

**POLITECNICO DI MILANO**

*Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione*

*Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica*



**Studio dell'effetto del Metallo Nobile  
sui Sistemi Catalitici "Lean NO<sub>x</sub> Trap"**

Relatore:

*Prof. Luca Lietti*

Tesi di Laurea di:

*Elisa Raffaella Estorelli (796077)*

*Federico Salvati (796082)*

Correlatori:

*Prof.ssa Lidia Castoldi*

*Prof.ssa Stefania Specchia*

**Anno Accademico 2013–2014**

*Milano, 3 Ottobre 2014*

*Dedico questa tesi ai miei genitori, Loredana e Fabio, che mi sono sempre stati vicini, mi hanno sostenuto nei momenti più duri sia in questi cinque anni di università sia in quelli precedenti e mi hanno permesso di arrivare fin qui. Grazie mille... siete i genitori migliori al mondo e che ogni figlia vorrebbe!*

*Un grazie speciale va anche ai miei nonni Lilibiana e Fausto, a cui voglio tantissimo bene e che hanno contribuito a crescermi e rendermi la persona che sono.*

*Inoltre ringrazio le mie cugine Giulia e Giorgia, con le quali ho condiviso fin dall'infanzia dei bellissimi momenti e spero continuino anche nel futuro... St. Tropez.*

*Un grazie alle mie amiche di happy hour Fede, Chiara, Elena e Federica per i piacevoli chiacchierici del sabato sera.*

*Infine, ma non per questo meno importante, un grazie grandissimo va al mio ragazzo Federico, nonché compagno di studi e di tesi, "galeotta fu la cappa e il gelato", che mi ha sopportato in questi cinque anni e li ha resi piacevoli, pieni di momenti di felicità e stupore.*

*Elisa.*

*Dedico questa tesi ai miei genitori, Francesco e Lidwina, alla mia sorellina Fabiana-Banana e al mio fratellino Flavietto-Funghetto che sono qui accanto a me a congelarsi e battere i denti mentre tento di sfruttare il wifi di un bar in Olanda per ritoccare gli ultimi dettagli di questa tesi... grazie mille!*

*Inoltre, un ringraziamento speciale va ai miei amici di jappo-no-stop e grigliate estive, Frà, Dany, Marco e Giuly che, nonostante i chilometri che ci separano, mi sono sempre stati vicini durante questi cinque lunghi anni.*

*Grazie anche ai miei super-nonni, Grazia, Lino Wiel e Gerda che mi hanno sempre sostenuto e dato la spinta per dare continuamente il massimo.*

*In fine, un enorme (ma davvero enorme) grazie, ed il più importante, va alla mia compagna di tesi, e di vita, Elisa, che sono quasi cinque anni che mi sopporta e senza la quale questa tesi non sarebbe mai stata scritta... ed il mondo sarebbe pieno di NOx!*

*Federico.*

*Infine, desideriamo rivolgere un sentito ringraziamento ai nostri professori, Luca e Lidia, per la dedizione e la professionalità che ci hanno mostrato nel corso di questo anno passato in laboratorio, affiancandoci con la loro esperienza ed i loro preziosi consigli.*

*Elisa & Federico.*



# Indice

<b>Indice delle Figure</b> .....	<b>11</b>
<b>Indice delle Tabelle</b> .....	<b>17</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>24</b>
<b>Introduzione</b> .....	<b>27</b>
<b>Capitolo I – Inquinamento Atmosferico e Riduzione delle Emissioni</b> .....	<b>31</b>
I.1 Inquinanti primari della combustione .....	32
I.1.1 CO e CO <sub>2</sub> .....	33
I.1.2 Idrocarburi Incombusti .....	34
I.1.3 Particolato Carbonioso .....	34
I.1.4 Ossidi di Zolfo .....	36
I.1.5 Ossidi di Azoto .....	36
I.2 Normative e Regolamentazioni.....	40
I.3 Sistemi Catalitici per la Riduzione degli Inquinanti .....	44
I.3.1 Three-Way Catalysts (TWC).....	45
I.3.2 Tecnologie Lean-DeNO <sub>x</sub> .....	52
I.3.2.1 Selective Catalytic Reduction (SCR).....	53
I.3.2.2 NO <sub>x</sub> Storage and Reduction (NSR) .....	55
I.3.2.3 Sistemi Combinati NSR-SCR .....	56
<b>Capitolo II – Impianto, Metodologie e Catalizzatori</b> .....	<b>58</b>
II.1 Impianto e Strumentazione .....	59
II.2 Metodologie Sperimentali .....	65
II.2.1 Isothermal Concentration Step Change (ICSC) e Lean-Rich Cycling.....	66

II.2.3	Temperature Programmed Reaction (TPD) .....	69
II.2.4	Temperature Programmed Reaction (TPR) .....	70
II.2.5	Temperature Programmed Surface Reaction (TPSR).....	71
II.2.6	Temperature Programmed Isotopic Exchange (TPIE).....	72
II.3	Analisi Quantitativa dei Dati.....	74
II.3.1	Fase di Accumulo .....	74
II.3.2	Fase di Rigenerazione.....	76
II.4	Preparazione e Caratterizzazione Catalizzatori .....	79
<b>Capitolo III – Meccanismo di Adsorbimento degli NOx .....</b>		<b>81</b>
<b>Capitolo IV – Condizionamento .....</b>		<b>88</b>
IV.1	Fase di Adsorbimento .....	90
III.2	Fase di Riduzione .....	98
<b>Capitolo V – Lean-Rich Cycling .....</b>		<b>107</b>
V.1	Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	109
V.2	Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	111
V.3	Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	113
V.4	Confronto Catalizzatori .....	115
V.5	Effetto della Temperatura.....	118
V.5.1	Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	119
V.5.2	Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	123
V.5.3	Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	126
V.6	Effetto di CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O.....	129
V.6.1	Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	131
V.6.2	Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	134
V.6.3	Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	136
<b>Capitolo VI – Decomposizione Termica delle Specie Adsorbite.....</b>		<b>138</b>



VI.1	Stabilità Termica di Specie Adsorbite a 350°C .....	140
VI.2	Stabilità Termica di Specie Adsorbite a 150°C .....	146
VI.3	Stabilità Termica di Specie Adsorbite a 250°C .....	151
<b>Capitolo VII – Reattività di Specie Adsorbite in Presenza di Riducenti .....</b>		<b>156</b>
VII.1	Reattività dei Nitrati.....	158
VII.2	Reattività dei Nitriti .....	164
VII.3	Effetto del Riducente sulla Reattività dei Nitrati .....	167
VII.4	Effetto del Riducente sulla Reattività dei Nitriti.....	172
<b>Capitolo VIII – Studio della Reattività in Fase Gas .....</b>		<b>176</b>
VIII.1	Reattività di NO e H <sub>2</sub> .....	178
VIII.2	Reattività di NO e NH <sub>3</sub> .....	182
<b>Capitolo IX – Il Fenomeno del Release: Prove di Scambio Isotopico .....</b>		<b>186</b>
IX.1	TPIE dei Nitrati .....	189
IX.2	TPIE dei Nitriti.....	194
<b>Capitolo X – Conclusioni .....</b>		<b>199</b>
<b>Bibliografia.....</b>		<b>208</b>



# *Indice delle Figure*

Figura I.1: Meccanismo di formazione del particolato. ....	35
Figura I.2: Processo di combustione del metano. ....	35
Figura I.3: Meccanismo di formazione degli NO <sub>x</sub> .....	37
Figura I.4: Emissioni tipiche da motori a benzina in funzione del rapporto A/F	45
Figura I.5: Sistema di controllo del rapporto A/F .....	48
Figura I.6: Rappresentazione grafica di un catalizzatore TWC.....	49
Figura I.7: Schema di una marmitta catalitica con catalizzatore a tre vie .....	50
Figura I.8: Funzionamento dei catalizzatori NSR .....	56
Figura I.9: Sistema combinato NSR-SCR .....	57
Figura II.1: P&ID dell'impianto sperimentale installato in laboratorio. ....	59
Figura II.2: Saturatore per l'alimentazione di H <sub>2</sub> O al reattore .....	61
Figura II.3: Schema di funzionamento di una valvola a "pulso" .....	62
Figura II.4: Schema di un reattore tubolare in quarzo. ....	63
Figura II.5: Fasi di una prova ICSC .....	67
Figura II.6: Fasi di una prova Lean-Rich Cycling.....	68
Figura II.7: Fasi di una prova TPD .....	70
Figura II.8: Fasi di una prova TPSR .....	71
Figura II.9: Fasi di una prova TPSR.....	72
Figura II.10: Fasi di una prova TPIE .....	73
Figura II.11: Quantificazione degli NO <sub>x</sub> alimentati .....	75
Figura II.12: Quantificazione degli NO <sub>x</sub> non adsorbiti .....	76
Figura II.13: Quantificazione dei prodotti di riduzione .....	77

Figura III.1: Profili di concentrazione di NO, NO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> durante adsorbimento di .....	84
Figura III.2: Risultati di una analisi FT-IR effettuata durante adsorbimento di....	85
Figura III.3: Risultati di una analisi FT-IR effettuata durante adsorbimento di....	86
Figura III.4: Evoluzione temporale delle quantità di nitrati e nitriti superficiali a diverse temperature misurate attraverso spettroscopia FT-IR su catalizzatore Pt-Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	87
Figura IV.1: Sequenza degli adsorbimenti di NO (1000 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) in He nei quattro cicli (I, II, III, IV) di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	91
Figura IV.2: Sequenza degli adsorbimenti di NO (1000 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) in He nei quattro cicli (I, II, III, IV) di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	94
Figura IV.3: Sequenza degli adsorbimenti di NO (1000 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) in He nei quattro cicli (I, II, III, IV) di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	95
Figura IV.4: Sequenza delle riduzioni con H <sub>2</sub> (2000 ppm) in He nei quattro cicli (I, II, III, IV) di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	99
Figura IV.5: 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.....	101
Figura IV.6: Sequenza delle riduzioni con H <sub>2</sub> (2000 ppm) in He nei quattro cicli (I, II, III, IV) di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	102

Figura IV.7: Sequenza delle riduzioni con H <sub>2</sub> (2000 ppm) in He nei quattro cicli (I, II, III, IV) di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg).....	103
Figura V.4: Confronto tra i quinti cicli di una prova Lean-Rich realizzata sui catalizzatori .....	115
Figura V.5: Confronto tra i quinti cicli di una prova Lean-Rich realizzata a 150, 250 e 350°C.....	119
Figura V.6: Confronto tra le TPD effettuate in seguito a prove Lean-Rich a 150, 250 e 350°C.....	121
Figura V.7: Confronto tra i quinti cicli di una prova Lean-Rich realizzata a 150, 250 e 350°C.....	123
Figura V.8: Confronto tra le TPD effettuate in seguito a prove Lean-Rich a 150, 250 e 350°C.....	124
Figura V.9: Confronto tra i quinti cicli di una prova Lean-Rich realizzata a 150, 250 e 350°C.....	126
Figura V.10: Confronto tra le TPD effettuate in seguito a prove Lean-Rich a 150, 250 e 350°C.....	127
Figura VI.1: Confronto tra Adsorbimento di NO (1000 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C, Q=100 <sup>Ncc</sup> /min sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg).....	140
Figura VI.2: Confronto tra TPD dei nitrati in He da 50°C a 500°C, 10°C/min, Q=100 <sup>Ncc</sup> /min sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg).....	142
Figura VI.3: Confronto tra Adsorbimento di NO (1000 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) in He @ 150°C, Q=100 <sup>Ncc</sup> /min sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg).....	146

Figura VI.4: Confronto tra TPD dei nitriti in He da 50°C a 500°C, 10°C/min, Q=100 <sup>Ncc</sup> /min sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg).....	148
Figura VI.5: Confronto tra Adsorbimento di NO (1000 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) in He @ 250°C, Q=100 <sup>Ncc</sup> /min sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg).....	151
Figura VI.6: Confronto tra TPD dei nitriti/nitrati in He da 50°C a 500°C, 10°C/min, Q=100 <sup>Ncc</sup> /min sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	153
Figura VII.1: Confronto tra le prove H <sub>2</sub> -TPSR (2000 ppm) effettuate in rampa di temperatura 40-500°C, 10°C/min in seguito all'adsorbimento di NO (1000 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg).....	158
Figura VII.2: Confronto tra le prove H <sub>2</sub> -TPSR (2000 ppm) effettuate in rampa di temperatura 40-500°C, 10°C/min in seguito all'adsorbimento di NO (1000 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) in He @ 150°C sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg).....	164
Figura VII.3: Confronto tra le prove NH <sub>3</sub> -TPSR (1000 ppm) effettuate in rampa di temperatura 50-500°C, 10°C/min in seguito all'adsorbimento di <sup>15</sup> NO (930 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg).....	168
Figura VII.4: Confronto tra le prove NH <sub>3</sub> -TPSR (1000 ppm) effettuate in rampa di temperatura 50-500°C, 10°C/min in seguito all'adsorbimento di <sup>15</sup> NO (930 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) in He @ 150°C sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg).....	172

Figura VIII.1: Confronto tra le prove TPR realizzate in presenza di H <sub>2</sub> (2000ppm) e NO (1000 ppm), 40-400°C, 10°C/min sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	178
Figura VIII.2: Confronto tra le prove TPR realizzate in presenza di NH <sub>3</sub> (1000ppm) e <sup>15</sup> NO (930 ppm), 50-500°C, 10°C/min sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	182
Figura IX.1: Confronto tra Adsorbimento di <sup>14</sup> NO/ <sup>15</sup> NO (1000/930 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) in He .....	189
Figura IX.2: Confronto tra le prove TPIE 50-350°C, 10°C/min effettuate in seguito all'adsorbimento di <sup>14</sup> NO/ <sup>15</sup> NO (1000/930 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C sui catalizzatori .....	190
Figura IX.3: Confronto tra Adsorbimento di <sup>14</sup> NO/ <sup>15</sup> NO (1000/930 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) in He .....	194
Figura IX.4: Confronto tra le prove TPIE 50-350°C, 10°C/min effettuate in seguito all'adsorbimento di <sup>14</sup> NO/ <sup>15</sup> NO (1000/930 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) in He @ 150°C sui catalizzatori .....	195





# *Indice delle Tabelle*

Tabella I.1: Normative europee per le emissioni da veicoli motorizzati benzina [g/km].....	42
Tabella I.2: Normative europee per le emissioni da veicoli motorizzati diesel [g/km].....	42
Tabella II.1: Confronto caratteristiche morfologiche dei sistemi catalitici.....	80
Tabella IV.1: Tempi di sfondamento di NO <sub>x</sub> , H <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> ; quantità adsorbita di NO <sub>x</sub> e rilasciata di H <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> durante i quattro cicli di condizionamento sul catalizzatore Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	93
Tabella IV.2: Tempi di sfondamento di NO <sub>x</sub> , H <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> ; quantità adsorbita di NO <sub>x</sub> e rilasciata di H <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> durante i quattro cicli di condizionamento sul catalizzatore Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	94
Tabella IV.3: Tempi di sfondamento di NO <sub>x</sub> , H <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> ; quantità adsorbita di NO <sub>x</sub> e rilasciata di H <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> durante i quattro cicli di condizionamento sul catalizzatore Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	96
Tabella IV.4: Quantità consumata di H <sub>2</sub> e rilasciata di N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> O durante i quattro cicli di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	99
Tabella IV.5: Quantità consumata di H <sub>2</sub> e rilasciata di N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> O durante i quattro cicli di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	103
Tabella IV.6: Quantità consumata di H <sub>2</sub> e rilasciata di N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> O durante i quattro cicli di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Pt-Rh-Ba/γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	104

Tabella IV.7: Selettività a N <sub>2</sub> durante i quattro cicli di condizionamento a 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	105
Tabella IV.8: Efficienza di riduzione durante i quattro cicli di condizionamento a 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	105
Tabella V.1: Quantificazione NO <sub>x</sub> adsorbiti, N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> prodotti, H <sub>2</sub> consumato, selettività a N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> e bilancio all'azoto per i 10 cicli della prova Lean-Rich condotta a 350°C su catalizzatore Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	110
Tabella V.2: Quantificazione NO <sub>x</sub> adsorbiti, N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> prodotti, H <sub>2</sub> consumato, selettività a N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> e bilancio all'azoto per i 10 cicli della prova Lean-Rich condotta a 350°C su catalizzatore Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	112
Tabella V.3: Quantificazione NO <sub>x</sub> adsorbiti, N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> prodotti, H <sub>2</sub> consumato, selettività a N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> e bilancio all'azoto per i 10 cicli della prova Lean-Rich condotta a 350°C su catalizzatore Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg).....	114
Tabella V.4: Quantificazione NO <sub>x</sub> adsorbiti, tempo di sfondamento, N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> prodotti, H <sub>2</sub> consumato, selettività a N <sub>2</sub> e bilancio all'azoto per i quinti cicli delle prove Lean-Rich condotte a 150, 250 e 350°C su catalizzatore Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	119
Tabella V.5: Quantificazione NO, NO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> in uscita durante la TPD e successiva riduzione (H <sub>2</sub> 2000 ppm) effettuate in seguito a prove Lean-Rich a 150, 250 e 350°C.....	121
Tabella V.6: Quantificazione NO <sub>x</sub> adsorbiti, tempo di sfondamento, N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> prodotti, H <sub>2</sub> consumato, selettività a N <sub>2</sub> e bilancio all'azoto per i quinti cicli delle prove Lean-Rich condotte a 150, 250 e 350°C su catalizzatore Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	123

Tabella V.7: Quantificazione NO, NO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> in uscita durante la TPD e successiva riduzione (H <sub>2</sub> 2000 ppm) effettuate in seguito a prove Lean-Rich a 150, 250 e 350°C.....	124
Tabella V.8: Quantificazione NO <sub>x</sub> adsorbiti, tempo di sfondamento, N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> prodotti, H <sub>2</sub> consumato, selettività a N <sub>2</sub> e bilancio all'azoto per i quinti cicli delle prove Lean-Rich condotte a 150, 250 e 350°C su catalizzatore Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	126
Tabella V.9: Quantificazione NO, NO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> in uscita durante la TPD e successiva riduzione (H <sub>2</sub> 2000 ppm) effettuate in seguito a prove Lean-Rich a 150, 250 e 350°C.....	127
Tabella V.10: Quantificazione NO <sub>x</sub> adsorbiti, tempo di sfondamento, N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> prodotti, H <sub>2</sub> consumato, selettività a N <sub>2</sub> e bilancio all'azoto per i quinti cicli delle prove Lean-Rich condotte a 150 e 350°C su catalizzatore Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) in presenza, o meno, di CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O .....	132
Tabella V.11: Quantificazione NO <sub>x</sub> adsorbiti, tempo di sfondamento, N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> prodotti, H <sub>2</sub> consumato, selettività a N <sub>2</sub> e bilancio all'azoto per i quinti cicli delle prove Lean-Rich condotte a 150 e 350°C su catalizzatore Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) in presenza, o meno, di CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O .....	134
Tabella V.12: Quantificazione NO <sub>x</sub> adsorbiti, tempo di sfondamento, N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> prodotti, H <sub>2</sub> consumato, selettività a N <sub>2</sub> e bilancio all'azoto per i quinti cicli delle prove Lean-Rich condotte a 150 e 350°C su catalizzatore Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) in presenza, o meno, di CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O .....	136
Tabella VI.1: Confronto tra i tempi di sfondamento di NO e NO <sub>2</sub> , concentrazioni raggiunte a stazionario di NO e NO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> adsorbiti durante l'adsorbimento di NO (1000 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	141

Tabella VI.2: Confronto tra le quantità di NO, NO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> desorbite, le temperature di evoluzione di NO e NO <sub>2</sub> ed il rapporto N/O durante le prove TPD effettuate in seguito ad adsorbimento a 350°C, 50-500°C, 10°C/min sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	143
Tabella VI.3: Confronto tra i tempi di sfondamento di NO e NO <sub>2</sub> , concentrazioni raggiunte a stazionario di NO e NO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> adsorbiti durante l'adsorbimento di NO (1000 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) in He @ 150°C sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	147
Tabella VI.4: Confronto tra le quantità di NO, NO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> desorbite, le temperature di evoluzione di NO e NO <sub>2</sub> ed il rapporto N/O durante le prove TPD effettuate in seguito ad adsorbimento a 150°C, 50-500°C, 10°C/min sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	150
Tabella VI.5: Confronto tra i tempi di sfondamento di NO e NO <sub>2</sub> , concentrazioni raggiunte a stazionario di NO e NO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> adsorbiti durante l'adsorbimento di NO (1000 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) in He @ 250°C sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	152
Tabella VI.6: Confronto tra le quantità di NO, NO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> desorbite, le temperature di evoluzione di NO e NO <sub>2</sub> ed il rapporto N/O durante le prove TPD effettuate in seguito ad adsorbimento a 250°C, 50-500°C, 10°C/min sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	155
Tabella VII.1: Confronto tra gli NO <sub>x</sub> adsorbiti, N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> prodotti, H <sub>2</sub> consumato, selettività a N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> durante le prove H <sub>2</sub> -TPSR (2000 ppm) effettuate in	

seguito all'adsorbimento di NO (1000 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) @ 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	159
Tabella VII.2: Confronto tra gli NO <sub>x</sub> adsorbiti, N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> prodotti, H <sub>2</sub> consumato, selettività a N <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> durante le prove H <sub>2</sub> -TPSR (2000 ppm) effettuate in seguito all'adsorbimento di NO (1000 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) @ 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	165
Tabella VII.3: Confronto tra NO <sub>x</sub> adsorbiti, N <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> prodotti, NH <sub>3</sub> consumata, selettività a N <sub>2</sub> durante le prove NH <sub>3</sub> -TPSR (1000 ppm) effettuate in seguito a adsorbimento di <sup>15</sup> NO (930 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) @ 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	168
Tabella VII.4: Confronto tra NO <sub>x</sub> adsorbiti, N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O e H <sub>2</sub> prodotti, NH <sub>3</sub> consumata, selettività a N <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> O durante le prove NH <sub>3</sub> -TPSR (1000 ppm) effettuate in seguito a adsorbimento di <sup>15</sup> NO (930 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) @ 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	173
Tabella VIII.1: Confronto tra NO e H <sub>2</sub> consumati, N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O e NH <sub>3</sub> prodotti, selettività a N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O e NH <sub>3</sub> durante le prove TPR H <sub>2</sub> (2000 ppm) + NO (1000 ppm), 40-400°C, 10°C/min.....	179
Tabella VIII.2: Confronto tra NO e NH <sub>3</sub> consumati, N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O e H <sub>2</sub> prodotti, selettività a N <sub>2</sub> e durante le prove TPR NH <sub>3</sub> (1000 ppm) + <sup>15</sup> NO (930 ppm), 50-500°C, 10°C/min .....	183
Tabella IX.1: Confronto tra i tempi di sfondamento di NO e NO <sub>2</sub> , concentrazioni raggiunte a stazionario di NO e NO <sub>2</sub> e NO <sub>x</sub> adsorbiti durante l'adsorbimento di <sup>14</sup> NO/ <sup>15</sup> NO (1000/930 ppm) + O <sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60 mg) .....	190

Tabella IX.2: Confronto tra le quantità di NO desorbite e adsorbite e % scambiata durante la prova TPIE, 50-350°C, 10°C/min, effettuate dopo l'adsorbimento di <sup>14</sup>NO/<sup>15</sup>NO (1000/930 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg) .....191

Tabella IX.3: Confronto tra i tempi di sfondamento di NO e NO<sub>2</sub>, concentrazioni raggiunte a stazionario di NO e NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> adsorbiti durante l'adsorbimento di <sup>14</sup>NO/<sup>15</sup>NO (1000/930 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 150°C sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg) .....195

Tabella IX.4: Confronto tra le quantità di NO desorbite e adsorbite e % scambiata durante la prova TPIE, 50-350°C, 10°C/min, effettuate dopo l'adsorbimento di <sup>14</sup>NO/<sup>15</sup>NO (1000/930 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 150°C sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Pt-Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg) .....196



# *Abstract*

Nel presente lavoro di tesi, si è studiato l'effetto del metallo nobile sui catalizzatori "Lean NO<sub>x</sub> Trap"; in particolare, si è approfondito il comportamento dei sistemi catalitici Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt-Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La fase di accumulo è stata studiata mediante adsorbimenti isotermi (prove ICSC nel range 150-350°C) di una miscela NO+O<sub>2</sub>, mentre quella di riduzione sfruttando H<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> sia a temperatura costante che in programmata di temperatura (prove TPSR). Inoltre, è stata indagata la reattività delle specie adsorbite sulla superficie catalitica (prove TPD) sia sotto forma di nitrati che di nitriti e la reattività in fase gas degli ossidi di azoto con una specie riducente (prove TPR con H<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>). Allo scopo di chiarire il meccanismo di riduzione degli ossidi di azoto adsorbiti sul catalizzatore, si sono condotte prove di scambio isotopico (prove TPIE) in presenza di NO in fase gas. Infine, si è analizzato l'effetto combinato di H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> sulle performance dei vari sistemi catalitici durante prove Lean-Rich Cycling.

Dalle prove effettuate, è stato confermato quanto già noto sul sistema catalitico Pt-Ba, e si è potuto affermare che le considerazioni fatte su tale sistema catalitico siano valide anche per gli altri due catalizzatori analizzati, anche se con alcune peculiari differenze. E' stato infatti dimostrato che il catalizzatore bimetallico si comporta in maniera intermedia rispetto agli altri due, anche se con una somiglianza maggiore al Pt durante le riduzioni a bassa temperatura ed un comportamento più simile al Rh ad alta temperatura (>290°C). Tuttavia, la capacità di accumulo di NO<sub>x</sub> del sistema catalitico Rh-Ba si è rilevata essere nettamente inferiore agli altri due ed



attivo solamente a temperature particolarmente elevate (circa 250°C), così come la capacità di rigenerare completamente la propria superficie catalitica (persino a 350°C la rigenerazione non è completa).

In definitiva, può essere ipotizzato che il catalizzatore Pt-Rh sia il più adatto ai sistemi LNT grazie alla sua elevata capacità di accumulo derivante dal Pt e all'assenza di NH<sub>3</sub> all'uscita del sistema, la quale è decomposta dal Rh a temperature sufficientemente elevate.



# *Introduzione*

Il tema del controllo delle emissioni inquinanti che pregiudicano la qualità dell'aria nei centri urbani è di fondamentale rilevanza per la tutela della salute pubblica. L'ARPA (Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale) effettua il controllo della qualità dell'aria attraverso l'utilizzo di centraline di rilevamento situate in specifiche aree dei centri urbani, monitorando i valori relativi alle concentrazioni di inquinanti derivanti da monossido di carbonio (CO), idrocarburi incombusti (HC), ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>), ossidi di zolfo (SO<sub>x</sub>), particolato carbonioso (PM) e anidride carbonica (CO<sub>2</sub>). Tra le sorgenti inquinanti, assume particolare importanza il trasporto stradale, soprattutto in relazione alla crescente domanda di mobilità di persone e merci. La presenza di inquinanti nei fumi di scarico dei mezzi di trasporto differisce a seconda che il motore a combustione interna sia ad accensione comandata (ciclo otto – motori a benzina) o per compressione (motori a gasolio).

I limiti delle emissioni inquinanti dei veicoli sono stabiliti in funzione della classificazione (da Euro 0 a Euro 6) assegnata in sede di omologazione; recentemente, la normativa Euro 6 ha introdotto limiti considerevolmente più bassi rispetto alla precedente Euro 5, con le maggiori restrizioni che riguardano i motori diesel, in particolare nei valori di riferimento degli ossidi di azoto (passati da 0.18 a 0.08 g/km) e degli idrocarburi incombusti (passati da 0.23 a 0.17 g/km). In considerazione dell'attualità del tema (la normativa Euro 6 è stata applicata a partire dal 1° settembre 2014 per quanto riguarda il rilascio dell'omologazione e dal 1° settembre 2015 lo sarà per l'immatricolazione e la vendita di nuovi veicoli), la presente tesi è stata

incentrata sullo studio di sistemi catalitici per l'abbattimento delle emissioni inquinanti di ossidi di azoto, i quali incidono pesantemente sull'inquinamento atmosferico generato dal trasporto su strada (merci pesanti, autovetture e merci leggeri contribuiscono per oltre il 51% al totale delle emissioni di NO<sub>x</sub> in atmosfera [1]), imputabile principalmente ai veicoli alimentati a gasolio.

Per migliorare la "qualità" dei gas di scarico e per rispettare le normative vigenti, è in atto un'intensa attività di R&D volta al miglioramento delle prestazioni e alla riduzione dei consumi e delle emissioni che ha già portato all'introduzione di nuove tecnologie come i dispositivi catalitici che convertono gli inquinanti in sostanze non nocive quali anidride carbonica, acqua e azoto, con anche una parziale riduzione del particolato. Le tecnologie ad oggi più diffuse sono la *Selective Catalytic Reduction (SCR)* e la *NO<sub>x</sub> Storage Reduction (NSR)*.

Nella riduzione catalitica selettiva, si introduce ammoniacca o un suo precursore, quale l'urea, nella miscela di gas combusti in presenza di un catalizzatore costituito generalmente da ossidi metallici (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) supportati su TiO<sub>2</sub>. Gli NO<sub>x</sub> presenti in fase gassosa reagiscono selettivamente con l'ossigeno in eccesso e l'ammoniaca formando azoto molecolare ed acqua.

La tecnologia NSR, definita anche *Lean NO<sub>x</sub> Trap (LNT)*, invece, rimuove gli NO<sub>x</sub> attraverso un funzionamento ciclico, alternando una fase *lean*, in cui il motore lavora in eccesso di aria e gli ossidi di azoto prodotti sono adsorbiti sulla superficie del catalizzatore (generalmente a base di Pt-Ba supportato su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ad una fase *rich*, durante la quale il motore lavora in eccesso di combustibile ed il catalizzatore si trova in un ambiente riducente, promuovendo la riduzione delle specie precedentemente adsorbite con formazione di azoto ed acqua.

Il presente lavoro di tesi si sviluppa all'interno di un'attività di ricerca in cui è stato approfondito l'effetto del metallo nobile sui sistemi catalitici LNT, sostituendo dapprima il Platino con il Rodio (in quantità equimolari), poi con un sistema bimetallico costituito da Platino e Rodio.

La presente tesi si articola sul confronto tra i tre diversi sistemi catalitici, i quali sono stati testati in condizioni operative prossime a quelle di lavoro reali, utilizzando come riducente in fase di rigenerazione idrogeno ed ammoniaca. In particolare, si è simulato il funzionamento ciclico tipico di un sistema installato a bordo di un autoveicolo, alternando fasi consecutive di adsorbimento e riduzione secondo prove ICSC, con o senza purga intermedia; inoltre, si sono studiate la stabilità termica e la reattività delle specie adsorbite sulla superficie catalitica sia sotto forma di nitriti che di nitrati mediante prove di desorbimento termico (TPD) e di reattività in presenza di specie riducenti (TPSR); infine, si è analizzata la reattività di NO in fase gas in presenza di specie riducenti (prove TPR) e si è investigato il fenomeno del release, mediante prove di scambio isotopico (TPIE), al fine di comprendere il meccanismo che si instaura durante la fase di riduzione degli NO<sub>x</sub> adsorbiti.

Dalle prove effettuate, è apparso come la sostituzione del Platino con il Rodio non abbia un effetto significativo sulla stabilità termica delle specie adsorbite e sulla capacità di scambio con le molecole presenti in fase gassosa; tuttavia, si è riscontrato un marcato effetto sulla reattività in fase di riduzione che, nel caso del Rh, si dimostra molto inferiore e tale da non consentire la completa rigenerazione della superficie catalitica alle temperature comunemente utilizzate per la riduzione delle specie precedentemente adsorbite; inoltre, il sistema catalitico Rh-Ba, avendo una ridotta capacità di

catalizzare l'ossidazione di NO a NO<sub>2</sub>, fa registrare un accumulo di NO<sub>x</sub> decisamente inferiore rispetto al sistema catalitico Pt-Ba.

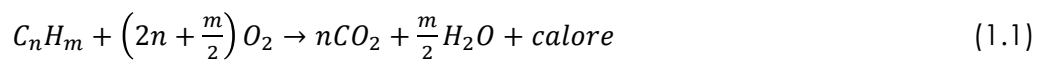
In ogni prova effettuata, il comportamento del catalizzatore bimetallico è risultato essere intermedio tra quello a base di Pt e quello a base di Rh, ed è caratterizzato da una somiglianza al primo alle basse temperature ed al secondo a temperature più elevate (superiori a 290°C).

# Capitolo I

*Inquinamento  
Atmosferico  
e Riduzione  
delle Emissioni*

## I.1 Inquinanti primari della combustione

Tra le attività antropiche più rilevanti nella produzione di inquinanti c'è l'utilizzo di combustibili. Un combustibile di qualsiasi natura (carbone, olio combustibile, gas naturale, legno, ecc.) è costituito principalmente da carbonio ed idrogeno, la cui combustione, nel caso ideale, produce solamente  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (reazione 1.1).



In realtà, tuttavia, la combustione non procede unicamente attraverso la reazione 1.1; bensì secondo un più complesso e articolato schema di reazioni che coinvolgono diverse specie reagenti, determinando la formazione di una significativa quantità di sottoprodotti, inquinanti e/o nocivi, quali idrocarburi incombusti (HC), monossido di carbonio (CO), particolato carbonioso (Soot), ossidi di zolfo ( $\text{SO}_x$ ) ed ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ).

I motivi che portano alla formazione di tali sostanze sono molteplici, quali:

- ✓ Data la rapidità della reazione di combustione, essa non riesce ad andare a completamento, portando alla formazione di monossido di carbonio e idrocarburi non oppure solo parzialmente combusti;
- ✓ Una miscelazione non perfetta tra combustibile e comburente porta alla formazione di particolato carbonioso dovuto a reazioni di pirolisi favorite dall'elevata temperatura e dall'assenza locale dell'ossigeno necessario alla combustione;
- ✓ La presenza di tracce di zolfo nel combustibile, può generare dei composti solforati quali  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ ;



- ✓ A causa della forte esotermicità della reazione, nella camera di combustione si raggiungono condizioni di temperatura e pressione (2400°C, 10 atm [2]) tali da consentire all'ossigeno di ossidare non solo il combustibile, ma anche l'azoto presente nell'aria, generando ossidi di azoto.

### *1.1.1 CO e CO<sub>2</sub>*

La presenza di monossido di carbonio nei gas di scarico dei motori a combustione interna è dovuta alla combustione incompleta del combustibile alimentato. La quantità di CO prodotto dipende dalle condizioni di esercizio del motore e, generalmente, è maggiore durante una combustione ricca (con O<sub>2</sub> presente in difetto rispetto al valore stechiometrico) piuttosto che una povera (O<sub>2</sub> presente in eccesso), condizioni di funzionamento tipiche per un motore a ciclo Otto.

Il CO si fissa allo ione ferro dell'emoglobina del sangue, poiché ha nei suoi confronti un'affinità 220 volte maggiore rispetto all'ossigeno e il composto che si genera (carbossi-emoglobina) è molto stabile; ciò impedisce il normale trasporto dell'ossigeno nelle varie parti del corpo.

L'intossicazione da monossido di carbonio conduce ad uno stato di incoscienza e quindi alla morte per anossia.

L'anidride carbonica, naturalmente prodotta dalla reazione 1.1, invece, è un gas non tossico; ma, in concentrazioni elevate, è causa dell'effetto serra sulla Terra, poiché trattiene la radiazione infrarossa della luce solare riflettendola nuovamente verso la superficie terrestre.

### *1.1.2 Idrocarburi Incombusti*

Gli idrocarburi incombusti (HC) sono essenzialmente dovuti a combustibile che non prende parte alla combustione. Ciò si verifica, ad esempio, a causa del riempimento, da parte del combustibile, di cavità interne alla camera di combustione (come il gioco cilindro-pistone), all'assorbimento del combustibile nell'olio lubrificante, allo spegnimento della fiamma in vicinanza delle pareti della camera (più fredde) e, infine, a combustioni non avvenute o incomplete in alcuni cicli.

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

### *1.1.3 Particolato Carbonioso*

Si definisce particolato carbonioso l'insieme di composti organici e inorganici che formano particelle aerodisperse di diametro compreso tra 0.01 e 50  $\mu\text{m}$ . Esso è prodotto quando la miscelazione tra combustibile e comburente non è ottimale oppure se si lavora in condizioni di difetto di ossigeno. Tali situazioni causano l'instaurarsi, accanto al processo di combustione vero e proprio, di un processo di tipo pirolitico che porta alla formazione di idrocarburi aromatici e poliaromatici e la loro successiva condensazione che costituiscono la base per la formazione del particolato, secondo lo schema riportato in Figura I.1 [3].

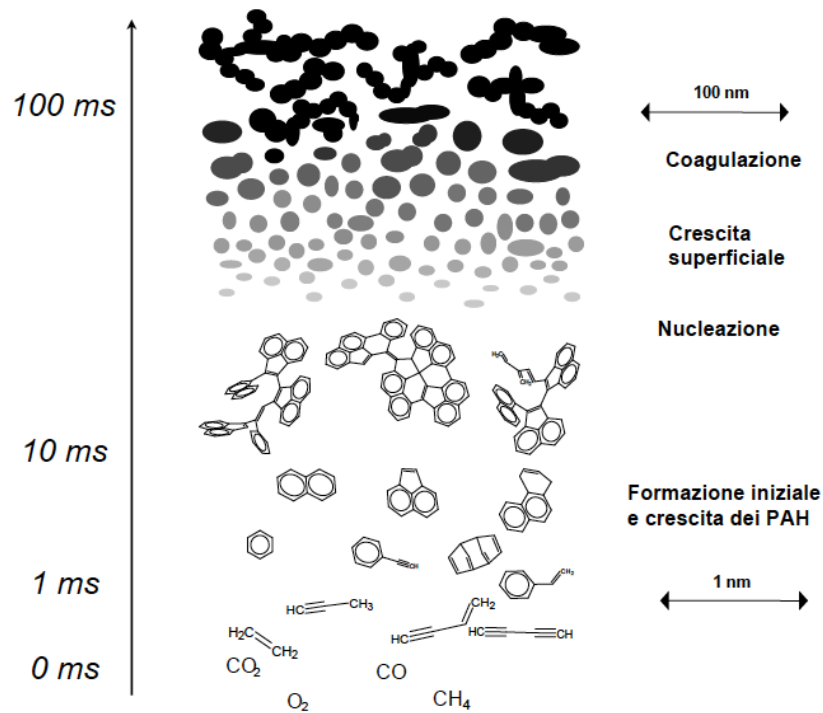


Figura I.1: Meccanismo di formazione del particolato.

Il processo pirolitico procede secondo il meccanismo radicalico schematizzato in Figura I.2 [4], la quale, per semplicità, è riferita alla combustione del metano.

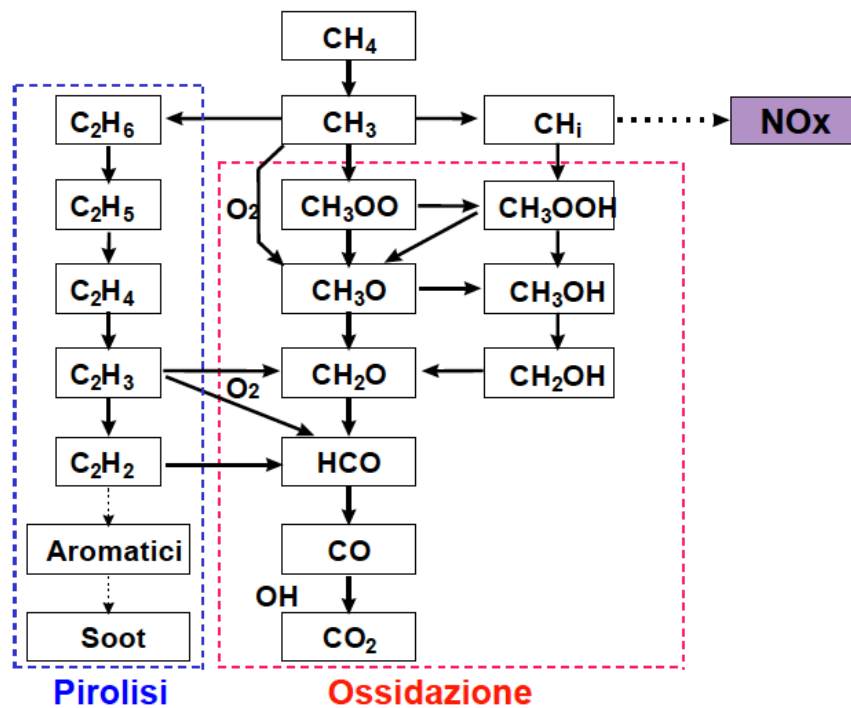


Figura I.2: Processo di combustione del metano.

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

#### *1.1.4 Ossidi di Zolfo*

Nei combustibili fossili sono naturalmente presenti composti contenenti zolfo come mercaptani, solfuri e acido solfidrico. Tali composti, se non rimossi prima dell'utilizzo del combustibile, sono ossidati a dare anidride solforica ( $\text{SO}_3$ ) ed anidride solforosa ( $\text{SO}_2$ ) durante la combustione, secondo le reazioni 1.2 e 1.3:



L'anidride solforica, una volta in atmosfera, è in grado di formare acido solforico con l'umidità dell'aria (reazione 1.4), portando alla formazione delle cosiddette piogge acide.



#### *1.1.5 Ossidi di Azoto*

Gli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) vengono formati durante la combustione tramite differenti meccanismi, come schematizzato in Figura I.3.

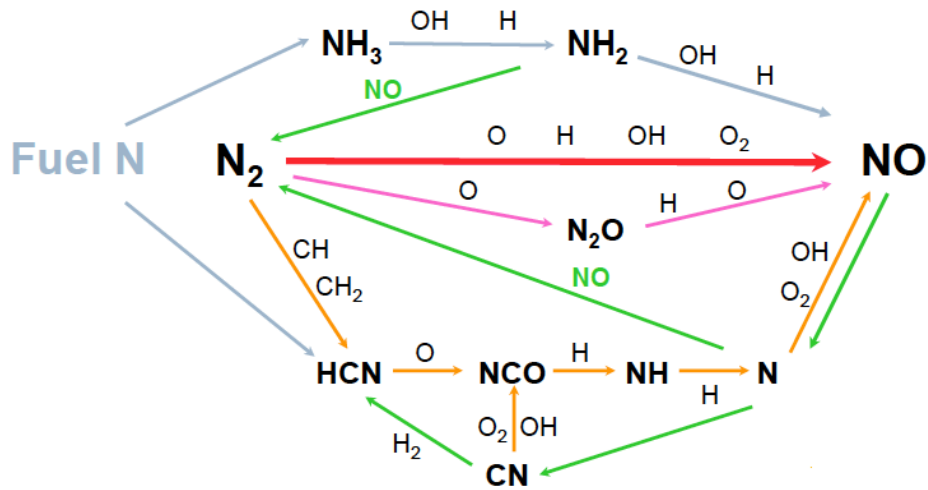


Figura I.3: Meccanismo di formazione degli NO<sub>x</sub>

Il meccanismo **thermal** prevede la reazione, favorita alle elevate temperature, tra N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> atmosferici secondo il meccanismo radicalico proposto da Zeldovich nel 1946 (reazioni 1.5 a,b,c).



I thermal NO<sub>x</sub> così prodotti sono composti per il 95% da NO e per il restante 5% da NO<sub>2</sub> per ragioni termodinamiche. NO è, poi, lentamente ossidato a NO<sub>2</sub> nell'atmosfera a basse temperature.

Il meccanismo di tipo **prompt**, proposto per la prima volta da Fenimore nel 1971, prevede la formazione di ciano ed ammino composti intermedi (CN e NH<sub>x</sub>) in seguito all'attacco dell'azoto atmosferico da parte di radicali idrocarburici (reazioni 1.6 a,b); tali composti sono poi ossidati a NO durante i primi stadi del processo di combustione.



A basse temperature e alte pressioni, è attivo il cosiddetto meccanismo **via N<sub>2</sub>O**, proposto da Wolfrum (1972) e Bowman (1992), il quale prevede la reazione con terzo corpo tra un radicale ossigeno e una molecola di N<sub>2</sub> a dare N<sub>2</sub>O che, a sua volta, reagendo con un ulteriore radicale ossigeno porta alla formazione di due molecole di NO (reazioni 1.7 a,b).



Infine, un ultimo meccanismo attivo nella formazione di ossidi di azoto è rappresentato dal cosiddetto **fuel**, secondo il quale gli NO<sub>x</sub> deriverebbero dall'ossidazione dell'azoto chimicamente legato nel combustibile (reazioni 1.8 a,b).



Gli ossidi di azoto sono nocivi per la salute umana e per l'ambiente in quanto l'NO<sub>2</sub> compete con O<sub>2</sub> nel legarsi all'emoglobina del sangue, interferendo con la normale ossigenazione dei tessuti (anche se in misura minore rispetto al CO); inoltre, se inalato in dosi elevate, può provocare malattie respiratorie come l'enfisema polmonare e bronchiti o aggravare malattie cardiache

preesistenti. Infine, gli  $\text{NO}_x$  reagiscono con l'umidità dell'aria a formare acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ) che, insieme all'acido solforico, è la principale causa del fenomeno delle piogge acide.

## *1.2 Normative e Regolamentazioni*

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, infatti, sono impegnati nella ricerca di soluzioni sempre più efficaci volte al contenimento delle emissioni inquinanti ed all'ottenimento di uno sviluppo più sostenibile.

Diversi accordi e protocolli internazionali sono stati stipulati dalle varie 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, giacché nemmeno le sorgenti fisse, considerate le maggiori cause del problema, erano regolate. Una volta entrate in vigore le prime norme per la regolazione delle emissioni dalle industrie, con il carbone che 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 altri stati degli USA e dall'Europa negli anni '70. La stesura di questi limiti non è stata, e non è tuttora, facile, in quanto 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 sempre 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 li rispettino.

