

**Politecnico di Milano**

**Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali**

**Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica**



# **Effetto del metallo nobile su sistemi catalitici**

## **“Lean NO<sub>x</sub> Trap”**

Relatore: Prof. Luca Lietti

Correlatore: Prof.ssa Lidia Castoldi

Tesi di Laurea di:

Marco Brancaleoni

Matricola: 764851

Anno Accademico 2012-2013

*Ai miei genitori*

*Senza il cui sostegno non mi  
sarebbe stato possibile raggiungere  
un traguardo così importante.*

# Indice:

Introduzione.....6

## Capitolo 1:

1.1	Problema ambientale.....	8
1.1.1	CO e CO <sub>2</sub> .....	10
1.1.2	Idrocarburi incombusti.....	10
1.1.3	Particolato carbonioso.....	11
1.1.4	Ossidi di zolfo.....	12
1.1.5	Ossidi di azoto.....	12
1.2	Normative.....	16
1.3	Sistemi catalitici per la riduzione di inquinanti.....	19
1.3.1	Three ways catalyst.....	22
1.3.2	Tecnologie SCR ed LNT.....	25
1.3.2.1	La tecnologia SCR.....	27
1.3.2.2	La tecnologia NSR.....	28
1.3.2.3	Sistemi combinati NSR-SCR.....	30

## Capitolo 2: I sistemi LNT

2.1	La fase di adsorbimento (LEAN).....	34
2.2	La fase di riduzione (RICH).....	41

## Capitolo 3: Impianto e procedure sperimentali

3.1	Preparazione dei catalizzatori.....	48
3.2	Impianto e strumentazione .....	49
3.2.1	Sezione di controllo e regolazione dei gas.....	51
3.2.2	Sezione di alimentazione delle specie reagenti.....	53
3.2.3	Sezione di reazione.....	55
3.2.4	Sezione di analisi dei gas uscenti dal reattore.....	57
3.3	Spettrometro di massa.....	58
3.4	Analisi e rielaborazione dei dati sperimentali.....	59
3.4.1	Fattori di risposta $\beta_i$ .....	60
3.4.2	Fattori di influenza $\alpha_{i,j}$ .....	61
3.5	Analisi quantitativa dei dati.....	62
3.5.1	Fase di accumulo.....	63
3.5.2	Fase di rigenerazione.....	64

3.6	Metodologie sperimentali.....	66
3.6.1	Isothermal Step Concentration .....	67
3.6.2	Temperature Programmed Desorption.....	68
3.6.3	Temperature Programmed Surface Reaction.....	69
3.6.4	Temperature Programmed Isotopic Exchange.....	70
Capitolo 4: Sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
4.1	Condizionamento.....	73
4.1.1	La fase di adsorbimento.....	73
4.1.2	La fase di riduzione.....	78
4.2	Studio della stabilità termica delle specie adsorbite.....	81
4.2.1	Stabilità termica dei nitrati.....	81
4.2.2	Stabilità termica dei nitriti.....	84
4.3	Studio della reattività delle specie adsorbite in presenza di un riducente.....	87
4.3.1	Reattività dei nitrati.....	87
4.3.2	Reattività dei nitriti.....	90
4.3.3	Effetto della presenza di CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O.....	92
4.3.4	Effetto del riducente sulla reattività dei nitrati.....	98
4.4	Il fenomeno del release.....	100
Capitolo 5: Sistema catalitico Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
5.1	Condizionamento.....	111
5.1.1	La fase di adsorbimento.....	111
5.1.2	La fase di riduzione.....	116
5.2	Studio della stabilità termica delle specie adsorbite.....	120
5.2.1	Stabilità termica dei nitrati.....	120
5.2.2	Stabilità termica dei nitriti.....	124
5.3	Studio della reattività delle specie adsorbite in presenza di un riducente.....	128
5.3.1	Reattività dei nitrati.....	129
5.3.2	Reattività dei nitriti.....	133
5.3.3	Effetto della presenza di CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O.....	136
5.3.4	Effetto del riducente sulla reattività dei nitrati.....	143
5.4	Influenza del metallo nobile sul fenomeno del release.....	147
Conclusioni.....		150
Bibliografia.....		153



## Introduzione

L'attività svolta durante questo lavoro di tesi si colloca nell'ambito dello studio di sistemi catalitici per l'abbattimento di emissioni di  $\text{NO}_x$  da gas di scarico di veicoli con motore diesel.

Ad oggi le tecnologie più diffuse e studiate per la riduzione delle emissioni di ossidi di azoto sono la "Selective Catalytic Reduction" (SCR) e la "Lean  $\text{NO}_x$  Trap" (LNT). Nella riduzione catalitica selettiva, viene immessa ammoniacca o un suo precursore come l'urea nella miscela di gas combusti in presenza di un catalizzatore costituito generalmente da ossidi metallici ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) supportati su  $\text{TiO}_2$ . Gli  $\text{NO}_x$  presenti in fase gassosa reagiscono selettivamente con l'ossigeno in eccesso e l'ammoniaca formando azoto molecolare ed acqua.

La tecnologia LNT, invece, rimuove gli  $\text{NO}_x$  attraverso uno schema di lavoro ciclico, alternando una fase denominata "Lean" con una denominata "Rich" su sistemi catalitici normalmente a base di platino/bario. Durante la fase lean, la combustione avviene in largo eccesso di ossigeno, e gli ossidi di azoto prodotti vengono adsorbiti sulla superficie del catalizzatore posto a valle. Periodicamente, però, la superficie catalitica viene rigenerata attraverso una fase rich durante la quale la combustione avviene in difetto di ossigeno, quindi il catalizzatore si troverà in un ambiente riducente, dovuto alla presenza di idrocarburi, che promuoverà la riduzione delle specie precedentemente adsorbite con formazione di azoto ed acqua.

In questo lavoro di tesi si è desiderato studiare l'effetto del metallo nobile sui sistemi catalitici LNT sostituendo il platino con il rodio in quantità equimolari, il lavoro di tesi è stato quindi articolato in due parti.

Durante la prima parte è stato studiato il comportamento di un sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in condizioni operative prossime a quelle di lavoro reali, utilizzando come riducenti in fase di rigenerazione  $\text{H}_2$  ed  $\text{NH}_3$ . Sono state analizzate

particolarmente la stabilità e la reattività delle specie superficiali costituite da nitrati e nitriti.

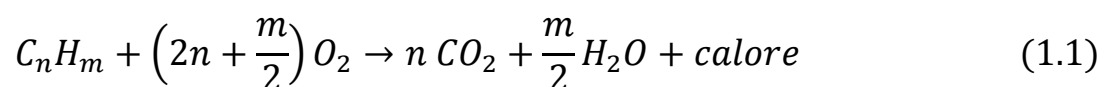
Durante la seconda parte di questo lavoro di tesi si è studiato l'effetto del metallo nobile sul comportamento del catalizzatore LNT. A questo scopo sono stati condotti dei test di stabilità termica e reattività delle specie adsorbite un catalizzatore Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> attraverso prove in programmata di temperatura, TPD e TPSR, e prove cicliche in condizioni isoterme.

Da questi test è apparso come la sostituzione del Platino con il Rodio non ha un effetto significativo sulla stabilità termica delle specie adsorbite, o sulla capacità di scambio con le molecole presenti in fase gassosa, ma ha un marcato effetto sulla reattività in fase di riduzione che, nel caso del Rh, si dimostra molto inferiore e tale da non consentire la rigenerazione completa della superficie catalitica alle temperature utilizzate comunemente per la riduzione delle specie precedentemente adsorbite.

# Capitolo I

## I.1 Problema ambientale

I motori a combustione interna, sfruttano combustibili fossili come benzina, gasolio e gas naturale per sviluppare l'energia meccanica necessaria al movimento del veicolo. La combustione, nel caso ideale, avviene secondo la seguente reazione chimica:



In realtà, la combustione è molto lontana dalla condizione di idealità descritta dalla reazione (1.1), in quanto le molteplici reazioni che avvengono coinvolgono diversi reagenti, e portano a una moltitudine di prodotti, frutto di una combustione non completa del fuel.

Nei sistemi reali la reazione comporta, oltre alla formazione di  $CO_2$  e  $H_2O$ , l'emissione aggiuntiva di sostanze inquinanti e/o nocive quali idrocarburi incombusti



(HC), monossido di carbonio (CO), ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>), particolato carbonioso e ossidi di zolfo.

I motivi che portano alla produzione di questi inquinanti sono:

- La combustione, data la sua rapidità, non riesce a completarsi. Si ha quindi la formazione, accanto a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, di prodotti di combustione incompleta quali monossido di carbonio e idrocarburi non o solo parzialmente combusti.
- A causa della forte esotermicità della reazione, nella camera di combustione si raggiungono condizioni di temperatura e pressione (2400°C, 10 atm) tali da consentire all'ossigeno di ossidare non solo il combustibile, ma anche l'azoto dell'aria, portando alla formazione di ossidi di azoto.
- Se la miscelazione tra combustibile e comburente nella camera di combustione non è ottimale, si ha la formazione di particolato carbonioso in seguito a reazioni di pirolisi favorite dalla elevata temperatura e dall'assenza locale dell'ossigeno necessario alla combustione.
- La presenza di tracce di zolfo nel combustibile può portare alla produzione di composti quali SO<sub>2</sub> ed SO<sub>3</sub>, con il rischio di effetti negativi sull'ambiente.

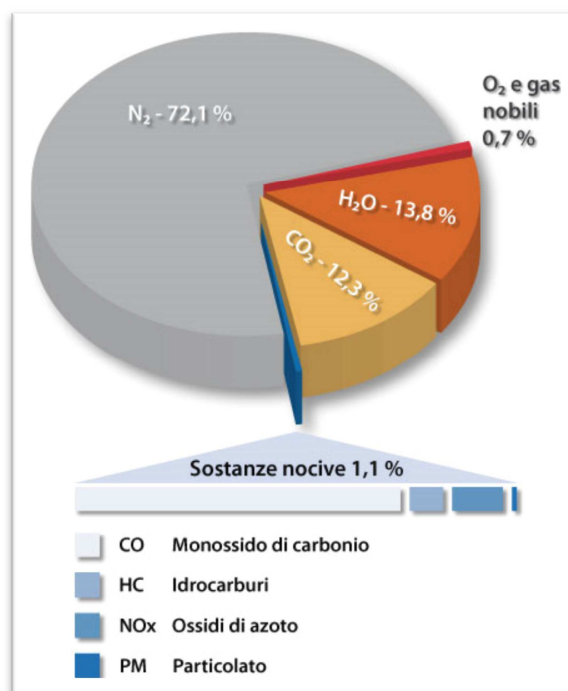


Figura 1.1: Composizione dei gas di combustione

### **I.1.1 CO e CO<sub>2</sub>**

Insieme all'anidride carbonica, nel caso dei motori reali, si produce anche un certo quantitativo di monossido di carbonio (CO) dovuto alla combustione incompleta all'interno della camera di combustione.

Il monossido di carbonio è tossico perché legandosi saldamente al ferro contenuto nell'emoglobina del sangue forma un complesso molto più stabile di quello formato dall'ossigeno, diminuendo così il quantitativo di ossigeno che il sangue è in grado di trasportare ai tessuti biologici.

La quantità di CO che viene formato dipende dalle condizioni di funzionamento del motore, tipicamente la formazione è maggiore in condizioni ricche (ovvero in difetto di ossigeno rispetto al valore stechiometrico), di conseguenza i motori che lavorano in condizione prossime al rapporto stechiometrico tra combustibile e comburente (motori a ciclo Otto) ne favoriscono la produzione, rendendo necessario un sistema in grado di abbatterne la concentrazione prima dell'emissione in atmosfera dei gas di scarico.

L'anidride carbonica è un gas non tossico ma, in concentrazioni elevate, ha effetti negativi sull'ecosistema in quanto trattenendo la radiazione infrarossa proveniente dalla superficie terrestre è il maggior responsabile dell'effetto serra.

### **I.1.2 Idrocarburi incombusti**

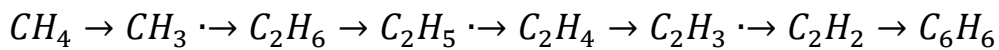
A causa del contatto con le pareti del cilindro, una frazione del combustibile stenta a prendere parte alla reazione in virtù della più bassa temperatura a cui si trova, motivo per cui si osserva la presenza di incombusti nei gas in uscita dalla camera di scoppio.

Questa frazione incombusta è composta principalmente da paraffine e idrocarburi aromatici. Le prime non presentano particolari effetti nocivi per la salute umana, ma sono potenti gas serra; i secondi invece contribuiscono alla formazione del particolato.

## I.1.3 Particolato carbonioso

Se la miscelazione combustibile/comburente all'interno della camera di combustione non è ottimale, o se si lavora in condizioni di difetto di ossigeno, in aggiunta al fenomeno di combustione si instaura un processo di tipo pirolitico che porta alla formazione di idrocarburi aromatici e la successiva condensazione di idrocarburi poliaromatici che costituiscono la base per la formazione del particolato come indicato in figura 1.2).

Il processo pirolitico ha un meccanismo radicalico che può essere schematizzato come segue:



Si definisce particolato l'insieme di composti organici e inorganici che formano particelle aerodisperse di diametro compreso tra 0.01 e 50  $\mu\text{m}$ .

A causa delle possibili ripercussioni sulla salute, l'abbattimento del particolato carbonioso è di primaria importanza. Le particelle aventi un diametro minore di 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) infatti, a causa della loro capacità, se inalate, di arrivare fino agli alveoli polmonari, possono avere effetti cancerogeni.

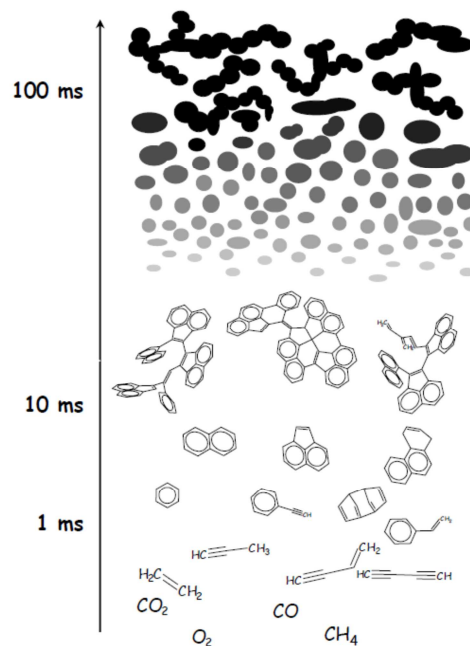
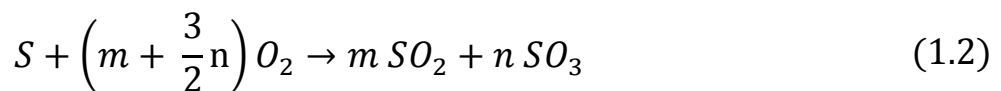


Figura 1.2: Meccanismo di formazione del particolato

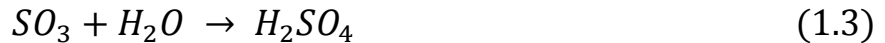
## I.1.4 Ossidi di zolfo

Composti contenenti zolfo come mercaptani, solfuri e acido solfidrico sono naturalmente presenti nei combustibili fossili. Se il loro contenuto non viene ridotto prima dell'utilizzo del combustibile, lo zolfo viene ossidato ad anidride solforica ( $SO_3$ ) ed anidride solforosa ( $SO_2$ ) durante la combustione, secondo la seguente reazione:



Alle temperature della combustione, la formazione di  $SO_3$  è minima in quanto questa è favorita dalla termodinamica solo alle basse temperature, condizioni che vengono raggiunte in seguito allo scarico in atmosfera.

L'anidride solforica, una volta in atmosfera, è in grado di formare acido solforico con l'umidità dell'aria, portando alla formazione delle "piogge acide".



## I.1.5 Ossidi di azoto

Gli ossidi di azoto ( $NO_x$ ) vengono formati durante la combustione tramite quattro diversi meccanismi:

- Thermal  $NO_x$
- Prompt  $NO_x$
- Via  $N_2O$
- Fuel  $NO_x$

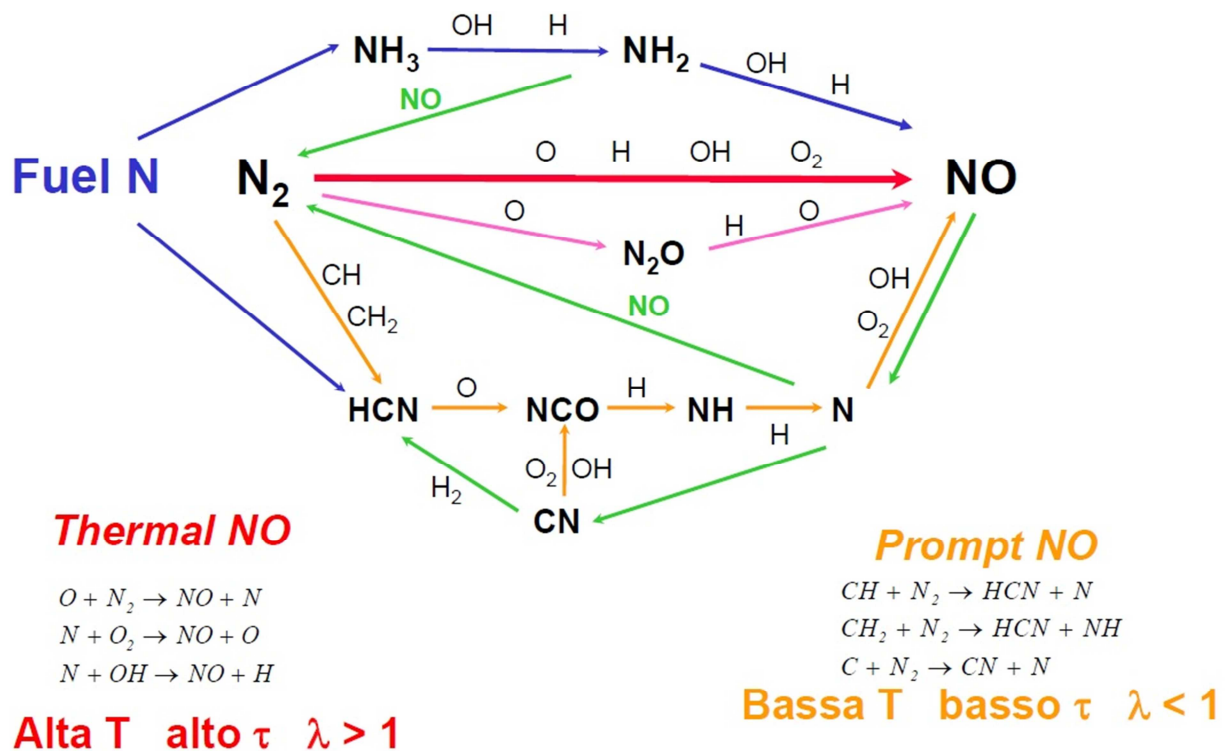


Figura 1.3: Meccanismi di formazione degli NOx

**Thermal NO<sub>x</sub>:**

Nel meccanismo di tipo “Thermal” le alte temperature raggiunte nella camera di combustione consentono di superare l’elevata stabilità della molecola di azoto contenuta nell’aria, rendendola ossidabile dall’ossigeno attraverso un meccanismo radicalico proposto da Zeldovich nel 1946 (reazioni 1.4 a,b,c).



**Prompt NO<sub>x</sub>:**

La velocità di formazione di NO nella combustione di combustibili senza azoto è superiore rispetto a quanto previsto dal solo meccanismo termico, Fenimore ha quindi proposto, nel 1971, il meccanismo Prompt NO<sub>x</sub>.

NO si forma a causa dell’attacco dei radicali idrocarburici sull’azoto dell’aria, con formazione di ciano e ammino composti (CN e NH<sub>i</sub>) secondo le reazioni seguenti:

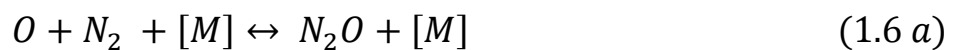


Solo successivamente si ha l'ossidazione di  $NH_i$  e CN ad NO.

### **Meccanismo via $N_2O$ :**

Accanto alla formazione di Prompt e Thermal  $NO_x$ , a bassa temperatura ed alta pressione esiste il meccanismo via  $N_2O$  (Wolfrum, 1972 e Bowman, 1992, reazioni 1.6 a,b).

Avviene attraverso una reazione con terzo corpo di O con  $N_2$  e la seguente reazione di  $N_2O$  con O, che porta a due molecole di NO.



### **Fuel $NO_x$ :**

Il fuel Nitrogen dà un contributo significativo alla formazione di ossidi di azoto, soprattutto nel caso di combustibili come il carbone, nei quali l'azoto è presente in percentuali comprese tra lo 0,2 ed il 2% in peso in composti quali le piridine, il pirrolo, l'indolo.

Le reazioni dell'azoto del combustibile sono dovute alla rapida conversione dei precursori azotati prevalentemente in acido cianidrico (HCN) ed ammoniaca ( $NH_3$ ), che successivamente vengono progressivamente ossidati a NO.

Gli ossidi di azoto sono nocivi per la salute umana e per l'ambiente per molteplici ragioni:

- $NO_2$  compete con l'ossigeno nel legarsi all'emoglobina del sangue, interferendo con la normale ossigenazione dei tessuti, anche se in misura minore rispetto al monossido di carbonio;

- $\text{NO}_2$ , se inalato in dosi elevate, può provocare malattie respiratorie come enfisema polmonare e bronchiti, o aggravare malattie cardiache pre-esistenti;
- $\text{NO}_x$  Reagiscono con l'umidità dell'aria, formando acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ), principale causa, insieme all'acido solforico, del fenomeno delle piogge acide.

Le emissioni di ossidi di azoto nel mondo, sono principalmente dovuti all'utilizzo di combustibili fossili per la produzione di energia (meccanica per la movimentazione dei veicoli, elettrica in centrali termoelettriche, termica per il riscaldamento degli edifici), all'agricoltura (in seguito all'utilizzo di fertilizzanti) e ai processi produttivi industriali.

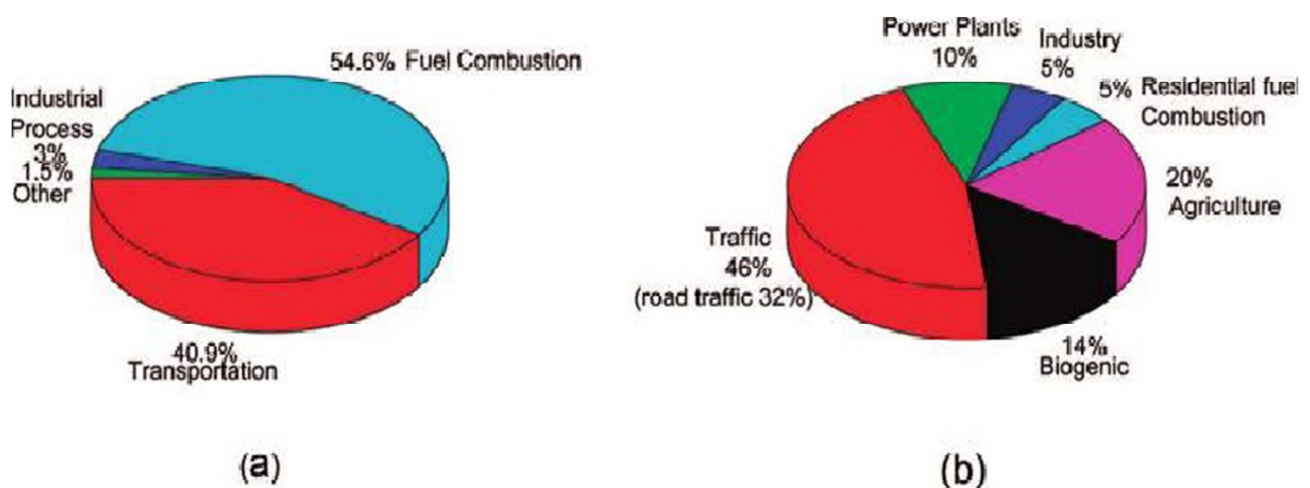


Figura 1.4: Fonti principali di emissione di  $\text{NO}_x$  (a) U.S.A. (b) E.U.

### I.2 NORMATIVE

Nel corso degli ultimi decenni è andata crescendo la consapevolezza degli effetti che le attività umane hanno sull'ambiente e sulla salute dell'uomo.

I governi dei paesi più industrializzati sono impegnati nello sforzo atto al contenimento delle emissioni inquinanti finalizzato all'ottenimento di uno sviluppo più sostenibile.

Diversi accordi e protocolli internazionali sono stati stipulati dalle diverse nazioni e normative sempre più stringenti vengono emanate e aggiornate ogni anno.

Proprio l'introduzione di tali normative anti inquinamento ha promosso lo sviluppo di nuove tecnologie volte al rispetto dei limiti imposti.

Fino agli anni '50, non si rivolse l'attenzione verso le emissioni inquinanti dei veicoli a motore, dal momento che nemmeno le sorgenti fisse, considerate le maggiori cause del problema, erano regolate.

Quando però entrarono in vigore le prime norme per la regolazione delle emissioni dalle industrie, e il carbone venne sostituito dal meno inquinante gas naturale, nelle città americane si riscontrò un diverso tipo di inquinamento atmosferico, che provocava nei cittadini disturbi di vario tipo, come difficoltà respiratorie e irritazioni degli occhi e delle vie respiratorie, e che venne chiamato smog. Gli studi condotti dimostrarono che la causa primaria di questi disturbi era da ricercare nelle emissioni delle automobili.

Il primo stato a regolamentare le emissioni fu la California, nel 1963, seguita dagli USA e dall'Europa negli anni '70. La stesura di questi limiti non è stata e non è tuttora facile, perché occorre conciliare l'intento di ridurre le emissioni inquinanti con la disponibilità di tecnologie effettivamente disponibili ed applicabili dal punto di vista economico.



A partire dal 1991, la Comunità Europea ha introdotto norme divenute via via più stringenti che stabiliscono i limiti di emissioni inquinanti per i veicoli di nuova immatricolazione. Dal momento dell'entrata in vigore di uno di questi standard, le case automobilistiche sono tenute a terminare la vendita di nuovi veicoli che non rispettino il nuovo standard. I veicoli che rispettano un certo standard vengono gradualmente introdotti prima dell'entrata in vigore dello stesso.

Vengono riportati di seguito i limiti di emissione relativi ai diversi standard europei:

- **Euro 0:** con questa dicitura si indicano i veicoli “non catalizzati” a benzina e i veicoli “non ecodiesel”; questi veicoli sono stati i primi ad essere colpiti da eventuali provvedimenti di limitazione;
- **Euro 1:** entrato in vigore nel Luglio 1992, limita le emissioni per le auto a benzina a 0,5 g/km di NO<sub>x</sub>, 2,72 g/km di CO e 0,97 g/km di incombusti<sup>1</sup>. Per le auto a motore diesel i limiti fissati sono 2.72 g/km di CO, 0.95 g/km di NO<sub>x</sub>, 0.2 g/km di incombusti e 0.14 g/km di polveri fini;
- **Euro 2:** entrato in vigore nel Gennaio 1996, limita le emissioni per le auto a benzina a 0.25 g/km di NO<sub>x</sub>, 2,2 g/km di CO e 0.5 g/km di incombusti. Per le auto a motore diesel i limiti fissati sono 0.9 g/km di CO, 0.8 g/km di NO<sub>x</sub>, 0.2 g/km di incombusti e 0.1 g/km di polveri fini;
- **Euro 3:** entrato in vigore nel Gennaio 2000, limita le emissioni per le auto a benzina a 0.15 g/km NO<sub>x</sub>, 0.2 g/km di incombusti e 2.3 g/km di CO. Per le auto a motore diesel i limiti sono posti a 0.5 g/km di NO<sub>x</sub>, 0.05 g/km di polveri fini (PM), 0.06 g/km di incombusti e 0.64 g/km di CO;
- **Euro 4:** entrato in vigore nel gennaio 2005, limita le emissioni per le auto a benzina a 0,08 g/km NO<sub>x</sub>, 0.1 g/km di incombusti e 1 g/km di CO. Per le auto a motore diesel i limiti sono posti a 0,25 g/km di NO<sub>x</sub>, 0,025 g/km di polveri fini (PM10) e 0.5 g/km di CO;

---

<sup>1</sup> Non vengono stabiliti limiti di emissione per le polveri fini nel caso di motori a benzina fino all'introduzione della normativa Euro 5 in quanto la combustione di tale carburante ne produce una quantità minima.

- **Euro 5:** entrato in vigore nel settembre 2009, limita le emissioni per le auto a benzina a 0,06 g/km NO<sub>x</sub>, 0.1 g/km di incombusti, 1 g/km di CO, 0,068 g/km per gli Idrocarburi non metallici (NMHC) e 0,005 g di particolato (PM<sub>10</sub>). Per le auto a motore diesel i limiti sono posti a 0,18 g/km di NO<sub>x</sub>, 0,005 g/km di polveri fini (PM<sub>10</sub>) e 0.5 g/km di CO;
- **Euro 6:** entrerà in vigore il 1° settembre 2014, limita le emissioni per le auto a benzina a 0,06 g/km NO<sub>x</sub>, 0.1 g/km di incombusti, 1 g/km di CO, 0,1 g/km per gli Idrocarburi (HC) e 0,005 g di particolato (PM<sub>10</sub>). Per le auto a motore diesel i limiti sono posti a 0,08 g/km di NO<sub>x</sub>, 0,005 g/km di polveri fini (PM<sub>10</sub>) e 0.5 g/km di CO.

Da sottolineare è il fatto che a partire dalla introduzione della normativa Euro 5, in seguito alle sempre più stringenti limitazioni delle emissioni, anche per i veicoli a benzina è stata regolamentata la quantità massima di polveri fini rilasciate in atmosfera.

Di seguito (figure 1.5, 1.6) sono riportati i grafici relativi ai trend di diminuzione dei limiti di NO<sub>x</sub> e polveri fini delle diverse normative EURO.

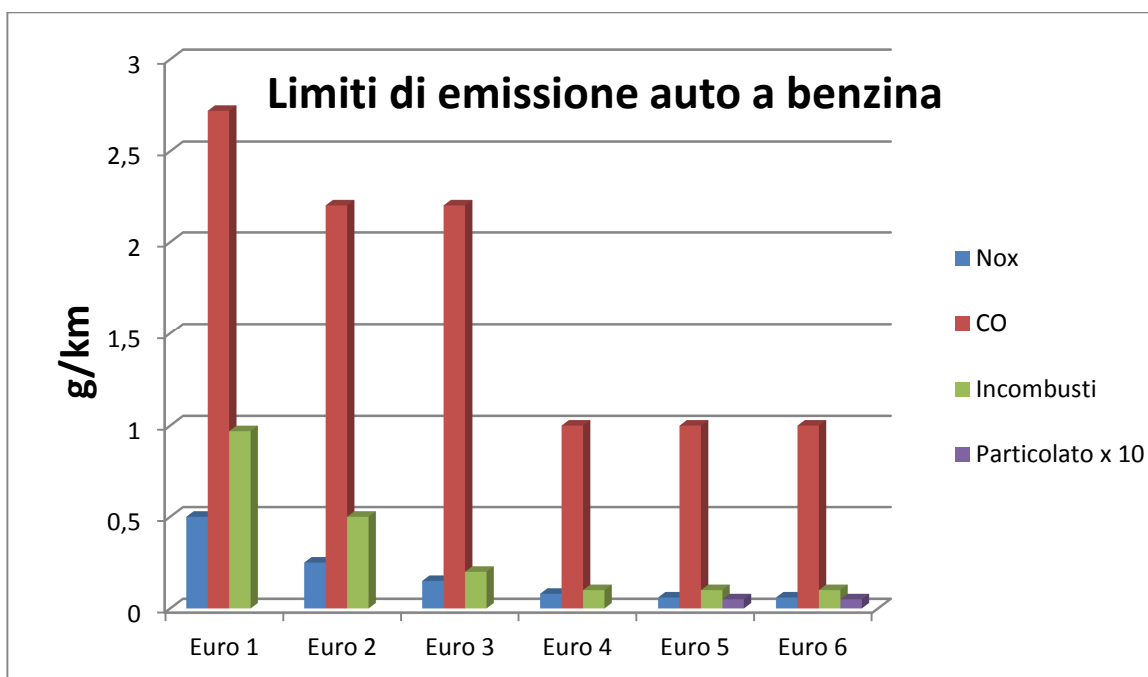


Figura 1.5: Limiti di emissione per vetture a benzina

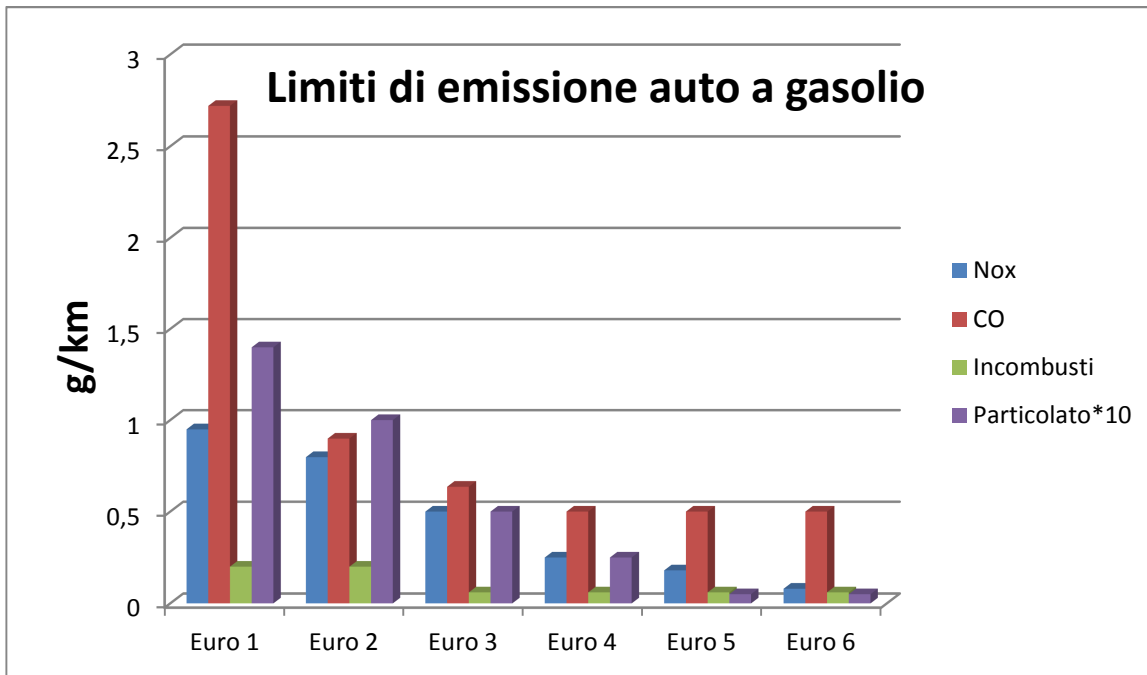


Figura 1.6: Limiti di emissione per vetture a gasolio

### I.3 Sistemi catalitici per la riduzione di inquinanti

Per rispettare i limiti imposti dalle normative vigenti, è necessario adottare soluzioni tecnologiche specifiche per l'abbattimento delle emissioni inquinanti. A questo scopo, con l'aiuto di modelli CFD (Computational Fluid Dynamics), sono stati ottimizzati il disegno della camera di scoppio e la modalità di alimentazione del combustibile in modo da garantire le migliori condizioni fluidodinamiche necessarie a una migliore miscelazione del combustibile con il comburente, con il conseguente miglioramento dell'efficienza di combustione (prevenzione degli inquinanti).

Parallelamente sono stati realizzati dei sistemi di post-trattamento, in grado di abbattere la concentrazione di inquinanti proveniente dalla combustione non perfetta, convertendoli cataliticamente in sostanze non nocive per l'ambiente e per la salute dell'uomo. Questi sistemi sono già ampiamente utilizzati, ma vengono costantemente studiati per migliorarne l'efficacia, l'efficienza, e per rendere possibile il rispetto delle normative ambientali che diventano via via più stringenti.

La marmitta catalitica è un dispositivo montato a valle del motore che, grazie a un'attenta formulazione del catalizzatore, è in grado di promuovere l'ossidazione completa degli idrocarburi incombusti e del monossido di carbonio (prodotti dalla combustione incompleta all'interno della camera di scoppio) e, nei sistemi più recenti, la riduzione degli ossidi di azoto, ottenendo così anidride carbonica, acqua e azoto.



Figura 1.7: Schema di una marmitta catalitica

Per il corretto funzionamento delle marmitte catalitiche, che vengono avvelenate dal piombo, nonché per la salvaguardia dell'ambiente, dalla metà degli anni '80 è stato progressivamente eliminato dalle benzine il piombo-tetraetile ( $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ). Questo composto veniva utilizzato, miscelato con il carburante, come additivo antidetonante in quanto, ritardando l'accensione della miscela, consentiva di raggiungere rapporti di compressione più elevati (e quindi maggiore potenza erogata) senza incorrere nel fenomeno del "battito in testa". Il piombo-tetraetile è stato sostituito con il metil-terziar butil etere ( $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$  noto come MTBE).

L'MTBE ha le stesse proprietà antidetonanti del Pb, ma presenta una tossicità molto minore e non causa l'avvelenamento del catalizzatore; tuttavia presenta lo svantaggio di essere molto più solubile in acqua (50g/l) rispetto agli altri idrocarburi presenti nelle benzine (0,15 g/l); questo fatto, unito alla incapacità del terreno di trattenere questo composto, consente l'accumulo di MTBE nelle falde acquifere dove vi resta per periodi indefiniti a causa della sua scarsa degradabilità.

I primi sistemi catalitici finalizzati all'abbattimento delle sostanze inquinanti, risalenti alla seconda metà degli anni '70, si limitavano a diminuire il rilascio in atmosfera di CO e di idrocarburi incombusti, solo successivamente si sono prese misure per il trattamento degli ossidi di azoto.

I sistemi catalitici possono essere differenziati in base alle condizioni in cui questi lavorano. Definendo il parametro  $\lambda$  come:

$$\lambda = \frac{\text{aria}/\text{fuel}}{\text{aria}/\text{fuel}_{\text{stechiometrico}}} \quad (1.7)$$

La combustione si dice:

- RICH se avviene con aria sottostechiometrica ( $\lambda < 1$ )
- LEAN se avviene con aria sovrastechiometrica ( $\lambda > 1$ )

In condizioni RICH il difetto di aria non consente la combustione completa degli idrocarburi, con conseguente aumento della quantità di CO e incombusti formati, inoltre l'ambiente riducente e le temperature inferiori (dovute alla diminuzione della temperatura adiabatica di fiamma) inibiscono la formazione degli NO<sub>x</sub>.

In condizioni LEAN la diluizione dovuta all'eccesso di aria porta a temperature di fiamma inferiori e ad un ambiente ossidante che inibisce la formazione di CO e incombusti in favore di prodotti di ossidazione completa (CO<sub>2</sub>). Gli ossidi di azoto presentano un massimo per valori di  $\lambda$  di poco superiori a 1, poiché l'effetto di diluizione è ancora limitato e le temperature sono elevate.

Di seguito (figura 1.8) si riporta l'andamento dei prodotti di combustione al variare del rapporto aria/combustibile.

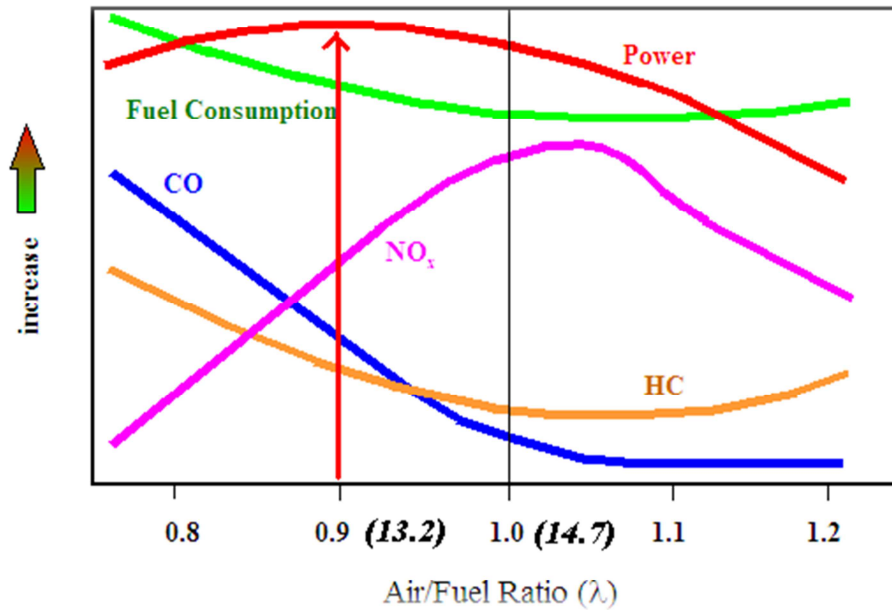


Figura 1.8: Effetto di  $\lambda$  sui prodotti di combustione

In base a considerazioni di consumo e di prestazioni, la tecnologia motoristica si è sviluppata secondo due direzioni:

- Motori ad alimentazione stechiometrica
- Motori ad alimentazione LEAN (in eccesso di aria)

La scelta tra queste due configurazioni determinerà la tipologia di catalizzatore utilizzato a valle del motore in quanto il catalizzatore sarà in grado di funzionare con condizioni operative ben precise.

### I.3.1 Three ways catalyst

Il catalizzatore a tre vie rappresenta al momento il sistema più efficiente, sicuro e affidabile per l'abbattimento degli inquinanti emessi dai motori a combustione stechiometrica. Il catalizzatore a tre vie trasforma tre tipi di sostanze nocive, ovvero idrocarburi (HC), monossido di carbonio (CO) e ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>), in gas meno inquinanti per l'ambiente.

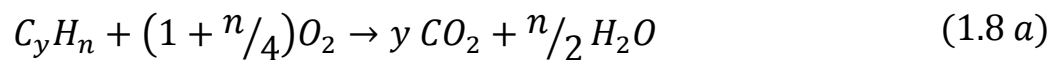
Questo tipo di catalizzatore è costituito da un supporto metallico o ceramico rivestito da elementi nobili e consta di un corpo dotato di centinaia di piccoli canali oppure in passato di sferette di ceramica che permettevano il passaggio del gas di scarico attraverso gli interstizi. Gli elementi attivi attualmente utilizzati nelle marmitte

catalitiche sono il Platino (Pt), utilizzato per ossidare efficacemente monossido di carbonio e idrocarburi incombusti, il Rodio (Rh), sfruttato per la riduzione degli ossidi di azoto, e il Palladio (Pd), negli ultimi anni preferito al Platino a causa dei costi decisamente inferiori.

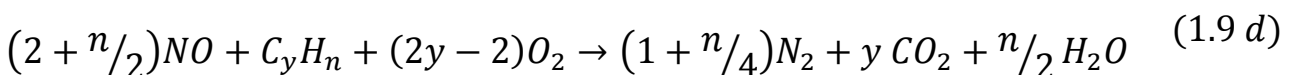
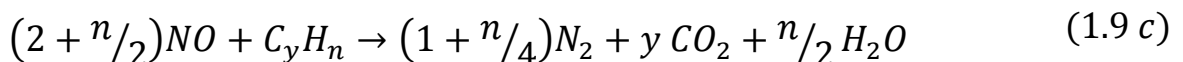
Il sistema abbatte circa il 90% delle sostanze nocive, trasformandole in biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>), azoto (N<sub>2</sub>) e acqua (H<sub>2</sub>O). Onde poter adempiere efficacemente alla propria funzione, il catalizzatore a tre vie necessita di una determinata temperatura di esercizio. A tale scopo vengono spesso utilizzati precatalizzatori collocati vicino al motore, che sono deputati alla riduzione di emissioni inquinanti nella fase di riscaldamento del motore.

Le reazioni che avvengono nella marmitta catalitica si possono dividere in diverse classi, a seconda delle condizioni in cui opera il convertitore:

- Reazioni di ossidazione con O<sub>2</sub> in regimi stechiometrici o in gas esausti provenienti da combustione con miscele povere (LEAN) (reazioni 1.8 a,b):



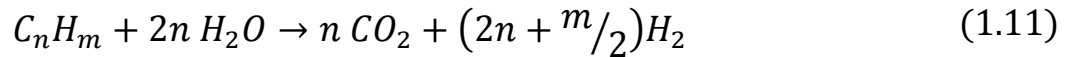
- Reazioni di ossidoriduzione degli ossidi di azoto a N<sub>2</sub>, sfavorite se la concentrazione di O<sub>2</sub> raggiunge l'1 % (miscela RICH) (reazioni 1.9 a,b,c,d);



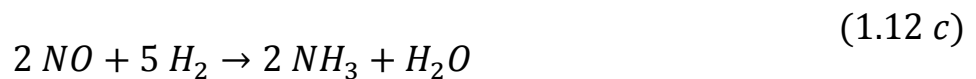
- Reazione di shift in fumi provenienti da miscele di combustione ricche (reazione 1.10);



- Reazione di steam reforming in condizioni ricche (reazione 1.11):



- Reazioni che portano alla formazione di inquinanti diversi da quelli primari, quali SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> e N<sub>2</sub>O (reazioni 1.12 a,b,c,d):



Le specie CO e H<sub>2</sub> sono le prime a reagire seguite da HC e NO<sub>x</sub>. Quando i fumi esausti sono caldi le velocità di reazione chimica sono alte, la diffusione porosa e il trasporto massivo interfase controllano la conversione complessiva degli inquinanti esausti.

Le condizioni operative possono influenzare fortemente l'equilibrio e la cinetica di queste reazioni, motivo per cui è difficile ottenere un'altissima efficienza della marmitta in tutte le condizioni di lavoro del motore. L'efficienza di conversione di tutti e tre gli inquinanti si mantiene superiore all'80 % solo se si fa funzionare il motore in un ristretto campo di rapporti aria/combustibile, avente un ampiezza di circa 0.1 kg<sub>aria</sub>/kg<sub>comb</sub> attorno al valore stechiometrico. Una simile precisione nell'alimentazione è stata raggiunta solo con gruppi d'iniezione dotati di un sistema di controllo ad anello chiuso che usa come segnale di retroazione quello fornito da un sensore dell'O<sub>2</sub> presente nei gas di scarico, chiamato sonda lambda. L'unità di controllo riceve il segnale della sonda di O<sub>2</sub>, che indica se il motore sta funzionando



con miscela ricca o magra, la integra con informazioni fornite dagli altri sensori e provvede ad iniettare la giusta quantità di combustibile affinché il rapporto di miscela si mantenga nell'intorno richiesto del suo valore stechiometrico.

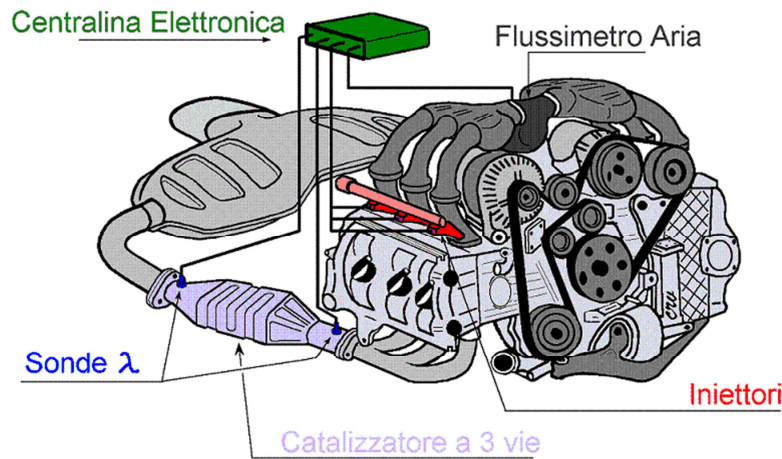


Figura 1.9: Sistema di controllo del rapporto aria/combustibile

### I.3.2 Tecnologie SCR (Selective Catalytic Reduction) e LNT (Lean NOx Trap)

La crescente necessità di ridurre i consumi di carburante ha portato a un forte incremento della quantità dei motori a gasolio, che funzionano in condizioni tali da favorire la combustione completa del carburante, sono così diventati sempre più diffusi i motori detti “LEAN”, che però comportano un notevole incremento delle emissioni di  $\text{NO}_x$  e particolato. Ciò ha portato le case automobilistiche ad intraprendere studi sulle possibili tecnologie per la riduzione delle emissioni inquinanti, e in particolare degli  $\text{NO}_x$ , in ottemperanza alle sempre più stringenti normative anti-inquinamento che riguardano il settore dei trasporti. Allo stato attuale, in relazione ai nuovi limiti EURO la riduzione delle emissioni dei motori a gasolio viene perseguita attraverso lo sviluppo combinato del livello tecnologico dei motori (alimentazione common rail, unità EGR, etc.) e di idonee tecnologie di trattamento dei gas di scarico. I processi sviluppati e implementati sui veicoli con motori a combustione magra permettono di ridurre le emissioni di  $\text{CO}_2$ , particolato e idrocarburi incombusti, portando a minori consumi di combustibile; tuttavia non sono

in grado di favorire l'abbattimento degli  $\text{NO}_x$  e di conseguenza è cresciuto l'interesse per i catalizzatori De $\text{NO}_x$ .

Dalla figura 1.10 si nota come, in corrispondenza di valori elevati di  $\lambda$ , gli  $\text{NO}_x$  e il monossido di carbonio si riducono sensibilmente a causa, rispettivamente, di una minore temperatura in camera di combustione e dell'ambiente ossidante dovuto all'eccesso di aria. Parallelamente però, insieme all'aumento di particolato (che andrà rimosso tramite opportuni filtri), si registra una drammatica riduzione dell'efficienza del catalizzatore a tre vie nella riduzione degli ossidi di azoto a causa della presenza di ossigeno nella fase gas.

La necessità di ottemperare alle stringenti normative anti-inquinamento, hanno portato allo studio di tecnologie catalitiche alternative al Three Ways Catalyst, per l'abbattimento degli ossidi di azoto prodotti dalla combustione in fase magra, le più utilizzate (e studiate) sono la tecnologia SCR e LNT.

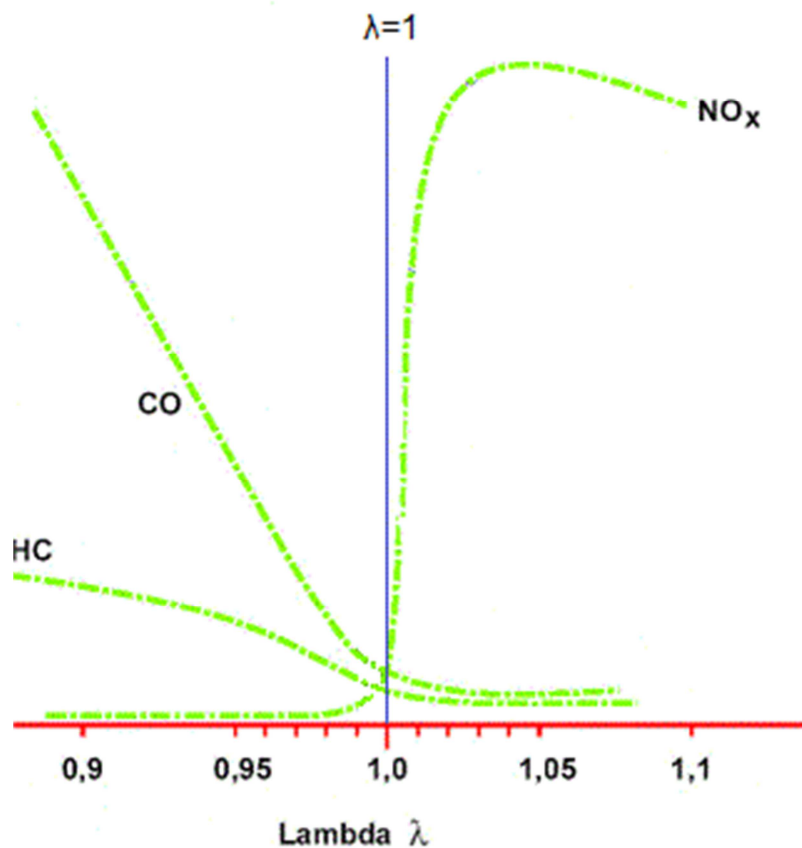
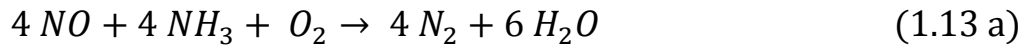


Figura 1.10: Concentrazione di inquinanti in funzione del rapporto aria/combustibile

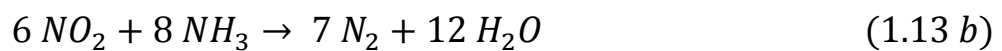
### I.3.2.1 La tecnologia SCR (Selective catalytic reduction)

La tecnologia SCR consente la riduzione catalitica degli ossidi di azoto con ammoniaca, a dare azoto e acqua secondo le reazioni 1.13 a,b,c.

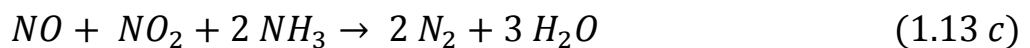
Standard SCR:



NO<sub>2</sub> SCR:



Fast SCR:



L'ossidazione diretta dell'ammoniaca a dare prodotti indesiderati quali NO e N<sub>2</sub>O è praticamente nulla, da qui il termine "riduzione selettiva". Questo comportamento, però, è stato osservato solo con l'ammoniaca, e non con altri riducenti come CO e idrocarburi, da qui l'utilizzo esclusivo di NH<sub>3</sub> come riducente nel processo SCR.