Gli standard europei introdotti nel corso degli anni sono i seguenti [5]:

- ✓ **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 (93/59/CEE):** entrato in vigore nel luglio 1992, limita le emissioni per le auto a benzina e diesel a 2.72 g/km di CO e 0.97 g/km in totale di incombusti ed NO<sub>x</sub>. Per le auto a motore diesel, inoltre, le emissioni di polveri fini sono limitate a 0.14 g/km;
- ✓ **Euro 2 (96/69/CE):** entrato in vigore nel gennaio 1996, limita le emissioni per le auto a benzina a 2.3 g/km di CO, 0.34 g/km di incombusti e 0.25 g/km di NO<sub>x</sub>. Per le auto a motore diesel, i limiti sono 1.06 g/km di CO, 0.08 g/km di incombusti, 0.08 g/km di polveri fini e 0.63 g/km di NO<sub>x</sub>;
- ✓ **Euro 3 (98/77/CE):** entrato in vigore nel gennaio 2000, limita le emissioni per le auto a benzina a 2.3 g/km di CO, 0.2 g/km di incombusti e 0.15 g/km NO<sub>x</sub>. Per le auto a motore diesel, i limiti sono posti a 0.64 g/km di CO, 0.06 g/km di incombusti, 0.05 g/km di polveri fini e 0.5 g/km di NO<sub>x</sub>;
- ✓ **Euro 4 (2001/100/CE B):** entrato in vigore nel gennaio 2005, limita le emissioni per le auto a benzina a 1 g/km di CO, 0.1 g/km di incombusti e 0.08 g/km NO<sub>x</sub>. Per le auto a motore diesel, i limiti sono posti a 0.5 g/km di CO, 0.05 g/km di incombusti, 0.025 g/km di polveri fini e 0.25 g/km di NO<sub>x</sub>;

- ✓ **Euro 5 (CE 715 2007):** entrato in vigore nel settembre 2009, limita le emissioni per le auto a benzina a 1 g/km di CO, 0.1 g/km di incombusti, 0.005 g/km di polveri fini, 0.06 g/km NO<sub>x</sub> e 0.068 g/km di idrocarburi non metanici (NMHC). Per le auto a motore diesel, i limiti sono posti a 0.5 g/km di CO, 0.05 g/km di incombusti, 0.005 g/km di polveri fini e 0.18 g/km di NO<sub>x</sub>;
- ✓ **Euro 6 (CE 715 2007):** entrato in vigore nel settembre 2014, limita le emissioni per le auto a benzina a 1 g/km di CO, 0.1 g/km di incombusti, 0.005 g/km di polveri fini, 0.06 g/km NO<sub>x</sub> e 0.068 g/km di idrocarburi non metanici. Per le auto a motore diesel, i limiti sono posti a 0.5 g/km di CO, 0.09 g/km di incombusti, 0.005 g/km di polveri fini e 0.08 g/km di NO<sub>x</sub>.

Nelle seguenti tabelle (Tabella I.1 e Tabella I.2) sono riassunte le varie normative Euro per i veicoli motorizzati benzina e diesel.

	CO	HC	NO <sub>x</sub>	HC + NO <sub>x</sub>	Soot
<b>Euro 1</b>	2.72	-	-	0.97	-
<b>Euro 2</b>	2.30	0.34	0.25	0.59	-
<b>Euro 3</b>	2.30	0.20	0.15	0.35	-
<b>Euro 4</b>	1.00	0.10	0.08	0.18	-
<b>Euro 5</b>	1.00	0.10	0.06	0.16	0.005
<b>Euro 6</b>	1.00	0.10	0.06	0.16	0.005

Tabella I.1: Normative europee per le emissioni da veicoli motorizzati benzina [g/km]

	CO	HC	NO <sub>x</sub>	HC + NO <sub>x</sub>	Soot
<b>Euro 1</b>	2.72	-	-	0.97	0.140
<b>Euro 2</b>	1.06	0.08	0.63	0.71	0.080
<b>Euro 3</b>	0.64	0.06	0.50	0.56	0.050
<b>Euro 4</b>	0.50	0.05	0.25	0.30	0.025
<b>Euro 5</b>	0.50	0.05	0.18	0.23	0.005
<b>Euro 6</b>	0.50	0.09	0.08	0.17	0.005

Tabella I.2: Normative europee per le emissioni da veicoli motorizzati diesel [g/km]

Si fa notare come non siano stati stabiliti limiti per le emissioni di polveri fini da motori a benzina fino alla normativa Euro 5, in quanto la combustione di tale carburante ne produce una quantità minima. A partire dal 2009, tuttavia, normative sempre più stringenti hanno limitato anche l'emissione di polveri fini da tali motori.

### *1.3 Sistemi Catalitici per la Riduzione degli Inquinanti*

Per rispettare i limiti imposti dalle normative vigenti, è necessario adottare soluzioni tecnologiche specifiche per l'abbattimento delle emissioni inquinanti. A questo scopo, è possibile intervenire, da un lato, con le cosiddette "tecniche primarie", o di controllo diretto della combustione, ottimizzando 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 conseguente miglioramento dell'efficienza di combustione; dall'altro, è possibile adottare delle "strategie secondarie", o di post-trattamento, in grado di abbattere gli inquinanti provenienti 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 sono costantemente studiati per migliorarne l'efficienza, la resa e per rendere possibile il rispetto delle normative ambientali che diventano sempre più stringenti.

### 1.3.1 Three-Way Catalysts (TWC)

In precedenza, sono stati riportati i limiti delle emissioni permessi per i veicoli di trasporto leggero (Tabella I.1 e Tabella I.2); le quantità di  $\text{NO}_x$ , HC e CO prodotte dipendono dalla composizione del combustibile, dal tipo di motore, dallo stato del veicolo e da condizioni operative come, ad esempio, il rapporto aria/fuel (A/F). I motori diesel, lavorando in eccesso di ossigeno, presentano emissioni minori di CO e HC, ma superiori di  $\text{NO}_x$ , particolato e  $\text{SO}_x$ .

Non esiste, comunque, un valore di A/F per il quale le emissioni di  $\text{NO}_x$ , CO e HC siano contemporaneamente ai valori minimi, mentre la massima potenza erogata dal propulsore corrisponde alle condizioni di elevata formazione di  $\text{NO}_x$  (vedi Figura I.4).

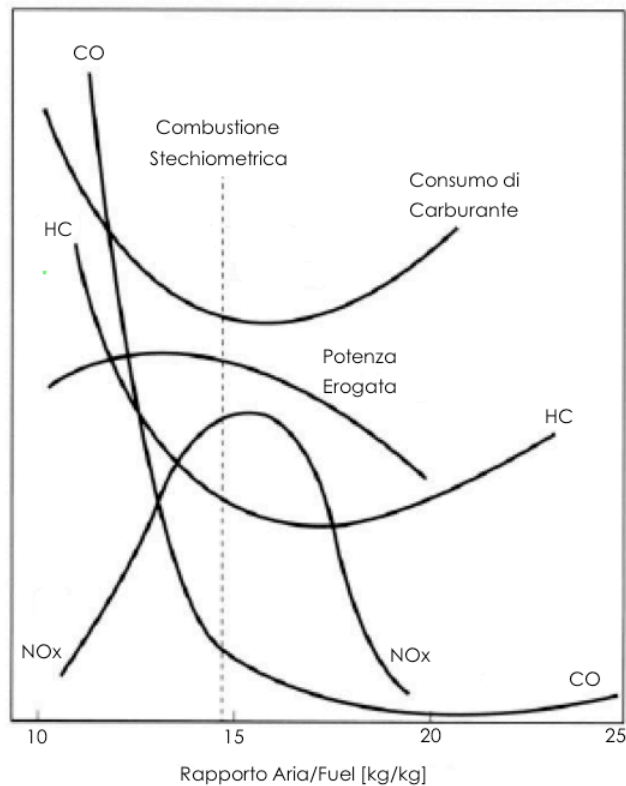


Figura I.4: Emissioni tipiche da motori a benzina in funzione del rapporto A/F

Definendo il parametro  $\lambda$  come:

$$\lambda = \frac{\left(\frac{A}{F}\right)_{effettivo}}{\left(\frac{A}{F}\right)_{stechiometrico}} \quad (1.9)$$

In cui il rapporto A/F stechiometrico equivale a 14.7, la combustione si dice:

- ✓ **Rich** (o grassa) se avviene con aria sottostechiometrica, ovvero in eccesso di combustibile ( $\lambda < 1$ );
- ✓ **Lean** (o magra) se avviene con aria sovrastechiometrica, ovvero in eccesso di aria ( $\lambda > 1$ ).

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 inibisce la formazione degli NO<sub>x</sub>. In condizioni lean, la diluizione dovuta all'eccesso di aria porta a temperature di fiamma inferiori e a 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.

I primi sistemi catalitici per il controllo delle emissioni da sorgenti mobili hanno riguardato solo i motori a benzina e sono stati introdotti negli USA nel 1975 (va ricordato che negli USA tutt'ora il motore diesel viene considerato un motore per veicoli agricoli e per i grandi camion). Questi sistemi di abbattimento erano semplicemente in grado di promuovere l'ossidazione catalitica di CO e idrocarburi in condizioni ossidanti.

Dal 1977, l'introduzione di limiti più severi per le emissioni di NO<sub>x</sub> ha portato alla diffusione di tecnologie in grado di convertire anche gli ossidi d'azoto. Non disponendo di catalizzatori in grado di ridurre gli NO<sub>x</sub> in condizioni ossidanti, inizialmente vennero utilizzati sistemi provvisti di un doppio letto catalitico (*dual bed converters*). Nel primo letto, NO era ridotto a N<sub>2</sub>, mentre nel flusso in uscita dalla prima unità veniva iniettata dell'aria in modo da realizzare le condizioni necessarie all'ossidazione di CO e degli idrocarburi incombusti nel secondo letto catalitico. Questo sistema, tuttavia, presentava degli inconvenienti, in quanto richiedeva che il motore operasse in condizioni grasse, ovvero in eccesso di combustibile, in modo tale da avere una composizione delle emissioni prevalentemente riducente sul primo letto catalitico. Ciò comportava un aumento del consumo di combustibile, mentre l'efficienza di abbattimento degli ossidi di azoto era limitata a causa della formazione di NH<sub>3</sub> nel primo letto che veniva poi riconvertito in NO nel secondo in presenza di condizioni ossidanti. Le reazioni principali sfruttate da tali sistemi erano:

**Riduzione** (primo letto catalitico)



**Ossidazione** (secondo letto catalitico)



Lo sviluppo della tecnologia catalitica e dei sistemi di controllo delle condizioni operative dei motori ha consentito la sostituzione del sistema dual bed con un sistema a letto singolo, dotato di un sistema catalitico multifunzionale, detto *three-way*, capace di convertire simultaneamente CO, HC e NO<sub>x</sub>. La massima capacità di convertire tali inquinanti si ha alimentando al propulsore una miscela con rapporto stechiometrico A/F, ovvero con una combustione caratterizzata da un valore di  $\lambda$  pari ad 1. Ciò si ottiene mediante un sistema di controllo elettronico del rapporto A/F, il quale utilizza un sensore (sonda  $\lambda$ ) per il monitoraggio della concentrazione di ossigeno nei gas di scarico che invia il segnale ad un'unità di controllo il quale provvede ad iniettare nel motore la giusta quantità di combustibile affinché il rapporto A/F si mantenga nell'intorno richiesto del suo valore stechiometrico ( $14.7 \pm 0.1$  kg/kg).

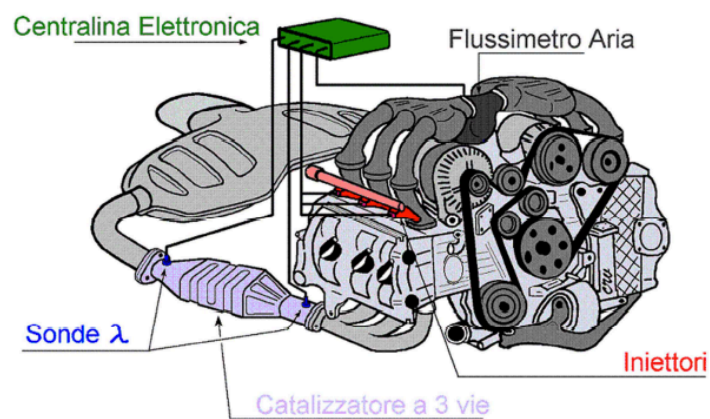


Figura I.5: Sistema di controllo del rapporto A/F

La struttura di un tipico *three-way catalyst* (TWC) è mostrata in Figura I.6. Esso è costituito da supporti monolitici a nido d'ape (*carrier*) realizzati con materiali metallici o ceramici, un sottile strato di  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (*washcoat*) che viene depositato sul supporto monolitico al fine di fornire un'elevata porosità e area



superficiale che permettano al supporto di aumentare la dispersione dei metalli nobili che rappresentano la fase attiva del sistema catalitico.

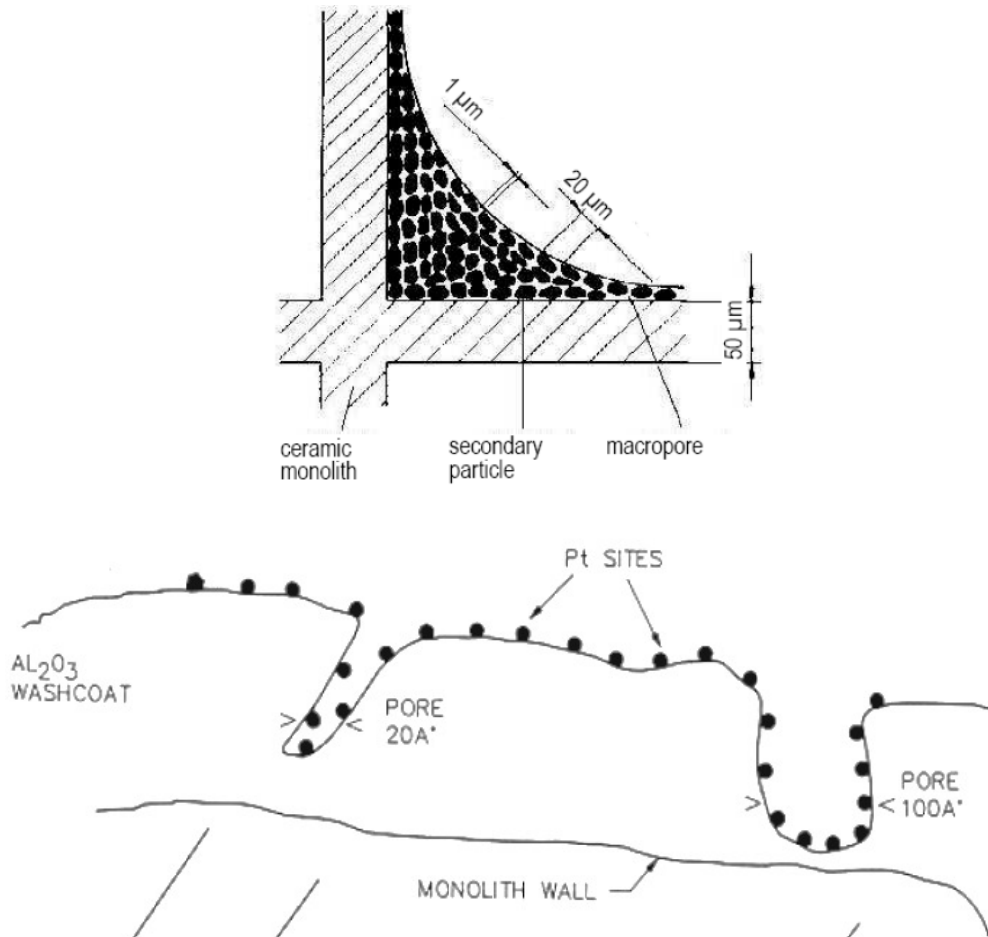


Figura I.6: Rappresentazione grafica di un catalizzatore TWC

Gli elementi attivi attualmente utilizzati sono il Platino (Pt), utilizzato per ossidare efficacemente monossido di carbonio e idrocarburi incombusti, il Rodio (Rh), sfruttato per la riduzione degli ossidi d'azoto e il Palladio (Pd), negli ultimi anni preferito al platino a causa dei costi decisamente inferiori. I metalli nobili sono dispersi sulla superficie del washcoat con uno spessore di circa 150 µm, abbastanza sottile per ridurre i problemi di diffusione, ma sufficiente ad evitare un avvelenamento troppo rapido. Inoltre vengono aggiunti dei promotori fisici e chimici per aumentarne l'attività, come l'ossido

di zirconio, che aumenta la stabilità termica, ossidi di Ni, Mn, La e Fe, che impediscono la formazione di H<sub>2</sub>S e l'ossido di cerio, il quale stabilizza la dispersione dei metalli nobili.

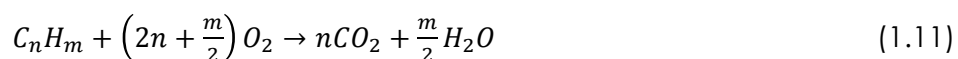


Figura I.7: Schema di una marmitta catalitica con catalizzatore a tre vie

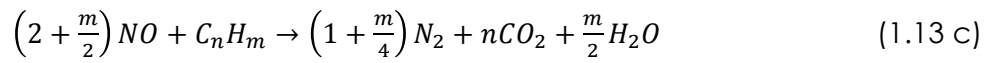
Il sistema abbatte circa il 90% delle sostanze nocive, trasformandole in biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>), azoto (N<sub>2</sub>) e acqua (H<sub>2</sub>O). Per adempiere alla propria funzione, il catalizzatore a tre vie necessita di una determinata temperatura di esercizio e, pertanto, sono spesso utilizzati dei precatalizzatori, collocati vicino al motore, con lo scopo di ridurre le emissioni di inquinanti nella fase di riscaldamento del motore.

Le reazioni principali che avvengono nella marmitta catalitica sono:

- ✓ Reazioni di ossidazione di idrocarburi incombusti (1.11) e del CO (1.12):



- ✓ Reazioni di riduzione degli ossidi di azoto a dare  $N_2$  (1.13 a,b,c), sfavorite se la concentrazione di  $O_2$  nei gas di scarico supera l'1%:



### *1.3.2 Tecnologie Lean-DeNO<sub>x</sub>*

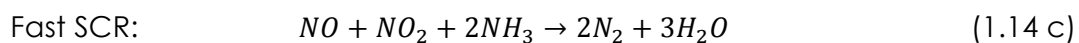
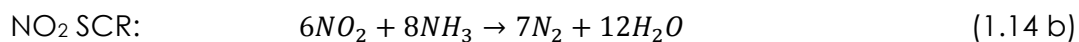
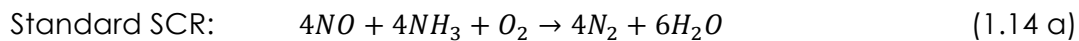
Il miglioramento delle prestazioni dei motori diesel e l'aumentata qualità del gasolio per autoveicoli hanno portato, a partire dalla metà degli anni '90, ad un significativo spostamento del mercato delle vendite verso i veicoli motorizzati diesel, i quali operano in condizioni tali da favorire la completa combustione del carburante (combustione magra, in eccesso di ossigeno), garantendo consumi più bassi rispetto ad un motore benzina. Purtroppo, però, a differenza di quello a benzina, il motore diesel presenta elevate emissioni di particolato, con un impatto rilevante sulla salubrità degli ambienti urbani; inoltre, nei fumi di scarico, oltre a CO, HC e NO<sub>x</sub>, è presente una significativa concentrazione di ossigeno, dovuto alla combustione realizzata in condizioni magre, il quale impedisce al sistema TWC di ridurre efficacemente gli NO<sub>x</sub>, poiché esso prevede un funzionamento in condizioni stechiometriche.

Per questo motivo, sono stati proposti dei nuovi sistemi catalitici che potessero abbattere le emissioni di NO<sub>x</sub> in condizioni ossidanti (lean). Tra le tecnologie più studiate troviamo:

- ✓ Riduzione Catalitica Selettiva (SCR);
- ✓ NO<sub>x</sub> Storage Reduction (NSR);
- ✓ Sistemi combinati SCR-NSR.

### 1.3.2.1 *Selective Catalytic Reduction (SCR)*

La riduzione catalitica selettiva (SCR) permette la riduzione del 90% degli ossidi di azoto tramite l'utilizzo di un agente chimico riducente allo stato liquido o gassoso (generalmente  $\text{NH}_3$ ) che viene aggiunto ai gas di scarico; per effetto dell'azione combinata di temperatura e catalizzatore gli  $\text{NO}_x$  reagiscono con l'ammoniaca formando  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  secondo le reazioni (1.14 a,b,c):



Il termine "selettiva" si riferisce alla capacità dell'ammoniaca di reagire con  $\text{NO}$ , invece, di essere direttamente ossidata dall'ossigeno dell'aria a dare prodotti indesiderati quali  $\text{NO}$  e  $\text{N}_2\text{O}$ .

Tale comportamento riducente selettivo è stato osservato solamente con l'ammoniaca e non con altri riducenti quali  $\text{CO}$  ed idrocarburi; da qui l'utilizzo esclusivo di  $\text{NH}_3$  come riducente nel processo SCR.

Nelle tipiche condizioni operative si utilizza un rapporto  $\text{NH}_3/\text{NO} < 1$  per limitare l'emissione di  $\text{NH}_3$  non reagita (slip di ammoniaca). La quantità ottimale di  $\text{NH}_3$  alimentata allo scarico è regolata grazie ad un sensore simile alla sonda  $\lambda$  impiegata nei TWC, che controlla a valle la composizione dei gas per poi agire a monte variando la concentrazione di  $\text{NH}_3$  immessa. Attualmente, tale sistema provoca delle emissioni di ammoniaca nell'atmosfera dell'ordine di 5 ppm.

L'SCR permette la reazione a temperature attorno ai 300°C (temperatura tipica delle emissioni da motori diesel) ed in tempi brevi. La struttura del catalizzatore è simile a quella del TWC è costituito da un supporto monolitico a nido d'ape, generalmente ceramico, ricoperto da uno strato di materiale ad elevata area superficiale, quale  $TiO_2$ , su cui è dispersa la fase attiva composta da ossido di vanadio ( $V_2O_5$ ) o di tungsteno ( $WO_3$ ).

L'utilizzo di  $NH_3$  gassosa, un composto tossico e corrosivo, crea problemi di applicazione e sicurezza e, pertanto, è stato sviluppato un processo che utilizza urea ( $NH_2-CO-NH_2$ ) come agente riducente. Essa, infatti, si decompone ad alta temperatura sviluppando  $NH_3$ , ed ha il vantaggio di essere molto meno tossica e facile da maneggiare; inoltre, essendo liquida, occupa uno spazio minore rispetto all'ammoniaca gassosa.

Nei veicoli commerciali, l'urea è contenuta in un serbatoio separato e viene introdotta direttamente nel sistema di scappamento.

Attualmente, tale tecnologia è utilizzata soprattutto sui veicoli diesel *heavy-duty* e navali, perché hanno a disposizione un maggiore spazio per poter sistemare il serbatoio per l'urea, il sistema catalitico e la centralina di controllo.

Tra le reazioni indesiderate più problematiche vi è l'ossidazione dell'anidride solforosa eventualmente presente nei fumi di scarico (reazione 1.15).



Tale reazione è altamente indesiderata in quanto  $SO_3$  ed acqua reagiscono rapidamente a dare acido solforico, corrosivo nei confronti di molti materiali; inoltre, la contemporanea presenza di  $SO_3$  ed  $NH_3$  dà luogo alla formazione

di solfato e bisolfato di ammonio, che possono depositarsi ed accumularsi sul catalizzatore (se la temperatura non è sufficientemente elevata) e nelle parti fredde dell'impianto a valle del reattore catalitico.

### 1.3.2.2 *NO<sub>x</sub> Storage and Reduction (NSR)*

Il sistema catalitico NSR, definito anche *Lean-NO<sub>x</sub> Trap* (LNT), è stato sviluppato dalla Toyota agli inizi degli anni '90 ed è basato sulla periodica variazione delle condizioni di funzionamento del motore, da lean a rich. Durante il periodo di alimentazione magra, la miscela ossidante dei gas di scarico converte NO in NO<sub>2</sub>, il quale è reversibilmente accumulato sulla superficie del catalizzatore sotto forma di nitrati, i quali sono poi ridotti a N<sub>2</sub> nel successivo periodo di alimentazione ricca da parte del combustibile in eccesso (ambiente riducente). Il rapporto tra la durata delle fasi di alimentazione lean e rich è ancora in fase di studio, variando tra 6:1 e 40:1 [6]. Rapporti inferiori aumenterebbero il consumo di carburante e le emissioni di idrocarburi incombusti; mentre rapporti superiori pregiudicherebbero la capacità di rigenerazione del catalizzatore.

Per il loro caratteristico funzionamento, i catalizzatori NSR richiederanno siti attivi di diversa natura in grado di svolgere le due funzioni di accumulo e riduzione degli NO<sub>x</sub> (Figura 1.8 [7]). La fase di adsorbimento è condotta sfruttando siti attivi a base di metalli alcalini o alcalino-terrosi (K, Ba, Mg); mentre quella di riduzione sfrutta i metalli nobili (Pt, Rh, Pd) in quantità di circa 1-2% in peso [8][9]. Il metallo alcalino ed il metallo nobile sono generalmente dispersi su un supporto ad elevata area superficiale, costituito da ossidi metallici singoli o misti ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

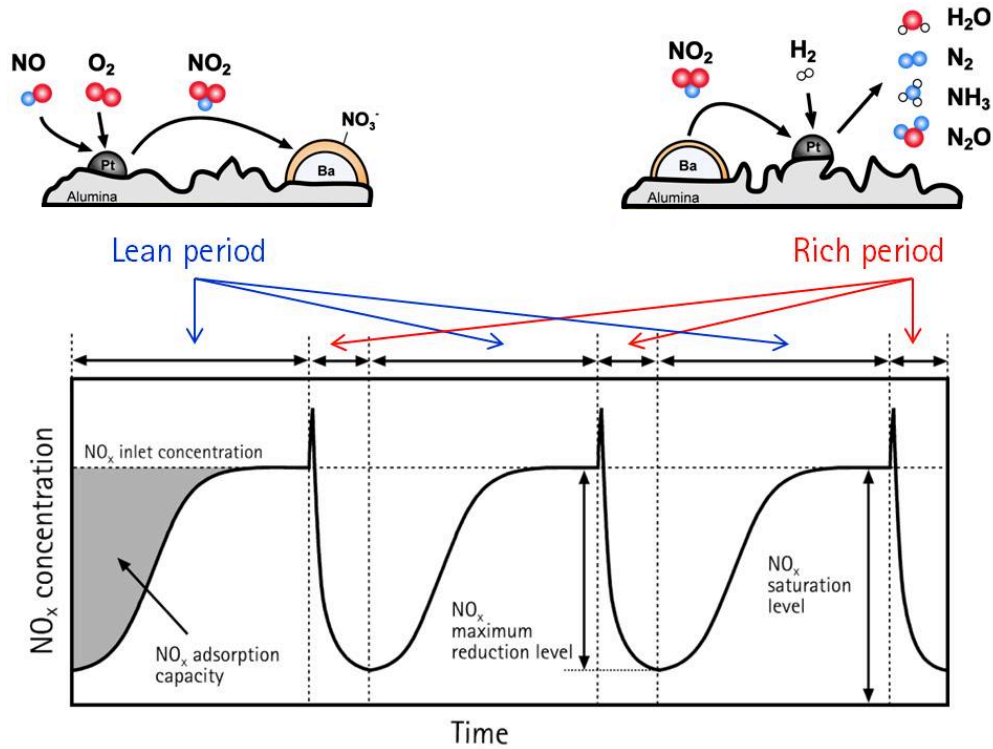


Figura I.8: Funzionamento dei catalizzatori NSR

### 1.3.2.3 Sistemi Combinati NSR-SCR

Recentemente, sono stati sviluppati dei sistemi combinati NSR-SCR in grado di sopperire ai due principali svantaggi delle diverse tecnologie prese singolarmente. I sistemi NSR, infatti, non hanno una completa selettività ad azoto, ma generano NH<sub>3</sub> e N<sub>2</sub>O come sottoprodotti; la maggior problematica per i sistemi SCR, invece, risiede nello stoccaggio dell'ammoniaca a bordo del veicolo e nella strategia di alimentazione della stessa in relazione alla variabilità delle caratteristiche della corrente da trattare.

In un sistema combinato, il cui funzionamento è schematizzato in Figura I.9, il dispositivo NSR lavora ciclicamente, alternando una fase di accumulo, in cui il catalizzatore riceve una corrente contenente NO<sub>x</sub>, e una di riduzione, in cui invece riceve una corrente riducente, durante la quale si ha la formazione di NH<sub>3</sub> 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 NSR, mentre una parte raggiunge il catalizzatore SCR contenente  $\text{NH}_3$  dove reagisce producendo azoto e acqua (reazione 1.14 a). Durante la fase rich, la corrente ricca di riducente raggiunge il sistema NSR, dove reagisce con i nitrati adsorbiti sul catalizzatore per produrre azoto e  $\text{NH}_3$ , con quest'ultima che è quindi assorbita dal catalizzatore SCR.

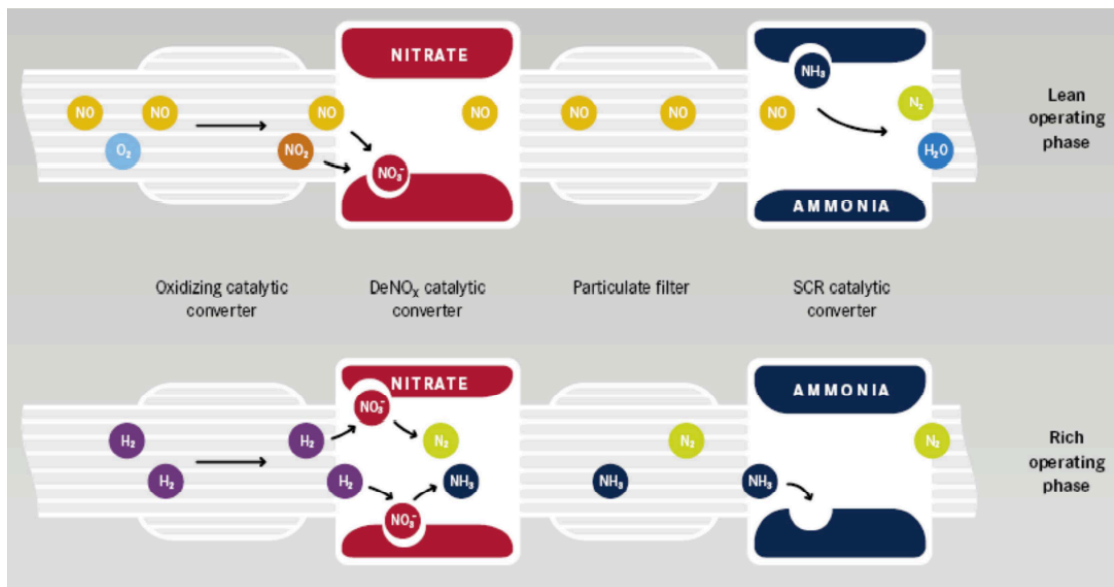


Figura I.9: Sistema combinato NSR-SCR

# Capitolo II

*Impianto,  
Metodologie  
e Catalizzatori*

## II.1 Impianto e Strumentazione

L'impianto utilizzato per condurre i test di attività catalitica, rappresentato in Figura II.1, è in grado di riprodurre le condizioni dinamiche in cui operano i catalizzatori NSR installati a bordo degli autoveicoli.

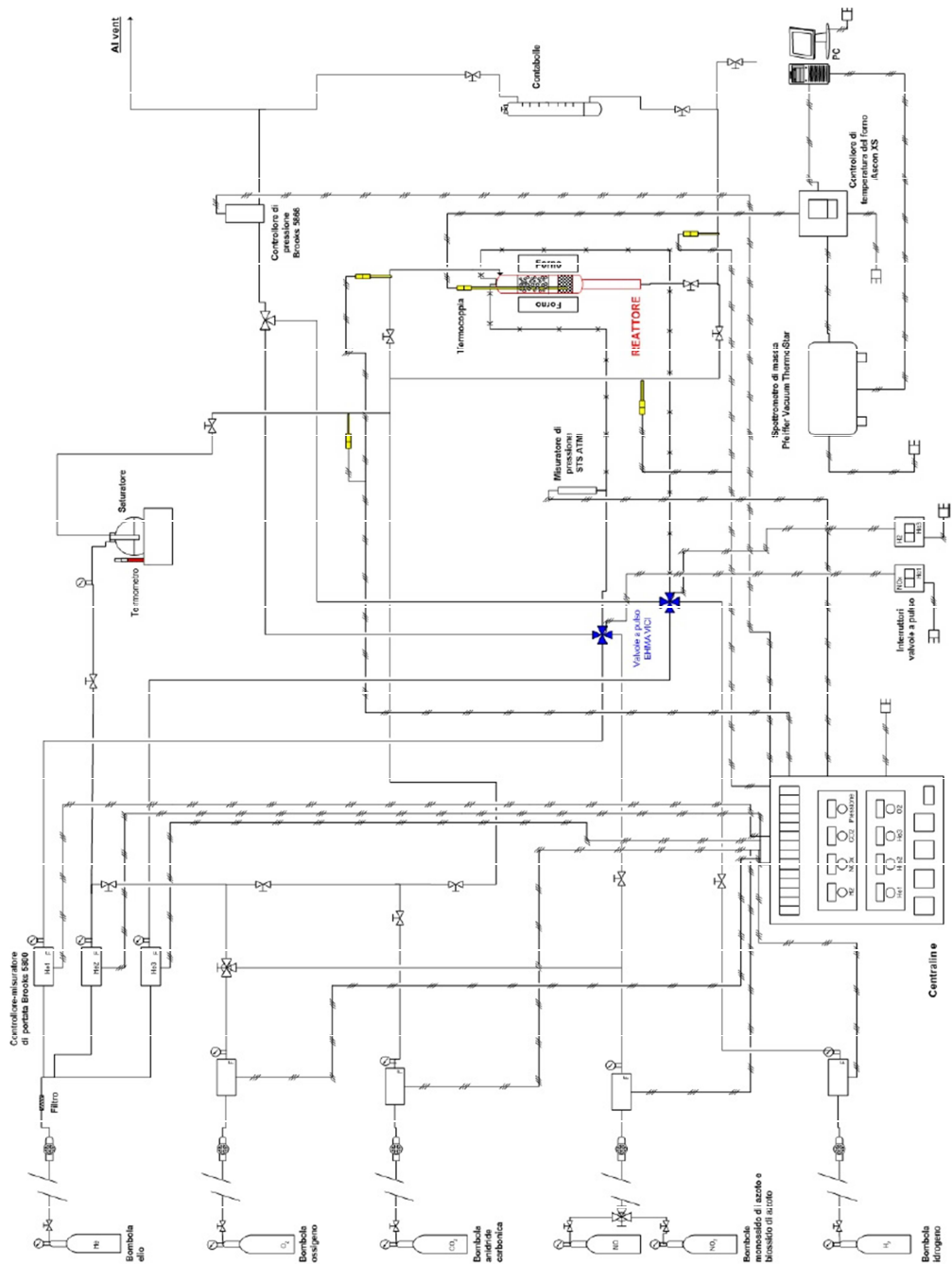


Figura II.1: P&ID dell'impianto sperimentale installato in laboratorio.

Concettualmente, l'impianto è suddivisibile in quattro sezioni principali, ciascuna adibita ad una specifica funzione.

La prima sezione, di **controllo e regolazione dei gas**, comprende le bombole contenenti i reagenti utilizzati, le linee per il trasporto dei gas ed i controllori/misuratori di portata. Le specie alimentate al reattore durante le prove (principalmente  $^{14}\text{NO}$ ,  $^{15}\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ) sono stoccate in bombole in pressione sotto forma di miscele diluite in He e contenenti Ar utilizzato come tracciante. Tali bombole sono collegate all'impianto con linee di acciaio inox intercettate da filtri per eliminare eventuali tracce di impurezze nei gas. Le concentrazioni dei reagenti alimentati alla sezione di reazione sono impostate al valore desiderato tramite diluizione in una corrente inerte di He. Nota la portata totale di gas da inviare al reattore ( $Q_{\text{tot}}$ , 100  $\text{Ncc}/\text{min}$ ) e la concentrazione richiesta per ogni specie ( $c_i$ ), è possibile calcolare la portata necessaria di ciascun gas ( $Q_i$ ) a partire dalla sua concentrazione in bombola ( $c_{i,b}$ ) secondo la seguente proporzione (2.1):

$$\frac{Q_i}{Q_{\text{tot}}} = \frac{c_i}{c_{i,b}} \quad (2.1)$$

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

La sezione di **alimentazione dei gas al reattore** è in grado di alimentare i reagenti sia in continuo che con variazioni istantanee delle varie specie. 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. Tale linea, generalmente utilizzata per l'alimentazione di He, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O (specie utilizzate per lo più come fondo dell'ambiente di reazione), è mantenuta ad una temperatura superiore a 100°C onde evitare la condensazione di tracce d'acqua eventualmente presenti che danneggerebbe il catalizzatore; a tal fine si utilizza una calza riscaldante ed un controllore di temperatura (*Eurotherm*).

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 II.2) nel quale fluisce una corrente di gas che, una volta satura di acqua, raggiunge il reattore attraverso la linea descritta in precedenza.

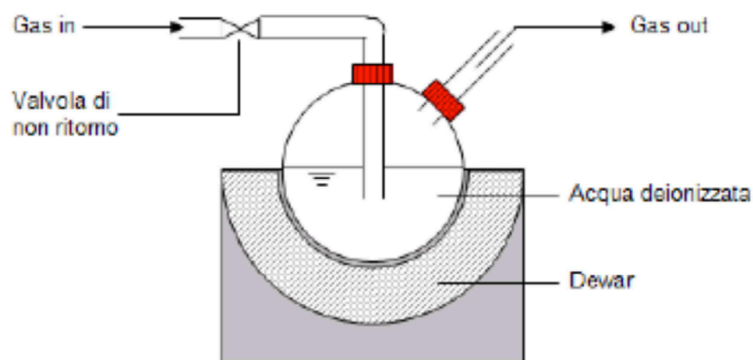


Figura II.2: Saturatore per l'alimentazione di H<sub>2</sub>O al reattore

Nota la portata di gas che gorgoglia all'interno del pallone e la percentuale di acqua che si desidera inviare alla sezione di reazione, la temperatura alla quale è necessario mantenere il saturatore viene calcolata attraverso la legge di Antoine (equazione 2.2):

$$\ln P^0 = A - \frac{B}{T+C} \quad (2.2)$$

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

Variazioni istantanee delle specie reagenti, invece, sono ottenute mediante due valvole a sei vie, il cui principio di funzionamento è riportato in Figura II.3.

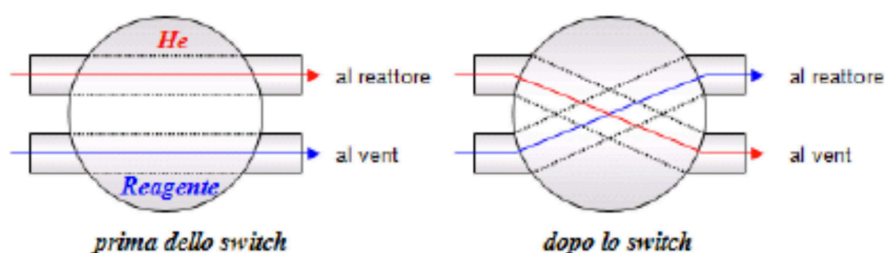


Figura II.3: Schema di funzionamento di una valvola a "pulso"

Tali valvole sono costituite da due linee in ingresso e due in uscita; in ingresso si ha, da un lato, la specie inerte di complemento (He) e, dall'altro, le specie reagenti (NO in una valvola e la specie riducente nella seconda); in uscita, invece, una linea conduce i gas al reattore, mentre una seconda li invia allo scarico. I due rami della valvola sono attraversati da correnti di diversa natura, ma con uguale portata; una rotazione del corpo della valvola induce una sostituzione pressoché istantanea dei flussi, cosicché la corrente che prima era inviata al reattore fluisce allo scarico, e viceversa.

La sezione di **reazione** è composta da un reattore tubolare in quarzo dall'altezza di circa 30 cm e diametro interno di circa 5 mm, di cui si riporta un esempio in Figura II.4.

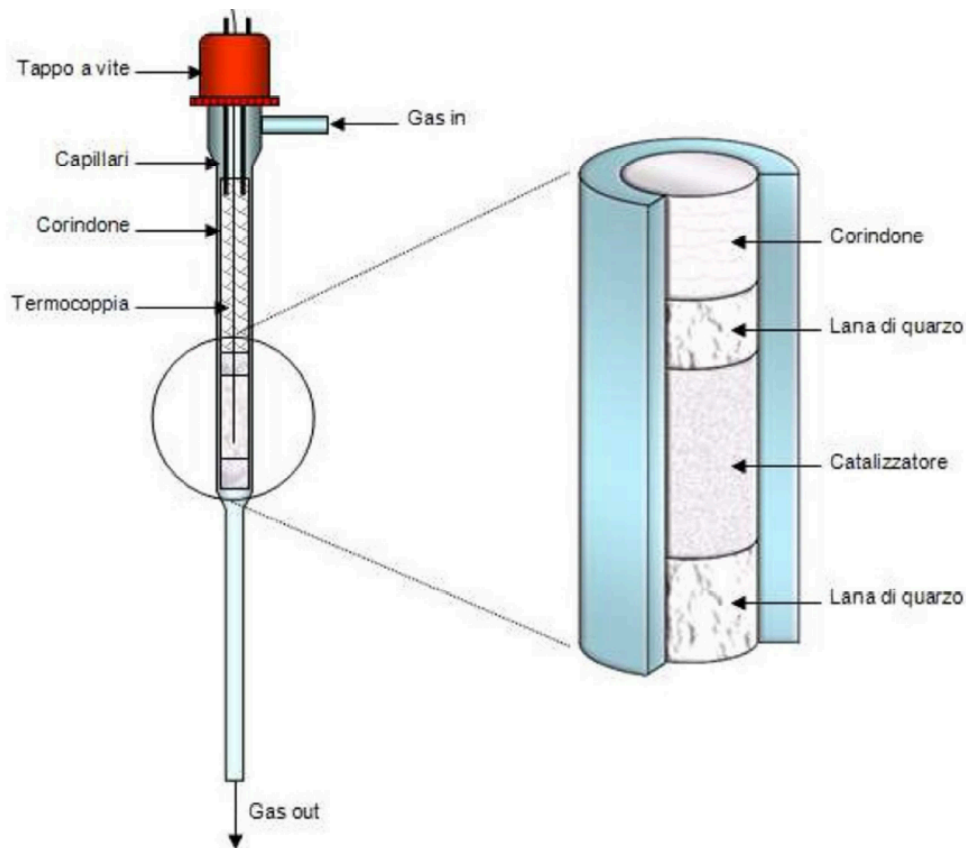


Figura II.4: Schema di un reattore tubolare in quarzo.

Il letto catalitico, generalmente di 60 mg, ha un'altezza di circa 5 mm e, pertanto, la restante parte del reattore dovrà essere riempita con quarzo in granuli che, fungendo da inerte, consente di minimizzare i volumi morti all'interno del reattore stesso e di promuovere la perfetta miscelazione dei gas reagenti alimentati al letto catalitico. Per via delle ridotte dimensioni dello strato catalitico e della diluizione in He dei reagenti alimentati, il catalizzatore viene assunto come isoterma e la sua temperatura è misurata mediante una termocoppia (di tipo K) posta a contatto diretto con il letto catalitico, ma senza attraversarlo in modo tale da evitare la formazione di cammini preferenziali che porterebbero ad una diminuzione del tempo di contatto tra i gas reagenti ed il catalizzatore. Il letto catalitico è sorretto da due strati di lana di quarzo in modo tale da evitare l'eventuale spargimento di polveri del

catalizzatore in altre zone del reattore, garantendo in questo modo l'uniformità del letto ed evitando reazioni in zone indesiderate del reattore. Il reattore è alloggiato all'interno di un forno, riscaldato mediante resistenze elettriche, la cui temperatura è gestita da un controllore-regolatore PID (proporzionale, integrale, derivativo) di tipo *Eurotherm* che permette di eseguire scalate di temperatura a velocità variabile.

Infine, la sezione di **analisi dei gas effluenti dal reattore** è costituita da tre strumenti, ovvero uno spettrometro di massa, uno spettrometro a UV ed un gas cromatografo, tutti installati on-line. Lo spettrometro UV (*ABB LIMAS AO2000*) consente di ottenere i valori di concentrazione, espressi in ppm, di NO, NO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>; il micro gas cromatografo (*Agilent 3000A*) fornisce le concentrazioni di N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO e N<sub>2</sub>O in forma di [conducibilità·tempo]; mentre lo spettrometro di massa (*Pfeiffer Vacuum GSD 301 T2*) consente l'analisi di tutte le specie di interesse, fornendo un segnale in uscita espresso in corrente ionica (mA).



## II.2 Metodologie Sperimentali

I catalizzatori presentati in questo lavoro sono stati testati secondo diverse metodologie, a seconda dell'aspetto catalitico oggetto dell'indagine. Prima di ogni prova, il catalizzatore è sempre stato condizionato, in modo tale da ottenere un comportamento dello stesso riproducibile. Le prove effettuate possono essere riassunte nelle seguenti categorie:

- ✓ ICSC (*Isothermal Concentration Step Change*) e Lean-Rich Cycling, attraverso le quali si valuta, a temperatura costante, la capacità del catalizzatore di accumulare NO<sub>x</sub> sulla sua superficie ed il comportamento nei confronti di un riducente in fase gas;
- ✓ TPD (*Temperature Programmed Desorption*), per valutare la stabilità termica delle specie adsorbite;
- ✓ TPR (*Temperature Programmed Reaction*), per studiare la reattività di due specie in fase gas in funzione della temperatura;
- ✓ TPSR (*Temperature Programmed Surface Reaction*), in cui si valuta, al variare della temperatura, la reattività delle specie adsorbite sulla superficie catalitica ;
- ✓ TPIE (*Temperature Programmed Isotopic Exchange*), eseguite al fine di studiare lo scambio tra specie adsorbite (marcate) e specie in fase gas (smarcate).