I catalizzatori più utilizzati per il processo SCR sono l'ossido di vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e di tungsteno (WO<sub>3</sub>) supportati su un materiale ad elevata area superficiale quale TiO<sub>2</sub>. Il carico di catalizzatore non è elevato in quanto il vanadio catalizza anche la reazione indesiderata di ossidazione dell'anidride solforosa (proveniente da impurezze di zolfo presenti negli oli pesanti e nel carbone) ad anidride solforica, capace poi, con l'umidità dell'aria, di produrre acido solforico.

I catalizzatori commerciali sono utilizzati in forma di monoliti ceramici con struttura a nido d'ape, e in forma di monoliti ceramici, all'interno dei cui canali vengono fatti passare i gas di scarico miscelati con l'ammoniaca necessaria alla reazione.

Nonostante la grande diffusione, il sistema SCR soffre di alcune problematiche, tra cui la necessità di stoccare l'ammoniaca (in soluzione acquosa o sotto forma di un

precursore non tossico come l'urea) necessaria alla reazione, e nelle modifiche al layout dello scarico dei motori necessarie.

### **I.3.2.2 La tecnologia NSR (NO<sub>x</sub> Storage and Reduction)**

Questa tecnologia si basa sull'utilizzo di convertitori detti "NO<sub>x</sub> Traps", operanti ciclicamente in condizioni di accumulo e di riduzione, capaci di immagazzinare gli ossidi di azoto durante le condizioni di funzionamento magre del motore per poi rigenerare periodicamente il catalizzatore riducendoli ad N<sub>2</sub>, quando il motore funziona, per un intervallo di tempo molto più breve (alcuni secondi), in condizioni ricche.

I catalizzatori utilizzati per la tecnologia NSR, detti LNT (Lean NO<sub>x</sub> Trap), funzionano in maniera ciclica, ovvero alternando due fasi, una in ambiente LEAN ( $\lambda > 1$ ) e una in ambiente RICH ( $\lambda < 1$ ) durante le quali si sfruttano le proprietà di accumulo e di ossido-riduzione proprie di opportune componenti del catalizzatore.

Questa tecnica è stata sviluppata nei laboratori della Toyota, durante la metà degli anni '90, dove sono stati progettati motori in grado di alternare condizioni LEAN/RICH durante le normali condizioni di marcia.

Nella figura 1.11 viene illustrato l'andamento della concentrazione degli NO<sub>x</sub> durante in funzionamento ciclico del catalizzatore. Durante la fase LEAN, ovvero in presenza di ossigeno in eccesso, gli ossidi di azoto vengono assorbiti sul catalizzatore fino a saturazione della superficie, successivamente si passa istantaneamente ad una fase RICH, ovvero in un ambiente riducente dovuto all'eccesso di combustibile, durante la quale avviene la riduzione, ad opera del combustibile stesso, degli ossidi di azoto preventivamente immagazzinati causando la rigenerazione della superficie catalitica con l'evoluzione di azoto e acqua.

Di conseguenza, i catalizzatori LNT, avranno bisogno di siti di diversa natura in grado di svolgere le due diverse funzioni necessarie; siti in grado di assorbire gli NO<sub>x</sub> (metalli alcalini o alcalino/terrosi) e siti in grado di favorire l'ossidazione e la riduzione degli ossidi di azoto (metalli nobili).

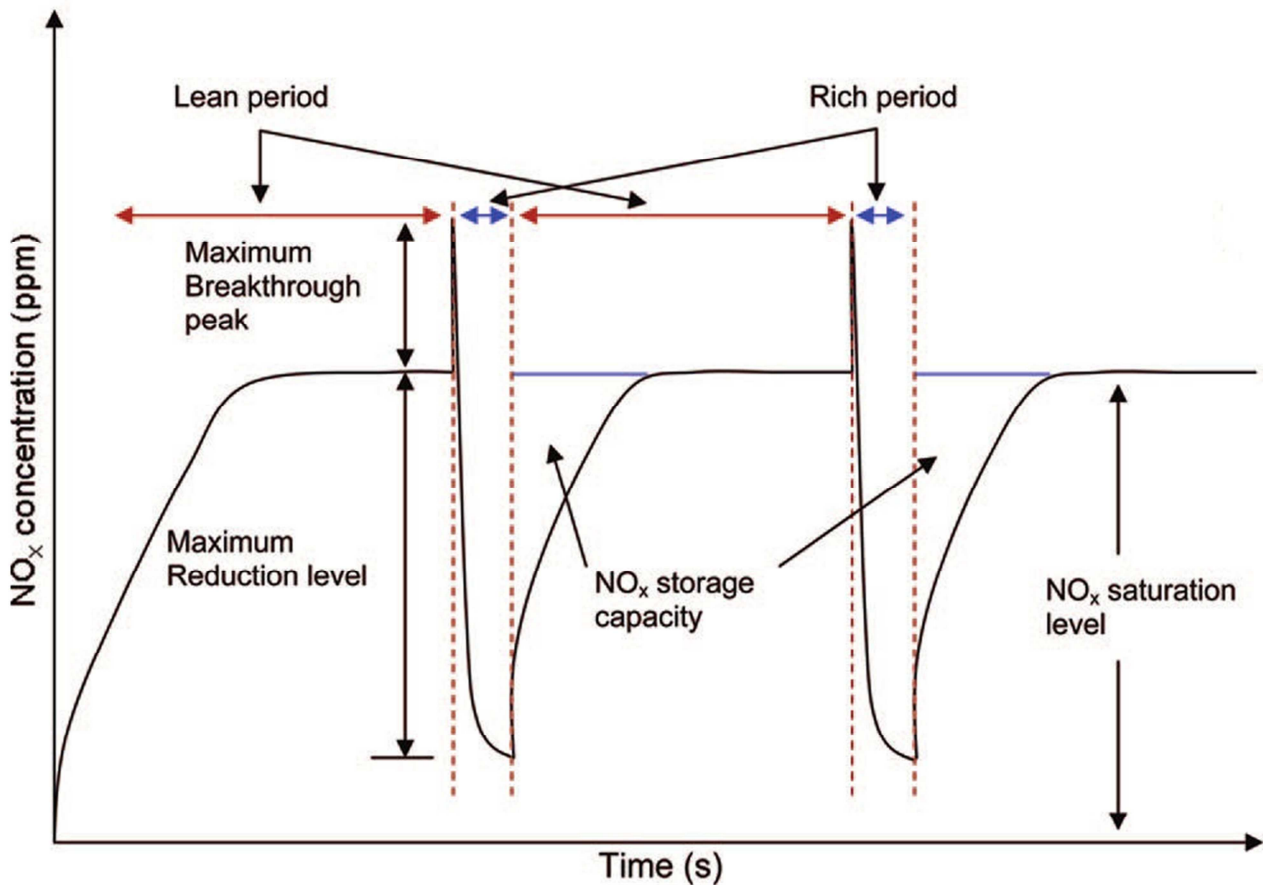


Figura 1.11: Andamento ciclico della concentrazione degli NO<sub>x</sub>

Nella figura 1.12 si osserva il funzionamento dei catalizzatori LNT, in fase Lean il metallo nobile catalizza l'ossidazione di NO ad NO<sub>2</sub> che viene successivamente adsorbito sul metallo alcalino sotto forma di nitrato; durante la fase Rich, invece, l'instaurarsi di un ambiente riducente provoca l'iniziale desorbimento in fase gas delle specie adsorbite, che vengono successivamente ridotte sul metallo nobile con formazione di azoto, acqua e anidride carbonica (a seconda del riducente utilizzato).

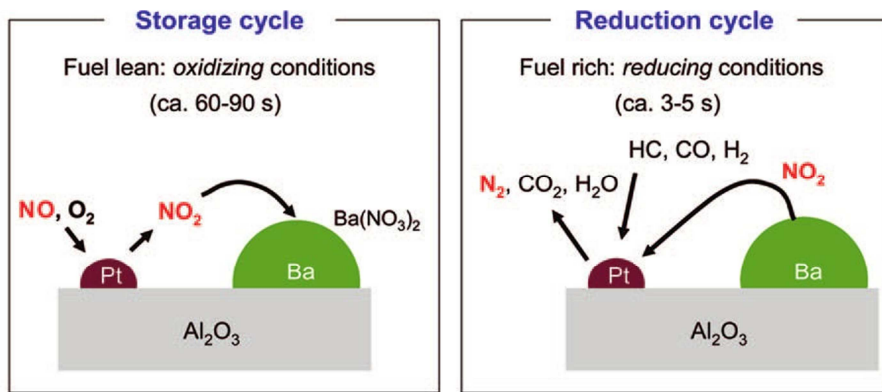


Figura 1.12: Funzionamento dei catalizzatori LNT in fase LEAN e in fase RICH

Generalmente, per la loro elevata capacità di immagazzinamento, vengono utilizzati il bario o il potassio in quanto da precedenti test di adsorbimento [Roy, Baiker Chem. Rev. 2009, 109, 4054-4091] si è dimostrato come la capacità assorbente diminuisca nell'ordine:



mentre come metalli nobili, coinvolti nell'ossidazione di NO ad NO<sub>2</sub> in fase lean e nella riduzione degli NO<sub>x</sub> in fase rich, vengono utilizzati (in quantità di circa 1-2% w/w) platino, rodio o palladio.

Il metallo alcalino e il metallo nobile sono generalmente dispersi su di un supporto ad elevata area superficiale, costituito da ossidi di metalli singoli o misti, che non solo forniscono un'elevata superficie su cui disperdere il catalizzatore, ma spesso hanno un ruolo nell'adsorbimento degli NO<sub>x</sub>, come indicato da precedenti studi [Roy, Baiker Chem. Rev. 2009, 109, 4054-4091].

### I.3.2.3 Sistemi combinati NSR-SCR

Uno dei maggiori problemi legati alla tecnologia NSR è dovuto alla non completa selettività ad azoto della riduzione degli NO<sub>x</sub>. Infatti, i sistemi LNT producono come prodotto indesiderato NH<sub>3</sub> e piccole quantità di N<sub>2</sub>O. Per quanto riguarda la tecnologia SCR uno dei maggiori problemi è legato allo stoccaggio dell'ammoniaca a bordo del veicolo e alla strategia di alimentazione della stessa in relazione alla variabilità delle caratteristiche della corrente da trattare.

Risulta pertanto interessante cercare di sfruttare questi due svantaggi in una configurazione combinata nella quale l'ammoniaca di slip è bloccata su di un catalizzatore SCR che, grazie alle sue proprietà acide è in grado di adsorbirla fortemente ed evitarne quindi l'emissione in atmosfera e successivamente, durante la fase di adsorbimento del catalizzatore LNT, una parte degli  $\text{NO}_x$  alimentati e non adsorbiti reagisce con l'ammoniaca adsorbita sul catalizzatore SCR secondo le reazioni (1.13 a,b,c) formando  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Esistono commercialmente sistemi combinati (sistema BlueTec Daimler) per la riduzione degli ossidi di azoto con basse emissioni di  $\text{NH}_3$ . Uno schema di questi sistemi è riportato in figura 1.13. Il sistema LNT lavora ciclicamente, alternando una fase di accumulo, in cui il catalizzatore riceve una corrente contenente  $\text{NO}_x$ , e una di riduzione, in cui invece riceve una corrente riducente, durante la quale si ha la formazione di  $\text{NH}_3$  come prodotto indesiderato; l'ammoniaca prodotta può successivamente essere catturata dal catalizzatore SCR posto a valle. Durante la successiva fase LEAN la corrente di  $\text{NO}_x$  viene adsorbita dal sistema LNT, mentre una parte raggiunge il catalizzatore SCR contenente  $\text{NH}_3$  dove reagisce producendo azoto e acqua. Durante la fase RICH la corrente ricca di riducente raggiunge il sistema LNT dove reagisce con i Nitrati assorbiti sul catalizzatore per produrre azoto e  $\text{NH}_3$ , quest'ultima viene quindi assorbita dal catalizzatore SCR. Si alternano quindi due fasi, la fase magra dove il sistema LNT adsorbe gli ossidi di azoto e il catalizzatore SCR viene rigenerato, la fase ricca dove il sistema LNT viene rigenerato e il catalizzatore SCR adsorbe ammoniaca.

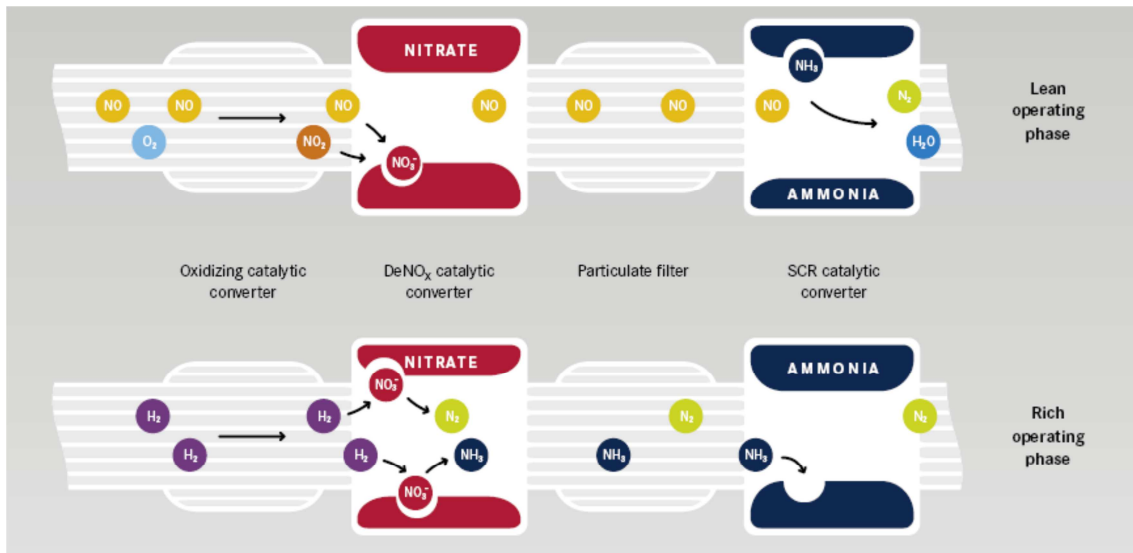


Figura 1.13: Sistema combinato NSR + SCR

Ne conseguono due vantaggi: il primo è legato alla diminuzione dello slip di ammoniaca, mentre il secondo è legato ad una maggiore capacità di rimozione degli NO<sub>x</sub> che, oltre ad essere adsorbiti dal catalizzatore LNT possono essere ridotti anche dal catalizzatore SCR grazie all'ammoniaca ivi stoccata.



# Capitolo II

## II I sistemi LNT

I sistemi LNT, sebbene ormai commercializzati, sono tuttora oggetto di numerosi studi volti a chiarirne il funzionamento in relazione anche al ruolo dei suoi elementi attivi. La riduzione delle emissioni di  $\text{NO}_x$  mediante i sistemi LNT avviene attraverso due fasi in serie:

- Adsorbimento degli  $\text{NO}_x$  sotto forma di nitriti o nitrati sulla superficie durante la fase “lean”;
- Rapida riduzione degli  $\text{NO}_x$  ad azoto da parte del riducente utilizzato durante la fase “rich”;

In particolare, le fasi di adsorbimento e di riduzione sono state ampiamente studiate in lavori di tesi precedenti, giungendo alla proposta dei meccanismi che regolano l’adsorbimento degli  $\text{NO}_x$  e la loro riduzione su sistemi catalitici LNT tipo Pt-

Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nel seguito verranno riportati i risultati principali che hanno permesso la formulazione di detti meccanismi.

### II.1 La fase di adsorbimento (LEAN)

La fase di adsorbimento di NO (1000 ppm in He) in presenza di ossigeno (3% v/v) a 350°C è stata studiata in lavori precedenti [Nova et.al. Journal of Catalysis 2004] attraverso la tecnica FT-IR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) e tramite prove TPD (Temperature Programmed Desorption) effettuate su un catalizzatore Pt-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e sui suoi costituenti (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura, Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), i risultati ottenuti verranno brevemente discussi nel seguito (figura 2.1 a,b,c,d).

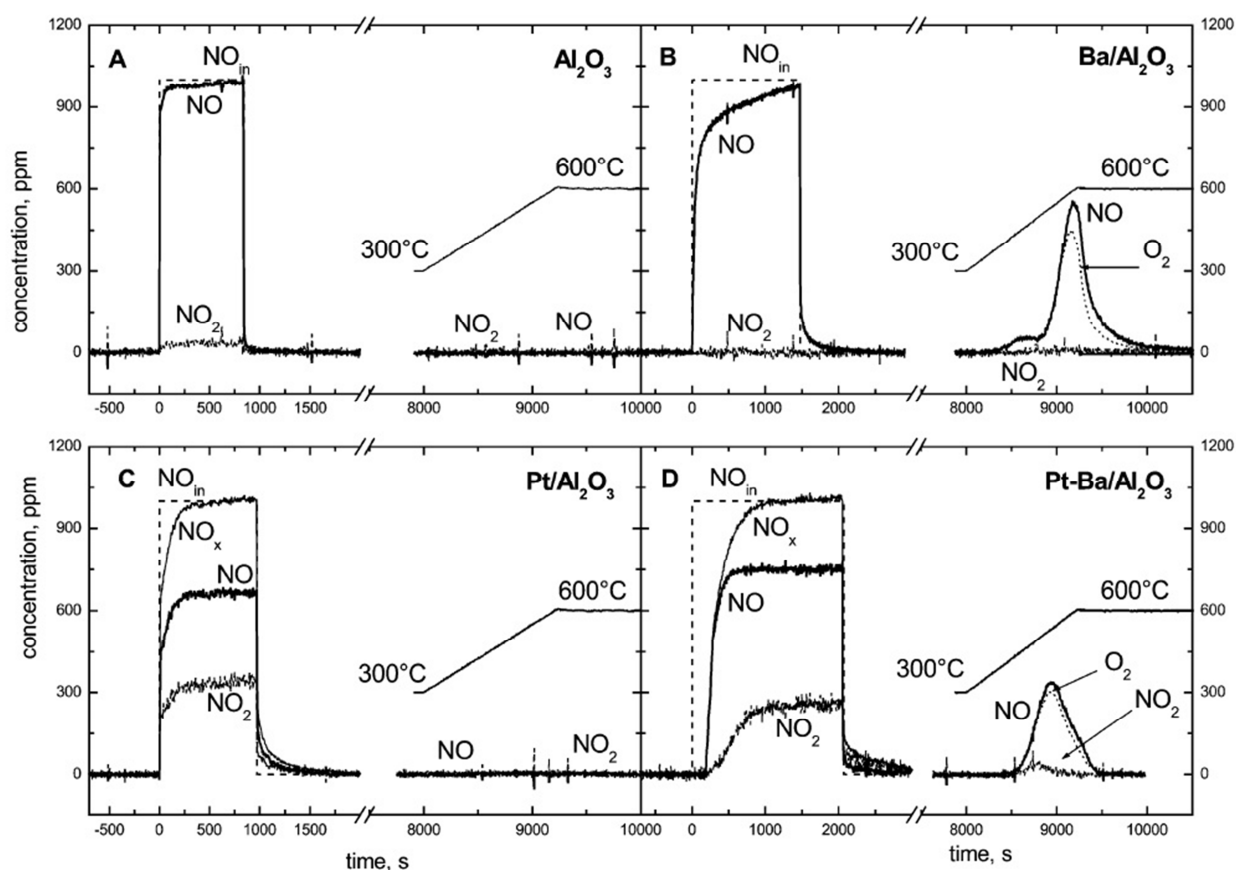


Figura 2.1: Adsorbimento di NO (1000 ppm)+O<sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C su: (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sul semplice supporto a base di allumina, NO non si assorbe in quantità significative, infatti il segnale misurato di NO in uscita dal reattore ricalca quasi il segnale dell'alimentazione, e nessun prodotto viene osservato durante il desorbimento in programmata di temperatura, anche i dati FT-IR mostrano come per brevi tempi di

esposizione alla miscela NO+O<sub>2</sub> viene formata solo una piccola quantità di nitriti superficiali (bande a 1225 cm<sup>-1</sup>) che vengono in seguito lentamente ossidati a nitrati bidentati (picco a 1580 cm<sup>-1</sup>).

Nel caso del Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, piccole quantità di ossidi di azoto vengono assorbite sulla superficie del catalizzatore, mentre lo spettro FT-IR indica come nei primi 10 minuti di adsorbimento vengono progressivamente formati degli ioni nitrito (1220 cm<sup>-1</sup>) insieme a una minore quantità di nitrati legati a ponte alla superficie catalitica, al crescere del tempo di esposizione il picco corrispondente ai nitriti scompare mentre il segnale dovuto ai nitrati cresce in intensità indicando che per tempi di esposizione elevati i nitriti vengono completamente ossidati a nitrati tramite la reazione (2.1).



Sul catalizzatore Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, durante la fase di adsorbimento di NO in presenza di ossigeno, si nota una significativa evoluzione di NO<sub>2</sub>, indicando il ruolo del Pt nell'ossidazione di NO a NO<sub>2</sub> (situazione che non si era verificata nel caso dei campioni senza Pt), non si osservano tempi morti dopo l'alimentazione di NO ma si nota un leggero adsorbimento di NO<sub>x</sub> che desorbono immediatamente dopo la chiusura dell'alimentazione di NO, si registra infatti uno scodamento della concentrazione di NO e non si osserva l'evoluzione di prodotti durante la TPD.

Gli spettri FT-IR registrati su questo campione sono molto simili a quelli del supporto tal quale, si registrano infatti piccole quantità di nitriti che vengono lentamente ossidati a nitrati (l'unico effetto del Pt è quello di incrementare la velocità di ossidazione).

Infine, esaminando l'adsorbimento effettuato sul Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, si nota come la concentrazione di NO in uscita dal reattore presenti un tempo morto di circa 180 s in seguito all'immissione di NO, contemporaneamente si nota un approccio molto più lento al valore stazionario del segnale di NO<sub>2</sub>, ad indicare un sensibile adsorbimento di NO<sub>x</sub>.

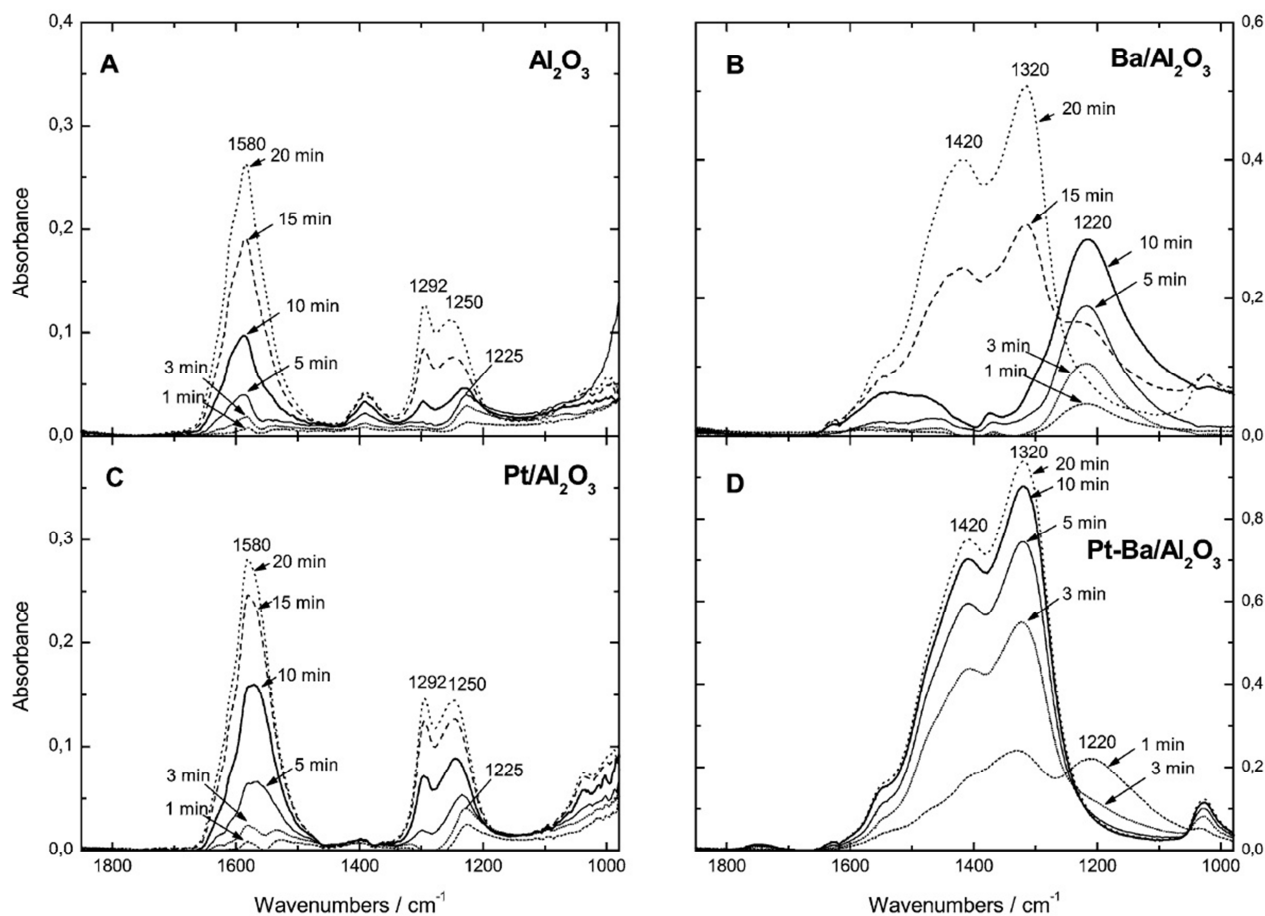
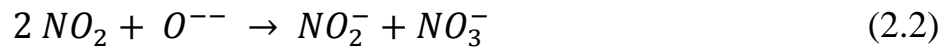


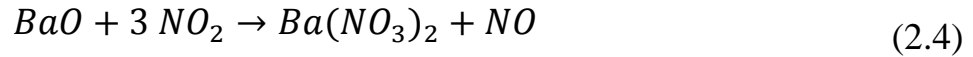
Figura 2.2: Test FTIR durante adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C su (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Lo spettro FT-IR registrato durante l'adsorbimento (figura 2.2 a,b,c,d) mostra come il picco associato alle specie nitrito raggiunga un massimo dopo circa un minuto di esposizione, mentre già si registrano elevate quantità di nitrati che continuano ad aumentare fino a circa 10 minuti (mentre sul catalizzatore senza Pt questi crescevano fino a circa 20 minuti).

Dai risultati ottenuti attraverso prove simili effettuate tramite adsorbimento di NO<sub>2</sub> (Nova et al. 2004) in assenza di ossigeno a 350°C si osserva che in queste condizioni vengono formate solo specie nitrato sui catalizzatori contenenti il Ba, questo avviene attraverso una reazione di disproporzione che comporta il rilascio di una molecola di NO ogni 3 molecole di NO<sub>2</sub> che partecipano alla reazione (reazioni 2.2, 2.3, 2.4).



Da cui la reazione complessiva è:

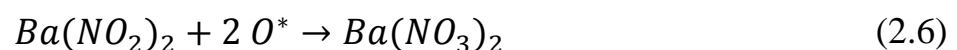
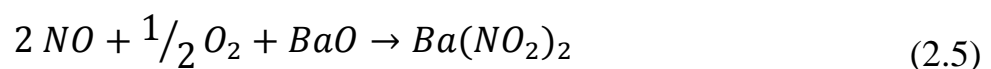


I dati appena discussi mostrano come la formazione di nitriti sulla superficie del catalizzatore sia una caratteristica esclusiva dell'adsorbimento con  $\text{NO} + \text{O}_2$ , in quanto si è visto che l'adsorbimento di  $\text{NO}_2$  porta alla formazione di soli nitrati. Quindi l'adsorbimento via  $\text{NO}/\text{O}_2$  avviene attraverso un meccanismo diverso rispetto all'adsorbimento via  $\text{NO}_2$ , anche se, una volta arrivati a saturazione del catalizzatore, in entrambi i casi le specie adsorbite predominanti sono i nitrati.

Vengono allora proposti i seguenti meccanismi:

In presenza di una miscela  $\text{NO}/\text{O}_2$ , gli ossidi di azoto vengono immagazzinati sul bario in forma di nitriti, questi sono quindi progressivamente ossidati a nitrati in quanto, a saturazione, i nitrati sono la specie presente in quantità prevalente. Questa via, chiamata "via nitriti" avviene sia sul catalizzatore contenente il platino, sia sul  $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (ma in misura nettamente minore), ad indicare l'importanza della presenza di siti dove il Pt e il Ba sono vicini (il Pt nello stato ossidato può fornire, riducendosi, l'ossigeno necessario all'ossidazione dei nitriti).

Il meccanismo via nitriti avviene secondo le seguenti reazioni:



Parallelamente al meccanismo "via nitriti" può avvenire anche l'ossidazione di  $\text{NO}$  ad  $\text{NO}_2$  sul Pt tramite l'ossigeno presente in fase gas, l' $\text{NO}_2$  così formato viene

immagazzinato sui siti BaO direttamente in forma di nitrati tramite la reazione di disproporzione (2.7).

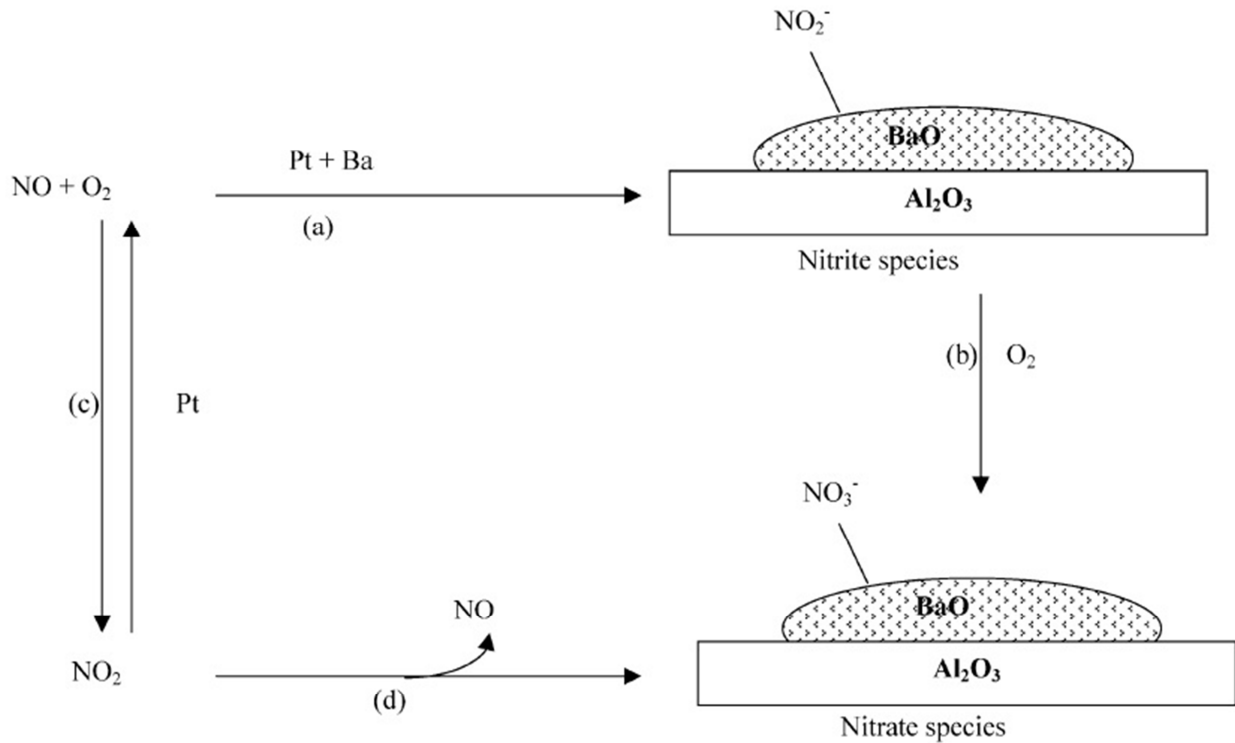
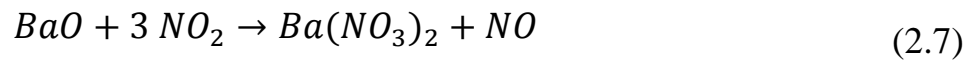


Figura 2.3: Schemi di reazione via nitriti (a) e via nitrati (b).

Alla temperatura a cui sono stati effettuati i test appena descritti, il meccanismo “via nitriti” e quello “via nitrati” operano simultaneamente durante l’adsorbimento di NO/O<sub>2</sub>, ma il primo domina rispetto al secondo, come dimostrato dal fatto che durante le prime fasi dell’adsorbimento i nitriti sono la specie più abbondante.

Per indagare l’effetto della temperatura sul meccanismo di adsorbimento degli ossidi di azoto, l’adsorbimento è stato studiato su un catalizzatore Pt-Ba/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nel range di temperatura 150-350°C combinando la tecnica di spettroscopia FT-IR con l’analisi “in linea” delle specie gassose uscenti dal reattore [Lietti et al. ChemCatChem 2012].

Lo spettro FT-IR registrato nel contempo (fig 2.4) mostra la formazione iniziale di nitriti a 1350 cm<sup>-1</sup> e 1217 cm<sup>-1</sup> che cresce nel tempo e la formazione (dopo circa 10

minuti) di una piccola quantità di nitrati bidentati formati per ossidazione molto lenta dei nitriti da parte di  $O_2$ .

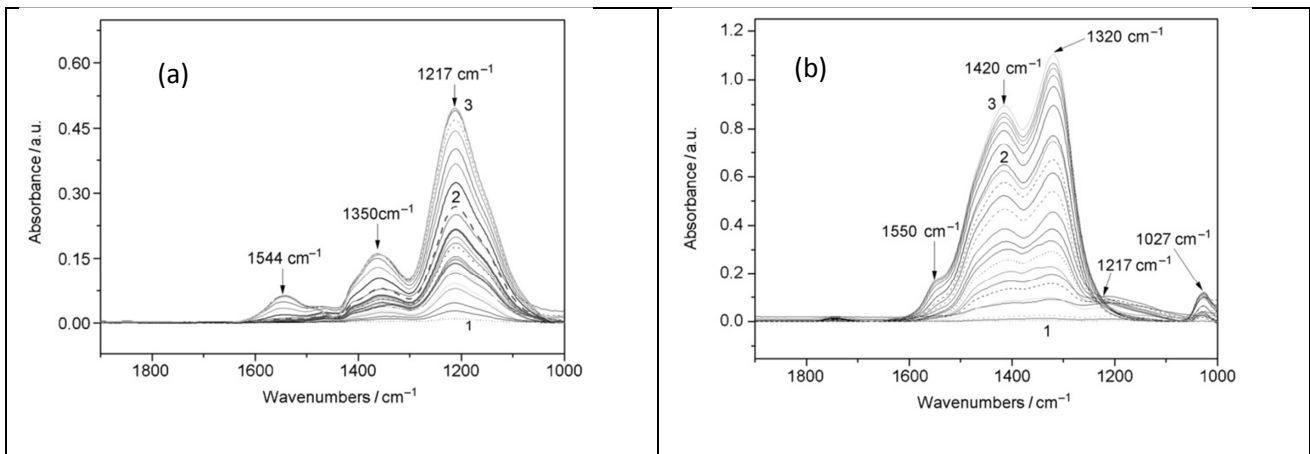


Figura 2.4: Analisi FTIR durante adsorbimento di NO (1000 ppm) + 5% O<sub>2</sub> in He su catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 150°C (a) e a 350°C (b).

Questi dati mostrano come a questa temperatura:

- il meccanismo via nitriti sia particolarmente favorito;
- l'assenza di NO<sub>2</sub> in uscita dal reattore dimostra che il meccanismo via nitrati non ha un ruolo significativo;
- l'ossigeno non è in grado di ossidare i nitriti a nitrati se non in minima parte.

Dai dati FT-IR ottenuti durante l'adsorbimento, in particolare da quelli ottenuti a 350°C (figura 2.4 b), si nota come i picchi corrispondenti alle specie nitrito (1217 cm<sup>-1</sup> e 1350 cm<sup>-1</sup>) sono osservati solo per brevi tempi di esposizione (scompaiono dopo 10 minuti), mentre i picchi dei nitrati ionici (1420 cm<sup>-1</sup> e 1320 cm<sup>-1</sup>) si sviluppano nel tempo insieme a una "spalla" caratteristica dei nitrati bidentati (1550 cm<sup>-1</sup>).

Sulla base dei risultati ottenuti, le concentrazioni dei nitriti e dei nitrati superficiali sono state stimate in funzione del tempo e i risultati vengono riportati in figura 2.5.

I dati riportati mostrano come alla temperatura di 150°C gli ossidi di azoto vengono adsorbiti sulla superficie del catalizzatore solo sotto forma di nitriti, con tracce di nitrati osservate solo dopo tempi di esposizione elevati, quindi, a questa temperatura l'adsorbimento avviene solo attraverso il meccanismo "via nitriti".

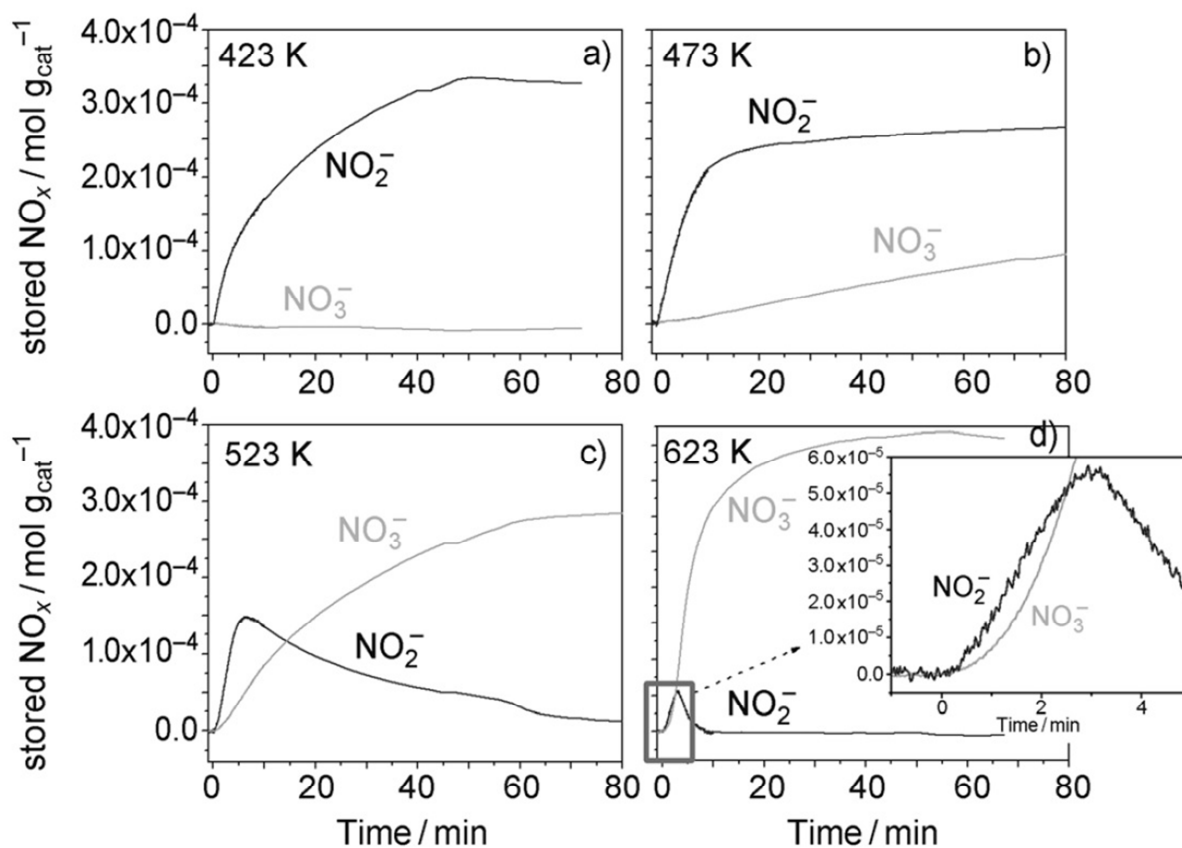


Figura 2.5: Evoluzione temporale della quantità di nitrati e nitriti superficiali a diverse temperature misurata attraverso spettroscopia FTIR.

Con l'incremento di temperatura viene osservata la formazione, insieme ai nitriti, anche di nitrati, mentre ad alte temperature la concentrazione di nitriti mostra un massimo.

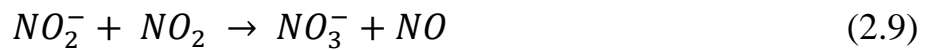
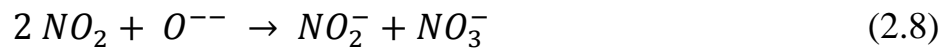
Dalla figura si evince anche che a basse temperature la concentrazione dei nitriti è superiore durante tutta la fase di adsorbimento, e ad alte temperature i nitriti sono più abbondanti rispetto ai nitrati nei primi istanti dell'adsorbimento mentre i nitrati mostrano una tangente nulla in  $t=0$ .

Queste osservazioni dimostrano che, nel range di temperature investigate, il meccanismo via nitriti è sempre più veloce del meccanismo via nitrati, e porta alla formazione di nitriti precursori della formazione di nitrati.

A causa della presenza di  $\text{NO}_2$  dovuto all'ossidazione di  $\text{NO}$  sul  $\text{Pt}$ , anche il meccanismo via nitrati può giocare un ruolo nell'adsorbimento degli ossidi di azoto a temperature superiori ai  $200^\circ\text{C}$ , tuttavia, la maggiore velocità di crescita dei nitriti



all'inizio della fase di adsorbimento, e la tangente orizzontale osservata a 350°C non sono in linea con le reazioni (2.8) e (2.9)



dalle quali ci aspettiamo quantità equimolari di nitriti e nitrati, suggerendo la predominanza del meccanismo via nitriti almeno durante la prima fase dell'adsorbimento (ovvero nel tempo utilizzato dai catalizzatori commerciali per la fase lean).

### II.2 La fase di riduzione (RICH)

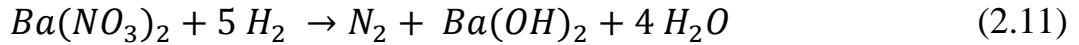
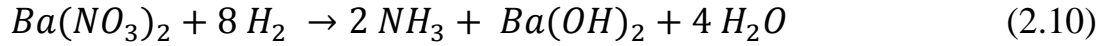
La fase di riduzione sul catalizzatore Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è stata studiata approfonditamente in precedenza [L. Lietti, I. Nova, P. Forzatti *Journal of Catalysis* 2008] attraverso prove TPSR (Temperature Programmed Surface Reaction) e ITRM (Isothermal Transient Response Method) sia in presenza di idrogeno in fase gassosa, sia in presenza di ammoniaca. Si riportano nel seguito i principali risultati ottenuti in modo da chiarire il meccanismo di riduzione delle specie adsorbite sui catalizzatori LNT, mentre per i dettagli si rimanda all'articolo completo.

Nelle prove ITRM durante la fase di riduzione non si sono riscontrati effetti termici evidenti (causati dalla esotermicità della reazione di riduzione) grazie alla elevata diluizione del sistema (H<sub>2</sub> 2000 ppm in He e NH<sub>3</sub> 1000 ppm in He).

Le prove sono state effettuate inizialmente in presenza di H<sub>2</sub>O (1% v/v) in quanto da studi precedenti si era evidenziata una maggiore differenza di reattività tra H<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> se in presenza di acqua, in seguito le stesse prove sono state ripetute in ambiente water-free per indagare l'effetto di quest'ultima.

Da prove TPSR e ITRM in H<sub>2</sub> (2000 ppm in He + 1% H<sub>2</sub>O), effettuate in seguito a fase di adsorbimento di NO<sub>x</sub> a temperatura di 350°C, si è osservato che i nitrati formati durante la fase lean possono essere ridotti dall'H<sub>2</sub> già a temperature molto basse, portando alla formazione di NH<sub>3</sub> insieme a quantità minori di N<sub>2</sub>.

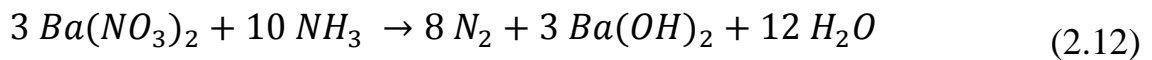
Il consumo di  $H_2$  e la rispettiva formazione di  $NH_3$  e  $N_2$  rispecchiano la stechiometria delle reazioni (2.10) e (2.11) dove la prima delle due è responsabile per più del 95% del consumo totale di  $H_2$ .



I nitrati adsorbiti a  $350^\circ C$  sono stati anche ridotti in condizioni isoterme attraverso prove ITRM a diverse temperature, attraverso i quali si è osservata una dipendenza della selettività ad  $N_2$  dalla temperatura di reazione.

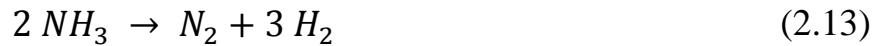
La selettività ad  $N_2$ , infatti, cresce all'aumentare della temperatura di reazione, passando da una produzione di azoto trascurabile a  $100^\circ C$ , ad una selettività quasi completa a  $350^\circ C$ .

Questo risultato ha evidenziato come la riduzione dei nitrati con  $H_2$  avvenga attraverso un meccanismo a due stadi, un primo stadio veloce anche a basse temperature (reazione 2.10), responsabile della formazione di ammoniaca, seguito da un secondo stadio favorito solo a temperature più elevate in cui l'ammoniaca reagisce con i nitrati ancora presenti formando azoto secondo la reazione 2.12.



Per confermare questa ipotesi sono state effettuate delle TPSR e ITRM in presenza di  $NH_3$  (1000 ppm  $NH_3$  in He + 1% v/v  $H_2O$ ) dopo una fase preliminare di adsorbimento di  $NO_x$  a  $350^\circ C$ .

Nella  $NH_3$ -TPSR, si è osservato un consumo dell'ammoniaca a bassa temperatura, con la corrispondente formazione di  $N_2$ , dovuto alla riduzione dei nitrati adsorbiti per conto dell' $NH_3$ , secondo la reazione (2.12), e un secondo consumo a temperatura elevata dovuto alla reazione di decomposizione dell'ammoniaca catalizzata dalla presenza del metallo nobile secondo la reazione (2.13).



I dati così ottenuti hanno dimostrato che l'ammoniaca è un riducente efficace nei confronti dei nitrati adsorbiti solo a temperature superiori a 130°C e che inoltre la reazione è molto selettiva ad azoto. La reattività dell' $\text{NH}_3$ , quindi, è molto inferiore a quella dell' $\text{H}_2$  che era capace di ridurre i nitrati già a temperature dell'ordine di 50°C.

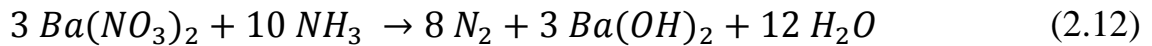
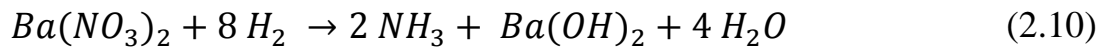
Dalle prove ITRM effettuate nel range di temperature 150°C-350°C si è mostrato come a 150°C la reattività dell'ammoniaca nei confronti dei nitrati adsorbiti sia estremamente limitata, come peraltro già dimostrato dalla TPSR, solo ridotte quantità di azoto (nell'ordine di 50 ppm) vengono infatti registrate in uscita dal reattore.

Con l'incremento della temperatura di reazione al di sopra dei 200°C, gli  $\text{NO}_x$  adsorbiti vengono ridotti efficacemente ad azoto, il quale raggiunge una concentrazione di 800 ppm immediatamente dopo l'immissione del riducente.

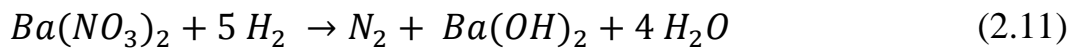
In seguito all'ulteriore incremento di temperatura, la reazione diventa più veloce e il breakthrough di  $\text{NH}_3$  diventa più ripido.

I dati appena discussi hanno dimostrato come i nitrati adsorbiti possono essere ridotti efficacemente dall'idrogeno già a temperature molto basse (50°C) portando alla formazione di  $\text{NH}_3$ . L'ammoniaca stessa è molto attiva nella riduzione dei nitrati (con selettività quasi totale ad azoto) ma soltanto a temperature più elevate (130°C).

Questi dati sono quindi in accordo con l'ipotesi secondo la quale la riduzione degli  $\text{NO}_x$  adsorbiti avvenga secondo un meccanismo a due stadi, un primo stadio veloce (attivo quindi già a bassa temperatura) in cui l'ammoniaca viene formata per reazione dell'idrogeno con i nitrati secondo la reazione 2.10, e un secondo stadio più lento in cui l'ammoniaca formata riduce selettivamente i nitrati rimasti sulla superficie ad azoto molecolare (reazione 2.12).



La somma di queste due reazioni porta alla reazione complessiva di riduzione dei nitrati da parte dell'idrogeno a dare azoto (reazione 2.11).



Come mostrato in precedenti lavori<sup>2</sup>, è probabile che la formazione di ammoniaca nel primo stadio avvenga secondo un meccanismo catalizzato dal platino. L' $H_2$ , attivato sul Pt può infatti ridurre direttamente i nitrati adsorbiti ad  $NH_3$  oppure, più probabilmente, può causare la loro decomposizione a dare  $NO_x$  gassosi che vengono poi ridotti sul Pt ad  $NH_3$  per mezzo dell' $H_2$ .

In seguito, l'ammoniaca formata reagisce con altri nitrati adsorbiti, riducendoli, e formando azoto e acqua.

Lo stadio (veloce) di riduzione dei nitrati adsorbiti da parte dell'idrogeno a dare ammoniaca, e il comportamento di tipo "Plug-flow" del reattore, portano ad un consumo completo di  $H_2$  e alla formazione di un fronte di idrogeno a cavallo del quale avviene la reazione di formazione dell'ammoniaca, e a valle del quale questa reagisce con i nitrati ancora presenti producendo azoto. Questo meccanismo viene descritto nella figura 2.6.

In questo modo si possono distinguere diverse zone all'interno del reattore:

- una zona a monte del fronte di idrogeno (Zona I) dove il catalizzatore è già stato rigenerato;
- una zona corrispondente al fronte di idrogeno (Zona II), dove la sua concentrazione decresce dal valore di alimentazione a circa zero e avviene la formazione di ammoniaca;

---

<sup>2</sup> L. Cumaranatunge, S.S. Mulla, A.Yezerets, N.W. Currier, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro J. Catal. 246 (2007) 29.

- una zona immediatamente a valle del fronte di  $H_2$  (Zona III), dove sono presenti nitrati a causa del consumo totale di idrogeno a monte e dove l'ammoniaca riduce parte dei nitrati presenti portando alla formazione di azoto;
- una zona finale (Zona IV), in cui i nitrati adsorbiti sono ancora presenti in quanto il fronte di idrogeno non è ancora passato.

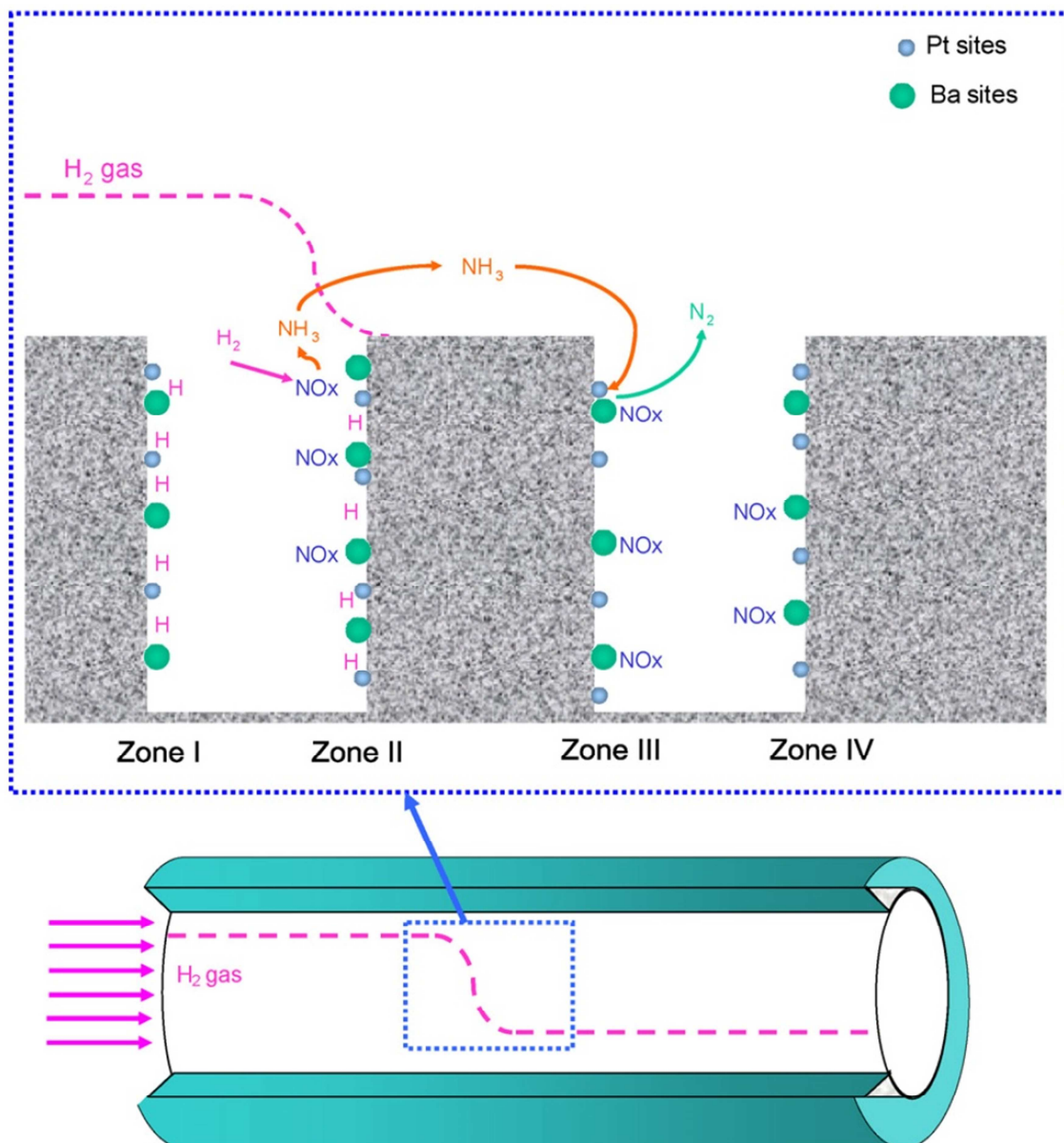


Figura 2.6: Meccanismo di riduzione dei nitrati adsorbiti su un catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con H<sub>2</sub> all'interno del reattore con sviluppo di un fronte di riduzione.