### *II.2.1 Isothermal Concentration Step Change (ICSC) e Lean-Rich Cycling*

I sistemi catalitici NSR operano in condizioni dinamiche, alternando cicli di adsorbimento e riduzione: durante le fasi *lean* (combustione magra, in eccesso di  $O_2$ ) avviene l'adsorbimento degli  $NO_x$ ; mentre, durante le fasi *rich* (combustione grassa, in presenza di riducente), si ha la riduzione degli  $NO_x$  precedentemente adsorbiti a dare prevalentemente azoto molecolare.

Al fine di riprodurre tali condizioni e per studiare il meccanismo di adsorbimento e desorbimento degli  $NO_x$  durante la fase di accumulo e la dinamica di riduzione delle specie adsorbite, sono state effettuate prove ICSC, nelle quali si impongono, a temperatura costante, delle variazioni a gradino alle specie alimentate.

Prove ICSC sono state effettuate anche come condizionamento del catalizzatore, necessario per rimuovere eventuali specie adsorbite, come la  $CO_2$  che si adsorbe sotto forma di carbonati, occupando i siti attivi superficiali ed ostacolando l'assorbimento degli  $NO_x$ . Il condizionamento viene eseguito prima di ogni prova sperimentale, finché la quantità di  $CO_2$  liberata da due cicli consecutivi non risulta costante e trascurabile; ciò consente di avere condizioni riproducibili per ogni esperimento.

In Figura II.5 è riportato lo schema di una tipica prova ICSC realizzata a  $350^\circ C$ .

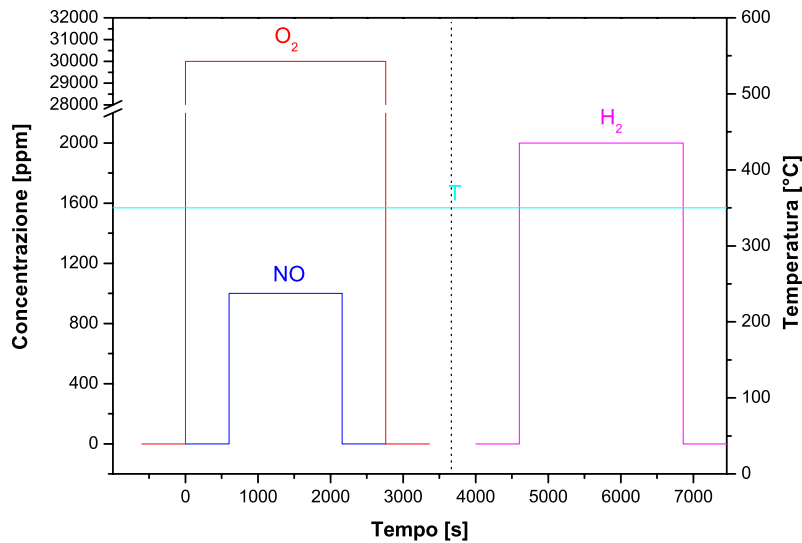


Figura II.5: Fasi di una prova ICSC

Il sistema catalitico viene portato alla temperatura desiderata ( $350^{\circ}\text{C}$ ), mentre al reattore è alimentata una corrente di He di  $100 \text{ Ncc}/\text{min}$  (fase 0); una volta raggiunta la temperatura settata, si alimenta al reattore una corrente contenente  $\text{O}_2$  (al 3% in volume), in modo tale da garantire la completa ossidazione del metallo nobile presente sul catalizzatore (fase 1). Quando la concentrazione di  $\text{O}_2$  si è stabilizzata, vengono alimentati, mediante una variazione a gradino, 1000 ppm di NO, il cui accumulo procede fino a saturazione del catalizzatore, ovvero fino a che il segnale di concentrazione della specie alimentata non raggiunge il valore asintotico di alimentazione (fase 2). A questo punto, l'alimentazione di NO viene interrotta e si assiste al desorbimento delle specie debolmente adsorbite (fase 3). In seguito alla stabilizzazione dei segnali di concentrazione degli  $\text{NO}_x$  in uscita dal reattore, anche l'alimentazione di ossigeno viene interrotta, dando così inizio alla fase definita di purga in He, la quale consente di ottenere una transizione progressiva tra le condizioni ossidanti e riducenti, evitando così l'indesiderata

sovrapposizione tra le due fasi. Alla chiusura del pulso di  $O_2$ , si osserva un ulteriore desorbimento di NO per effetto della riduzione della pressione parziale di ossigeno che riduce la stabilità delle specie adsorbite sulla superficie catalitica (fase 4). La riduzione è effettuata imponendo una variazione a gradino della concentrazione di idrogeno (2000 ppm in He) all'ingresso del reattore (fase5); una volta che il segnale di concentrazione dell' $H_2$  si è portato al valore asintotico di alimentazione e che i segnali delle specie azotate si siano riportati a zero, la fase di riduzione viene interrotta (fase 6).

Inoltre, sono state condotte prove concettualmente simili alle ICSC tradizionali, in cui, tuttavia, è assente la fase di purga, come mostrato in Figura II.6. In questo modo, si vanno a simulare in maniera più realistica le condizioni di funzionamento ciclico di un sistema NSR installato a valle di un motore a combustione interna.

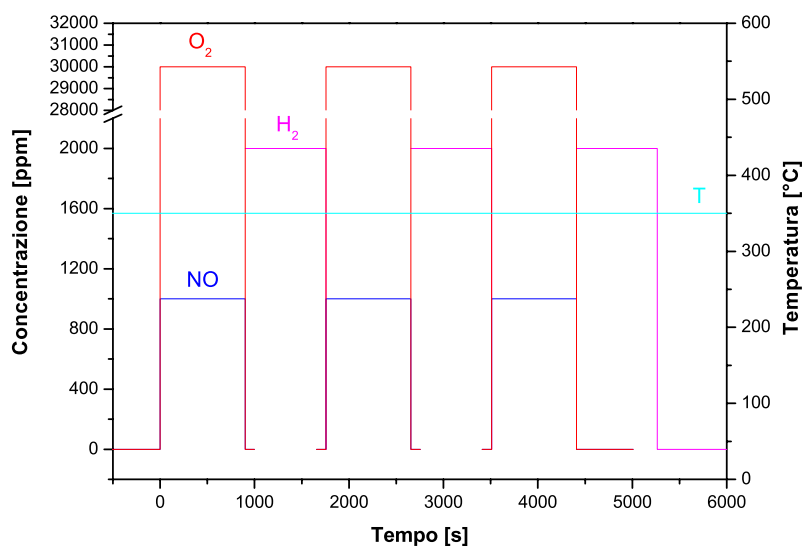


Figura II.6: Fasi di una prova Lean-Rich Cycling

Si è studiata l'alternanza tra 10 cicli consecutivi di adsorbimento e riduzione; con le fasi lean caratterizzate da una durata costante di 15 minuti e le fasi di riduzione di 14'15". Ciò consente di riprodurre bene l'alternanza di funzionamento di un motore a combustione interna, anche se le fasi sperimentali hanno una durata maggiore rispetto alle condizioni reali.

In queste prove, realizzate a temperature costanti di 150, 250 e 350°C, il catalizzatore non è preventivamente ossidato prima di aprire il gradino di NO; bensì si alimentano contemporaneamente NO e O<sub>2</sub>, sempre per cercare di approssimare al meglio il funzionamento di un sistema reale.

### *II.2.3 Temperature Programmed Reaction (TPD)*

La stabilità termica delle specie adsorbite è studiata attraverso prove di desorbimento delle specie superficiali condotte in programmata di temperatura.

A seconda delle specie che si vogliono studiare, nitriti o nitrati, la temperatura del sistema viene portata, rispettivamente, a 150°C o 350°C (250°C nel caso si voglia studiare una situazione intermedia) e, una volta che i segnali si sono stabilizzati, si procede con la fase di assorbimento a temperatura costante di 1000 ppm di NO in O<sub>2</sub> al 3%, fino alla saturazione della superficie (come descritto per le prove ICSC).

Successivamente, la temperatura viene diminuita fino a 40°C in ambiente inerte (He) e, dopo stabilizzazione, si inizia la scalata di temperatura, con una programmata di 10°C/min, fino alla temperatura massima di 500°C. La temperatura viene mantenuta tale fino a che la concentrazione delle specie in uscita dal reattore non torni ad essere nulla. Quanto detto è illustrato in Figura II.7.

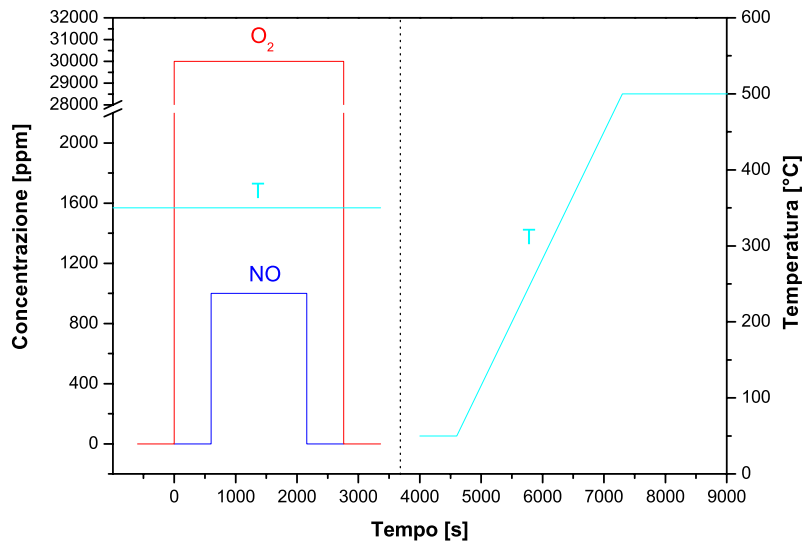


Figura II.7: Fasi di una prova TPD

#### II.2.4 Temperature Programmed Reaction (TPR)

Attraverso questa tipologia di prova, si valuta la reattività in fase gas degli NO<sub>x</sub> con un composto riducente (H<sub>2</sub> o NH<sub>3</sub>) in funzione della temperatura.

Per cominciare, si porta la temperatura del sistema a 40°C (50°C nel caso si operi con NH<sub>3</sub>) e si inizia l'alimentazione del riducente (2000 ppm di H<sub>2</sub>, 1000 ppm di NH<sub>3</sub>). Successivamente, quando la concentrazione del riducente è stabile e pari all'alimentazione, si introducono 1000 ppm di NO. Quando tutti i segnali di concentrazione sono stabili, si inizia la scalata di temperatura, che procede con una velocità di 10°C/min, fino al raggiungimento dei 500°C. Una volta raggiunta la temperatura massima, e una volta stabilizzatisi tutti i segnali, l'alimentazione di NO prima e del riducente poi vengono interrotte ed il catalizzatore è raffreddato fino a temperatura ambiente. Lo schema della prova è riportata in Figura II.8.

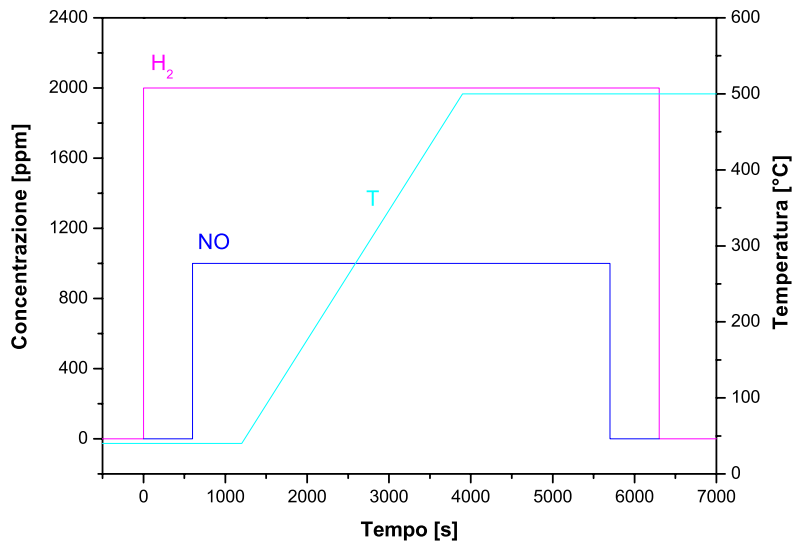


Figura II.8: Fasi di una prova TPSR

### II.2.5 Temperature Programmed Surface Reaction (TPSR)

La reattività delle specie adsorbite sul catalizzatore con i riducenti presenti in fase gas ( $H_2$  e  $NH_3$ ) viene studiata mediante una prova TPSR.

A seconda delle specie che si vogliono studiare, nitriti o nitrati, la temperatura del sistema viene portata, rispettivamente, a  $150^\circ C$  o  $350^\circ C$  e, una volta che i segnali si sono stabilizzati, si procede con la fase di assorbimento a temperatura costante di 1000 ppm di NO in  $O_2$  al 3%, fino alla saturazione della superficie.

Successivamente, il catalizzatore viene raffreddato fino a  $40^\circ C$  ( $50^\circ C$  nel caso in cui si operi con  $NH_3$ ) in ambiente inerte e, una volta raggiunta tale temperatura, si alimenta a gradino la specie riducente (2000 ppm di  $H_2$ , 1000 ppm di  $NH_3$ ). Infine, il sistema viene riscaldato fino a  $500^\circ C$  con velocità di  $10^\circ C/min$  (come riportato in Figura II.9). Una volta raggiunta la temperatura massima, e una volta stabilizzatisi tutti i segnali, l'alimentazione del riducente

viene interrotta ed il catalizzatore è raffreddato fino alla temperatura ambiente.

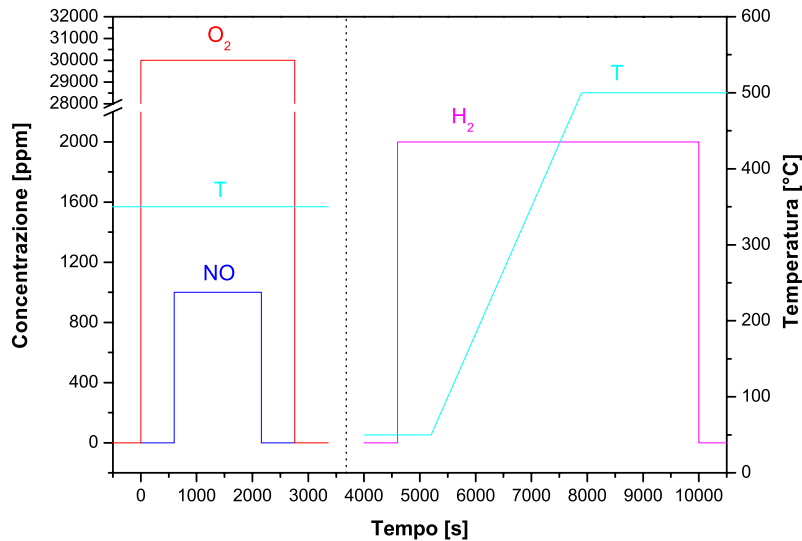


Figura II.9: Fasi di una prova TPSR

### II.2.6 Temperature Programmed Isotopic Exchange (TPIE)

Mediante le prove TPIE si può studiare la capacità di scambio tra le specie  $\text{NO}_x$  adsorbite sul catalizzatore e quelle presenti in fase gas. Al fine di distinguere efficacemente le molecole rilasciate dalla superficie da quelle provenienti dalla fase gas, si fa ricorso agli isotopi, ovvero molecole in cui uno degli atomi, in questo caso l'azoto, è marcato isotopicamente ( $^{15}\text{NO}$  piuttosto che  $^{14}\text{NO}$ ).

La prova consiste in una prima fase di adsorbimento dove, in ambiente ossidante ( $\text{He} + 3\% \text{O}_2$ ), sono alimentati, con variazione della concentrazione a gradino, 930 ppm di  $^{15}\text{NO}$  a temperatura costante ( $150^\circ\text{C}$  o  $350^\circ\text{C}$ ) fino alla saturazione della superficie catalitica.



Conclusa la fase di adsorbimento, la temperatura del sistema è portata a 50°C e, in seguito, sono alimentati, sempre con variazione della concentrazione a gradino, 1000 ppm di  $^{14}\text{NO}$  (come da Figura II.10). Una volta che tutti i segnali di concentrazione si sono stabilizzati, si inizia la rampa di temperatura fino a 350°C (onde evitare il desorbimento termico delle specie precedentemente adsorbite) con velocità di  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Raggiunta la temperatura massima e stabilizzatisi tutti i segnali, il catalizzatore viene raffreddato fino a condizioni ambiente.

È importante sottolineare come i risultati dei test non varino a seconda che la specie adsorbita sia  $^{15}\text{NO}$  oppure  $^{14}\text{NO}$ , dato che dal punto di vista chimico esse sono del tutto identiche.

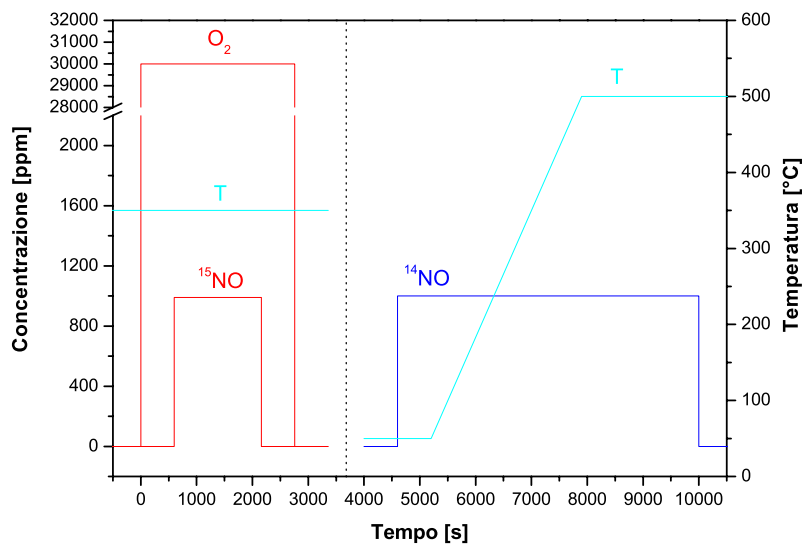


Figura II.10: Fasi di una prova TPIE

### II.3 Analisi Quantitativa dei Dati

Al fine di ottenere dati quantitativi, e non solo qualitativi, riguardo l'attività catalitica, è necessario quantificare le specie adsorbite, desorbite e reagite durante lo svolgimento delle diverse prove. A tale scopo, si integrano direttamente le curve di concentrazione delle diverse specie di interesse, ottenendo dati espressi in ppm·s. Questi ultimi sono poi convertiti in moli per grammo di catalizzatore ( $\text{mol/g}_{ctz}$ ) secondo la formula 2.3, in cui *area* rappresenta l'area sottesa dalle curve di interesse, *Q* è la portata volumetrica alimentata al reattore e  $g_{ctz}$  è il peso, espresso in grammi, del catalizzatore impiegato:

$$\frac{\text{mol}}{g_{ctz}} = \text{area}[\text{ppm} \cdot \text{s}] \cdot \frac{1}{22414} \left[ \frac{\text{mol}_{tot}}{\text{Ncm}^3} \right] \cdot Q \left[ \frac{\text{Ncm}^3}{\text{s}} \right] \cdot \frac{1}{g_{ctz}} \left[ \frac{1}{\text{g}} \right] \cdot 10^{-6} \left[ \frac{\text{mol}_i}{\text{mol}_{tot} \cdot \text{ppm}} \right] \quad (2.3)$$

#### II.3.1 Fase di Accumulo

Per quanto riguarda la fase di accumulo, lo scopo principale è quello di quantificare nella maniera più accurata possibile la quantità di NO<sub>x</sub> rimasti adsorbiti sulla superficie catalitica.

A tal fine, durante il processo di rielaborazione e quantificazione, è necessario determinare la quantità di NO<sub>x</sub> alimentati, che sarà pari al valore di regime moltiplicato per l'intera durata della fase di alimentazione a gradino, come si può ben notare in Figura II.11.

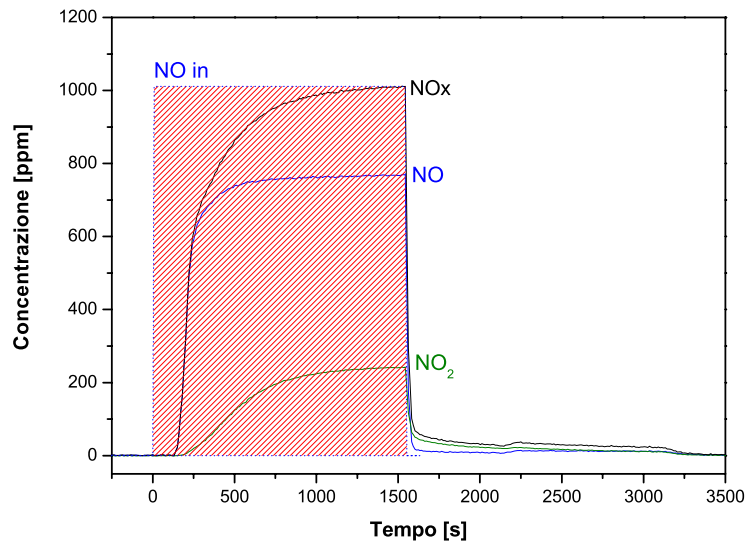


Figura II.11: Quantificazione degli NO<sub>x</sub> alimentati

Per quanto riguarda la determinazione degli NO<sub>x</sub> non adsorbiti dal catalizzatore, si va a calcolare l'area sottesa dalla relativa curva di concentrazione (Figura II.12). La porzione di tale area successiva alla chiusura del pulso di alimentazione rappresenta il contributo di scodamento degli ossidi di azoto dovuto al desorbimento delle specie adsorbite fisicamente, e non chimicamente, sulla superficie del catalizzatore:

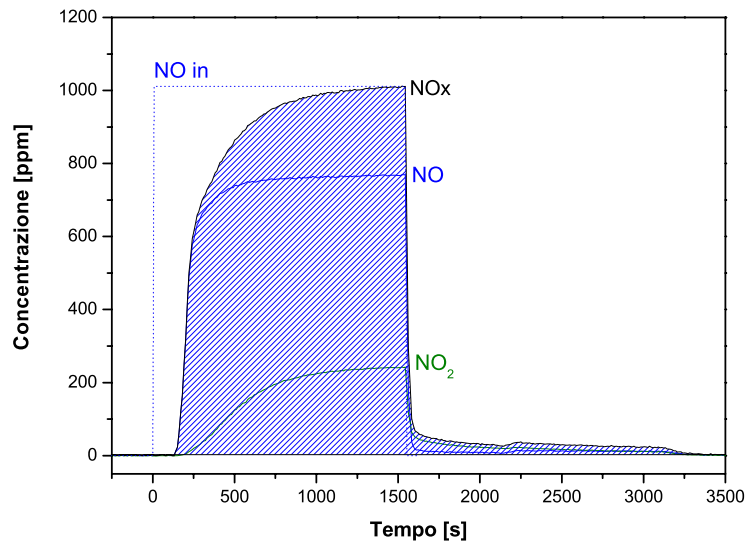


Figura II.12: Quantificazione degli NO<sub>x</sub> non adsorbiti

A questo punto, per determinare la quantità di NO<sub>x</sub> rimasti adsorbiti sul catalizzatore, sarà sufficiente fare la differenza tra l'area degli ossidi di azoto alimentati e l'area degli ossidi di azoto in uscita dal reattore durante la fase di accumulo e di scodamento.

Particolare importanza riveste il tempo di sfondamento, che rappresenta il tempo per il quale non si ha alcuna emissione degli NO<sub>x</sub> alimentati all'uscita del reattore.

### II.3.2 Fase di Rigenerazione

La fase di rigenerazione può essere molto diversa a seconda della tipologia di prova effettuata; tuttavia, tali differenze non andranno ad incidere in maniera significativa sulla rielaborazione dei dati ottenuti. A titolo esemplificativo, si andrà a considerare una riduzione condotta in presenza di 2000 ppm di H<sub>2</sub> a 350°C.

Per quanto riguarda la valutazione della quantità di riducente consumato durante il processo, si procede analogamente al caso precedente, ovvero facendo la differenza tra l'area sottesa al gradino ( $H_2$  in) e l'area sottesa al segnale di concentrazione in uscita dal reattore ( $H_2$ ). I prodotti di riduzione, principalmente  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $N_2O$  e  $NO$ , sono quantificati andando a calcolare per integrazione le aree sottese alle rispettive curve di concentrazione (Figura II.13).

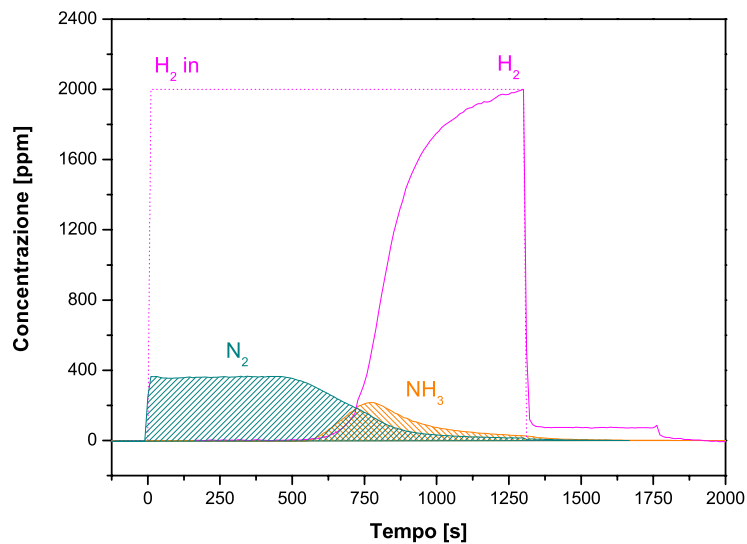


Figura II.13: Quantificazione dei prodotti di riduzione

Una volta quantificate tutte le specie di interesse, è possibile determinare la qualità e bontà della rielaborazione effettuata andando a verificare il soddisfacimento dei bilanci atomici (tipicamente si esegue quello all'azoto).

$$\frac{N_{in}}{N_{out}} = \frac{NO_x^{in}}{NO_x^{out} + 2N_2 + NH_3 + 2N_2O} \quad (2.4)$$

$$\frac{N_{ads}}{N_{prod}} = \frac{NO_x^{ads}}{2N_2 + NH_3 + 2N_2O + NO} \quad (2.5)$$

Viene, inoltre, calcolata la selettività ad azoto del processo di riduzione.

$$\sigma_{N_2} = \frac{2N_2}{2N_2 + NH_3 + 2N_2O + NO} \quad (2.6)$$

## II.4 Preparazione e Caratterizzazione Catalizzatori

I sistemi catalitici utilizzati in questo lavoro sono il Pt-Ba, il Rh-Ba ed il Pt-Rh-Ba, tutti dispersi su un supporto ad elevata area superficiale, ovvero la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tale supporto è un'allumina commerciale (Versal 250, fornita dalla UOP), la quale viene preventivamente calcinata a 700°C per 10 ore, al fine di ottenere la forma  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> caratterizzata da una elevata area superficiale (210 m<sup>2</sup>/g) e un grande volume poroso (1.15 cm<sup>3</sup>/g). Una volta eseguita la fase di calcinazione del supporto, la preparazione dei catalizzatori è stata eseguita mediante la tecnica dell'impregnazione dry.

Il sistema catalitico Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1/20/100 p/p) è stato realizzato in due fasi; dapprima facendo gocciare sul supporto in polvere una soluzione acquosa contenente il precursore del Pt, ovvero Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Strem Chemicals, 5%), poi una soluzione acquosa contenente il precursore del Ba, ovvero Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (Aldrich, 99%). Dopo ogni fase di impregnazione, le polveri sono state essiccate per una notte a 80°C in stufa ed in seguito calcinati a 500°C per 5 ore (scalata termica 1°C/min) per decomporre i precursori degli elementi attivi impiegati. L'ordine di impregnazione adottato (prima il Pt, poi il Ba) garantisce una buona dispersione e stabilità del metallo nobile sul supporto di allumina, secondo quanto suggerito nei brevetti depositati dalla Toyota [10]. Il catalizzatore così prodotto è stato sottoposto ad una serie di prove morfologiche, dalle quali si è ottenuta un'area superficiale di 132 m<sup>2</sup>/g<sub>ctz</sub> (ricavato mediante prove di adsorbimento-desorbimento di N<sub>2</sub> a 77 K secondo la metodologia BET) ed un volume poroso di 0.67 cm<sup>3</sup>/g<sub>ctz</sub>. La dispersione del Pt sulla superficie catalitica, determinata mediante prove di chemisorbimento con H<sub>2</sub> a 0°C, è risultata essere pari al 40.5%.

I sistemi catalitici Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sono stati realizzati in maniera simile a quanto detto in precedenza, e se ne riportano le caratteristiche peculiari in Tabella II.1.

	Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Area Superficiale [m<sup>2</sup>/g]</b>	131.88	149.80	139.40
<b>Volume Poroso [cm<sup>3</sup>/g]</b>	0.67	0.76	0.74
<b>Raggio Pori [Å]</b>	100.8	102.0	106.8
<b>Dispersione [%]</b>	40.5	6.8	-

Tabella II.1: Confronto caratteristiche morfologiche dei sistemi catalitici Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dove il raggio dei pori è stato calcolato come:

$$r_{pori} = 2 \cdot \frac{V_{poroso}}{A_{superficiale}} \quad (2.7)$$



# Capitolo III

*Meccanismo di  
Adsorbimento  
degli NO<sub>x</sub>*

La fase di adsorbimento degli NO<sub>x</sub> su catalizzatori LNT a base di Pt-Ba supportati su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è stata ampiamente studiata in lavori precedenti [18], dai quali sono emerse due vie distinte per il loro adsorbimento sulla superficie catalitica a seconda della temperatura alla quale tale fase è condotta.

Secondo alcuni autori [11], NO è dapprima ossidato dal metallo nobile a NO<sub>2</sub>, il quale è stoccato sui siti alcalini (Ba<sup>2+</sup>) sotto forma di specie nitrato in accordo con le seguenti reazioni:



dove NO<sub>3</sub><sup>-</sup> è una specie adsorbita sotto forma di nitrato.

Secondo questo meccanismo, denominato *via-nitrati*, il Pt e il Ba catalizzano, rispettivamente, l'ossidazione di NO e lo stoccaggio di NO<sub>2</sub>. Inoltre, è stato proposto un meccanismo alternativo per la reazione 2.2, la quale avverrebbe, prima, per disproporzionamento di NO<sub>2</sub> a dare specie nitrito e specie nitrato come intermedi; poi, le prime sono ossidate a specie nitrato:



dove NO<sub>2</sub><sup>-</sup> è una specie adsorbita sotto forma di nitrito. Ad avvalorare tale ipotesi sono state condotte delle prove spettroscopiche, le quali mettono in evidenza la presenza contemporanea di specie nitrato e nitrito negli istanti iniziali della fase di adsorbimento. Per tempi più lunghi, invece, le specie

nitrito sono ossidate a specie nitrato, le quali sono, pertanto, le uniche presenti dopo periodi di adsorbimento piuttosto lunghi [12][13].

Da altri esperimenti [14][15], è stato proposto un diverso meccanismo per lo stoccaggio di NO<sub>x</sub> sulla superficie catalitica, il quale porta alla formazione di specie nitrito come intermedio stabile. Tale meccanismo, pertanto, è definita *via-nitriti*, e si basa sull'ossidazione/adsorbimento di NO secondo la reazione 2.5:



In tale meccanismo prendono parte, contemporaneamente, sia il metallo nobile che il sito alcalino, in modo tale che NO venga ossidato ed immediatamente adsorbito come  $NO_2^-$  prima che esso abbia la possibilità di ossidarsi ulteriormente a NO<sub>2</sub>. Si sottolinea come, a differenza di quanto detto per la *via-nitrati*, il meccanismo della *via-nitriti* prevede l'adsorbimento di NO<sub>x</sub> solamente sotto forma di specie nitrito; anche se i nitriti adsorbiti potrebbero essere ulteriormente ossidati a nitrati da parte dell'ossigeno in fase gas.

Per studiare quale sia il meccanismo prevalente al variare della temperatura operativa, sono state effettuate prove di adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (5% v/v) a quattro diverse temperature: 150, 200, 250, 350°C [18], i cui risultati sono riportati in Figura III.1.

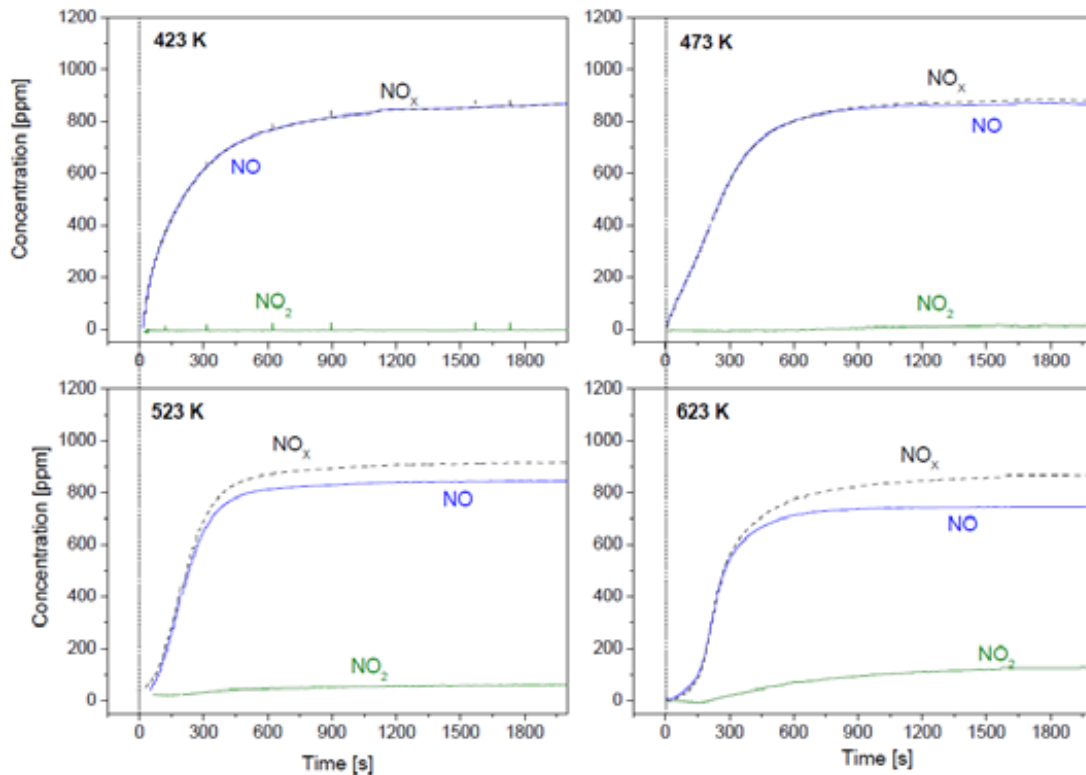


Figura III.1: Profili di concentrazione di NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> durante adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (5%) in He a 150, 200, 250 e 350°C su catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg).

Come si può notare, alla temperatura di 150°C non si osserva alcuna traccia di NO<sub>2</sub> in uscita dal reattore, dovuto al fatto che l'ossidazione di NO a dare NO<sub>2</sub> è trascurabile a tale temperatura. Attraverso un'analisi FT-IR (Figura III.2), inoltre, si può vedere come sulla superficie catalitica siano presenti solamente specie adsorbite sotto forma di nitriti (1350 e 1217 cm<sup>-1</sup>); solamente dopo lunghi tempi di esposizione, è possibile osservare la formazione di poche specie nitrato (1544 cm<sup>-1</sup>) derivanti dall'ossidazione delle specie nitrito ad opera di O<sub>2</sub> (reazione molto lenta a tale temperatura). Pertanto, è possibile affermare che la *via-nitrato* non ha un ruolo significativo nello stoccaggio di NO<sub>x</sub> alla temperatura di 150°C e che O<sub>2</sub> non è in grado di ossidare quantità significative di specie nitrito.

All'aumentare della temperatura di adsorbimento, si registrano quantità di  $\text{NO}_2$  all'uscita del reattore sempre maggiori, fino ad arrivare a circa 170 ppm alla temperatura di  $350^\circ\text{C}$ . Tali cambiamenti nella composizione della fase gas a contatto con la superficie catalitica sono accompagnati da variazioni negli spettri delle prove FT-IR. A  $350^\circ\text{C}$  (Figura III.3), infatti, specie nitrito sono registrate solamente per tempi di esposizione molto brevi ( $1350$  e  $1217\text{ cm}^{-1}$ ); mentre dopo 10 minuti si osserva la presenza di sole specie nitrato ( $1550$ ,  $1420$ ,  $1320$  e  $1027\text{ cm}^{-1}$ ), le quali si formano per ossidazione delle specie nitrito adsorbite durante i primi istanti della fase di adsorbimento.

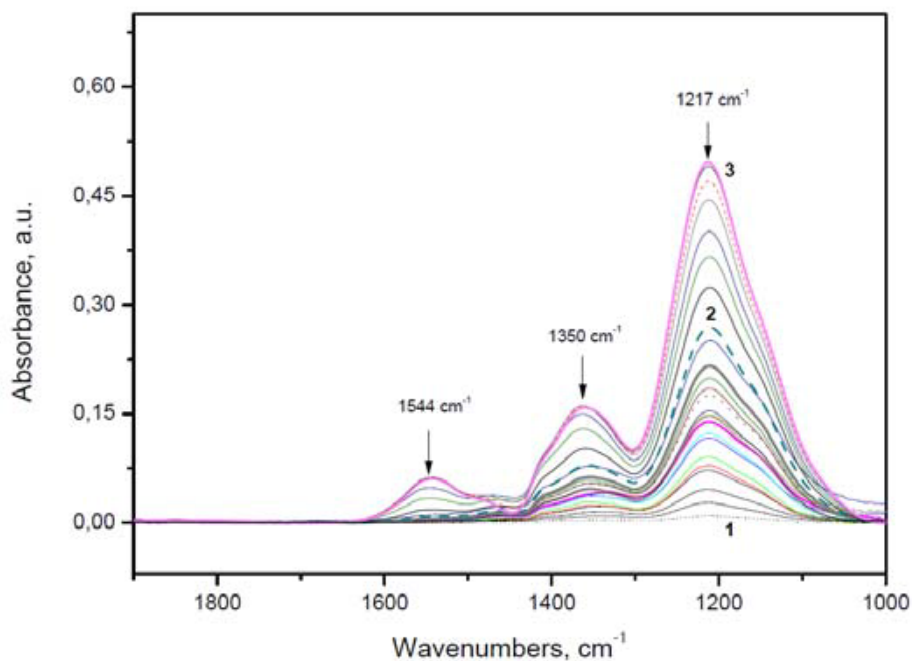


Figura III.2: Risultati di una analisi FT-IR effettuata durante adsorbimento di  $\text{NO}$  ( $1000\text{ ppm}$ ) +  $\text{O}_2$  ( $5\%$ ) in  $\text{He}$  a  $150^\circ\text{C}$  su catalizzatore  $\text{Pt-Ba/Al}_2\text{O}_3$ . Gli spettri 1-2 sono registrati ogni  $30\text{ s}$ ; gli spettri 2-3, invece, ogni  $300\text{ s}$

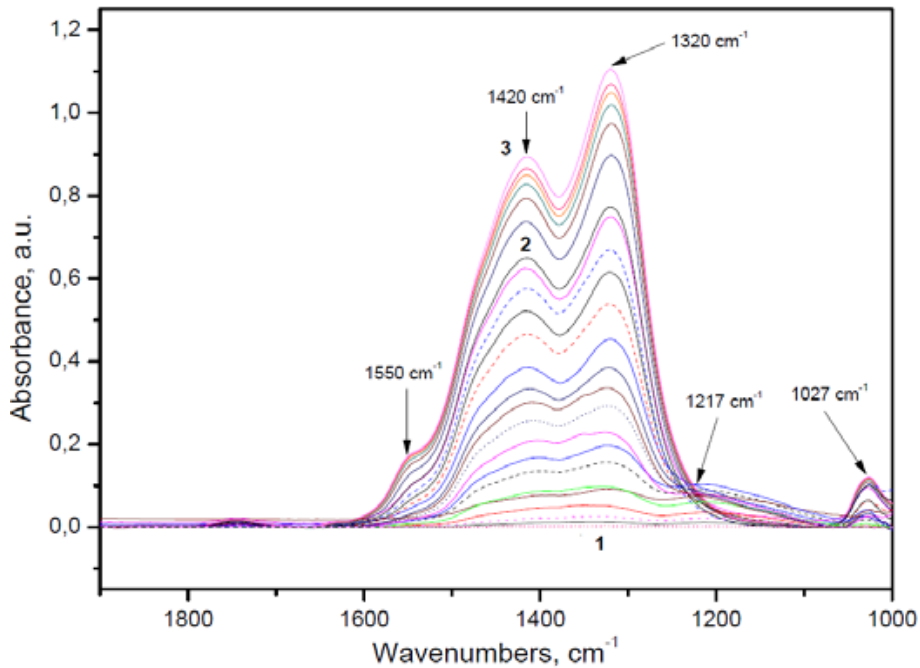


Figura III.3: Risultati di una analisi FT-IR effettuata durante adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (5%) in He a 350°C su catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Gli spettri 1-2 sono registrati ogni 30 s; gli spettri 2-3, invece, ogni 300 s

In Figura III.4, si riportano gli andamenti rispetto al tempo delle concentrazioni delle specie adsorbite sotto forma di nitriti (profilo blu) e nitrati (profilo rosso) sulla superficie catalitica.

Si può osservare come, alla temperatura più bassa (150°C), gli NO<sub>x</sub> sono adsorbiti solamente sotto forma di nitriti, con piccole tracce di nitrati osservate solamente per tempi di esposizione molto lunghi. A temperature superiori, invece, si osserva la formazione di specie adsorbite come nitrati parallelamente a quelle adsorbite come nitriti; le concentrazioni superficiali di nitriti e nitrati mostrano andamenti molto differenti al variare della temperatura. A 150 e 200°C, infatti, la concentrazione delle specie nitrito aumenta in modo monotono con il tempo; mentre, a temperature superiori, essa presenta un andamento a massimo. D'altra parte, la concentrazione superficiale delle specie nitrato, trascurabile a 150°C, presenta un andamento

monotono con bassa velocità di crescita a 200°C e una velocità molto più marcata alle alte temperature.

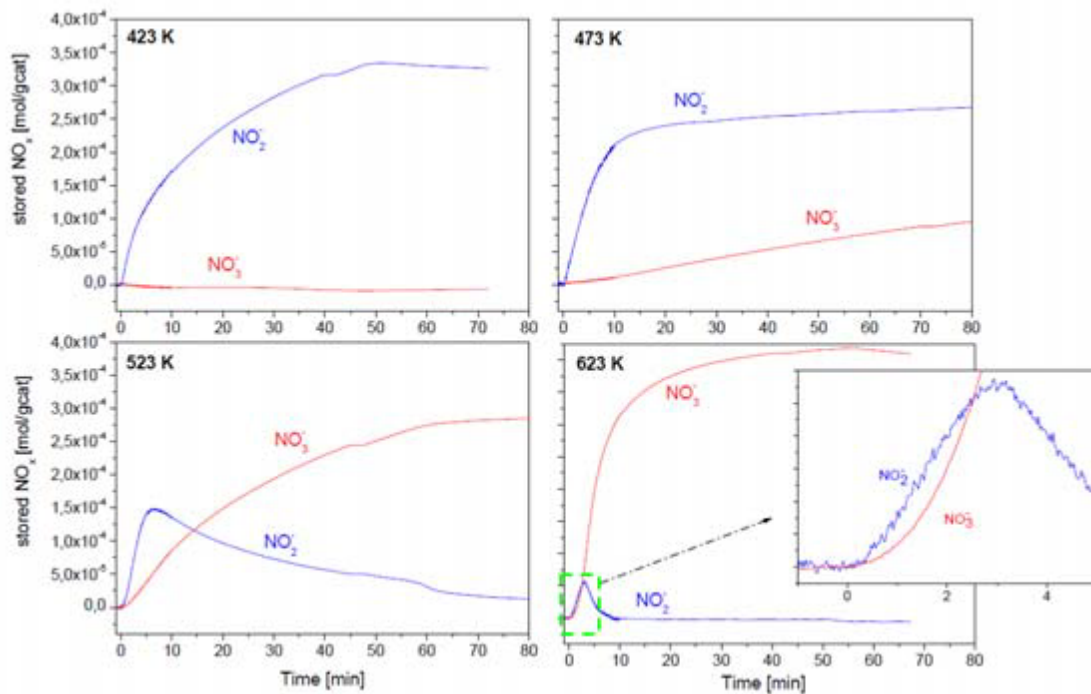


Figura III.4: Evoluzione temporale delle quantità di nitrati e nitriti superficiali a diverse temperature misurate attraverso spettroscopia FT-IR su catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Inoltre, si può osservare che la concentrazione superficiale di specie nitrito sia, durante l'intera fase di adsorbimento, superiore rispetto alle specie nitrato alle temperature di 150 e 200°C, così come nel primo tratto dello stoccaggio a 250°C ( $t < 14$  min). Anche a 350°C, i nitriti sono più abbondanti dei nitrati durante le primissime fasi dell'adsorbimento.

Tali osservazioni dimostrano come, nel range di temperatura 150-250°C, la *via-nitriti* sia più veloce della *via-nitrati*, e porti alla formazione di nitriti come precursori dei nitrati. Inoltre, la *via-nitrati* contribuirebbe alla formazione di specie nitrato, dovuta alla presenza di NO<sub>2</sub> in fase gas, a temperature superiori a 200°C.

# *Capitolo IV*

## *Condizionamento*



Per uno studio accurato delle prestazioni catalitiche e del comportamento del catalizzatore in esame, quest'ultimo deve essere condizionato prima di ogni prova. In altre parole, il sistema catalitico deve raggiungere un funzionamento stabile. Il condizionamento è, pertanto, un trattamento preliminare volto alla stabilizzazione del comportamento del catalizzatore, in modo tale da ottenere risultati riproducibili nei test.