Le ipotesi secondo le quali la reazione di riduzione avviene secondo due stadi in serie e in un reattore che presenta un comportamento di tipo “Plug Flow” spiegano bene l’evoluzione nel tempo delle concentrazioni delle diverse specie e l’aumento di selettività ad azoto della reazione.

Quando la rigenerazione del catalizzatore viene effettuata a temperature basse (inferiori a 150°C), l’H<sub>2</sub> riduce i nitrati adsorbiti e si forma il fronte, ma a causa della bassa temperatura l’ammoniaca prodotta non può reagire con i nitrati a formare azoto (processo per il quale si è misurata una temperatura minima di 130°C), ottenendo così una elevata selettività ad NH<sub>3</sub> invece che ad N<sub>2</sub>.

Con l’aumentare della temperatura di riduzione, la reattività dell’ammoniaca nei confronti dei nitrati adsorbiti a valle del fronte di idrogeno diventa apprezzabile, portando così ad un incremento della selettività complessiva ad azoto del processo.

Arrivati a 350°C, la reattività dell’ammoniaca nei confronti dei nitrati è tale da competere con l’H<sub>2</sub> anche a monte del fronte, di conseguenza la quantità di ammoniaca in uscita dal reattore è di minore importanza.

# Capitolo III

## III Impianto e procedure sperimentali

In questo capitolo viene fornita un'accurata descrizione delle procedure sperimentali utilizzate. In particolare verranno discussi i metodi di preparazione dei catalizzatori oggetto di studio, verrà fornita una dettagliata descrizione dell'impianto utilizzato per i test di attività catalitica, delle tecniche di elaborazione dei dati sperimentali al fine di ottenere risultati quantitativi e la delle prove sperimentali.

Nel presente lavoro di tesi sono stati impiegati due diversi sistemi catalitici con lo scopo di confrontarne la reattività chimica. Il primo è un sistema Pt(1%)-Ba(16%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, che rappresenta un sistema modello per i sistemi LNT; il secondo, è un sistema in cui il Pt è stato sostituito da una quantità equimolare di Rh. La composizione del catalizzatore è quindi Rh(0.5%)-Ba(16%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### III.1 Preparazione dei catalizzatori

Il supporto utilizzato è una allumina Versal 250, che viene preventivamente calcinata a 700°C per 10 ore, in modo da ottenere la forma  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ad elevata area superficiale (210 m<sup>2</sup>/g). Una volta calcinato il supporto, la preparazione dei catalizzatori è stata effettuata mediante impregnazione dry. Siccome la tecnica di preparazione è la stessa, verrà in seguito descritta quella per il catalizzatore a base di Pt.

E' necessario innanzitutto conoscere il volume di soluzione da utilizzare per l'impregnazione, questo può essere calcolato misurando il volume poroso della  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per gocciolamento di H<sub>2</sub>O deionizzata. L'acqua viene fatta gocciolare sul supporto in polvere fino alla completa saturazione di quest'ultimo, fenomeno accompagnato da una visibile variazione di consistenza della  $\gamma$ -allumina. Il volume di acqua adsorbito dal supporto equivale al volume poroso ( $V_p$ ) ed è risultato pari a 1.2 cm<sup>3</sup>/g.

Noto il volume della soluzione da utilizzare, la composizione di quest'ultima viene definita in relazione alle quantità dei vari metalli desiderate nel catalizzatore finale ed alla porosità della stessa  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, secondo i seguenti passaggi.

Noto il volume poroso  $V_p$  e la quantità in grammi  $m_{Al}$  di allumina da impregnare, il volume totale  $V_T$  della soluzione da utilizzare è dato da:

$$V_T = m_{Al} \cdot V_p \quad (3.1)$$

Per avere x% (w/w) di Pt nel catalizzatore, dati  $m_{Al}$  grammi di allumina si dovranno avere X grammi di Pt, calcolati secondo la seguente proporzione:

$$X : (X + m_{Al}) = x : 100 \quad (3.2)$$

La soluzione commerciale del precursore Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> contiene il 5% di Pt, per cui, ipotizzando una densità unitaria, si calcola il volume di soluzione  $V_{Sol}$  da impiegare, secondo la relazione (3.3):



$$5:100 = X:V_{Sol} \quad (3.3)$$

Di conseguenza la soluzione sarà da diluire con acqua deionizzata al fine di avere la concentrazione della soluzione impregnante data dalla (3.4):

$$C = \frac{V_{Sc}}{V_T} \quad (3.4)$$

La soluzione viene quindi fatta gocciolare sul supporto in polvere fino alla completa saturazione di quest'ultimo.

Si procede allo stesso modo per calcolare la concentrazione della soluzione contenente il precursore di Ba (acetato di bario  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ). Essendo la purezza del precursore pari a 99%, i grammi reali del precursore per preparare la soluzione impregnante con la concentrazione desiderata sono dati da:

$$g_{reali} = \frac{g_{teorici}}{0.99} \quad (3.5)$$

I catalizzatori così preparati sono stati essiccati per 12 ore a  $80^\circ\text{C}$  in stufa ed in seguito calcinati a  $500^\circ\text{C}$  per 5 ore (scalata termica  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ). La calcinazione ha lo scopo di decomporre i precursori degli elementi e preparare quindi la fase attiva disponibile per i successivi test di attività.

### III.2 Impianto e strumentazione

L'impianto utilizzato per condurre i test di attività catalitica, rappresentato in Figura 3.1, è caratterizzato da un'elevata versatilità che permette di riprodurre le condizioni dinamiche in cui si trovano ad operare i catalizzatori NSR installati a bordo degli autoveicoli.

Concettualmente l'impianto è suddivisibile in quattro sezioni principali, ciascuna adibita a una funzione specifica, di cui:

- la sezione di controllo e regolazione dei gas, comprendente l'apparato delle bombole, la rete di linee, eventualmente coibentate, adibita al trasporto dei gas e i controllori/misuratori di portata;

- la sezione di alimentazione dei gas al reattore, comprendente le valvole a pulso ed il saturatore d'acqua;
- la sezione di reazione, la quale comprende il reattore, nonché il fornello riscaldante che permette di raggiungere le temperature di reazione desiderate;
- la sezione di analisi dei gas effluenti dal reattore, costituita da tre strumenti: gas cromatografo, spettrometro a UV e spettrometro di massa.

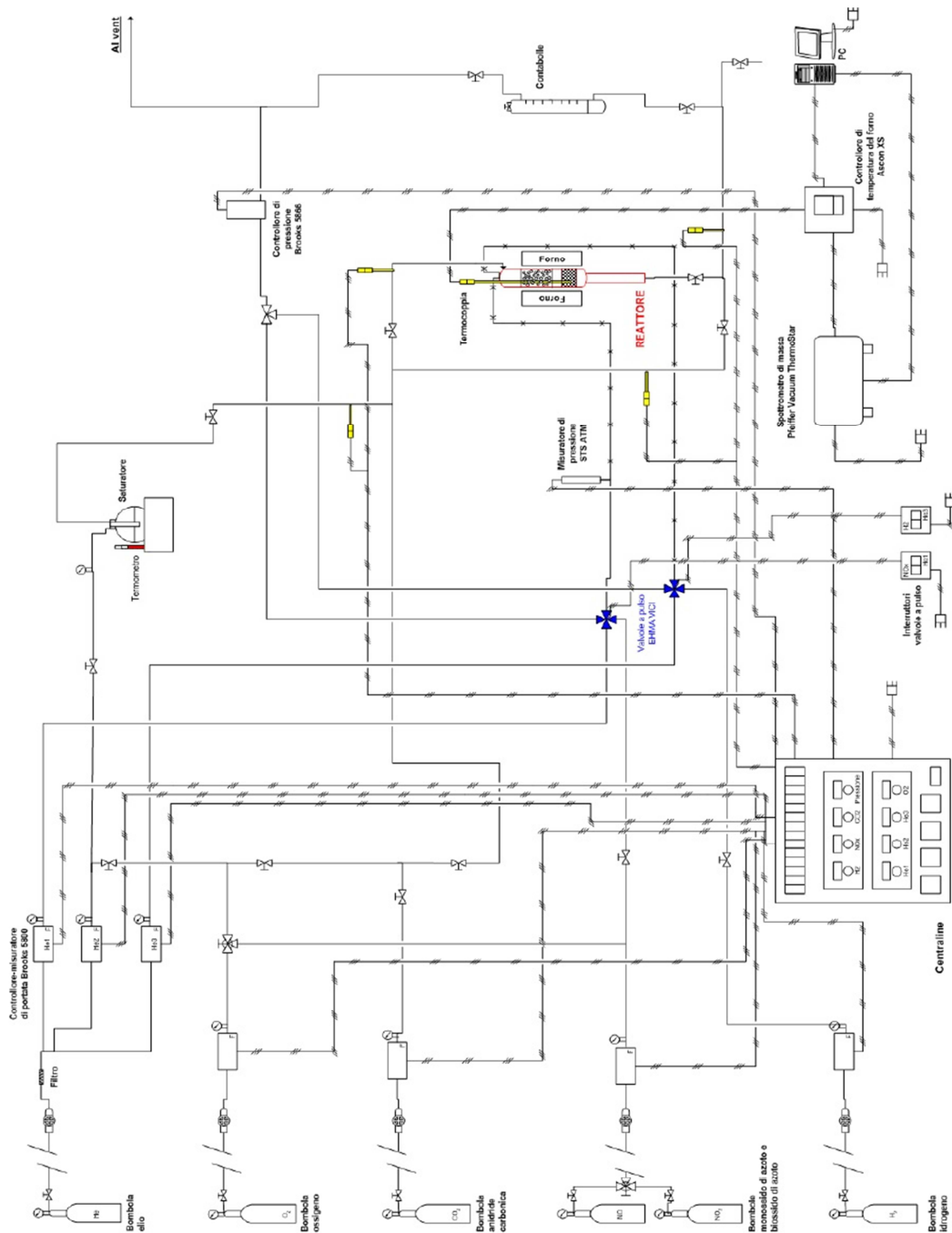


Figura 3.1: Schema dell'impianto sperimentale utilizzato.

### III.2.1 Sezione di controllo e regolazione dei gas

La prima sezione dell'impianto è dedicata alla regolazione delle portate e alla miscelazione delle specie da alimentare al reattore catalitico.

Le specie utilizzate durante lo studio qui riportato sono principalmente NO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, stoccate sotto forma di miscele diluite in He e contenenti Ar utilizzato come tracciante. Queste miscele sono contenute in bombole situate al di fuori del laboratorio per motivi di sicurezza, e collegate all'impianto tramite una rete di linee in acciaio inox dal diametro di 1/8 di pollice intercettate da filtri, aventi lo scopo di eliminare eventuali impurezze dalla corrente gassosa in alimentazione.

Ciascuna bombola è dotata di un riduttore, atto a regolare la pressione di ciascuna linea; inoltre sono presenti dei manometri direttamente montati sull'impianto, per la misurazione della pressione dei gas alimentati.

Le concentrazioni dei reagenti che vengono inviati alla sezione di reazione vengono impostate al valore desiderato tramite diluizione in una corrente inerte composta da He, depurato da specie indesiderate mediante una trappola installata immediatamente a monte dell'impianto.

Nota la portata totale di gas da alimentare al reattore (pari a 100 Ncc/min per letti catalitici di 60 mg) e la concentrazione richiesta per ogni specie, è possibile calcolare la portata necessaria di ciascun gas a partire dalla concentrazione in bombola secondo la relazione riportata qui di seguito (3.6):

$$Q_i = \frac{C_i \cdot Q_{tot}}{C_{i,b}} \quad (3.6)$$

dove  $Q_i$  è la portata richiesta per ciascun gas  $i$ -esimo;  $C_i$  è la concentrazione della specie  $i$  che si desidera alimentare;  $Q_{tot}$  è la portata totale;  $C_{i,b}$  è la concentrazione della specie  $i$  nella bombola.

Per la regolazione delle portate dei gas alimentati, su ogni linea sono installati dei controllori-regolatori di portata di tipo Brooks 5850S, ciascuno collegato ad una centralina che ne permette la regolazione dell'apertura in base alla portata desiderata.

Ciascun flussimetro richiede di essere tarato in base alla specie che, attraverso esso, sarà inviata al reattore, pertanto per ciascuno dei controllori di portata e per ciascuna delle specie utilizzate, viene calcolata attraverso interpolazione dei dati sperimentali una retta che fornisce una diretta correlazione tra percentuale di apertura del flussimetro e portata gassosa effettivamente fluente attraverso di esso. Nella figura seguente (figura 3.2) si riporta un esempio di retta di taratura ottenuta attraverso la procedura descritta di seguito.

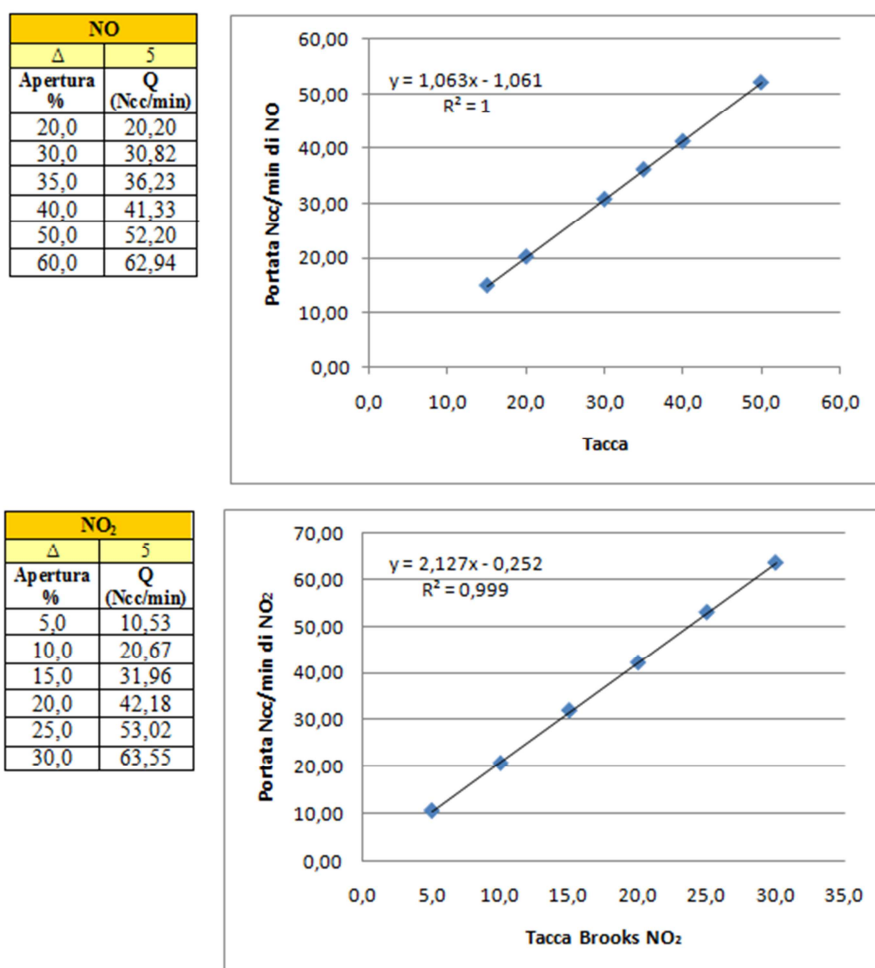


Figura 3.2: Rette di taratura per NO ed NO<sub>2</sub> di un controllore di portata.

Dal punto di vista pratico, l'operazione di taratura si svolge impostando differenti valori di set point alle centraline dei flussimetri e misurando la portata fluente tramite un flussimetro a bolle posto a valle del reattore, con cui si ricava la portata uscente dal reattore in base al tempo impiegato da una bolla a risalire una determinata altezza di un cilindro graduato, secondo la relazione (3.7):

$$Q \left[ \frac{Ncc}{min} \right] = \frac{V[cc] \cdot 60 \left[ \frac{s}{min} \right] \cdot 273.15}{t[s] \cdot T[K]} \quad (3.7)$$

### III.2.2 Sezione di alimentazione delle specie reagenti

La necessità di effettuare studi di attività catalitica in condizioni che riproducano il funzionamento ciclico dei catalizzatori NSR installati su un'autovettura, ha fatto sì che l'impianto sia dotato di dispositivi che permettono di effettuare test che prevedono sia alimentazioni in continuo sia variazioni istantanee delle specie reagenti.

L'alimentazione in continuo è ottenuta sfruttando un tratto di linea che permette l'introduzione dei gas direttamente nella zona di reazione, previa miscelazione dei gas stessi. Il tratto di alimentazione dei gas al reattore è mantenuto, mediante una calza riscaldante e un controllore di temperatura di tipo Eurotherm, ad una temperatura superiore ai 100°C per prevenire l'eventuale condensazione dell'acqua eventualmente alimentata a monte del reattore che potrebbe danneggiare il catalizzatore. Questa linea è generalmente utilizzata per l'alimentazione di He, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, specie utilizzate per lo più come fondo dell'ambiente di reazione.

L'alimentazione di acqua al reattore avviene attraverso un tratto di linea che si congiunge a quello appena descritto, su cui è installato un saturatore (Figura 3.3) nel quale fluisce una corrente di gas che, una volta satura di acqua, raggiunge il reattore attraverso la linea precedentemente descritta.

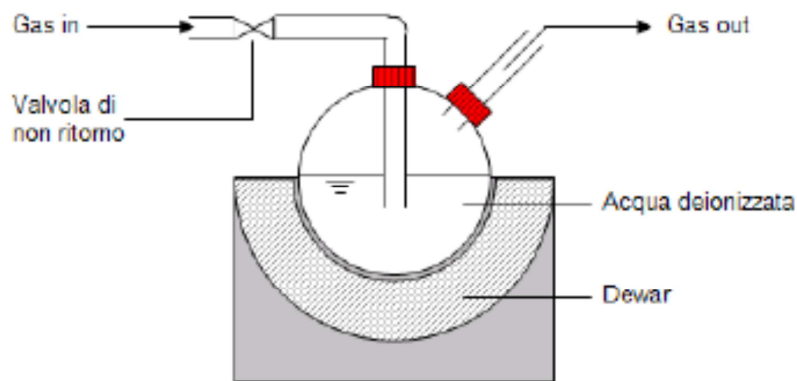


Figura 3.3: Saturatore per l'alimentazione di acqua al reattore.

Nota la portata di gas che gorgoglia all'interno del pallone e la percentuale di acqua che si desidera inviare alla zona di reazione, la temperatura a cui è necessario mantenere l'acqua contenuta nel saturatore viene calcolata attraverso la legge di Antoine (equazione 3.8):

$$\ln P_{ev} = A - \frac{B}{T + C} \quad (3.8)$$

La temperatura del saturatore viene mantenuta costante attraverso un Dewar nel quale è presente un bagno in acqua in transizione di fase la cui temperatura, misurata attraverso una termocoppia immersa nell'acqua contenuta nel saturatore, viene mantenuta alla temperatura calcolata precedentemente mediante l'aggiunta di ghiaccio o acqua calda all'interno del Dewar.

I gas reagenti che vengono inviati al reattore, raggiungono quest'ultimo attraverso due capillari in silice fusa del diametro di 1/16 di pollice, inerti rispetto alle specie reagenti che li attraversano.

Le prove da noi effettuate richiedono, oltre ad un'alimentazione in continuo, anche un'alimentazione a gradino delle specie reagenti, al fine di poter simulare le condizioni a cui lavora realmente il catalizzatore. Allo scopo di ottenere un'alimentazione istantanea dei reagenti, vengono utilizzate due valvole a sei vie, il cui schema di funzionamento è riportato nella figura 3.4. Queste sono costituite da due linee in ingresso e due in uscita. In ingresso si ha da un lato la specie inerte di

complemento, nel nostro caso elio, mentre dall'altro le specie reagenti (NO in una valvola e la specie riducente nella seconda); in uscita invece un tratto conduce al reattore, mentre il secondo invia i gas allo scarico.

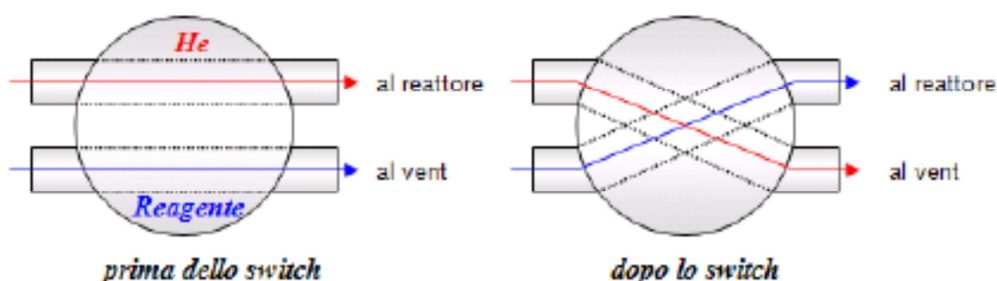


Figura 3.4: Schema di funzionamento delle valvole "a pulso".

I due rami della valvola a pulso sono attraversati da due correnti di diversa natura ma con uguale portata. Una rotazione del corpo della valvola, che consente di mettere in comunicazione diverse parti della valvola stessa, induce una sostituzione pressoché istantanea dei flussi, cosicché il flusso che prima era inviato al reattore fluisca all'atmosfera e viceversa, al fine alimentare il reattore sempre con la medesima portata, pur essendo esposto a correnti di diversa natura chimica.

L'operazione di scambio dei flussi potrebbe indurre salti di pressione all'interno del reattore; questo problema viene ridotto se non eliminato mantenendo entrambi i flussi che attraversano la valvola a pulso alla stessa pressione. La pressione a valle delle valvole a pulso viene misurata da un controllore di pressione; il valore di pressione ivi misurato viene impostato manualmente come set point a un regolatore di pressione tipo Brooks che regola la pressione del gas che in quel momento viene inviato al vent.

### III.2.3 Sezione di reazione

L'attività dei catalizzatori da noi indagati è stata testata utilizzando reattori tubolari in quarzo dell'altezza di circa 30 cm e diametro interno di circa 5mm, dei quali viene riportato un esempio in Figura 3.5. Il letto catalitico, di massa tipicamente pari a 60 mg, ha un'altezza di circa 5 mm; questo significa che gran parte dell'altezza totale del reattore deve essere necessariamente caricata con quarzo in granuli che, fungendo da

inerte, consente di minimizzare i volumi morti all'interno del reattore nonché di promuovere la perfetta miscelazione dei gas reagenti alimentati al reattore catalitico.

A causa delle ridotte dimensioni dello strato catalitico, e per via della diluizione in elio dei reagenti alimentati, il letto di catalizzatore viene assunto come isoterma, e la sua temperatura viene misurata attraverso l'utilizzo di una termocoppia posta a contatto diretto con lo strato di catalizzatore, ma senza attraversarlo in modo tale da non fornire eventuali cammini preferenziali che porterebbero ad una diminuzione del tempo di contatto tra i gas reagenti ed il catalizzatore.

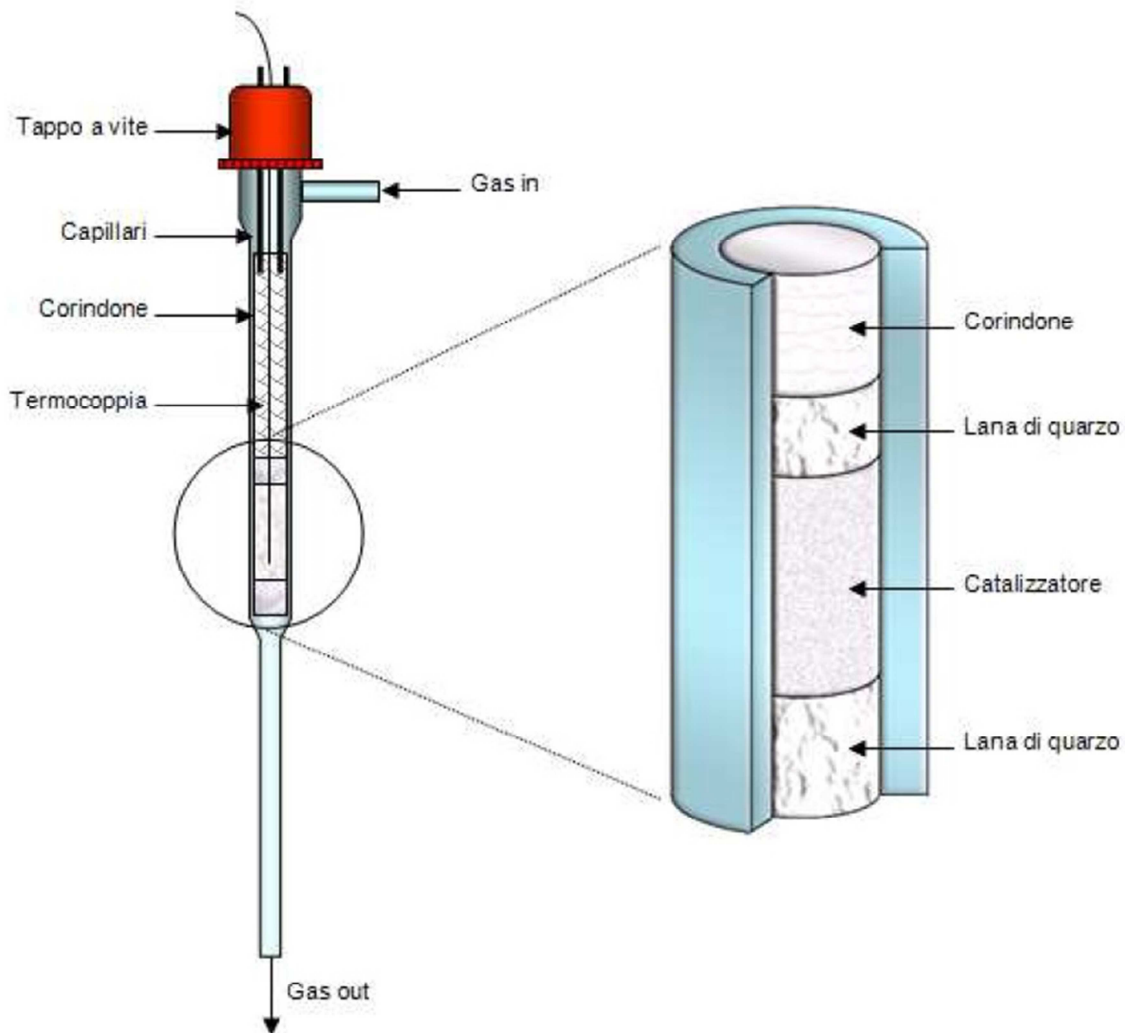


Figura 3.5: Schema di un reattore tubolare in quarzo utilizzato per i test di attività catalitica.

Due strati di lana di quarzo sostengono il letto catalitico, in modo tale da delimitare il letto catalitico ed evitare problemi dovuti all'eventuale spargimento di polvere di



catalizzatore in altre zone del reattore, garantendo in questo modo l'uniformità del letto ed arginando problemi dovuti al verificarsi di reazioni in zone indesiderate nel reattore.

Il reattore è alloggiato all'interno di un forno, riscaldato mediante resistenze elettriche, la cui temperatura è gestita da un controllore regolatore proporzionale integrale derivativo di tipo EUROTHERM che permette di effettuare scalate di temperatura a velocità variabile.

### **III.2.4 Sezione di analisi dei gas uscenti dal reattore**

I gas in uscita dal reattore vengono analizzati mediante l'utilizzo di tre strumenti installati on-line: uno spettrometro UV di tipo ABB LIMAS AO2000, un micro gas cromatografo Agilent 3000A, ed uno spettrometro di massa di tipo Pfeiffer Vacuum GSD 301 T2. Lo spettrometro UV serve per l'analisi di NO, NO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> e fornisce direttamente il valore in ppm delle specie misurate. Il gas cromatografo consente l'analisi di idrogeno, azoto, ossigeno, CO<sub>2</sub>, CO ed N<sub>2</sub>O, la cui quantità è proporzionale all'area sottesa al picco corrispondente. L'analisi quantitativa delle concentrazioni delle diverse specie analizzate è possibile proprio grazie alla calibrazione che stabilisce un rapporto di proporzionalità tra area del picco espressa in [conducibilità\*tempo] e concentrazione espressa in ppm.

Lo spettrometro di massa, invece, consente l'analisi di tutte le specie di interesse ma, a differenza degli altri strumenti utilizzati, non fornisce immediatamente una misura di concentrazione, misura invece un segnale espresso in corrente ionica che, attraverso un più complesso sistema di elaborazione successiva dei dati ottenuti, viene trasformato in ppm.

## III.3 Spettrometro di massa

Lo spettrometro di massa permette un'analisi in continuo dei prodotti di reazione, mediante ionizzazione e frammentazione delle molecole costituenti il flusso gassoso. Le specie vengono riconosciute in base al rapporto massa/carica proporzionale alla massa che le ha generate. L'utilizzo di uno spettrometro di massa, oltre a fornire (previa elaborazione dei dati) l'andamento in continuo delle concentrazioni di tutte le specie analizzate, ci consente l'utilizzo della tecnica delle molecole marcate, che permette, mediante l'uso di isotopi diversi, di riconoscere molecole chimicamente identiche, ma con masse differenti. Questa tecnica è stata utilizzata per lo studio del fenomeno del release, attraverso prove di scambio isotopico tra molecole di NO (massa 30 uma) adsorbite sulla superficie del catalizzatore, e molecole di  $^{15}\text{NO}$  (massa 31 uma) alimentate in fase gas.

I segnali provenienti dallo spettrometro di massa vengono inviati ad un PC dotato di apposito software, che permette la visualizzazione in continuo ed in tempo reale del rapporto massa/carica generato dall'analisi. Dal punto di vista pratico, ciò che appare dell'analisi effettuata, è rappresentato nella figura 3.6.

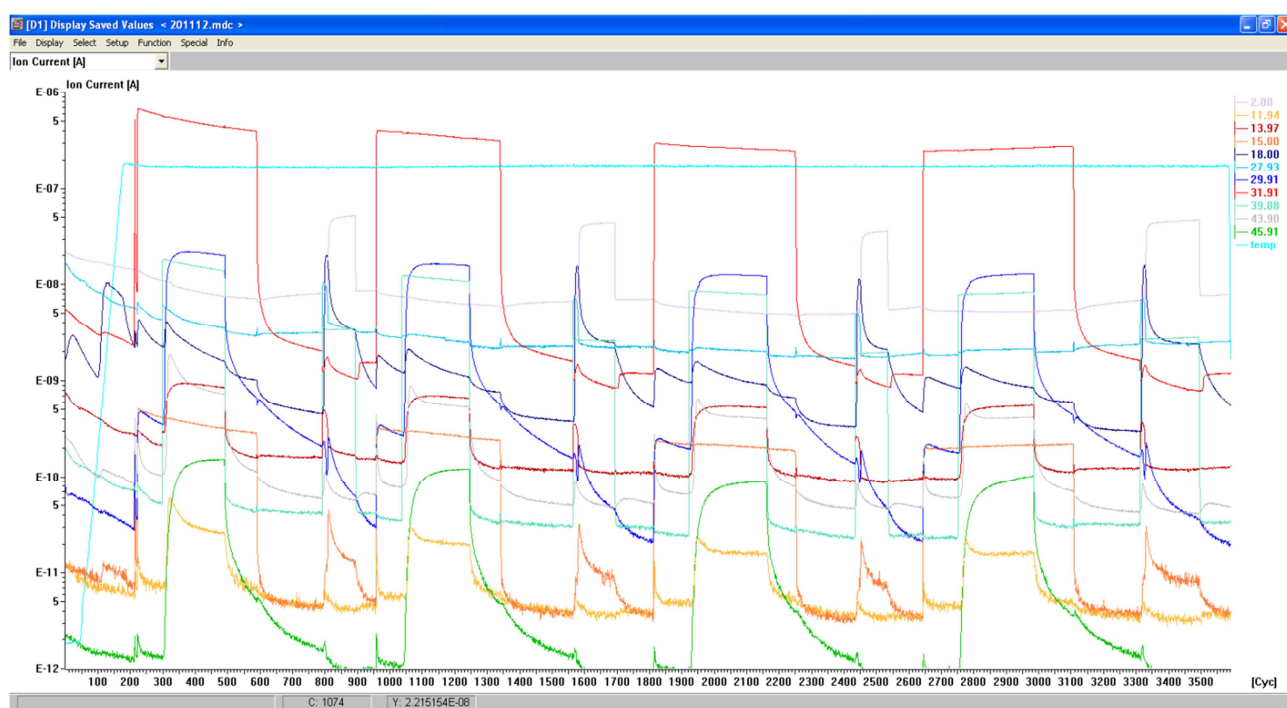


Figura 3.6: Schermata del software di acquisizione dati dello spettrometro di massa.

Poiché lo strumento fornisce dati di natura elettrica, in taluni casi differenti specie chimiche possono essere associate allo stesso valore del rapporto massa/carica, ad esempio la massa 28 può essere associata sia ad azoto molecolare che a monossido di carbonio. Occorre quindi utilizzare delle procedure che consentano la distinzione di tali sostanze e un'interpretazione corretta dei segnali, ad esempio attraverso il confronto incrociato con i dati ottenuti con il gas-cromatografo.

### **III.4 Analisi e rielaborazione dei dati sperimentali**

Come già anticipato, i dati ottenuti dallo spettrometro di massa devono essere rielaborati in modo da convertire i valori di corrente ionica rilevati dallo strumento in valori di concentrazione. Inoltre, in fase di analisi, a causa della frammentazione delle molecole ogni specie può dare origine a frammenti più piccoli: ad esempio, una molecola di  $\text{NO}_2$  può dare origine a  $\text{NO}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{N}$ , influenzando così i segnali relativi alle altre specie.

L'operazione di elaborazione prevede quindi da un lato l'utilizzo di fattori moltiplicativi  $\beta_i$ , detti fattori di risposta dello strumento ad ogni specie analizzata, che permettono di passare da segnali espressi in corrente ionica a concentrazioni espresse in ppm e, dall'altro, l'utilizzo di coefficienti di influenza reciproca tra le diverse masse (indicati con  $\alpha_{i,j}$ ), i quali hanno lo scopo di epurare i dati raccolti dalle influenze reciproche tra le diverse specie dovute alla frammentazione. Questi coefficienti vengono ricavati mediante un'operazione di calibrazione dello strumento, effettuata inviando ad un reattore privo di catalizzatore concentrazioni note di ogni sostanza che viene impiegata come reagente o che può comparire come prodotto. Le prove sono effettuate in ambiente inerte, ossia con fondo  $\text{He}$ , o in presenza di  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ .

## III.4.1 Fattori di risposta $\beta_i$

I coefficienti  $\beta_i$  vengono calcolati dalle prove effettuate in assenza di catalizzatore come rapporto tra la variazione del segnale di corrente ionica tra fondo e alimentazione e la concentrazione alimentata espressa in ppm. Nota la concentrazione della specie  $i$ -esima inviata al reattore, si definisce  $\beta_i$  come il rapporto:

$$\beta_i = \frac{\Delta_i}{ppm_i} \quad (3.9)$$

Dove  $\Delta_i$  è la differenza tra valore in corrente ionica della specie  $i$  in alimentazione e il valore di fondo e  $ppm_i$  è la concentrazione di  $i$  inviata al reattore.

Il valore dei coefficienti  $\beta_i$  non è costante ma è variabile nel tempo, come si può osservare nella figura 3.7 **Error! Reference source not found.** in cui si riporta l'andamento del valore assunto da  $\beta_{Ar}$  nell'arco di dieci giorni.

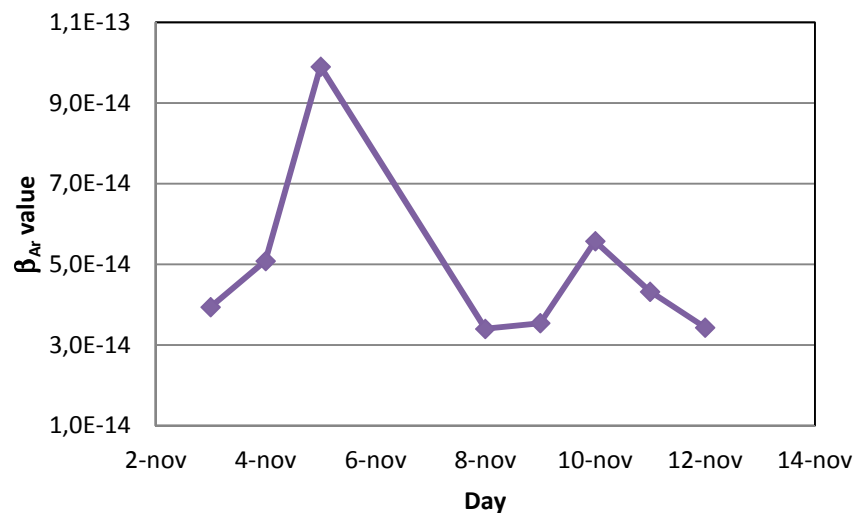


Figura 3.7: Andamento del fattore di risposta dell'Ar nell'arco di 10 giorni.

Risulta invece pressoché costante nel tempo il valore del rapporto tra il fattore di risposta di ogni  $i$ -esima specie e quello dell'argon. Questo rapporto, definito “macro”, viene calcolato durante la calibrazione dello strumento ed utilizzato in fase di elaborazione dei dati, operazione per la quale si calcola giornalmente il solo valore del  $\beta_{Ar}$  per poi calcolare, tramite le macro  $m_i$ , i valori dei  $\beta_i$  attraverso le relazioni 3.10 e 3.11:

$$m_i = \frac{\beta_i}{\beta_{Ar}} \quad (3.10)$$

$$\beta_{i,prova} = m_i \cdot \beta_{Ar,prova} \quad (3.11)$$

### III.4.2 Fattori di influenza $\alpha_{i,j}$

I coefficienti di influenza  $\alpha_{i,j}$  quantificano l'influenza che la presenza di una determinata specie ha sul segnale di un'altra massa a causa della frammentazione delle molecole. Questi coefficienti vengono calcolati in fase di calibrazione misurando la variazione del segnale della massa j-esima in seguito all'alimentazione a gradino della specie i-esima in assenza di catalizzatore.

Si misura quindi la differenza tra il valore di alimentazione e quello di fondo della i-esima specie alimentata, dopo di che vengono misurate per ogni specie j-esima le differenze tra valore a monte del pulso e valore assunto durante il pulso della specie i-esima. I fattori di influenza  $\alpha_{i,j}$  si definiscono quindi attraverso la relazione 3.12:

$$\alpha_{i,j} = \frac{\Delta_i}{\Delta_j} \quad (3.12)$$

Una volta noti i valori di influenza reciproca tra tutte le specie, mediante le prove condotte in assenza di catalizzatore, viene costruita una matrice che verrà moltiplicata per i valori assunti da ciascuna massa durante i test di attività catalitica.

Al fine di chiarire l'importanza di questa operazione di elaborazione, nella figura 3.8 mostrata di seguito, vengono mostrati tre diversi grafici in cui si riportano gli andamenti delle specie alimentate durante un pulso di adsorbimento di 1000 ppm di NO<sub>2</sub> effettuato a 350°C: nel primo grafico si riportano i dati grezzi in corrente ionica come registrati dallo spettrometro di massa, nel secondo i dati rielaborati unicamente mediante l'uso dei fattori di influenza  $\alpha_{i,j}$  per eliminare le influenze reciproche dovute alla frammentazione delle molecole, mentre nell'ultimo sono rappresentate le effettive concentrazioni delle specie uscenti dal reattore, calcolate attraverso l'utilizzo dei fattori di risposta  $\beta_i$

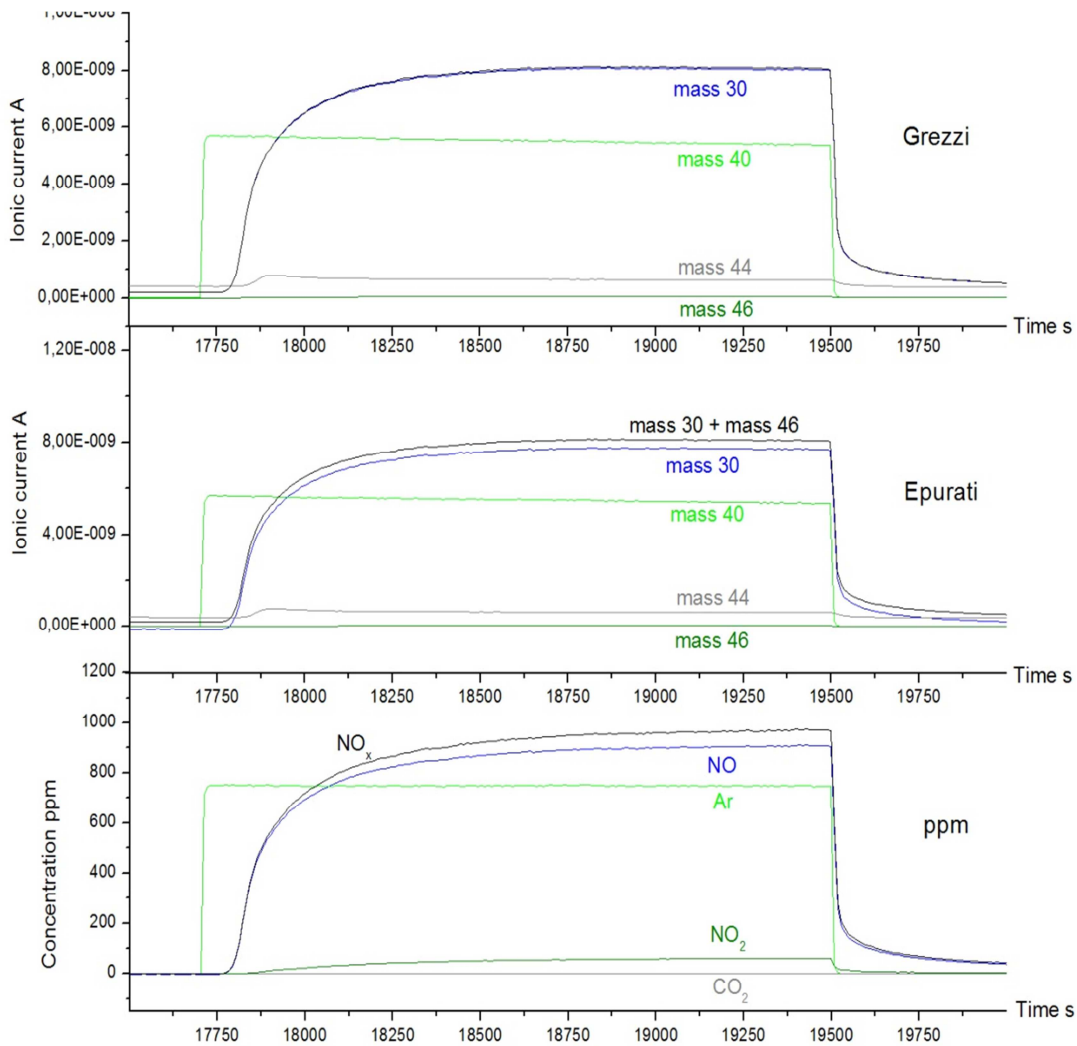


Figura 3.8: Evoluzione dell'elaborazione dei dati dello spettrometro di massa di un test di attività.

### III.5 Analisi quantitativa dei dati

Al fine di ottenere una analisi quantitativa di attività catalitica è necessario poter misurare la quantità di specie adsorbite, desorbite e reagenti durante i diversi test.

Questi dati vengono ottenuti direttamente mediante l'integrazione delle curve ottenute attraverso il processo di rielaborazione dei dati grezzi. I valori delle aree sottese alle curve di concentrazione delle diverse specie, espressi in ppm·s, vengono convertiti in moli per grammo di catalizzatore secondo la formula di seguito riportata (3.13), dove *area* rappresenta l'area sottesa alla curva di interesse, *Q* è la portata in ingresso al reattore e *g<sub>cat</sub>* è il peso in grammi di catalizzatore utilizzato:

$$\frac{mol}{g_{cat}} = area [ppm \cdot s] \cdot \frac{1}{22414} \left[ \frac{mol_{tot}}{Ncc} \right] \cdot Q \left[ \frac{Ncc}{s} \right] \cdot \frac{1}{g_{cat}} \left[ \frac{1}{g} \right] \cdot 10^{-6} \left[ \frac{mol_i}{mol_{tot} \cdot ppm} \right] \quad (3.13)$$

### III.5.1 Fase di accumulo

Per quanto riguarda la fase di accumulo, lo scopo principale della rielaborazione dei dati ottenuti dallo spettrometro UV è quello di quantificare il più accuratamente possibile la quantità di NO<sub>x</sub> rimasti adsorbiti sul catalizzatore.

La quantità di NO<sub>x</sub> alimentati si ottiene moltiplicando il valore di regime per l'intera durata della fase di alimentazione a gradino. Può essere quindi rappresentata dall'area sottesa al gradino avente altezza pari al valore di regime, come ben visibile dalla figura 3.9:

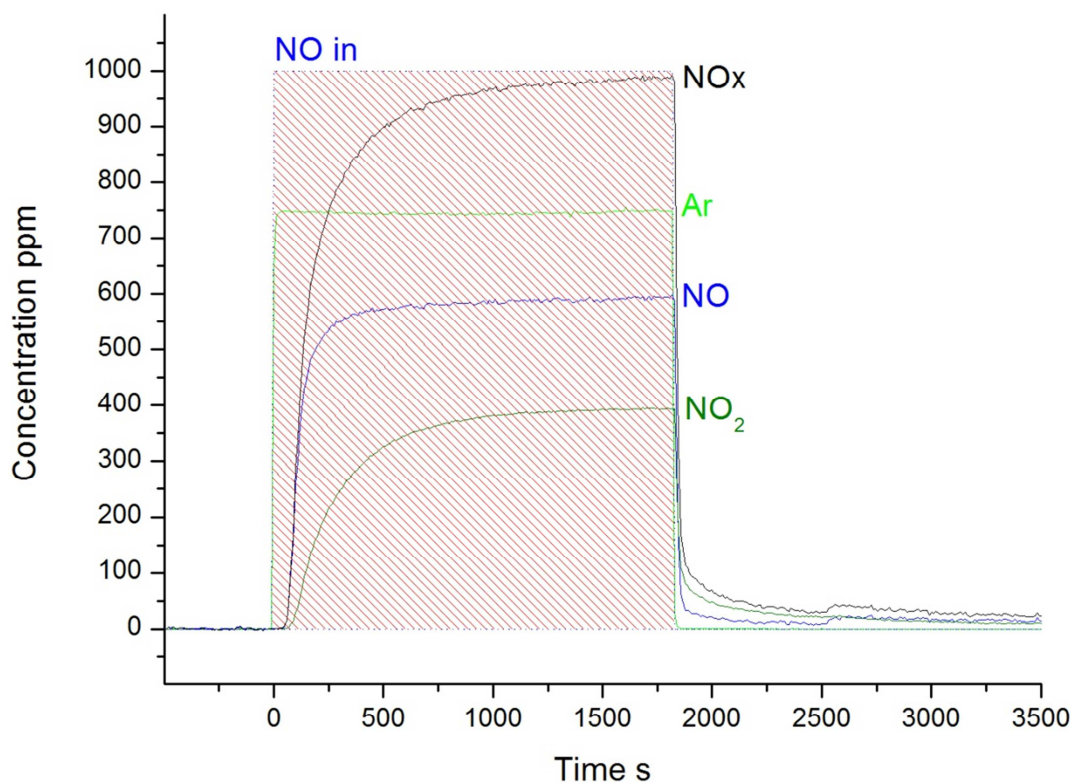


Figura 3.9: Quantificazione degli NO<sub>x</sub> alimentati

In figura 3.10 si mostra invece l'area sottesa dalla curva degli NO<sub>x</sub> (ottenuta come somma delle concentrazioni di NO ed NO<sub>2</sub>) che rappresenta la quantità di ossidi di azoto non adsorbiti durante la fase di accumulo. In modo particolare, la porzione di area sottesa dalla curva degli NO<sub>x</sub> dopo la chiusura del pulso rappresenta il contributo

di scodamento degli ossidi di azoto e di ciò si deve tenere conto in fase di calcolo. Lo scodamento è dovuto al desorbimento degli ossidi di azoto adsorbiti fisicamente sulla superficie catalitica.

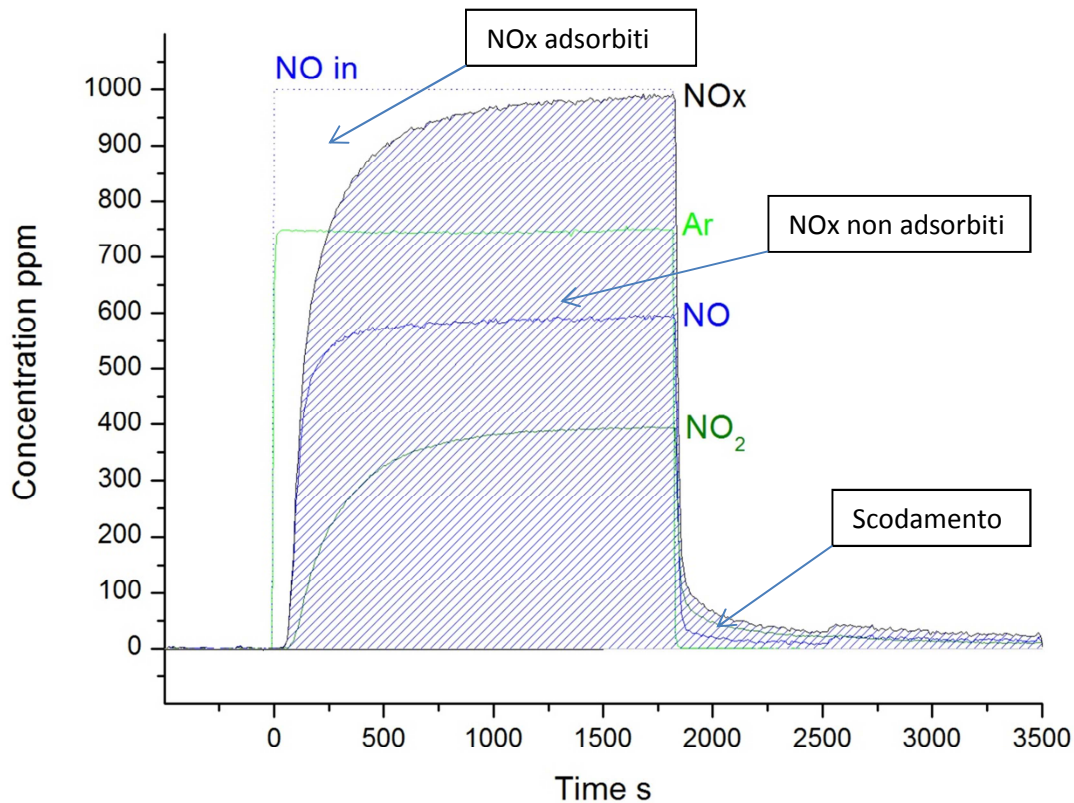


Figura 3.10: Quantificazione degli NO<sub>x</sub> adsorbiti.

La quantità di NO<sub>x</sub> rimasti adsorbiti sul catalizzatore sarà quindi pari alla differenza tra l'area degli ossidi di azoto alimentati e quella degli NO<sub>x</sub> in uscita dal reattore durante la fase di accumulo e durante lo scodamento.

Particolarmente significativa può essere la valutazione delle quantità di ossidi di azoto adsorbite dal catalizzatore prima dello sfondamento del segnale degli NO<sub>x</sub>. Infatti, quest'area rappresenta la quantità di ossidi di azoto accumulabili sul catalizzatore che garantiscono emissioni nulle durante la fase lean del processo.

### III.5.2 Fase di rigenerazione

La fase di rigenerazione del catalizzatore può essere molto diversa a seconda del tipo di prova effettuata, queste differenze però non incideranno in maniera significativa



sulla rielaborazione dei dati. Le considerazioni seguenti saranno quindi applicate al caso di riduzione isoterma in idrogeno (2000 ppm @ 350°C) ma sono del tutto valide anche per prove di diversa natura.

Per quanto riguarda il calcolo della quantità di idrogeno consumata valgono le stesse considerazioni discusse precedentemente nel caso della fase di adsorbimento. La quantità di riducente consumata viene infatti calcolata come la differenza tra l'area sottesa al gradino ( $H_2$  in) e quella calcolata per integrazione del segnale di idrogeno in uscita dal reattore (figura 3.11).

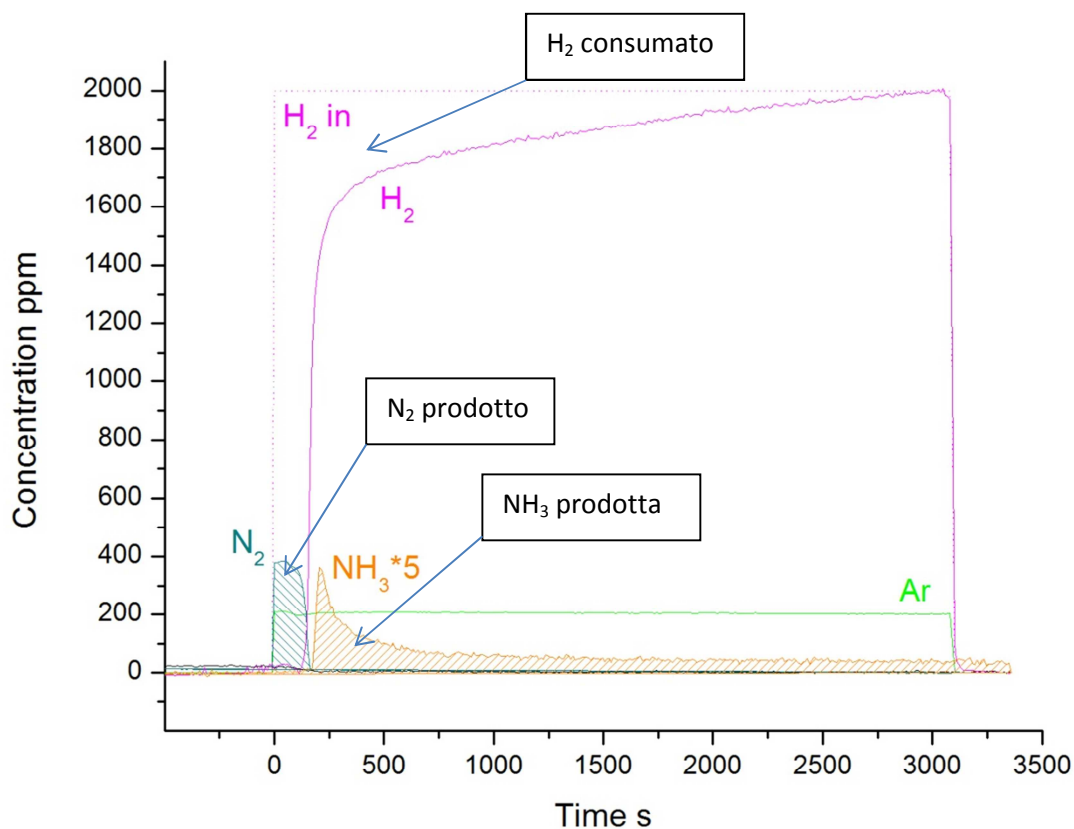


Figura 3.11: Quantificazione dei prodotti di reazione.

I prodotti di riduzione, principalmente azoto, ammoniaca, NO e  $N_2O$ , vengono quantificati allo stesso modo, andando a calcolare per integrazione le aree sottese alle rispettive curve (Figura 3.11).

Una volta calcolate tutte le quantità delle specie interessate, si verifica la qualità della rielaborazione controllando il soddisfacimento dei bilanci atomici (tipicamente si esegue il bilancio atomico all'azoto). Viene inoltre calcolata la selettività ad azoto del

processo di riduzione e la corrispondenza tra l'idrogeno consumato e la quantità teorica necessaria calcolata attraverso la stechiometria della reazione secondo le relazioni 3.14 e 3.15.

$$\frac{N_{Ads}}{N_{prod}} = \frac{NO_{x,Ads}}{2 N_2 + NH_3 + 2 N_2O + NO} \quad (3.14)$$

$$Sel_{N_2} = \frac{2N_2}{2N_2 + NH_3 + 2N_2O + NO} \quad (3.15)$$

Si definisce inoltre il rapporto N/O sperimentale (relazione 3.16) che consente di confrontare il rapporto tra gli atomi di azoto e quelli di ossigeno rilevati durante il test (tipicamente TPD) e confrontarlo con il valore atteso dalla stechiometria della reazione.

$$N/O = \frac{mol_{NO} + mol_{NO_2}}{mol_{NO} + 2 mol_{NO_2} + 2 mol_{O_2}} \quad (3.16)$$

### III.6 Metodologie sperimentali

I sistemi catalitici in esame sono stati testati attraverso prove di attività catalitica, effettuate con procedure differenti e dopo un opportuno condizionamento, al fine di ottenere un comportamento riproducibile dei catalizzatori. Le procedure sperimentali utilizzate nei diversi test catalitici possono essere così riassunte:

- Prove ISC (Isothermal Step Concentration) isoterme, definite cicliche perché realizzate ripetendo cicli di adsorbimento di  $NO_x$  e riduzione a temperatura costante;
- Prove di stabilità termica delle specie adsorbite TPD (Temperature Programmed Desorption);
- Prove di reattività superficiale in programmata di temperatura TPSR (*Temperature Programmed Surface Reaction*);
- Prove di scambio isotopico per indagare il fenomeno del “release” TPIE (*Temperature Programmed Isotopic Exchange*).

### III.6.1 Isothermal Step Concentration (ISC)

I sistemi catalitici  $\text{NO}_x$  Storage–Reduction (NSR) lavorano ciclicamente in condizioni dinamiche; si ha un’alternanza tra condizioni lean (ossidanti), in cui gli  $\text{NO}_x$  sono adsorbiti sulla superficie catalitica, e condizioni rich (riducenti), in cui gli  $\text{NO}_x$  adsorbiti devono essere ridotti ad azoto molecolare.

Per riprodurre tali condizioni si sono realizzate delle prove chiamate ISC (*Isothermal Step Concentration*) in cui si impongono variazioni a gradino della concentrazione in ingresso di uno o più reagenti. Tali prove sono state effettuate con lo scopo di studiare il chimismo e il meccanismo dell’adsorbimento e del desorbimento di  $\text{NO}_x$  nella fase di accumulo e la dinamica della fase di riduzione. Le prove ISC vengono inoltre condotte per effettuare il “condizionamento” del catalizzatore, necessario per pulire la superficie catalitica da composti eventualmente adsorbiti, ad esempio  $\text{CO}_2$  adsorbita sotto forma di carbonati. Il condizionamento del catalizzatore viene eseguito ogni giorno prima del test in programma, e consiste in una successione di cicli di adsorbimento/riduzione, effettuati attraverso prove ISC, fino alla rimozione completa dei carbonati superficiali, di cui è indice la successione di due cicli in cui l’andamento della  $\text{CO}_2$  sviluppata è ragionevolmente costante.

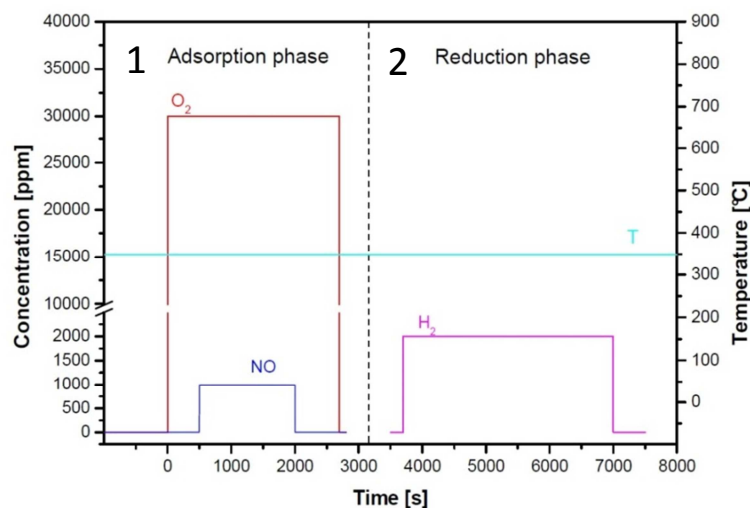


Figura 3.12: Fasi di una tipica prova ISC.

Durante le prove ISC adsorbimento-riduzione si analizza la risposta in transitorio del sistema in seguito ad una variazione a gradino della concentrazione di  $\text{NO}_x$  e di

riducente (tipicamente idrogeno) a temperatura costante. In una prova tipica, la temperatura del reattore viene impostata al valore desiderato (350°C), mentre al reattore viene alimentata una corrente di He (fase 1 in Figura 3.12) con portata di 100 Ncc/min.

Al raggiungimento della temperatura desiderata, al reattore viene alimentata una corrente in He al 3% v/v di O<sub>2</sub> per consentire la completa ossidazione del metallo nobile. Una volta che la concentrazione di ossigeno si è stabilizzata, vengono alimentati 1000 ppm di NO con variazione a gradino della concentrazione mantenendo la temperatura costante. L'accumulo degli NO<sub>x</sub> procede fino a saturazione del catalizzatore, ovvero fino a quando il segnale della specie alimentata raggiunge il valore asintotico di alimentazione: a questo punto l'alimentazione di NO viene interrotta consentendo il desorbimento delle specie fisisorbite. In seguito alla stabilizzazione dei segnali anche l'alimentazione di O<sub>2</sub> viene interrotta dando inizio alla fase chiamata "He purge" che consente di evitare la parziale sovrapposizione tra la fase di storage e la successiva fase di riduzione. La rigenerazione del catalizzatore viene ottenuta alimentando a pulso l'idrogeno con concentrazione di 2000 ppm fino a riduzione completa delle specie adsorbite.

### **III.6.2 Temperature Programmed Desorption (TPD)**

La stabilità termica delle specie adsorbite (nitriti o nitrati) viene analizzata attraverso prove di desorbimento delle specie superficiali in programmata di temperatura (TPD).

Durante una prova tipica (figura 3.13) la temperatura viene impostata al valore di 150 o 350°C in base alle specie che si desiderano adsorbire sul catalizzatore, e successivamente avviene l'adsorbimento con 1000 ppm di NO in 3% di O<sub>2</sub> fino a saturazione della superficie.

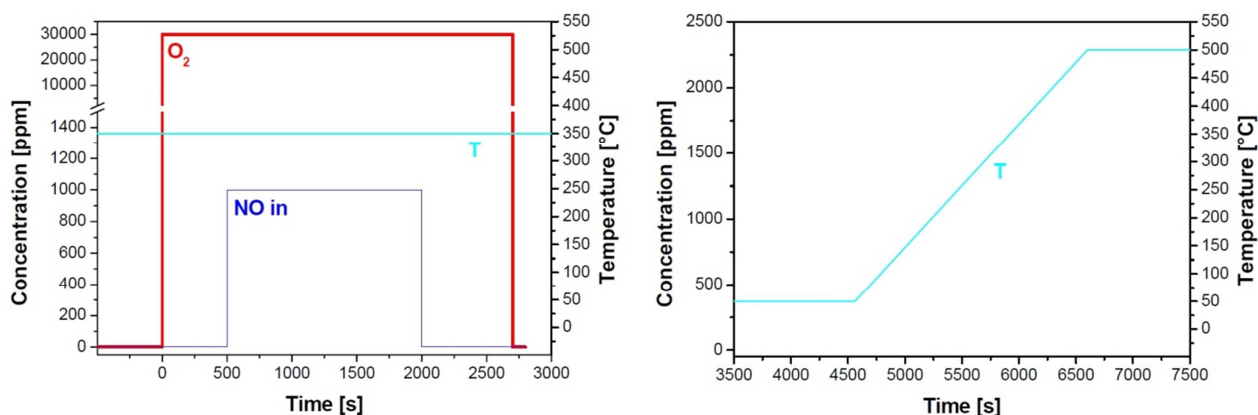


Figura 3.13: Fasi di una tipica prova TPD

In seguito alla fase di adsorbimento la temperatura viene diminuita fino a 50°C in ambiente inerte costituito da elio e, in seguito alla stabilizzazione dei segnali inizia la scalata di temperatura con velocità di 10°C/min fino alla temperatura massima di 500°C.

### III.6.3 Temperature Programmed Surface Reaction (TPSR)

Attraverso le prove TPSR viene analizzata la reattività delle specie adsorbite sulla superficie del catalizzatore con reagenti presenti in fase gas che, durante la sperimentazione oggetto della presente tesi, sono idrogeno e ammoniaca.

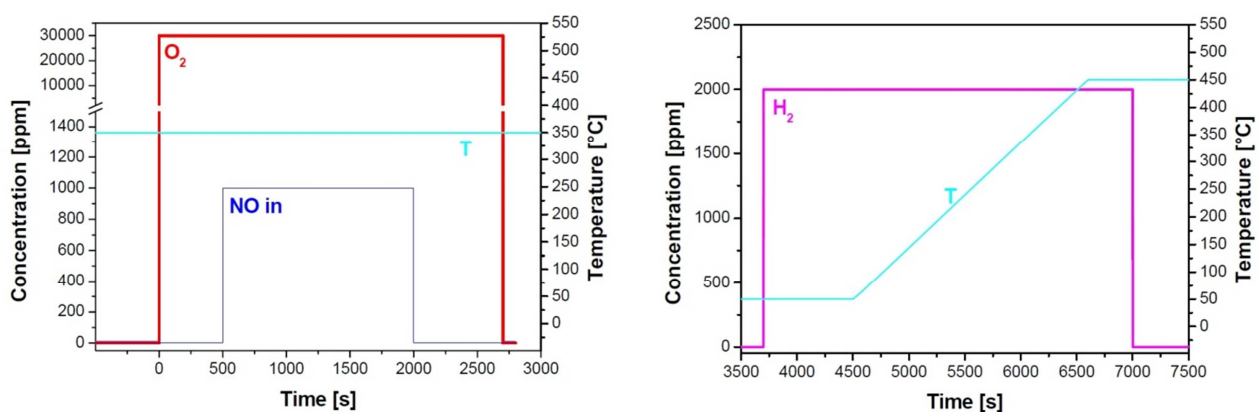


Figura 3.14: Fasi tipiche di una prova TPSR.

Un esempio di una prova standard viene rappresentata in figura 3.14 dove, successivamente ad alcuni cicli di condizionamento, sul catalizzatore vengono prima adsorbite le specie di interesse (nitrati o nitriti) alimentando 1000 ppm di NO in O<sub>2</sub> (3%) a temperatura costante di 150°C per i nitriti e 350°C per i nitrati (per i dettagli

si rimanda al capitolo 2). Successivamente alla fase di “storage” il catalizzatore viene raffreddato in He fino alla temperatura di 40°C a cui avviene l’alimentazione a gradino del riducente con concentrazioni variabili (2000 ppm di H<sub>2</sub>, 1000 ppm NH<sub>3</sub>) prima di iniziare la rampa di temperatura fino a 450°C a 10°C/min. Una volta raggiunta la temperatura massima, e una volta stabilizzati i segnali, l’alimentazione del riducente viene interrotta e il catalizzatore viene raffreddato.

### III.6.4 Temperature Programmed Isotopic Exchange (TPIE)

Attraverso le prove TPIE viene studiata la capacità di scambio tra le specie di NO adsorbite sulla superficie catalitica e quelle presenti nella fase gas. Per consentire la distinzione tra le molecole rilasciate dalla superficie e quelle presenti in fase gas viene utilizzata la tecnica delle molecole marcate, ovvero molecole in cui uno degli atomi (in questo caso N) è sostituito con un suo isotopo, nella fattispecie <sup>15</sup>N.

La prova consiste in una fase di adsorbimento ed una fase di scambio tra le molecole presenti sulla superficie e quelle alimentate in fase gas, come illustrato in figura 3.15.

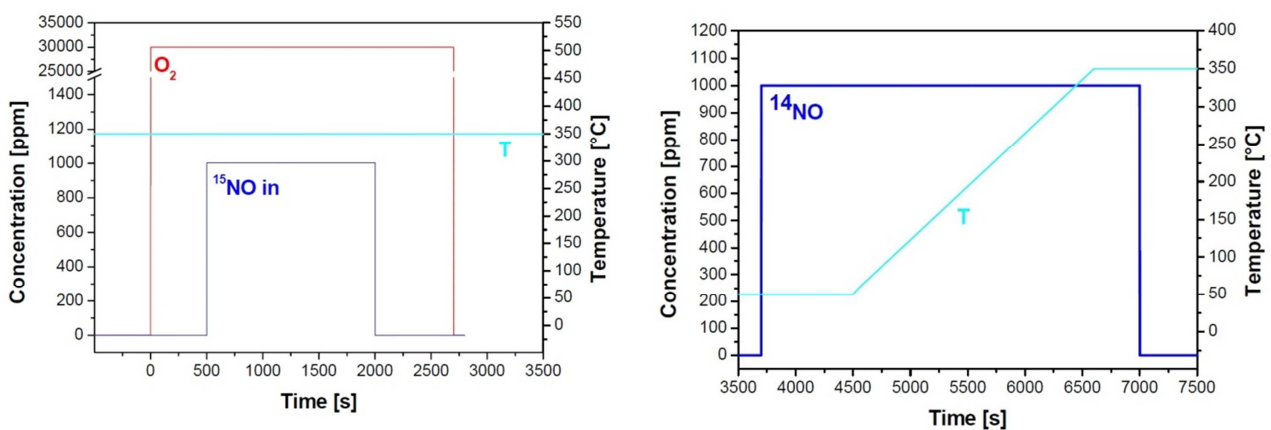


Figura 3.15: Fasi di una tipica prova TPIE.

Durante la fase di adsorbimento vengono alimentati, con concentrazione a gradino, 1000 ppm di NO marcato in He con presenza di O<sub>2</sub> al 3% v/v a temperatura di 350°C o 150°C. L’alimentazione di NO prosegue fino a saturazione della superficie catalitica.

In seguito alla fase di adsorbimento la temperatura viene diminuita fino a 50°C e, in seguito alla stabilizzazione di quest'ultima, vengono alimentati con concentrazione a gradino una 1000 ppm di NO non marcato, per poi iniziare la rampa di temperatura fino a 350°C (per non causare il desorbimento delle specie precedentemente adsorbite) con velocità di 10°C/min.

Una volta raggiunta la temperatura massima, e in seguito alla stabilizzazione dei segnali, l'alimentazione di NO viene interrotta e il catalizzatore viene raffreddato fino a temperatura ambiente.

Questo test è stato effettuato sia attraverso adsorbimento di molecole marcate seguito da scambio con molecole non marcate, sia viceversa. E' da sottolineare il fatto che questo non influenza i risultati ottenuti in quanto  $^{14}\text{NO}$  e  $^{15}\text{NO}$  sono specie del tutto identiche dal punto di vista chimico.

# Capitolo IV

## Reattività del sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In questo capitolo verranno analizzate e discusse le prove effettuate su un catalizzatore LNT tradizionale, come il Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, per caratterizzarlo dal punto di vista della reattività e della stabilità termica delle specie adsorbite.

Si approfondirà inoltre la comprensione dei meccanismi (dei quali si è già discusso nel capitolo 2) attraverso i quali questi sistemi catalitici operano.

Sono state effettuate prove ISC per condizionare il catalizzatore, test volti allo studio della stabilità termica delle specie adsorbite sotto forma di nitriti e di nitrati effettuati mediante la tecnica della TPD, prove di reattività delle specie adsorbite (nitriti e nitrati) nei confronti di un riducente presente in fase gassosa effettuate attraverso la tecnica della TPSR, e prove di scambio isotopico con lo scopo di studiare la capacità di scambio tra le molecole di NO adsorbite sul catalizzatore e quelle presenti in fase gassosa.



Le prove di reattività in programmata di temperatura sono state condotte in ambienti diversi sia nel caso dei nitrati che in quello dei nitriti, nella fattispecie questi test sono stati effettuati, oltre che in elio, anche in ambiente contenente  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , ciò per studiare l'effetto che queste specie hanno sul comportamento dei catalizzatori.

Per un'ulteriore chiarimento riguardo alle modalità di esecuzione dei test si rimanda al capitolo III.

### **IV.1 Condizionamento**

Per un'efficace studio delle prestazioni catalitiche e del comportamento del catalizzatore, lo stesso deve essere preventivamente condizionato. In altre parole il sistema catalitico deve raggiungere un funzionamento stabile. Il condizionamento è dunque un trattamento preliminare volto alla stabilizzazione del comportamento del catalizzatore fresco in modo da ottenere risultati riproducibili nei test.

Il condizionamento del catalizzatore viene effettuato mediante una serie di cicli di adsorbimento e riduzione effettuati a temperatura costante pari a  $350^\circ\text{C}$  (test ISC) fino a quando il comportamento del catalizzatore in due cicli consecutivi non risulta lo stesso (sono solitamente necessari tre o quattro cicli).

#### **IV.1.1 La fase di adsorbimento**

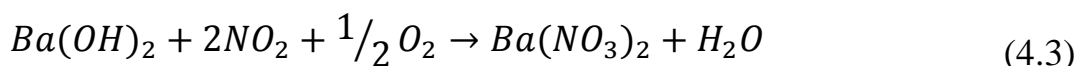
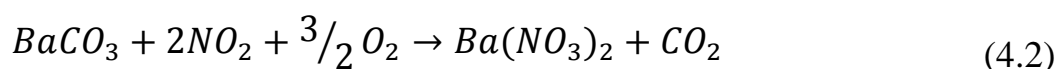
Si riportano di seguito i risultati delle fasi di adsorbimento ottenute durante tre cicli consecutivi di condizionamento a  $350^\circ\text{C}$  in condizioni standard (vedi capitolo III).

Nel primo ciclo (riportato in figura 4.1 a) al tempo  $t=0$  s avviene l'alimentazione a gradino di 1000 ppm di NO del quale si osserva il consumo completo per 15 s (detto tempo di sfondamento o di breakthrough); successivamente la sua concentrazione cresce fino a stazionario quando, raggiunto tale livello, l'alimentazione di NO viene interrotta. Durante l'adsorbimento si nota l'evoluzione di  $\text{NO}_2$  dovuta all'ossidazione di NO sui siti di Pt, secondo la reazione 4.1:



L'area compresa tra la traccia della concentrazione degli NO<sub>x</sub> in uscita e quella della concentrazione di NO alimentata è proporzionale alla quantità di NO<sub>x</sub> accumulati sulla superficie del catalizzatore, che in questo caso sono stati calcolati pari a 5.11 x 10<sup>-4</sup> mol NO<sub>x</sub>/g<sub>cat</sub>.

Durante l'adsorbimento si registra inoltre il rilascio, con andamento a massimo, di CO<sub>2</sub> (3.64 x 10<sup>-4</sup> mol/g<sub>cat</sub>) e una quantità minore di H<sub>2</sub>O (7.05 x 10<sup>-5</sup> mol/g<sub>cat</sub>), ma solo dopo un tempo morto rispettivamente di 15 e 22 s. Questo rilascio è dovuto rispettivamente alla sostituzione dei carbonati (reazione 4.2) presenti sulla superficie in seguito alla preparazione e all'esposizione all'aria (scopo principale del condizionamento), e alla sostituzione dei Ba(OH)<sub>2</sub> (presenti in piccole quantità nel primo ciclo di adsorbimento) con BaO, con conseguente rilascio di acqua (reazione 4.3).



In seguito all'interruzione dell'alimentazione, le concentrazioni di NO e di NO<sub>2</sub> diminuiscono mostrando uno scodamento indice del desorbimento di specie debolmente adsorbite a causa della diminuzione della pressione parziale di NO in fase gas. Tenendo conto anche di questo desorbimento la quantità netta di NO<sub>x</sub> effettivamente immagazzinati durante il primo ciclo di condizionamento (figura 4.1 a) sulla superficie catalitica scende a 4.653.64 x 10<sup>-4</sup> mol/g<sub>cat</sub>.

Dopo la prima fase di adsorbimento, la superficie del catalizzatore è stata rigenerata per riduzione in H<sub>2</sub>. Questa fase consiste nella riduzione dei nitrati adsorbiti mediante l'alimentazione a temperatura costante di 2000 ppm di idrogeno fino ad una completa rimozione delle specie superficiali accompagnata da formazione di azoto e

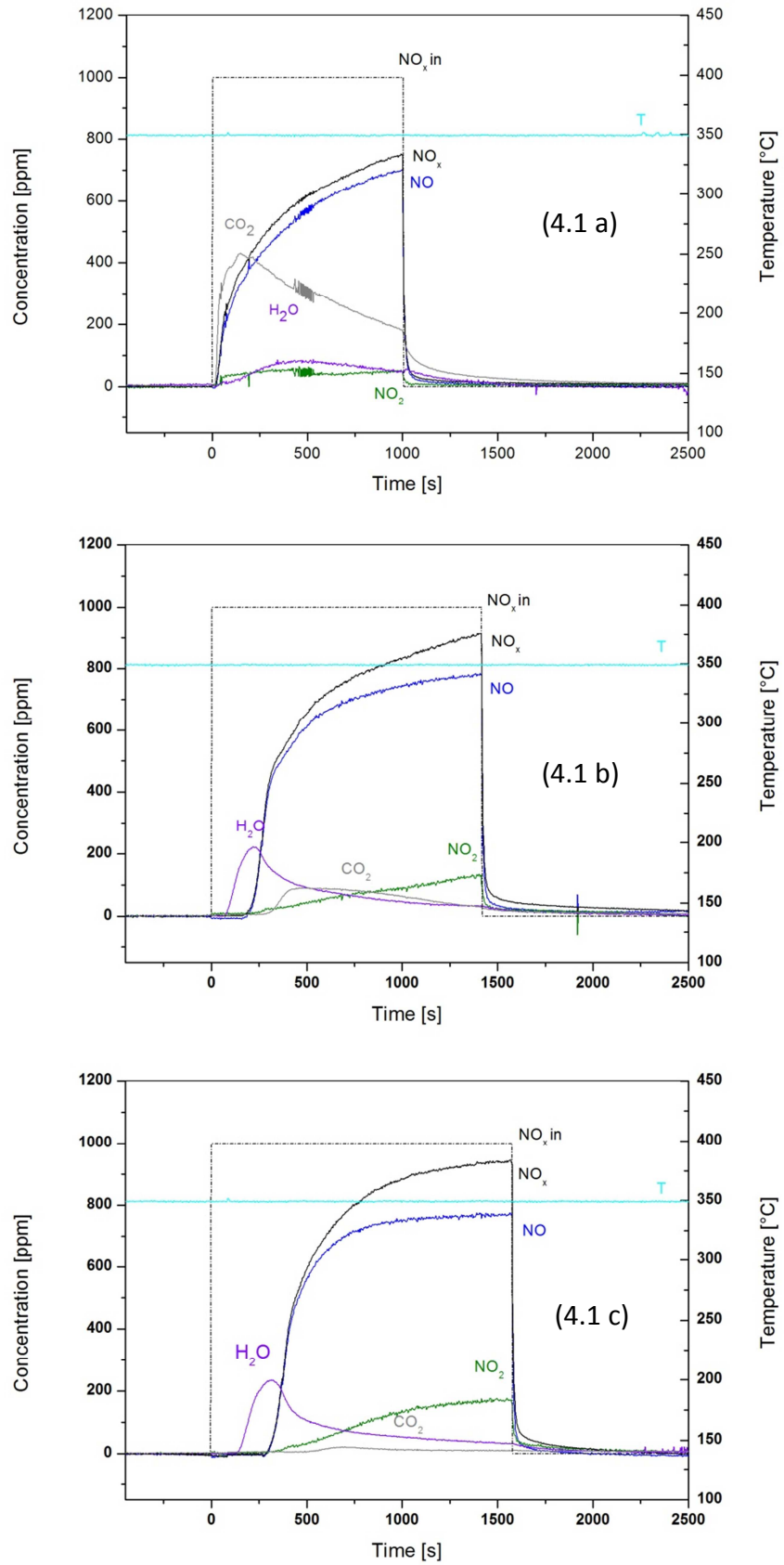


Figura 4.1: Sequenza degli adsorbimenti di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He nei tre cicli (a,b,c) di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

ammoniaca come prodotti di reazione. La fase di riduzione verrà descritta in dettaglio nel seguito.

Durante la seconda fase di adsorbimento (figura 4.1 b) i profili di concentrazione riscontrati presentano andamenti simili ma contrassegnati da alcune differenze, ad esempio il tempo di sfondamento degli  $\text{NO}_x$  aumenta passando da 15 s a circa 180 s, indicando un incremento della capacità di adsorbimento, la quantità di  $\text{NO}_x$  adsorbiti dopo il tailing cresce infatti a  $5.21 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ .

Si osserva inoltre l'evoluzione di una quantità maggiore di acqua rispetto al primo ciclo, che passa infatti da  $7.05 \times 10^{-5} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$  a  $1.33 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ , e una diminuzione della quantità di  $\text{CO}_2$  desorbita che scende da  $3.64 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$  a  $1.11 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$  e che si verifica dopo un tempo di ritardo maggiore (260 s). La quantità maggiore di acqua è dovuta al fatto che in seguito al primo ciclo di condizionamento (in particolare in seguito alla riduzione con idrogeno) il bario si trova in forma  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  che reagisce con l' $\text{NO}_2$  ottenuto attraverso l'ossidazione di  $\text{NO}$  catalizzata dal metallo nobile formando nitrati secondo la reazione (4.3) con conseguente rilascio di una quantità maggiore di acqua rispetto al primo ciclo. La diminuzione del quantitativo di  $\text{CO}_2$  sviluppata è legata al fatto che in seguito al primo ciclo di adsorbimento una gran parte dei carbonati presenti originariamente sulla superficie sono stati rimossi attraverso la reazione (4.2).

Anche durante la fase di adsorbimento del terzo ciclo di condizionamento si conferma la stessa tendenza, infatti dopo l'alimentazione di  $\text{NO}$  in seguito ad una seconda rigenerazione in  $\text{H}_2$ , il tempo di sfondamento degli  $\text{NO}_x$  e la quantità adsorbita aumentano ulteriormente (rispettivamente 290 s e  $5.29 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ ), la quantità di  $\text{H}_2\text{O}$  in uscita aumenta ulteriormente ( $1.43 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ ), mentre la quantità di  $\text{CO}_2$  desorbita diventa trascurabile ( $1.97 \times 10^{-5} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ ) ad indicare il pressochè completo condizionamento del catalizzatore.

## Capitolo IV

I dati ottenuti durante la fase di adsorbimento, relativi ai tre cicli di condizionamento, vengono riportati nelle tabelle seguenti (tabella 4.1 e 4.2).

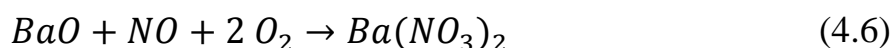
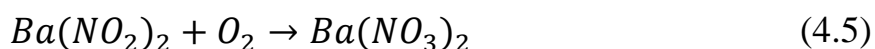
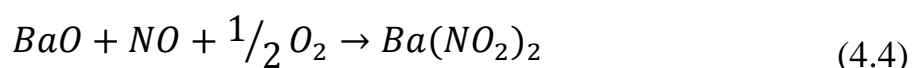
Ciclo	t NO <sub>x</sub> [s]	t H <sub>2</sub> O [s]	t CO <sub>2</sub> [s]
1	15	22	15
2	180	60	260
3	290	105	-

Tabella 4.1: Tempi di sfondamento di NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> relativi ai tre cicli di condizionamento sul catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ciclo	NO <sub>x</sub> ads [mol/g <sub>cat</sub> ]	H <sub>2</sub> O out [mol/g <sub>cat</sub> ]	CO <sub>2</sub> out [mol/g <sub>cat</sub> ]
1	4.65 x 10 <sup>-4</sup>	7.05 x 10 <sup>-5</sup>	3.64 x 10 <sup>-4</sup>
2	5.21 x 10 <sup>-4</sup>	1.33 x 10 <sup>-4</sup>	1.11 x 10 <sup>-4</sup>
3	5.29 x 10 <sup>-4</sup>	1.43 x 10 <sup>-4</sup>	1.97 x 10 <sup>-5</sup>

Tabella 4.2: Quantità di NO<sub>x</sub> adsorbiti, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> rilasciati durante i tre cicli di condizionamento sul catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

I risultati ottenuti sono in linea con quanto proposto in precedenti studi [Lietti et al. Journal of Catalysis, 2001] secondo i quali gli ossidi di azoto vengono accumulati su siti di adsorbimento di natura diversa presenti sulla superficie catalitica, quali BaO, BaCO<sub>3</sub> e Ba(OH)<sub>2</sub> attraverso le seguenti reazioni (4.4, 4.5 e 4.6) secondo quanto descritto dal meccanismo via nitriti (per i dettagli si rimanda al capitolo 2):



Alla luce dei tempi di ritardo di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O riportati in tabella 4.1, si può concludere che l'adsorbimento degli NO<sub>x</sub> avviene prima sui siti di BaO attraverso il meccanismo via nitriti secondo le reazioni 4.4, 4.5, 4.6 in quanto NO<sub>x</sub> presenta il tempo di ritardo minore, successivamente l'adsorbimento ha luogo sui siti di Ba(OH)<sub>2</sub> con il

contemporaneo rilascio di acqua secondo la reazione 4.3, e infine sui siti di  $\text{BaCO}_3$  con il rilascio di  $\text{CO}_2$  secondo la reazione 4.2.

Ad ulteriore conferma di quanto detto, si nota che nel primo ciclo di condizionamento si osserva una quantità relativamente elevata di  $\text{CO}_2$  che diminuisce nei cicli successivi, mentre l'acqua presenta un andamento opposto. Ciò è dovuto al fatto che il catalizzatore fresco presenta quantità elevate di carbonati superficiali (come confermato da dati FT-IR) che vengono progressivamente sostituiti da siti  $\text{Ba(OH)}_2$  e  $\text{BaO}$  durante i cicli di condizionamento attraverso la riduzione con  $\text{H}_2$  dei nitrati adsorbiti.

Il catalizzatore è da ritenersi condizionato quando presenta risultati riproducibili tra due cicli consecutivi, ovvero quando tutti i siti  $\text{BaCO}_3$  sono stati eliminati in favore di  $\text{BaO}$  e  $\text{Ba(OH)}_2$ , questo richiede tipicamente 3 o 4 cicli di condizionamento.

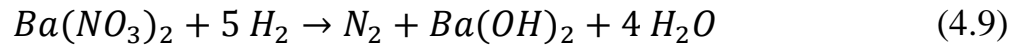
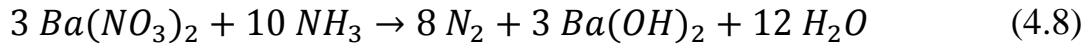
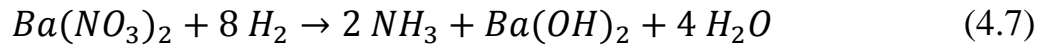
### IV.1.2 La fase di riduzione

Dopo ciascuna delle fasi di adsorbimento appena descritte la superficie del catalizzatore è stata rigenerata, come detto in precedenza, tramite riduzione in  $\text{H}_2$  (2000 ppm in He @  $350^\circ\text{C}$ ), i risultati ottenuti vengono descritti nel seguito (figure 4.2 a,b,c).

In seguito al pulso di riducente, effettuato al tempo  $t=0$  s, se ne osserva il consumo totale fino al tempo  $t=330$  s in corrispondenza del quale la concentrazione di  $\text{H}_2$  cresce fino ad un valore stazionario prossimo alla concentrazione di alimentazione (2000 ppm). Si registra inoltre la produzione immediata di azoto, la cui concentrazione si mantiene stabile ad un valore prossimo ai 400 ppm fino allo sfondamento dell'idrogeno, in corrispondenza del quale si ha la formazione di  $\text{NH}_3$  mentre la concentrazione di  $\text{N}_2$  scende lentamente fino a valori trascurabili.

Le concentrazioni osservate sono in linea con la stechiometria della reazione complessiva di riduzione delle specie nitrato (reazione 4.9) riportata nel seguito insieme alle reazioni consecutive di formazione di  $\text{NH}_3$  per la reazione dell'idrogeno

seguita dalla reazione di quest'ultima con i nitrati a dare N<sub>2</sub> (reazioni 4.7 e 4.8, per i dettagli consultare il capitolo 2):



Le reazioni di riduzione degli NO<sub>x</sub> adsorbiti comportano il rilascio di H<sub>2</sub>O che desorbe mostrando un tempo di ritardo di circa 15 s, dovuto all'adsorbimento sui siti di Ba per formare Ba(OH)<sub>2</sub>.

A causa del comportamento di tipo “Plug Flow” del reattore, e della reattività molto maggiore dell'H<sub>2</sub> nei confronti dei nitrati adsorbiti rispetto all'ammoniaca, si ha la formazione di un fronte di idrogeno che si muove lungo la superficie del catalizzatore con conseguente NH<sub>3</sub> slip quando questo raggiunge la fine del letto catalitico (per i dettagli si rimanda al capitolo 2).

Nei cicli successivi, le fasi di riduzione presentano caratteristiche confrontabili con quanto appena descritto, si osserva soltanto un leggero aumento del tempo di breakthrough dell'H<sub>2</sub>O (15, 25, 30 s) e un aumento della quantità di ammoniaca prodotta tra il primo ed il secondo ciclo, a discapito della selettività ad N<sub>2</sub> (definita attraverso la reazione 3.15). Si riportano di seguito i dati relativi all'efficienza di riduzione (definita dalla reazione 3.14) e alla selettività ad N<sub>2</sub>:

Ciclo	N <sub>ads</sub> /N <sub>prod</sub>	Sel <sub>N<sub>2</sub></sub>
<b>1</b>	1.06	0.90
<b>2</b>	0.99	0.81
<b>3</b>	1.10	0.81

Tabella 4.3: Efficienza di riduzione e selettività ad azoto durante le riduzioni nei tre cicli di condizionamento

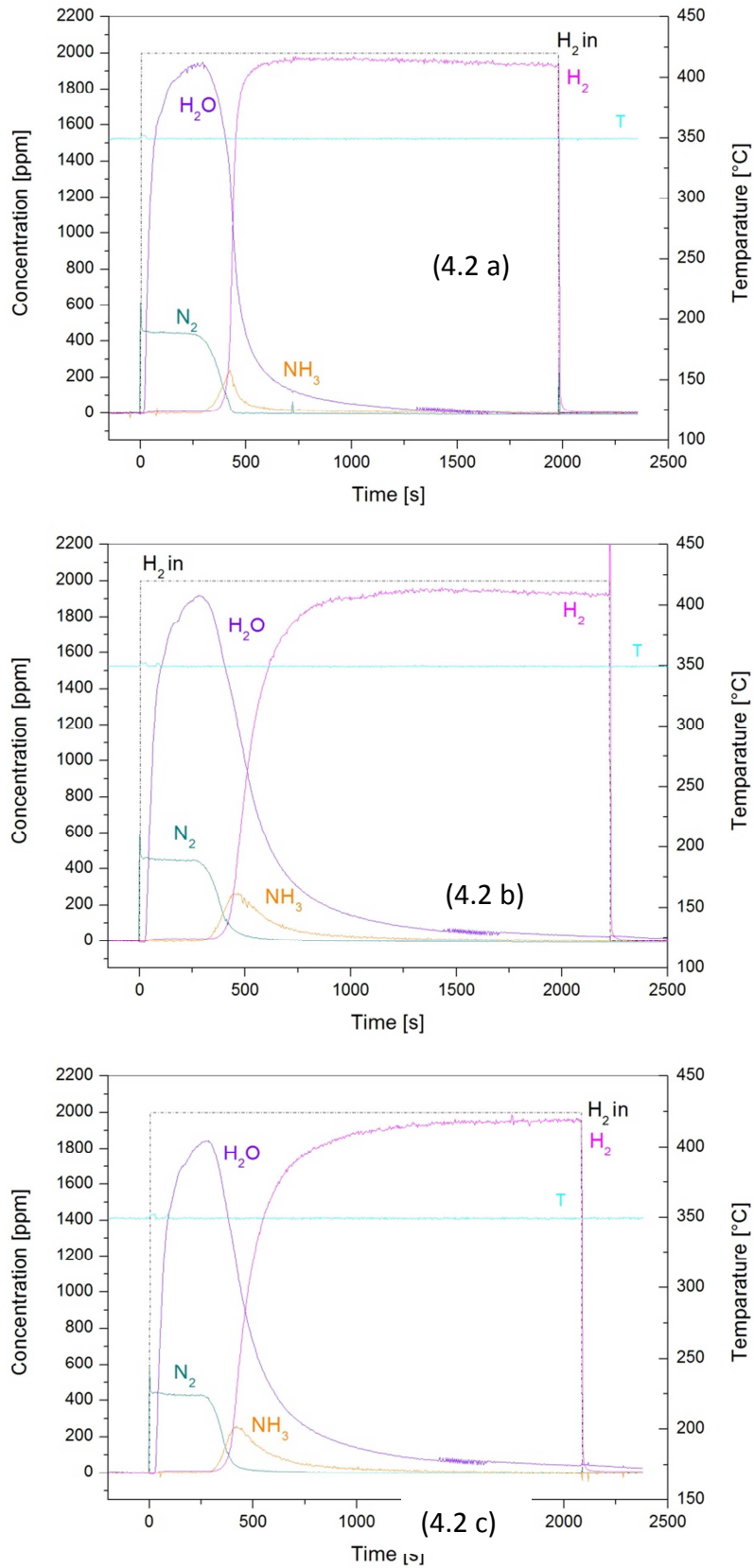


Figura 4.2: Sequenza delle riduzioni con H<sub>2</sub> (2000 ppm) in He nei tre cicli (a,b,c) di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Pt-Ba.



### IV.2 Studio della stabilità termica delle specie adsorbite

Di seguito vengono riportate ed analizzate le prove di desorbimento termico (TPD-Temperature Programmed Desorption) delle specie adsorbite a 150°C (nitriti) e a 350°C (nitrati) effettuate per studiarne la stabilità termica.

#### IV.2.1 Stabilità termica dei nitrati

La figura 4.3 mostra gli andamenti delle concentrazioni di NO, NO<sub>2</sub> ed NO<sub>x</sub> durante la fase di accumulo a 350°C.

In seguito all'apertura del pulso in fase lean (t=0 s), si osserva un consumo completo di NO fino al tempo di breakthrough a t=250 s, a questo punto la concentrazione di NO cresce fino ad un valore circa costante di 670 ppm. A t=300 s si osserva anche lo sfondamento di NO<sub>2</sub>, dovuto all'ossidazione di NO sul Pt, che si porta ad una concentrazione a stazionario di circa 330 ppm, mentre gli NO<sub>x</sub> (somma di NO ed NO<sub>2</sub>) raggiungono la concentrazione di alimentazione di NO (1000 ppm).

A stazionario la quantità di NO<sub>x</sub> adsorbiti è di  $5.63 \times 10^{-4}$  mol/g<sub>cat</sub>.

Raggiunto il livello stazionario (t = 1500 s) l'alimentazione di NO al reattore viene interrotta, si osserva quindi un lento scodamento degli NO<sub>x</sub>, dovuto al desorbimento di specie debolmente adsorbite, fino all'inizio della discesa di temperatura, quando la concentrazione di NO<sub>x</sub> scende velocemente a 0.

La quantità di NO<sub>x</sub> rimasti sulla superficie catalitica dopo lo scodamento è di  $5.00 \times 10^{-4}$  mol/g<sub>cat</sub> e, in base alle evidenze ottenute attraverso analisi IR su sistemi Pt-Ba/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (per i dettagli si rimanda al capitolo 2), alla temperatura di adsorbimento di 350°C questi sono adsorbiti prevalentemente sotto forma di nitrati.

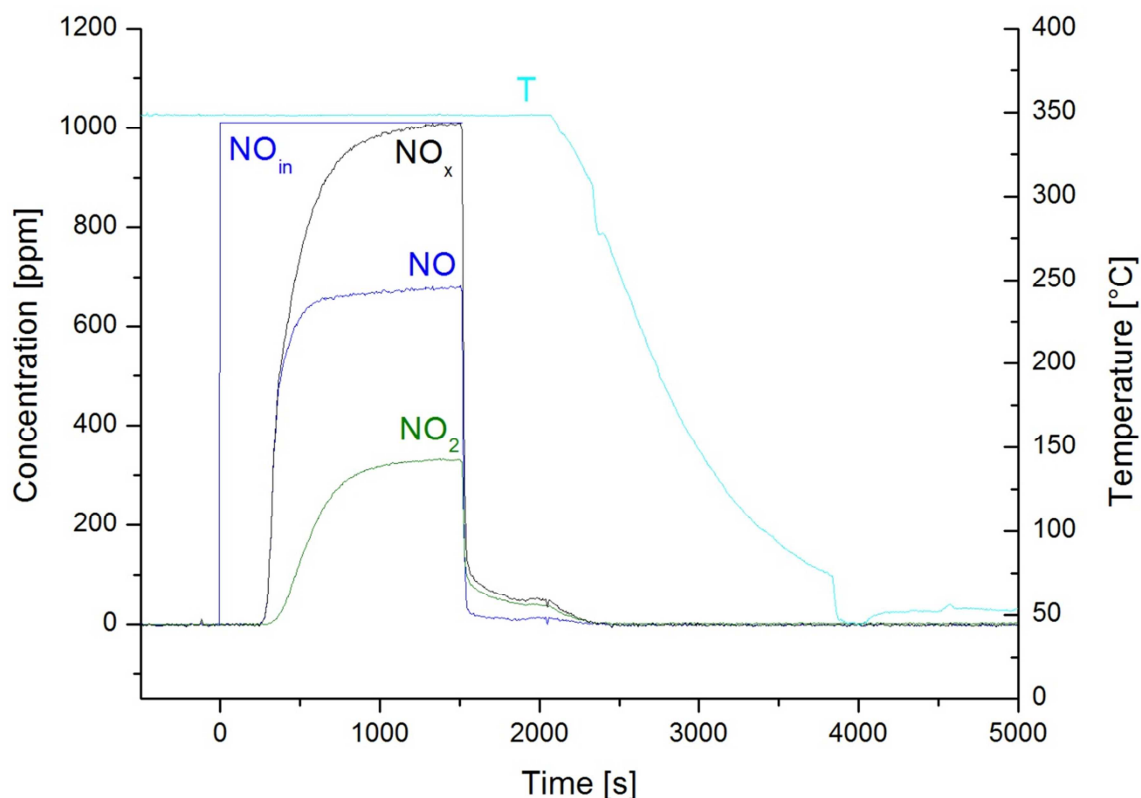
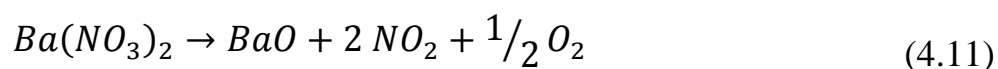
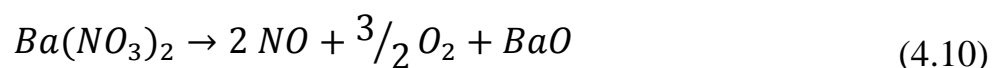


Figura 4.3: Adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C su catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Il sistema viene poi raffreddato fino a 40°C in ambiente inerte. Quando i segnali sono stabili, si inizia la rampa di temperatura fino a 500°C. Fino a circa 320°C (figura 4.4) non si osserva nessuna evoluzione di prodotti, mentre a partire da tale temperatura si evidenzia una produzione di NO<sub>2</sub> seguita poco dopo (330°C) dallo sviluppo di NO e O<sub>2</sub> che mostrano un picco ad una temperatura di circa 480°C per poi decrescere prima lentamente, e poi rapidamente a 0 ppm appena inizia il raffreddamento.

La decomposizione termica dei nitrati può avvenire attraverso le reazioni complessive 4.10 e 4.11):



I dati ottenuti attraverso la TPD dei nitrati indicano che sul Pt entrambe le reazioni hanno luogo, la reazione 4.10 è responsabile dell'evoluzione di NO accompagnata da ossigeno, mentre la reazione 4.11 causa il rilascio in fase gas di NO<sub>2</sub>. Il fatto che il rilascio di NO<sub>2</sub> non sia accompagnato dall'evoluzione di O<sub>2</sub> è dovuto al fatto che questo, prodotto in quantità ridotte, può andare ad ossidare i siti di Pt a dare specie PtO<sub>x</sub> che vengono successivamente decomposte a temperature più elevate.

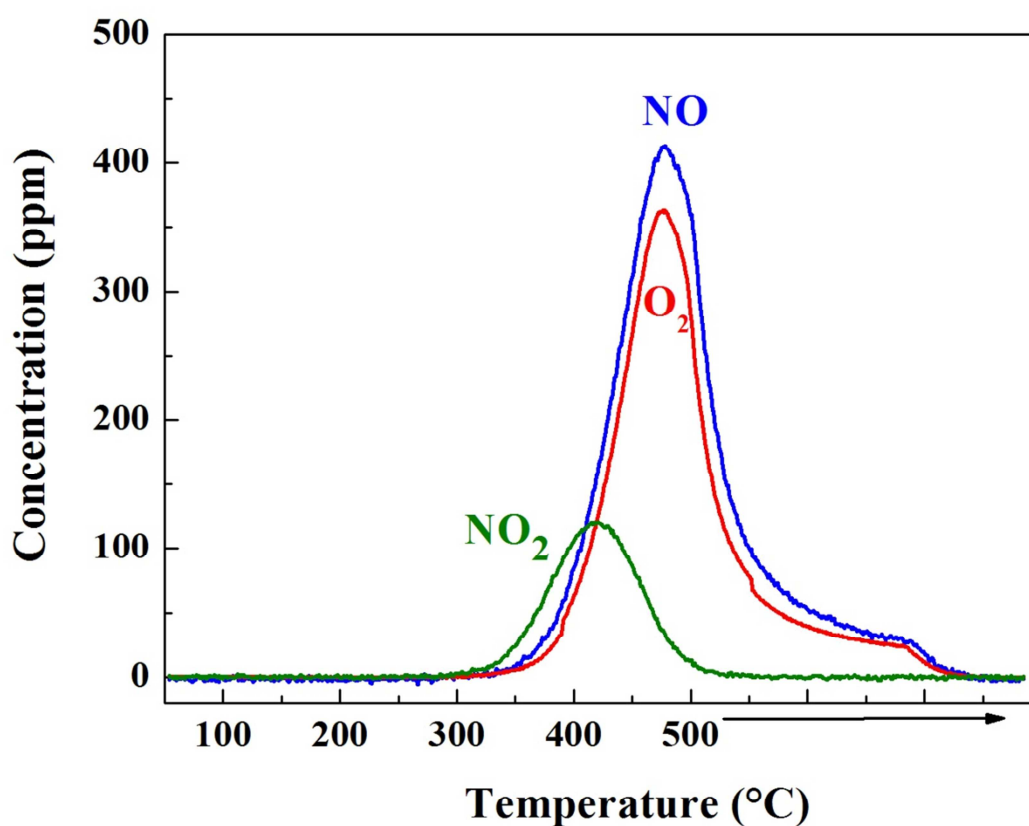


Figura 4.4: TPD dei nitrati da 50°C a 500°C @ 10°C/min in He su catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Secondo la stechiometria delle reazioni di decomposizione dei nitrati (reazioni 4.10 e 4.11) il rapporto N/O teorico è di 0.4. Il rapporto N/O sperimentale, calcolato secondo la relazione 3.16 definita nel capitolo 3, assume il valore di 0.415, in ottimo accordo con il valore teorico.

## IV.2.2 Stabilità termica dei nitriti

Lo studio della stabilità termica dei nitriti viene effettuato tramite TPD delle specie adsorbite sulla superficie del catalizzatore durante la fase lean effettuata a 150°C e riportata in figura 4.5.

In seguito all'apertura del pulso di NO (al tempo  $t=0$ ) inizialmente si osserva il completo adsorbimento degli ossidi di azoto, la cui concentrazione all'uscita del reattore inizia a crescere dopo un tempo di sfondamento di 48 s e si porta lentamente ad un valore stazionario corrispondente alla concentrazione di ingresso (1000 ppm) ad indicare la saturazione della superficie del catalizzatore. Si registra inoltre una trascurabile quantità di  $\text{NO}_2$  (circa 10 ppm a stazionario) dovuta alla debole capacità del Pt, a questa temperatura, di ossidare NO ad  $\text{NO}_2$ .