Il condizionamento è effettuato mediante una serie di cicli di adsorbimento e riduzione eseguiti alla temperatura costante di 350°C (test ICSC) fino a quando il comportamento del catalizzatore in due cicli consecutivi non risulta lo stesso.

Nel seguito vengono presentati i risultati del condizionamento sul sistema di riferimento Pt-Ba e, successivamente, sui sistemi Rh-Ba e Pt-Rh-Ba.

### *IV.1 Fase di Adsorbimento*

In Figura IV.1, si riportano i quattro cicli successivi del condizionamento condotto a 350°C sul catalizzatore a base di Pt.

Nel primo ciclo, al tempo  $t=0$  avviene l'alimentazione a gradino di 1000 ppm di NO del quale si osserva il consumo completo per un certo tempo definito tempo di sfondamento; oltre, la concentrazione di NO cresce fino a raggiungere un livello stazionario; a questo punto, l'alimentazione di NO viene interrotta.

Durante la fase di adsorbimento, si nota l'evoluzione di NO<sub>2</sub> derivante dall'ossidazione di NO sui siti del metallo nobile, secondo la reazione 4.1:



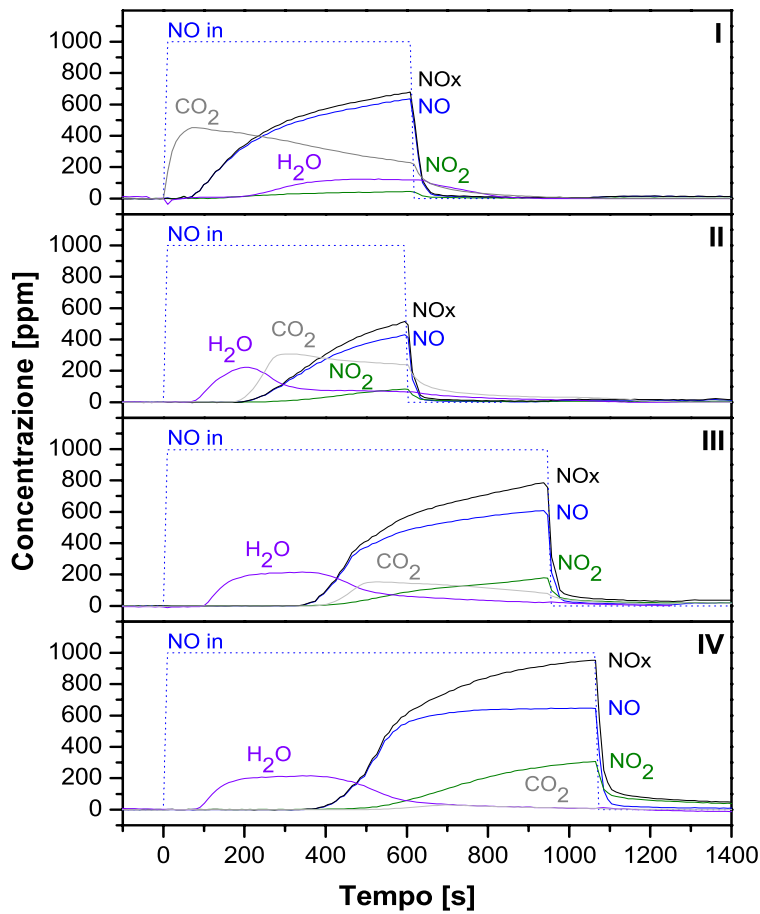
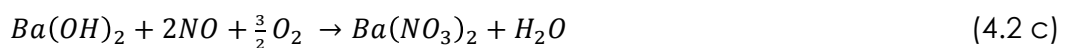
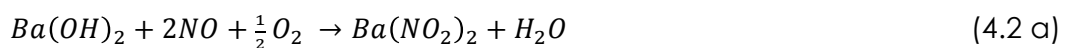
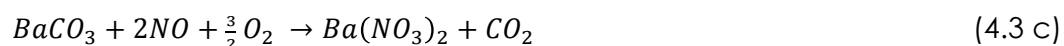
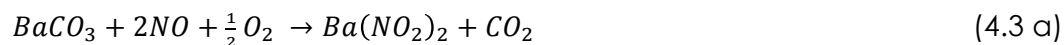


Figura IV.1: Sequenza degli adsorbimenti di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He nei quattro cicli (I, II, III, IV) di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Pt-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Dopo un certo tempo morto (vedi Tabella IV.1), si osserva il desorbimento, con andamento a massimo, di H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, dovuti, rispettivamente, all'adsorbimento degli ossidi di azoto sui siti alcalini superficiali presenti sotto forma di idrossidi (reazioni 4.2) e di carbonati (reazioni 4.3) [16][17].





La presenza dei carbonati ed idrossidi superficiali è dovuta principalmente all'esposizione all'aria del catalizzatore in seguito alla sua preparazione.

In seguito all'interruzione dell'alimentazione, le concentrazioni di NO e NO<sub>2</sub> non diminuiscono in modo repentino; bensì mostrano uno scodamento indice del desorbimento di specie debolmente adsorbite.

Dopo la prima fase di adsorbimento, la superficie del catalizzatore è rigenerata per riduzione in corrente di H<sub>2</sub> (2000 ppm) sempre a 350°C fino alla completa rimozione delle specie superficiali con formazione di N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>. La fase di riduzione verrà descritta nel dettaglio in seguito.

Durante le successive fasi di adsorbimento, i profili di concentrazione presentano andamenti simili al primo ciclo, anche se con alcune sostanziali differenze, come, ad esempio, un aumento del tempo di sfondamento degli NO<sub>x</sub> (indice di una maggiore capacità di adsorbimento del catalizzatore); l'evoluzione di una maggiore quantità di H<sub>2</sub>O, infatti, durante la riduzione con H<sub>2</sub>, si forma H<sub>2</sub>O che assorbendosi sul Bario forma Ba(OH)<sub>2</sub>, il quale va a reagire con NO<sub>2</sub> con conseguente rilascio di una quantità di acqua superiore che durante il primo ciclo; infine, si ha una progressiva riduzione della CO<sub>2</sub> emessa, dovuta al fatto che gran parte dei carbonati inizialmente presenti

sono stati rimossi attraverso la reazione 4.3. I dati riportati in Tabella IV.1 riassumono quanto appena detto.

Il catalizzatore è da ritenersi condizionato quando presenta risultati riproducibili tra due cicli consecutivi, ovvero quando tutti i siti  $\text{BaCO}_3$  sono stati rimossi e sostituiti con siti  $\text{BaO}$  e  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (ne è indice una quantità di  $\text{CO}_2$  rilasciata trascurabile). Generalmente, sono necessari dai tre ai quattro cicli di condizionamento.

Ciclo	$t_{\text{SF}} \text{NO}_x$ [s]	$t_{\text{SF}} \text{H}_2\text{O}$ [s]	$t_{\text{SF}} \text{CO}_2$ [s]	$\text{NO}_x \text{ ads}$ [mol/g <sub>ctz</sub> ]	$\text{H}_2\text{O out}$ [mol/g <sub>ctz</sub> ]	$\text{CO}_2 \text{ out}$ [mol/g <sub>ctz</sub> ]
1	60	90	0	$4.32 \cdot 10^{-4}$	$1.21 \cdot 10^{-4}$	$2.82 \cdot 10^{-4}$
2	192	60	170	$5.69 \cdot 10^{-4}$	$1.05 \cdot 10^{-4}$	$1.62 \cdot 10^{-4}$
3	324	90	382	$7.26 \cdot 10^{-4}$	$1.28 \cdot 10^{-4}$	$7.90 \cdot 10^{-5}$
4	345	71	524	$6.91 \cdot 10^{-4}$	$1.18 \cdot 10^{-4}$	$1.10 \cdot 10^{-5}$

Tabella IV.1: Tempi di sfondamento di  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ ; quantità adsorbita di  $\text{NO}_x$  e rilasciata di  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  durante i quattro cicli di condizionamento sul catalizzatore Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (60 mg)

In Figura IV.2 (riportata a pagina seguente) sono riportati i cicli di condizionamento condotti sul sistema catalitico Rh-Ba a 350°C e, in Tabella IV.2, le valutazioni quantitative ad essi associati.

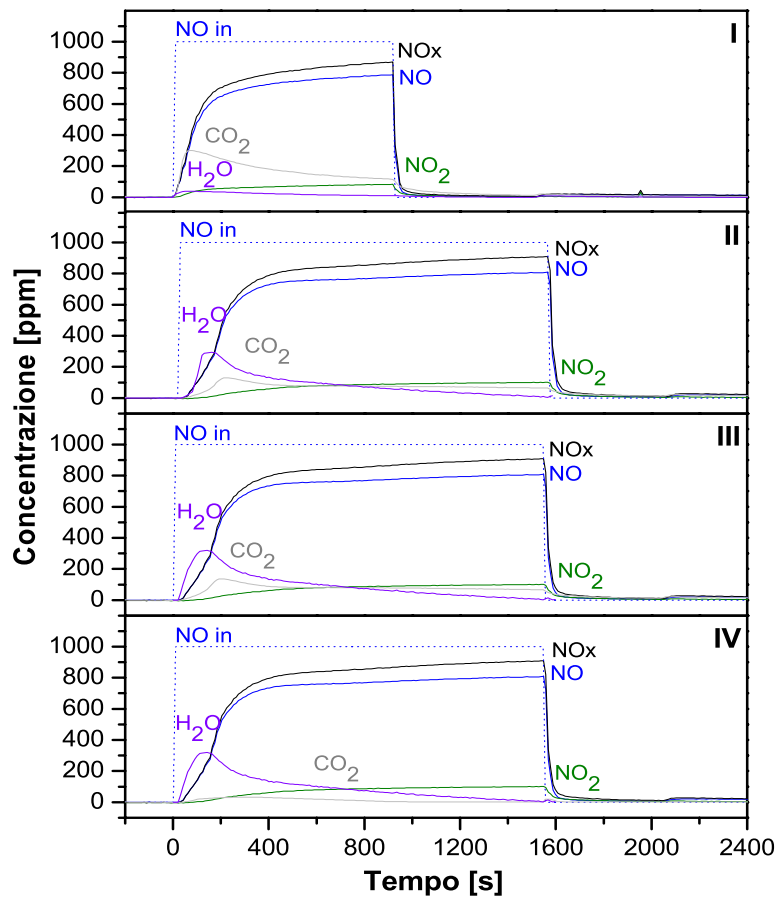


Figura IV.2: Sequenza degli adsorbimenti di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He nei quattro cicli (I, II, III, IV) di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Ciclo	t <sub>sf</sub> NO <sub>x</sub> [s]	t <sub>sf</sub> H <sub>2</sub> O [s]	t <sub>sf</sub> CO <sub>2</sub> [s]	NO <sub>x</sub> ads [mol/g <sub>ctz</sub> ]	H <sub>2</sub> O out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	CO <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]
1	2	10	0	2.57·10 <sup>-4</sup>	2.55·10 <sup>-5</sup>	2.04·10 <sup>-4</sup>
2	20	35	50	4.26·10 <sup>-4</sup>	1.64·10 <sup>-4</sup>	1.44·10 <sup>-4</sup>
3	30	30	55	3.90·10 <sup>-4</sup>	1.83·10 <sup>-4</sup>	1.40·10 <sup>-4</sup>
4	40	35	60	3.92·10 <sup>-4</sup>	1.87·10 <sup>-4</sup>	2.41·10 <sup>-5</sup>

Tabella IV.2: Tempi di sfondamento di NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>; quantità adsorbita di NO<sub>x</sub> e rilasciata di H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> durante i quattro cicli di condizionamento sul catalizzatore Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Anche nel caso del catalizzatore a base di Rh si può osservare lo stesso comportamento rilevato in precedenza, ovvero come la capacità di accumulo di NO<sub>x</sub> da parte del catalizzatore aumenti progressivamente con i

cicli di condizionamento, la quantità di CO<sub>2</sub> decresca progressivamente mentre l'acqua desorbe in quantità via via maggiori.

Infine, in Figura IV.3 e in Tabella IV.3, sono presentati i cicli di condizionamento effettuati sul sistema catalitico bimetallico Pt-Rh-Ba, da cui si può notare, ancora una volta, un comportamento analogo a quello registrato nei casi precedenti.

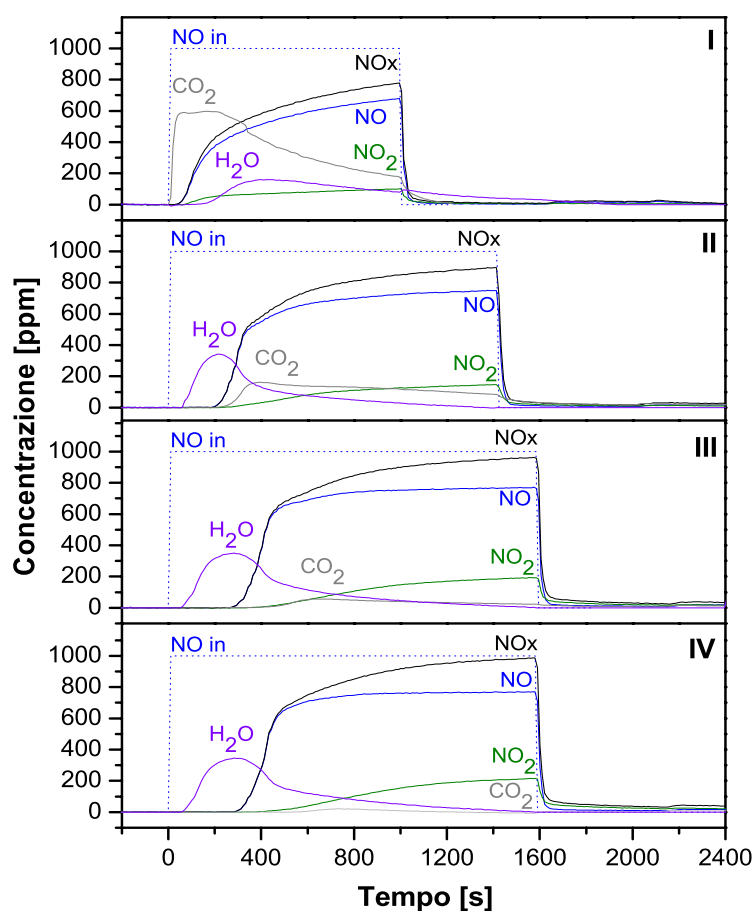


Figura IV.3: Sequenza degli adsorbimenti di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He nei quattro cicli (I, II, III, IV) di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Ciclo	$t_{SF} NO_x$ [s]	$t_{SF} H_2O$ [s]	$t_{SF} CO_2$ [s]	$NO_x ads$ [mol/g <sub>ctz</sub> ]	$H_2O out$ [mol/g <sub>ctz</sub> ]	$CO_2 out$ [mol/g <sub>ctz</sub> ]
1	30	99	0	$5.04 \cdot 10^{-4}$	$1.21 \cdot 10^{-4}$	$4.64 \cdot 10^{-4}$
2	181	70	190	$6.01 \cdot 10^{-4}$	$1.52 \cdot 10^{-4}$	$1.72 \cdot 10^{-4}$
3	237	61	333	$6.09 \cdot 10^{-4}$	$2.02 \cdot 10^{-4}$	$5.34 \cdot 10^{-5}$
4	273	61	573	$6.04 \cdot 10^{-4}$	$2.06 \cdot 10^{-4}$	$7.73 \cdot 10^{-6}$

Tabella IV.3: Tempi di sfondamento di  $NO_x$ ,  $H_2O$  e  $CO_2$ ; quantità adsorbita di  $NO_x$  e rilasciata di  $H_2O$  e  $CO_2$  durante i quattro cicli di condizionamento sul catalizzatore Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  (60 mg)

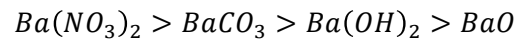
Dai risultati analizzati, si vede come i tre catalizzatori esaminati presentino tempi di sfondamento diversi, i quali corrispondono all'intervallo temporale per cui non si hanno, all'uscita dal reattore, emissioni di  $NO_x$  (tutti gli  $NO_x$  alimentati sono adsorbiti sul catalizzatore). Una volta che il comportamento del catalizzatore si è stabilizzato, si ottiene un valore superiore nel caso del Pt (345 s), uno intermedio nel caso del Pt-Rh (273 s) ed un valore più basso per il catalizzatore a base di Rh (40 s).

Ciò si ripercuote anche sulla capacità di accumulo dei diversi catalizzatori; in particolar modo, si osserva come il catalizzatore a base di Pt sia quello in grado di trattenere una quantità di  $NO_x$  superiore ( $7 \cdot 10^{-4}$  mol/g<sub>ctz</sub>); mentre quello a base di Rh risulta essere il meno efficace ( $4 \cdot 10^{-4}$  mol/g<sub>ctz</sub>). Il catalizzatore bimetallico, invece, mostra un comportamento intermedio tra gli altri due, anche se più prossimo al Pt, avendo una capacità di accumulo di  $6 \cdot 10^{-4}$  mol/g<sub>ctz</sub>.

Per tutti e tre i catalizzatori testati, inoltre, i risultati ottenuti sono in linea con quanto proposto in studi precedenti [16], secondo i quali gli ossidi di azoto vengono accumulati su siti di adsorbimento di diversa natura presenti sulla superficie del catalizzatore, quali BaO, Ba(OH)<sub>2</sub> e BaCO<sub>3</sub>. Alla luce dei tempi di ritardo di  $CO_2$  e  $H_2O$ , si può concludere che l'adsorbimento degli ossidi di azoto avviene prima sui siti BaO (senza il rilascio di prodotti), successivamente



sui siti  $Ba(OH)_2$  con conseguente rilascio di acqua (reazione 4.2) ed infine sui siti  $BaCO_3$  con contemporanea formazione di  $CO_2$  (reazione 4.3), rispettando, quindi, l'ordine di stabilità delle specie superficiali:

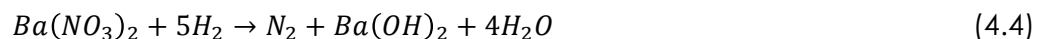


### III.2 Fase di Riduzione

Dopo ogni fase di adsorbimento sopra descritta, la superficie del catalizzatore viene rigenerata, come detto, mediante una riduzione operata con 2000 ppm di H<sub>2</sub> alla temperatura costante di 350°C.

In seguito al pulso di riducente, effettuato al tempo t=0 (Figura IV.4), si osserva il completo consumo di quest'ultimo e, successivamente, la sua concentrazione cresce fino ad un valore stazionario pari alla concentrazione di alimentazione. Contestualmente, si osserva la produzione immediata di N<sub>2</sub>, la cui concentrazione si mantiene pressoché stabile fino a quando la concentrazione di H<sub>2</sub> inizia a crescere, in corrispondenza del quale si forma NH<sub>3</sub>, mentre la concentrazione di N<sub>2</sub> scende gradualmente fino a valori trascurabili.

La reazione di riduzione dei nitrati avviene secondo la stechiometria globale:



Dai dati riportati in Figura IV.4, si deduce che l'idrogeno è l'agente limitante; infatti, esso si consuma totalmente, e la produzione di azoto è in accordo con la stechiometria della reazione 4.4.

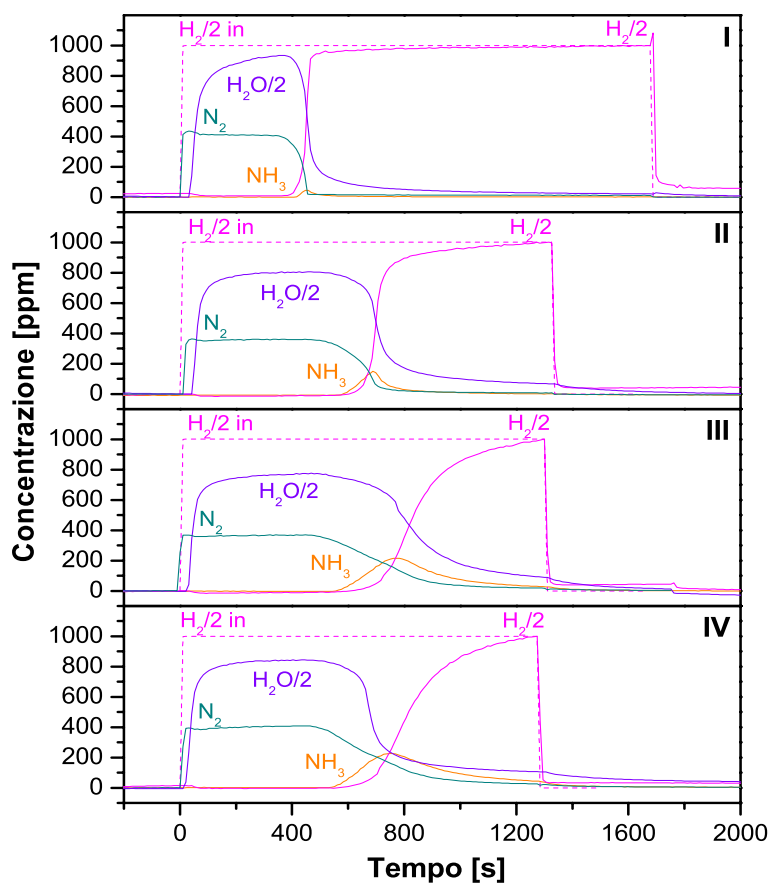


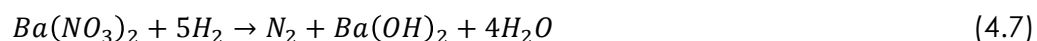
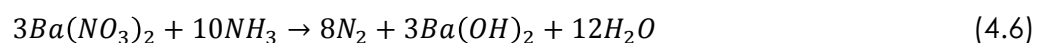
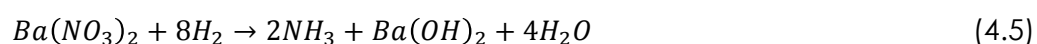
Figura IV.4: Sequenza delle riduzioni con H<sub>2</sub> (2000 ppm) in He nei quattro cicli (I, II, III, IV) di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Pt-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Dai dati quantitativi riportati in Tabella IV.4, si vede come la quantità di azoto prodotto durante la fase di riduzione sia direttamente proporzionale alla quantità di NO<sub>x</sub> adsorbiti durante le precedenti fasi di accumulo.

Ciclo	H <sub>2</sub> cons [mol/g <sub>ctz</sub> ]	N <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	NH <sub>3</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	H <sub>2</sub> O out [mol/g <sub>ctz</sub> ]
1	3.85·10 <sup>-3</sup>	2.15·10 <sup>-4</sup>	5.69·10 <sup>-6</sup>	1.15·10 <sup>-4</sup>
2	3.18·10 <sup>-3</sup>	3.25·10 <sup>-4</sup>	1.84·10 <sup>-5</sup>	1.62·10 <sup>-4</sup>
3	1.50·10 <sup>-3</sup>	3.63·10 <sup>-4</sup>	6.32·10 <sup>-5</sup>	1.81·10 <sup>-4</sup>
4	3.15·10 <sup>-3</sup>	3.33·10 <sup>-4</sup>	1.03·10 <sup>-4</sup>	1.87·10 <sup>-4</sup>

Tabella IV.4: Quantità consumata di H<sub>2</sub> e rilasciata di N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O durante i quattro cicli di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Pt-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Il processo di riduzione delle specie NO<sub>x</sub> adsorbite sul catalizzatore avviene attraverso due step in serie; il primo, molto veloce, prevede la riduzione dei nitrati da parte dell'idrogeno a formare ammoniaca (reazione 4.5); mentre il secondo step, più lento del precedente, è rappresentato dalla reazione dell'NH<sub>3</sub> con i nitrati rimasti sulla superficie con conseguente formazione di azoto molecolare (reazione 4.6).



Le reazioni di riduzione degli NO<sub>x</sub> adsorbiti comportano il rilascio di H<sub>2</sub>O che desorbe mostrando un certo tempo di ritardo legato al fatto che essa reagisce con i siti di Ba per formare le specie Ba(OH)<sub>2</sub>.

Gli unici prodotti di riduzione contenenti azoto che si registrano durante tale prova sono N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>, con quest'ultima che aumenta leggermente nei cicli di riduzione successivi.

Il comportamento di tipo "plug-flow" del reattore porta alla formazione di un fronte di H<sub>2</sub>, 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 è descritto in Figura IV.5, dove sono messe in evidenza quattro zone all'interno del reattore.

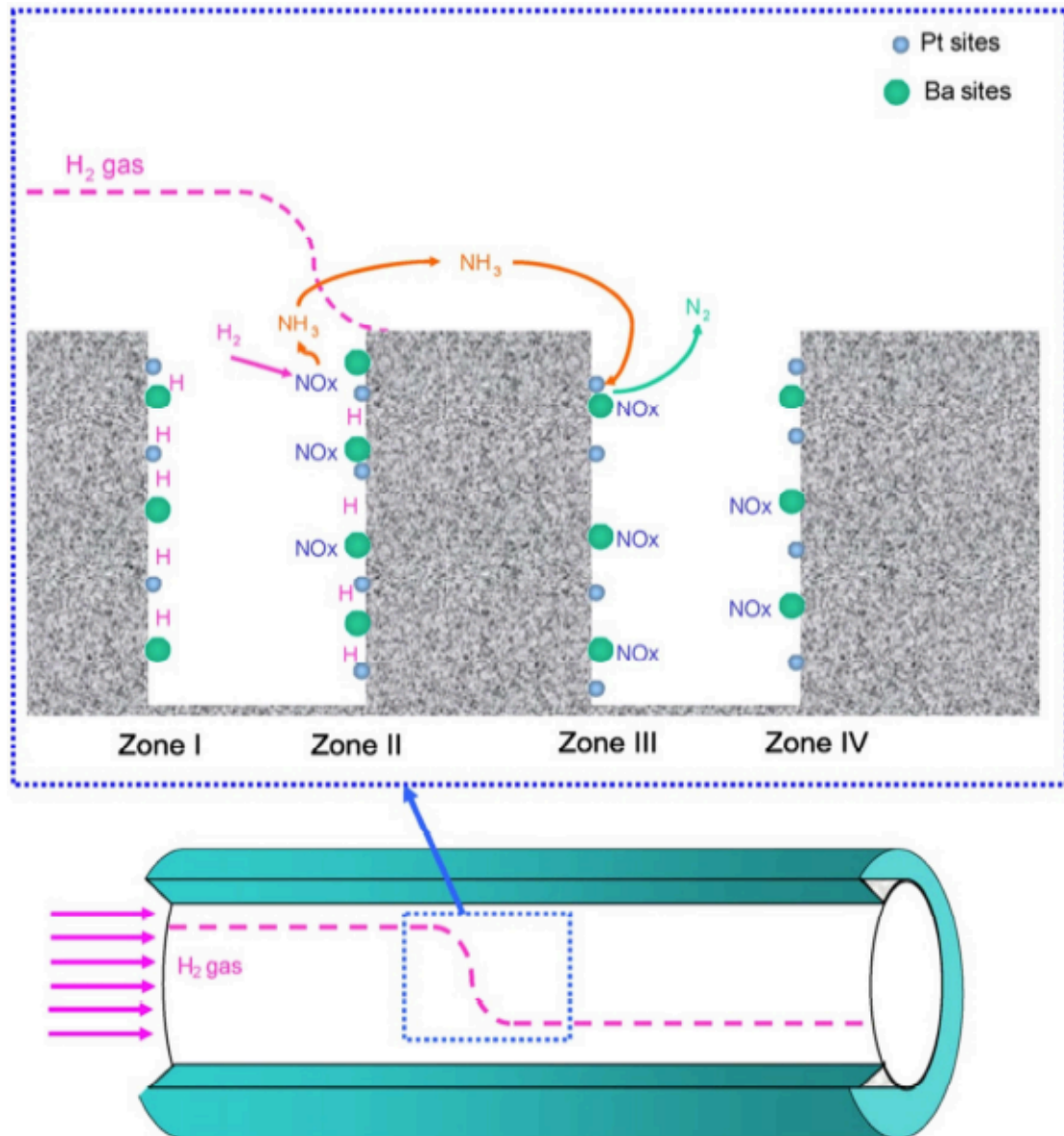


Figura IV.5: Meccanismo di riduzione dei nitrati adsorbiti su un catalizzatore Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con H<sub>2</sub> all'interno del reattore con sviluppo di un fronte di riduzione

Una prima 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; una zona immediatamente a valle del fronte di H<sub>2</sub> (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 e, infine, una zona finale (Zona IV)

in cui i nitrati adsorbiti sono ancora presenti in quanto il fronte di H<sub>2</sub> non è ancora passato.

Di seguito sono presentati i profili di concentrazione (Figura IV.6) e le valutazioni quantitative (Tabella IV.5) relativi alle quattro fasi di riduzione effettuate sul catalizzatore a base di Rh in seguito all'accumulo di specie NO<sub>x</sub>.

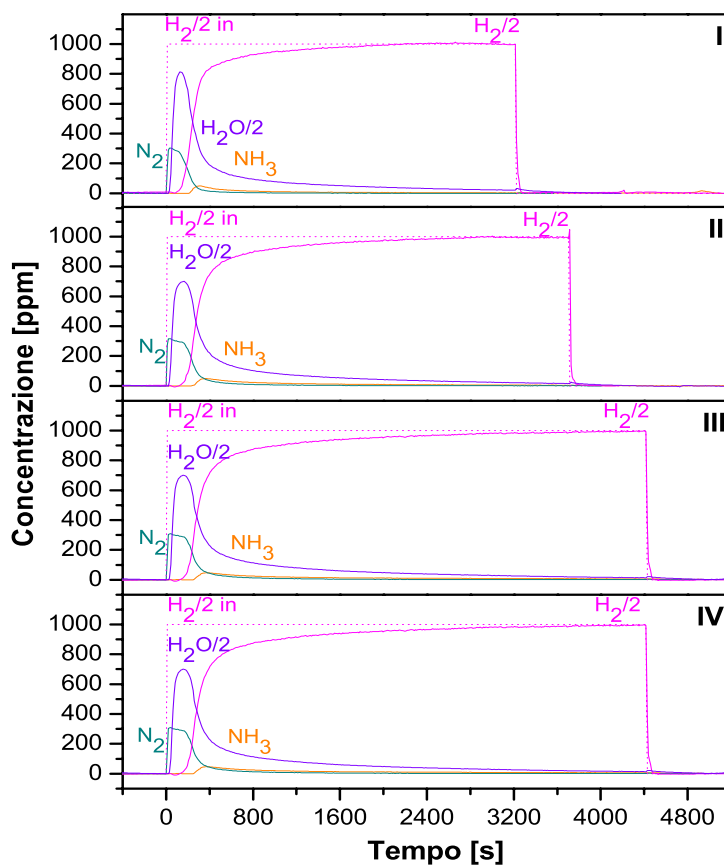


Figura IV.6: Sequenza delle riduzioni con H<sub>2</sub> (2000 ppm) in He nei quattro cicli (I, II, III, IV) di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Ciclo	H <sub>2</sub> cons [mol/g <sub>ctz</sub> ]	N <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	NH <sub>3</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	H <sub>2</sub> O out [mol/g <sub>ctz</sub> ]
1	$8.79 \cdot 10^{-4}$	$7.98 \cdot 10^{-5}$	$2.86 \cdot 10^{-5}$	$4.11 \cdot 10^{-4}$
2	$1.08 \cdot 10^{-3}$	$1.14 \cdot 10^{-4}$	$4.26 \cdot 10^{-5}$	$4.46 \cdot 10^{-4}$
3	$1.29 \cdot 10^{-3}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$4.19 \cdot 10^{-5}$	$4.89 \cdot 10^{-4}$
4	$1.29 \cdot 10^{-3}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$3.99 \cdot 10^{-5}$	$4.89 \cdot 10^{-5}$

Tabella IV.5: Quantità consumata di H<sub>2</sub> e rilasciata di N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O durante i quattro cicli di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Infine, in Figura IV.7 e Tabella IV.6 vengono riportati i dati relativi alle riduzioni effettuate sul catalizzatore bimetallico.

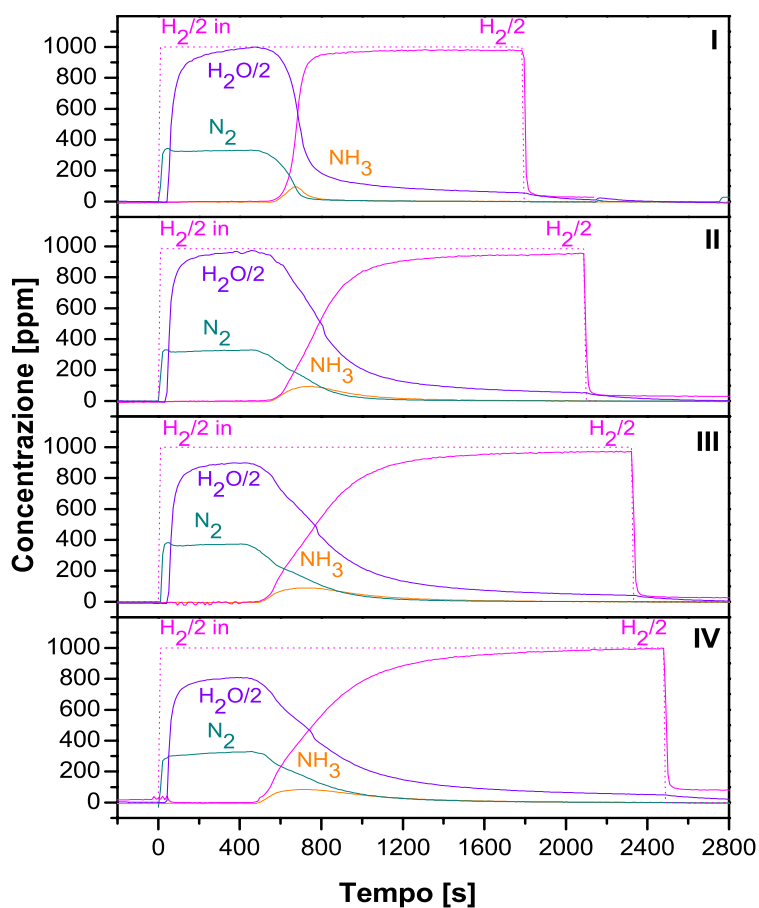


Figura IV.7: Sequenza delle riduzioni con H<sub>2</sub> (2000 ppm) in He nei quattro cicli (I, II, III, IV) di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Pt-Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Ciclo	H <sub>2</sub> cons [mol/g <sub>ctz</sub> ]	N <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	NH <sub>3</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	H <sub>2</sub> O out [mol/g <sub>ctz</sub> ]
1	1.75·10 <sup>-3</sup>	2.56·10 <sup>-4</sup>	1.77·10 <sup>-5</sup>	1.73·10 <sup>-3</sup>
2	2.18·10 <sup>-3</sup>	2.89·10 <sup>-4</sup>	4.68·10 <sup>-5</sup>	2.01·10 <sup>-3</sup>
3	2.14·10 <sup>-3</sup>	2.86·10 <sup>-4</sup>	5.82·10 <sup>-5</sup>	1.86·10 <sup>-3</sup>
4	2.10·10 <sup>-3</sup>	2.71·10 <sup>-4</sup>	6.14·10 <sup>-5</sup>	1.86·10 <sup>-3</sup>

Tabella IV.6: Quantità consumata di H<sub>2</sub> e rilasciata di N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O durante i quattro cicli di condizionamento a 350°C sul catalizzatore Pt-Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Per i tre catalizzatori testati, si registrano valori alquanto diversi per quanto riguarda i massimi raggiunti dalle concentrazioni delle due specie azotate. Infatti, sul catalizzatore a base di Pt, NH<sub>3</sub> mostra una concentrazione massima di circa 230 ppm; mentre N<sub>2</sub> raggiunge un valore massimo di circa 400 ppm corrispondente alla stechiometria della reazione 4.7. Sul catalizzatore a base di Rh, invece, la produzione di NH<sub>3</sub> è limitata a 40 ppm, dovuto al fatto che tale metallo è attivo nella decomposizione di tale specie (reazione 4.8), come avallato da apposite prove dedicate.



Come conseguenza di ciò, la reazione 4.6 sarà, almeno in parte, inibita e la concentrazione di N<sub>2</sub> misurata all'uscita dal reattore sarà inferiore che nel caso del catalizzatore a base di Pt (circa 310 ppm vs 400 ppm), ovvero intermedia tra la totale reazione dell'ammoniaca prodotta a dare N<sub>2</sub> (concentrazione teorica 400 ppm, reazione 4.6) e la sua totale decomposizione (concentrazione teorica 250 ppm, reazione 4.8). Ciò comporterà, come descritto nella Tabella IV.7, una selettività ad azoto più bassa rispetto al catalizzatore a base di Pt. Per quanto riguarda il catalizzatore bimetallico, infine, si registra un comportamento intermedio tra



quello a base di Pt e quello a base di Rh, con una concentrazione massima di N<sub>2</sub> di circa 320 ppm e di NH<sub>3</sub> attorno ai 90 ppm; anche il valore della selettività ad azoto sarà, ancora una volta, intermedio tra i valori registrati per gli altri due catalizzatori.

La selettività ad azoto molecolare dei diversi catalizzatori calcolata per ogni fase di riduzione è riassunta nella Tabella IV.7.

Ciclo	Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	0.98	0.85	0.97
2	0.97	0.84	0.92
3	0.92	0.85	0.91
4	0.87	0.86	0.90

Tabella IV.7: Selettività a N<sub>2</sub> durante i quattro cicli di condizionamento a 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Al fine di valutare l'efficienza di riduzione per i diversi catalizzatori, nella Tabella IV.8 è riportato il rapporto tra le specie azotate adsorbite e quelle prodotte (definita dalla relazione 2.5) in funzione dei diversi cicli di condizionamento effettuati.

Ciclo	Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	0.99	1.36	0.95
2	0.90	1.58	0.96
3	0.92	1.35	0.97
4	0.90	1.37	1.00

Tabella IV.8: Efficienza di riduzione durante i quattro cicli di condizionamento a 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Come si può notare, per i catalizzatori a base di Pt e Pt-Rh si ha un'ottima efficienza di riduzione; mentre ciò non è vero per il Rh, il cui rapporto N<sub>ads</sub>/N<sub>prod</sub> è significativamente superiore ad uno, indicando come a 350°C

non tutte le specie adsorbite siano state ridotte. Come conseguenza di ciò, la rigenerazione della superficie catalitica non è completa e sul catalizzatore rimangono quantità non trascurabili di  $\text{NO}_x$  adsorbiti i quali, secondo una reazione a catena, daranno luogo a un accumulo minore nel successivo ciclo di adsorbimento.

# *Capitolo V*

*Lean-Rich  
Cycling*

Per uno studio più realistico delle condizioni cicliche che si hanno durante il funzionamento di un motore a combustione interna, si sono condotte delle prove ICSC (Isothermal Concentration Step Change) modificate, ovvero senza la cosiddetta fase di purga tra la fase di adsorbimento e quella di riduzione, chiaramente assente in un tradizionale motore.

Come descritto nel Capitolo IV, cui si rimanda per la descrizione delle condizioni operative, le prove sono state condotte a 350°C. Sono stati effettuati 10 cicli di adsorbimento–riduzione, al termine dei quali il catalizzatore è stato portato ad una temperatura di 500°C e ridotto in corrente di H<sub>2</sub> (2000 ppm) in modo tale da eliminare ogni traccia di NO<sub>x</sub> residui sulla superficie catalitica.

In queste prove, le fasi di accumulo hanno una durata fissa di 15 minuti, (sufficienti a raggiungere una concentrazione di NO<sub>x</sub> in uscita dal reattore circa pari a quella alimentata); mentre le fasi di rigenerazione sono caratterizzate da una durata di 14 minuti e 15 secondi, tempo necessario per ridurre con H<sub>2</sub> tutti gli NO<sub>x</sub> alimentati, supponendo un adsorbimento completo dei gas alimentati.

### V.1 Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In Figura V.1, riportata a pagina seguente, sono rappresentati i dieci cicli consecutivi di adsorbimento–riduzione, condotti a 350°C sul catalizzatore a base di Pt.

Dai dati quantitativi riportati in Tabella V.1, si osserva come la quantità di NO<sub>x</sub> adsorbiti e, di conseguenza, il tempo di sfondamento, tenda a diminuire, seppur leggermente, con il procedere dei cicli. Il rapporto NO/NO<sub>2</sub>, indice della capacità ossidante del catalizzatore, rimane pressoché costante e pari a circa 1.6, contro circa 2.1 dei cicli di adsorbimento standard descritti in precedenza.

Durante la fase di riduzione si osserva una produzione di solo N<sub>2</sub>, subito dopo l'apertura di H<sub>2</sub>, secondo la reazione 4.6, e la sua successiva decrescita in corrispondenza della quale si osserva l'aumento di H<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> dovuti alla parziale riduzione dei nitrati adsorbiti.

L'eliminazione della purga intermedia porta sia ad una riduzione dello scodamento degli NO<sub>x</sub> adsorbiti al termine della fase di accumulo ( $4.8 \cdot 10^{-5}$  vs  $6.1 \cdot 10^{-5}$  g/mol<sub>ctz</sub>) sia alla formazione di piccole quantità di N<sub>2</sub>O (ca. 5 ppm) durante il passaggio tra la fase lean e la fase rich. I picchi presenti nel segnale di concentrazione della massa 44 tra la fase rich e la fase lean, invece, sono imputabili a tracce di CO<sub>2</sub> (stesso peso molecolare di N<sub>2</sub>O) presenti nella linea di O<sub>2</sub>, come confermato da analisi effettuate con il gas cromatografo, qui non riportate.

Infine, si può vedere come il rapporto tra numero di atomi di azoto adsorbiti rispetto a quelli prodotti (definito in base all'equazione 2.5) tenda a decrescere con l'avanzamento dei cicli a causa di una diminuzione degli

NO<sub>x</sub> adsorbiti sul catalizzatore derivanti da una non totale riduzione nel ciclo precedente.

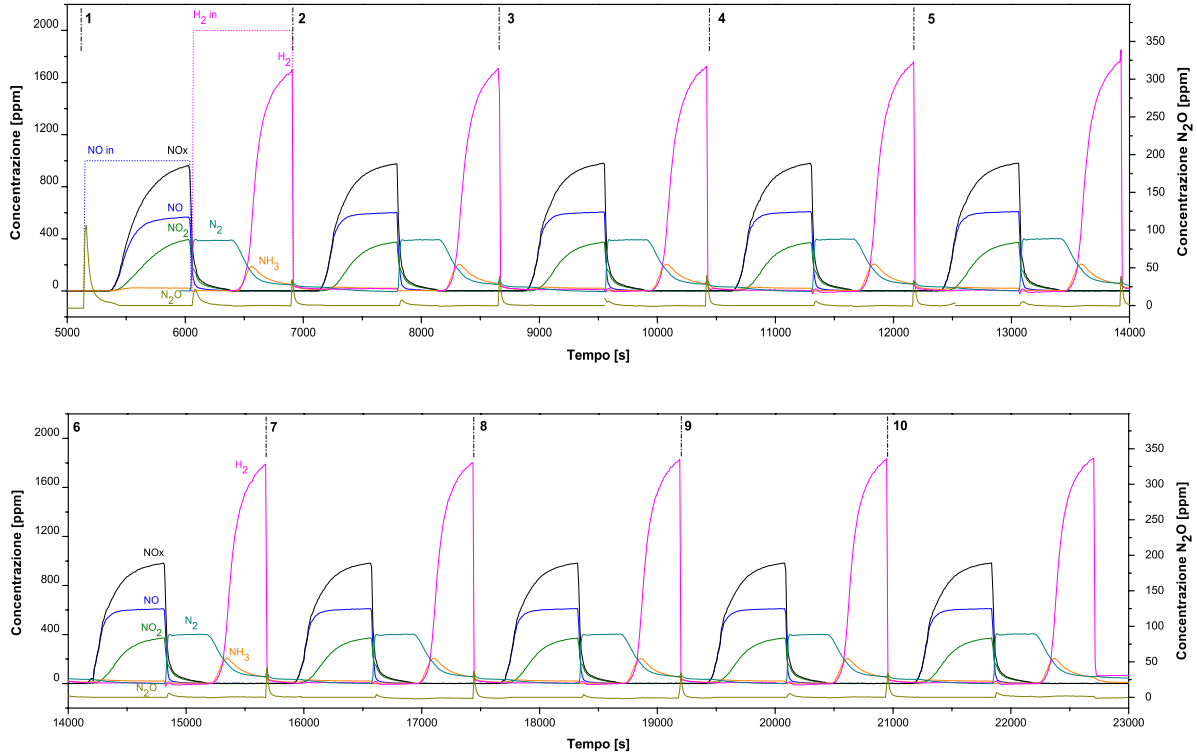


Figura V.1: Profili di concentrazione durante una prova Lean-Rich su catalizzatore Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)  
 Adsorbimento: NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C  
 Riduzione: H<sub>2</sub> (2000 ppm) in He @ 350°C; Q=100 Ncc/min

Ciclo	NO <sub>x</sub> ads [mol/g <sub>ctz</sub> ]	N <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	NH <sub>3</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	H <sub>2</sub> cons [mol/g <sub>ctz</sub> ]	$\sigma$ N <sub>2</sub> [-]	$\sigma$ NH <sub>3</sub> [-]	N <sub>ads</sub> /N <sub>prod</sub> [-]
1	$5.26 \cdot 10^{-4}$	$2.34 \cdot 10^{-4}$	$5.29 \cdot 10^{-5}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$	0.81	0.09	1.01
2	$4.91 \cdot 10^{-4}$	$2.38 \cdot 10^{-4}$	$6.02 \cdot 10^{-5}$	$1.53 \cdot 10^{-3}$	0.81	0.10	0.92
3	$4.90 \cdot 10^{-4}$	$2.38 \cdot 10^{-4}$	$6.08 \cdot 10^{-5}$	$1.51 \cdot 10^{-3}$	0.81	0.10	0.92
4	$4.91 \cdot 10^{-4}$	$2.41 \cdot 10^{-4}$	$6.06 \cdot 10^{-5}$	$1.49 \cdot 10^{-3}$	0.81	0.10	0.91
5	$4.89 \cdot 10^{-4}$	$2.44 \cdot 10^{-4}$	$6.03 \cdot 10^{-5}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$	0.81	0.10	0.90
6	$4.90 \cdot 10^{-4}$	$2.42 \cdot 10^{-4}$	$6.06 \cdot 10^{-5}$	$1.51 \cdot 10^{-3}$	0.81	0.10	0.92
7	$4.88 \cdot 10^{-4}$	$2.42 \cdot 10^{-4}$	$6.06 \cdot 10^{-5}$	$1.49 \cdot 10^{-3}$	0.82	0.10	0.90
8	$4.89 \cdot 10^{-4}$	$2.43 \cdot 10^{-4}$	$6.03 \cdot 10^{-5}$	$1.49 \cdot 10^{-3}$	0.82	0.10	0.90
9	$4.84 \cdot 10^{-4}$	$2.42 \cdot 10^{-4}$	$5.87 \cdot 10^{-5}$	$1.48 \cdot 10^{-3}$	0.82	0.10	0.90
10	$4.84 \cdot 10^{-4}$	$2.45 \cdot 10^{-4}$	$5.88 \cdot 10^{-5}$	$1.47 \cdot 10^{-3}$	0.83	0.10	0.89

Tabella V.1: Quantificazione NO<sub>x</sub> adsorbiti, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> prodotti, H<sub>2</sub> consumato, selettività a N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> e bilancio all'azoto per i 10 cicli della prova Lean-Rich condotta a 350°C su catalizzatore Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

## V.2 *Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

In Figura V.2 sono rappresentati i dieci cicli lean-rich sul catalizzatore a base di Rh e la rispettiva quantificazione è riportata in Tabella V.2.

Si osserva ancora una volta come il catalizzatore a base di Rh-Ba sia meno performante rispetto al Pt-Ba, come si può dedurre dal tempo di sfondamento pressoché nullo e dalla limitata quantità di NO<sub>x</sub> adsorbiti (circa  $1.75 \cdot 10^{-4}$  vs  $4.90 \cdot 10^{-4}$  mol/g<sub>ctz</sub>) durante le fasi lean. Anche la capacità ossidante del Rh risulta inferiore rispetto al sistema catalitico descritto in precedenza, passando da un rapporto NO/NO<sub>2</sub> di circa 1.6 ad uno di circa 6.65.

Durante la fase di riduzione si osserva ancora una produzione di solo N<sub>2</sub>, subito dopo l'apertura di H<sub>2</sub>, secondo la reazione 4.6, e la sua successiva decrescita in corrispondenza della quale si osserva l'aumento di H<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> dovuti alla parziale riduzione dei nitrati adsorbiti. Tuttavia, come già descritto nel Capitolo IV, la concentrazione di NH<sub>3</sub> risulta inferiore rispetto al catalizzatore a base di Pt, poiché il Rh è in grado di catalizzare la reazione di decomposizione dell'ammoniaca prodotta.

Analogamente a quanto avveniva sul Pt-Ba, l'eliminazione della purga intermedia porta sia ad una riduzione dello scodamento degli NO<sub>x</sub> adsorbiti al termine della fase di accumulo ( $3.0 \cdot 10^{-5}$  vs  $7.6 \cdot 10^{-5}$  g/mol<sub>ctz</sub>) sia alla formazione di piccole quantità di N<sub>2</sub>O (ca. 20 ppm) durante il passaggio tra la fase lean e la fase rich.

Infine, si può vedere come il rapporto tra numero di atomi di azoto adsorbiti rispetto a quelli prodotti (definito in base all'equazione 2.5) sia sempre superiore ad uno, in particolar modo per i primi cinque cicli, ad indicare

come la temperatura operativa (350°C) non sia sufficiente a garantire la completa rigenerazione del catalizzatore. Solamente a partire dal sesto ciclo, si osserva un valore prossimo all'unità; presumibilmente dovuto alla modesta quantità di NO<sub>x</sub> adsorbiti durante le fasi lean.

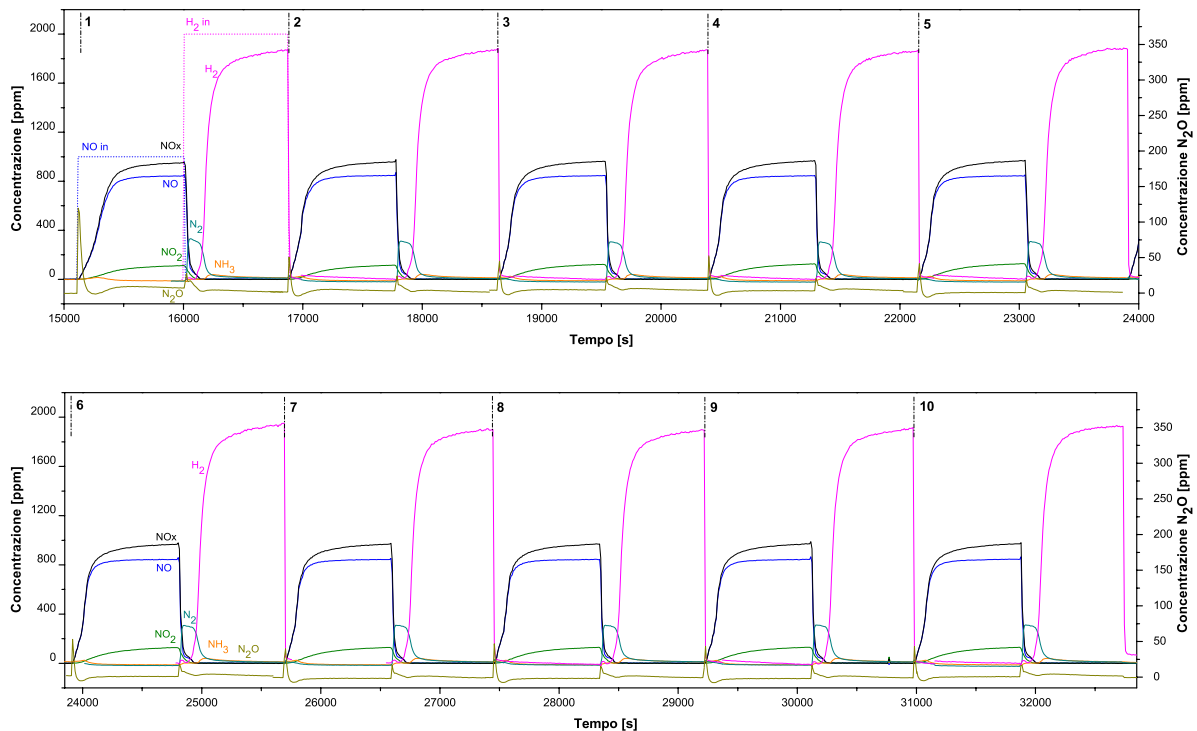


Figura V.2: Profili di concentrazione durante una prova Lean-Rich su catalizzatore Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)  
 Adsorbimento: NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C  
 Riduzione: H<sub>2</sub> (2000 ppm) in He @ 350°C; Q=100 Ncc/min

Ciclo	NO <sub>x</sub> ads [mol/g <sub>ctz</sub> ]	N <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	NH <sub>3</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	H <sub>2</sub> cons [mol/g <sub>ctz</sub> ]	$\sigma$ N <sub>2</sub> [-]	$\sigma$ NH <sub>3</sub> [-]	N <sub>ads</sub> /N <sub>prod</sub> [-]
1	$2.57 \cdot 10^{-4}$	$6.94 \cdot 10^{-5}$	$1.81 \cdot 10^{-5}$	$6.07 \cdot 10^{-4}$	0.73	0.10	1.51
2	$1.86 \cdot 10^{-4}$	$6.54 \cdot 10^{-5}$	$1.85 \cdot 10^{-5}$	$6.03 \cdot 10^{-4}$	0.72	0.10	1.18
3	$1.82 \cdot 10^{-4}$	$6.52 \cdot 10^{-5}$	$1.84 \cdot 10^{-5}$	$6.20 \cdot 10^{-4}$	0.71	0.10	1.16
4	$1.80 \cdot 10^{-4}$	$6.53 \cdot 10^{-5}$	$1.83 \cdot 10^{-5}$	$6.05 \cdot 10^{-4}$	0.72	0.10	1.16
5	$1.75 \cdot 10^{-4}$	$6.67 \cdot 10^{-5}$	$1.80 \cdot 10^{-5}$	$6.01 \cdot 10^{-4}$	0.73	0.10	1.12
6	$1.73 \cdot 10^{-4}$	$7.02 \cdot 10^{-5}$	$1.86 \cdot 10^{-5}$	$4.99 \cdot 10^{-4}$	0.72	0.10	1.06
7	$1.72 \cdot 10^{-4}$	$7.23 \cdot 10^{-5}$	$1.82 \cdot 10^{-5}$	$5.92 \cdot 10^{-4}$	0.74	0.09	1.04
8	$1.78 \cdot 10^{-4}$	$7.40 \cdot 10^{-5}$	$1.84 \cdot 10^{-5}$	$5.64 \cdot 10^{-4}$	0.74	0.09	1.05
9	$1.70 \cdot 10^{-4}$	$7.31 \cdot 10^{-5}$	$1.79 \cdot 10^{-5}$	$5.92 \cdot 10^{-4}$	0.74	0.09	1.02
10	$1.65 \cdot 10^{-4}$	$7.27 \cdot 10^{-5}$	$1.83 \cdot 10^{-5}$	$5.51 \cdot 10^{-4}$	0.75	0.09	1.00

Tabella V.2: Quantificazione NO<sub>x</sub> adsorbiti, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> prodotti, H<sub>2</sub> consumato, selettività a N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> e bilancio all'azoto per i 10 cicli della prova Lean-Rich condotta a 350°C su catalizzatore Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)



### V.3 Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In sono rappresentati i dieci cicli lean-rich sul catalizzatore bimetallico e la rispettiva quantificazione è riportata in Tabella V.2.

Durante le fasi di accumulo, si può notare un leggero incremento della quantità di NO<sub>x</sub> adsorbiti, mentre il rapporto NO/NO<sub>2</sub> rimane, anche in questo caso, pressoché costante e pari a 3.3 (era 3.6 durante un normale condizionamento), ovvero intermedio tra i due catalizzatori precedentemente presentati.

Durante la fase di riduzione si osserva ancora una produzione di solo N<sub>2</sub>, subito dopo l'apertura di H<sub>2</sub>, secondo la reazione 4.6, e la sua successiva decrescita in corrispondenza della quale si osserva l'aumento di H<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> dovuti alla parziale riduzione dei nitrati adsorbiti. La concentrazione di NH<sub>3</sub> risulta essere intermedia a quella fatta registrare sul Pt e sul Rh, dato che la presenza di Rh sul catalizzatore attiva parzialmente la reazione di decomposizione dell'ammoniaca stessa.

Analogamente a quanto avveniva sul Pt-Ba e sul Rh-Ba, l'eliminazione della purga intermedia porta sia ad una riduzione dello scodamento degli NO<sub>x</sub> adsorbiti al termine della fase di accumulo ( $3.7 \cdot 10^{-5}$  vs  $8.9 \cdot 10^{-5}$  g/mol<sub>ctz</sub>) sia alla formazione di piccole quantità di N<sub>2</sub>O (ca. 4 ppm) durante il passaggio tra la fase lean e la fase rich.

Infine, si può vedere come il rapporto tra numero di atomi di azoto adsorbiti rispetto a quelli prodotti (definito in base all'equazione 2.5) sia sempre compreso in un intervallo  $\pm 10\%$  di 1, ad indicare un'ottima capacità di rigenerazione della superficie catalitica.

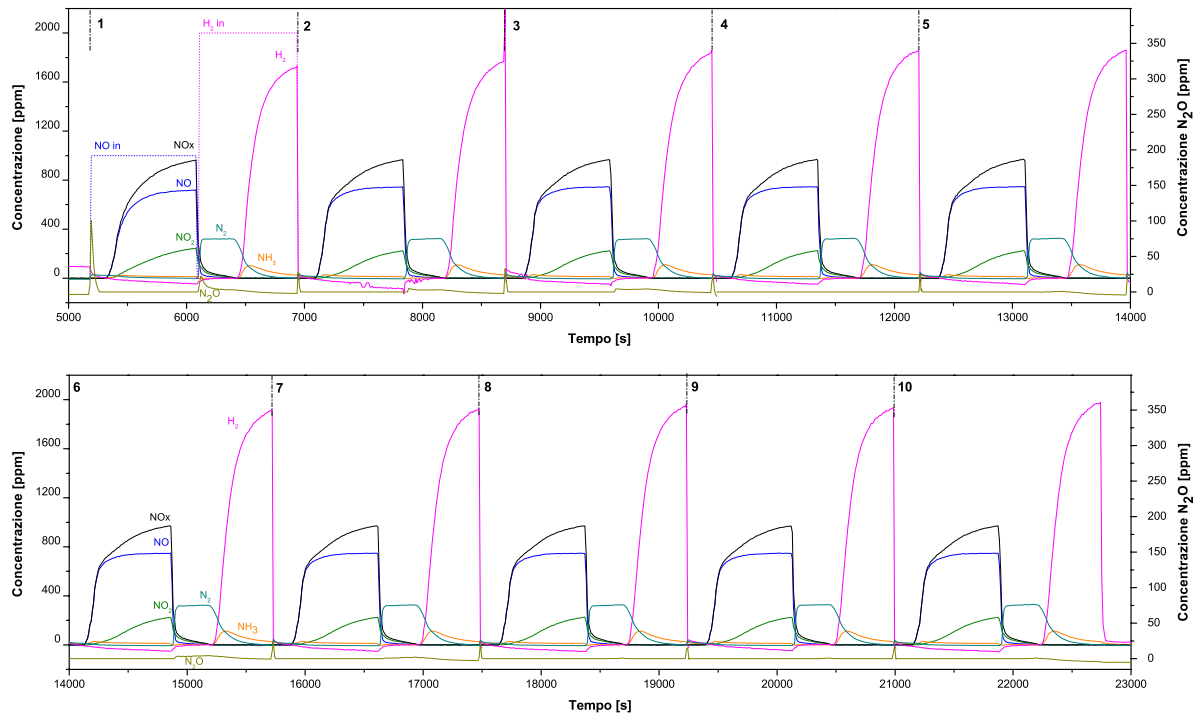


Figura V.3: Profili di concentrazione durante una prova Lean-Rich su catalizzatore Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)  
 Adsorbimento: NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C  
 Riduzione: H<sub>2</sub> (2000 ppm) in He @ 350°C; Q=100 N<sub>cc</sub>/min

Ciclo	NO <sub>x</sub> ads [mol/g <sub>ctz</sub> ]	N <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	NH <sub>3</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	H <sub>2</sub> cons [mol/g <sub>ctz</sub> ]	$\sigma$ N <sub>2</sub> [-]	$\sigma$ NH <sub>3</sub> [-]	N <sub>ads</sub> /N <sub>prod</sub> [-]
1	$3.80 \cdot 10^{-4}$	$1.59 \cdot 10^{-4}$	$3.41 \cdot 10^{-5}$	$1.34 \cdot 10^{-3}$	0.80	0.09	1.07
2	$3.86 \cdot 10^{-4}$	$1.61 \cdot 10^{-4}$	$3.65 \cdot 10^{-5}$	$1.31 \cdot 10^{-3}$	0.81	0.09	1.07
3	$3.88 \cdot 10^{-4}$	$1.62 \cdot 10^{-4}$	$3.69 \cdot 10^{-5}$	$1.29 \cdot 10^{-3}$	0.80	0.09	1.07
4	$3.89 \cdot 10^{-4}$	$1.65 \cdot 10^{-4}$	$3.71 \cdot 10^{-5}$	$1.29 \cdot 10^{-3}$	0.82	0.09	1.05
5	$3.89 \cdot 10^{-4}$	$1.66 \cdot 10^{-4}$	$3.69 \cdot 10^{-5}$	$1.29 \cdot 10^{-3}$	0.80	0.09	1.05
6	$3.90 \cdot 10^{-4}$	$1.65 \cdot 10^{-4}$	$3.71 \cdot 10^{-5}$	$1.27 \cdot 10^{-3}$	0.82	0.09	1.05
7	$3.90 \cdot 10^{-4}$	$1.66 \cdot 10^{-4}$	$3.69 \cdot 10^{-5}$	$1.26 \cdot 10^{-3}$	0.80	0.09	1.05
8	$3.91 \cdot 10^{-4}$	$1.68 \cdot 10^{-4}$	$3.68 \cdot 10^{-5}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$	0.82	0.09	1.05
9	$3.93 \cdot 10^{-4}$	$1.69 \cdot 10^{-4}$	$3.68 \cdot 10^{-5}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$	0.81	0.09	1.05
10	$3.91 \cdot 10^{-4}$	$1.69 \cdot 10^{-4}$	$3.67 \cdot 10^{-5}$	$1.24 \cdot 10^{-3}$	0.81	0.09	1.04

Tabella V.3: Quantificazione NO<sub>x</sub> adsorbiti, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> prodotti, H<sub>2</sub> consumato, selettività a N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> e bilancio all'azoto per i 10 cicli della prova Lean-Rich condotta a 350°C su catalizzatore Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

### V.4 Confronto Catalizzatori

Per confrontare più agevolmente le prestazioni dei tre catalizzatori, si è scelto di riassumere in un unico grafico i cicli più rappresentativi dei diversi sistemi catalitici, ovvero il quinto. Infatti, i cicli successivi mostrano un andamento pressoché identico a quello scelto, in quanto si sono raggiunte le condizioni stazionarie, e dal punto di vista quantitativo le concentrazioni di NO<sub>x</sub> adsorbiti si mantengono pressoché costanti e, quindi, la capacità di accumulo del catalizzatore è ripetitiva.

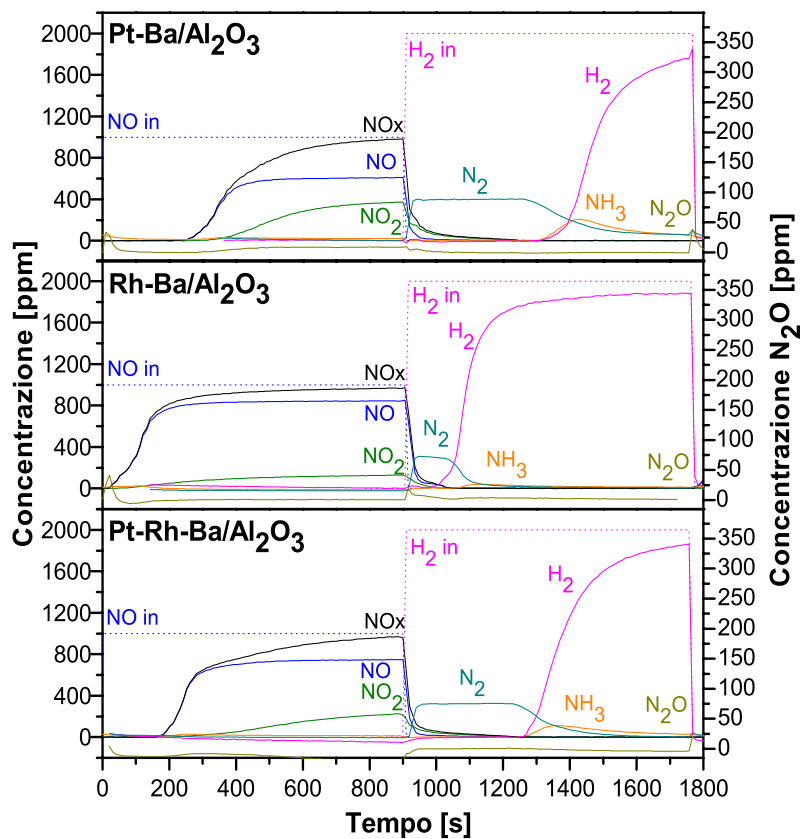


Figura V.4: Confronto tra i quinti cicli di una prova Lean-Rich realizzata sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)  
 Adsorbimento: NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C;  
 Riduzione: H<sub>2</sub> (2000 ppm) in He @ 350°C

I profili di concentrazione rappresentati in Figura V.4 confermano sostanzialmente quanto già visto nelle precedenti prove ICSC, ovvero come il catalizzatore a base di Pt sia quello più efficace nell'adsorbire gli NO<sub>x</sub> in fase gas. Ciò è ben visibile andando a considerare il tempo di sfondamento degli NO<sub>x</sub>, che risulta essere rispettivamente di 213, 21 e 170 secondi per il catalizzatore a base di Pt, Rh e Pt-Rh; inoltre, le quantità di NO<sub>x</sub> adsorbiti sulla superficie catalitica sono pari a  $4.89 \cdot 10^{-4}$ ,  $1.75 \cdot 10^{-4}$  e  $3.89 \cdot 10^{-4}$  mol/g<sub>gtz</sub>. Inoltre, confrontando l'andamento delle curve di concentrazione di H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, si nota che, nel caso del catalizzatore a base di Rh, la pendenza della curva di H<sub>2</sub> è maggiore rispetto a quella del Pt e del Pt-Rh e, contestualmente, la produzione di N<sub>2</sub> è inferiore ( $2.44 \cdot 10^{-4}$ ,  $6.67 \cdot 10^{-5}$  e  $1.66 \cdot 10^{-4}$  mol/g<sub>ctz</sub>). Poiché si ritiene che la riduzione di specie adsorbite sui siti Ba vicini al metallo nobile sia più rapida rispetto alla riduzione di specie adsorbite su siti lontani, si può supporre che la maggiore pendenza, e quindi la maggiore velocità, nel caso del Rh sia indice della riduzione di specie prossime ai siti del metallo nobile; viceversa, nel caso del Pt, si è in grado di ridurre anche le specie adsorbite su siti Ba più lontani dal metallo nobile. Ciò, nel caso del Pt e del Pt-Rh, consente di ottenere una efficace pulizia di tutta la superficie catalitica. Tale ipotesi è anche in linea con la maggiore dispersione del Pt rispetto al Rh (50% vs 10%), cioè di un maggior numero di coppie Pt-Ba che non di Rh-Ba.

Anche attraverso queste prove si vede ancora una volta come sul catalizzatore a base di Rh la concentrazione di ammoniaca misurata in uscita sia decisamente inferiore che nel caso del Pt ( $1.8 \cdot 10^{-5}$  vs.  $6.0 \cdot 10^{-5}$  mol/g<sub>gtz</sub>), indice di una maggiore attività del Rh nella reazione di decomposizione dell'ammoniaca. Ciò si ripercuote, come già discusso nelle

prove ICSC, sulla selettività ad azoto, la quale sarà maggiore nel caso del Pt (0.81, 0.73 e 0.80 per i tre catalizzatori testati).

Inoltre, dai dati precedentemente discussi (Tabella V.2), si può notare che la quantità di NO<sub>x</sub> adsorbiti nel caso del catalizzatore a base di Rh diminuisce all'aumentare dei cicli, fino a raggiungere uno stazionario di circa  $1.70 \cdot 10^{-4}$  mol/g<sub>gtz</sub>, a conferma della scarsa capacità del sistema catalitico Rh-Ba di rigenerarsi completamente mediante riduzione a 350°C. Ciò non accade né con il catalizzatore a base di Pt (da  $4.91 \cdot 10^{-4}$  a  $4.84 \cdot 10^{-4}$  mol/g<sub>gtz</sub>), né con il catalizzatore bimetallico (si hanno valori compresi tra  $3.93 \cdot 10^{-4}$  e  $3.86 \cdot 10^{-4}$  mol/g<sub>gtz</sub>), i quali hanno una buona capacità di rigenerarsi.

### *V.5 Effetto della Temperatura*

Per valutare quale sia l'effetto della temperatura sulle capacità di adsorbimento e riduzione dei catalizzatori esaminati, si sono condotte le stesse prove a temperature diverse, nello specifico a 150, 250 e 350°C.

Nelle figure e tabelle che seguono, sono riportati, per i tre catalizzatori, i dati quantitativi relativi ai quinti cicli delle prove Lean-Rich (cioè senza purga in He tra le fasi di adsorbimento e quelle di riduzione) effettuate alle diverse temperature e le scalate di temperatura (TPD) realizzate in seguito a tali prove, utili per verificare se la superficie catalitica fosse in grado di rigenerarsi o meno nel corso degli esperimenti. Infine, per essere davvero certi che il catalizzatore fosse effettivamente libero da ogni residuo azotato, si è eseguita un'ultima riduzione in corrente di H<sub>2</sub> (2000 ppm). Questa, inoltre, permette di avere un catalizzatore completamente rigenerato pronto per essere utilizzato in una prova successiva.

V.5.1 Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In Figura V.5 sono presentati i quinti cicli delle prove lean-rich effettuate sul catalizzatore a base di Pt alle tre diverse temperature.

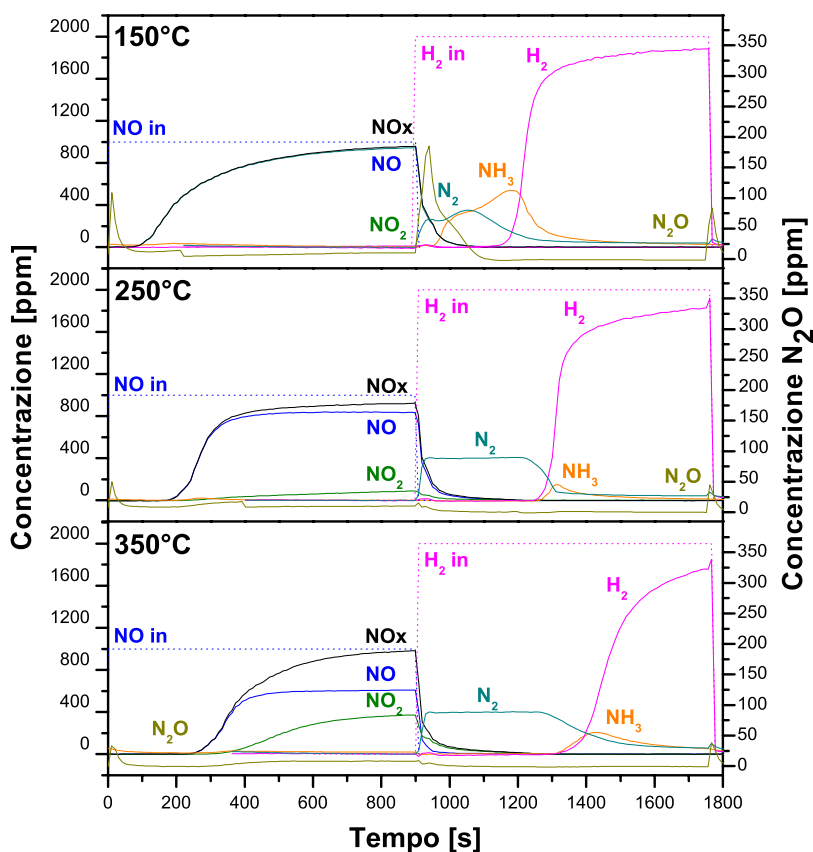


Figura V.5: Confronto tra i quinti cicli di una prova Lean-Rich realizzata a 150, 250 e 350°C su catalizzatore Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)  
 Adsorbimento: NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He; Riduzione: H<sub>2</sub> (2000 ppm) in He

Temp [°C]	NO <sub>x</sub> ads [mol/g <sub>ctz</sub> ]	t <sub>sf</sub> NO <sub>x</sub> [s]	N <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	NH <sub>3</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	H <sub>2</sub> cons [mol/g <sub>ctz</sub> ]	$\sigma$ N <sub>2</sub> [-]	N <sub>ads</sub> /N <sub>prod</sub> [-]
150	3.38·10 <sup>-4</sup>	62	5.1·10 <sup>-5</sup>	1.74·10 <sup>-4</sup>	9.20·10 <sup>-4</sup>	0.29	1.07
250	3.91·10 <sup>-4</sup>	175	1.86·10 <sup>-4</sup>	2.64·10 <sup>-5</sup>	1.16·10 <sup>-3</sup>	0.85	0.98
350	4.89·10 <sup>-4</sup>	213	2.44·10 <sup>-4</sup>	6.03·10 <sup>-5</sup>	1.50·10 <sup>-3</sup>	0.81	0.90

Tabella V.4: Quantificazione NO<sub>x</sub> adsorbiti, tempo di sfondamento, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> prodotti, H<sub>2</sub> consumato, selettività a N<sub>2</sub> e bilancio all'azoto per i quinti cicli delle prove Lean-Rich condotte a 150, 250 e 350°C su catalizzatore Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

In base ai dati riportati in Tabella V.4, si vede come al diminuire della temperatura operativa l'efficienza del catalizzatore si riduca, come si intuisce dal progressivo calo del tempo di sfondamento degli NO<sub>x</sub> e della loro quantità adsorbita, la quale passa da  $4.89 \cdot 10^{-4}$  mol/g<sub>ctz</sub> a 350°C a  $3.38 \cdot 10^{-4}$  a 150°C.

Inoltre, la concentrazione di NO<sub>2</sub> raggiunta a stazionario si riduce progressivamente al diminuire della temperatura (passa da 370 ppm a 350°C fino ad appena 12 ppm a 150°C), indice del fatto che il catalizzatore perde la capacità di attivare la reazione di ossidazione di NO a NO<sub>2</sub>; per questo, alla temperatura di 150°C, l'unico composto osservato durante la fase lean è NO.

Inoltre, si può osservare una maggiore quantità di NH<sub>3</sub> a 150°C rispetto a 350°C, in quanto, alle alte temperature, essa diventa attiva nella riduzione degli NO<sub>x</sub> adsorbiti, consumandosi.

In Figura V.6 ed in Tabella V.5 (riportate a pagina successiva) sono presentati, rispettivamente, i dati qualitativi e quantitativi relativi alle TPD effettuate in seguito ai dieci cicli di adsorbimento-riduzione alle tre diverse temperature e le riduzioni finali in corrente di H<sub>2</sub>.



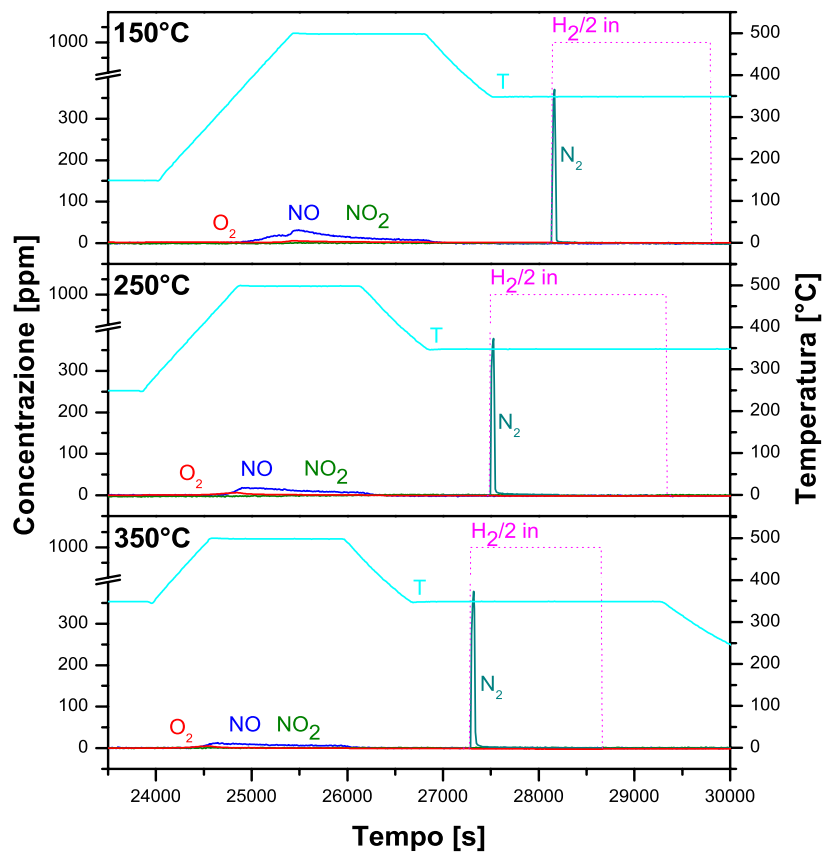


Figura V.6: Confronto tra le TPD effettuate in seguito a prove Lean-Rich a 150, 250 e 350°C su catalizzatore Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)  
 Adsorbimento: NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He; Riduzione: H<sub>2</sub> (2000 ppm) in He

Temperatura [°C]	NO out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	NO <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	O <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	N <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]
150	$4.61 \cdot 10^{-5}$	0	$4.04 \cdot 10^{-6}$	$1.51 \cdot 10^{-5}$
250	$2.09 \cdot 10^{-5}$	0	$5.04 \cdot 10^{-6}$	$1.84 \cdot 10^{-5}$
350	$1.56 \cdot 10^{-5}$	0	$2.41 \cdot 10^{-6}$	$1.84 \cdot 10^{-5}$

Tabella V.5: Quantificazione NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> in uscita durante la TPD e successiva riduzione (H<sub>2</sub> 2000 ppm) effettuate in seguito a prove Lean-Rich a 150, 250 e 350°C su catalizzatore Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg);  
 Adsorbimento: NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He; Riduzione: H<sub>2</sub> (2000 ppm) in He

Durante le scalate di temperatura, si osserva l'evoluzione di piccole quantità di NO e O<sub>2</sub>, mentre durante la riduzione finale, si assiste solamente ad un breve picco di N<sub>2</sub>, dovuto alla riduzione delle ultime tracce di NO<sub>x</sub> sulla superficie catalitica.

Per quanto riguarda l'abilità del catalizzatore di rigenerarsi, non si notano particolari peggioramenti al diminuire della temperatura, come si evince dalla Tabella V.5, secondo la quale la quantità di prodotti azotati che desorbe durante la scalata di temperatura successiva alla prova rimane sempre pressoché nulla, ad indicare che la superficie catalitica viene efficientemente rigenerata ad ogni ciclo a tutte le temperature analizzate. Ciò è ben visibile anche considerando che il bilancio all'azoto, per le tre temperature considerate, è circa unitario (chiudono in un intervallo  $\pm 10\%$ ), dunque non si hanno significativi accumuli di NO<sub>x</sub> sul catalizzatore al termine di un ciclo unitario della prova Lean-Rich.

V.5.2 Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nelle figure che seguono (Figura V.7 e Figura V.8) sono riportati i risultati ottenuti sul catalizzatore a base di Rh.

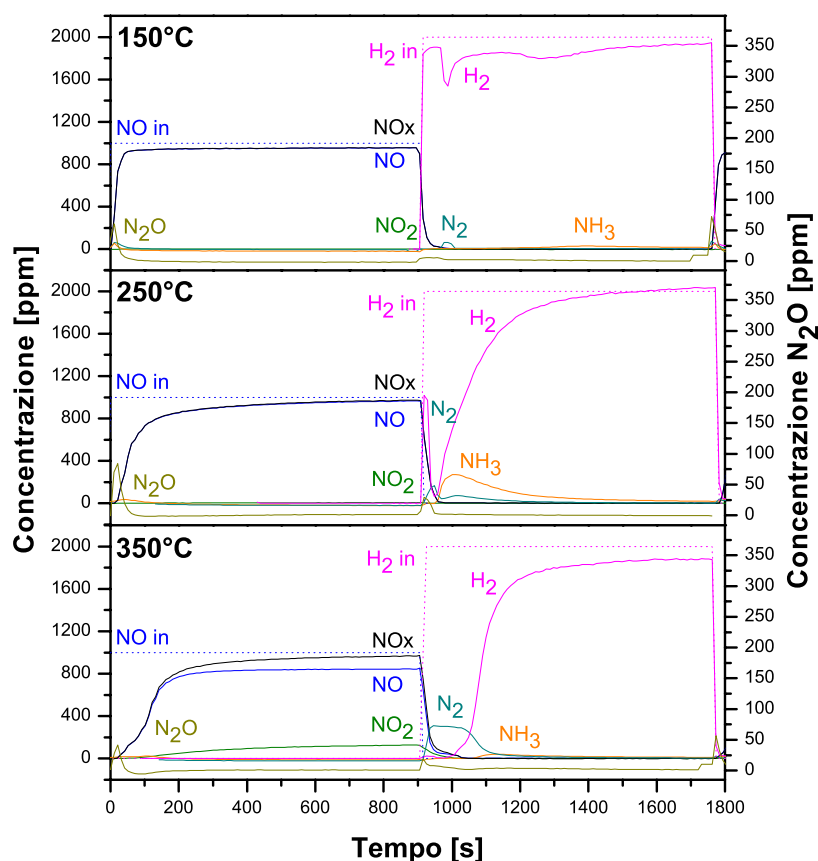


Figura V.7: Confronto tra i quinti cicli di una prova Lean-Rich realizzata a 150, 250 e 350°C su catalizzatore Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Adsorbimento: NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He; Riduzione: H<sub>2</sub> (2000 ppm) in He

Temp [°C]	NO <sub>x</sub> ads [mol/g <sub>ctz</sub> ]	t <sub>sf</sub> NO <sub>x</sub> [s]	N <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	NH <sub>3</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	H <sub>2</sub> cons [mol/g <sub>ctz</sub> ]	$\sigma$ N <sub>2</sub> [-]	N <sub>ads</sub> /N <sub>prod</sub> [-]
150	$6.29 \cdot 10^{-5}$	0	$7.62 \cdot 10^{-6}$	$1.93 \cdot 10^{-5}$	$1.62 \cdot 10^{-4}$	0.28	1.51
250	$1.22 \cdot 10^{-4}$	10	$2.24 \cdot 10^{-5}$	$8.20 \cdot 10^{-5}$	$3.38 \cdot 10^{-4}$	0.30	0.95
350	$1.75 \cdot 10^{-4}$	21	$6.67 \cdot 10^{-5}$	$1.80 \cdot 10^{-5}$	$6.01 \cdot 10^{-4}$	0.73	1.12

Tabella V.6: Quantificazione NO<sub>x</sub> adsorbiti, tempo di sfondamento, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> prodotti, H<sub>2</sub> consumato, selettività a N<sub>2</sub> e bilancio all'azoto per i quinti cicli delle prove Lean-Rich condotte a 150, 250 e 350°C su catalizzatore Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

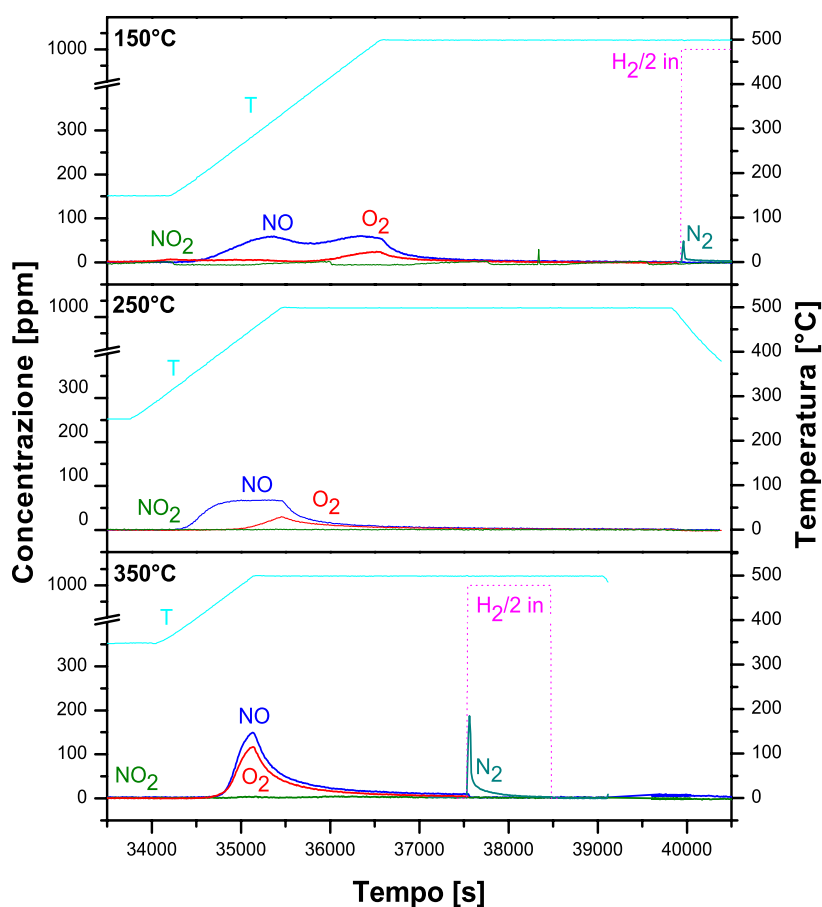


Figura V.8: Confronto tra le TPD effettuate in seguito a prove Lean-Rich a 150, 250 e 350°C su catalizzatore Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)  
 Adsorbimento: NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He; Riduzione: H<sub>2</sub> (2000 ppm) in He

Temperatura [°C]	NO out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	NO <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	O <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	N <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]
150	$1.41 \cdot 10^{-4}$	0	$3.38 \cdot 10^{-5}$	$1.60 \cdot 10^{-6}$
250	$1.20 \cdot 10^{-4}$	0	$3.58 \cdot 10^{-5}$	-
350	$1.14 \cdot 10^{-4}$	0	$9.26 \cdot 10^{-5}$	$1.19 \cdot 10^{-5}$

Tabella V.7: Quantificazione NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> in uscita durante la TPD e successiva riduzione (H<sub>2</sub> 2000 ppm) effettuate in seguito a prove Lean-Rich a 150, 250 e 350°C su catalizzatore Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg);  
 Adsorbimento: NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He; Riduzione: H<sub>2</sub> (2000 ppm) in He

Analizzando i dati riportati in Tabella V.6, si vede come al diminuire della temperatura la capacità del catalizzatore di adsorbire  $\text{NO}_x$  si riduca drasticamente, fino ad essere praticamente nulla alla temperatura di  $150^\circ\text{C}$  ( $\text{NO}_x$  adsorbiti  $6.29 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}_{\text{ctz}}$ , tempo di sfondamento nullo ed  $\text{N}_2$  prodotto in quantità trascurabili  $7.62 \cdot 10^{-6} \text{ mol/g}_{\text{ctz}}$ ). Esaminando, inoltre, gli andamenti delle concentrazioni proposti in Figura V.7, si nota come, alle basse temperature ( $150$  e  $250^\circ\text{C}$ ), la riduzione non sia immediata; si nota, infatti, che il consumo di  $\text{H}_2$  e la relativa produzione di  $\text{N}_2$  sono ritardati rispetto all'immissione del riducente nel reattore; ovvero, si osserva un periodo di induzione, valutabile in 50 secondi a  $150^\circ\text{C}$  e 20 secondi a  $250^\circ\text{C}$ . Durante questo periodo di tempo, si può supporre che l'idrogeno riduca il sito metallico e venga a sua volta attivato. Solo in un secondo momento si ha la riduzione delle specie adsorbite.

Analizzando il bilancio all'azoto riportato in Tabella V.6 e gli andamenti delle concentrazioni delle specie azotate misurate durante la programmata di temperatura eseguita a valle della prova Lean-Rich, si nota come il catalizzatore a base di Rh non sia particolarmente efficiente in fase di rigenerazione, come già dimostrato nel Capitolo IV. Durante la fase di pulizia ad alta temperatura, infatti, si registrano quantità significative di NO in uscita dal reattore (maggiori di un ordine di grandezza rispetto alla stessa prova eseguita sul Pt), ad indicare che sul catalizzatore ci fossero molti  $\text{NO}_x$  ancora adsorbiti. Si osserva, inoltre, come tale effetto sia già accentuato alle basse temperature (si passa da  $1.41 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{ctz}}$  a  $150^\circ\text{C}$  a  $1.14 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{ctz}}$  a  $350^\circ\text{C}$  per quanto riguarda NO in uscita durante la TPD).

V.5.3 Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nelle figure che seguono (Figura V.9 e Figura V.10) sono riportati i risultati ottenuti per il catalizzatore bimetallico.