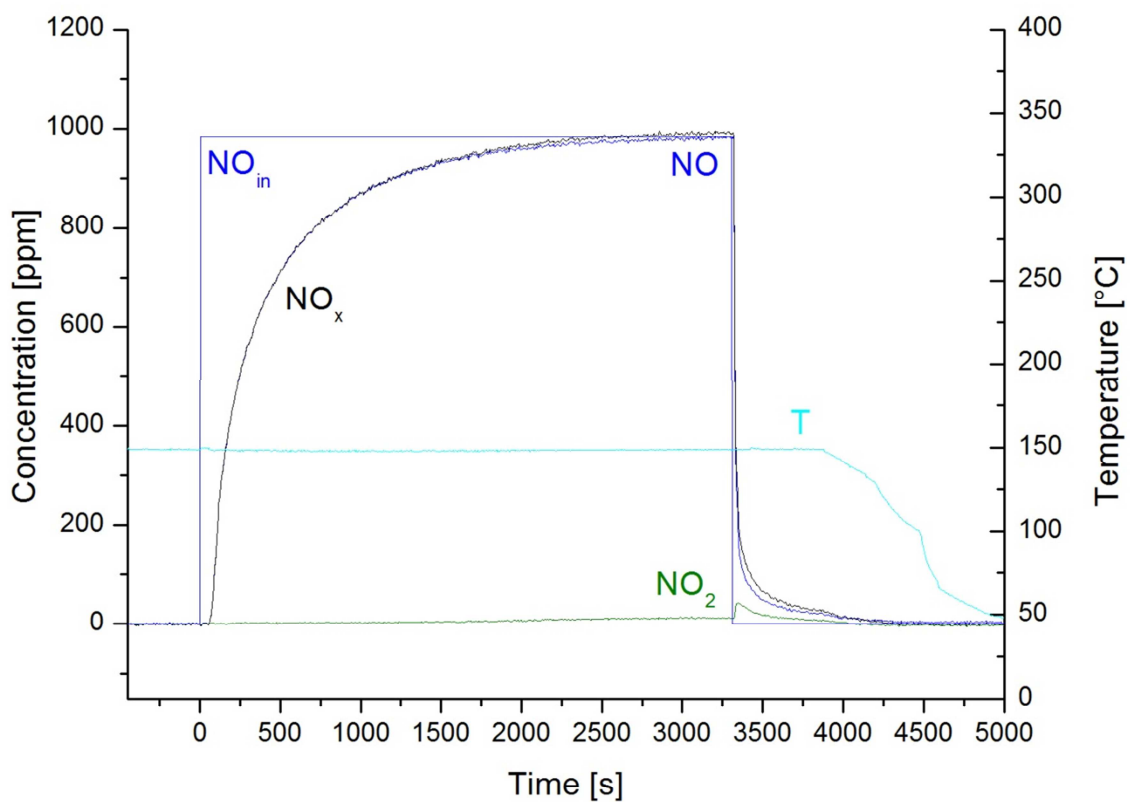


Figura 4.5: Adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 150°C su catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A stazionario, la quantità di  $\text{NO}_x$  adsorbiti sul catalizzatore è di  $5.53 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ .

Dopo circa 3300 s, in seguito alla chiusura del pulso di  $\text{NO}$ , si osserva un leggero rilascio di  $\text{NO}_2$  e lo scodamento degli ossidi di azoto dovuto al desorbimento dei nitriti debolmente adsorbiti. La quantità finale di  $\text{NO}_x$  rimasti sul catalizzatore è di  $4.94 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ .

Durante la successiva TPD (riportata in figura 4.6), a partire da circa  $130^\circ\text{C}$  si registra un desorbimento di  $\text{NO}$  con andamento a massimo inizialmente accompagnato dal desorbimento di minori quantità di  $\text{NO}_2$ . A temperatura più elevata ( $400^\circ\text{C}$ ) si osserva l'evoluzione di un secondo picco di  $\text{NO}$  (questa volta accompagnato dal rilascio di  $\text{O}_2$ ) che raggiunge il massimo di concentrazione in corrispondenza della fine della rampa di temperatura ( $500^\circ\text{C}$ ) per poi decrescere molto lentamente finché la temperatura viene mantenuta stabile e molto velocemente quando la temperatura viene diminuita.

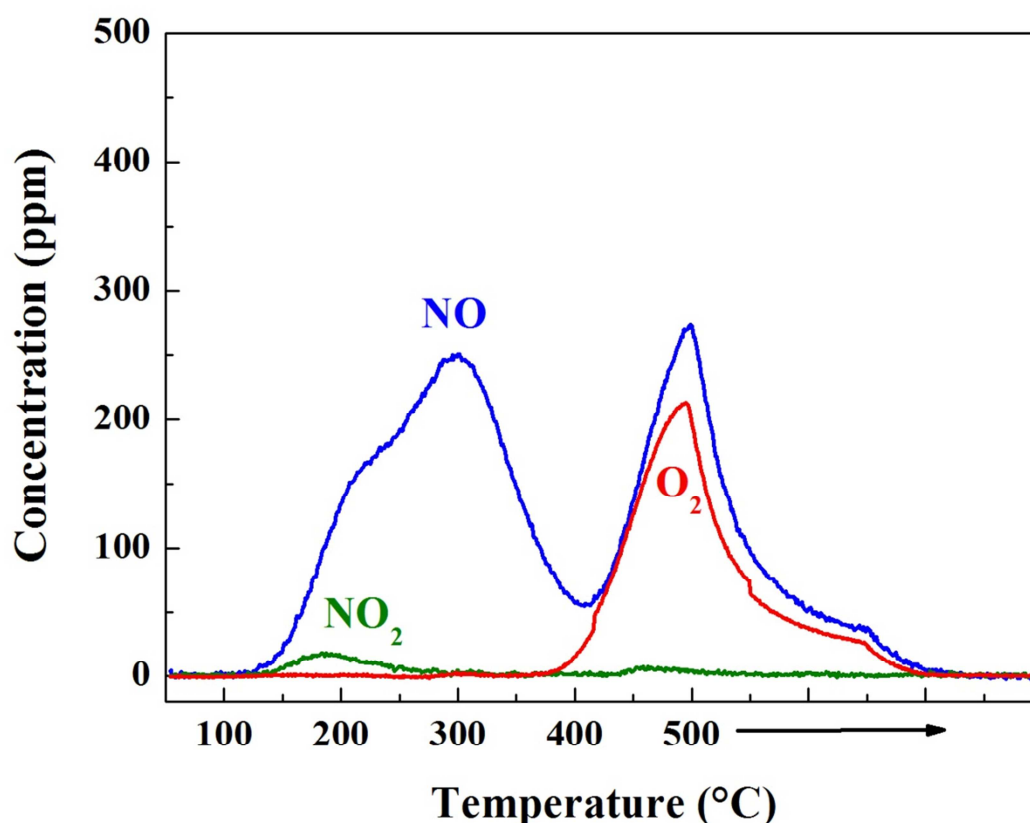
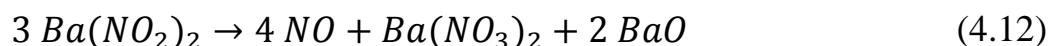
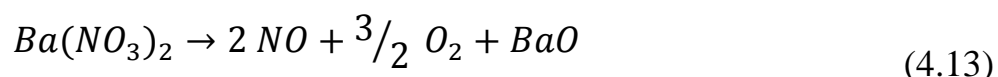


Figura 4.6: TPD dei nitriti in He da  $50^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$  @ $10^\circ\text{C}/\text{min}$  su catalizzatore Pt-Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Un possibile meccanismo in grado di spiegare l'evoluzione dei prodotti viene illustrato di seguito. All'aumentare della temperatura si ha l'iniziale decomposizione termica delle specie nitrito (meno stabili) che vengono trasformate in nitrati secondo la reazione 4.12:

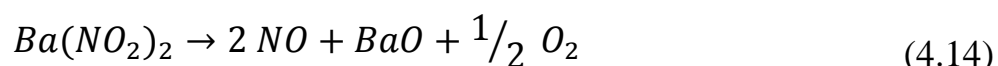


seguita dalla decomposizione termica dei nitrati (più stabili) a temperatura più elevata secondo la reazione 4.13:



la quale è caratterizzata dal rilascio di ossigeno in fase gassosa.

La reazione complessiva è:



Il cui rapporto N/O teorico derivante dalla stechiometria della reazione è 0.66

Il rapporto N/O sperimentale riferito ad entrambi i picchi di NO, calcolato in base alla definizione fornita nel capitolo 3 (3.16), assume il valore di 0.604, in ottimo accordo con il valore teorico.

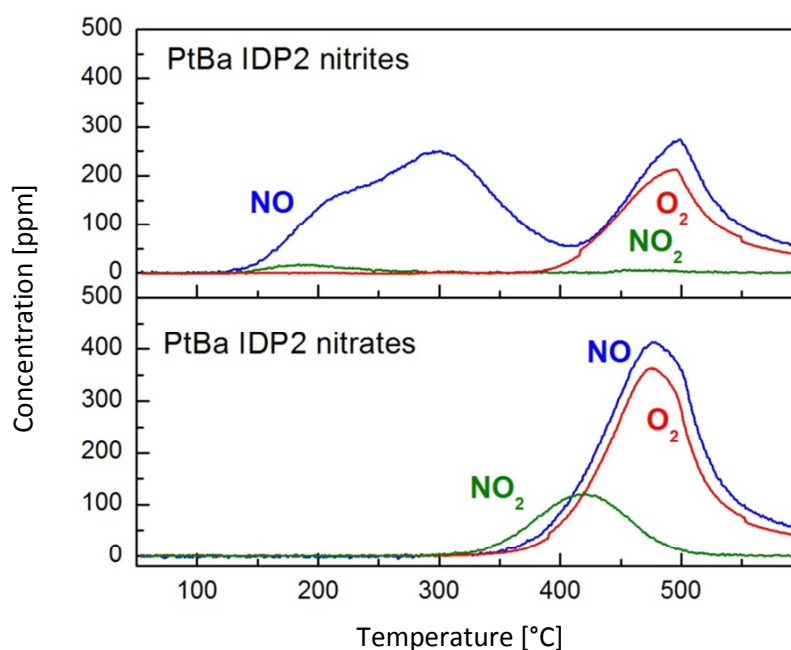


Figura 4.7: Confronto tra TPD dei nitriti (a) e dei nitrati (b) in He da 50°C a 500°C sul catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dal confronto tra la TPD dei nitrati e la decomposizione termica dei nitriti (figura 4.7) si osserva che questi ultimi sono meno stabili rispetto ai primi, in quanto la temperatura di soglia alla quale si osserva l'evoluzione dei prodotti derivanti dalla decomposizione termica, assume il valore di 130°C per i nitriti, contro i 320°C nel caso dei nitrati, entrambe prossime alla rispettiva temperatura di adsorbimento. Nel caso dei nitriti inoltre, si osserva un meccanismo di decomposizione in due stadi, dei quali il primo avviene mediante una reazione di disproporzione che implica l'ossidazione delle specie adsorbite con formazione di nitrati, e la contemporanea evoluzione di NO rilasciato in fase gas.

### **IV.3 Studio della reattività delle specie adsorbite in presenza di un riducente**

In questo paragrafo vengono riportate e descritte le prove di riduzione in programmata di temperatura (TPSR) condotte con il fine di studiare la reattività delle specie adsorbite nei confronti di H<sub>2</sub> e di NH<sub>3</sub> in ambiente inerte (He) ed in presenza di CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O.

#### **IV.3.1 Reattività dei nitrati**

La reattività dei nitrati in presenza di un riducente è stata studiata attraverso una rampa di temperatura in ambiente riducente effettuata in seguito ad adsorbimento di NO (1000 ppm) in O<sub>2</sub> (3%) effettuato ad una temperatura costante di 350°C (figura 4.8) durante il quale si osserva un tempo di sfondamento degli NO<sub>x</sub> di 230 s seguito, a t=280 s, dallo sfondamento di NO<sub>2</sub>. Alla fine della fase di adsorbimento, e al netto del desorbimento degli NO<sub>x</sub> adsorbiti fisicamente, la quantità di nitrati presenti sulla superficie catalitica è stata quantificata in  $4.79 \times 10^{-4}$  mol/g<sub>cat</sub>.

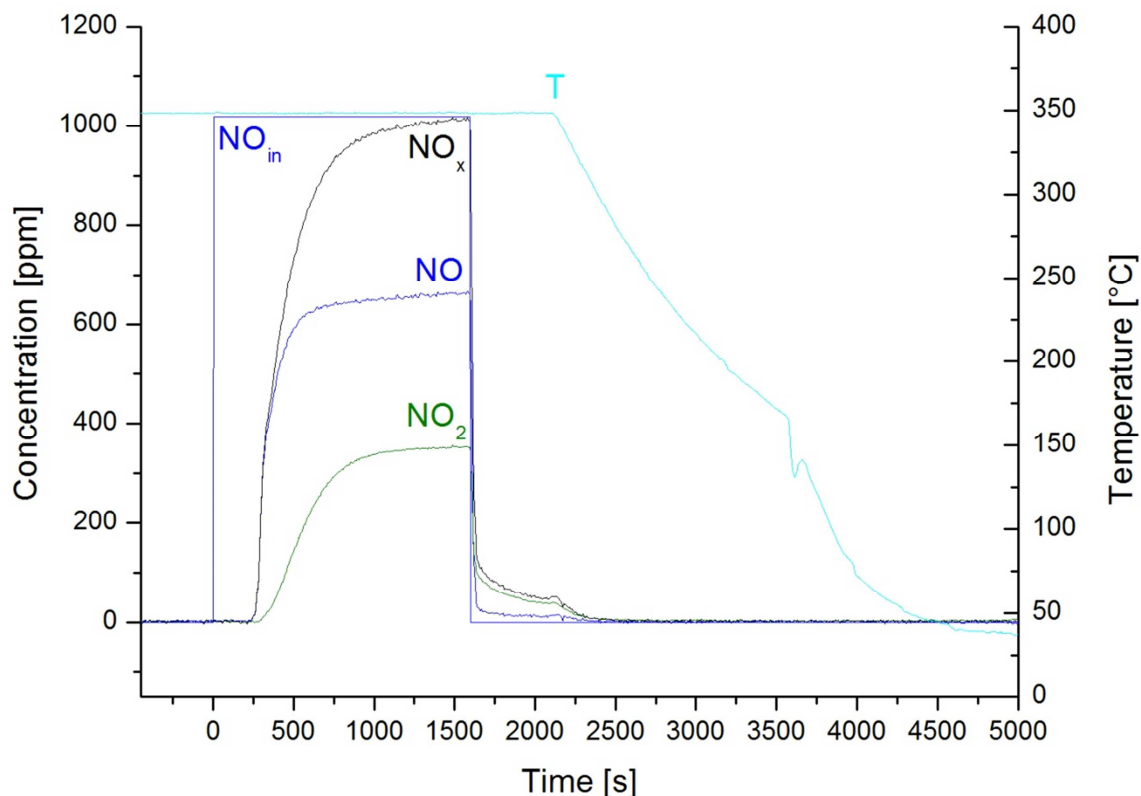


Figura 4.8: Adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @350°C su catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

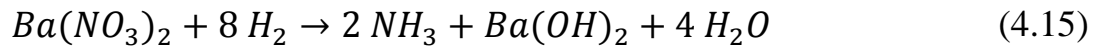
In figura 4.9 vengono riportati i dati ottenuti dalla TPSR effettuata successivamente all'adsorbimento dei nitrati.

Si riscontra un lento consumo di H<sub>2</sub> già a partire da circa 100°C non accompagnato da alcuna evoluzione di prodotti di reazione, mentre a partire da circa 150°C la concentrazione di H<sub>2</sub> diminuisce molto velocemente arrivando ad un consumo completo da 175°C a 225°C, dove torna a salire fino ad un secondo leggero consumo tra 290°C e 335°C. A partire da 160°C si osserva la produzione di ammoniaca la cui concentrazione cresce molto rapidamente fino a quando l'H<sub>2</sub> non viene completamente consumato, a questo punto si ha la formazione di N<sub>2</sub> e il consumo dell'ammoniaca prodotta fino a quando, a 225°C, la concentrazione di H<sub>2</sub> non riprende a salire. A questa temperatura, la concentrazione di N<sub>2</sub> diminuisce fino a zero mentre quella di NH<sub>2</sub> torna ad aumentare. Infine, a temperatura maggiore



(330°C) in corrispondenza del secondo picco di H<sub>2</sub>, si osserva nuovamente produzione di sola NH<sub>3</sub>.

Il consumo di H<sub>2</sub> misurato per la riduzione degli NO<sub>x</sub> adsorbiti a dare NH<sub>3</sub> ed N<sub>2</sub> è di 1.90 x10<sup>-3</sup> mol/g<sub>cat</sub> ed è in linea con quello teorico di 2.00 x10<sup>-3</sup> mol/g<sub>cat</sub> calcolato a partire dalle reazioni:



Tenendo conto della selettività ad N<sub>2</sub> ed NH<sub>3</sub> questi risultati mettono bene in evidenza il meccanismo a due stadi attraverso il quale ha luogo la reazione, dove l'NH<sub>3</sub> è il prodotto intermedio della riduzione dei nitrati/nitriti, e il ruolo inibitore dell'idrogeno sull'ammoniaca nei confronti della riduzione della specie adsorbite. L'ammoniaca, infatti, reagisce formando N<sub>2</sub> soltanto quando la concentrazione di H<sub>2</sub> è nulla o trascurabile.

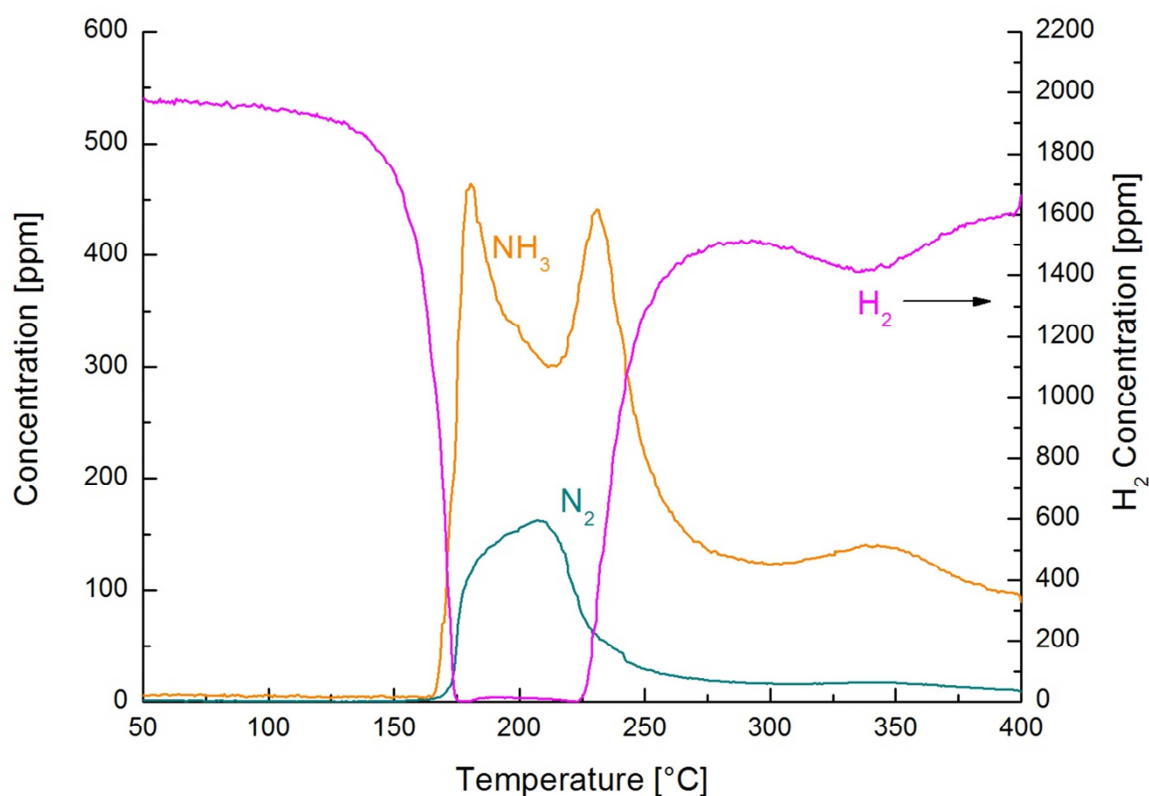


Figura 4.9: TPSR dei nitrati in H<sub>2</sub> (2000 ppm) da 50°C a 400°C @10°C/min su catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Siccome alle basse temperature si osserva il consumo del riducente non accompagnato dall'evoluzione di prodotti di reazione, si desume che la reazione avvenga previa riduzione del metallo nobile. Inoltre, visto che si registra l'evoluzione di prodotti di reazione a temperature inferiori a quelle di adsorbimento (circa 100°C), si ha l'evidenza che le specie NO<sub>x</sub> accumulate vengono ridotte tramite un processo catalizzato dal Pt e non per reazione in fase gas dovuta al desorbimento termico.

### IV.3.2 Reattività dei nitriti

Anche la reattività dei nitriti nei confronti di un riducente presente in fase gassosa è stata studiata attraverso una prova TPSR successiva ad un adsorbimento di NO (1000 ppm) e O<sub>2</sub> (3%) in He a 150°C in seguito alla quale la quantità di nitriti presenti sulla superficie del catalizzatore è stata calcolata in  $4.10 \times 10^{-4}$  mol/g<sub>cat</sub>. I risultati ottenuti durante la prova vengono riportati in figura (4.10).

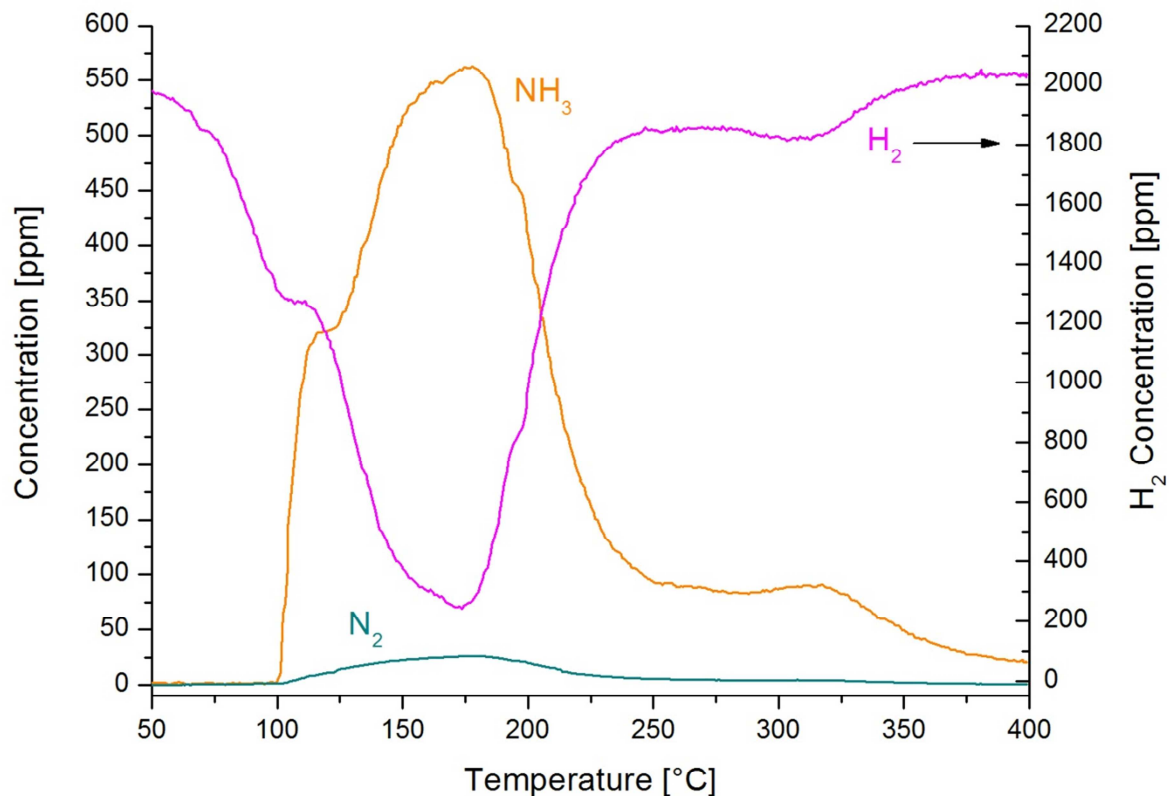
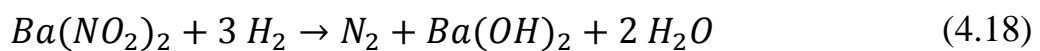
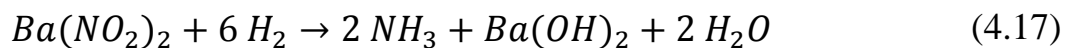


Figura 4.10: TPSR dei nitriti in  $H_2$  (2000 ppm) da  $50^\circ\text{C}$  a  $400^\circ\text{C}$  @  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  su catalizzatore  $\text{Pt-Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Si riscontra un consumo di  $H_2$  già a partire da temperature dell'ordine di  $50^\circ\text{C}$ , la concentrazione di  $H_2$  raggiunge un minimo di 250 ppm a  $170^\circ\text{C}$  per poi risalire lentamente fino al valore di alimentazione.

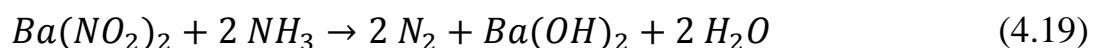
In corrispondenza del picco di consumo di  $H_2$  si registra il punto di maggiore concentrazione di  $NH_3$  (560 ppm) accompagnata da una quantità molto inferiore di  $N_2$  (26 ppm) secondo le reazioni (4.17) e (4.18):



come confermato dal confronto tra l' $H_2$  consumato, quantificato in  $1.48 \times 10^{-3} \text{ mol}/g_{\text{cat}}$ , e quello teorico, calcolato attraverso la stechiometria delle reazioni (4.17) e (4.18), di  $1.50 \times 10^{-3} \text{ mol}/g_{\text{cat}}$ .

Anche in questo caso, come già osservato nel caso della TPSR in idrogeno dei nitrati, la reazione tra nitriti adsorbiti e l'idrogeno avviene previa riduzione del metallo nobile in quanto si osserva un consumo di riducente non accompagnato da alcuna evoluzione di prodotti di reazione, e anche in questo caso si ha l'evidenza che le specie  $\text{NO}_x$  accumulate vengono ridotte tramite un processo catalizzato dal Pt e non per reazione in fase gas dovuta al desorbimento termico, infatti l'evoluzione dei prodotti si osserva a temperature inferiori a quella di adsorbimento.

Lo sviluppo di piccole quantità di azoto anche in presenza di idrogeno può essere imputata alla maggiore reattività dei nitriti rispetto ai nitrati (nel cui caso si osserva l'evoluzione di  $\text{N}_2$  solo in corrispondenza di un consumo completo di  $\text{H}_2$ ), tale reattività consente all'ammoniaca di competere con l'idrogeno, seppure in piccola parte, nella riduzione delle specie adsorbite secondo la reazione (4.19):



### IV.3.3 Effetto della presenza di $\text{CO}_2$ (1000 ppm) + $\text{H}_2\text{O}$ (1% v/v)

Per studiare l'effetto che la presenza di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  ha sulla reattività degli  $\text{NO}_x$  in fase di riduzione sono state effettuate le stesse prove, ma questa volta in presenza di  $\text{CO}_2$  (1000 ppm) e  $\text{H}_2\text{O}$  (1% v/v). E' stato quindi effettuato l'adsorbimento di NO (1000 ppm) e  $\text{O}_2$  (3% v/v) in presenza di  $\text{CO}_2$  (1000 ppm) e  $\text{H}_2\text{O}$  (1% v/v) a  $350^\circ\text{C}$  (nel caso dei nitrati) e a  $150^\circ\text{C}$  (nel caso dei nitriti), seguito da una rampa di temperatura in ambiente riducente ancora in presenza di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

In fase di adsorbimento a  $350^\circ\text{C}$  (figura 4.11) si osserva un tempo di breakthrough degli  $\text{NO}_x$  di 40 s e di 100 s per  $\text{NO}_2$ , a stazionario la concentrazione di NO in fase gas raggiunge il valore di 760 ppm mentre l' $\text{NO}_2$  raggiunge i 222 ppm.

Per quanto riguarda la quantità di  $\text{NO}_x$  adsorbiti, questi vengono quantificati in  $5.76 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$  a stazionario, e  $4.85 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$  dopo il desorbimento degli  $\text{NO}_x$  debolmente adsorbiti durante lo scodamento.

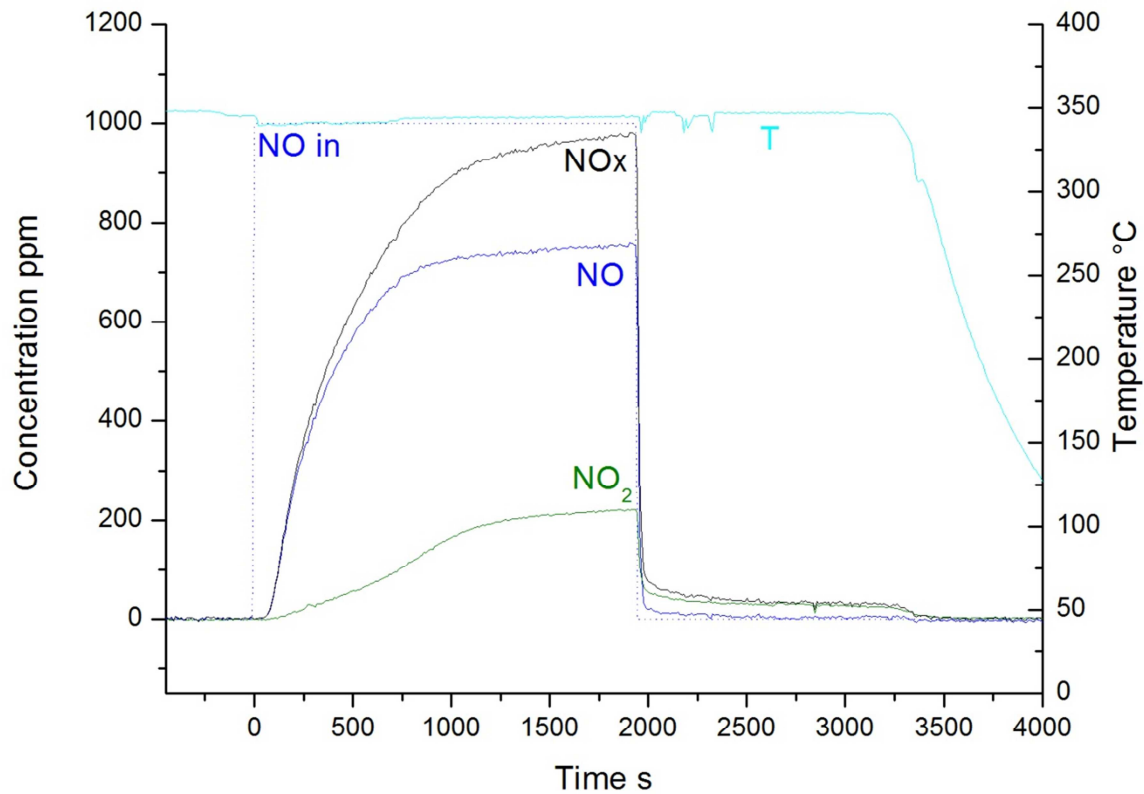


Figura 4.11: Adsorbimento di NO (1000 ppm) +  $\text{O}_2$  (3%) in  $\text{CO}_2$  (1000 ppm) e  $\text{H}_2\text{O}$  (1%) @ 350°C su catalizzatore Pt-Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Nel caso di adsorbimento effettuato a 150°C, riportato in figura 4.12, si osserva di breakthrough degli  $\text{NO}_x$  praticamente immediatamente dopo l'apertura del pulso di NO, mentre a questa temperatura non si osserva l'ossidazione di NO ad opera del Pt a dare  $\text{NO}_2$ , la cui concentrazione resta trascurabile (15 ppm) durante tutta la durata dell'adsorbimento. A saturazione del catalizzatore, la concentrazione di NO raggiunge i 980 ppm mentre quella degli  $\text{NO}_x$  è molto prossima (995 ppm) alla concentrazione di NO in alimentazione.

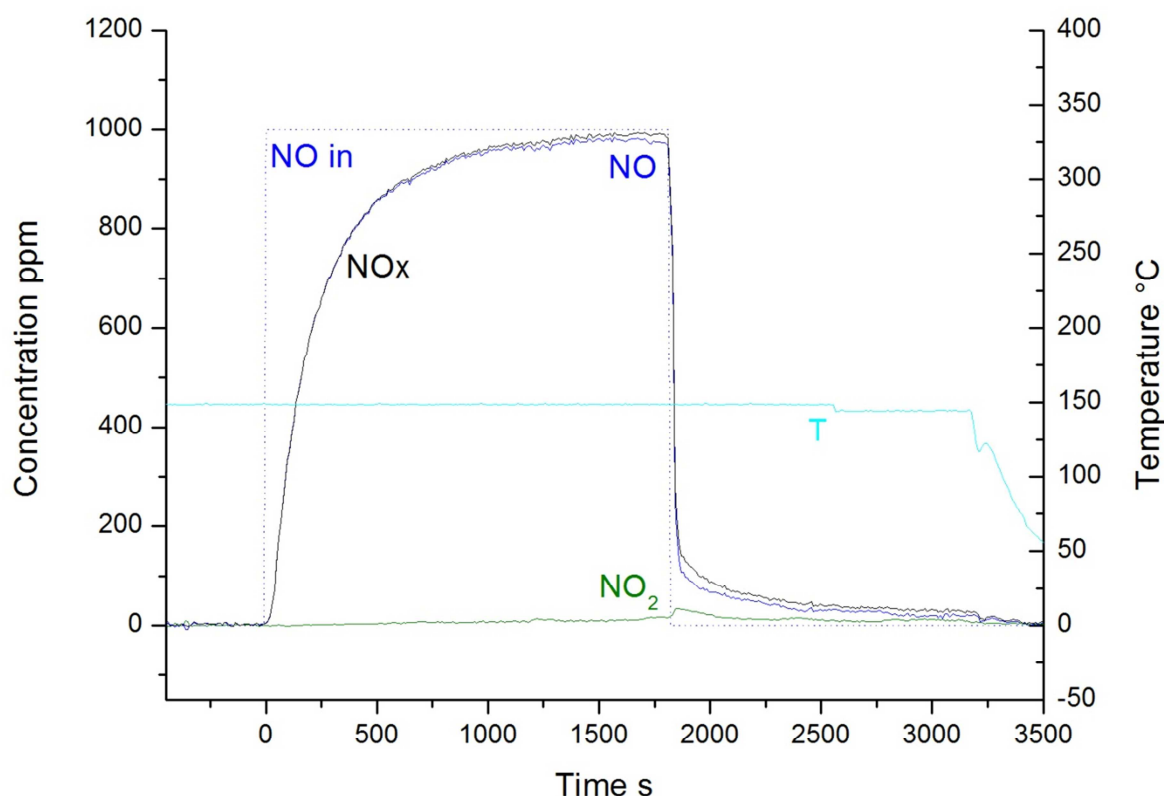


Figure 4.12: Adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in CO<sub>2</sub> (1000 ppm) e H<sub>2</sub>O (1%) @ 150°C su catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Per quanto riguarda la quantità di NO<sub>x</sub> adsorbiti si quantificano  $3.38 \times 10^{-4}$  mol/g<sub>cat</sub> a stazionario, e  $2.16 \times 10^{-4}$  mol/g<sub>cat</sub> dopo il desorbimento degli NO<sub>x</sub> debolmente adsorbiti durante lo scodamento successivo all'interruzione dell'alimentazione di NO.

I risultati ottenuti vengono riportati nella tabella seguente (4.4) insieme a quelli ottenuti in assenza di CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O per rendere agevole il confronto:

	Adsorbimento in He		Adsorbimento in CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O	
	NO <sub>x</sub> adsorbiti [mol/g <sub>cat</sub> ]	t <sub>bt</sub> [s]	NO <sub>x</sub> adsorbiti [mol/g <sub>cat</sub> ]	t <sub>bt</sub> [s]
<b>350°C</b>	$4.79 \cdot 10^{-4}$	230	$4.85 \cdot 10^{-4}$	39
<b>150°C</b>	$4.10 \cdot 10^{-4}$	58	$2.16 \cdot 10^{-4}$	10

Tabella 4.4: Quantità di NOx adsorbiti e tempi di sfondamento a 350°C e 150°C, in He ed in CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O

Questi risultati sono in linea con quanto descritto in studi precedenti [Lietti et al. Journal of Catalysis 2001] dove si dimostra come durante la fase di adsorbimento,

singolarmente, la  $\text{CO}_2$  e l'acqua abbiano un effetto rispettivamente negativo ( $\text{CO}_2$ ) e positivo ( $\text{H}_2\text{O}$ ) sulla quantità di  $\text{NO}_x$  adsorbita e sul tempo di sfondamento degli  $\text{NO}_x$  ad ogni temperatura<sup>3</sup>, mentre nel caso di presenza contemporanea gli effetti di anidride carbonica ed acqua tendono a compensarsi soprattutto ad alta temperatura, mostrando un effetto negativo sulla quantità di  $\text{NO}_x$  adsorbiti molto più evidente a temperature inferiori.

Di seguito (figure 4.13 e 4.14) si riportano i risultati delle TPSR dei nitrati e dei nitriti condotte tra  $40^\circ\text{C}$  e  $450^\circ\text{C}$  @  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  in presenza di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  successivamente alle fasi di adsorbimento appena discusse.

Nel caso dei nitrati (figura 4.13) si nota, già da  $40^\circ\text{C}$ , un consumo di  $\text{H}_2$  più pronunciato rispetto al caso in He fino ad un consumo totale a  $220^\circ\text{C}$  (contro i  $175^\circ\text{C}$  in assenza di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ). Il consumo di idrogeno non è inizialmente accompagnato dalla evoluzione di prodotti di reazione, a conferma del fatto che la riduzione dei nitrati avviene sui siti di Pt precedentemente ridotti. Tuttavia, in presenza di  $\text{CO}_2$  ed  $\text{H}_2\text{O}$ , si registra la produzione di  $\text{NH}_3$  e di piccole quantità di  $\text{N}_2$  già a temperature dell'ordine di  $75^\circ\text{C}$ , mentre in ambiente inerte si osservava la produzione di  $\text{NH}_3$  solo sopra i  $160^\circ\text{C}$ . Si osserva quindi che in presenza di  $\text{CO}_2$  ed  $\text{H}_2\text{O}$  la reazione di riduzione delle specie adsorbite inizia a temperatura inferiore in virtù dell'effetto favorevole dell'acqua con corrispondente formazione di piccole quantità di ammoniaca già a bassa temperatura, successivamente la reazione rallenta a causa della formazione di carbonili che bloccano i siti del metallo nobile fino alla loro decomposizione a temperature più elevate con conseguente accelerazione della cinetica fino al consumo completo di riducente.

Come nel caso della TPSR in He, quando l' $\text{H}_2$  viene consumato completamente si registra una diminuzione della concentrazione di  $\text{NH}_3$  e aumento di quella di  $\text{N}_2$ , ad

---

<sup>3</sup> In presenza di acqua si osserva, rispetto al caso in He + 3%  $\text{O}_2$  a pari temperatura, un incremento della quantità di  $\text{NO}_x$  adsorbiti a bassa temperatura e una diminuzione della stessa ad alta temperatura.

ulteriore conferma dell'effetto inibitore che l' $\text{H}_2$  ha sull'ammoniaca nella reazione con gli  $\text{NO}_x$  adsorbiti.

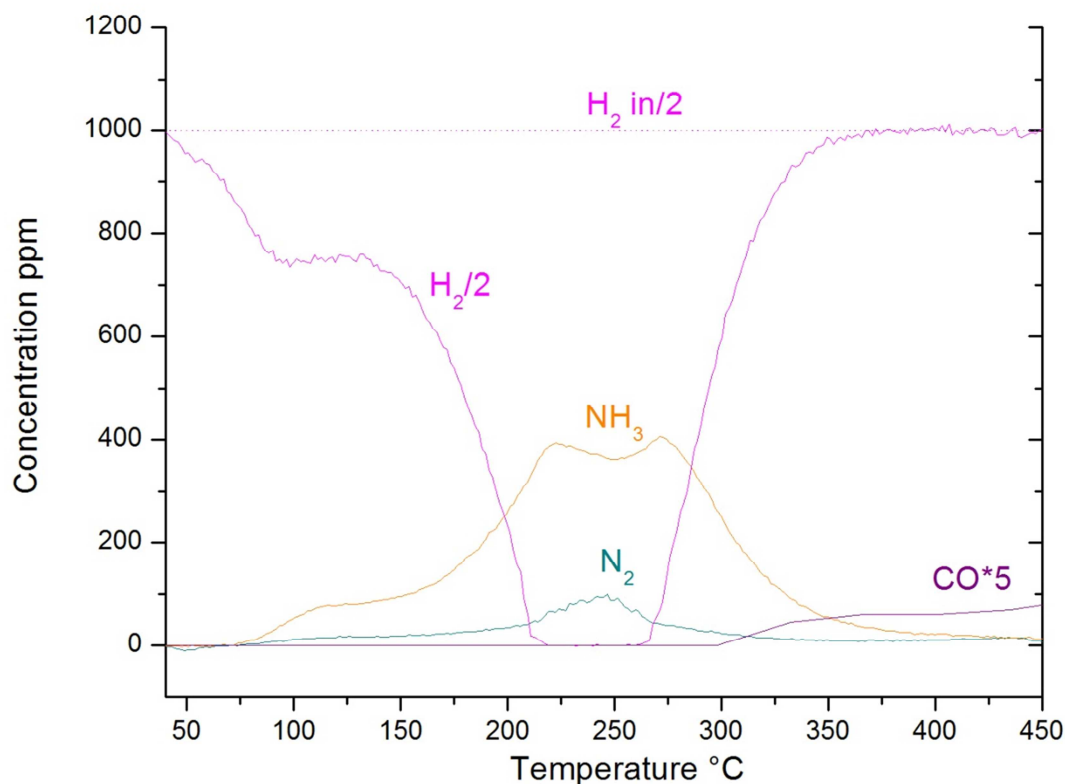


Figura 4.13: TPSR dei nitrati in  $\text{H}_2$  (2000 ppm),  $\text{CO}_2$  (1000 ppm) ed  $\text{H}_2\text{O}$  (1%), da 40°C a 450°C @ 10°C/min sul catalizzatore Pt-Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A 270°C, in seguito alla progressiva diminuzione delle specie adsorbite sulla superficie del catalizzatore, l' $\text{H}_2$  non viene più consumato completamente e la sua concentrazione torna a salire fino al valore di alimentazione, mentre la concentrazione di  $\text{NH}_3$  comincia a decrescere. A temperature più elevate si registra l'evoluzione di CO in piccole quantità (notare che la concentrazione di CO nel grafico è moltiplicata per 5 per renderne apprezzabile la formazione) dovuta alla reazione di water-gas shift inversa (reazione 4.20) catalizzata dal metallo nobile che viene però limitata dalla termodinamica a causa della presenza di acqua in elevata quantità (1% v/v).





Nel caso della TPSR dei nitriti (figura 4.14), in seguito all'immissione del riducente a 40°C, si osserva l'immediato consumo di idrogeno seguito, dopo circa 550 s, dalla formazione dei prodotti di riduzione mentre la temperatura è ancora di 40°C.

In seguito alla stabilizzazione dei segnali, viene iniziata la scalata di temperatura, a circa 130°C si osserva un ulteriore leggero consumo di H<sub>2</sub> accompagnato dall'evoluzione di NH<sub>3</sub> che raggiunge un massimo di 32 ppm a 300°C per poi desorbire lentamente mentre la concentrazione di H<sub>2</sub> si riporta velocemente al valore di alimentazione. Tale consumo è dovuto alla riduzione, ad elevata temperatura, di specie adsorbite maggiormente stabili.

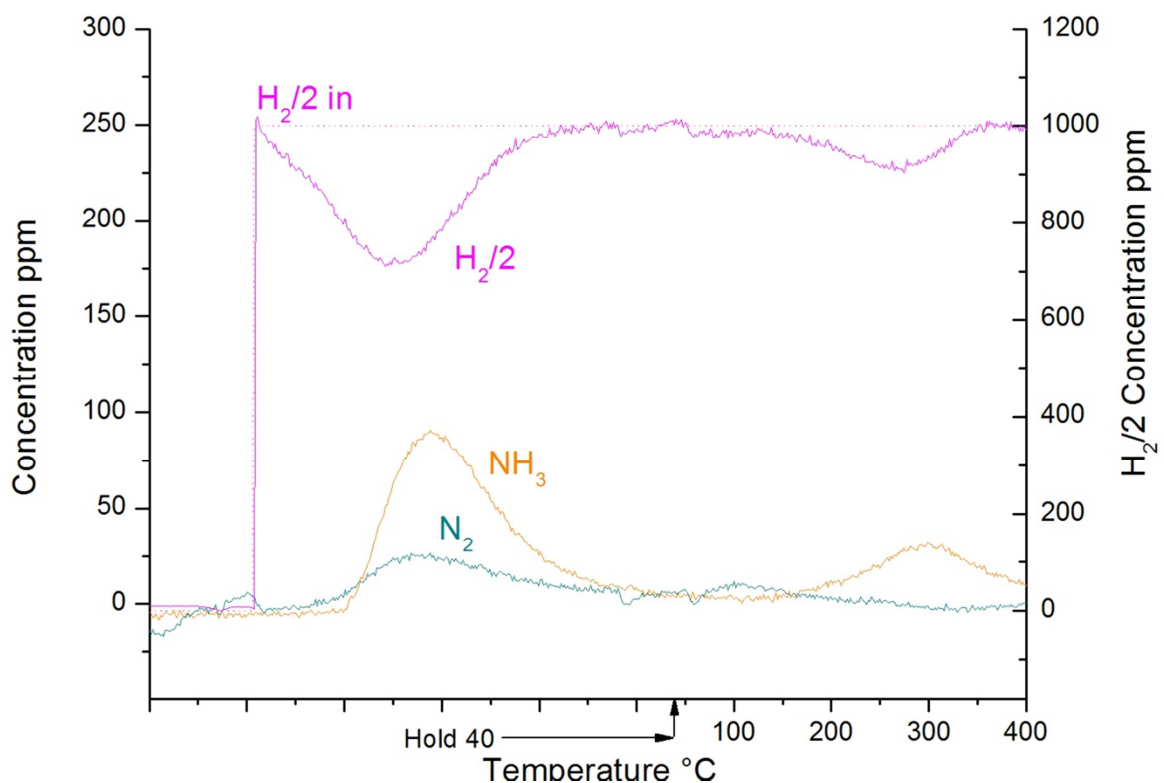
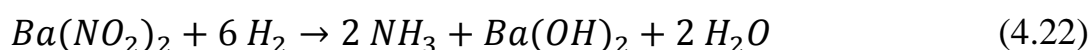
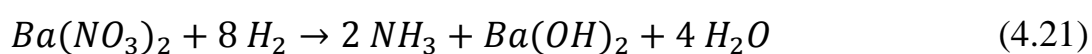


Figura 4.14: TPSR dei nitriti in H<sub>2</sub> (2000 ppm), CO<sub>2</sub> (1000 ppm) ed H<sub>2</sub>O (1%), da 40°C a 450°C @ 10°C/min sul catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

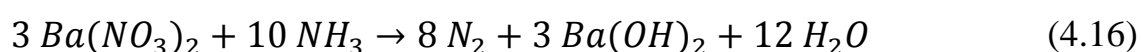
I risultati confermano la maggiore reattività delle specie nitrito rispetto ai nitrati che vengono ridotti solo a temperature più elevate, inoltre si può osservare che l'acqua ha un effetto significativo sul processo di riduzione, favorendo la reazione già a 40°C nel caso dei nitriti e a 75°C nel caso dei nitrati. Questo risultato è in accordo con studi

precedenti [Lietti et al. Journal of Catalysis 2008] in cui si è dimostrato che la presenza di acqua nell'ambiente di reazione favorisce il primo step della reazione di riduzione degli  $\text{NO}_x$  adsorbiti con formazione di ammoniaca (reazioni 4.21 e 4.22), mentre non ha un effetto significativo sulla seguente reazione tra  $\text{NH}_3$  e le specie adsorbite. Si suggerisce che l'acqua favorisca la mobilità dei nitrati con conseguente incremento della velocità di riduzione ad  $\text{NH}_3$ , mentre non abbia un effetto evidente nella successiva reazione tra l'ammoniaca e i nitrati, step attivato dal Pt e quindi non influenzato dalla presenza di  $\text{H}_2\text{O}$ .



### IV.3.4 Effetto del riducente sulla reattività dei nitrati

Per consentire lo studio del secondo stadio della reazione di riduzione dei nitrati, secondo la reazione 4.16 (riportata di seguito), e per esaminare l'effetto inibitore che l'idrogeno ha nei confronti dell'ammoniaca nella reazione di riduzione, la reattività dei nitrati è stata studiata, in seguito ad adsorbimento di 1000 ppm di NO in presenza del 3% di ossigeno, anche attraverso TPSR in  $\text{NH}_3$  (1000 ppm) tra 40°C e 500°C.



La fase di adsorbimento non viene riportata nel seguito in quanto molto simile a quella descritta in figura 4.3 dove si trattava la fase di adsorbimento, nelle medesime condizioni, prima di una TPD. In questo caso si osserva, un tempo di sfondamento degli  $\text{NO}_x$  di 230 s, mentre la quantità di nitrati adsorbiti sulla superficie risulta essere di  $4.38 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$  in seguito allo scodamento.

I dati ottenuti durante la successiva fase di riduzione in scalata di temperatura vengono riportati in figura 4.15.

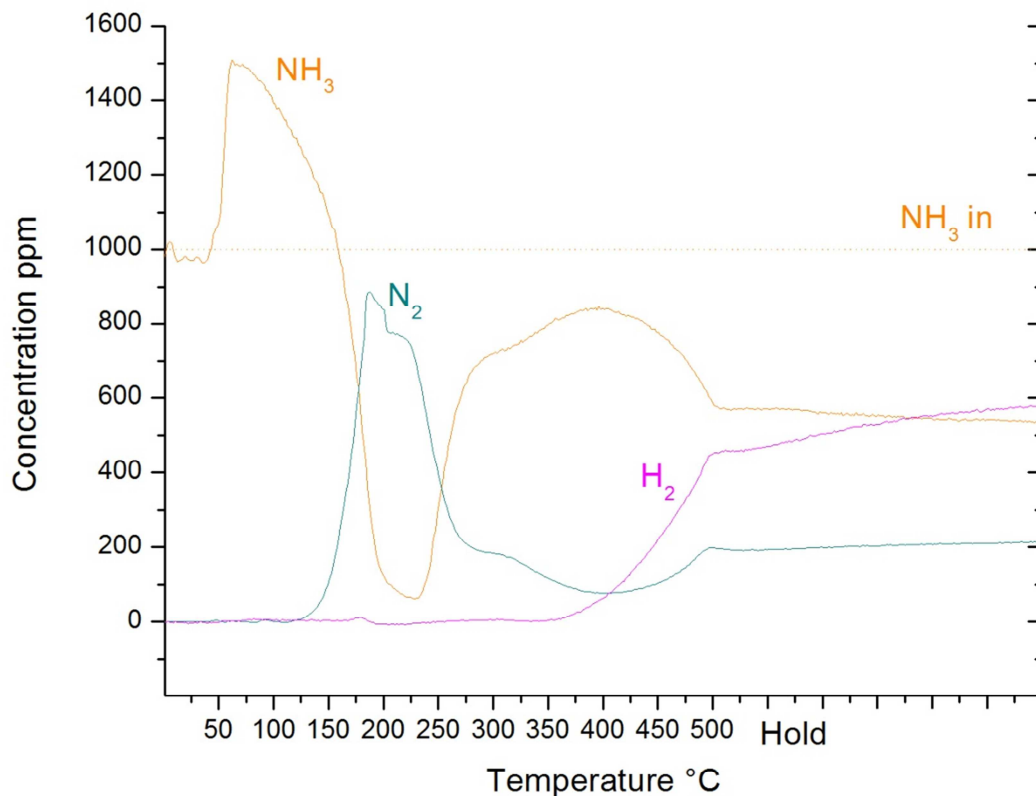


Figura 4.15: TPSR dei nitrati in  $\text{NH}_3$  (1000 ppm) in He, da  $40^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$  @  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sul catalizzatore Pt-Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

L'ammoniaca è in grado di adsorbirsi sulla superficie catalitica già alle basse temperature, pertanto il picco presente all'inizio della rampa è rappresentativo del desorbimento dell' $\text{NH}_3$  adsorbita in seguito all'apertura del pulso di riduzione (non riportato in figura).

A partire da circa  $135^\circ\text{C}$  si ha la produzione di  $\text{N}_2$  secondo la reazione di riduzione dei nitrati da parte dell'ammoniaca (4.16):



La concentrazione di  $\text{N}_2$  formato e il consumo di  $\text{NH}_3$  sono in linea con la stechiometria della reazione 4.16 mentre il ritardo nel consumo di  $\text{NH}_3$  rispetto alla formazione dei prodotti ( $150^\circ\text{C}$  Vs  $135^\circ\text{C}$ ) può essere spiegato dal desorbimento di  $\text{NH}_3$  che ne rende difficile determinare con esattezza la temperatura di soglia.

In seguito alla progressiva riduzione dei nitrati da parte dell'ammoniaca, la concentrazione di quest'ultima torna a crescere verso la concentrazione di alimentazione mentre quella di  $N_2$  decresce finchè non si raggiunge una temperatura di  $380^\circ\text{C}$  dove entra in gioco la reazione di decomposizione dell'ammoniaca secondo la reazione 4.23:



A partire da  $380^\circ\text{C}$ , infatti, si osserva un secondo consumo di  $\text{NH}_3$  con rispettiva evoluzione di  $\text{N}_2$  ed  $\text{H}_2$  la cui concentrazione cresce velocemente fino al termine della rampa di temperatura ( $500^\circ\text{C}$ ) per poi rallentare e raggiungere un consumo di 470 ppm di  $\text{NH}_3$  e rispettiva formazione, in rapporto 3:1, di idrogeno e azoto.

I risultati confermano che l'ammoniaca è un effettivo riducente nei confronti dei nitrati accumulati e che la reazione è molto selettiva ad azoto (non si osservano infatti altri prodotti contenenti N), tuttavia dai dati osservati sembrerebbe che l'ammoniaca sia più reattiva dell'idrogeno in quanto le temperature di onset delle due reazioni sono rispettivamente di  $135^\circ\text{C}$  e  $175^\circ\text{C}$ . Durante studi precedenti [Lietti et al. J. Catal. 2008] è stato però dimostrato come l' $\text{H}_2$  sia più reattivo dell' $\text{NH}_3$ , questa apparente contraddizione viene giustificata a causa della presenza, nel caso della TPSR in ammoniaca, di piccole quantità (pochi ppm) di acqua in alimentazione, in grado di favorire la reazione già a temperature inferiori.

### IV.4 Il fenomeno del “release”

Viene comunemente riconosciuto che la riduzione degli ossidi di azoto assorbiti sulla superficie dei catalizzatori LNT avvenga attraverso un primo step durante il quale gli  $\text{NO}_x$  adsorbiti vengono rilasciati in fase gas primariamente come NO, per poi reagire sul metallo nobile con conseguente produzione di  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , ed  $\text{N}_2\text{O}$  in base al grado di riduzione di quest'ultimo.

Gli  $\text{NO}_x$  possono essere rilasciati dalla superficie della trappola attraverso tre meccanismi diversi:

- Thermal release
- Thermodynamic release
- Chemical release

Nel “thermal release” gli  $\text{NO}_x$  adsorbiti vengono rilasciati dalla superficie in virtù del calore generato dalla reazione esotermica di riduzione che ha luogo in seguito al passaggio dalla fase “lean” di adsorbimento alla fase “rich” di riduzione. L’incremento locale di temperatura, infatti, diminuisce la stabilità delle specie adsorbite provocandone il rilascio in fase gassosa, processo per il quale non è necessaria la partecipazione del metallo nobile.

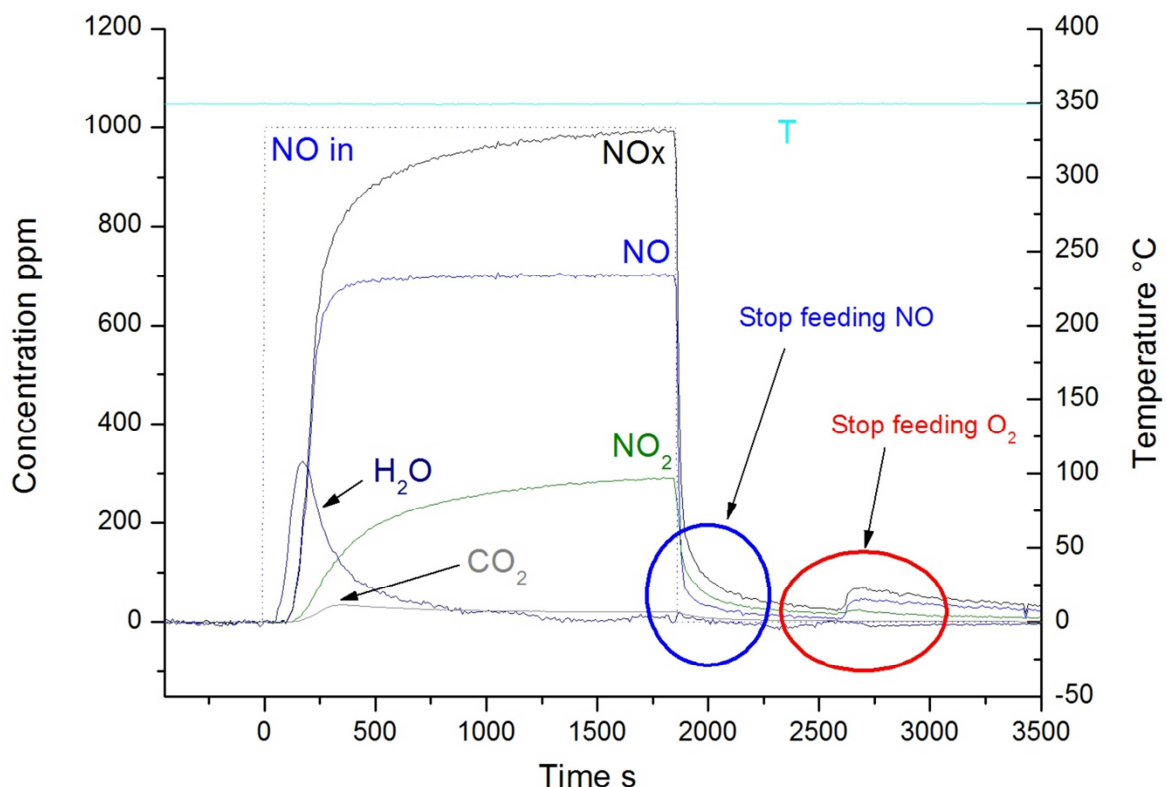


Figura 4.16: Effetto del Thermodynamic release in seguito alla interruzione dell'alimentazione di NO e di  $\text{O}_2$  al termine di un pulso di adsorbimento.

Nel caso del “thermodynamic release”, il desorbimento degli ossidi di azoto è dovuto alla diminuzione della stabilità delle specie adsorbite causata dall’istantanea diminuzione della pressione parziale di NO e di O<sub>2</sub> in fase gas durante l’interruzione del pulso di adsorbimento.

Questo effetto è visibile in figura 4.16, dove è particolarmente evidente il rilascio di specie adsorbite in seguito alla interruzione dell’alimentazione di NO e di O<sub>2</sub> alla fine di un pulso di adsorbimento.

Infine, nel caso del “Chemical release”, il rilascio di NO<sub>x</sub> viene causato dall’instaurarsi di un ambiente riducente che causa la riduzione dei nitrati a nitriti, molto meno stabili, ed il successivo rilascio in fase gas di NO. Da precedenti studi [Nova et al. Journal of Catalysis 2006] è stato mostrato che questo processo avviene anche a temperature ben inferiori rispetto a quelle dove la decomposizione termica delle specie adsorbite diventa evidente, dimostrando così che il “chemical release” avviene attraverso un meccanismo che coinvolge il metallo nobile e non attraverso la decomposizione termica dei nitrati adsorbiti.

In presenza di un riducente, la riduzione degli NO<sub>x</sub> desorbiti avviene molto velocemente, ma se la riduzione è lenta abbastanza o se il riducente non è efficace nella riduzione dei siti del metallo nobile, gli NO<sub>x</sub> rilasciati vengono rilevati come NO in uscita dal reattore causando il cosiddetto fenomeno del “NO<sub>x</sub> puff”.

Si pensa quindi di studiare il fenomeno del release in presenza di un agente riducente molto blando quale NO, in modo da consentire la riduzione dei siti di metallo nobile, favorendo il rilascio di NO<sub>x</sub>, ma impedendone l’ulteriore ossidazione ad N<sub>2</sub> in modo da renderne possibile la misurazione.

Per consentire la distinzione tra l’NO rilasciato dalla superficie catalitica e quello alimentato come riducente, si usa la tecnica delle molecole marcate, ovvero si sostituisce l’NO usato in fase di adsorbimento o quello usato in fase di riduzione con <sup>15</sup>NO, molecola chimicamente identica a NO ma di massa superiore in quanto

L'atomo di azoto è sostituito con l'isotopo di massa 15 una, questa proprietà consente di utilizzare in modo intercambiabile l'uno o l'altro nella fase di adsorbimento e in quella di riduzione.

Questa tecnica, nota come "scambio isotopico", ha consentito di studiare la reattività dei nitrati e dei nitriti nei confronti del fenomeno del release sul catalizzatore Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ed in particolare di identificare il ruolo del Pt nel processo di riduzione.

La reattività dei nitrati e dei nitriti adsorbiti sulla superficie catalitica è stata studiata attraverso prove di scambio in programmata di temperatura con <sup>15</sup>NO in seguito all'adsorbimento di <sup>14</sup>NO, di seguito (figura 4.17 a e b) vengono riportate le fasi di adsorbimento effettuate a 350°C per i nitrati e a 150°C per i nitriti, durante le quali sono state adsorbite  $2.70 \times 10^{-4}$  mol/g<sub>cat</sub> di nitrati e  $2.20 \times 10^{-4}$  mol/g<sub>cat</sub> di nitriti.

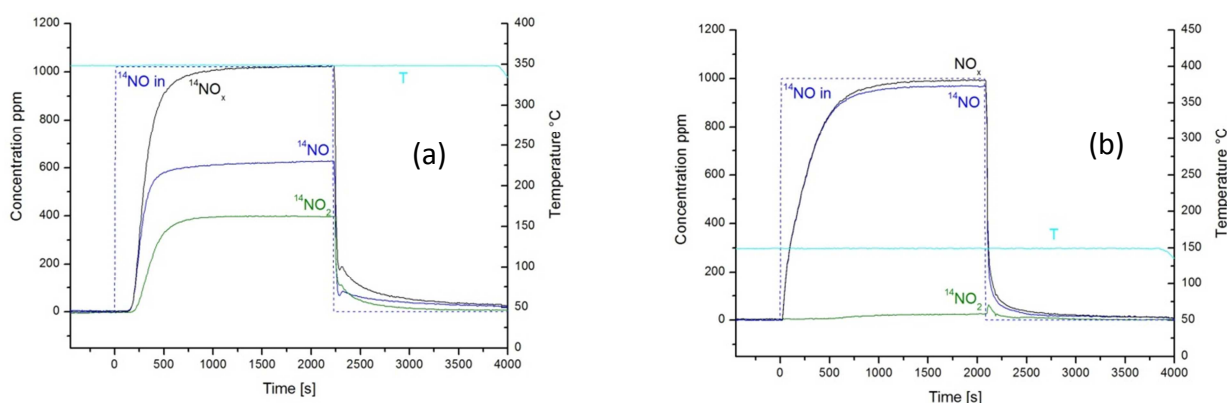


Figura 4.17: Adsorbimento di <sup>14</sup>NO a 350°C (a) e a 150°C (b) su catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nella TPIE dei nitrati riportata in figura 4.18, dopo l'immissione di 900 ppm di <sup>15</sup>NO a 50°C, la concentrazione di NO marcato raggiunge immediatamente quella di alimentazione a meno di un leggero adsorbimento, e si mantiene costante ad indicare che lo scambio non avviene a questa temperatura, nel contempo si può notare una piccola quantità di NO non marcato (23 ppm) che si mantiene costante durante tutta la prova se non durante il desorbimento dei nitrati adsorbiti. Questa quantità di NO è imputabile ad impurezze di <sup>14</sup>NO durante l'alimentazione di <sup>15</sup>NO.

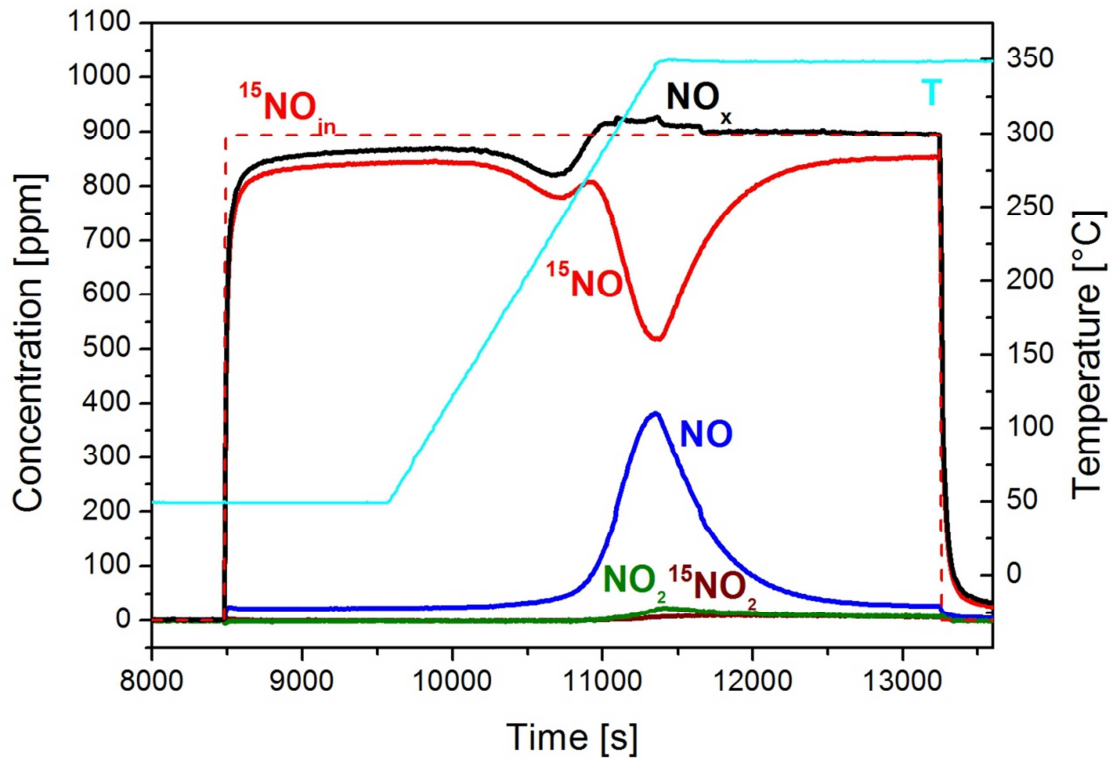
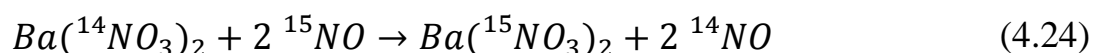


Figura 4.18: TPIE di  $^{14}\text{NO}$  con  $^{15}\text{NO}$  (1000 ppm) in He da  $50^\circ\text{C}$  a  $350^\circ\text{C}$  @  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sul catalizzatore Pt-Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

In seguito all'inizio della rampa di temperatura, a circa  $200^\circ\text{C}$  si osserva inizialmente un consumo di  $^{15}\text{NO}$  non accompagnato dall'evoluzione di  $^{14}\text{NO}$ , seguito da un secondo e più evidente consumo di  $^{15}\text{NO}$  (tra  $270^\circ\text{C}$  e  $350^\circ\text{C}$ ) in corrispondenza del quale si ha il rilascio di  $^{14}\text{NO}$ . Viene inoltre registrato un leggero rilascio di  $\text{NO}_2$  (circa 20 ppm).

Il primo consumo di  $^{15}\text{NO}$  può essere dovuto all'adsorbimento di NO in forma di nitriti su alcuni siti superficiali lasciati liberi dal desorbimento di specie debolmente adsorbite durante il "tailing" e durante la discesa di temperatura.

Il secondo consumo di  $^{15}\text{NO}$  a temperatura più elevata, con la contemporanea evoluzione di  $^{14}\text{NO}$ , è dovuto allo scambio tra le molecole in fase gassosa e la superficie del catalizzatore secondo la reazione di ossido-riduzione (4.24):





Lo scambio avviene a temperature inferiori rispetto a quella a cui è stato effettuato l'adsorbimento (270°C Vs 350°C), ciò significa che in assenza di un riducente sono necessarie temperature elevate per la riduzione del Pt, stadio necessario affinché i nitrati adsorbiti possano decomporsi e tornare in fase gas.

In seguito all'interruzione dell'alimentazione di  $^{15}\text{NO}$ , si osserva uno scodamento che indica il desorbimento di specie debolmente adsorbite, mentre dopo una fase di riduzione in  $\text{H}_2$  (non riportata) viene prodotto soltanto azoto doppiamente marcato ( $^{15}\text{N}\equiv^{15}\text{N}$ ) secondo la reazione (4.25) ad indicare che lo scambio è stato completo.



Durante la TPIE dei nitriti, i cui risultati sono riportati in figura 4.19, si osserva invece come, in seguito all'immissione di  $^{15}\text{NO}$  la sua concentrazione cresce immediatamente, senza mostrare un tempo di sfondamento, fino al valore di 630 ppm, valore al quale resta circa costante per circa 100 s.

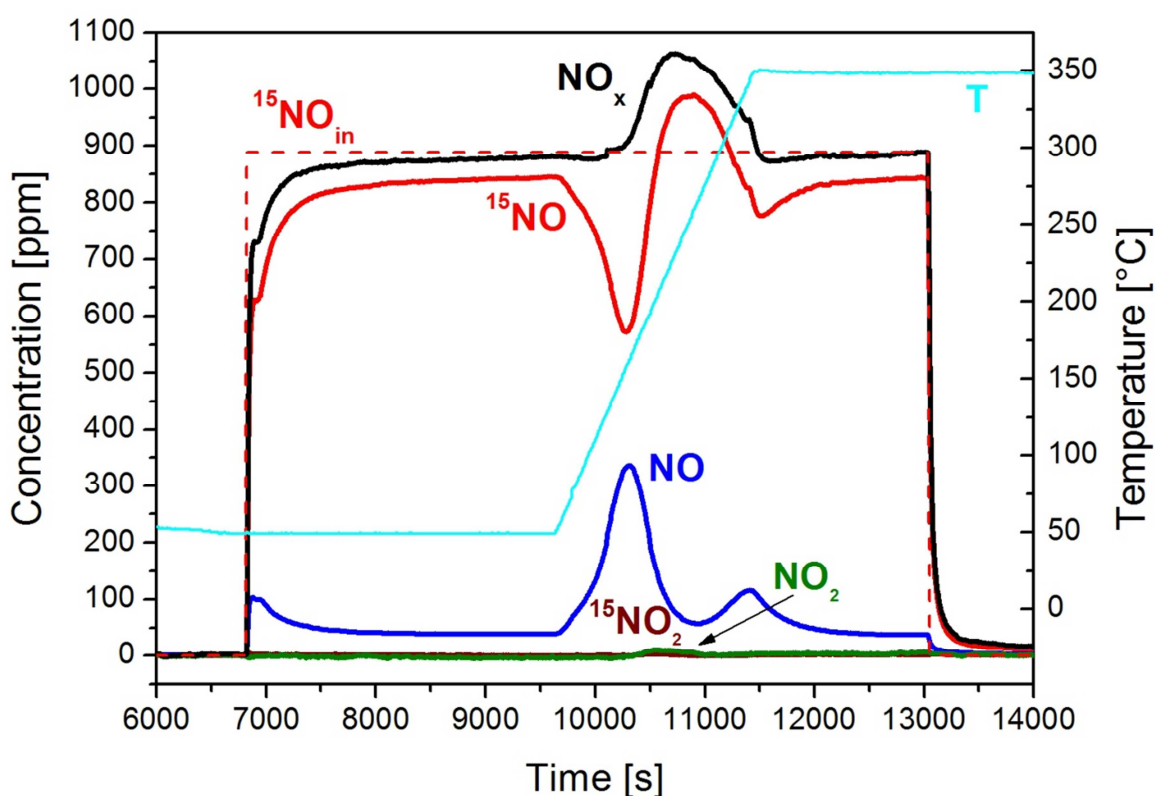


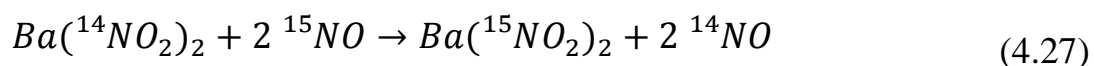
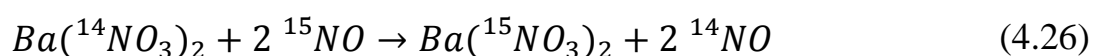
Figura 4.19: TPIE di  $^{14}\text{NO}$  con  $^{15}\text{NO}$  (1000 ppm) in He da 50°C a 350°C @ 10°C/min sul catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Successivamente la concentrazione di  $^{15}\text{NO}$  sale fino a un valore prossimo a quello di alimentazione mentre si osserva il rilascio di una piccola quantità di  $^{14}\text{NO}$  in seguito alla quale tutte le concentrazioni si mantengono costanti fino all'inizio della rampa di temperatura. Questo dato indica che nel caso dei nitriti, meno stabili, lo scambio avviene, sebbene solo in piccola quantità, già a temperature dell'ordine di  $50^\circ\text{C}$  confermando che, anche in questo caso, la reazione avviene attraverso un meccanismo attivato dal metallo nobile.

A temperature prossime ai  $350^\circ\text{C}$  gli  $^{15}\text{NO}$  cominciano ad essere adsorbiti sotto forma di nitrati, provocando una diminuzione della concentrazione di  $^{15}\text{NO}$  e il conseguente rilascio di  $^{14}\text{NO}$ .

In seguito, la temperatura più elevata inizia a favorire la decomposizione delle specie adsorbite sia marcate che non marcate, causando il rilascio netto di  $\text{NO}_x$  che superano la quantità alimentata al termine della rampa di temperatura.

Si conclude dunque che, sia nel caso dei nitrati che in quello dei nitriti, lo scambio tra gli  $\text{NO}_x$  adsorbiti e quelli in fase gassosa avviene attraverso le reazioni di ossidazione (reazioni 4.26 e 4.27) favorite dalla presenza del Pt in stato ridotto, e che al termine della rampa di temperatura lo scambio è completo (come evidenziato dalla sola evoluzione di prodotti contenenti  $^{15}\text{N}$  durante la successiva fase di riduzione).

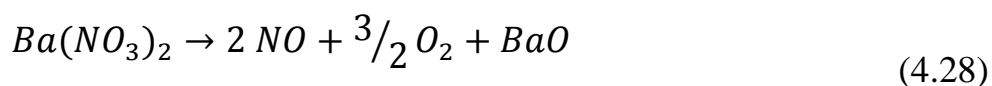


Durante la TPIE dei nitriti, inoltre, si osserva lo scambio a velocità costante già prima dell'inizio della scalata di temperatura, indicando che i nitriti hanno una maggiore mobilità rispetto ai nitrati (in virtù della loro maggiore reattività), e che la velocità di scambio è cineticamente controllata solo dalla temperatura (in quanto

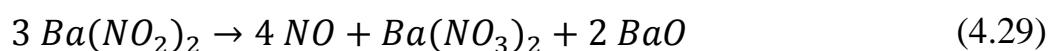
immediatamente in seguito all'inizio della rampa di temperatura si osserva l'evoluzione di  $^{14}\text{NO}$  ed il consumo di  $^{15}\text{NO}$ .

Per confermare il ruolo del Pt nei confronti del fenomeno del release, sono state effettuate delle TPD in seguito ad adsorbimento di nitriti e di nitrati non marcati per studiarne la stabilità termica, i risultati ottenuti sono stati già discussi precedentemente (paragrafo IV.2, figure 4.5 e 4.6) e non vengono quindi discussi ulteriormente, si riportano però solo i dati più significativi.

Si osserva dunque che la decomposizione termica dei nitrati (reazione 4.28) avviene a partire da temperature prossime a quelle di adsorbimento ( $350^\circ\text{C}$ ), ad indicare che in assenza di un agente riducente ( $^{15}\text{NO}$ ) sono necessarie elevate temperature per ridurre il Pt, e favorire il rilascio degli  $\text{NO}_x$  adsorbiti.



La decomposizione termica dei nitriti, invece, avviene inizialmente per la reazione di disproporzione di questi a dare nitrati e NO in fase gassosa (reazione 4.29).



Questa reazione avviene, come mostrato dai risultati della TPD, a temperature prossime ai  $130^\circ\text{C}$ , di gran lunga superiori a quelle a cui avveniva lo scambio dei nitriti ( $50^\circ\text{C}$ ).

I risultati delle TPD mostrano come in atmosfera inerte il rilascio delle specie adsorbite avvenga a temperature più elevate ( $130^\circ\text{C}$  e  $320^\circ\text{C}$  rispettivamente per i nitriti e per i nitrati) rispetto al caso in cui si ha la presenza di un agente riducente (anche se blando come  $^{15}\text{NO}$ ) in fase gas. Ciò è dovuto al fatto che in He l'allontanamento di NO porta alla ossidazione del platino bloccando il desorbimento fino al rilascio per via termica dell'ossigeno.

Durante lo scambio isotopico sono contemporaneamente presenti sulla superficie del catalizzatore sia siti  $\text{PtO}_x$ , sia siti di Pt in forma ridotta. L'NO in fase gas riduce i siti di Pt venendo poi adsorbito sul Ba, allo stesso tempo la presenza di Pt in stato ridotto favorisce lo spillover delle specie adsorbite dal Ba al Pt, dove avviene il rilascio in seguito all'ossidazione del Pt, dimostrando così che il release è un processo redox catalizzato dal Pt.

Per investigare ulteriormente il ruolo che il Pt riveste in questo processo, è stato effettuato un esperimento di scambio isotopico sul catalizzatore parzialmente avvelenato da CO in seguito ad adsorbimento di nitriti a  $150^\circ\text{C}$  (non riportato) durante il quale si è osservato come lo scambio che ha luogo a  $50^\circ\text{C}$  (prima dell'inizio della rampa di temperatura) è molto minore, mentre si osserva un maggiore consumo di  $^{15}\text{NO}$  ed evoluzione di  $^{14}\text{NO}$  a temperature leggermente più elevate rispetto al caso di catalizzatore fresco.

E' stato calcolato che la quantità di  $\text{NO}_x$  scambiati sul catalizzatore fresco e su quello parzialmente avvelenato con CO è globalmente la stessa, mentre la temperatura di soglia nel secondo caso è leggermente spostata verso temperature superiori.

A basse temperature, quindi, lo scambio è sfavorito in quanto i siti di Pt sono avvelenati da CO, con il crescere della temperatura CO viene ossidato grazie alla presenza di ossigeni superficiali liberando  $\text{CO}_2$  con conseguente riduzione dei siti di Pt. A questo punto, il Pt in forma ridotta è in grado di catalizzare la reazione di scambio con conseguente incremento della quantità di  $\text{NO}_x$  scambiati. Dunque quando i siti di Pt sono avvelenati lo scambio avviene ma è ritardato verso temperature maggiori, questo conferma che il metallo nobile ha un ruolo attivo nel favorire il desorbimento degli  $\text{NO}_x$  adsorbiti durante la fase di riduzione.

Per confermare ulteriormente questo risultato è stata condotta la prova di scambio isotopico su di un catalizzatore senza metallo nobile (prova non riportata), e si è avuta conferma sperimentale che in assenza del metallo nobile lo scambio dei nitrati con la

fase gas non avviene, dimostrando il ruolo fondamentale che il Pt riveste nel catalizzare la reazione redox di scambio.

Concludendo, attraverso le prove di scambio isotopico si è dimostrato che:

- Il Pt ha un ruolo nello scambio in quanto questo avviene in seguito alla riduzione della sua superficie che catalizza la reazione redox di scambio;
- Sia i nitriti che i nitrati sono in grado di scambiare con la fase gas;
- I nitriti sono più reattivi dei nitrati.

# Capitolo V

## Reattività del sistema catalitico Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Per discutere l'effetto del metallo nobile, in questo capitolo verranno riportate ed analizzate le prove effettuate sul catalizzatore Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sul quale sono state condotte le stesse prove di reattività e di stabilità termica già trattate nel precedente capitolo riguardante il catalizzatore LNT tradizionale a base di Pt.

Verranno quindi trattate prove ISC per il condizionamento del catalizzatore, test volti allo studio della stabilità termica delle specie adsorbite sotto forma di nitriti e di nitrati effettuati mediante la tecnica della TPD, prove di reattività delle specie adsorbite (nitriti e nitrati) nei confronti di un riducente presente in fase gassosa effettuate attraverso la tecnica della TPSR in ambiente inerte ed in presenza di CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O, ed infine prove di scambio isotopico con lo scopo di studiare la capacità di scambio tra le molecole di NO adsorbite sul catalizzatore e quelle presenti in fase gassosa.

Per un'ulteriore chiarimento riguardo alle modalità di esecuzione dei test si rimanda al capitolo 3.

### V.1 Condizionamento

Il catalizzatore fresco, come nel caso del Pt, è stato sottoposto ad un trattamento preliminare di condizionamento volto all'eliminazione dei carbonati presenti sulla superficie catalitica e alla stabilizzazione del comportamento del catalizzatore fresco in modo da ottenere risultati riproducibili dei test successivi.

Il condizionamento del catalizzatore viene effettuato mediante una serie di cicli di adsorbimento e riduzione effettuati a temperatura costante (test ISC) fino a quando il comportamento osservato in due cicli consecutivi non risulta lo stesso, condizione per la quale sono solitamente necessari tre o quattro cicli.

#### V.1.1 La fase di adsorbimento

Si riportano di seguito i risultati delle fasi di adsorbimento ottenute durante tre cicli consecutivi di condizionamento a 350°C in condizioni standard (vedi capitolo III).

Durante il primo ciclo di adsorbimento (riportato in figura 5.1 a), in seguito all'alimentazione di 1000 ppm di NO al reattore, si osserva l'immediata evoluzione di quantità significative di CO<sub>2</sub> che presenta un massimo di circa 500 ppm per poi decrescere lentamente durante tutto il pulso in fase lean. Allo stesso tempo, la concentrazione di NO<sub>x</sub> cresce in maniera monotona mostrando però un tempo di ritardo di circa 40 s per NO e di 70 s per NO<sub>2</sub> che viene prodotto attraverso l'ossidazione di NO catalizzata dal metallo nobile secondo la reazione 5.1:



Le concentrazioni di NO ed NO<sub>2</sub> crescono fino a circa 700 ppm e 220 ppm rispettivamente quando, dopo 1800 s dall'apertura del pulso e senza il raggiungimento dello stato stazionario, l'alimentazione di NO al reattore viene

interrotta provocando, durante il tailing, il desorbimento di ossidi di azoto debolmente adsorbiti.

La quantità di  $\text{NO}_x$  accumulati sulla superficie del catalizzatore dopo lo scodamento viene stimata in  $2.74 \times 10^{-4} \text{ mol NO}_x/\text{g}_{\text{cat}}$ , mentre la quantità di  $\text{CO}_2$  rilasciata è di  $4.60 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$  in virtù della quasi completa carbonatazione della superficie catalitica in seguito alla preparazione del catalizzatore.

Dopo la prima fase di adsorbimento, la superficie del catalizzatore è stata rigenerata per riduzione in  $\text{H}_2$  (2000 ppm) in He effettuata a  $350^\circ\text{C}$ .

Durante la seconda fase di adsorbimento (figura 5.1 b), le concentrazioni degli  $\text{NO}_x$  misurate in uscita dal reattore crescono in maniera più ripida e, dopo 1900 s, raggiungono un valore prossimo allo stazionario di 700 ppm e 280 ppm per NO ed  $\text{NO}_2$  rispettivamente.

Il tempo di sfondamento risulta aumentato rispetto al primo ciclo portandosi da 40 s a 96 s per NO e da 70 s a 136 s per  $\text{NO}_2$ , la quantità di  $\text{CO}_2$  prodotta scende a  $1.24 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ , e si evidenzia un picco di  $\text{H}_2\text{O}$ , assente durante il primo ciclo, dopo circa 10 s dall'inizio della fase lean.

Al termine della fase di adsorbimento, sulla superficie del catalizzatore sono state immagazzinate  $3.13 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$  di  $\text{NO}_x$ .

Anche durante la fase di adsorbimento del terzo ciclo di condizionamento, riportata in figura 5.1 c, si conferma la stessa tendenza, infatti dopo l'alimentazione di NO in seguito a rigenerazione in  $\text{H}_2$ :

- il tempo di sfondamento degli  $\text{NO}_x$  aumenta (106 s) e la quantità adsorbita resta circa costante rispetto al primo ciclo ( $3.00 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ );
- la quantità di  $\text{H}_2\text{O}$  in uscita aumenta ( $1.23 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ );
- la quantità di  $\text{CO}_2$  diventa trascurabile ( $5.53 \times 10^{-5} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ ).



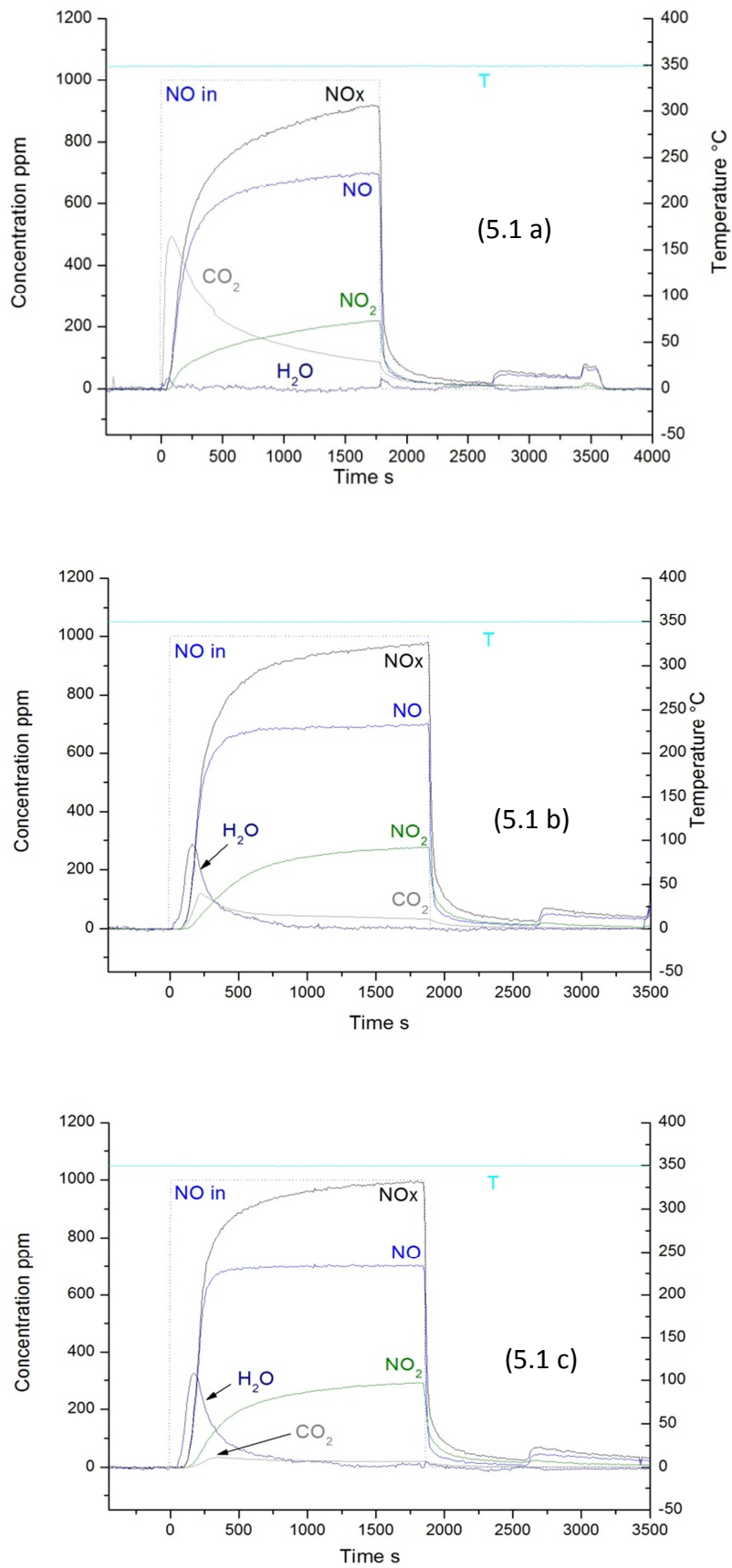


Figura 5.1: Sequenza degli adsorbimenti di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He nei tre cicli (a,b,c) di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Capitolo V

I dati ottenuti durante la fase di adsorbimento, relativi ai tre cicli di condizionamento, vengono riportati nelle tabelle seguenti (tabella 5.1 e 5.2).

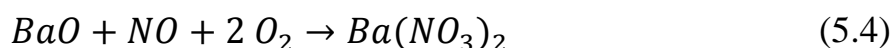
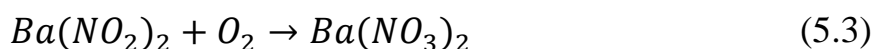
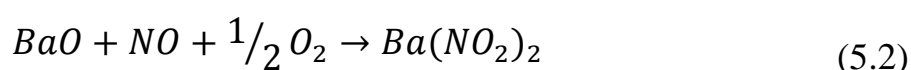
Ciclo	t NO <sub>x</sub> [s]	t H <sub>2</sub> O [s]	t CO <sub>2</sub> [s]
1	40	-	10
2	96	20	90
3	106	30	160

Tabella 5.1: Tempi di sfondamento di NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> relativi ai tre cicli di condizionamento sul catalizzatore Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

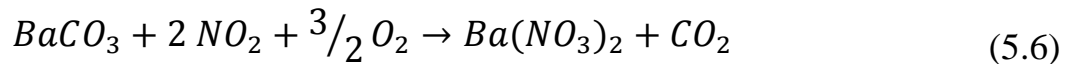
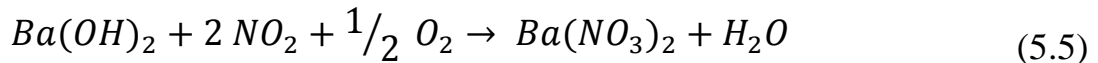
Ciclo	NO <sub>x</sub> ads [mol/g <sub>cat</sub> ]	H <sub>2</sub> O out [mol/g <sub>cat</sub> ]	CO <sub>2</sub> out [mol/g <sub>cat</sub> ]
1	2.74 x 10 <sup>-4</sup>	-	4.60 x 10 <sup>-4</sup>
2	3.13x 10 <sup>-4</sup>	9.12 x 10 <sup>-5</sup>	1.19 x 10 <sup>-4</sup>
3	3.00 x 10 <sup>-4</sup>	1.23 x 10 <sup>-4</sup>	5.53 x 10 <sup>-5</sup>

Tabella 5.2: Quantità di NO<sub>x</sub> adsorbiti, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> rilasciati durante i tre cicli di condizionamento sul catalizzatore Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

I risultati ottenuti sono in linea con quanto già evidenziato attraverso gli studi condotti sul Pt, secondo i quali gli ossidi di azoto vengono accumulati su siti di adsorbimento di natura diversa presenti sulla superficie catalitica, quali BaO, BaCO<sub>3</sub> e Ba(OH)<sub>2</sub>, attraverso le reazioni 5.2, 5.3 e 5.4, secondo quanto descritto dal meccanismo via nitriti discusso nel capitolo 2.



Osservando i tempi di sfondamento di NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, riportati in tabella 5.1, si può concludere che anche nel caso del catalizzatore a base di Rh l'adsorbimento degli NO<sub>x</sub> avviene prima sui siti di BaO attraverso il meccanismo via nitriti (senza rilascio di prodotti), poi sui siti di Ba(OH)<sub>2</sub> con il rilascio di acqua secondo la reazione 5.5, e infine sui siti di BaCO<sub>3</sub> con il rilascio di CO<sub>2</sub> (reazione 5.6).



Al terzo ciclo di adsorbimento la quantità di CO<sub>2</sub> evoluta è minima, quindi dopo tre cicli di adsorbimento e di riduzione il catalizzatore è da ritenersi condizionato.

Con il catalizzatore a base di Pt (risultati già discussi nel capitolo precedente) si osservava, durante la fase di adsorbimento, una concentrazione di NO<sub>2</sub> in uscita dal reattore di 330 ppm, il tempo di breakthrough degli NO<sub>x</sub> di 250 s e la quantità di ossidi di azoto adsorbiti calcolata in  $5.00 \times 10^{-4}$  mol/g<sub>cat</sub>.

Nel caso del catalizzatore a base di Rh, invece, la concentrazione di NO<sub>2</sub> in uscita dal reattore raggiunge, una volta arrivati a saturazione della superficie catalitica, il valore di 280 ppm, indice del fatto che il Rh ha una capacità inferiore, rispetto al Pt, di catalizzare la reazione di ossidazione di NO, procedendo quindi con velocità inferiore.

Anche la quantità di specie adsorbite è inferiore nel caso del catalizzatore a base di Rh, si osservano infatti gli NO<sub>x</sub> in uscita dopo un tempo di sfondamento decisamente inferiore rispetto a quello misurato nella stessa prova condotta sul Pt (72 s Vs 250 s), la quantità di nitrati adsorbiti scende infatti da  $5.00 \times 10^{-4}$  mol/g<sub>cat Pt</sub> a  $3.00 \times 10^{-4}$  mol/g<sub>cat Rh</sub>.

La minore capacità di adsorbimento sul catalizzatore a base di Rh, a pari carico di Ba, può essere spiegata con la presenza di carbonati ancora adsorbiti sul Ba, riducendo così la disponibilità di siti di Ba per l'adsorbimento di NO<sub>x</sub>.

Durante l'ultimo ciclo di condizionamento, infatti, sul catalizzatore a base di Rh si osserva l'evoluzione di quantità di CO<sub>2</sub> più che doppie rispetto al catalizzatore contenente il Pt (dati riportati nella tabella seguente), ad indicare che la superficie del

primo è ancora parzialmente carbonatata a causa di una maggiore stabilità di questi nel catalizzatore contenente Rh.

Nella tabella seguente (tabella 5.3) vengono riportati, per consentirne il confronto, i dati relativi alla fase di adsorbimento con catalizzatore completamente condizionato per il sistema catalitico Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e per il Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	<b>Pt-Ba/ <math>\gamma</math> -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Rh-Ba/ <math>\gamma</math> -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>NO<sub>x</sub> breakthrough [s]</b>	250	72
<b>NO concentration s.s. [ppm]</b>	679	720
<b>NO<sub>2</sub> concentration s.s. [ppm]</b>	330	280
<b>NO<sub>x</sub> adsorbed [mol/g<sub>cat</sub>]</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	$3.00 \times 10^{-4}$
<b>CO<sub>2</sub> out [mol/g<sub>cat</sub>]</b>	$1.97 \times 10^{-5}$	$5.53 \times 10^{-5}$

Tabella 5.3: Tempo di sfondamento degli NO<sub>x</sub>, capacità ossidante, NO<sub>x</sub> adsorbiti e CO<sub>2</sub> liberata nei due sistemi catalitici Pt-Ba e Rh-Ba in seguito a condizionamento completo a 350°C della superficie catalitica.

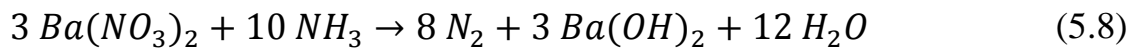
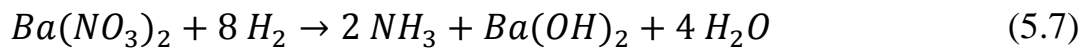
### V.1.2 La fase di riduzione

Dopo ciascuna delle fasi di adsorbimento appena descritte la superficie del catalizzatore è stata rigenerata tramite riduzione in H<sub>2</sub> (2000 ppm in He @ 350°C), i risultati ottenuti vengono descritti nel seguito e riportati nelle figure 5.2 a,b,c.

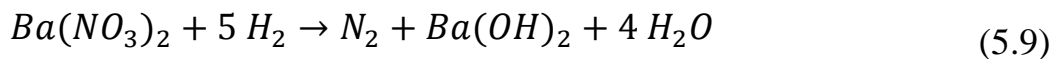
Nel primo ciclo di riduzione (figura 5.2 a), in seguito all'apertura del pulso in fase rich, si osserva il consumo totale del riducente fino al tempo t=132 s in corrispondenza del quale la concentrazione di H<sub>2</sub> cresce fino al valore di alimentazione di 2000 ppm. In corrispondenza del pulso di riducente, si osserva immediatamente la produzione di azoto che si mantiene stabile ad un valore di concentrazione di circa 300 ppm fino allo sfondamento dell'idrogeno, in corrispondenza del quale la concentrazione di N<sub>2</sub> scende fino a valori trascurabili mentre si ha la formazione di piccole quantità di NH<sub>3</sub> (da notare che nel grafico la concentrazione di NH<sub>3</sub> viene moltiplicata per 5 in modo da renderne apprezzabile la

formazione) la cui concentrazione mostra un massimo di circa 25 ppm per poi decrescere molto lentamente.

La distribuzione temporale dei prodotti viene spiegata, come nel caso del Pt, dal comportamento tipo “plug flow” del reattore e dalla reazione di riduzione dei nitrati da parte dell'idrogeno a formare ammoniaca, seguita dalla reazione di quest'ultima con i nitrati rimasti sulla superficie con conseguente formazione di azoto (reazioni 5.7 e 5.8).



La cui somma porta alla reazione complessiva (5.9):



Durante la riduzione non si osservano prodotti di reazione contenenti N diversi da N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>, e la selettività ad N<sub>2</sub> nel primo ciclo è del 78%

Nei cicli successivi, riportati nelle figure 5.2 b,c, le fasi di riduzione presentano caratteristiche confrontabili con quanto appena descritto, si osserva soltanto una leggera diminuzione del picco di produzione di NH<sub>3</sub> che segue il breakthrough del riducente, (nell'ordine 25, 20, 15 ppm) ed un conseguente leggero incremento della selettività ad azoto (0.78, 0.79, 0.84) calcolata secondo la definizione fornita nel capitolo 3 (relazione 3.15).

Ciclo	<i>Sel</i> <sub>N<sub>2</sub></sub>
<b>1</b>	0.78
<b>2</b>	0.79
<b>3</b>	0.84

Tabella 5.4: Selettività ad N<sub>2</sub> dei tre cicli di condizionamento sul catalizzatore Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

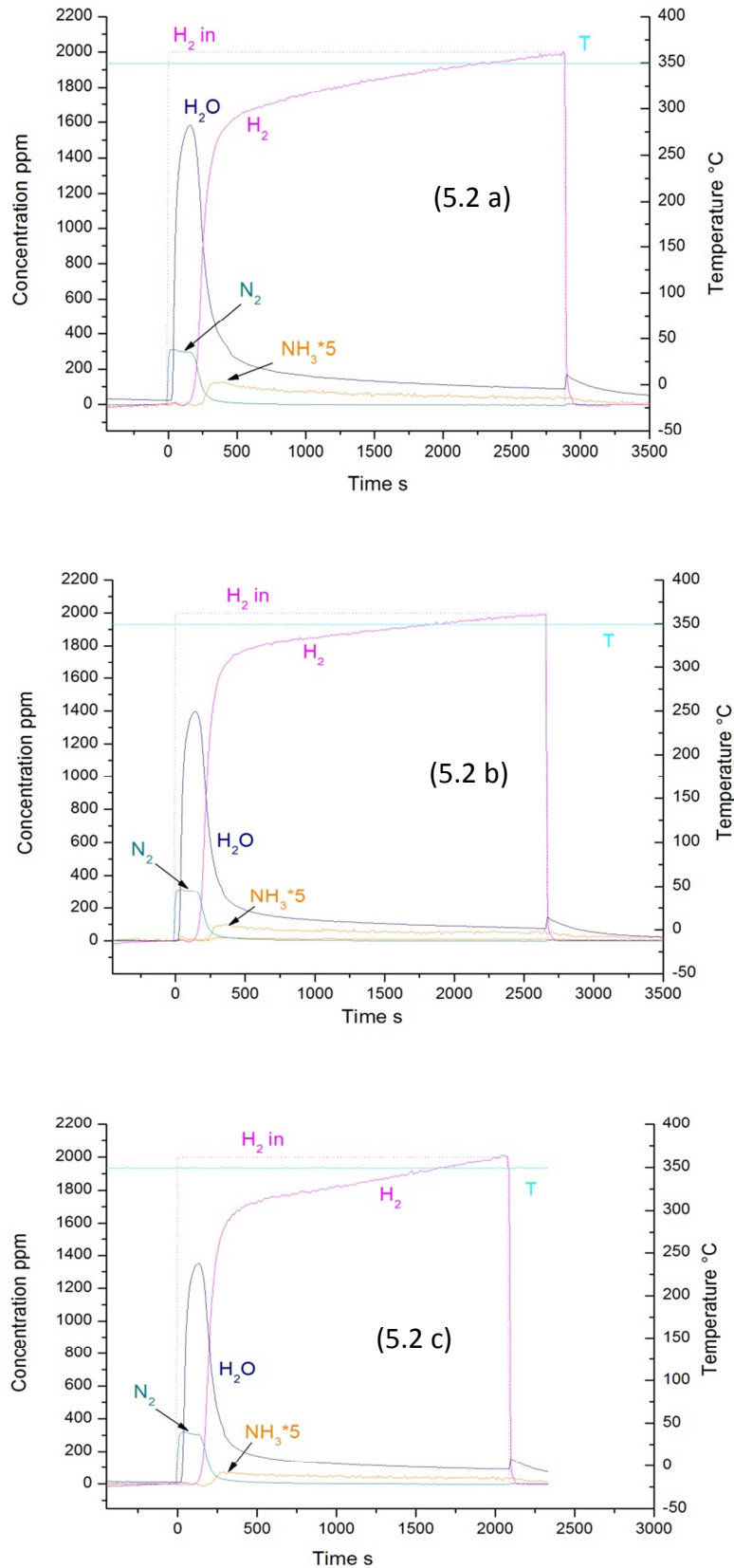


Figura 5.2: Sequenza delle riduzioni con H<sub>2</sub> (2000 ppm) in He nei tre cicli (a,b,c) di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Su entrambi i catalizzatori si assiste inizialmente ad un consumo completo del riducente fino ad osservarne lo sfondamento dopo 300 s nel caso del Pt, e dopo 110 s sul Rh.

Durante il consumo completo di  $H_2$  si osserva in entrambi i casi una produzione costante di  $N_2$  la cui concentrazione si assesta rispettivamente a 400 ppm e 305 ppm sul Pt e sul Rh, fino al breakthrough di  $H_2$  in corrispondenza del quale si ha una evidente evoluzione di  $NH_3$  sul Pt (che raggiunge un massimo di concentrazione di 250 ppm) mentre nel caso del Rh questa è molto minore, raggiungendo un picco di soli 15 ppm, ma molto prolungata, con conseguente incremento della selettività ad  $N_2$  della riduzione (0.80 Vs 0.84). Questo incremento della selettività ad azoto sul Rh viene attribuito ad una maggiore capacità di questo di catalizzare la reazione di decomposizione dell'ammoniaca (reazione 5.10), ipotesi che verrà confermata successivamente attraverso prove dedicate.



In prossimità dell'inizio della fase rich, sul Rh si osserva sistematicamente il rilascio in fase gas di una piccola quantità di NO. Questo rilascio è probabilmente dovuto al fatto che il rodio è più difficilmente riducibile da parte dell'idrogeno, con conseguente diminuzione della selettività ad azoto nel processo di riduzione dei nitrati.

Per verificare questa ipotesi vengono anche confrontati i bilanci all'azoto ottenuti in seguito ad un ciclo di adsorbimento/riduzione sui due catalizzatori completamente condizionati.

I bilanci all'azoto vengono calcolati, secondo la definizione fornita nel capitolo 3 (relazione 3.14) come il rapporto tra gli atomi di azoto adsorbiti in seguito al pulso in fase Lean e la quantità prodotta durante la fase di riduzione.

Nel caso del Pt il bilancio all'azoto calcolato in seguito alla fase Rich assume un valore di 1.10, nel caso del Rh, invece, il rapporto  $N_{ads}/N_{prod}$  calcolato vale 1.53, ad

indicare che non tutte le specie adsorbite sono state ridotte. Questo dato indica che in la temperatura a cui è stata effettuata la riduzione (350°C) non è stata sufficiente per consentire la rigenerazione completa della superficie catalitica, lasciando una quantità non trascurabile di NO<sub>x</sub> adsorbiti sul catalizzatore, come confermato dal lento incremento della concentrazione di H<sub>2</sub>.

### V.2 Studio della stabilità termica delle specie adsorbite

Di seguito vengono riportate ed analizzate le TPD (Temperature Programmed Desorption) delle specie nitrato e delle specie nitrito effettuate per studiare la stabilità termica delle specie adsorbite sulla superficie del catalizzatore.

#### V.2.1 Stabilità termica dei nitrati

In figura 5.3 vengono riportati gli andamenti delle concentrazioni di NO, NO<sub>2</sub> ed NO<sub>x</sub> durante la fase di accumulo dei nitrati effettuata a 350°C, prima della TPD.

In seguito all'apertura del pulso in fase lean (t=0 s), si ha un consumo completo di NO fino a t=72 s dove si osserva il breakthrough, a questo punto la concentrazione di NO cresce fino ad un valore costante di 720 ppm. A t=112 s si osserva anche lo sfondamento di NO<sub>2</sub> dovuto all'ossidazione di NO sul Pt che si porta ad una concentrazione a stazionario di circa 280 ppm, mentre gli NO<sub>x</sub> (somma di NO ed NO<sub>2</sub>) raggiungono la concentrazione di alimentazione di NO (1000 ppm).

A stazionario la quantità di NO<sub>x</sub> adsorbiti viene stimata in  $3.25 \times 10^{-4}$  mol/g<sub>cat</sub>.

Dopo circa 1900 s dall'apertura del pulso di adsorbimento, l'alimentazione di NO al reattore viene interrotta, si osserva un lento scodamento degli NO<sub>x</sub>, dovuto al desorbimento di specie debolmente adsorbite, fino all'inizio della discesa di temperatura, quando la concentrazione di NO<sub>x</sub> scende velocemente a 0.

La quantità di NO<sub>x</sub> rimasti sulla superficie catalitica dopo lo scodamento è di  $2.07 \times 10^{-4}$  mol/g<sub>cat</sub>.