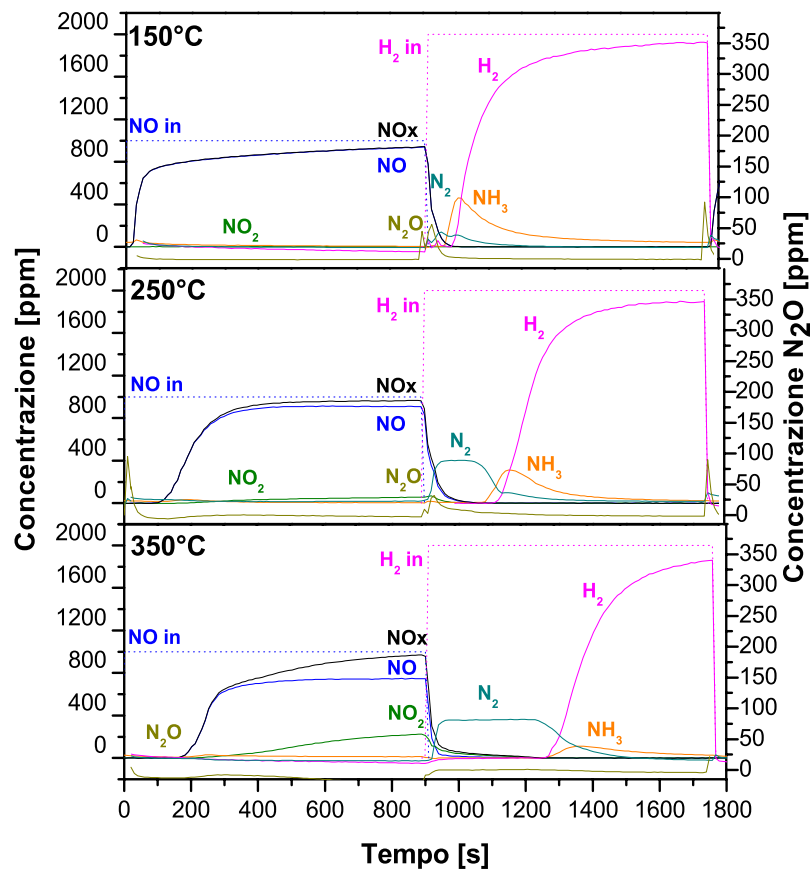


Figura V.9: Confronto tra i quinti cicli di una prova Lean-Rich realizzata a 150, 250 e 350°C su catalizzatore Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)  
 Adsorbimento: NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He; Riduzione: H<sub>2</sub> (2000 ppm) in He

Temp [°C]	NO <sub>x</sub> ads [mol/g <sub>ctz</sub> ]	t <sub>sf</sub> NO <sub>x</sub> [s]	N <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	NH <sub>3</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	H <sub>2</sub> cons [mol/g <sub>ctz</sub> ]	$\sigma$ N <sub>2</sub> [-]	N <sub>ads</sub> /N <sub>prod</sub> [-]
150	1.53·10 <sup>-4</sup>	15	2.27·10 <sup>-5</sup>	1.20·10 <sup>-4</sup>	5.22·10 <sup>-4</sup>	0.24	0.93
250	2.62·10 <sup>-4</sup>	92	9.75·10 <sup>-5</sup>	8.01·10 <sup>-5</sup>	9.16·10 <sup>-4</sup>	0.61	0.96
350	3.89·10 <sup>-4</sup>	165	1.66·10 <sup>-4</sup>	3.69·10 <sup>-5</sup>	1.29·10 <sup>-3</sup>	0.80	1.05

Tabella V.8: Quantificazione NO<sub>x</sub> adsorbiti, tempo di sfondamento, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> prodotti, H<sub>2</sub> consumato, selettività a N<sub>2</sub> e bilancio all'azoto per i quinti cicli delle prove Lean-Rich condotte a 150, 250 e 350°C su catalizzatore Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

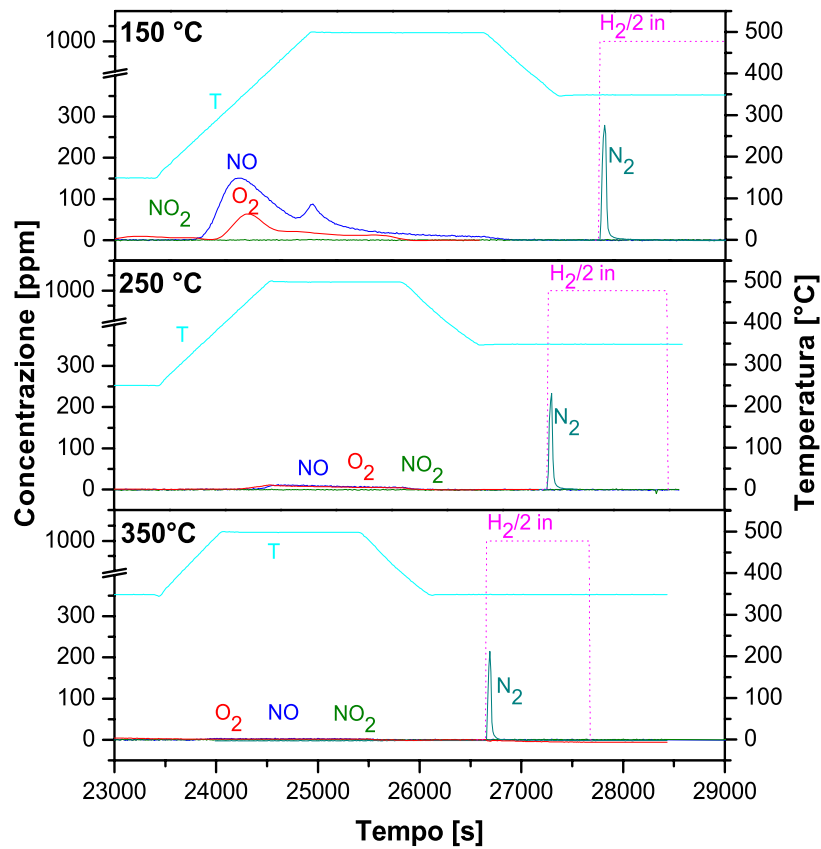


Figura V.10: Confronto tra le TPD effettuate in seguito a prove Lean-Rich a 150, 250 e 350°C su catalizzatore Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)  
 Adsorbimento: NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He; Riduzione: H<sub>2</sub> (2000 ppm) in He

Temperatura [°C]	NO out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	NO <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	O <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	N <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]
150	$1.59 \cdot 10^{-4}$	0	$4.84 \cdot 10^{-5}$	$1.61 \cdot 10^{-5}$
250	$1.24 \cdot 10^{-5}$	0	$1.25 \cdot 10^{-5}$	$1.08 \cdot 10^{-5}$
350	$4.44 \cdot 10^{-6}$	0	$3.79 \cdot 10^{-6}$	$9.46 \cdot 10^{-6}$

Tabella V.9: Quantificazione NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> in uscita durante la TPD e successiva riduzione (H<sub>2</sub> 2000 ppm) effettuate in seguito a prove Lean-Rich a 150, 250 e 350°C su catalizzatore Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg);  
 Adsorbimento: NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He; Riduzione: H<sub>2</sub> (2000 ppm) in He

Nel caso del catalizzatore bimetallico, al diminuire della temperatura si osserva (Tabella V.8) una riduzione della quantità di NO<sub>x</sub> adsorbiti più accentuata rispetto al Pt, ma meno rilevante di quella registrata sul Rh: si passa dai  $1.53 \cdot 10^{-4}$  mol/g<sub>ctz</sub> a 150°C ai  $3.89 \cdot 10^{-4}$  mol/g<sub>ctz</sub> a 350°C, ovvero si ha una capacità di accumulo più che raddoppiata.

L'effetto di temperature operative più basse sulla riduzione della capacità del catalizzatore di rigenerarsi efficacemente durante le fasi rich si manifesta solamente a 150°C (Tabella V.9), per cui si ha l'evoluzione, durante la TPD finale, di quantità rilevanti di NO ( $1.59 \cdot 10^{-4}$  mol/g<sub>ctz</sub>), indice, per l'appunto, che sulla superficie catalitica erano ancora presenti degli NO<sub>x</sub> adsorbiti. Già a 250°C, invece, si è in grado di rigenerare il catalizzatore a base di Pt-Rh in maniera completa (NO desorbiti  $1.24 \cdot 10^{-5}$  mol/g<sub>ctz</sub>).



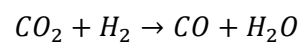
## V.6 Effetto di $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Dopo aver studiato l'effetto della temperatura sulle prestazioni del catalizzatore, si è voluto indagare quale fosse l'effetto della presenza simultanea di  $\text{CO}_2$  ed  $\text{H}_2\text{O}$  nel sistema di reazione, sia in fase di adsorbimento che in fase di riduzione.

A tal fine, sono state eseguite le stesse prove Lean-Rich alle due temperature più significative (150 e 350°C) in presenza di 1000 ppm di  $\text{CO}_2$  e circa l'1% v/v di acqua, concentrazioni mantenute costanti durante tutta la durata della prova.

Come discusso in studi precedenti [16][17][19], la singola presenza di  $\text{H}_2\text{O}$  nel sistema favorisce, a tutte le temperature, l'accumulo di  $\text{NO}_x$  sul catalizzatore ed anche il primo step della riduzione dei nitrati superficiali da parte di  $\text{H}_2$  per formare  $\text{NH}_3$  (reazione 4.5); mentre non ha particolari effetti sullo stadio successivo, ovvero la reazione tra l'ammoniaca appena prodotta e specie adsorbite a dare  $\text{N}_2$  (reazione 4.6).

La presenza di  $\text{CO}_2$  nell'ambiente di reazione ha un effetto negativo sulla fase di accumulo degli  $\text{NO}_x$  sui siti Ba che, in questo caso, sono presenti sotto forma di  $\text{BaCO}_3$ , essendo la superficie completamente carbonatata. Essendo  $\text{BaCO}_3$  più stabile delle altre forme di  $\text{Ba}^{2+}$ , vi sarà una maggiore competizione durante la fase di adsorbimento degli  $\text{NO}_x$ . Inoltre, come dimostrato in studi precedenti [6][17][19], la  $\text{CO}_2$  ha un effetto limitante sia sul primo che sul secondo step di riduzione degli  $\text{NO}_x$  adsorbiti da parte dell'idrogeno a causa dell'avvelenamento del catalizzatore indotto dalla presenza di CO, il quale si forma tramite la reazione inversa di Water-Gas-Shift (WGSR – reazione 5.1) durante le fasi rich della prova.



(5.1)

V.6.1 Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Per valutare l'effetto combinato di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O sulla reattività del sistema, di seguito si riportano i profili di concentrazione e le valutazioni quantitative dei quinti cicli delle prove Lean-Rich effettuate sul sistema catalitico Pt-Ba, comparati con le rispettive prove realizzate in condizioni "pulite".

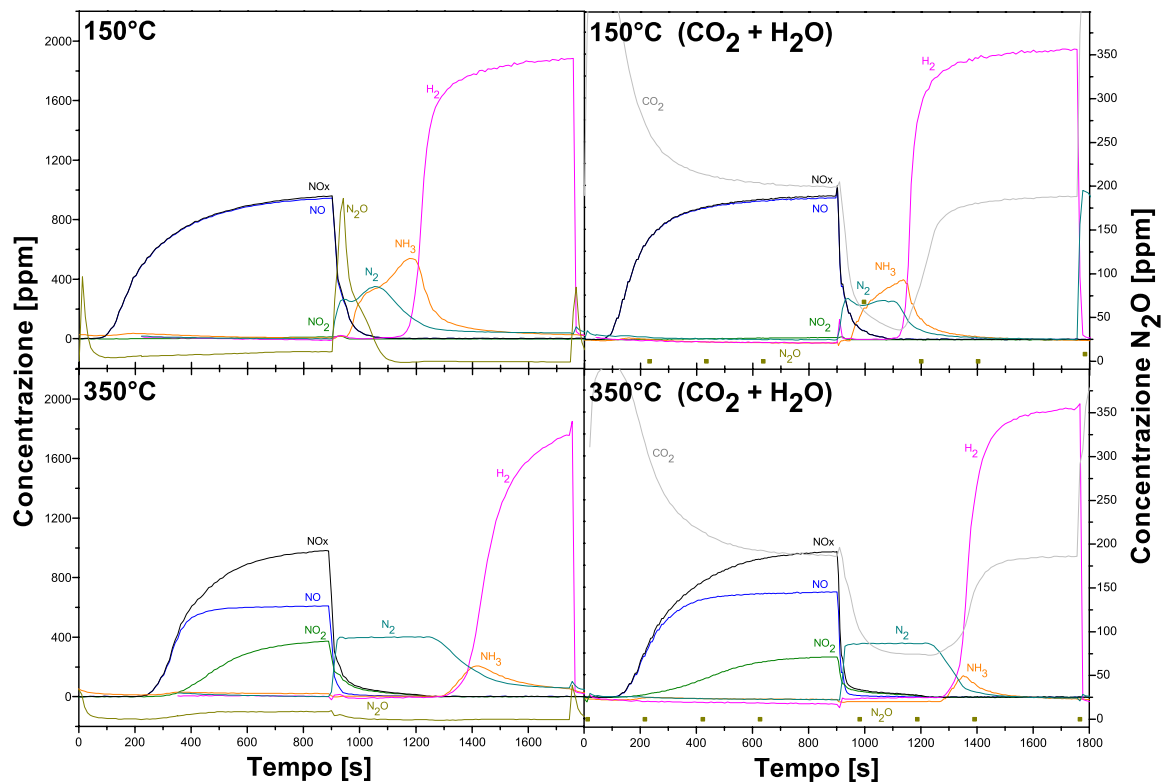


Figura V.11: Confronto tra i quinti cicli di prove Lean-Rich effettuate su catalizzatore Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg) a 150°C e 350°C in presenza, o meno, di CO<sub>2</sub> (1000 ppm) + H<sub>2</sub>O. Adsorbimento: NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) ; Riduzione: H<sub>2</sub> (2000 ppm)

In Figura V.11, si può notare come, all'inizio della fase lean, si abbia un repentino rilascio di anidride carbonica dal sistema, che raggiunge un valore massimo di 2240 ppm a 350°C e di 2600 ppm a 150°C (non mostrati in figura), dovuto al fatto che gli ossidi di azoto alimentati si adsorbono sul catalizzatore sostituendo, per l'appunto, la CO<sub>2</sub> dai siti Ba. Una volta che la superficie

catalitica si è saturata di NO<sub>x</sub>, la concentrazione di CO<sub>2</sub> torna a un valore costante di 1000 ppm, ovvero pari alla concentrazione alimentata. All'apertura del pulso riducente il segnale della CO<sub>2</sub> mostra un brusco calo (fino a toccare un minimo di 280 ppm a 350°C e di 60 ppm a 150°C), indice del fatto che essa si sta adsorbendo sui siti Ba lasciati liberi dagli NO<sub>x</sub> che man mano vengono ridotti ad N<sub>2</sub> gassoso dalla corrente di H<sub>2</sub>. Ancora una volta, quando la superficie catalitica è satura di CO<sub>2</sub>, la sua concentrazione misurata in uscita dal reattore torna al valore iniziale di 1000 ppm.

Condizioni Operative	NO <sub>x</sub> ads [mol/g <sub>ctz</sub> ]	t <sub>SF</sub> NO <sub>x</sub> [s]	N <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	NH <sub>3</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	H <sub>2</sub> cons [mol/g <sub>ctz</sub> ]	σ N <sub>2</sub> [-]	N <sub>ads</sub> /N <sub>prod</sub> [-]
150°C	3.38·10 <sup>-4</sup>	62	5.10·10 <sup>-5</sup>	1.74·10 <sup>-4</sup>	9.20·10 <sup>-4</sup>	0.29	1.07
150°C (CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O)	2.68·10 <sup>-4</sup>	60	8.52·10 <sup>-5</sup>	9.72·10 <sup>-5</sup>	4.54·10 <sup>-4</sup>	0.57	1.00
350°C	4.89·10 <sup>-4</sup>	213	2.44·10 <sup>-4</sup>	6.03·10 <sup>-5</sup>	1.50·10 <sup>-3</sup>	0.81	0.90
350°C (CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O)	3.73·10 <sup>-4</sup>	100	1.74·10 <sup>-4</sup>	1.86·10 <sup>-5</sup>	1.20·10 <sup>-3</sup>	0.88	1.02

Tabella V.10: Quantificazione NO<sub>x</sub> adsorbiti, tempo di sfondamento, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> prodotti, H<sub>2</sub> consumato, selettività a N<sub>2</sub> e bilancio all'azoto per i quinti cicli delle prove Lean-Rich condotte a 150 e 350°C su catalizzatore Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg) in presenza, o meno, di CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

Dai dati riportati in Tabella V.10, si vede come sul catalizzatore a base di Pt, l'effetto combinato di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O ha un effetto complessivamente negativo, poiché a entrambe le temperature investigate si ha un peggioramento dell'attività catalitica. Ne è indice la diminuzione della quantità di NO<sub>x</sub> adsorbiti durante le fasi lean della prova (24% in meno a 350°C e 21% in meno a 150°C) e la riduzione del tempo di sfondamento degli stessi NO<sub>x</sub> che, sebbene a 150°C sia pressoché trascurabile, alla temperatura di 350°C subisce un notevole calo, passando da oltre 200 secondi ad appena 100 secondi.

La presenza simultanea di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O comporta, inoltre, una variazione dei valori di concentrazione raggiunti a stazionario da NO e NO<sub>2</sub>, con

quest'ultimo che passa, rispetto alla prova realizzata in condizioni standard, da 370 a 270 ppm a 350°C (27% in meno), mentre rimane pressoché trascurabile a 150°C (circa 10 ppm).

Per quanto riguarda la selettività ad azoto, si ha un generale miglioramento, soprattutto alle basse temperature (150°C), raggiungendo valori superiori al 57% (contro appena il 29% registrato in assenza di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O).

Infine, per quanto riguarda la capacità di rigenerazione del catalizzatore, essa rimane ottima, come ben visibile dal bilancio all'azoto riportato in Tabella V.10, il quale chiude, per tutte le situazioni considerate, in un intorno di  $\pm 10\%$  rispetto ad 1.

V.6.2 Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Di seguito sono riportati i risultati relativi alle prove lean-rich effettuate in presenza di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O per il sistema catalitico Rh-Ba.

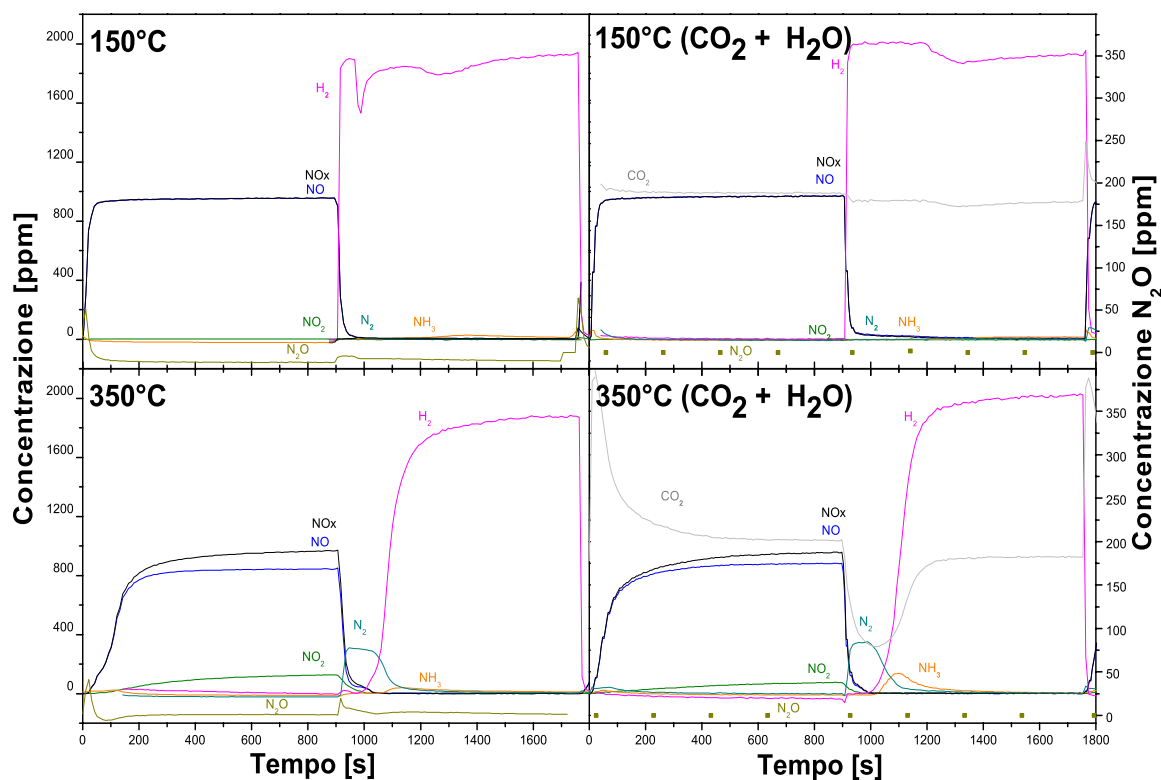


Figura V.12: Confronto tra i quanti cicli di prove Lean-Rich effettuate su catalizzatore Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg) a 150°C e 350°C in presenza, o meno, di CO<sub>2</sub> (1000 ppm) + H<sub>2</sub>O. Adsorbimento: NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%); Riduzione: H<sub>2</sub> (2000 ppm)

Condizioni Operative	NO <sub>x</sub> ads [mol/g <sub>ctz</sub> ]	t <sub>sf</sub> NO <sub>x</sub> [s]	N <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	NH <sub>3</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	H <sub>2</sub> cons [mol/g <sub>ctz</sub> ]	$\sigma$ N <sub>2</sub> [-]	N <sub>ads</sub> /N <sub>prod</sub> [-]
150°C	$6.29 \cdot 10^{-5}$	0	$7.62 \cdot 10^{-6}$	$1.93 \cdot 10^{-5}$	$1.62 \cdot 10^{-4}$	0.28	1.51
150°C (CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O)	$3.55 \cdot 10^{-5}$	0	$1.49 \cdot 10^{-6}$	$7.23 \cdot 10^{-6}$	$7.36 \cdot 10^{-5}$	0.10	1.82
350°C	$1.75 \cdot 10^{-4}$	21	$6.67 \cdot 10^{-5}$	$1.80 \cdot 10^{-5}$	$6.01 \cdot 10^{-4}$	0.73	1.12
350°C (CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O)	$1.56 \cdot 10^{-4}$	12	$6.53 \cdot 10^{-5}$	$2.87 \cdot 10^{-5}$	$5.33 \cdot 10^{-4}$	0.71	0.98

Tabella V.11: Quantificazione NO<sub>x</sub> adsorbiti, tempo di sfondamento, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> prodotti, H<sub>2</sub> consumato, selettività a N<sub>2</sub> e bilancio all'azoto per i quanti cicli delle prove Lean-Rich condotte a 150 e 350°C su catalizzatore Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg) in presenza, o meno, di CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

Stando ai dati riportati in Tabella V.11, si nota ancora un generale peggioramento nelle prestazioni del sistema; in particolar modo, alle basse temperature, alle quali la capacità di accumulo subisce una diminuzione del 44% rispetto alla stessa prova realizzata in assenza di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A differenza di quanto visto sul Pt, sul Rh anche la selettività ad azoto risulta peggiorata, raggiungendo un valore di appena il 10% contro il 28% registrato in condizioni standard. Peggiora, inoltre, la capacità (peraltro già scarsa) del catalizzatore di rigenerarsi, come si può facilmente osservare dal bilancio all'azoto che assume un valore di 1.82.

Alle alte temperature, invece, gli effetti negativi sono parzialmente attenuati (la capacità di accumulo si riduce dell'11%) ed il catalizzatore mantiene grosso modo le stesse caratteristiche che aveva fatto registrare in condizioni dry, riportando, addirittura, un leggero miglioramento nella capacità di rigenerazione.

Conseguentemente alla minore capacità di accumulo di NO<sub>x</sub> del catalizzatore a base di Rh rispetto a quello al Pt, anche la quantità di CO<sub>2</sub> rilasciata all'apertura del pulso di NO sarà inferiore (a 350°C raggiunge un massimo di 2200 ppm).

Anche in questo caso, si ha una riduzione della concentrazione di NO<sub>2</sub> misurata a stazionario durante la fase lean, che passa da 127 a 75 ppm (350°C), facendo segnare una riduzione del 41%.

V.6.3 Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Di seguito sono riportati i risultati relativi alle prove lean-rich effettuate in presenza di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O per il sistema catalitico Pt-Rh-Ba.

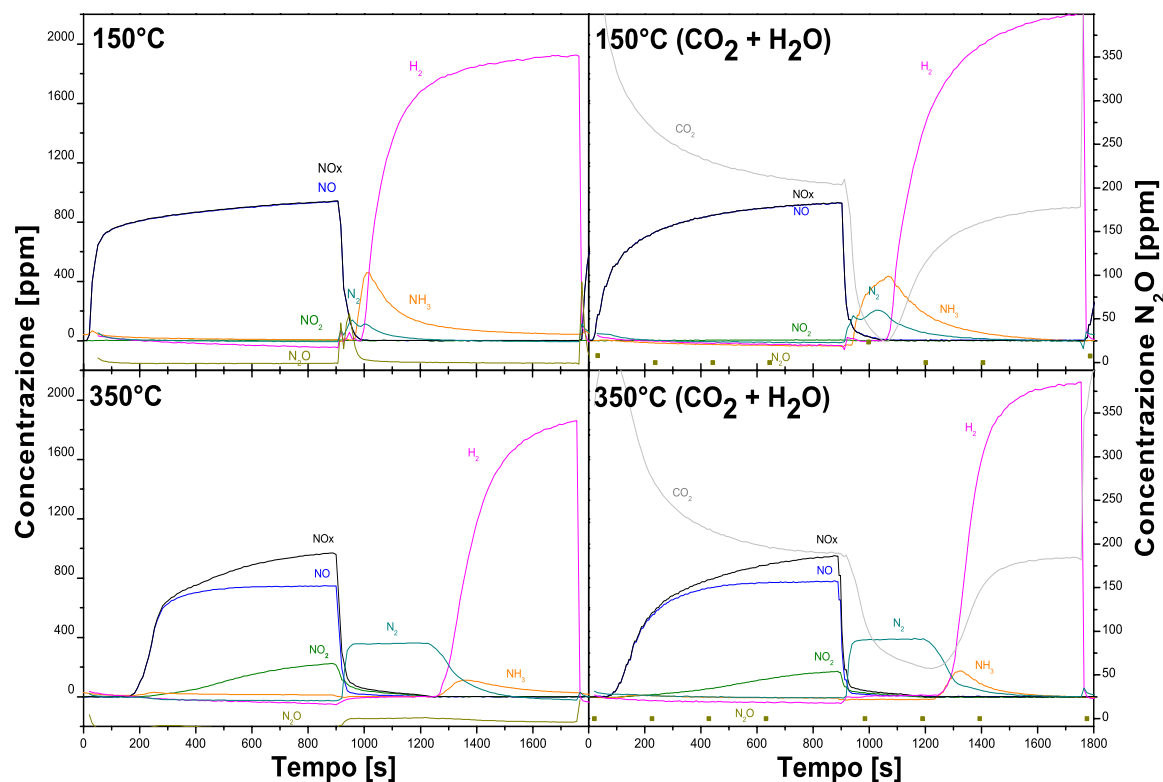


Figura V.13: Confronto tra i quanti cicli di prove Lean-Rich effettuate su catalizzatore Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg) a 150°C e 350°C in presenza, o meno, di CO<sub>2</sub> (1000 ppm) + H<sub>2</sub>O. Adsorbimento: NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) ; Riduzione: H<sub>2</sub> (2000 ppm)

Condizioni Operative	NO <sub>x</sub> ads [mol/g <sub>ctz</sub> ]	t <sub>sf</sub> NO <sub>x</sub> [s]	N <sub>2</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	NH <sub>3</sub> out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	H <sub>2</sub> cons [mol/g <sub>ctz</sub> ]	$\sigma$ N <sub>2</sub> [-]	N <sub>ads</sub> /N <sub>prod</sub> [-]
150°C	$1.53 \cdot 10^{-4}$	15	$2.27 \cdot 10^{-5}$	$1.20 \cdot 10^{-4}$	$5.22 \cdot 10^{-4}$	0.24	0.93
150°C (CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O)	$2.38 \cdot 10^{-4}$	12	$4.70 \cdot 10^{-5}$	$1.31 \cdot 10^{-4}$	$5.73 \cdot 10^{-4}$	0.39	1.06
350°C	$3.89 \cdot 10^{-4}$	165	$1.66 \cdot 10^{-4}$	$3.69 \cdot 10^{-5}$	$1.29 \cdot 10^{-3}$	0.80	1.05
350°C (CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O)	$3.52 \cdot 10^{-4}$	70	$1.69 \cdot 10^{-4}$	$3.16 \cdot 10^{-5}$	$1.11 \cdot 10^{-3}$	0.85	0.96

Tabella V.12: Quantificazione NO<sub>x</sub> adsorbiti, tempo di sfondamento, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> prodotti, H<sub>2</sub> consumato, selettività a N<sub>2</sub> e bilancio all'azoto per i quinti cicli delle prove Lean-Rich condotte a 150 e 350°C su catalizzatore Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg) in presenza, o meno, di CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O



Dai dati riportati in Tabella V.12, si può notare come il catalizzatore bimetallico si comporti in maniera più simile a quello a base di Pt piuttosto che a quello a base di Rh, registrando, infatti, una selettività ad azoto incrementata a tutte le temperature e una capacità di rigenerazione inalterata rispetto alle stesse prove realizzate in assenza di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

In comune con gli altri due catalizzatori analizzati, il bimetallico fa registrare, a 350°C, un tempo di sfondamento degli NO<sub>x</sub> più che dimezzato (70 secondi rispetto a 165); mentre esso rimane pressoché costante alla temperatura di 150°C. Anche in questo caso, poi, la concentrazione di NO<sub>2</sub> misurata durante lo stazionario della fase lean diminuisce da 225 a 170 ppm (24% in meno).

La capacità di accumulo degli NO<sub>x</sub> subisce un calo di appena il 9% circa a 350°C, mentre risulta curiosamente incrementata a 150°C (56% in più).

# Capitolo VI

*Decomposizione*

*Termica*

*Delle Specie*

*Adsorbite*

Mediante prove di desorbimento termico (TPD), è possibile studiare la stabilità delle diverse specie adsorbite sulla superficie catalitica, a seconda della temperatura di adsorbimento, sui tre diversi sistemi catalitici descritti in precedenza.

Una prova tipica è composta da una prima fase di adsorbimento alla temperatura desiderata (150, 250 e 350°C) e da una successiva scalata di temperatura da 50 fino a 500°C con velocità di 10°C/min, durante la quale si assiste al desorbimento delle specie precedentemente adsorbite sulla superficie catalitica.

### VI.1 Stabilità Termica di Specie Adsorbite a 350°C

Come premesso nel Capitolo III, è noto che, sul sistema catalitico Pt-Ba, le specie adsorbite a 350°C vanno a formare nitrati. Per analogia, si ritiene che questa sia la specie dominante anche per gli altri catalizzatori.

Per valutare la stabilità delle specie adsorbite sotto forma di nitrati, pertanto, si conduce la fase di adsorbimento a una temperatura costante di 350°C. Confrontando i tre diversi sistemi catalitici, si ottengono i seguenti risultati, descritti in Figura VI.1.

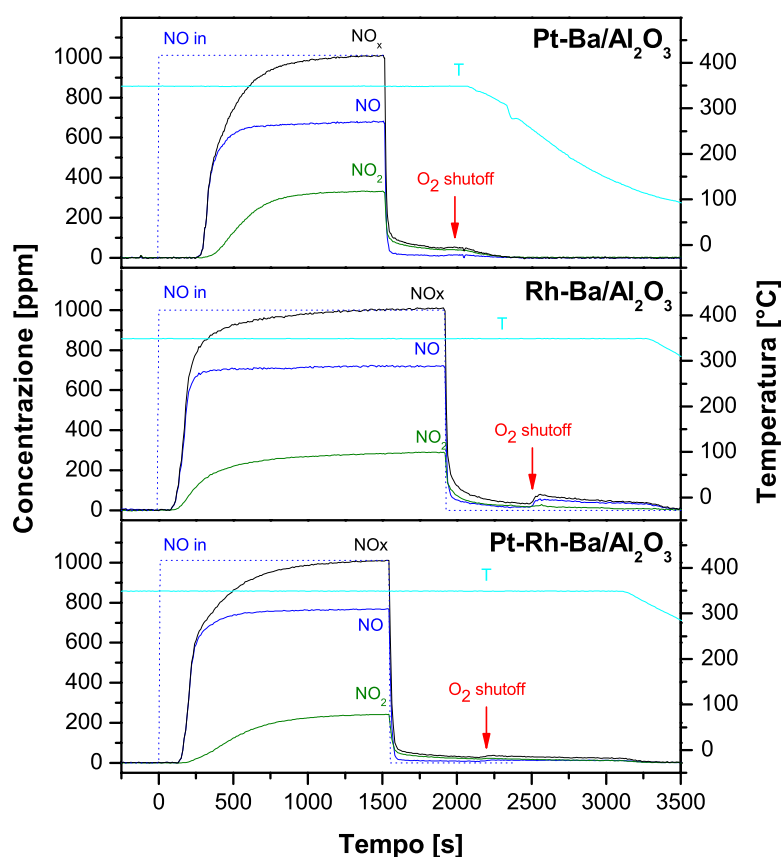


Figura VI.1: Confronto tra Adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C, Q=100Ncc/min sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Durante le condizioni lean, ovvero in presenza di He + O<sub>2</sub>, al tempo t=0 si ha l'apertura del pulso di NO. Inizialmente, si assiste al consumo completo di NO alimentato, il quale va ad adsorbirsi totalmente sulla superficie catalitica; dopo un certo tempo, definito "tempo di sfondamento", si osserva un incremento della concentrazione di NO in uscita dal reattore, indice che la superficie del catalizzatore è ormai satura; infine, si assiste allo sfondamento dell'NO<sub>2</sub> derivante dall'ossidazione di NO sul metallo nobile. A stazionario, gli NO<sub>x</sub>, dati dalla somma di NO ed NO<sub>2</sub>, raggiungono la concentrazione di alimentazione di 1000 ppm. Infine, l'alimentazione al reattore viene interrotta e si assiste ad un lento scodamento degli NO<sub>x</sub> dovuto al desorbimento di specie debolmente adsorbite sul catalizzatore; tale scodamento è molto più pronunciato sul sistema Rh-Ba rispetto agli altri catalizzatori studiati (6.3·10<sup>-5</sup>, 1.2·10<sup>-4</sup> e 8.6·10<sup>-5</sup> mol/g<sub>ctz</sub> rispettivamente per il Pt, Rh e Pt-Rh).

Durante la fase di adsorbimento, riassunta quantitativamente in Tabella VI.1, si può notare ancora una volta come il catalizzatore più efficace sia di gran lunga quello a base di Pt, il quale è in grado di adsorbire 5·10<sup>-4</sup> moli di NO<sub>x</sub> per grammo di catalizzatore contro 2·10<sup>-4</sup> del Rh e le 3·10<sup>-4</sup> del bimetallico (stesso discorso vale per il tempi di sfondamento di NO, che sono, rispettivamente, di 250, 72 e 141 secondi).

	Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Sfondamento NO [s]</b>	250	72	141
<b>Sfondamento NO<sub>2</sub> [s]</b>	300	112	161
<b>NO stazionario [ppm]</b>	670	720	760
<b>NO<sub>2</sub> stazionario [ppm]</b>	330	280	240
<b>NO<sub>x</sub> adsorbiti [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	5.00·10 <sup>-4</sup>	2.07·10 <sup>-4</sup>	2.93·10 <sup>-4</sup>

*Tabella VI.1: Confronto tra i tempi di sfondamento di NO e NO<sub>2</sub>, concentrazioni raggiunte a stazionario di NO e NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> adsorbiti durante l'adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)*

La temperatura del reattore è poi portata a 50°C in ambiente inerte e, una volta che i segnali si sono stabilizzati, si inizia la rampa di temperatura fino a 500°C. Durante tale scalata, le specie desorbite dalla superficie catalitica mostrano i seguenti profili di concentrazione in funzione della temperatura (arrivati a 500°C la temperatura è mantenuta costante):

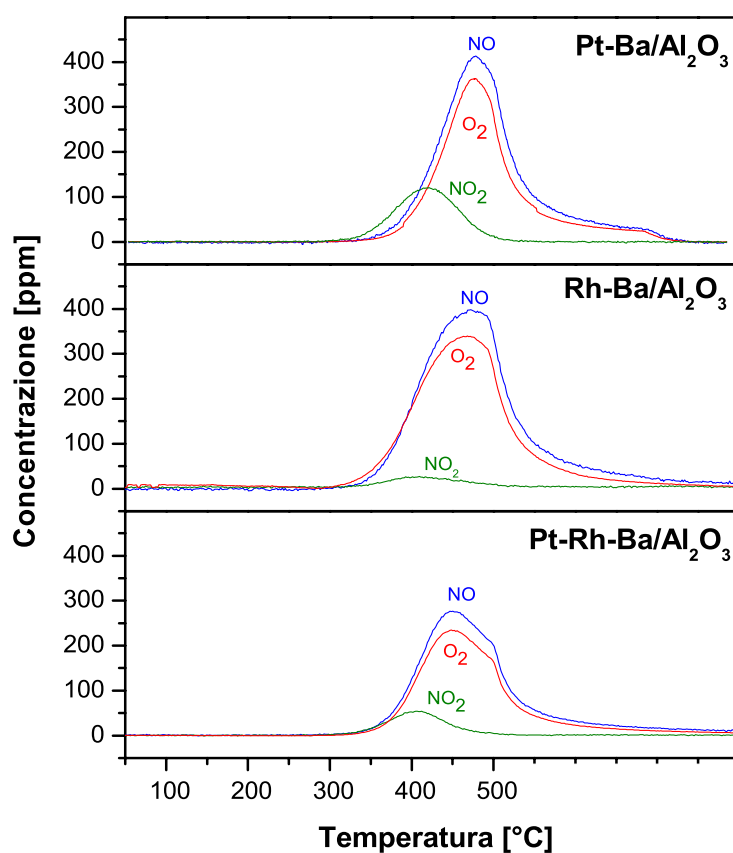


Figura VI.2: Confronto tra TPD dei nitrati in He da 50°C a 500°C, 10°C/min, Q=100Ncc/min sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Si osserva come non vi sia alcuna evoluzione di prodotti fino a circa 300°C, temperatura alla quale si assiste al desorbimento di NO, NO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

Sul catalizzatore a base di Pt, si osserva la produzione, a partire da 315°C, di NO<sub>2</sub>, seguita (345°C) dallo sviluppo di NO e O<sub>2</sub> che mostrano un picco alla temperatura di 478°C (NO presenta un massimo di 413 ppm). Il rilascio di NO

e  $O_2$  è da attribuire alla reazione 6.1; mentre la reazione 6.2 è responsabile della produzione di  $NO_2$ , il quale presenta un massimo di 120 ppm a  $420^\circ C$ .



	Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>NO desorbito [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	$5.90 \cdot 10^{-5}$	$7.21 \cdot 10^{-5}$	$4.62 \cdot 10^{-5}$
<b>NO<sub>2</sub> desorbito [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	$1.42 \cdot 10^{-5}$	$4.11 \cdot 10^{-6}$	$6.04 \cdot 10^{-6}$
<b>O<sub>2</sub> desorbito [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	$4.73 \cdot 10^{-5}$	$5.96 \cdot 10^{-5}$	$3.72 \cdot 10^{-5}$
<b>Evoluzione NO [°C]</b>	345	335	340
<b>Evoluzione NO<sub>2</sub> [°C]</b>	315	350	340
<b>Rapporto N/O [-]</b>	0.402	0.382	0.394

Tabella VI.2: Confronto tra le quantità di NO, NO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> desorbite, le temperature di evoluzione di NO e NO<sub>2</sub> ed il rapporto N/O durante le prove TPD effettuate in seguito ad adsorbimento a  $350^\circ C$ ,  $50-500^\circ C$ ,  $10^\circ C/min$  sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Dai dati sperimentali presentati in Tabella VI.2, si ottiene un rapporto N/O (definito secondo l'equazione 6.3) di 0.402, ovvero in ottimo accordo con quanto previsto dalla stechiometria delle reazioni di decomposizione dei nitrati appena riportate, dalle quali si calcola un rapporto N/O teorico di 0.4.

$$\frac{N}{O} = \frac{NO+NO_2}{NO+2NO_2+2O_2} \quad (6.3)$$

Come si può notare osservando la Figura VI.2, inoltre, l'evoluzione di NO<sub>2</sub> non è accompagnata da un rilascio di O<sub>2</sub> in fase gas (come invece ci si aspetterebbe dalla stechiometria della reazione 6.2); ciò è dovuto al fatto che quest'ultimo, prodotto in quantità ridotte, può andare ad ossidare i siti Pt a dare specie PtO<sub>x</sub>, che sono successivamente decomposte a temperature più elevate [16].

Sul catalizzatore a base di Rh, invece, si registra inizialmente l'evoluzione di NO, accompagnata dal rilascio di O<sub>2</sub>, alla temperatura di 335°C (con un massimo di 400 ppm a 470°C) e, successivamente, la formazione di una piccola quantità di NO<sub>2</sub> a 350°C, che presenta un massimo di 26 ppm a 390°C. Quantità così modeste di NO<sub>2</sub> possono indicare che sul Rh la reazione 6.2 è molto meno favorita che sul Pt, oppure che su tale sistema catalitico la reazione di decomposizione di NO<sub>2</sub> (reazione 6.4) sia più favorita.



Anche per il sistema catalitico Rh-Ba, per il quale si calcola un rapporto N/O di 0.382, si ottengono dei dati sperimentali in ottimo accordo con quelli teorici.

Infine, per quanto riguarda il catalizzatore bimetallico, esso fa registrare l'evoluzione di NO e NO<sub>2</sub> alla stessa temperatura (340°C); il primo raggiunge un massimo di 276 ppm a 450°C, il secondo 53 ppm a 400°C. Così come è emerso per i due catalizzatori precedentemente studiati, anche sul Pt-Rh si ottengono dei dati sperimentali in ottimo accordo con quelli teorici (rapporto N/O pari a 0.394).

La natura del metallo nobile disperso sul catalizzatore non va a influenzare la temperatura di soglia della reazione di decomposizione dei nitrati; infatti, la formazione di NO e O<sub>2</sub> avviene, rispettivamente, a 345, 335 e 340°C per il catalizzatore a base di Pt, Rh e Pt-Rh.



Dai dati quantitativi riportati in Tabella VI.2, si vede come il catalizzatore a base di Rh, pur avendo immagazzinato meno della metà degli NO<sub>x</sub> rispetto al Pt, mostra, durante la programmata di temperatura, una produzione di NO<sub>x</sub> (ottenuti sommando NO e NO<sub>2</sub>) maggiore ( $7.62 \cdot 10^{-5}$  mol/g<sub>ctz</sub> contro  $7.32 \cdot 10^{-5}$  mol/g<sub>ctz</sub>). Ciò è dovuto al fatto che sul Rh non si è in grado di rigenerare la superficie del catalizzatore a 350°C e, perciò, potrebbero essere rimasti dei nitrati adsorbiti dalle precedenti fasi di condizionamento, i quali vengono finalmente rimossi durante la prova di TPD ad alta temperatura.

## VI.2 Stabilità Termica di Specie Adsorbite a 150°C

Come premesso nel Capitolo III, è noto che, sul sistema catalitico Pt-Ba, le specie adsorbite a 150°C vanno a formare nitriti. Per analogia, si ritiene che questa sia la specie dominante anche per gli altri catalizzatori.

Per valutare la stabilità delle specie adsorbite sotto forma di nitriti, pertanto, si conduce la fase di adsorbimento a una temperatura costante di 150°C. Confrontando i tre diversi sistemi catalitici, si ottengono i seguenti risultati, descritti in Figura VI.3.

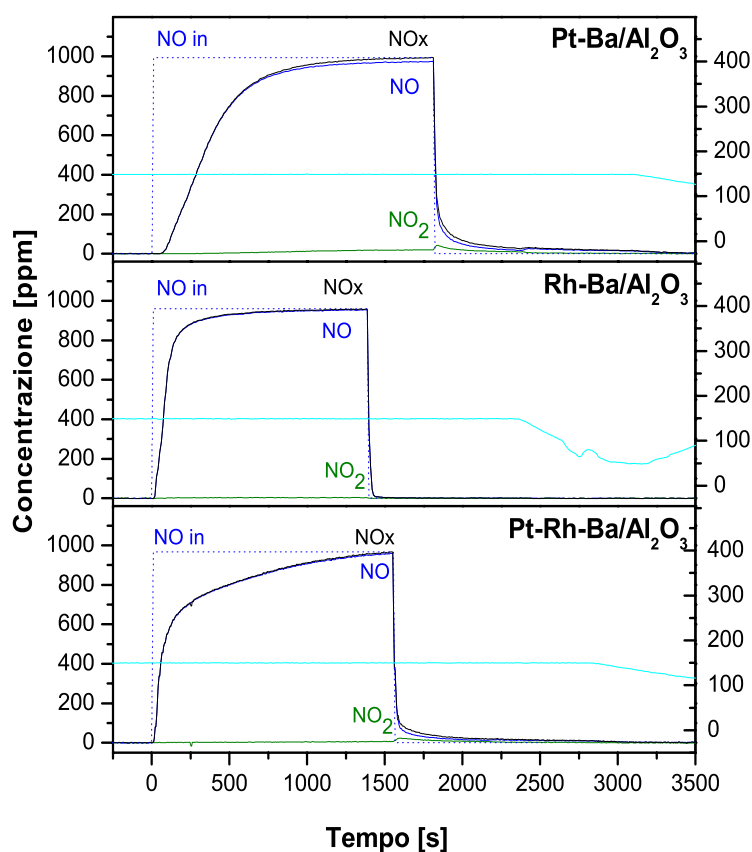


Figura VI.3: Confronto tra Adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 150°C, Q=100<sup>Ncc</sup>/min sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Al diminuire della temperatura alla quale si realizza la fase di adsorbimento, la capacità del catalizzatore di immagazzinare gli NO<sub>x</sub> alimentati si riduce, come già visto mediante le prove Lean-Rich Cycling (Capitolo V), così come la sua capacità nell'attivare la reazione di ossidazione di NO a NO<sub>2</sub> (a stazionario si osserva una concentrazione di NO<sub>2</sub> di 20 ppm sul Pt, 5 ppm sul Rh e 10 ppm sul bimetallico contro i 330, 280 e 240 ppm fatti registrare nel corso degli adsorbimenti a 350°C).

Al termine della fase di adsorbimento, inoltre, si osserva uno scodamento ridotto su tutti e tre i catalizzatori se confrontato con i dati registrati a 350°C; in particolar modo per il sistema catalitico Rh-Ba si ha uno scodamento pressoché nullo a causa della ridotta quantità di NO<sub>x</sub> adsorbiti sulla superficie (Tabella VI.3).

	Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Sfondamento NO [s]</b>	48	5	10
<b>Sfondamento NO<sub>2</sub> [s]</b>	340	20	66
<b>NO stazionario [ppm]</b>	980	995	990
<b>NO<sub>2</sub> stazionario [ppm]</b>	20	5	10
<b>NO<sub>x</sub> adsorbiti [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	4.14·10 <sup>-4</sup>	1.97·10 <sup>-4</sup>	2.91·10 <sup>-4</sup>

*Tabella VI.3: Confronto tra i tempi di sfondamento di NO e NO<sub>2</sub>, concentrazioni raggiunte a stazionario di NO e NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> adsorbiti durante l'adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 150°C sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)*

La temperatura del reattore è poi portata a 50°C in ambiente inerte e, una volta che i segnali si sono stabilizzati, si inizia la rampa di temperatura fino a 500°C. Durante tale scalata (Figura VI.4), le specie desorbite dalla superficie catalitica mostrano i seguenti profili di concentrazione in funzione della temperatura (arrivati a 500°C la temperatura è mantenuta costante):

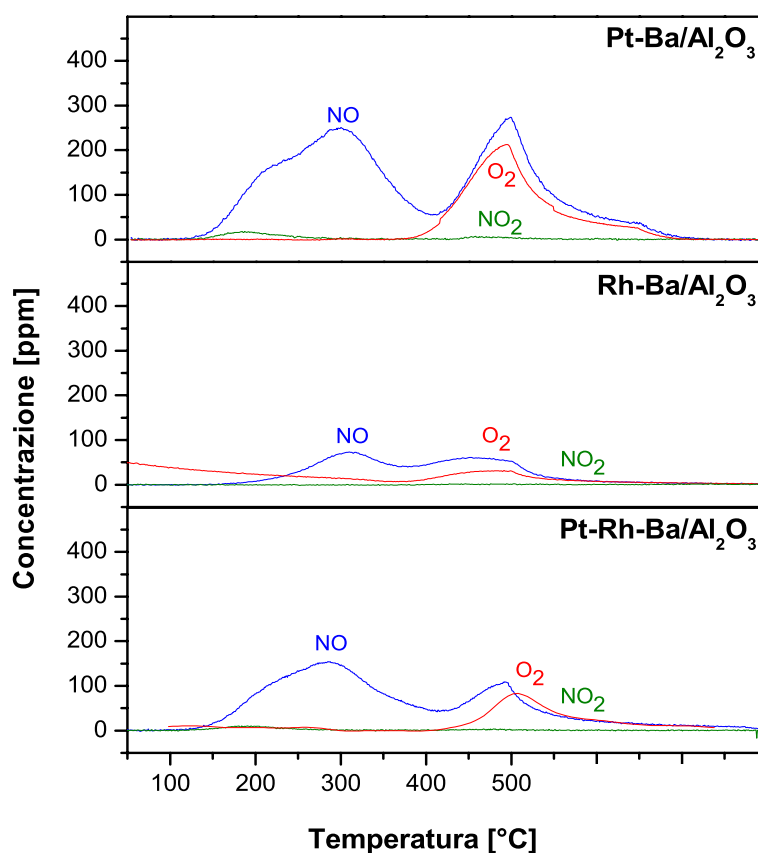
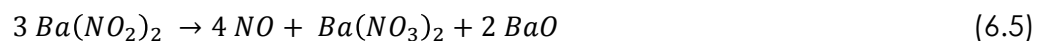


Figura VI.4: Confronto tra TPD dei nitriti in He da 50°C a 500°C, 10°C/min,  $Q=100\text{Ncc}/\text{min}$  sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Rh-Ba/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Pt-Rh-Ba/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (60 mg)

Per tutti i catalizzatori testati, durante la programmata di temperatura, si assiste alla formazione di un doppio picco da parte dell'NO desorbito. Un possibile meccanismo in grado di spiegare tale fenomeno prevede che il picco di bassa temperatura, senza sviluppo di O<sub>2</sub>, derivi dalla reazione di disproporzione dei nitriti a formare nitrati più stabili (reazione 6.5); mentre il secondo, a temperature maggiori e accompagnato dall'evoluzione di O<sub>2</sub>, sia imputabile alla decomposizione termica dei nitrati appena formati (reazione 6.1).



La reazione complessiva della decomposizione termica delle specie nitrito sarà, pertanto:



Per la quale si calcola un rapporto N/O teorico (definito in base all'equazione 6.3) di 0.667.

Analizzando i dati quantitativi riportati in Tabella VI.4, si ottiene per il catalizzatore a base di Pt una temperatura di soglia per il primo rilascio di NO gassoso di 135°C, con un massimo di 250 ppm raggiunto a 300°C; mentre il secondo picco di NO raggiunge un massimo di 275 ppm in corrispondenza della temperatura massima (500°C). Il picco di bassa temperatura è accompagnato dalla formazione di una quantità minore di NO<sub>2</sub>, che raggiunge un massimo di 18 ppm a 185°C.

I nitriti adsorbiti sul catalizzatore a base di Rh sono più stabili di quelli adsorbiti sul Pt, come dimostra la più elevata soglia di temperatura per il desorbimento di NO (150°C vs i 135°C su Rh e Pt, rispettivamente). Durante la programmata di temperatura NO mostra ancora due picchi, il primo a 310°C (73 ppm) e il secondo, accompagnato dal rilascio di O<sub>2</sub>, a 450°C (61 ppm); mentre non si registrano quantità apprezzabili di NO<sub>2</sub> all'uscita del reattore.

Per quanto riguarda il catalizzatore a base di Pt-Rh, si osserva una temperatura di soglia per il rilascio di NO di 140°C, dunque molto vicina a quella misurata per il Pt. Il profilo di concentrazione di NO presenta un primo massimo a 288°C (155 ppm) ed un secondo massimo a 492°C (109 ppm). Analogamente al catalizzatore a base di Pt, si ha il rilascio di una piccola quantità di NO<sub>2</sub> (10 ppm a 185°C) in corrispondenza del picco di NO di bassa temperatura.

	Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>NO desorbito [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	8.51·10 <sup>-5</sup>	2.08·10 <sup>-5</sup>	4.67·10 <sup>-5</sup>
<b>NO<sub>2</sub> desorbito [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	2.80·10 <sup>-5</sup>	0	1.19·10 <sup>-6</sup>
<b>O<sub>2</sub> desorbito [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	2.84·10 <sup>-5</sup>	5.52·10 <sup>-6</sup>	1.15·10 <sup>-5</sup>
<b>Evoluzione NO [°C]</b>	135 <sup>(1)</sup>	150 <sup>(1)</sup>	140 <sup>(1)</sup>
<b>Evoluzione NO<sub>2</sub> [°C]</b>	140	-	117
<b>Evoluzione O<sub>2</sub> [°C]</b>	370	370	400
<b>Rapporto N/O [-]</b>	0.596	0.653	0.665

Tabella VI.4: Confronto tra le quantità di NO, NO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> desorbite, le temperature di evoluzione di NO e NO<sub>2</sub> ed il rapporto N/O durante le prove TPD effettuate in seguito ad adsorbimento a 150°C, 50-500°C, 10°C/min sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Per i catalizzatori studiati si ottiene un rapporto N/O sperimentale rispettivamente di 0.596, 0.653 e 0.665, ovvero in ottimo accordo con quanto previsto dalla stechiometria delle reazioni di decomposizione dei nitriti (reazioni 6.5 e 6.1), da cui si calcola un rapporto N/O teorico pari a 0.667.

Infine, analizzando le temperature di soglia per il desorbimento degli NO<sub>x</sub> dalla superficie catalitica, è possibile concludere che le specie nitrato sono più stabili delle specie nitrito (circa 340°C per i nitrati e circa 140°C per i nitriti).

### VI.3 Stabilità Termica di Specie Adsorbite a 250°C

Poiché da studi effettuati in precedenza [18], si è visto che per temperature superiori a 150°C sono presenti specie adsorbite sia sotto forma di nitriti che di nitrati, è stato effettuata una prova di desorbimento termico in seguito ad un adsorbimento a 250°C, così da studiare una condizione intermedia fra le due analizzate in precedenza. In Figura VI.5, sono rappresentate le fasi di adsorbimento eseguite sui tre diversi sistemi catalitici.

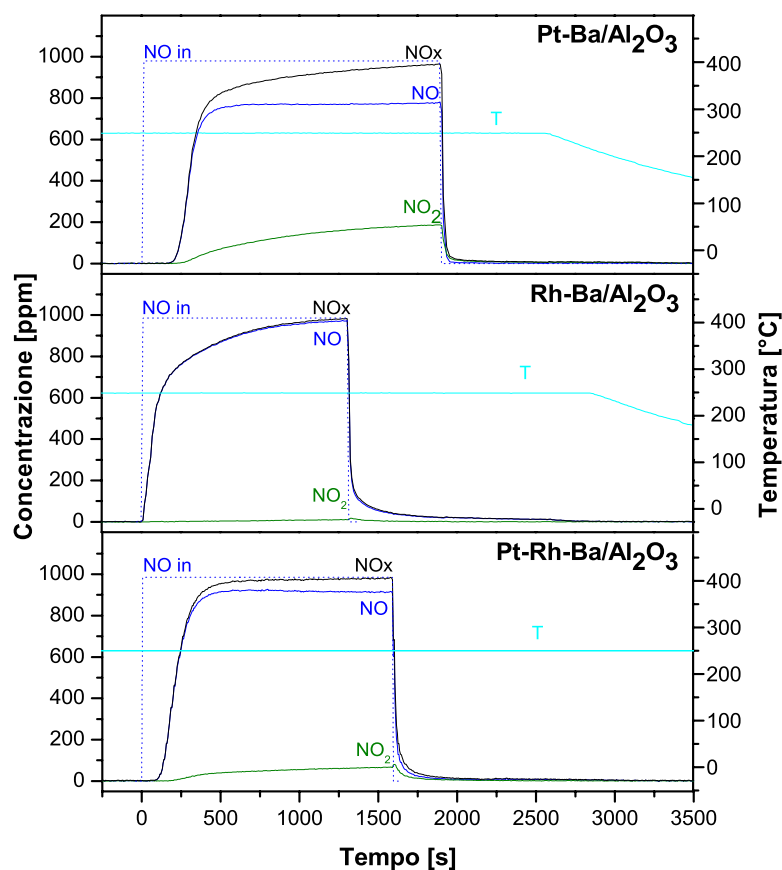


Figura VI.5: Confronto tra Adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 250°C, Q=100N<sup>cc</sup>/min sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Conducendo la fase di adsorbimento alla temperatura di 250°C, si nota come il Rh non sia ancora in grado di catalizzare la reazione di ossidazione di

NO a dare NO<sub>2</sub>, mentre tale reazione risulta già attiva sul catalizzatore a base di Pt e, in misura leggermente minore, sul Pt-Rh (Tabella VI.5). Inoltre, come già visto durante gli adsorbimenti effettuati a 150 e 350°C, il sistema catalitico Rh-Ba è in grado di immagazzinare una minore quantità di NO<sub>x</sub> ed è caratterizzato da un maggiore scodamento rispetto agli altri due (4.18·10<sup>-5</sup>, 7.42·10<sup>-5</sup> e 4.89·10<sup>-5</sup> mol/g<sub>ctz</sub> per il Pt, Rh e Pt-Rh, rispettivamente) al termine del pulso di NO e O<sub>2</sub>.

	Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Sfondamento NO [s]</b>	165	0	90
<b>Sfondamento NO<sub>2</sub> [s]</b>	224	60	180
<b>NO stazionario [ppm]</b>	810	990	930
<b>NO<sub>2</sub> stazionario [ppm]</b>	190	10	70
<b>NO<sub>x</sub> adsorbiti [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	4.95·10 <sup>-4</sup>	1.83·10 <sup>-4</sup>	2.72·10 <sup>-4</sup>

*Tabella VI.5: Confronto tra i tempi di sfondamento di NO e NO<sub>2</sub>, concentrazioni raggiunte a stazionario di NO e NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> adsorbiti durante l'adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 250°C sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)*

La temperatura del reattore è poi portata a 50°C in ambiente inerte e, una volta che i segnali si sono stabilizzati, si inizia la rampa di temperatura fino a 500°C. Durante tale scalata (Figura VI.6), le specie desorbite dalla superficie catalitica mostrano i seguenti profili di concentrazione in funzione della temperatura (arrivati a 500°C la temperatura è mantenuta costante).



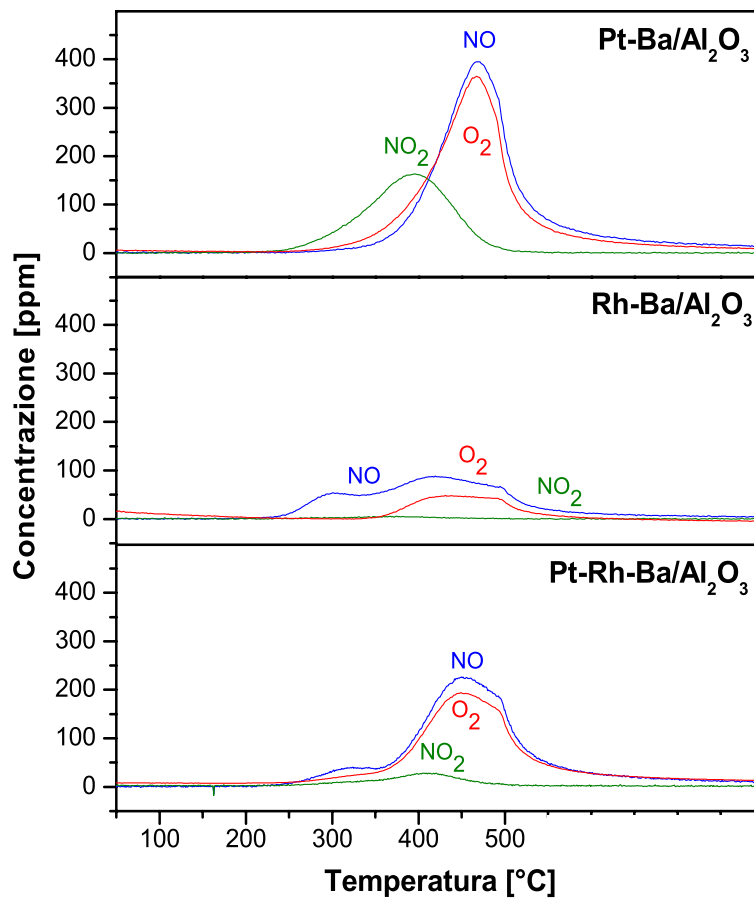


Figura VI.6: Confronto tra TPD dei nitriti/nitrati in He da 50°C a 500°C, 10°C/min, Q=100N<sup>cc</sup>/min sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

A seconda del metallo nobile che caratterizza il sistema catalitico, si ottengono comportamenti assai diversi durante la prova di desorbimento termico.

Nel caso del Pt, si può notare come gli NO<sub>x</sub> alimentati si adsorbano prevalentemente sotto forma di nitrati; infatti, durante la programmata di temperatura, si assiste ad un unico picco di NO desorbito, con massimo di 395 ppm a 470°C, accompagnato dal rilascio di O<sub>2</sub>, proprio come nel caso dell'adsorbimento condotto a 350°C. Inoltre, si osserva anche un picco accentuato di NO<sub>2</sub>, il quale raggiunge un massimo di 163 ppm alla temperatura di 400°C. Le soglie di temperatura sono 240°C per il

desorbimento di  $\text{NO}_2$  e  $280^\circ\text{C}$  per la formazione di  $\text{NO}$ , ovvero circa la temperatura alla quale è stato condotto l'adsorbimento. Il fatto che gli  $\text{NO}_x$  siano adsorbiti sulla superficie catalitica sotto forma di nitrati è confermato dal rapporto N/O (calcolato tramite l'equazione 6.3) pari a 0.389, ovvero molto prossimo allo 0.40 che compete al desorbimento di specie nitrato (Tabella VI.6).

Sul catalizzatore a base di Rh, invece, durante la programmata di temperatura successiva alla fase di adsorbimento, il profilo di concentrazione di  $\text{NO}$  mostra due picchi distinti, il primo di 54 ppm a  $300^\circ\text{C}$  ed il secondo, accompagnato dal rilascio di  $\text{O}_2$ , di 88 ppm a  $420^\circ\text{C}$ , proprio come si era registrato nel caso dell'adsorbimento condotto a  $150^\circ\text{C}$ . Pertanto, si può affermare che a tale temperatura gli  $\text{NO}_x$  si vadano ad adsorbire principalmente sotto forma di nitriti, ipotesi confermata anche dal rapporto N/O sperimentale di 0.593 (dalla stechiometria delle reazioni di decomposizione delle specie nitrito si ricava un rapporto teorico di 0.667).

Il comportamento fatto registrare dal catalizzatore bimetallico è, ancora una volta, intermedio tra quello a base di Pt e di Rh. Durante la programmata di temperatura, infatti, si assiste alla formazione di due picchi di  $\text{NO}$ , il primo dei quali (40 ppm a  $325^\circ\text{C}$ ) è, tuttavia, decisamente meno accentuato del secondo (226 ppm a  $450^\circ\text{C}$ ). Si osserva, inoltre, la formazione di  $\text{NO}_2$  con andamento a massimo (26 ppm a  $410^\circ\text{C}$ ). Per la TPD condotta sul sistema catalitico Pt-Rh-Ba si è calcolato un rapporto N/O pari a 0.408, ad indicare come la grande maggioranza degli  $\text{NO}_x$  alimentati si siano adsorbiti sotto forma di nitrati.

	Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>NO desorbito [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	5.65·10 <sup>-5</sup>	2.40·10 <sup>-5</sup>	4.31·10 <sup>-5</sup>
<b>NO<sub>2</sub> desorbito [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	2.49·10 <sup>-5</sup>	9.45·10 <sup>-7</sup>	3.54·10 <sup>-6</sup>
<b>O<sub>2</sub> desorbito [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	5.16·10 <sup>-5</sup>	8.08·10 <sup>-6</sup>	3.20·10 <sup>-5</sup>
<b>Evoluzione NO [°C]</b>	280	230	240
<b>Evoluzione NO<sub>2</sub> [°C]</b>	240	-	300
<b>Evoluzione O<sub>2</sub> [°C]</b>	245	350	250
<b>Rapporto N/O [-]</b>	0.389	0.593	0.408

*Tabella VI.6: Confronto tra le quantità di NO, NO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> desorbite, le temperature di evoluzione di NO e NO<sub>2</sub> ed il rapporto N/O durante le prove TPD effettuate in seguito ad adsorbimento a 250°C, 50-500°C, 10°C/min sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)*

Anche alla temperatura di 250°C si osserva come la natura del metallo nobile non incida in maniera rilevante sulla temperatura di soglia per il desorbimento delle specie azotate, che rimane sempre prossima alla temperatura di adsorbimento.

# Capitolo VII

*Reattività delle  
Specie Adsorbite  
in Presenza  
di un Riducente*

In questo capitolo vengono riportate e descritte le prove di riduzione in programmata di temperatura (TPRS) condotte al fine di studiare la reattività delle specie adsorbite sulla superficie catalitica nei confronti di un riducente, per esempio  $H_2$  e  $NH_3$ .

La reattività del sistema in presenza di  $H_2$  è stata studiata sia nel caso di specie adsorbite sotto forma di nitrati che di nitriti, realizzando la fase di adsorbimento rispettivamente a  $350^\circ C$  e  $150^\circ C$ , alimentando un pulso a gradino di  $NO$  (1000 ppm) +  $O_2$  (3%) in ambiente inerte. Successivamente alla fase di adsorbimento, è stata effettuata una rampa di temperatura da  $40^\circ C$  a  $500^\circ C$  con una velocità di incremento di  $10^\circ C/min$  in presenza di  $H_2$  in concentrazione di 2000 ppm.

La reattività nei confronti di  $NH_3$ , invece, è stata studiata, sia nel caso di specie adsorbite sotto forma di nitrati che di nitriti, facendo uso di molecole marcate, ovvero realizzando la fase di adsorbimento alimentando un pulso di  $^{15}NO$  (930 ppm) +  $O_2$  (3%) in ambiente inerte. L'impiego di molecole marcate ( $^{15}NO$ ) consente di indagare in maniera più approfondita il meccanismo di riduzione delle specie adsorbite sul catalizzatore da parte della corrente riducente, determinando quale sia il ruolo di  $NH_3$  nella formazione di  $N_2$  durante il processo. Anche in questo caso, in seguito alla fase di adsorbimento, è stata effettuata una rampa in programmata di temperatura da  $50^\circ C$  a  $500^\circ C$  con passo di  $10^\circ C/min$ .

### VII.1 Reattività dei Nitrati

Di seguito sono presentati i profili di concentrazione (Figura VII.1) e le valutazioni quantitative (Tabella VII.1) relative alle TPSR in idrogeno realizzate in seguito all'adsorbimento di NO (1000 ppm) e O<sub>2</sub> (3%) alla temperatura costante di 350°C.

La fase di adsorbimento è analoga a quella riportata in Figura VI.1, cui si rimanda per la descrizione approfondita.

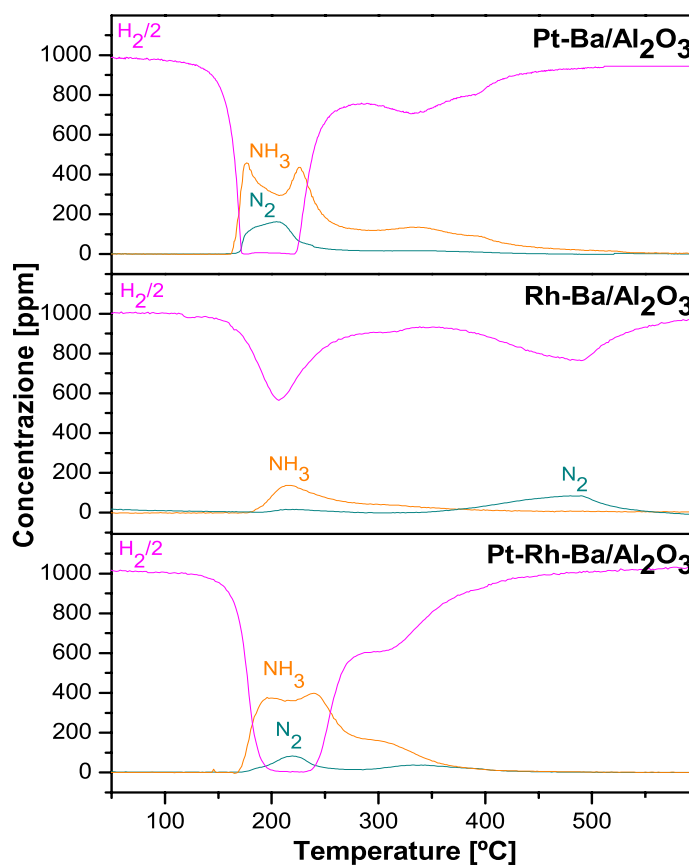


Figura VII.1: Confronto tra le prove H<sub>2</sub>-TPSR (2000 ppm) effettuate in rampa di temperatura 40-500°C, 10°C/min in seguito all'adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

	<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>Pt-Rh-Ba/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>NO<sub>x</sub> ads [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	4.98·10 <sup>-4</sup>	1.59·10 <sup>-4</sup>	8.22·10 <sup>-4</sup>
<b>N<sub>2</sub> out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	8.26·10 <sup>-5</sup>	6.60·10 <sup>-5</sup>	5.97·10 <sup>-5</sup>
<b>NH<sub>3</sub> out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	3.98·10 <sup>-4</sup>	9.86·10 <sup>-5</sup>	3.37·10 <sup>-4</sup>
<b>H<sub>2</sub> cons [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	1.96·10 <sup>-3</sup>	9.84·10 <sup>-4</sup>	1.49·10 <sup>-3</sup>
<b><math>\sigma</math> N<sub>2</sub></b>	0.29	0.57	0.26
<b><math>\sigma</math> NH<sub>3</sub></b>	0.71	0.43	0.74

*Tabella VII.1: Confronto tra gli NO<sub>x</sub> adsorbiti, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> prodotti, H<sub>2</sub> consumato, selettività a N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> durante le prove H<sub>2</sub>-TPSR (2000 ppm) effettuate in seguito all'adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) @ 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)*

Durante la programmata di temperatura, descritta in Figura VII.1, sul catalizzatore a base di Pt si osserva un primo lento consumo dell'H<sub>2</sub> alimentato già a partire da 100°C non accompagnato da alcuna evoluzione dei prodotti di reazione; mentre a partire da circa 150°C, la sua concentrazione diminuisce molto più velocemente fino ad arrivare ad un consumo completo tra 175°C e 225°C, per poi crescere fino ad un secondo leggero consumo tra 290°C e 335°C. A partire da 160°C, si osserva una rapida produzione di NH<sub>3</sub> che cresce fin quando l'H<sub>2</sub> non è completamente consumato (175°C); a questo punto, si assiste alla formazione di N<sub>2</sub> con conseguente consumo dell'ammoniaca precedentemente prodotta fino a 225°C, temperatura alla quale la concentrazione di H<sub>2</sub> torna a salire. Oltre questa temperatura, la concentrazione di N<sub>2</sub> decresce fino a zero, mentre quella di NH<sub>3</sub> forma un secondo picco (225°C). Infine, a circa 330°C, in corrispondenza del secondo consumo di H<sub>2</sub>, si registra un'ulteriore leggera produzione di NH<sub>3</sub>.

Anche nel caso del catalizzatore a base di Rh, si osserva un consumo di H<sub>2</sub>, a partire da 140°C, inizialmente non accompagnato da alcun prodotto di reazione. La concentrazione di H<sub>2</sub> presenta un minimo alla temperatura di 210°C (1130 ppm), in corrispondenza del quale si osserva un picco di NH<sub>3</sub> (137

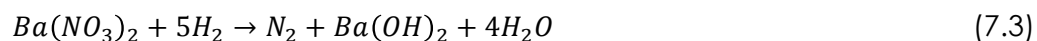
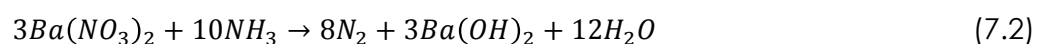
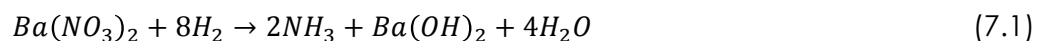
ppm), la quale, esauritesi le specie azotate da ridurre adsorbite sul catalizzatore, torna a decrescere; mentre la concentrazione di  $H_2$  riprende a salire fino quasi al suo valore di alimentazione. Alla temperatura di  $490^\circ C$ , infine, si osserva un secondo consumo di  $H_2$  accompagnato, stavolta, dalla produzione di  $N_2$  che mostra un massimo di 85 ppm.

Per quanto riguarda il catalizzatore bimetallico, esso sembra comportarsi in maniera più simile a quello a base di Pt, mostrando un consumo di  $H_2$  già a partire da  $120^\circ C$  (non accompagnato dall'evoluzione di prodotti di reazione) per poi arrivare ad un suo consumo completo tra  $200$  e  $230^\circ C$ . Oltre questa temperatura, la sua concentrazione torna a salire, raggiunge un *plateau* tra  $285$  e  $305^\circ C$  di 1200 ppm, per poi riportarsi, finalmente, alla sua concentrazione di alimentazione (2000 ppm). A partire da  $170^\circ C$ , si osserva la produzione di  $NH_3$  che raggiunge un primo massimo (375 ppm) in corrispondenza del consumo completo di  $H_2$ , per poi decrescere leggermente nel momento in cui si registra l'evoluzione di  $N_2$ . A partire da  $225^\circ C$ , la concentrazione di  $N_2$  decresce fino a zero, mentre quella dell' $NH_3$  torna a salire formando un secondo picco di 400 ppm ( $240^\circ C$ ). Come visto già sul catalizzatore a base di Rh, ma a temperature inferiori (circa  $300^\circ C$  contro  $490^\circ C$ ), si assiste ad un secondo picco di  $N_2$  (40 ppm) e ad un consumo completo dell'ammoniaca residua.

Dalle prove effettuate (Figura VII.1), si vede come, per il catalizzatore a base di Pt, si ottengono risultati in accordo con gli esperimenti precedenti [19]; ovvero, risulta evidente il meccanismo a due step che caratterizza la riduzione da parte di  $H_2$  delle specie adsorbite sotto forma di nitrato sulla superficie catalitica. Il primo stadio, ovvero la reazione dei nitrati con  $H_2$



alimentato a formare  $\text{NH}_3$  (reazione 7.1), è attivo già a temperature relativamente basse; mentre il secondo stadio, ovvero la reazione tra  $\text{NH}_3$  prodotta e i rimanenti nitrati (reazione 7.2), avviene a temperature più elevate.



Alla luce delle prove condotte, tale meccanismo, proposto per il sistema catalitico Pt-Ba, è ritenuto valido anche al variare della natura del metallo nobile presente sulla superficie catalitica, ovvero per i catalizzatori Rh-Ba e Pt-Rh-Ba.

Il fatto che la riduzione dei nitrati adsorbiti dia luogo ad un fronte di  $\text{H}_2$  lungo la coordinata assiale del reattore (come già discusso nel Capitolo IV) è ben visibile dai dati ottenuti attraverso le prove TPSR appena condotte, dove si nota come l'ammoniaca prodotta vada a reagire con i nitrati adsorbiti a dare  $\text{N}_2$  solamente quando la concentrazione di  $\text{H}_2$  è nulla o trascurabile. In presenza di grandi quantità di idrogeno, infatti, la riduzione dei nitrati adsorbiti procede prevalentemente attraverso la reazione con lo stesso  $\text{H}_2$  (reazione 7.1) a formare  $\text{NH}_3$ . Solamente quando la concentrazione di  $\text{H}_2$  si riduce notevolmente, la riduzione dei nitrati può avvenire tramite l'ammoniaca (reazione 7.2).

Sui catalizzatori contenenti Rh, si osserva, a temperature piuttosto elevate (490°C per il Rh e 300 per il Pt-Rh), una seconda riduzione di specie adsorbite che, probabilmente, coinvolgerebbe quei nitrati che si trovano a distanza maggiore dai siti del metallo nobile e, dunque, non riducibili a bassa temperatura. Se ne deduce, pertanto, che sul catalizzatore a base di Pt lo spillover dell'idrogeno dai siti del metallo nobile verso i siti Ba<sup>2+</sup> è più efficace, e che il catalizzatore a base di Rh non è in grado di rigenerare completamente la superficie catalitica se non a temperature prossime ai 500°C, come già discusso nel Capitolo V.

Tornando ai catalizzatori a base di Rh e Pt-Rh, si vede come la riduzione che avviene alle alte temperature, a differenza di quanto accade alla basse temperature, presenta N<sub>2</sub> piuttosto che NH<sub>3</sub> come prodotto di reazione. Le reazioni sono formalmente identiche a quelle che avvengono a basse temperature; tuttavia, come precedentemente discusso nel Capitolo IV e Capitolo V, il Rh è attivo nella decomposizione dell'NH<sub>3</sub> (reazione 7.4) e, pertanto, si registrerà N<sub>2</sub> come unico prodotto di reazione. Sul Rh, infatti, si registra una selettività ad azoto superiore rispetto agli altri due catalizzatori, come si vede dai dati riportati in Tabella VII.1.



Dalla Figura VII.1, si nota come, all'inizio della programmata di temperatura, il consumo di H<sub>2</sub> non sia accompagnato da alcuna evoluzione di prodotti di reazione. Ciò può essere imputabile al fatto che il riducente alimentato va, prima, ad accumularsi sui siti Pt e/o Rh. Pertanto, si può dedurre che la

reazione di riduzione dei nitrati adsorbiti avvenga previa riduzione del metallo nobile. Siccome, poi, l'evoluzione dei prodotti di reazione avviene a temperature inferiori a quelle di adsorbimento (circa 100°C contro 350°C), si ha la conferma che le specie azotate accumulate sul catalizzatore vengono ridotte tramite un processo catalizzato dal metallo nobile, e non per reazione dovuta al desorbimento termico (durante le TPD, infatti, il rilascio in fase gas delle specie adsorbite aveva luogo a temperature prossime a quella di adsorbimento).

## VII.2 Reattività dei Nitriti

Di seguito sono presentati i profili di concentrazione (Figura VII.2) e le valutazioni quantitative (Tabella VII.2) relative alle TPSR in idrogeno realizzate in seguito all'adsorbimento di NO (1000 ppm) e O<sub>2</sub> (3%) alla temperatura costante di 150°C.

La fase di adsorbimento è analoga a quella riportata in Figura VI.3, cui si rimanda per la descrizione approfondita.

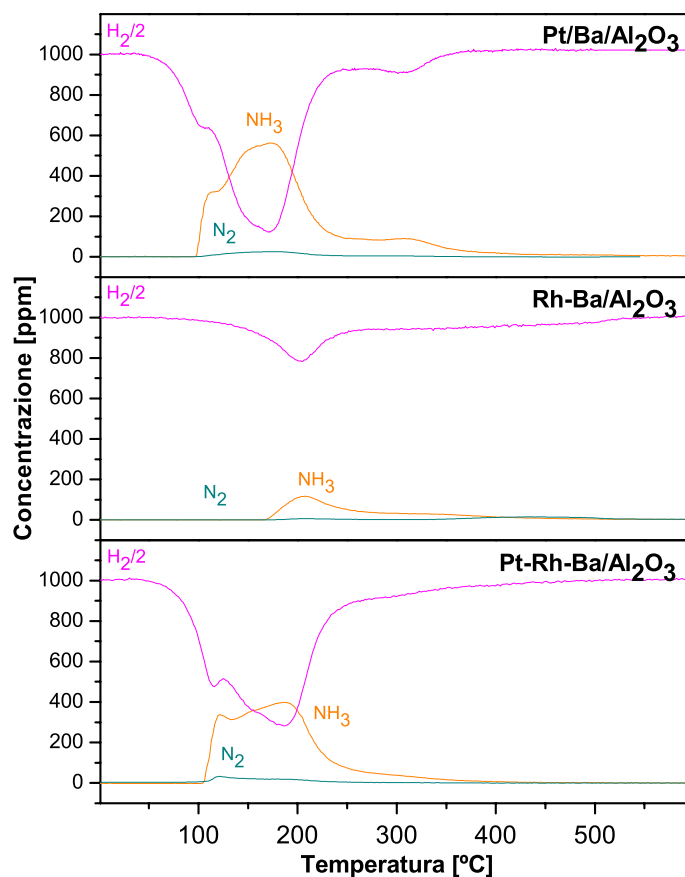


Figura VII.2: Confronto tra le prove H<sub>2</sub>-TPSR (2000 ppm) effettuate in rampa di temperatura 40-500°C, 10°C/min in seguito all'adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 150°C sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

	Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>NO<sub>x</sub> ads [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	4.10·10 <sup>-4</sup>	6.21·10 <sup>-5</sup>	3.49·10 <sup>-4</sup>
<b>N<sub>2</sub> out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	2.17·10 <sup>-5</sup>	7.03·10 <sup>-7</sup>	1.93·10 <sup>-5</sup>
<b>NH<sub>3</sub> out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	4.78·10 <sup>-4</sup>	8.42·10 <sup>-5</sup>	3.38·10 <sup>-4</sup>
<b>H<sub>2</sub> cons [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	1.48·10 <sup>-3</sup>	3.97·10 <sup>-4</sup>	1.33·10 <sup>-3</sup>
<b><math>\sigma</math> N<sub>2</sub></b>	0.08	0.02	0.10
<b><math>\sigma</math> NH<sub>3</sub></b>	0.92	0.98	0.90

Tabella VII.2: Confronto tra gli NO<sub>x</sub> adsorbiti, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> prodotti, H<sub>2</sub> consumato, selettività a N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> durante le prove H<sub>2</sub>-TPSR (2000 ppm) effettuate in seguito all'adsorbimento di NO (1000 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) @ 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

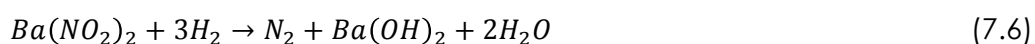
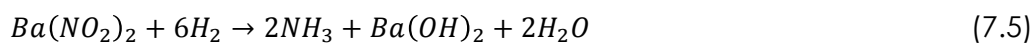
Durante la programmata di temperatura, descritta in Figura VII.2, sul catalizzatore a base di Pt, si osserva un consumo di H<sub>2</sub> già a 50°C; successivamente, la sua concentrazione raggiunge un minimo a 170°C (250 ppm) per poi tornare nuovamente al valore di alimentazione. In corrispondenza del picco di consumo di H<sub>2</sub> si registra nuovamente il punto di maggior concentrazione di NH<sub>3</sub> (560 ppm), accompagnata da una quantità ben più modesta di N<sub>2</sub> (26 ppm).

Invece, sul catalizzatore a base di Rh, il consumo di H<sub>2</sub> inizia ad una temperatura di circa 100°C e la sua concentrazione raggiunge un minimo a 205°C (1565 ppm) per poi risalire lentamente fino al valore di alimentazione. In corrispondenza del massimo consumo di H<sub>2</sub>, si registra il picco di concentrazione di NH<sub>3</sub> (117 ppm), la quale si forma a partire da 165°C senza la formazione di quantità apprezzabili di N<sub>2</sub>.

Infine, sul catalizzatore bimetallico, si registra un consumo di H<sub>2</sub> a partire da 50°C, come già accadeva sul Pt; la sua concentrazione poi decresce fino a formare due minimi, il primo (950 ppm) a 116°C ed il secondo (564 ppm) a 185°C. In corrispondenza dei due minimi di concentrazione di H<sub>2</sub> si osservano altrettanti punti di massima concentrazione di NH<sub>3</sub>, rispettivamente di 337 e

400 ppm, il primo dei quali è accompagnato dalla formazione di 33 ppm di N<sub>2</sub>.

Per tutti e tre i catalizzatori studiati, è possibile osservare un picco di massima produzione di NH<sub>3</sub> in corrispondenza del punto di massimo consumo di H<sub>2</sub> alimentato, accompagnato, nel caso del Pt e del Pt-Rh, dalla contemporanea formazione di piccole quantità di N<sub>2</sub>, in linea con le reazioni di riduzione dei nitriti adsorbiti (reazioni 7.5 e 7.6).



Anche in questo caso, come già osservato nel caso della TPSR dei nitrati, la reazione tra nitriti adsorbiti e H<sub>2</sub> avviene previa riduzione del metallo nobile, poiché, inizialmente, si assiste ad un consumo del riducente alimentato senza alcuna formazione di prodotti di reazione. Inoltre, è possibile affermare che le specie nitrito accumulate sulla superficie catalitica sono ridotte tramite un processo catalizzato dal metallo nobile e non per reazione in fase gas dovuta al desorbimento termico (l'evoluzione dei prodotti di reazione avviene a temperature inferiori rispetto a quella di adsorbimento).

Infine, è possibile affermare che le specie adsorbite sotto forma di nitrati siano meno reattive di quelle adsorbite sotto forma di nitriti, dato che le reazioni di riduzione di quest'ultime iniziano a temperature inferiori di quanto visto nelle precedenti prove realizzate in seguito ad adsorbimento a 350°C.

### *VII.3 Effetto del Riducente sulla Reattività dei Nitrati*

Per consentire lo studio del secondo stadio della reazione di riduzione dei nitrati (reazione 7.2) e per esaminare l'effetto inibitore che  $H_2$  ha nei confronti di  $NH_3$  in tale reazione, la reattività dei nitrati è stata analizzata anche attraverso TPSR in  $NH_3$  (1000 ppm).

Di seguito sono presentati i profili di concentrazione (Figura VII.3) e le valutazioni quantitative (Tabella VII.3) relative alle TPSR in ammoniaca realizzate in seguito all'adsorbimento di  $^{15}NO$  (930 ppm) e  $O_2$  (3%) alla temperatura costante di  $350^\circ C$ .

Si fa notare che l'adsorbimento di  $^{15}NO$  e la riduzione con  $NH_3$  dà luogo a tutti gli isotopi possibili per  $N_2$ .

Si ricorda che la fase di adsorbimento, in cui varia solamente la specie isotopica di  $NO$  alimentato, è ancora analoga a quella riportata in Figura VI.3, cui si rimanda per la descrizione approfondita.

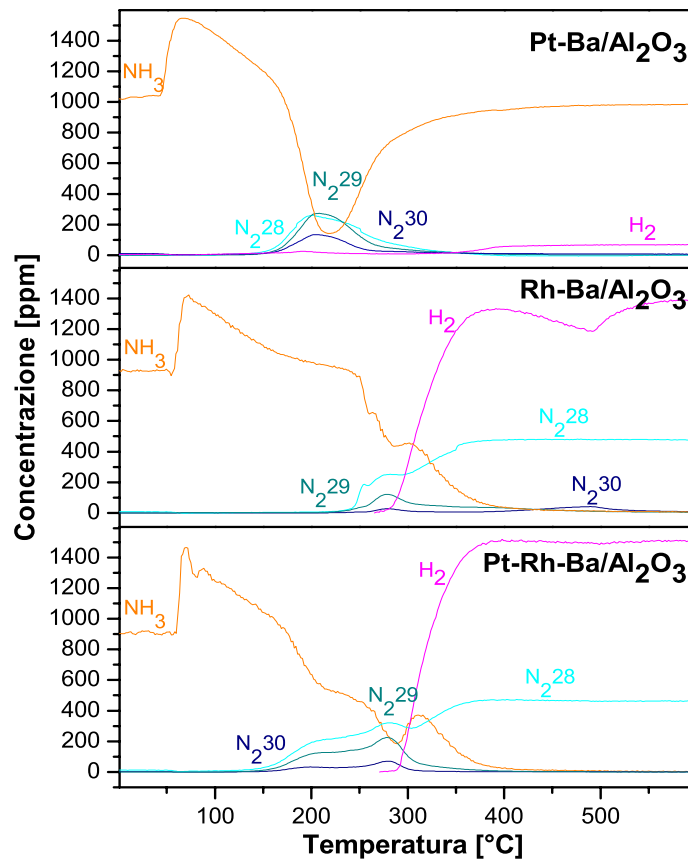


Figura VII.3: Confronto tra le prove  $\text{NH}_3$ -TPSR (1000 ppm) effettuate in rampa di temperatura 50-500°C, 10°C/min in seguito all'adsorbimento di  $^{15}\text{NO}$  (930 ppm) +  $\text{O}_2$  (3%) in He @ 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Rh-Ba/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (60 mg)

	Pt-Ba/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Rh-Ba/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{NO}_x$ ads [mol/g <sub>ctz</sub> ]	$4.99 \cdot 10^{-4}$	$3.26 \cdot 10^{-4}$	$4.79 \cdot 10^{-4}$
$^{14}\text{N}_2$ out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	$1.93 \cdot 10^{-4}$	$1.43 \cdot 10^{-3}$	$1.99 \cdot 10^{-3}$
$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	$1.70 \cdot 10^{-4}$	$9.28 \cdot 10^{-5}$	$1.68 \cdot 10^{-4}$
$^{15}\text{N}_2$ out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	$8.45 \cdot 10^{-5}$	$5.03 \cdot 10^{-5}$	$4.22 \cdot 10^{-5}$
$^{14}\text{N}_2$ out [%]	43.14	90.88	90.44
$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ out [%]	38.00	5.91	7.64
$^{15}\text{N}_2$ out [%]	18.86	3.21	1.92
$\text{H}_2$ out [mol/g <sub>ctz</sub> ]	$2.07 \cdot 10^{-4}$	$3.71 \cdot 10^{-3}$	$5.40 \cdot 10^{-3}$
$\text{NH}_3$ cons [mol/g <sub>ctz</sub> ]	$9.06 \cdot 10^{-4}$	$2.53 \cdot 10^{-3}$	$3.70 \cdot 10^{-3}$
$\sigma_{\text{N}_2}$	1.00	1.00	1.00

Tabella VII.3: Confronto tra  $\text{NO}_x$  adsorbiti,  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  prodotti,  $\text{NH}_3$  consumata, selettività a  $\text{N}_2$  durante le prove  $\text{NH}_3$ -TPSR (1000 ppm) effettuate in seguito a adsorbimento di  $^{15}\text{NO}$  (930 ppm) +  $\text{O}_2$  (3%) @ 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Rh-Ba/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (60 mg)



Dai profili di concentrazione riportati in Figura VII.3, si mettono in mostra i seguenti comportamenti.

Sul Pt,  $\text{NH}_3$  mostra un picco di 1550 ppm, rappresentativo del suo desorbimento dalla superficie catalitica, non appena si inizia la rampa di temperatura, per poi diminuire velocemente fino a raggiungere un minimo di 142 ppm alla temperatura di 217°C; successivamente, essa torna a salire fino a portarsi alla concentrazione di alimentazione. Si osserva, inoltre, l'evoluzione di tutte le forme isotopiche di  $\text{N}_2$  a partire da circa 140°C, le quali raggiungono un massimo a 200°C (260 ppm) per  $^{14}\text{N}_2$ , 208°C (273 ppm) per  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  e 202°C (134 ppm) per  $^{15}\text{N}_2$ , per poi decrescere lentamente fino a zero. A temperature maggiori, da circa 340°C, si assiste alla formazione di una piccola quantità di  $\text{H}_2$ , che si porta ad una concentrazione stazionaria di 68 ppm.

Similmente alla prova effettuata sul Pt, anche sul Rh l'ammoniaca mostra un primo picco di desorbimento (1422 ppm) per poi decrescere, dapprima lentamente, poi più rapidamente, fino a un minimo di 435 ppm a 285°C. Dopo un leggero incremento (453 ppm), la concentrazione di  $\text{NH}_3$  diminuisce velocemente fino a zero a causa della reazione di decomposizione della stessa. Rispetto al sistema catalitico Pt-Ba, tuttavia, la temperatura di soglia per l'evoluzione di azoto aumenta da circa 140°C a 210°C per  $^{14}\text{N}_2$ , 220°C per  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  e 250°C per  $^{15}\text{N}_2$ ; tali specie raggiungono, rispettivamente, un massimo di 250, 121 e 27 ppm. A partire da 270°C, inoltre, si osserva un ulteriore incremento nella concentrazione della massa 28 accompagnato dalla contemporanea produzione di  $\text{H}_2$  (in rapporto 3:1) dovuti alla decomposizione di  $\text{NH}_3$  catalizzata dal metallo nobile. Alla temperatura di 490°C, come già visto durante la prova  $\text{H}_2$ -TPSR dei nitrati, si registra un

consumo di  $H_2$  (si registra una diminuzione di 203 ppm) accompagnato dalla formazione di  $^{15}N_2$  (41 ppm) derivante dalla riduzione di quei nitrati adsorbiti a distanza maggiore dal metallo nobile secondo la reazione complessiva 6.3. In accordo con la stechiometria di tale reazione, l'idrogeno consumato è pari a 5 volte la quantità di azoto prodotto.