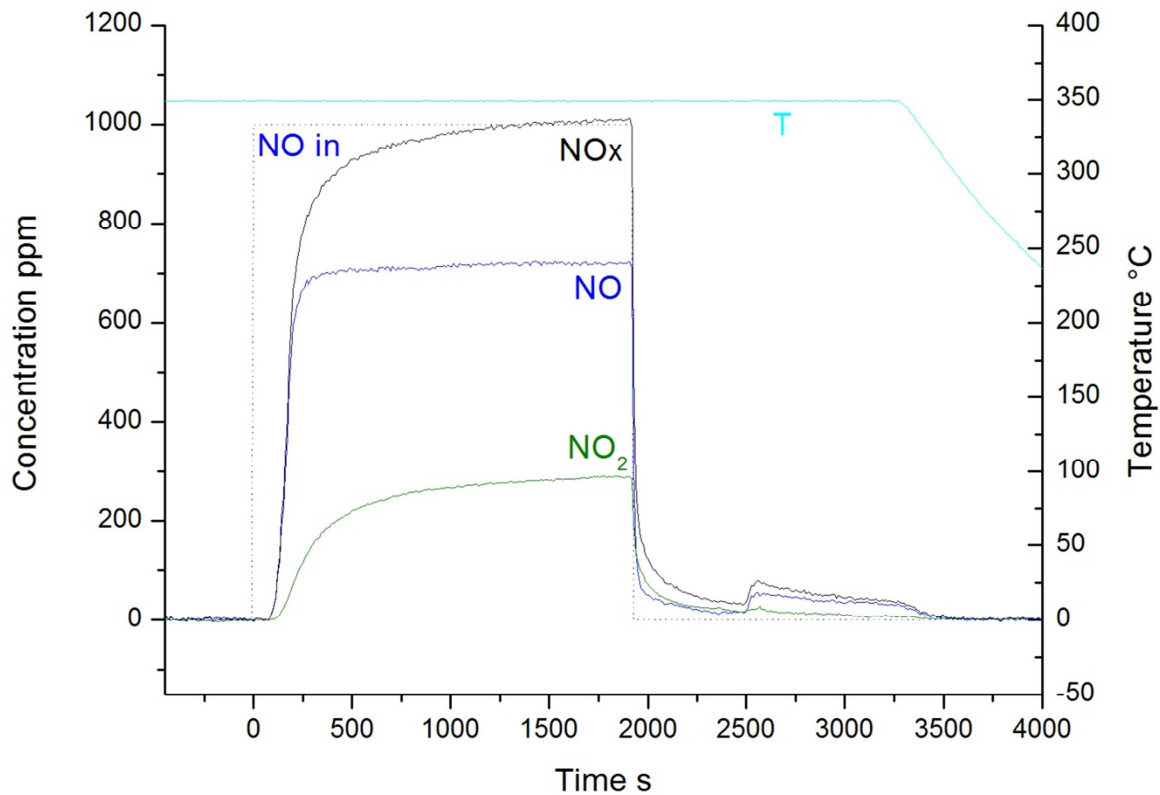
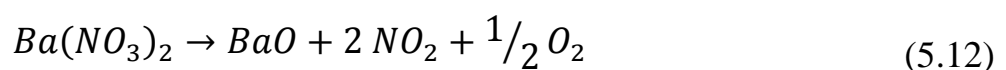
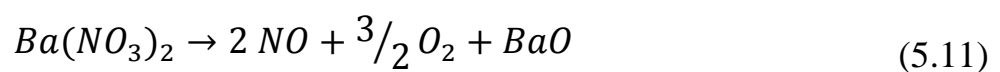


Figura 5.3: Adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C su catalizzatore Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Durante la TPD (figura 5.4) l'evoluzione dei prodotti di decomposizione termica delle specie adsorbite non viene osservata fino a temperature prossime ai 300°C, a 315°C si ha lo sviluppo, accompagnato da O<sub>2</sub>, di NO la cui concentrazione presenta un massimo di 400 ppm a 475°C. A circa 330°C, poco dopo l'evoluzione di NO ed O<sub>2</sub>, si nota l'evoluzione di una piccola quantità di NO<sub>2</sub> la cui concentrazione presenta un massimo di 25 ppm a 400°C.

La decomposizione termica dei nitrati avviene secondo le reazioni 5.11 e 5.12:



Il picco di NO accompagnato da O<sub>2</sub> è dovuto alla reazione 5.11, mentre la produzione di NO<sub>2</sub> è giustificata dalla reazione 5.12 che però è molto più lenta, infatti la quantità di NO<sub>2</sub> prodotti è solo il 5.57% degli NO<sub>x</sub> totali misurati durante la rampa di temperatura.

Dalla cui stechiometria delle reazioni 5.11 e 5.12 viene calcolato un rapporto N/O teorico di 0.4, mentre il rapporto N/O sperimentale, calcolato secondo la relazione 3.16, assume il valore di 0.369, in buon accordo con il valore teorico.

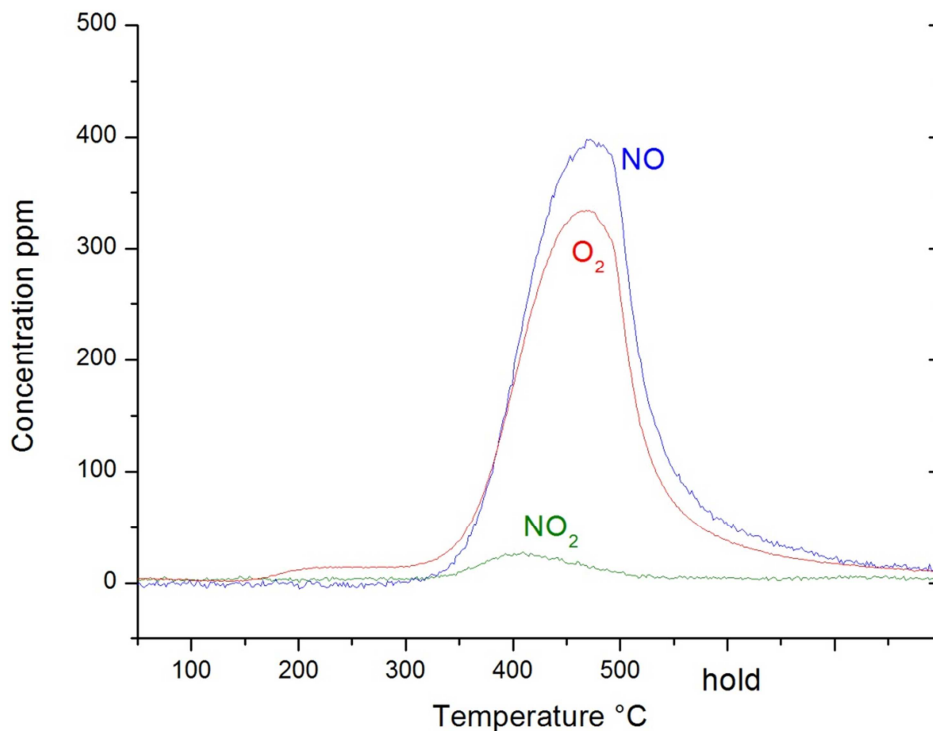


Figura 5.4: TPD dei nitrati da 50°C a 500°C @ 10°C/min in He su catalizzatore Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nella figura 5.5 viene riportato il confronto tra la prova di stabilità termica dei nitrati adsorbiti effettuata sul Pt e sul Rh.

Durante la scalata di temperatura effettuata sul catalizzatore a base di Pt, a partire da 300°C si osserva un'evidente sviluppo di NO<sub>2</sub> che raggiunge un massimo di 120 ppm dovuto alla reazione 5.12, mentre alla fine della prova il bilancio all'azoto assume il

valore di 0.97, ad indicare che praticamente tutte le specie adsorbite sono state rimosse per decomposizione termica.

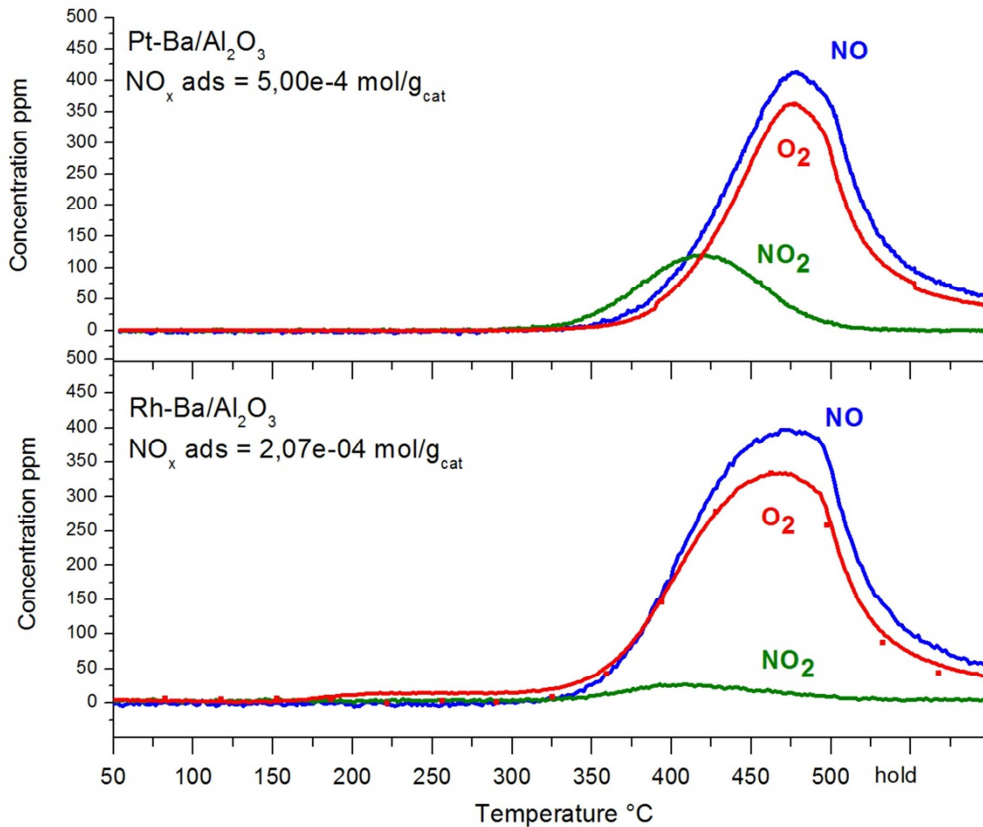


Figura 5.5: Confronto tra TPD dei nitrati in He da 50°C a 500°C sul catalizzatore Pt-Ba e sul catalizzatore Rh-Ba.

Nel caso del rodio, invece, la produzione di  $\text{NO}_2$  è molto minore (solo il 5.57% degli  $\text{NO}_x$  osservati contro il 19% nel caso del Pt) ad indicare che la reazione 5.12 è molto meno favorita sul Rh.

La temperatura di soglia della reazione di decomposizione dei nitrati, invece, non sembra influenzata dalla natura del metallo nobile, infatti si osserva la formazione di NO ed  $\text{O}_2$  a partire da 330°C e 325°C rispettivamente sul Pt e sul Rh.

Si può inoltre notare come sul Rodio, nonostante la quantità di nitrati adsorbiti sia meno della metà rispetto a quella immagazzinata sul Platino (figura 5.5), l'ammontare di  $\text{NO}_x$  desorbiti durante la rampa di temperatura sia maggiore sul Rh rispetto al Pt ( $\text{NO}_x$  desorbiti dal Pt:  $4.41 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ ;  $\text{NO}_x$  desorbiti dal Rh:  $4.61 \times$

$10^{-4}$  mol/g<sub>cat</sub>). Questo fatto è in accordo con l'ipotesi secondo la quale il Rh è meno attivo del Pt in fase di riduzione, in quanto l'eccesso di NO<sub>x</sub> sviluppati per decomposizione termica sul Rh può essere dovuto a nitrati rimasti sulla superficie del catalizzatore in seguito ai cicli di condizionamento effettuati a 350°C. Secondo questa ipotesi la temperatura utilizzata durante il condizionamento del catalizzatore a base di Rh è insufficiente per consentire la completa rigenerazione della superficie catalitica, lasciando una quantità non trascurabile di nitrati adsorbiti, questi nitrati vengono poi finalmente rimossi dalla superficie catalitica solo per decomposizione termica alle alte temperature raggiunte durante la TPD (500°C), causandone il desorbimento e la mancata chiusura del bilancio all'azoto.

### V.2.2 Stabilità termica dei nitriti

Lo studio della stabilità termica dei nitriti viene effettuato tramite TPD delle specie adsorbite sulla superficie del catalizzatore durante una fase lean effettuata a 150°C immediatamente successiva ad alcuni cicli di adsorbimento/riduzione a 350°C. La fase di adsorbimento dei nitriti viene riportata nella figura 5.6, durante la quale non si osserva alcun tempo di sfondamento

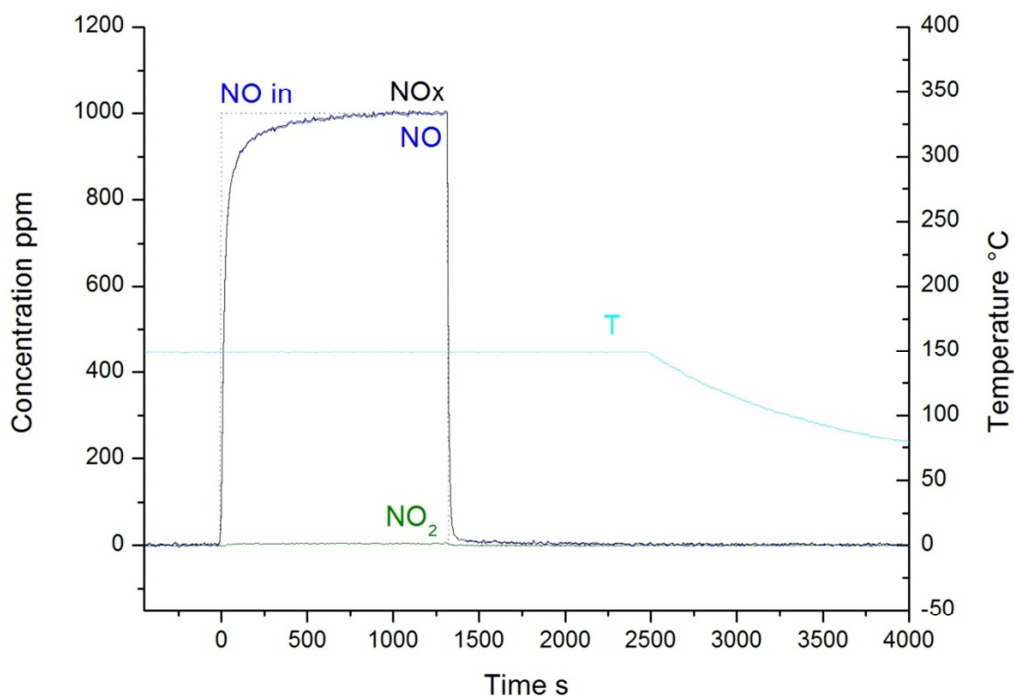


Figura 5.6: Adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 150°C su catalizzatore Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

degli  $\text{NO}_x$  che mostrano solo un leggero adsorbimento durante la fase iniziale del pulso per poi raggiungere velocemente la concentrazione di NO di alimentazione (1000 ppm). Si può inoltre notare che alla temperatura a cui viene effettuato l'adsorbimento dei nitriti il catalizzatore non è in grado di attivare la reazione di ossidazione di NO ad  $\text{NO}_2$ , per questo motivo l'unico composto osservato è NO, mentre la concentrazione di  $\text{NO}_2$  resta trascurabile durante l'intero pulso in fase lean. Una volta raggiunto lo stazionario, dopo circa 1300 s, la quantità di  $\text{NO}_x$  adsorbiti sul catalizzatore è di soli  $8.62 \times 10^{-5} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$  che, in seguito alla successiva interruzione dell'alimentazione di NO, diminuiscono a soli  $6.64 \times 10^{-5} \text{ mol NO}_x/\text{g}_{\text{cat}}$  a causa dello scodamento.

Durante la successiva TPD (figura 5.7), a partire da circa  $180^\circ\text{C}$  si registra un primo desorbimento di NO che mostra un massimo di 58 ppm di concentrazione ad una temperatura di  $280^\circ\text{C}$ . A temperatura più elevata ( $350^\circ\text{C}$ ) si osserva l'evoluzione di un secondo picco di NO, questa volta accompagnato dal rilascio di  $\text{O}_2$ , che raggiunge il massimo di concentrazione di 210 ppm alla temperatura  $480^\circ\text{C}$  per poi decrescere molto lentamente una volta raggiunta la temperatura finale della rampa ( $550^\circ\text{C}$ ).

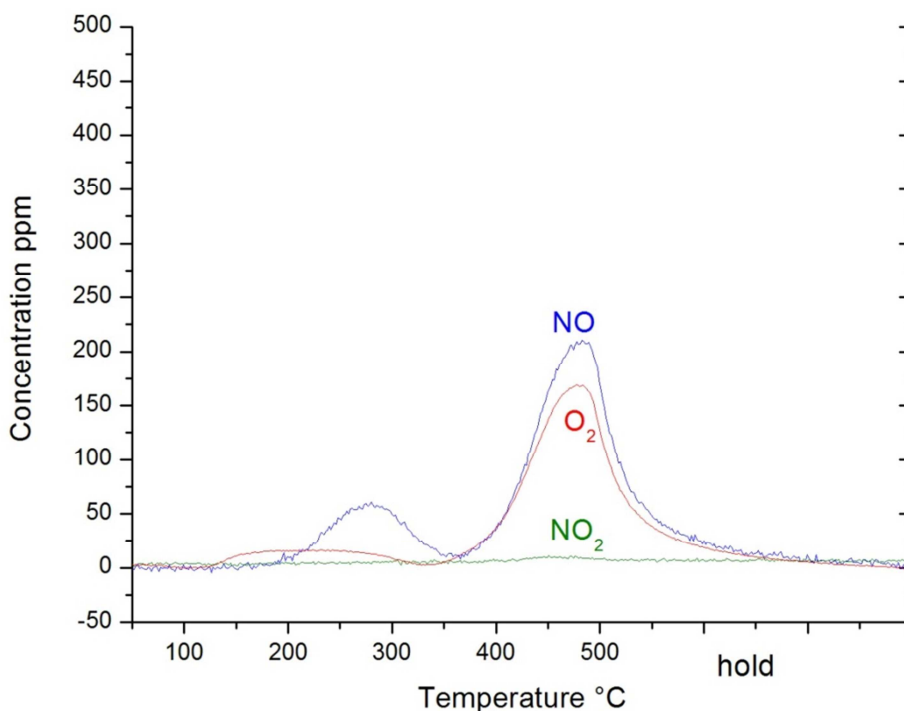
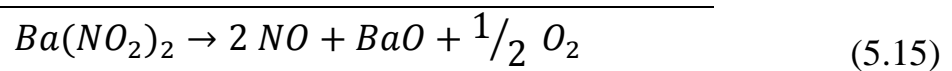
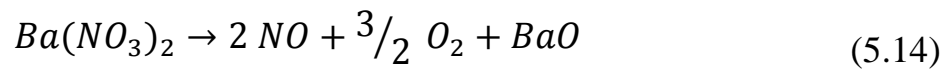
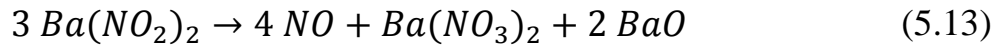


Figura 5.7: TPD dei nitriti in He da  $50^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$  @  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  su catalizzatore Rh-Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

All'aumentare della temperatura si ha l'iniziale decomposizione termica delle specie nitrito (meno stabili) che vengono trasformate in nitrati secondo la reazione di disproporzione 5.13, seguita dalla decomposizione termica dei nitrati (più stabili) a temperatura più elevata secondo la reazione 5.14 caratterizzata dal rilascio di ossigeno.



Nella figura 5.8, riportata nella pagina seguente, viene effettuato un confronto tra la prova di stabilità termica delle specie adsorbite a 150°C condotta sul Pt e quella condotta sul Rh.

In entrambi i casi si ha l'evoluzione di due picchi distinti di formazione di NO; uno a bassa temperatura dovuto alla reazione di disproporzione dei nitriti con formazione di nitrati e rilascio di NO gassoso (reazione 5.13), ed uno ad alta temperatura accompagnato dal rilascio di O<sub>2</sub> in seguito alla decomposizione termica dei nitrati (reazione 5.14). Si nota inoltre come sul Pt la stabilità termica dei nitriti sia inferiore, infatti la reazione di decomposizione dei nitriti a dare nitrati ed NO inizia a soli 125°C sul Pt contro i 200°C sul Rh.

Si osserva inoltre, analogamente al caso già discusso della TPD dei nitrati, che mentre sul catalizzatore a base di Pt il bilancio tra le specie adsorbite e quelle desorbite viene rispettato ( $N_{\text{ads}}/N_{\text{prod}}=0.97$ ), nel caso del Rh si registra un rilascio di NO<sub>x</sub> di  $2.52 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ , superiore alla quantità adsorbita sul catalizzatore durante il pulso in fase lean immediatamente precedente, corrispondente a  $6.64 \times 10^{-5} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ .

Anche in questo caso, come nel caso della TPD dei nitrati, il disaccordo tra i dati può essere imputato ad una minore capacità del rodio di catalizzare la reazione di

riduzione delle specie adsorbite alla temperatura comunemente utilizzata durante il condizionamento. Questo eccesso di  $\text{NO}_x$  desorbiti può infatti essere dovuto al fatto che, a causa della minore capacità del rodio di attivare la reazione di riduzione delle specie adsorbite a  $350^\circ\text{C}$ , una consistente quantità di nitrati rimane adsorbita sulla superficie del catalizzatore anche in seguito alle fasi di riduzione effettuate durante il condizionamento; queste specie vengono poi decomposte termicamente, alle temperature elevate raggiunte durante la TPD, insieme a quelle che sono state adsorbite durante la fase lean precedente la prova, causando la mancata chiusura del bilancio all'azoto.

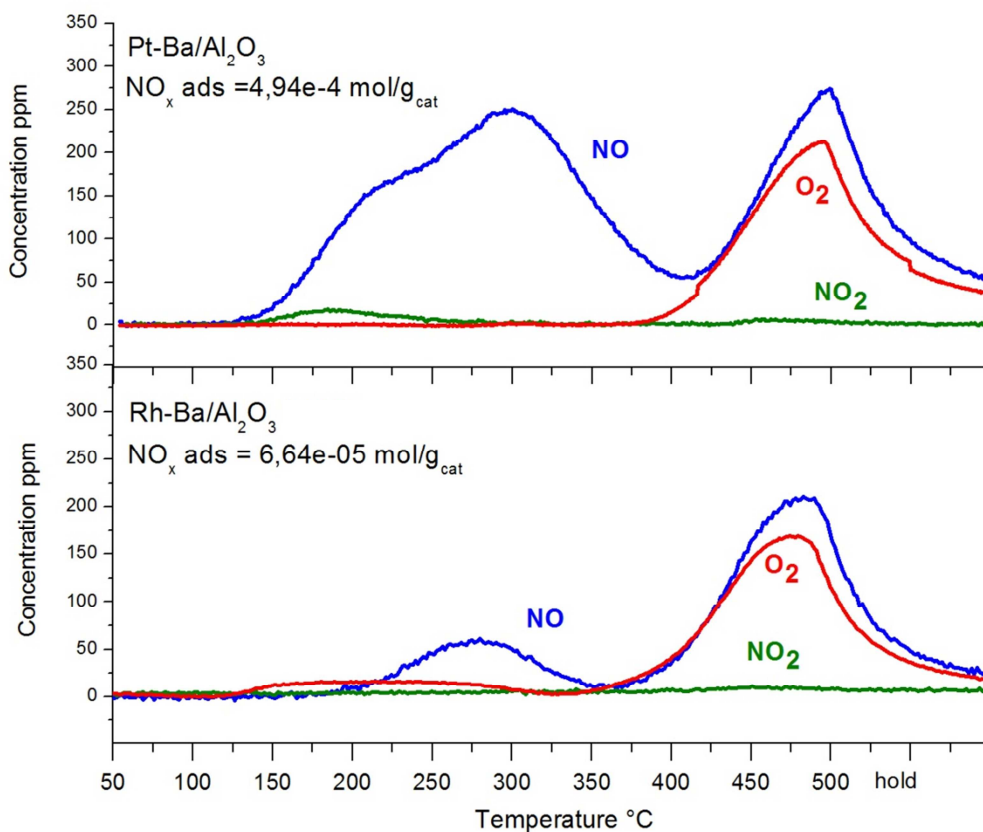


Figura 5.8: Confronto tra TPD dei nitriti in He da  $50^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$  sul catalizzatore Pt-Ba e sul catalizzatore Rh-Ba.

Il rapporto N/O sperimentale complessivo (ovvero riferito ad entrambi i picchi di NO), calcolato nei due casi secondo la relazione 3.16, assume il valore di 0.615 per il Pt, mentre assume il valore di 0.406 per il Rh.

Confrontando i valori ottenuti sperimentalmente con quelli teorici derivanti dalla stechiometria delle reazioni (5.14 e 5.15) si osserva che nel caso del Pt il rapporto N/O (0.615) conferma la presenza di soli nitriti superficiali in seguito ad adsorbimento a 150°C; nel caso del Rh, invece, il rapporto N/O (0.406) non è in accordo con quanto previsto dalla reazione di decomposizione dei nitriti, ma rispecchia invece la stechiometria della decomposizione dei nitrati. Questo fatto suggerisce che la maggior parte delle specie adsorbite sul catalizzatore in seguito alla fase lean fosse costituita da nitrati (si può anche confrontare la dimensione relativa del primo picco nei due casi per capire che sul rodio la quantità di nitriti adsorbiti fosse quasi trascurabile rispetto al Pt).

La presenza di nitrati adsorbiti in seguito ad adsorbimento a 150°C viene attribuita anch'essa ad una minore capacità di riduzione sul catalizzatore a base di Rh a causa della quale i nitrati adsorbiti durante la fase di condizionamento (effettuata a 350°C) non vengono ridotti completamente durante i pulsii in fase rich. Inoltre, a causa di una più difficile riduzione del Rh, a 150°C si può avere la presenza di specie  $\text{RhO}_x$ , che sono in grado di ossidare i nitriti a nitrati, spostando il rapporto N/O verso i nitrati. Ad ogni modo, per approfondire questo aspetto e confermare le ipotesi fatte in questa sede, sono necessari dei test di spettroscopia FT-IR in modo da studiare la distribuzione delle diverse specie superficiali adsorbite sul Rh in seguito a pulsii lean condotti a bassa temperatura.

### **V.3 Studio della reattività delle specie adsorbite in presenza di un riducente**

In questo paragrafo vengono riportate e descritte le prove di riduzione in programmata di temperatura (TPSR) al fine di studiare la reattività delle specie adsorbite nei confronti di  $\text{H}_2$  e di  $\text{NH}_3$  in ambiente inerte (He) ed in presenza di  $\text{CO}_2$  ed  $\text{H}_2\text{O}$ .



## V.3.1 Reattività dei nitrati

Anche nel caso del catalizzatore a base di rodio la reattività dei nitrati in presenza di un riducente è stata studiata attraverso una rampa di temperatura in ambiente riducente effettuata in seguito ad adsorbimento di NO (1000 ppm) in O<sub>2</sub> (3%) effettuato ad una temperatura costante di 350°C.

Durante il pulso in fase lean (non riportato in quanto analogo a quanto già descritto nel caso della TPD dei nitrati) si ha inizialmente un completo adsorbimento degli NO<sub>x</sub> alimentati sulla superficie catalitica, dopo 62 s si osserva il breakthrough di NO seguito, a 92 s, da quello di NO<sub>2</sub>. Dopo circa 30 minuti, il pulso di adsorbimento viene interrotto provocando il desorbimento degli ossidi di azoto debolmente adsorbiti. Al termine della fase di adsorbimento la quantità netta di ossidi di azoto adsorbiti sulla superficie catalitica è di  $1.59 \times 10^{-4}$  mol/g<sub>cat</sub>.

Nella figura 5.9 vengono riportati i dati ottenuti dalla TPSR in H<sub>2</sub> (2000 ppm) da 40°C a 500°C effettuata in seguito all'adsorbimento dei nitrati a 350°C.

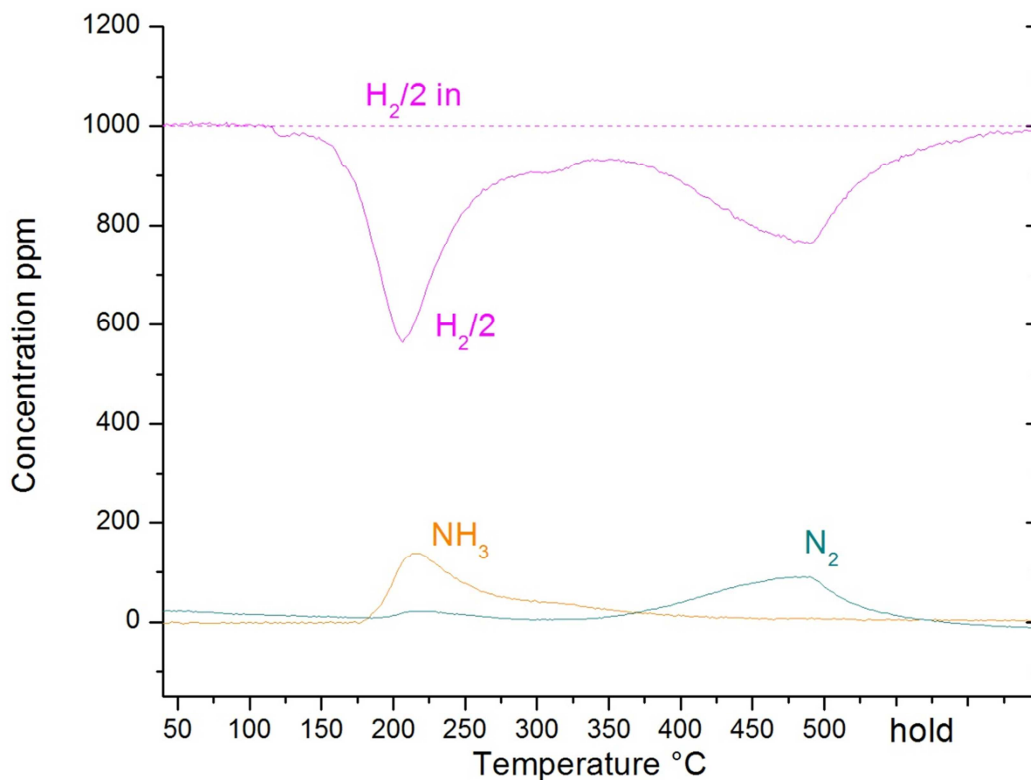
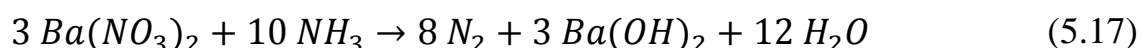
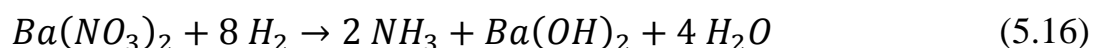


Figura 5.9: TPSR dei nitrati in H<sub>2</sub> (2000 ppm) da 40°C a 500°C @10°C/min su catalizzatore Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Durante la rampa di temperatura si evidenzia un primo consumo di  $H_2$  a  $140^\circ C$ , questo consumo di riducente non è accompagnato dalla evoluzione di prodotti di reazione fino al raggiungimento di una temperatura di  $180^\circ C$  dove si riscontra l'inizio della produzione di  $NH_3$  che presenta un massimo di 135 ppm a  $214^\circ C$ , in corrispondenza del picco di consumo di  $H_2$  che raggiunge una concentrazione di 1130 ppm. Con l'incremento ulteriore di temperatura, la concentrazione di  $NH_3$  diminuisce e quella del riducente torna a crescere fino a mostrare un secondo consumo dai  $350^\circ C$  accompagnato, questa volta, non da  $NH_3$  ma dalla formazione di  $N_2$  che mostra un picco di concentrazione in corrispondenza dell'interruzione della rampa di temperatura.

Questi risultati sono in linea con il meccanismo già precedentemente discusso secondo il quale il primo step della riduzione (reazione 5.16) avviene già a temperature relativamente basse mentre il secondo step di riduzione (reazione 5.17), più lento, avviene a temperature più elevate. In questo caso, a differenza della TPSR analoga condotta sul catalizzatore a base di Pt, non si osserva il consumo completo di  $H_2$ , quindi non si forma  $N_2$  a bassa temperatura in virtù della maggiore reattività dell' $H_2$  rispetto all' $NH_3$  nei confronti dei nitrati.



Con il crescere della temperatura si osserva, a partire da circa  $350^\circ C$ , un secondo consumo di idrogeno dovuto alla riduzione di specie adsorbite maggiormente stabili. Questa riduzione viene accompagnata dalla produzione di  $N_2$  in quanto il rodio è in grado di catalizzare in maniera molto più efficace rispetto al Pt la reazione di decomposizione dell'ammoniaca prodotta con formazione di azoto e idrogeno secondo la reazione 5.18:



A conferma di ciò si anticipano i dati relativi alla TPSR in  $\text{NH}_3$  effettuata successivamente ad un pulso di adsorbimento di  $\text{NO}$  (1000 ppm) e  $\text{O}_2$  (3%) in He a  $350^\circ\text{C}$  sul catalizzatore a base di rodio, questi dati verranno approfonditamente discussi nel seguito (paragrafo 5.3.4).

Nella figura 5.10 si riportano dunque tali dati insieme, per confronto, a quelli discussi nel paragrafo 4.3.4 relativi al Pt. Tali dati dimostrano come, a temperature sufficientemente elevate, il Rh favorisca la decomposizione pressochè completa dell'ammoniaca ad azoto ed acqua (la concentrazione dell' $\text{NH}_3$  a temperature superiori a  $350^\circ\text{C}$  è trascurabile), mentre sul Pt questa reazione procede solo parzialmente anche a temperature di  $500^\circ\text{C}$ .

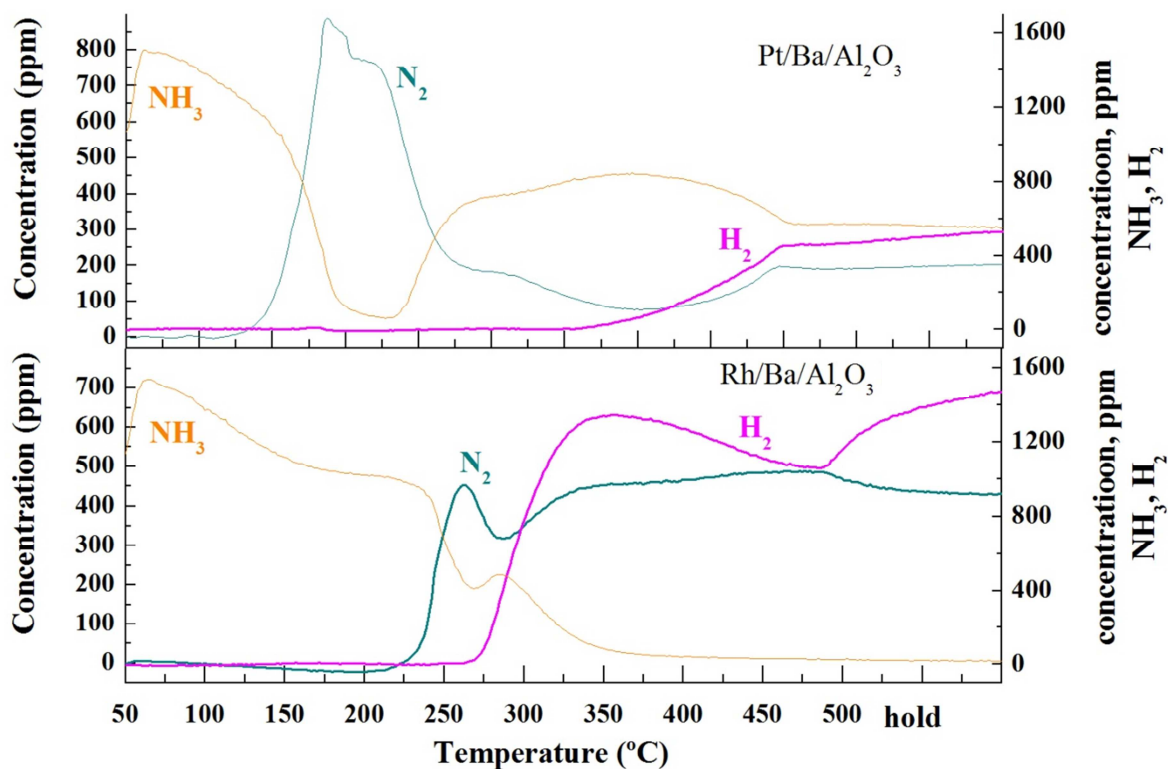


Figura 5.10: Confronto tra TPSR in  $\text{NH}_3$  (1000 ppm) dei nitrati da  $50^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$  @  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  su catalizzatore Pt-Ba e su catalizzatore Rh-Ba.

Confrontando i dati ottenuti attraverso TPSR in idrogeno sui due sistemi catalitici in esame (figura 5.11 a pagina seguente) si osserva come la riduzione delle specie adsorbite da parte dell'idrogeno a dare  $\text{NH}_3$  (reazione 5.16), sia efficace sul Pt già a partire da  $165^\circ\text{C}$ , mentre sul Rh la temperatura di soglia della reazione sia solo

leggermente più alta (175°C) ma comunque inferiore alla temperatura di adsorbimento nonché a quella di decomposizione termica.

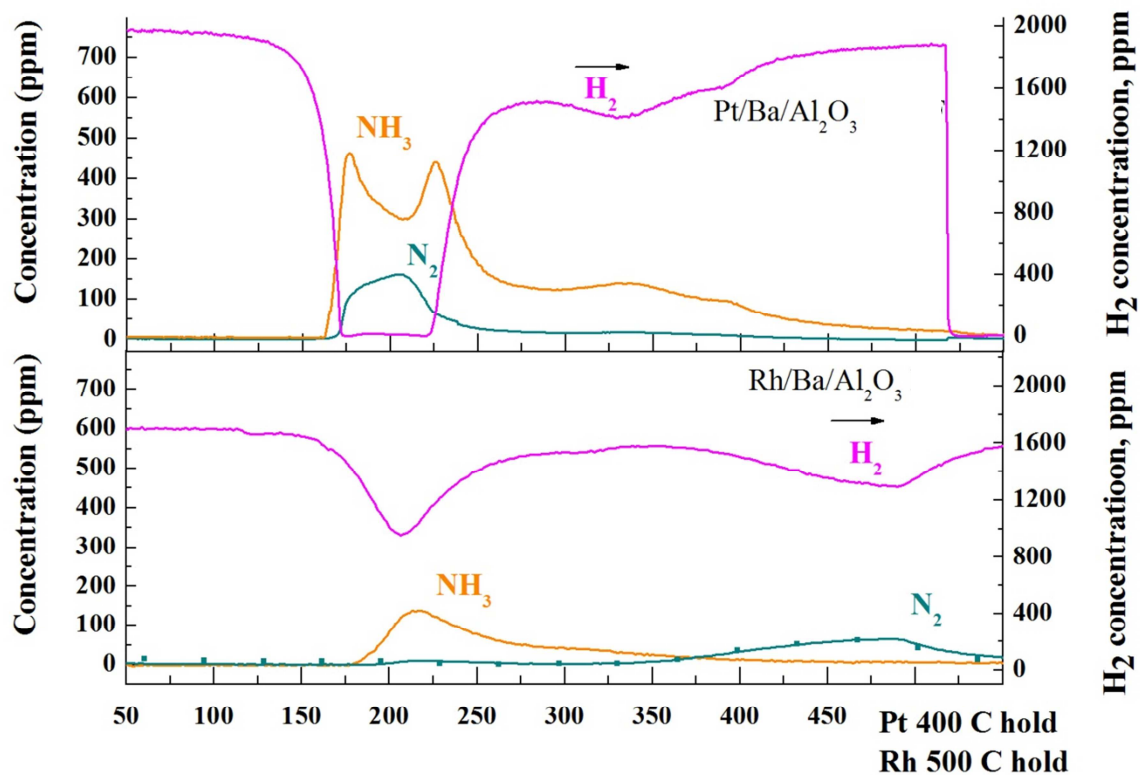


Figura 5.11: Confronto tra TPSR in H<sub>2</sub> (2000 ppm) dei nitrati da 50°C a 500°C @ 10°C/min su catalizzatore Pt-Ba e su catalizzatore Rh-Ba.

Questo fatto conferma la necessità della presenza del metallo nobile nello stato ridotto per favorire il rilascio dei nitrati e la loro successiva riduzione. In assenza di un riducente (ovvero durante la TPD) infatti, il rilascio in fase gas delle specie adsorbite aveva luogo a temperature prossime a quella di adsorbimento, mentre in presenza di H<sub>2</sub> i siti di metallo nobile vengono ridotti già a temperature inferiori ai 200°C (come si evince dal consumo di riducente senza evoluzione di prodotti) per poi favorire (ossidandosi) la riduzione dei nitrati ad NO gassoso.

Si osserva però, sul catalizzatore a base di Rh, un secondo consumo del riducente a temperature superiori a 350°C, accompagnata dalla evoluzione di N<sub>2</sub> in uscita dal reattore. Questa evoluzione di azoto è stata quantificata in  $6.60 \times 10^{-5}$  mol/g<sub>cat</sub>, mentre la quantità di NH<sub>3</sub> prodotta a basse temperature è di  $9.86 \times 10^{-5}$  mol/g<sub>cat</sub>.

A causa della riduzione di nitrati con formazione di  $N_2$  a temperature superiori a  $350^\circ C$ , si deduce che la superficie del catalizzatore a base di rodio viene rigenerata completamente solo a temperature superiori a quelle abitualmente usate durante la fase di condizionamento. A  $350^\circ C$ , infatti, solo il 45% dei nitrati è stato ridotto ad ammoniaca, mentre i rimanenti vengono ridotti ad azoto solo a temperature superiori.

### V.3.2 Reattività dei nitriti

La reattività dei nitriti è stata studiata attraverso una TPSR in idrogeno da  $40^\circ C$  a  $450^\circ C$  effettuata in seguito ad una fase di adsorbimento di NO (1000 ppm) +  $O_2$  (3%) in He @  $150^\circ C$ . Durante la fase di adsorbimento, riportata nella figura 5.12, si adsorbono  $6.21 \times 10^{-5}$  mol  $NO_x/g_{cat}$  mentre non si osserva alcun tempo di sfondamento degli  $NO_x$  o ossidazione di NO ad  $NO_2$  a causa della bassa temperatura.

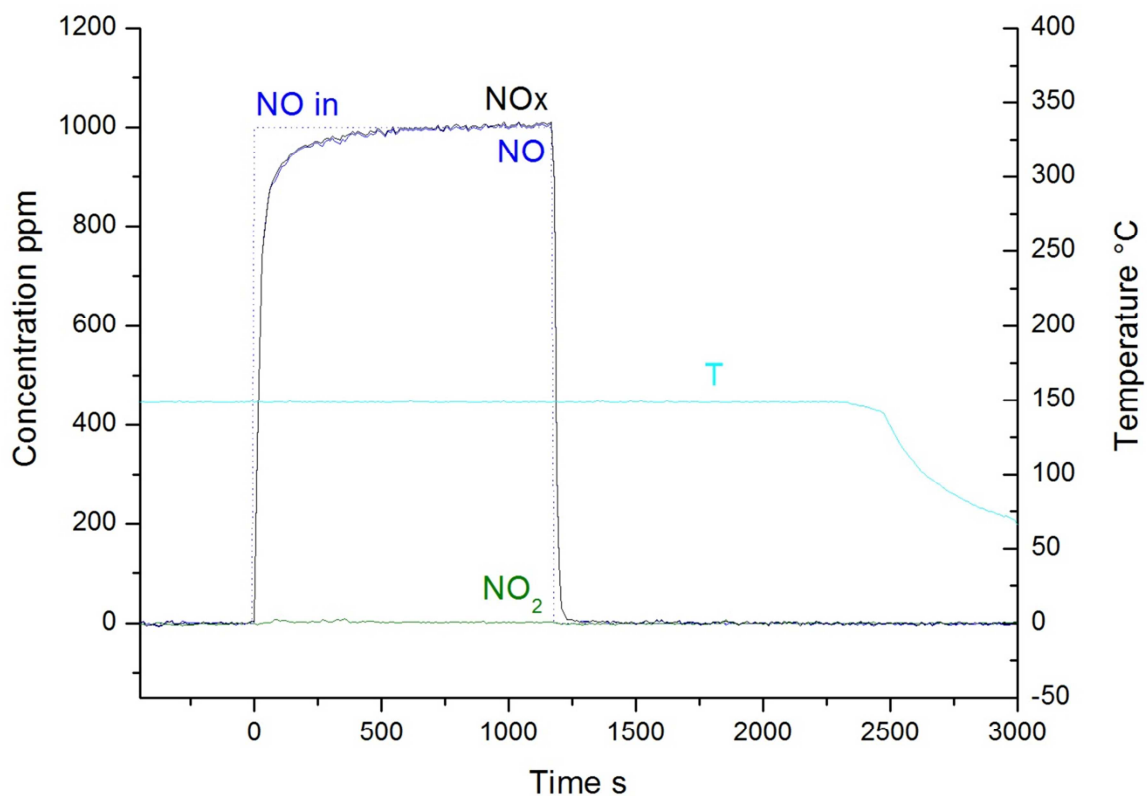


Figura 5.12: Adsorbimento di NO (1000 ppm) +  $O_2$  (3%) in He @  $150^\circ C$  su catalizzatore Rh-Ba/ $Al_2O_3$

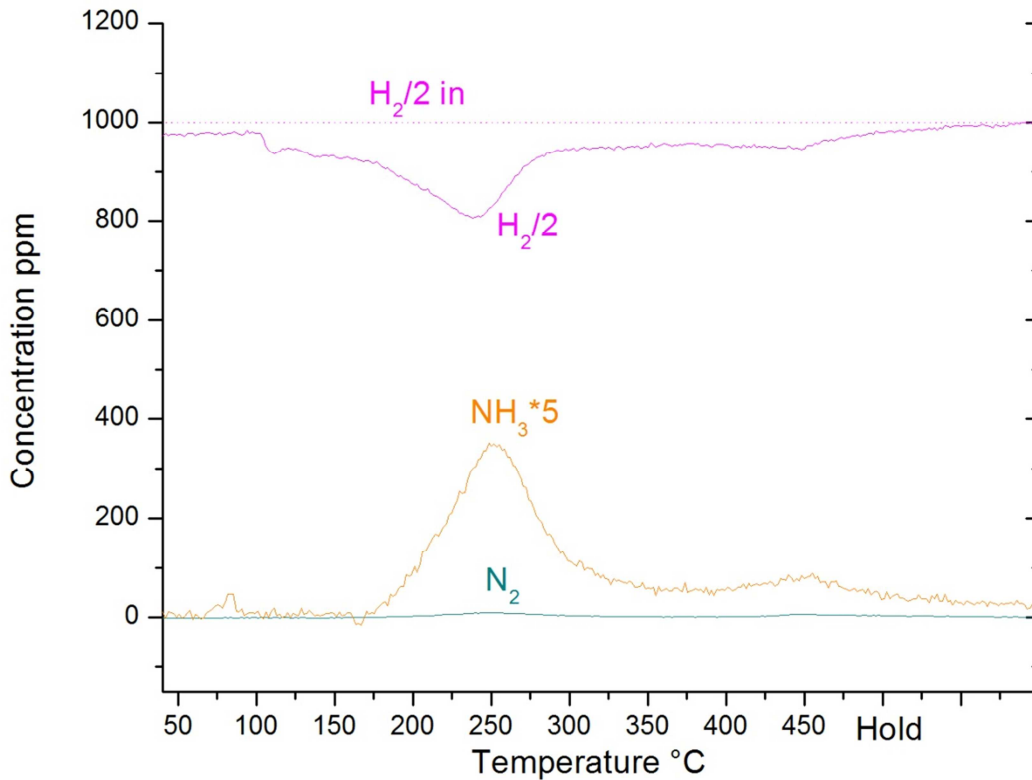
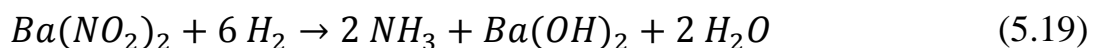


Figura 5.13: TPSR dei nitriti in H<sub>2</sub> (2000 ppm) da 50°C a 400°C @ 10°C/min su catalizzatore Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

I risultati della successiva fase di riduzione in programmata di temperatura vengono riportati nella figura 5.13.

Si riscontra un consumo di H<sub>2</sub> a partire da 100°C, la cui concentrazione raggiunge un minimo di 1600 ppm a 240°C per poi risalire lentamente fino al valore di alimentazione.

In corrispondenza del picco di consumo di H<sub>2</sub> si registra il punto di maggiore concentrazione di NH<sub>3</sub> (70 ppm) che viene formata a partire dai 160°C senza la formazione di quantità di azoto apprezzabili a causa della reattività molto superiore dell'idrogeno rispetto all'ammoniaca nei confronti del primo step della reazione di riduzione (reazione 5.19).



Sebbene le quantità di NO<sub>x</sub> adsorbiti sia così bassa da renderne difficile una quantificazione precisa, confrontando la quantità di H<sub>2</sub> consumato con la quantità

teorica necessaria alla reazione di riduzione si è evidenziato come la prima ( $3.97 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ ) sia molto più prossima alla quantità necessaria alla riduzione dei nitrati ( $3.00 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ ) rispetto a quella necessaria alla riduzione dei nitriti ( $2.25 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ ).

Nella figura 5.14 viene operato un confronto tra i dati ottenuti sul catalizzatore a base di Rh e quelli già discussi (paragrafo 4.3.2) riguardanti il Pt.

Anche in questo caso, come nel caso di adsorbimento di nitrati, si osserva che sul Pt la riduzione è completa (non si ha alcuna formazione di prodotti) già a temperature prossime a quella utilizzata durante il condizionamento del catalizzatore ( $350^\circ\text{C}$ ); per quanto riguarda invece il Rh si osserva un secondo leggero consumo di idrogeno accompagnato da sviluppo di ammoniaca a temperature superiori a  $375^\circ\text{C}$  fino al termine della rampa di temperatura ( $450^\circ\text{C}$ ).

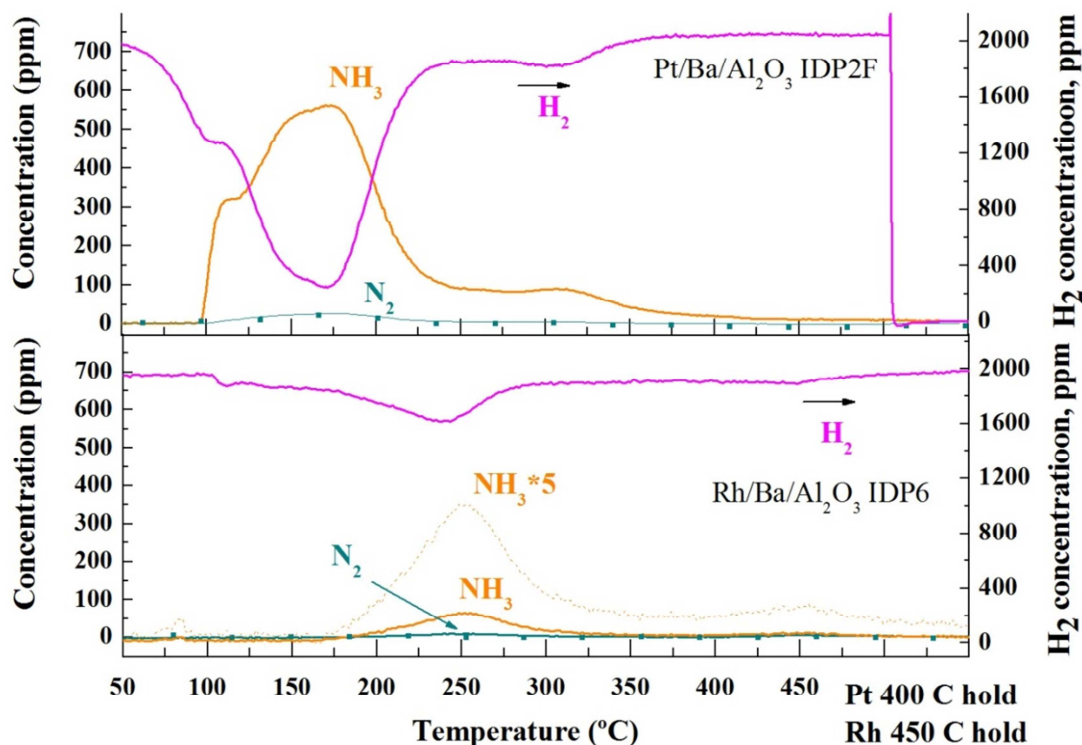


Figura 5.14: Confronto tra TPSR in  $\text{H}_2$  (2000 ppm) dei nitriti da  $50^\circ\text{C}$  a  $450^\circ\text{C}$  @  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  su catalizzatore Pt-Ba e su catalizzatore Rh-Ba.

Questo fatto dimostra come il Rh venga rigenerato completamente solo a temperature superiori a  $450^\circ\text{C}$ , mentre alla temperatura abitualmente utilizzata durante il

condizionamento la riduzione è incompleta e lascia sulla superficie catalitica quantità non trascurabili di nitrati adsorbiti che diminuiscono la capacità di stoccaggio degli  $\text{NO}_x$  dei cicli successivi, che infatti passa da  $4.10 \times 10^{-4} \text{ mol NO}_x/\text{g}_{\text{cat}}$  nel caso del Pt a soli  $6.21 \times 10^{-5} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$  sul Rh.

Ad ulteriore conferma di ciò si osserva che sul Pt la riduzione dei nitriti, più reattivi dei nitrati, avviene già a  $100^\circ\text{C}$  con formazione di  $\text{NH}_3$ , mentre sul Rh la reazione inizia soltanto a circa  $200^\circ\text{C}$ , temperatura confrontabile con la temperatura di soglia della riduzione dei nitrati già discussa in precedenza (figura 5.9), ad indicare che sulla superficie del catalizzatore a base di Rh sono presenti soprattutto nitrati non ridotti derivanti dai cicli di condizionamento precedenti.

### **V.3.3 Effetto della presenza di $\text{CO}_2$ (1000 ppm) + $\text{H}_2\text{O}$ (1% v/v)**

Per studiare l'effetto che la presenza di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  ha sulla reattività degli  $\text{NO}_x$  in fase di riduzione sono state effettuate le stesse prove, ma questa volta in presenza di  $\text{CO}_2$  (1000 ppm) e  $\text{H}_2\text{O}$  (1% v/v). E' stato quindi effettuato l'adsorbimento di NO (1000 ppm) e  $\text{O}_2$  (3% v/v) in presenza di  $\text{CO}_2$  (1000 ppm) e  $\text{H}_2\text{O}$  (1% v/v) a  $350^\circ\text{C}$  (nel caso dei nitrati) e a  $150^\circ\text{C}$  (nel caso dei nitriti), seguito da una rampa di temperatura in ambiente riducente ancora in presenza di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .



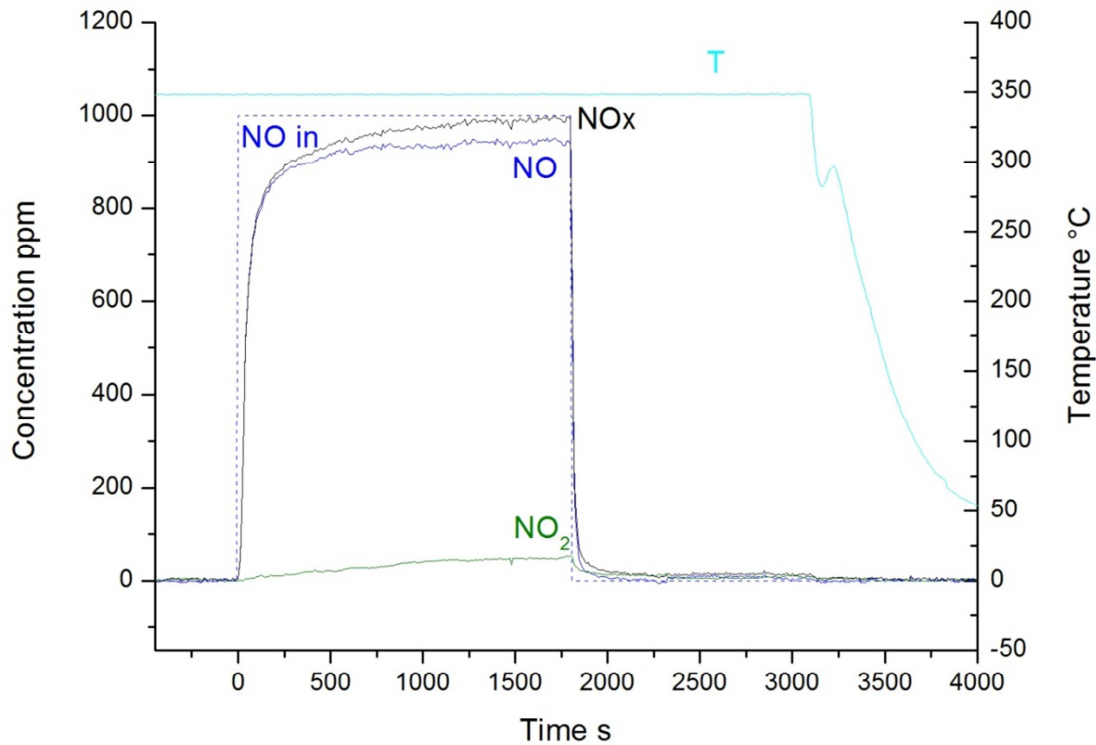


Figura 5.15: Adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in CO<sub>2</sub> (1000 ppm) e H<sub>2</sub>O (1%) @ 350°C su catalizzatore Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Durante la fase di adsorbimento a 350°C, riportata in figura 5.15, non si osserva un tempo di breakthrough degli NO<sub>x</sub>, la concentrazione di NO cresce immediatamente mostrando un leggero adsorbimento nella prima fase del pulso per poi stabilizzarsi ad un valore di 946 ppm. Anche la concentrazione di NO<sub>2</sub> cresce nel tempo grazie alla capacità del catalizzatore di ossidare NO, ma cresce con velocità circa costante per circa 1000 s per poi stabilizzarsi ad un valore stazionario di 50 ppm di gran lunga inferiore alla quantità osservata durante l'adsorbimento alla stessa temperatura ma in ambiente inerte (250 ppm).

Per quanto riguarda la quantità di NO<sub>x</sub> adsorbiti si quantificano  $1.80 \times 10^{-4}$  mol/g<sub>cat</sub> a stazionario, e  $1.33 \times 10^{-4}$  mol/g<sub>cat</sub> dopo il desorbimento degli NO<sub>x</sub> debolmente adsorbiti.

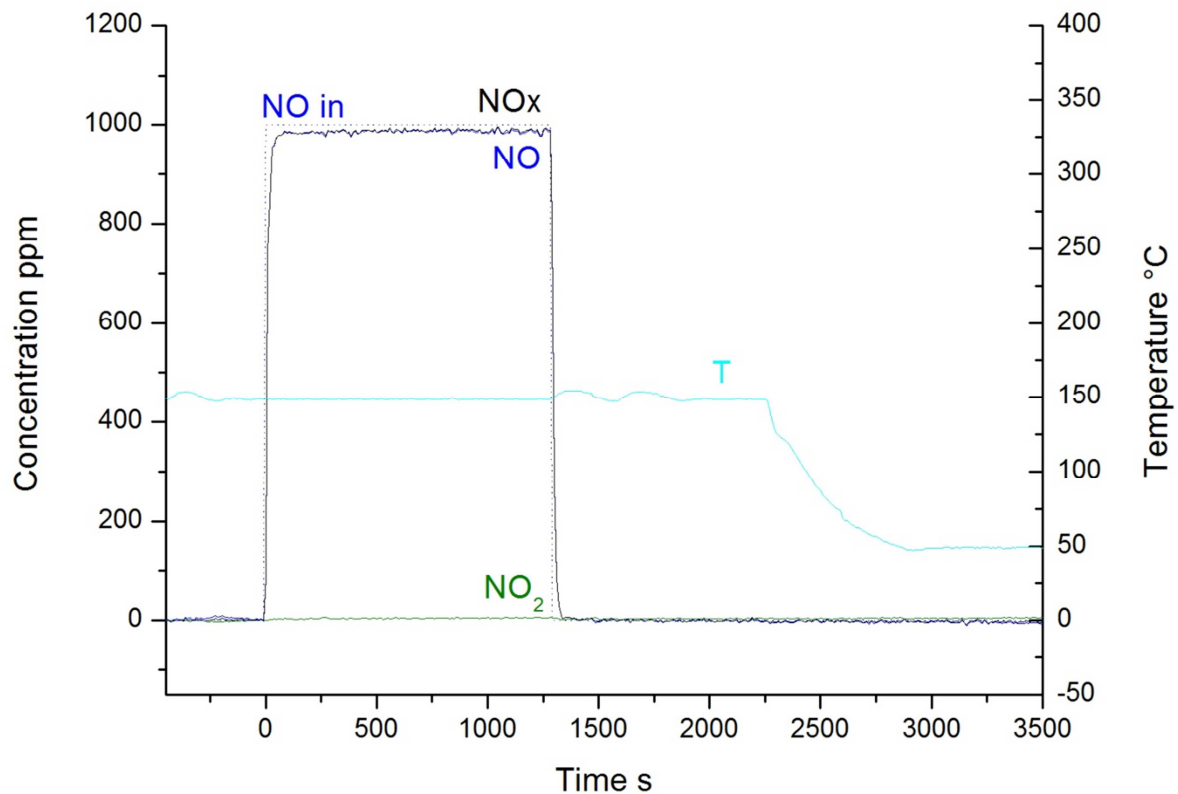


Figura 5.16: Adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in CO<sub>2</sub> (1000 ppm) e H<sub>2</sub>O (1%) @ 150°C su catalizzatore Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nel caso di adsorbimento a 150°C (figura 5.16), dopo l'immissione di 1000 ppm di NO la concentrazione in uscita dal reattore si porta immediatamente a quella di alimentazione, rimanendo poi costante fino alla chiusura del pulso in fase lean, dopo il quale la quantità di NO<sub>x</sub> adsorbiti sulla superficie del catalizzatore è di sole  $1.26 \times 10^{-5} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ .

I risultati ottenuti, riportati in tabella 5.5 insieme ai quelli ottenuti per adsorbimento in ambiente inerte, sono in linea con quanto descritto in precedenti studi [Lietti et al. Journal of Catalysis 2001] in cui si riporta l'effetto negativo che la presenza di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O ha sull'adsorbimento a basse temperature ( $6.21 \times 10^{-5} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$  a 150°C Vs  $1.33 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$  a 350°C in presenza di CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O).

	Ads in He [mol <sub>NOx</sub> /g <sub>cat</sub> ]	Ads in CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O [mol <sub>NOx</sub> /g <sub>cat</sub> ]
150°C	$6.21 \cdot 10^{-5}$	$1.26 \cdot 10^{-5}$
350°C	$1.59 \cdot 10^{-4}$	$1.33 \cdot 10^{-4}$

Tabella 5.5: Quantità di NOx adsorbiti a diverse temperature in ambiente inerte e in presenza di CO<sub>2</sub> (1000 ppm) e H<sub>2</sub>O (1%).

Di seguito (figure 5.17 e 5.18) si riportano i risultati delle TPSR dei nitrati e dei nitriti condotte tra 40°C e 450°C @ 10 °C/min in presenza di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O successivamente alle fasi di adsorbimento appena discusse.

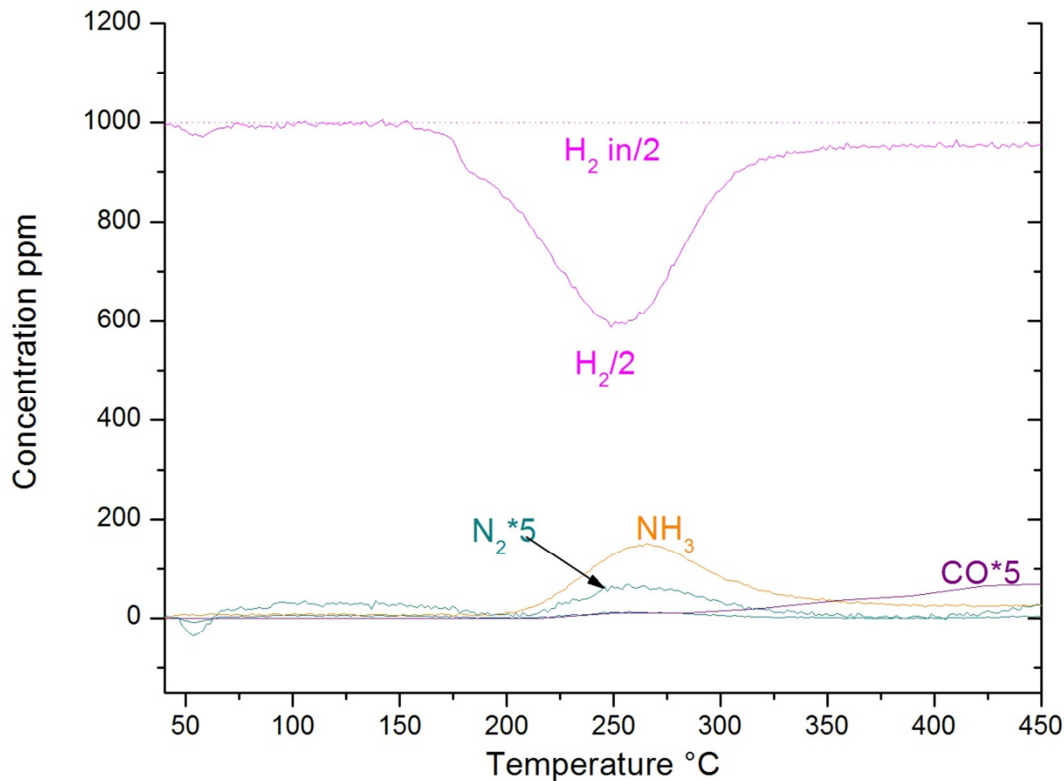


Figura 5.17: TPSR dei nitrati in H<sub>2</sub> (2000 ppm), CO<sub>2</sub> (1000 ppm) ed H<sub>2</sub>O (1%), da 40°C a 450°C @ 10°C/min sul catalizzatore Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Durante la rampa di temperatura della TPSR dei nitrati (figura 5.17) i segnali restano stabili fino a 170°C, temperatura alla quale si comincia ad osservare un consumo di riducente seguito, a 200°C, dall'evoluzione di NH<sub>3</sub> e da quantità quasi trascurabili di N<sub>2</sub> (si ricorda che il segnale di N<sub>2</sub> è moltiplicato per cinque per renderne apprezzabile l'evoluzione). I segnali dei prodotti di riduzione mostrano un massimo di 150 ppm e 12 ppm di NH<sub>3</sub> e N<sub>2</sub> rispettivamente in corrispondenza del picco di consumo del riducente. Con l'ulteriore incremento di temperatura le concentrazioni tornano ai loro valori iniziali mentre si osserva la produzione di piccole quantità di CO a causa della reazione di shift inversa del gas d'acqua (reazione 5.20), catalizzata dal metallo nobile, che è però limitata termodinamicamente dalla presenza di acqua in forte quantità (1% v/v).



Anche in questo caso, non assistendo al consumo completo del riducente nella reazione con i nitrati, non si osserva la formazione di  $N_2$  (se non in quantità trascurabili) a causa dell'effetto inibitore dell' $H_2$  nei confronti dell' $NH_3$ .

La presenza di  $CO_2$  e di  $H_2O$ , sembra quindi sfavorire la riduzione del catalizzatore che avviene a temperature più elevate ( $200^\circ C$  Vs  $175^\circ C$ ) rispetto al caso di atmosfera inerte, rallentando quindi la reazione di riduzione dei nitrati adsorbiti.

Nel caso della  $H_2$ -TPSR dei nitriti (figura 5.18) la quantità di prodotti di reazione sviluppati e di riducente consumato sono quasi trascurabili in virtù della estremamente ridotta quantità di  $NO_x$  adsorbiti durante il pulso in fase lean precedentemente discusso. Si osserva infatti un limitato consumo di  $H_2$  a partire da  $210^\circ C$  seguito, a  $230^\circ C$ , dalla produzione di  $NH_3$  che mostra un massimo di concentrazione di 16 ppm a  $243^\circ C$ .

I risultati confermano l'effetto negativo, già osservato nel caso dei nitrati, che la presenza in fase gassosa di  $CO_2$  e  $H_2O$  ha sulla capacità di adsorbimento di  $NO_x$  sul Rh (già limitata) alle basse temperature ( $6.21 \times 10^{-5} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$  Vs  $1.26 \times 10^{-5} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ ), e sulla temperatura a cui avviene la riduzione degli  $NO_x$  adsorbiti ( $160^\circ C$  Vs  $227^\circ C$ ).

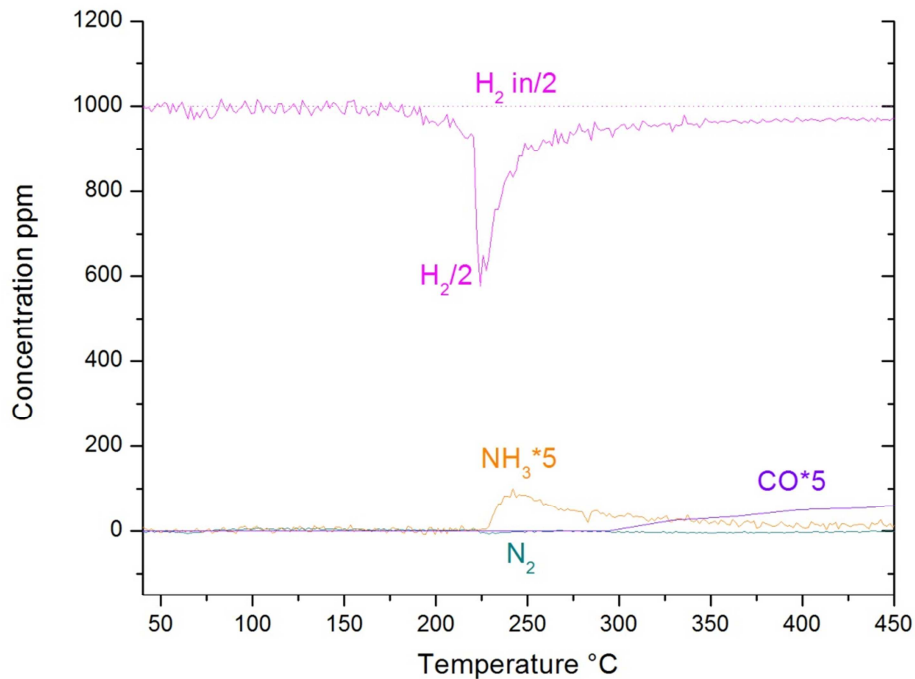


Figura 5.18: TPSR dei nitriti in H<sub>2</sub> (2000 ppm), CO<sub>2</sub> (1000 ppm) ed H<sub>2</sub>O (1%), da 40°C a 450°C @ 10°C/min sul catalizzatore Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Effettuando il confronto tra le diverse prove di reattività dei nitrati condotte sui due catalizzatori in ambiente inerte e in presenza di CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O in fase gas (figura 5.19 a,b,c,d) si osserva che sul Pt (figura 5.19 a,b) la presenza di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O favorisce la riduzione iniziale a bassa temperatura finchè non si ha la formazione di piccole quantità di CO secondo la reazione di RWGS che bloccano i siti di metallo nobile rallentando la reazione finchè non si ha la loro decomposizione a temperature più elevate. Ciò è visibile in quanto in presenza di CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O (5.19 b) il consumo di riducente e la formazione di NH<sub>3</sub> vengono osservati già a basse temperature mentre in ambiente inerte (figura 5.19 a) questo non si verifica prima di temperature superiori ai 150°C, contemporaneamente l'evoluzione di N<sub>2</sub> corrispondente al consumo completo di H<sub>2</sub> si sposta verso temperature più elevate a causa dell'effetto inibitore dovuto alla presenza di CO che blocca i siti di Pt.

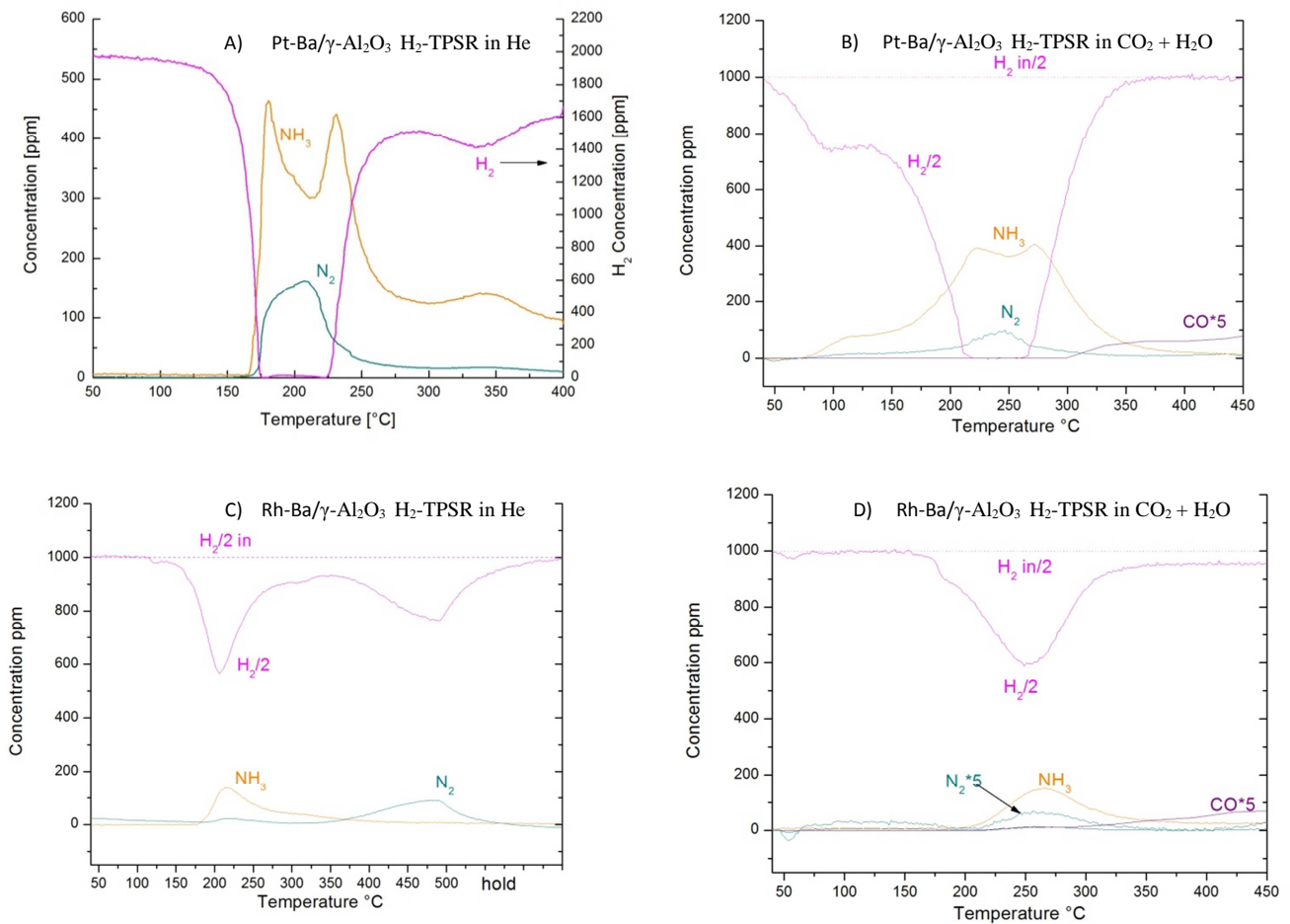


Figura 5.19: Confronto tra H<sub>2</sub>-TPSR (2000 ppm) in He ed in CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O dei nitrati su catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a,b) e su catalizzatore Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c,d).

Nel caso del catalizzatore a base di Rh (figura 5.19 c,d), la presenza di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O nell'ambiente di reazione sembra invece avere un effetto esclusivamente negativo, causando lo spostamento verso valori più elevati della temperatura di soglia della reazione di riduzione dei nitrati (da 175°C a 200°C), e di quella a cui si registra il consumo di H<sub>2</sub> causato dalla riduzione del metallo nobile (125°C in He Vs 175°C in CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O).

Si osserva dunque che in presenza di CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O le temperature di soglia della reazione di riduzione del metallo nobile e di quella dei nitrati sono molto più vicine tra loro rispetto al caso di reazione in ambiente inerte.

## V.3.4 Effetto del riducente sulla reattività dei nitrati

Per studiare il secondo stadio della reazione di riduzione dei nitrati la reattività dei nitrati è stata studiata, anche sul catalizzatore a base di Rh, attraverso TPSR in  $\text{NH}_3$  (1000 ppm) tra  $40^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$  in seguito ad adsorbimento di 1000 ppm di NO in presenza del 3% di ossigeno.

Anche in questo caso la fase di adsorbimento non viene riportata nel seguito in quanto molto simile a quella descritta in figura 5.3 dove si trattava la fase di adsorbimento di nitrati, nelle medesime condizioni, prima di una TPD. Si riportano nel seguito solo i dati salienti, ovvero un tempo di sfondamento degli  $\text{NO}_x$  di 50 s seguito, a 70 s, dall'evoluzione di  $\text{NO}_2$  e una quantità netta di  $\text{NO}_x$  adsorbiti al termine del pulso in condizioni lean di  $1.03 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ .

I dati ottenuti durante la successiva fase di riduzione in scalata di temperatura vengono riportati in figura 5.20.

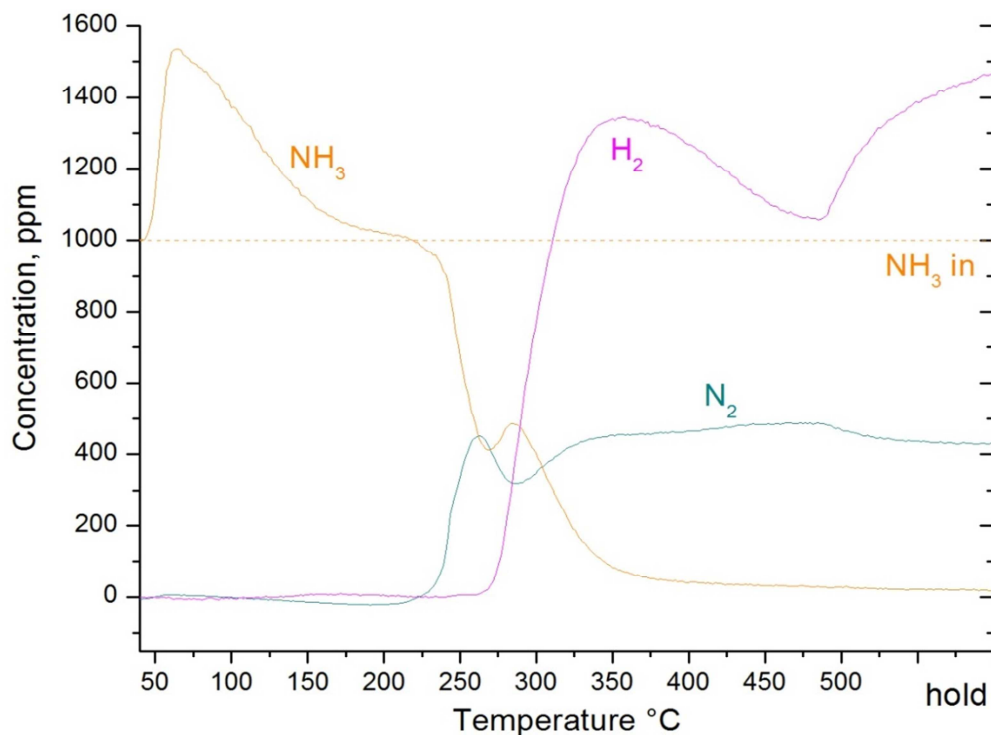
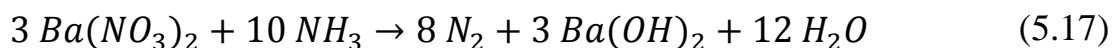


Figura 5.20: TPSR dei nitrati in  $\text{NH}_3$  (1000 ppm) in He, da  $40^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$  @  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sul catalizzatore Rh-Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Immediatamente in seguito all'inizio della rampa di temperatura si osserva un picco di  $\text{NH}_3$  dovuto al desorbimento dell' $\text{NH}_3$  adsorbita in seguito all'apertura del pulso di riduzione alla temperatura di  $40^\circ\text{C}$  (non riportato in figura).

A partire dalla temperatura di  $220^\circ\text{C}$  si assiste al consumo di ammoniaca che presenta un minimo di concentrazione di 410 ppm a  $265^\circ\text{C}$ , in corrispondenza del quale si osserva la contemporanea evoluzione di azoto che presenta un massimo con concentrazione di 450 ppm anch'esso a  $265^\circ\text{C}$ .

Queste concentrazioni sono perfettamente in linea con la stechiometria della reazione di riduzione dei nitrati adsorbiti da parte dell'ammoniaca (5.17).



A  $265^\circ\text{C}$  si registra l'evoluzione di  $\text{H}_2$  in corrispondenza di un secondo consumo di  $\text{NH}_3$  e produzione di  $\text{N}_2$ , le concentrazioni di  $\text{H}_2$  e di  $\text{N}_2$  crescono rispettivamente fino ad un valore a stazionario di 1470 e 430 ppm mentre quella di  $\text{NH}_3$  diminuisce fino al valore di circa 15 ppm. Il secondo consumo di  $\text{H}_2$  osservato a temperature elevate può essere dovuto alla presenza di alcuni nitrati sulla superficie che vengono ridotti ad azoto, la cui concentrazione infatti presenta un leggero incremento per temperature comprese tra i  $400^\circ\text{C}$  e i  $500^\circ\text{C}$ .

Il primo picco di produzione di azoto, con temperatura di soglia di  $220^\circ\text{C}$ , è quindi dovuto alla riduzione dei nitrati da parte dell'ammoniaca con produzione di azoto che presenta così un massimo di concentrazione. Con il progressivo esaurimento dei nitrati superficiali, la concentrazione di  $\text{N}_2$  torna a diminuire e quella dell' $\text{NH}_3$  a crescere finché, a  $265^\circ\text{C}$ , la reazione di decomposizione dell'ammoniaca comincia ad essere catalizzata dal Rh secondo la reazione (5.16).

Nella figura 5.21, riportata nella pagina seguente, si effettua un confronto tra la TPSR in  $\text{NH}_3$  condotta sul Pt e la stessa prova condotta sul Rh.



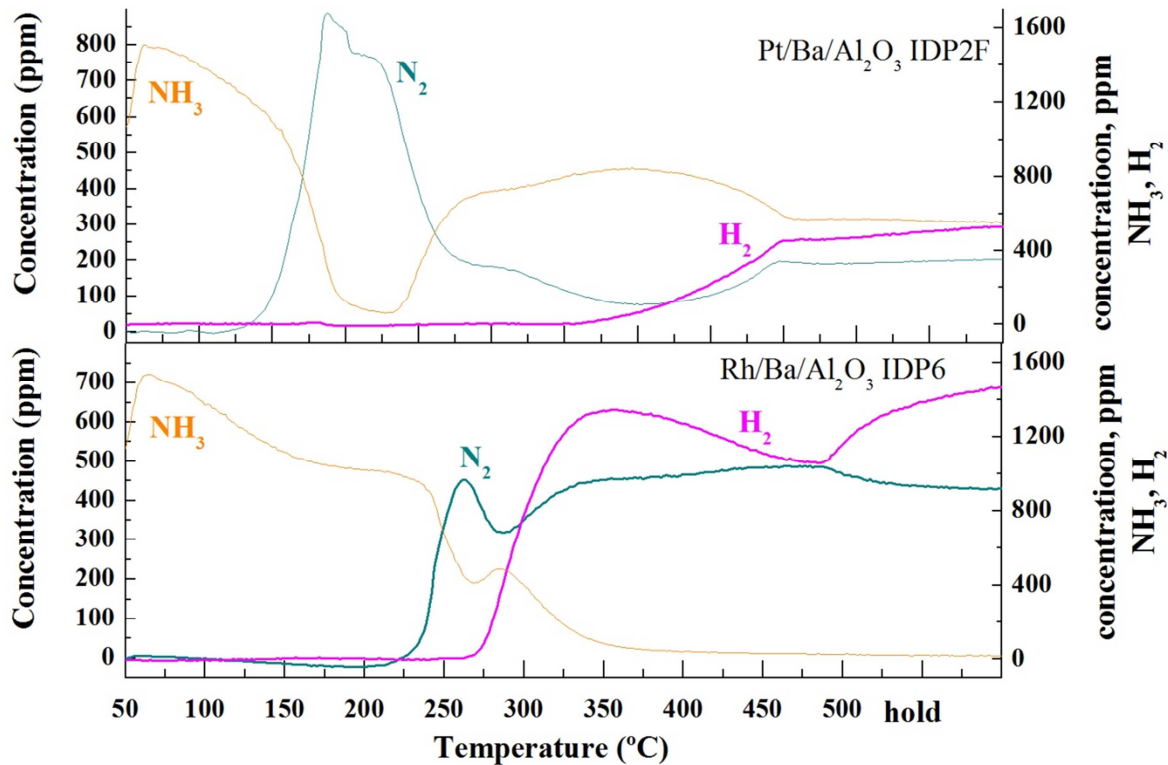


Figura 5.21: Confronto tra TPSR in NH<sub>3</sub> (1000 ppm) dei nitrati da 50°C a 500°C @ 10°C/min su catalizzatore Pt-Ba e su catalizzatore Rh-Ba.

Si osserva che sul catalizzatore a base di Pt la reazione presenta una temperatura di soglia di 130°C mentre la riduzione dei nitrati adsorbiti sul sistema contenente Rh avviene solo una volta superata la temperatura di circa 215/220°C. Questo indica che sul Pt, in assenza di idrogeno che compete nella riduzione, l'ammoniaca è in grado di reagire con i nitrati adsorbiti già a basse temperature mentre sul Rh la reazione avviene solo a temperature superiori ai 225°C.

Alla temperatura di riduzione utilizzata abitualmente durante il condizionamento (350°C) si può notare come la concentrazione di NH<sub>3</sub> sia di soli 80 ppm sul Rh, mentre sul Pt questa assume il valore di circa 800 ppm. Ciò è dovuto al fatto che la reazione di decomposizione dell'ammoniaca, è particolarmente favorita sul catalizzatore a base di Rh dove avviene a temperature superiori a 225°C (dato ottenuto in seguito a prova dedicata e riportata in figura 5.22), mentre sul Pt questa reazione presenta una temperatura di soglia di circa 350°C (in corrispondenza dell'incremento della concentrazione di H<sub>2</sub>).

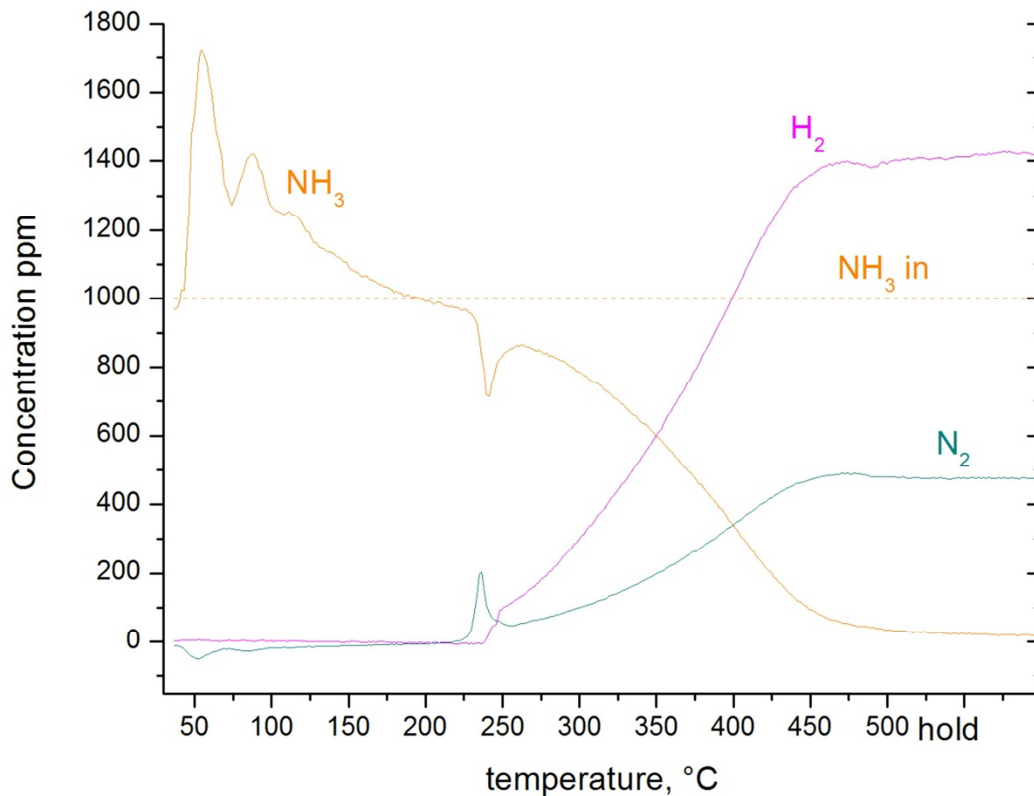


Figura 5.22: Decomposizione di NH<sub>3</sub> (1000 ppm) in He da 40°C a 500°C @10°C/min su catalizzatore Rh-Ba.

Il Rh dimostra quindi di essere un catalizzatore molto attivo nei confronti della decomposizione dell'ammoniaca, infatti la temperatura di soglia di questa reazione sul Rh è di circa 265°C e già a 350°C porta ad un consumo quasi completo dell'NH<sub>3</sub>, mentre sul Pt la temperatura di soglia è di 380°C e la concentrazione di NH<sub>3</sub> si assesta, a 500°C, a 530 ppm.

Questo comportamento spiega l'incremento della selettività ad azoto riscontrato nelle fasi di riduzione effettuate durante il condizionamento del catalizzatore a base di Rh. Alla temperatura di riduzione utilizzata, infatti, la decomposizione dell'ammoniaca ad azoto è già ampiamente favorita sul Rh, mentre sul Pt questa inizia ad avere luogo solo a temperature leggermente superiori, causando appunto il consumo di ammoniaca con formazione di azoto favorendo la selettività complessiva ad N<sub>2</sub> del processo.

### V.4 Influenza del metallo nobile sul fenomeno del release

L'influenza del metallo nobile sul release è stata investigata tramite la tecnica di scambio isotopico sul catalizzatore a base di Pt (dati riportati nel paragrafo 4.4) e su quello contenente il Rh. Nel caso del rodio si è effettuata una  $^{14}\text{NO}$ -TPIE in seguito ad adsorbimento di nitrati marcati alla temperatura di  $350^\circ\text{C}$ .

Durante la TPIE, i cui risultati sono riportati nella figura 5.23, dopo l'immissione di 1000 ppm di  $^{14}\text{NO}$  a  $50^\circ\text{C}$ , la concentrazione di NO raggiunge immediatamente quella di alimentazione e si mantiene costante ad indicare che lo scambio non avviene a questa temperatura.

In seguito all'inizio della rampa di temperatura, a circa  $250^\circ\text{C}$  si vede un consumo di  $^{14}\text{NO}$  accompagnato dall'evoluzione di  $^{15}\text{NO}$  che raggiunge una concentrazione massima di 195 ppm ad una temperatura di  $342^\circ\text{C}$ , in corrispondenza del minimo di concentrazione di  $^{14}\text{NO}$  (823 ppm).

Il consumo di  $^{14}\text{NO}$ , con la contemporanea evoluzione di  $^{15}\text{NO}$ , è dovuto allo scambio tra le molecole in fase gassosa e la superficie del catalizzatore che avviene a temperature inferiori rispetto a quella a cui è stato effettuato l'adsorbimento ( $250^\circ\text{C}$  Vs  $350^\circ\text{C}$ ), ciò significa che in assenza di un riducente sono necessarie temperature elevate per la riduzione del Rh, stadio necessario affinché i nitrati adsorbiti possano decomporsi e tornare in fase gas.

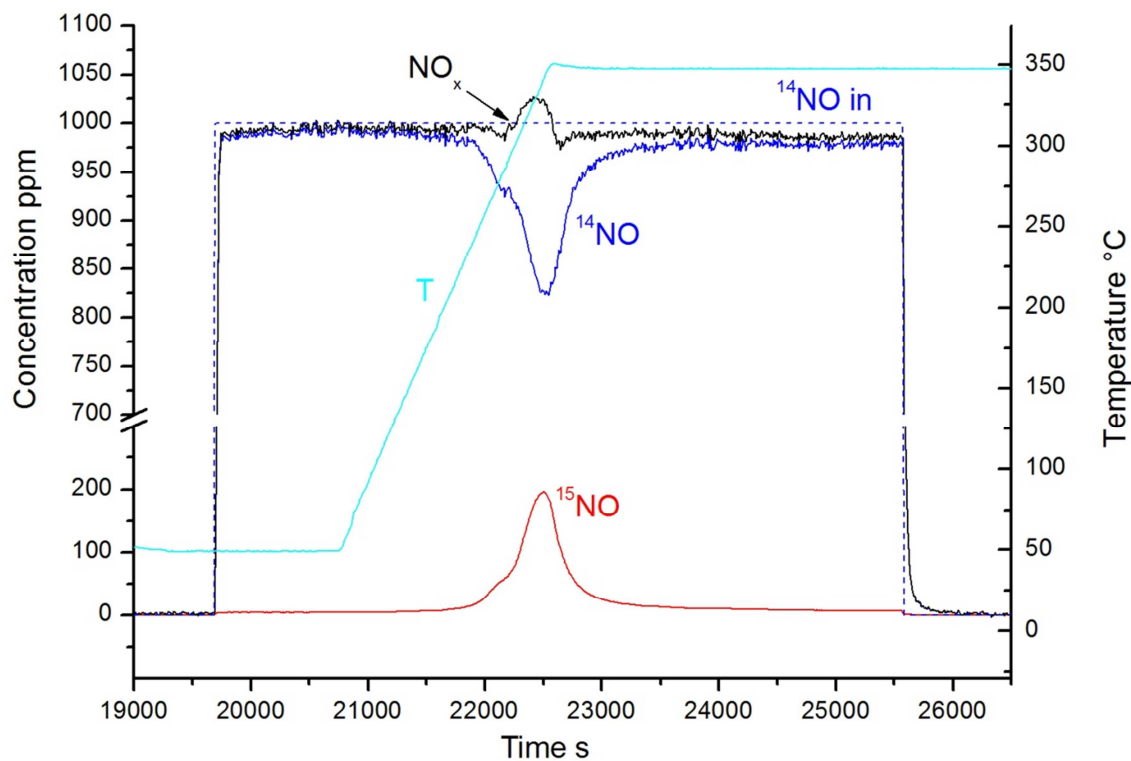


Figura 5.23: TPIE di  $^{15}\text{NO}$  con  $^{14}\text{NO}$  (1000 ppm) in He da 50°C a 350°C @ 10°C/min sul catalizzatore Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

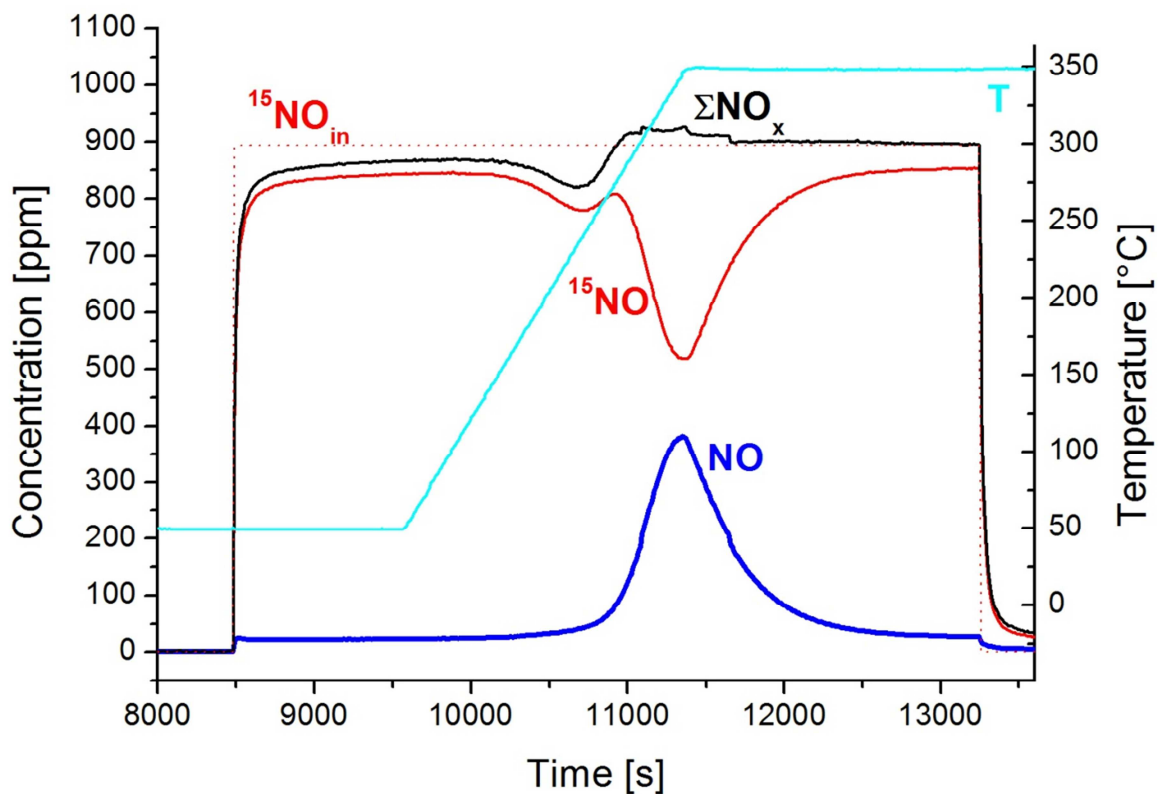
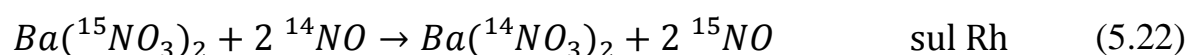
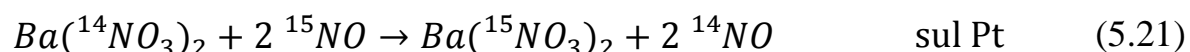


Figura 4.18: TPIE di  $^{14}\text{NO}$  con  $^{15}\text{NO}$  (1000 ppm) in He da 50°C a 350°C @ 10°C/min sul catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Confrontando i risultati delle due prove condotte sul Pt (figura 4.18 riportata nella pagina precedente) e sul Rh (figura 5.23) si nota che lo scambio inizia in entrambi i casi ad una temperatura compresa tra i 220°C e i 230°C, portando al desorbimento dei nitrati adsorbiti (marcati o non marcati) e al corrispondente consumo della stessa quantità di NO (marcato o non marcato) come conseguenza delle reazioni di scambio 5.21 e 5.22:



Alla fine della prova lo scambio è risultato completato in entrambi i casi, infatti è stata effettuata una riduzione a 350°C in H<sub>2</sub> e si è osservata l'evoluzione di sole molecole doppiamente marcate nel caso del Pt e smarcate nel caso del Rh.

Si deduce quindi che, per quanto riguarda la capacità di scambio delle specie nitrato superficiali con la fase gas, la natura del metallo nobile non influenza né il meccanismo di scambio, né la temperatura a cui questo avviene, inoltre in entrambi i casi alla fine della rampa di temperatura lo scambio tra la superficie del catalizzatore e la fase gassosa risulta completo.

# Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è desiderato indagare l'effetto del metallo nobile sulle prestazioni dei sistemi catalitici LNT.

Ciò è stato fatto confrontando l'attività catalitica di un sistema Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, normalmente utilizzato nei sistemi NSR, ed un sistema in cui il metallo nobile è stato sostituito da una quantità equimolare di Rh.

In particolare sono stati analizzati i comportamenti dei due catalizzatori in fase di condizionamento, la stabilità termica delle specie superficiali adsorbite sia sotto forma di nitriti che sotto forma di nitrati, la reattività di queste specie in presenza di un agente riducente sia in ambiente inerte sia in presenza di CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O, infine è stato esaminato il comportamento dei due sistemi catalitici riguardo al fenomeno del release.

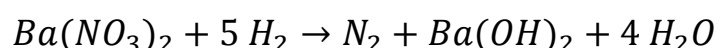
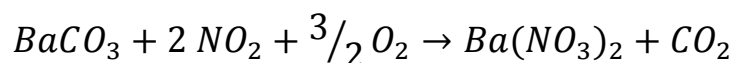
Analizzando il condizionamento condotto a 350°C si è visto che il rodio ha una capacità inferiore di adsorbimento degli NO<sub>x</sub> rispetto al platino, ma presenta una

## Conclusioni

---

selettività ad azoto della reazione di riduzione dei nitrati leggermente superiore (Pt=0.79, Rh=0.84).

La minore capacità di adsorbimento viene imputata ad una maggiore stabilità dei carbonati, con conseguente difficoltà di rimozione di questi ultimi durante il condizionamento attraverso le reazioni:

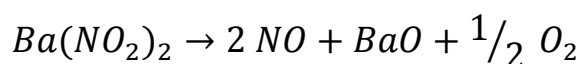


A conferma di ciò si osserva infatti, durante il terzo ciclo di adsorbimento del condizionamento del Rh, una maggiore evoluzione di CO<sub>2</sub> ( $5.53 \times 10^{-5}$  mol/g<sub>cat,Rh</sub> Vs  $1.97 \times 10^{-5}$  mol/g<sub>cat,Pt</sub>) ad indicare la maggiore difficoltà con cui i carbonati vengono rimossi dalla superficie.

La maggiore selettività ad N<sub>2</sub> osservata nel caso del Rh è dovuta ad una superiore capacità di attivare la reazione di decomposizione dell'ammoniaca che, come dimostrato da una prova dedicata, alla temperatura comunemente utilizzata durante il condizionamento è estremamente favorita.

Dallo studio della stabilità termica delle specie adsorbite, condotto attraverso prove di desorbimento in programmata di temperatura, si nota come l'effetto del metallo nobile sulla stabilità termica dei nitrati sia trascurabile, mentre i nitriti risultano più stabili sul Rh, in quanto i prodotti di decomposizione vengono osservati solo a temperature più elevate rispetto al caso del Pt.

Sul catalizzatore a base di Rh, però, la prova di decomposizione termica dei nitriti ha evidenziato che il rapporto N/O sperimentale, calcolato in 0.406, non era in accordo con la quantità teorica di 0.66 prevista dalla stechiometria della reazione:



## Conclusioni

---

Avvicinandosi invece al rapporto N/O previsto dalla reazione di decomposizione termica dei nitrati (0.40).

Questo risultato, unito alla mancata chiusura del bilancio all'azoto nella stessa prova ( $\text{NO}_{x,\text{ADS}}=6.64 \times 10^{-5} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$  Vs  $\text{NO}_{x,\text{DES}}=2.52 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}}$ ), ci ha condotto ad ipotizzare la presenza, sulla superficie catalitica, di elevate quantità di nitrati non ridotti durante i cicli di condizionamento a causa di una inferiore attività del catalizzatore a base di Rh nei confronti della reazione di riduzione degli  $\text{NO}_x$  adsorbiti.

Questa ipotesi è stata confermata dai risultati ottenuti attraverso prove di reattività delle specie adsorbite, si osserva infatti che sul Pt sia la riduzione dei nitrati sia quella dei nitriti avvengono a temperature inferiori, dimostrando una più difficile riduzione delle specie adsorbite sul sistema a base di Rh. In particolare la TPSR dei nitrati mostra che sul Pt la riduzione è quasi completa a  $350^\circ\text{C}$ , mentre sul Rh più della metà delle specie adsorbite viene ridotta solo a temperature superiori a quelle comunemente usate in fase di condizionamento.

Attraverso una prova di riduzione con  $\text{NH}_3$  in programmata di temperatura si è dimostrato come anche il secondo step di riduzione, ovvero la reazione tra ammoniaca e nitrati adsorbiti, è maggiormente favorito dal Pt, sul quale la temperatura di onset della reazione è di  $130^\circ\text{C}$  contro i  $220^\circ\text{C}$  nel caso del Rh.

Infine, studiando l'effetto del metallo nobile sul "release" degli  $\text{NO}_x$  durante la fase "rich" attraverso la tecnica dello scambio isotopico, si è dimostrato come su entrambi i catalizzatori analizzati lo scambio risulti completo alla fine della rampa di temperatura, e come la temperatura di soglia della reazione di scambio non venga influenzata dalla natura del metallo nobile.

Se ne deduce, quindi, che la natura del metallo nobile non influisce sul meccanismo del release e quindi sulla capacità di scambio tra gli ossidi di azoto assorbiti sulla superficie catalitica e quelli in fase gassosa.



## Bibliografia:

- L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi “NO<sub>x</sub> Storage Reduction over Pt-Ba/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst” J. Catal. 204, 175-191 (2001);
- F. Prinetto, G. Ghiotti, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti “FT-IR and TPD Investigation of the NO<sub>x</sub> Storage Properties of BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst” J. Phys. Chem. B 2001, 105, 12732-12745;
- I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, F. Prinetto, G. Ghiotti “NO<sub>x</sub> adsorption study over Pt-Ba/alumina catalyst: FT-IR and pulse experiments” J. Catal. 222, 377-388 (2004);
- L. Lietti, I. Nova, P. Forzatti “Role of ammonia in the reduction by hydrogen of NO<sub>x</sub> stored over Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lean NO<sub>x</sub> trap catalysts” J. Catal. 257, 270-282 (2008);
- L. Lietti, M. Daturi, V. Blasin-Aubé, G. Ghiotti, F. Prinetto, P. Forzatti “Relevance of the nitrite route in the NO<sub>x</sub> adsorption mechanism over Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> storage reduction catalysts investigated by using operando FT-IR spectroscopy” ChemCatChem 2012, 4, 55-58;
- L. Castoldi, L. Righini, L. Lietti, N. Artioli, P. Forzatti “The release of stored NO<sub>x</sub> as the first step of the reduction over LNT catalysts: a Pt-catalyzed process”;
- L. Cumaranatunge, S.S. Mulla, A. Yezerets, N.W. Currier, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro J. Catal. 246 (2007) 29;
- J.P. Breen, R. Burch, C. Fontaine-Gautrelet, C. Hardacre, C. Rioche “Insight into the key aspects of the regeneration process in the NO<sub>x</sub> storage reduction (NSR) reaction probed using fast transient kinetics coupled with isotopically labelled <sup>15</sup>NO over Pt and Rh-containing Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts” Applied Catalysis B: Environmental 81 (2008) 150-159;

- Ch. Sedlmair, K. Seshan, A. Jentys, J.A. Lercher “Elementary steps of NO<sub>x</sub> adsorption and surface reaction on a commercial storage-reduction catalyst” J. Catal. 214 (2003) 308-316;
- S. Roy, A. Baiker “NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysis: From mechanism and materials properties to storage-reduction performance” Chem. Rev. 2009, 109, 4054-4091;
- <http://arpalombardia.it>
- P. Forzatti, L. Lietti “Strumentazione industrial chimica”, Vol I, Ed. CUSL;
- P. Forzatti, L. Lietti “Strumentazione industrial chimica”, Vol II, Ed. CUSL;
- L. Lietti “Dispense di catalisi e processi catalitici”;
- P. Forzatti “Dispense di chimica industriale”;
- I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet “Concepts of modern catalysis and kinetics”, Ed. WILEY;