Analizzando, infine, il profilo di concentrazione dell'ammoniaca sul catalizzatore bimetallico, si osserva un andamento complesso dopo il picco iniziale legato al suo desorbimento: dapprima decresce lentamente (reazione  $NH_3$  con i nitrati superficiali), poi più rapidamente (indice che, contemporaneamente, ha inizio la sua decomposizione) fino a toccare un minimo di 184 ppm a  $290^\circ C$ . Una volta esauritisi i nitrati da ridurre, la concentrazione di  $NH_3$  torna a risalire fino a un massimo di 370 ppm a  $310^\circ C$  (da notare che la decomposizione è ancora presente, ma per ora  $NH_3$  è consumata in quantità minore di quanto essa venga alimentata) per poi decrescere piuttosto rapidamente fino a zero una volta che le alte temperature favoriscono la reazione di decomposizione. Si evidenzia, inoltre, un comportamento intermedio rispetto agli altri due catalizzatori testati; infatti, le temperature di soglia per l'evoluzione delle masse 28, 29 e 30 sono, rispettivamente,  $135$ ,  $140$  e  $155^\circ C$  e raggiungono una concentrazione massima di 321, 223 e 70 ppm. A partire da circa  $280^\circ C$ , inoltre, si osserva una ulteriore produzione di  $^{14}N_2$  con conseguente formazione di  $H_2$  in rapporto 3:1; ciò è dovuto, come discusso per il catalizzatore a base di Rh, alla decomposizione di  $NH_3$  catalizzata dal metallo nobile. Infine, non si assiste, alle alte temperature, ad un'ulteriore riduzione di nitrati superficiali, indice che su questo catalizzatore la riduzione risulta completa già a  $350^\circ C$ .

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 riscontrano altri prodotti contenenti N), come peraltro già confermato in studi precedenti [20].

Nelle rampe di temperatura riportate in Figura VII.3, la formazione contemporanea delle diverse forme isotopiche di  $N_2$  sembrerebbe essere dovuta, come ipotizzato in studi precedenti [21], all'accoppiamento statistico di atomi N adsorbiti sul catalizzatore formati per dissociazione di  $^{15}NO$  e  $^{14}NH_3$  sui siti metallici.

La distribuzione teorica delle tre forme isotopiche di  $N_2$  (masse 28, 29, 30) è stata calcolata, rispettivamente, in 39, 47 e 14%. Dalla Tabella VII.3, si vede come, per il sistema catalitico Pt-Ba, la distribuzione sperimentale rispecchi quella teorica (rimanendo sempre in un intervallo di  $\pm 10\%$  della stessa); mentre ciò non è vero per gli altri due sistemi catalitici. Tale comportamento è imputabile alla reazione di decomposizione di  $^{14}NH_3$  (reazione 7.4) alle alte temperature catalizzata dalla presenza del Rh sulla superficie catalitica, la quale porta ad una netta abbondanza ( $>90\%$ ) di  $^{14}N_2$  rispetto alle altre forme isotopiche.

### VII.4 Effetto del Riducente sulla Reattività dei Nitriti

Di seguito sono presentati i profili di concentrazione (Figura VII.4) e le valutazioni quantitative (Tabella VII.4) relative alle TPSR in ammoniaca realizzate in seguito all'adsorbimento di  $^{15}\text{NO}$  (930 ppm) e  $\text{O}_2$  (3%) alla temperatura costante di  $150^\circ\text{C}$ .

Si ricorda che la fase di adsorbimento, in cui varia solamente la specie isotopica di NO alimentato, è ancora analoga a quella riportata in Figura VI.3, cui si rimanda per la descrizione approfondita.

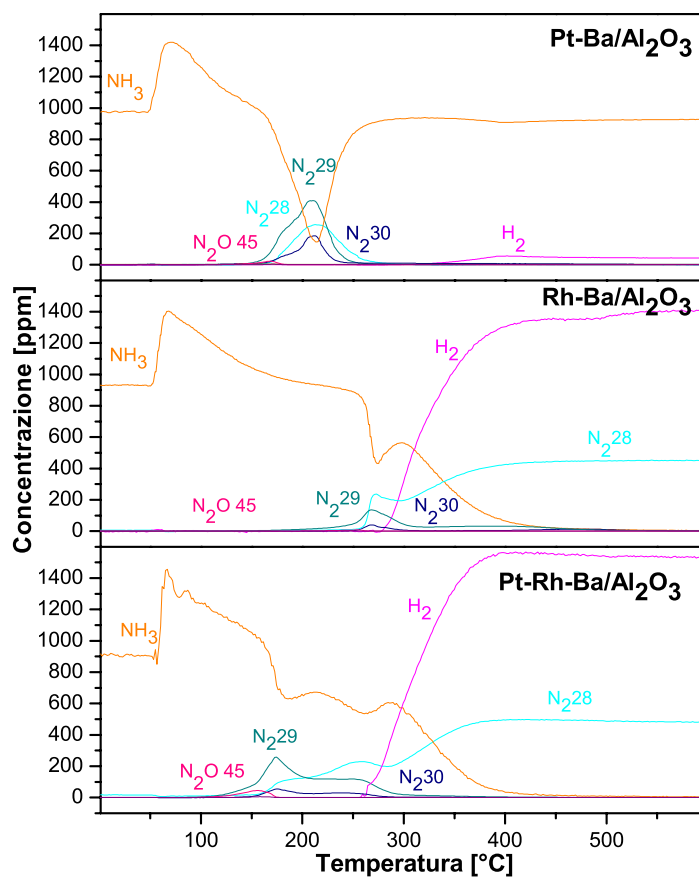


Figura VII.4: Confronto tra le prove  $\text{NH}_3$ -TPSR (1000 ppm) effettuate in rampa di temperatura  $50$ - $500^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  in seguito all'adsorbimento di  $^{15}\text{NO}$  (930 ppm) +  $\text{O}_2$  (3%) in He @  $150^\circ\text{C}$  sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Rh-Ba/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (60 mg)

	Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>NO<sub>x</sub> ads [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	3.37·10 <sup>-4</sup>	1.17·10 <sup>-4</sup>	3.11·10 <sup>-4</sup>
<b><sup>14</sup>N<sub>2</sub> out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	1.09·10 <sup>-4</sup>	2.02·10 <sup>-3</sup>	1.94·10 <sup>-3</sup>
<b><sup>14</sup>N<sup>15</sup>N out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	1.49·10 <sup>-4</sup>	9.17·10 <sup>-5</sup>	1.55·10 <sup>-4</sup>
<b><sup>15</sup>N<sub>2</sub> out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	5.83·10 <sup>-5</sup>	2.65·10 <sup>-5</sup>	3.00·10 <sup>-5</sup>
<b><sup>14</sup>N<sub>2</sub> out [%]</b>	34.57	94.47	91.27
<b><sup>14</sup>N<sup>15</sup>N out [%]</b>	46.98	4.29	7.31
<b><sup>15</sup>N<sub>2</sub> out [%]</b>	18.45	1.24	1.42
<b><sup>14</sup>N<sub>2</sub>O out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	6.38·10 <sup>-7</sup>	7.09·10 <sup>-7</sup>	9.01·10 <sup>-7</sup>
<b><sup>14</sup>N<sup>15</sup>NO out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	4.95·10 <sup>-6</sup>	2.49·10 <sup>-6</sup>	1.21·10 <sup>-5</sup>
<b><sup>15</sup>N<sub>2</sub>O out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	5.63·10 <sup>-7</sup>	1.69·10 <sup>-7</sup>	1.18·10 <sup>-6</sup>
<b><sup>14</sup>N<sub>2</sub>O out [%]</b>	10.37	21.09	7.07
<b><sup>14</sup>N<sup>15</sup>NO out [%]</b>	80.47	73.90	84.68
<b><sup>15</sup>N<sub>2</sub>O out [%]</b>	9.16	5.01	8.25
<b>H<sub>2</sub> out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	1.04·10 <sup>-4</sup>	6.06·10 <sup>-3</sup>	5.63·10 <sup>-3</sup>
<b>NH<sub>3</sub> cons [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	9.91·10 <sup>-4</sup>	3.80·10 <sup>-3</sup>	3.99·10 <sup>-3</sup>
<b><math>\sigma</math> N<sub>2</sub></b>	0.98	0.99	0.98
<b><math>\sigma</math> N<sub>2</sub>O</b>	0.02	0.01	0.02

Tabella VII.4: Confronto tra NO<sub>x</sub> adsorbiti, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub> prodotti, NH<sub>3</sub> consumata, selettività a N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O durante le prove NH<sub>3</sub>-TPSR (1000 ppm) effettuate in seguito a adsorbimento di <sup>15</sup>NO (930 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) @ 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

Durante la programmata di temperatura successiva alla fase di adsorbimento dei nitriti (Figura VII.4), i tre catalizzatori analizzati mostrano i seguenti comportamenti.

Sul sistema catalitico Pt-Ba, il profilo di concentrazione di NH<sub>3</sub> mostra un brusco calo a partire da 160°C, fino ad arrivare ad un minimo di 145 ppm a 213°C per poi riportarsi nuovamente a circa il valore di alimentazione. Si osserva, inoltre, l'evoluzione delle varie forme di N<sub>2</sub> ad una temperatura di 140°C per la massa 28, 120°C per la massa 29 e 100°C per la massa 30. Esse raggiungono un massimo rispettivamente a 212°C (256 ppm), 207°C (408 ppm) e 211°C (185 ppm). A differenza della prova realizzata in seguito all'adsorbimento condotto a 350°C, l'azoto non è più l'unico prodotto di reazione; bensì si registra la formazione di piccole quantità di molecole marcate di N<sub>2</sub>O (masse 45 e 46), che evolvono, rispettivamente, ad una temperatura di 110°C e 150°C e raggiungono un massimo di 23 e 4 ppm. A

temperature maggiori, da circa 300°C in poi, si assiste alla formazione di H<sub>2</sub>, che si porta ad una concentrazione stazionaria di 43 ppm.

Sul catalizzatore a base di Rh, invece, il profilo di concentrazione di NH<sub>3</sub> è caratterizzato da un brusco calo a partire da circa 240°C, fino ad arrivare ad un minimo di 432 ppm a 275°C; successivamente, una volta esauritesi le specie adsorbite sul catalizzatore, la sua concentrazione torna a salire fino ad un massimo di 563 ppm a 300°C, per poi nuovamente decrescere fino a zero per l'effetto predominante della sua decomposizione ad opera del Rh. La formazione di specie azotate inizia a temperature maggiori rispetto al catalizzatore a base di Pt, ovvero a 140°C per <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N e 225°C per <sup>15</sup>N<sub>2</sub>; entrambi raggiungono un massimo a 268°C, il primo di 136 ppm, mentre il secondo di 40 ppm. L'evoluzione di N<sub>2</sub> non marcato (massa 28) segue, invece, un andamento più complesso e speculare a quello dell'ammoniaca: cresce molto lentamente a partire da 180°C per poi far registrare un netto incremento una volta raggiunti i 250°C; raggiunge così un massimo (235 ppm) a 273°C per poi scendere lentamente a 195 ppm a circa 300°C. Da questa temperatura in poi, si osserva un ulteriore aumento della sua concentrazione fino ad un valore stazionario di 452 ppm, accompagnato dalla contemporanea produzione di H<sub>2</sub> (1360 ppm) derivante dalla reazione di decomposizione dell'ammoniaca alimentata. Anche sul Rh, inoltre, si assiste alla formazione di piccole quantità di N<sub>2</sub>O marcato, nella fattispecie 7 ppm di N<sub>2</sub>O 45 e 2 ppm di N<sub>2</sub>O 46 (250°C).

Infine, sul catalizzatore bimetallico, il profilo di concentrazione di NH<sub>3</sub> mostra un andamento piuttosto complesso, caratterizzato dalla presenza di due minimi (circa 190 e 260°C) e da altrettanti massimi (circa 220 e 290°C). A stazionario, poi, si osserva un consumo totale di NH<sub>3</sub> alimentata. L'evoluzione

di  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  si osserva a partire da  $90^\circ\text{C}$ , mentre per  $^{15}\text{N}_2$  la temperatura di soglia è di  $140^\circ\text{C}$ ; entrambi raggiungono un punto di massimo a  $175^\circ\text{C}$ : 257 ppm il primo e 55 ppm il secondo. Le due specie decrescono fino a raggiungere un breve tratto stazionario rispettivamente di 117 e 29 ppm per poi, superati i  $250^\circ\text{C}$ , scendere fino a zero. La massa corrispondente a  $^{14}\text{N}_2$ , invece, mostra ancora una volta un andamento più complesso, registrando due massimi ed altrettanti punti di minimo, indice della contemporanea partecipazione dell'ammoniaca alla riduzione dei nitrati adsorbiti ed alla sua decomposizione. A stazionario, in corrispondenza del completo consumo di  $\text{NH}_3$ , si osserva una produzione di 500 ppm di  $^{14}\text{N}_2$  e 1530 ppm di  $\text{H}_2$  (in rapporto 1:3) derivanti dalla reazione di decomposizione dell'ammoniaca.

Le prove effettuate confermano quanto già visto in studi precedenti [22] condotti sul catalizzatore a base di Pt, ovvero come, eseguendo l'adsorbimento a  $150^\circ\text{C}$  piuttosto che a  $350^\circ\text{C}$ , l'azoto non sia più l'unico prodotto di reazione, ma si registrino piccole quantità di  $\text{N}_2\text{O}$  mono- e bi-marcato (la selettività ad azoto rimane, comunque, elevata). La presenza simultanea dei due isotopi e la contemporanea assenza della corrispondente molecola non marcata ( $\text{N}_2\text{O}$  44) indica che la formazione del protossido d'azoto può coinvolgere sia l'accoppiamento di due specie NO adsorbite che la ricombinazione di una specie NO adsorbita con un frammento  $\text{NH}_x$  adsorbito sul sito metallico. Inoltre, la formazione di  $\text{N}_2\text{O}$  sembra essere favorita nelle condizioni in cui la dissociazione di NO è limitata, ovvero alle basse temperature (infatti, a  $350^\circ\text{C}$  non si registravano tracce di  $\text{N}_2\text{O}$  in uscita dal reattore).

# *Capitolo VIII*

*Studio della  
Reattività in  
Fase Gas*



Per consentire lo studio della reattività di NO in fase gas in presenza di un riducente, sono state condotte prove simili alle precedenti TPSR, ma, stavolta, senza la fase iniziale di adsorbimento.

Nello specifico, si è analizzata la reattività di NO in fase gas in programmata di temperatura (50 – 500°C, 10°C/min) sia in presenza di H<sub>2</sub> (2000 ppm) che di NH<sub>3</sub> (1000 ppm) e, in quest'ultimo caso, si è fatto uso di molecole marcate, alimentando 930 ppm di <sup>15</sup>NO piuttosto che di <sup>14</sup>NO, in modo tale da chiarire il meccanismo di formazione dei prodotti di reazione (N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O) e la provenienza dell'azoto che li compone.

VIII.1 Reattività di NO e H<sub>2</sub>

In Figura VIII.1 sono riportati i profili di concentrazione relativi alle prove TPR realizzate in presenza di NO e H<sub>2</sub> sui tre diversi sistemi catalitici, i cui dati quantitativi sono riassunti in Tabella VIII.1 a pagina seguente.

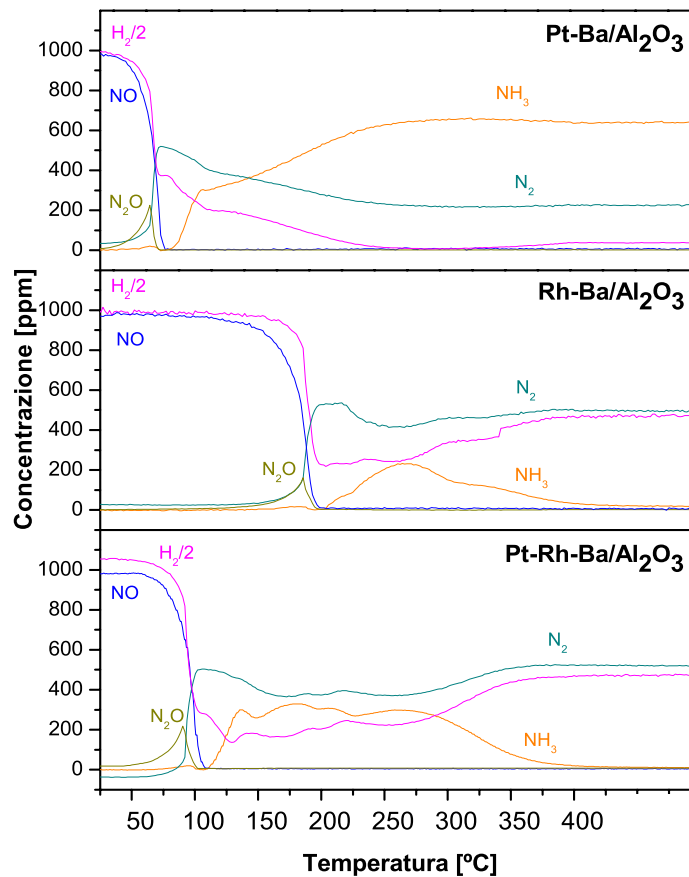


Figura VIII.1: Confronto tra le prove TPR realizzate in presenza di H<sub>2</sub> (2000ppm) e NO (1000 ppm), 40-400°C, 10°C/min sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

	Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>NO cons [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	5.51·10 <sup>-3</sup>	3.29·10 <sup>-3</sup>	3.72·10 <sup>-3</sup>
<b>H<sub>2</sub> cons [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	1.13·10 <sup>-2</sup>	3.83·10 <sup>-3</sup>	4.47·10 <sup>-3</sup>
<b>N<sub>2</sub> out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	1.39·10 <sup>-3</sup>	1.51·10 <sup>-3</sup>	1.66·10 <sup>-3</sup>
<b>N<sub>2</sub>O [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	2.24·10 <sup>-5</sup>	2.65·10 <sup>-5</sup>	5.23·10 <sup>-6</sup>
<b>NH<sub>3</sub> out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	3.12·10 <sup>-3</sup>	2.10·10 <sup>-4</sup>	4.82·10 <sup>-4</sup>
<b><math>\sigma</math> N<sub>2</sub></b>	0.47	0.92	0.87
<b><math>\sigma</math> N<sub>2</sub>O</b>	0.008	0.016	0.003
<b><math>\sigma</math> NH<sub>3</sub></b>	0.53	0.06	0.13

*Tabella VIII.1: Confronto tra NO e H<sub>2</sub> consumati, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub> prodotti, selettività a N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub> durante le prove TPR H<sub>2</sub> (2000 ppm) + NO (1000 ppm), 40-400°C, 10°C/min sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)*

Dai dati precedentemente riportati, si vede come, sul Pt, la reazione tra idrogeno e NO gassoso inizia già a 50°C, dapprima lentamente (come si può vedere dal graduale consumo di reagenti), poi, a partire da circa 80°C, in maniera decisamente più sostenuta. Durante questa prima fase, ovvero in corrispondenza del lento consumo di NO, si osserva N<sub>2</sub>O come unico prodotto di reazione, il quale raggiunge un massimo di 225 ppm proprio intorno agli 80°C. Oltre tale temperatura, la sua concentrazione decresce rapidissimamente a zero, e si osserva la contemporanea produzione di N<sub>2</sub> che raggiunge un massimo di 520 ppm a 90°C, temperatura alla quale la concentrazione di NO gassoso raggiunge lo zero. Da tale temperatura in poi, inoltre, si assiste alla formazione di NH<sub>3</sub> con conseguente consumo di H<sub>2</sub> alimentato e N<sub>2</sub> prodotto, i quali, a stazionario, raggiungono una concentrazione rispettivamente di 635, 75 e 225 ppm.

Invece, sul catalizzatore a base di Rh, la reazione tra idrogeno e NO gassoso è ritardata rispetto al Pt; infatti, inizia a una temperatura di circa 130°C; dapprima lentamente, poi, raggiunti i 195°C, in maniera più rapida fino a raggiungere un consumo completo dell'NO alimentato a 210°C. In corrispondenza del lento consumo di NO, si osserva la produzione di N<sub>2</sub>O

come unico prodotto di reazione, il quale raggiunge un massimo di 162 ppm a 195°C per poi decrescere rapidamente fino a zero. Dopo tale temperatura, si assiste alla rapida formazione di  $N_2$ , il quale raggiunge uno stazionario di 530 ppm in corrispondenza del consumo totale di NO. Successivamente, si registra il consumo di  $H_2$  e  $N_2$  e la contemporanea formazione di  $NH_3$ , la quale raggiunge un valore massimo di 230 ppm a 280°C. Oltre tale temperatura, parte la reazione di decomposizione dell'ammoniaca, la cui concentrazione si porta a zero al termine della prova, e si osserva un nuovo incremento di  $N_2$  (500 ppm a stazionario) e  $H_2$  (935 ppm).

Infine, il catalizzatore bimetallico sembra comportarsi in maniera simile al Pt alle basse temperature, mentre più similmente al Rh a temperature più elevate. La reazione in fase gas parte a circa 60°C e forma  $N_2O$  come unico prodotto di reazione, il quale raggiunge un massimo di 218 ppm a 90°C. A partire da tale temperatura, si osserva un consumo più rapido di NO alimentato, cui corrisponde la produzione di  $N_2$  che raggiunge un massimo di 505 ppm a 105°C proprio in corrispondenza del consumo totale di NO. Successivamente, si osserva la formazione di  $NH_3$  che, oltre i 290°C, tende a decomporre per formare  $N_2$  e  $H_2$ , che a stazionario raggiungono una concentrazione rispettivamente di 520 e 940 ppm.

Dalle prove effettuate, si ricava che, per tutti e tre i catalizzatori, la reazione tra  $H_2$  e NO in fase gas è significativamente più veloce rispetto al caso dei nitrati adsorbiti; infatti, la temperatura di soglia per l'inizio della reazione passa, per i diversi catalizzatori, da 100, 140 e 120°C nelle prove TPSR a 50, 130 e 60°C nelle prove TPR. Nel caso di reazione con nitriti adsorbiti, invece, l'onset rimane pressoché invariato (50, 130 e 60°C).

Da ciò si può concludere che durante la riduzione dei nitrati adsorbiti, la fase cineticamente controllante il processo (RDS step) è il rilascio di NO dalla superficie catalitica, proprio in virtù della maggiore reattività di H<sub>2</sub> nei confronti di NO gassoso piuttosto che nei confronti dei nitrati adsorbiti.

Per tutti i catalizzatori testati, infine, si osserva la produzione di N<sub>2</sub>O solamente quando la reazione coinvolge grandi quantità di NO in fase gas; infatti, non appena il consumo dell'NO alimentato diventa significativo, la reazione con H<sub>2</sub> porta alla formazione di N<sub>2</sub> prima e NH<sub>3</sub> poi.

### VIII.2 Reattività di NO e NH<sub>3</sub>

In Figura VIII.2 sono riportati i profili di concentrazione relativi alle prove TPR realizzate in presenza di NO e H<sub>2</sub> sui tre diversi sistemi catalitici, i cui dati quantitativi sono riassunti in Tabella VIII.2 a pagina seguente.

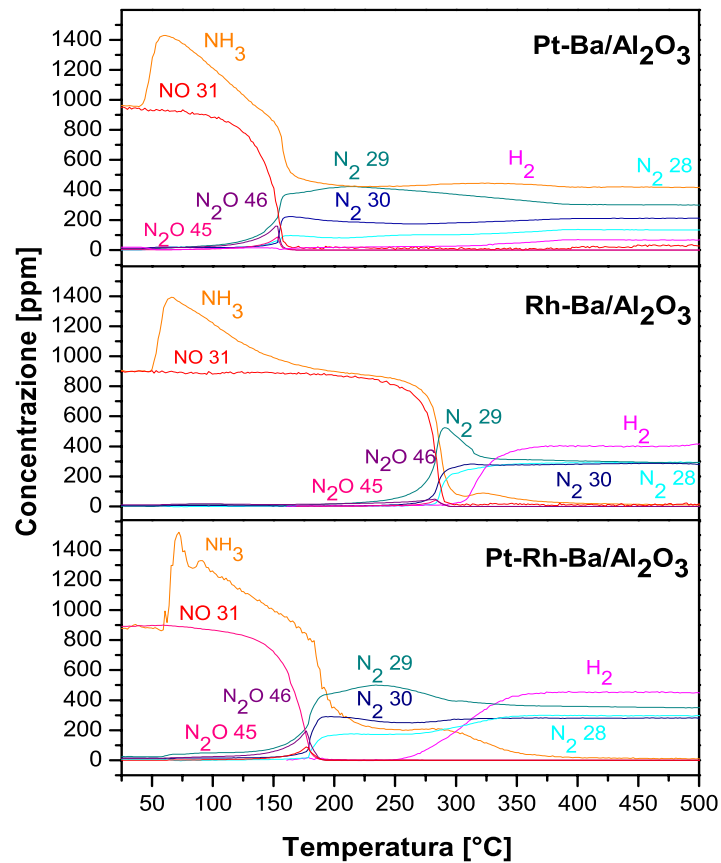


Figura VIII.2: Confronto tra le prove TPR realizzate in presenza di NH<sub>3</sub> (1000ppm) e <sup>15</sup>NO (930 ppm), 50-500°C, 10°C/min sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

	Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>NO cons [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	4.26·10 <sup>-3</sup>	4.42·10 <sup>-3</sup>	4.91·10 <sup>-3</sup>
<b>NH<sub>3</sub> cons [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	1.61·10 <sup>-3</sup>	7.85·10 <sup>-3</sup>	6.70·10 <sup>-3</sup>
<b><sup>14</sup>N<sub>2</sub> out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	5.45·10 <sup>-4</sup>	3.14·10 <sup>-3</sup>	2.49·10 <sup>-3</sup>
<b><sup>14</sup>N<sup>15</sup>N out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	1.49·10 <sup>-3</sup>	1.61·10 <sup>-3</sup>	2.07·10 <sup>-3</sup>
<b><sup>15</sup>N<sub>2</sub> out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	9.05·10 <sup>-4</sup>	1.34·10 <sup>-3</sup>	1.48·10 <sup>-3</sup>
<b><sup>14</sup>N<sub>2</sub> out [%]</b>	18.58	51.62	41.20
<b><sup>14</sup>N<sup>15</sup>N out [%]</b>	50.61	26.45	34.21
<b><sup>15</sup>N<sub>2</sub> out [%]</b>	30.81	21.93	24.59
<b><sup>14</sup>N<sub>2</sub>O out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	0	1.16·10 <sup>-5</sup>	4.57·10 <sup>-6</sup>
<b><sup>14</sup>N<sup>15</sup>NO out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	1.45·10 <sup>-5</sup>	9.10·10 <sup>-6</sup>	1.88·10 <sup>-5</sup>
<b><sup>15</sup>N<sub>2</sub>O out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	3.74·10 <sup>-5</sup>	7.65·10 <sup>-5</sup>	1.05·10 <sup>-4</sup>
<b><sup>14</sup>N<sub>2</sub>O out [%]</b>	0	11.91	3.56
<b><sup>14</sup>N<sup>15</sup>NO out [%]</b>	27.88	9.36	14.68
<b><sup>15</sup>N<sub>2</sub>O out [%]</b>	72.12	78.73	81.76
<b>H<sub>2</sub> out [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	2.31·10 <sup>-4</sup>	7.01·10 <sup>-3</sup>	4.81·10 <sup>-3</sup>
<b><math>\sigma</math> N<sub>2</sub></b>	0.98	0.98	0.98
<b><math>\sigma</math> N<sub>2</sub>O</b>	0.02	0.02	0.02

*Tabella VIII.2: Confronto tra NO e NH<sub>3</sub> consumati, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub> prodotti, selettività a N<sub>2</sub> e durante le prove TPR NH<sub>3</sub> (1000 ppm) + <sup>15</sup>NO (930 ppm), 50-500°C, 10°C/min sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)*

Dai dati precedentemente riportati, si osserva, sul Pt, un primo lento consumo del <sup>15</sup>NO alimentato già a 70°C, con corrispondente produzione di N<sub>2</sub>O sia mono- che bi-marcato (masse 45 e 46), i quali raggiungono un picco di massima concentrazione alla temperatura di 150°C, rispettivamente di 86 e 160 ppm. In corrispondenza di tale temperatura si assiste al rapido consumo dei reagenti alimentati con <sup>15</sup>NO che viene completamente consumato e NH<sub>3</sub> che si porta ad una concentrazione di 420 ppm e, allo stesso tempo, le varie forme di N<sub>2</sub> si portano rapidamente ad una concentrazione di 135 ppm (<sup>14</sup>N<sub>2</sub>), 300 ppm (<sup>14</sup>N<sup>15</sup>N) e 210 ppm (<sup>15</sup>N<sub>2</sub>), per un totale complessivo di 645 ppm.

Sul Rh, invece, la temperatura di soglia per l'inizio della reazione è maggiore, ovvero 200°C; durante le prime fasi della reazione, ovvero quando la concentrazione di <sup>15</sup>NO decresce lentamente, si assiste alla formazione di modeste quantità di N<sub>2</sub>O, il quale raggiunge un massimo alla temperatura di

285°C (42 ppm per  $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$  e 50 ppm per  $^{15}\text{N}_2\text{O}$ ). Oltre tale temperatura, si ha un rapido incremento della concentrazione di  $\text{N}_2$  in tutte le sue forme, con le masse 28 e 30 che si portano a 285 ppm mentre la 29 raggiunge un massimo di 525 ppm (290°C) per poi portarsi anch'essa ad uno stazionario di 285 ppm. Oltre i 290°C, parte la reazione di decomposizione dell'ammoniaca e si registra la produzione di  $\text{H}_2$  che, a stazionario, si porta ad una concentrazione di 415 ppm.

Infine, il catalizzatore a base di Pt-Rh mostra ancora una volta un comportamento simile al Pt alle basse temperature ed un comportamento riconducibile al Rh alle temperature più alte. Su tale catalizzatore, infatti, la reazione ha inizio a circa 85°C, con la formazione, inizialmente, di  $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$  e  $^{15}\text{N}_2\text{O}$  come unici prodotti di reazione, i quali, a 175°C raggiungono un massimo rispettivamente di 90 e 195 ppm per poi decrescere velocemente a zero una volta che il consumo di reagenti si fa più rapido. Oltre tale temperatura, si ha l'evoluzione di tutte e tre le forme di  $\text{N}_2$ , le quali si portano rispettivamente a 170, 500 e 250 ppm. Superati i 290°C, infine, ha luogo la reazione di decomposizione dell'ammoniaca, e si assiste ad un incremento di  $^{14}\text{N}_2$  (300 ppm) e alla formazione di  $\text{H}_2$  (450 ppm). A stazionario, la concentrazione di  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  vale 350 ppm, mentre quella di  $^{15}\text{N}_2$  si porta a 280 ppm, per un totale di 930 ppm.

Dalle prove effettuate, si ha la conferma che per tutti e tre i catalizzatori la reazione tra  $\text{NH}_3$  e  $\text{NO}$  in fase gas è significativamente più veloce rispetto al caso dei nitrati adsorbiti; infatti, la temperatura di soglia per l'inizio della reazione passa, per i diversi catalizzatori, da 140, 220 e 140°C nelle prove TPSR a 70, 200 e 85°C nelle prove TPR. Anche nel caso di reazione con nitriti



adsorbiti l'onset tende a ridursi, anche se in maniera meno accentuata (120, 200 e 89°C).

Così come accadeva nella TPR in idrogeno, per tutti i catalizzatori testati si osserva la produzione di N<sub>2</sub>O solamente quando la reazione coinvolge grandi quantità di NO in fase gas; infatti, non appena il consumo dell'NO alimentato diventa significativo, la reazione con NH<sub>3</sub> porta alla formazione di N<sub>2</sub> come unico prodotto di reazione.

Nelle rampe di temperatura riportate in Figura VIII.2, la formazione contemporanea delle diverse forme isotopiche di N<sub>2</sub> sembrerebbe essere dovuta, come ipotizzato in studi precedenti [21], all'accoppiamento statistico di atomi N adsorbiti sul catalizzatore formati per dissociazione di <sup>15</sup>NO e <sup>14</sup>NH<sub>3</sub> sui siti metallici. La distribuzione teorica delle tre forme isotopiche di N<sub>2</sub> (masse 28, 29, 30) è stata calcolata a partire dalla reazione 8.1, rispettivamente, in 16, 48 e 36%.



Dalla Tabella VIII.2, si vede come, per il sistema catalitico Pt-Ba, la distribuzione sperimentale rispecchi quella teorica (rimanendo sempre in un intervallo di ±10% della stessa); mentre ciò non è vero per gli altri due sistemi catalitici. Tale comportamento è imputabile alla reazione di decomposizione di <sup>14</sup>NH<sub>3</sub> alle alte temperature (>290°C) catalizzata dalla presenza del Rh sulla superficie catalitica, la quale porta ad una abbondanza di <sup>14</sup>N<sub>2</sub> rispetto alle altre forme isotopiche.

# Capitolo IX

*Il Fenomeno  
del Release:  
Prove di  
Scambio Isotopico*

Oggigiorno, è comunemente riconosciuto che la riduzione degli ossidi di azoto adsorbiti sulla superficie dei catalizzatori LNT avvenga attraverso due step consecutivi; il primo consiste nel rilascio degli NO<sub>x</sub> adsorbiti in fase gas principalmente come NO, il quale, in un secondo momento, reagisce sul metallo nobile con conseguente produzione di N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e N<sub>2</sub>O in base al grado di riduzione di quest'ultimo.

Attualmente, sono stati identificati tre meccanismi differenti in grado di spiegare il rilascio di NO<sub>x</sub> dalla superficie catalitica, e prendono il nome di “thermal release”, “adsorption-desorption equilibrium release” e “chemical release”.

Nel *thermal release*, gli ossidi di azoto adsorbiti sulla superficie catalitica sono rilasciati in virtù dell'aumento di temperatura associato alla transizione dalla fase lean alla fase rich, che porta ad una diminuzione della stabilità delle specie adsorbite. Il secondo meccanismo, invece, propone come “driving force” del processo la diminuzione della pressione parziale di NO e/o O<sub>2</sub> in corrispondenza del passaggio dalla fase lean alla fase rich, che porta ad una diminuzione della stabilità termodinamica delle specie adsorbite. Infine, il cosiddetto *chemical release* prevede il rilascio degli NO<sub>x</sub> a causa dell'instaurarsi di un ambiente riducente durante la fase rich, con l'agente riducente che va ad attivare i siti del metallo nobile i quali, quindi, sono in grado di decomporre le specie nitrato/nitrito adsorbite sulla superficie e provocarne il loro rilascio, prevalentemente sotto forma di NO.

In presenza di un riducente, purtroppo, non è possibile isolare lo stadio di rilascio degli NO<sub>x</sub> in fase gas dalla loro successiva riduzione a dare N<sub>2</sub> o altri prodotti, in quanto il secondo step procede in maniera estremamente veloce.

Tuttavia, per consentire lo studio del fenomeno del release, è necessario isolare lo step che consiste nel rilascio degli NO<sub>x</sub> adsorbiti e, pertanto, si pensa di effettuare la fase rich in presenza di un agente riducente molto blando, ovvero NO, il quale è in grado di ridurre i siti del metallo nobile favorendo il rilascio degli NO<sub>x</sub> adsorbiti ma, al tempo stesso, non ne consente l'ulteriore reazione a dare N<sub>2</sub> o altri prodotti, in modo tale da rendere possibile la loro misurazione e quantificazione. Inoltre, per consentire la distinzione tra NO utilizzato come riducente e NO proveniente dal rilascio degli NO<sub>x</sub> adsorbiti, si fa uso delle molecole marcate, andando ad effettuare la fase di adsorbimento con <sup>15</sup>NO (930 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He e la successiva fase di riduzione con <sup>14</sup>NO (1000 ppm) in He. Quest'ultima fase è stata condotta in programmata di temperatura, da 50 a 350°C con velocità 10°C/min.

Il fenomeno del release è stato studiato in presenza di NO<sub>x</sub> adsorbiti sulla superficie catalitica sia come nitrati che come nitriti, conducendo la fase di adsorbimento rispettivamente a 350°C e 150°C.

### IX.1 TPIE dei Nitrati

Di seguito, in Figura IX.1 e Tabella IX.1 (pagina seguente), sono presentati i profili di concentrazione e le valutazioni quantitative relative alle fasi di adsorbimento effettuate a 350°C.

La fase di adsorbimento è analoga a quella riportata in Figura VI.1, cui si rimanda per la descrizione approfondita.

Si fa notare che, nel caso del sistema catalitico Pt-Ba, la fase di adsorbimento è stata condotta con  $^{14}\text{NO}$  e la successiva riduzione con  $^{15}\text{NO}$ ; nonostante ciò, i risultati delle prove non risultano alterati, per via del comportamento identico delle due molecole.

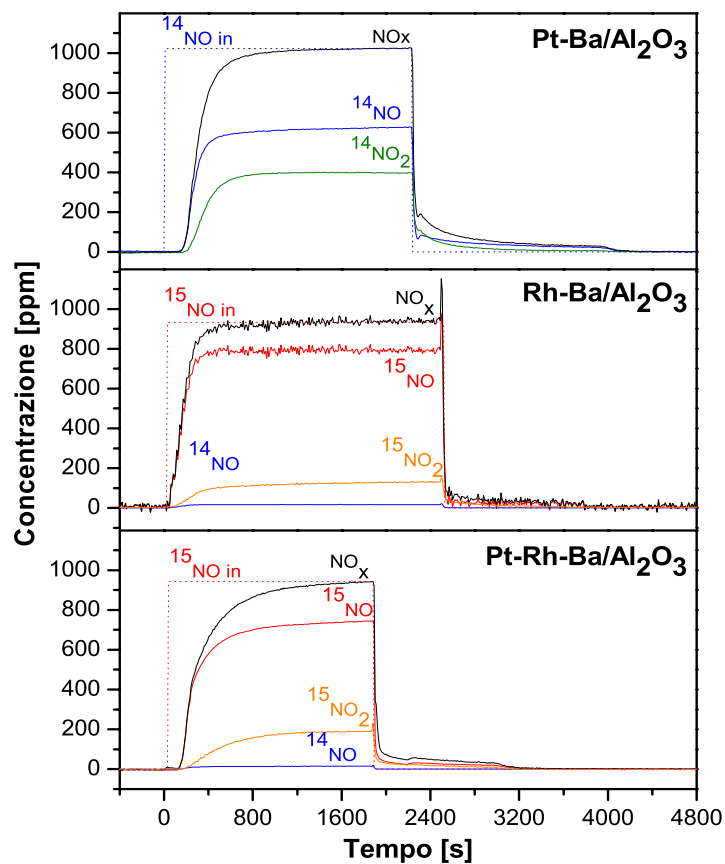


Figura IX.1: Confronto tra Adsorbimento di  $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$  (1000/930 ppm) +  $\text{O}_2$  (3%) in He @350°C,  $Q=100\text{N}^{\text{cc}}/\text{min}$  sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Rh-Ba/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Pt-Rh-Ba/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (60 mg)

	Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sfondamento NO [s]	140	51	132
Sfondamento NO <sub>2</sub> [s]	200	102	192
NO stazionario [ppm]	610	800	745
NO <sub>2</sub> stazionario [ppm]	390	130	185
NO <sub>x</sub> adsorbiti [mol/g <sub>ctz</sub> ]	2.79·10 <sup>-4</sup>	2.14·10 <sup>-4</sup>	3.10·10 <sup>-4</sup>

Tabella IX.1: Confronto tra i tempi di sfondamento di NO e NO<sub>2</sub>, concentrazioni raggiunte a stazionario di NO e NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> adsorbiti durante l'adsorbimento di <sup>14</sup>NO/<sup>15</sup>NO (1000/930 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

In Figura IX.2 è rappresentata la fase di riduzione effettuata in rampa di temperatura sui tre diversi sistemi catalitici dopo i rispettivi adsorbimenti.

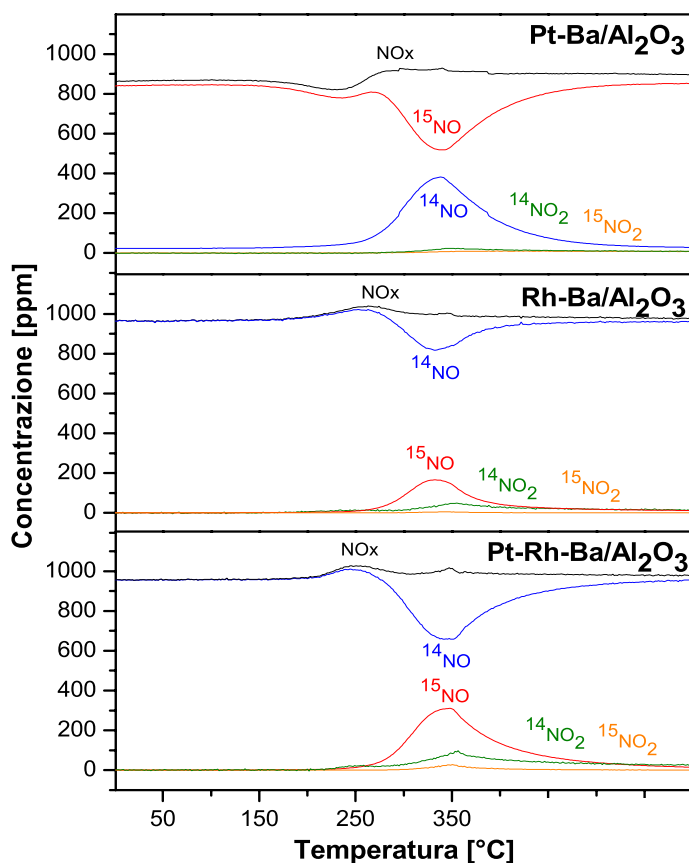


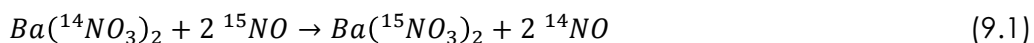
Figura IX.2: Confronto tra le prove TPIE 50-350°C, 10°C/min effettuate in seguito all'adsorbimento di <sup>14</sup>NO/<sup>15</sup>NO (1000/930 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

In Tabella IX.2 è presentata la quantità di NO<sub>x</sub> precedentemente adsorbiti che desorbe dalla superficie catalitica e quella che si adsorbe, proveniente dalla fase gas, sui siti Ba<sup>2+</sup> lasciati liberi dai precedenti.

	Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>NO ctz→gas [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	3.01·10 <sup>-4</sup>	1.56·10 <sup>-4</sup>	3.10·10 <sup>-4</sup>
<b>NO gas→ctz [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	7.01·10 <sup>-4</sup>	1.83·10 <sup>-4</sup>	3.33·10 <sup>-4</sup>
<b>% Scambiata</b>	107.79	73.10	100.00

*Tabella IX.2: Confronto tra le quantità di NO desorbite e adsorbite e % scambiata durante la prova TPIE, 50-350°C, 10°C/min, effettuate dopo l'adsorbimento di <sup>14</sup>NO/<sup>15</sup>NO (1000/930 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 350°C sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)*

Come si nota da Figura IX.2, sul catalizzatore a base di Pt, non si osserva alcuna variazione nei profili di concentrazione fino ad una temperatura di 160°C, ove si ha una leggera diminuzione del <sup>15</sup>NO alimentato, non accompagnata da alcuna evoluzione di <sup>14</sup>NO; tale comportamento è imputabile all'adsorbimento di <sup>15</sup>NO in forma di nitriti (vista la temperatura raggiunta) su quei siti superficiali lasciati liberi dal desorbimento di specie debolmente adsorbite durante lo scodamento e la successiva discesa di temperatura da 350 a 50°C (Figura IX.1). A partire da 270°C, poi, si registra un secondo consumo di <sup>15</sup>NO, stavolta accompagnato dal rilascio del <sup>14</sup>NO precedentemente adsorbito, dovuto allo scambio tra le molecole di NO in fase gas e quelle adsorbite sulla superficie del catalizzatore secondo la reazione di ossido-riduzione 9.1:



A 338°C, si osserva il punto di minima concentrazione di <sup>15</sup>NO (518 ppm) e quello di massima concentrazione di <sup>14</sup>NO (381 ppm); in corrispondenza di

tale temperatura, si ha, inoltre, la produzione di piccole quantità di  $^{14}\text{NO}_2$  e  $^{15}\text{NO}_2$ , che raggiungono, rispettivamente, un massimo di 20 e 8 ppm.

Sul catalizzatore a base di Rh, invece, il  $^{14}\text{NO}$  alimentato presenta una leggera evoluzione (da 1000 ppm si porta circa a 1050 ppm) a partire da  $210^\circ\text{C}$ , per poi diminuire da  $260^\circ\text{C}$ , temperatura alla quale si registra anche il contemporaneo rilascio di  $^{15}\text{NO}$  precedentemente adsorbito. Alla temperatura di  $330^\circ\text{C}$  le due specie isotopiche di NO raggiungono la loro massima capacità di scambio; in particolare si misurano 817 ppm di  $^{14}\text{NO}$  e 166 ppm di  $^{15}\text{NO}$ . Contemporaneamente, si nota la produzione di 40 ppm di  $\text{NO}_2$ .

Infine, nel caso del sistema catalitico Pt-Rh-Ba, si osserva, come per il Rh, il rilascio del  $^{14}\text{NO}$  alimentato a partire da circa  $200^\circ\text{C}$ ; successivamente, da  $250^\circ\text{C}$ , si ha un suo progressivo consumo con contemporaneo rilascio della sua forma isotopica marcata proveniente dal precedente adsorbimento. Le due specie si portano, rispettivamente, a un minimo di 657 ppm e a un massimo di 311 ppm al termine della rampa di temperatura ( $350^\circ\text{C}$ ).

Per tutti e tre i catalizzatori testati, si nota come NO gassoso sia un effettivo riducente del metallo nobile; infatti, la temperatura di attivazione della reazione di scambio è inferiore a quella del desorbimento termico dei nitrati adsorbiti (circa  $260^\circ\text{C}$  contro  $350^\circ\text{C}$ ). Tuttavia, la temperatura di soglia è maggiore rispetto alle prove condotte con un riducente più efficace ( $\text{H}_2$  e  $\text{NH}_3$ ), a indicare come la riduzione del metallo, stadio necessario affinché i nitrati adsorbiti possano decomporsi e tornare in fase gas, sia più difficoltosa utilizzando NO come riducente.



Infine, durante la fase di riduzione in H<sub>2</sub> successiva all'interruzione dell'alimentazione di NO (non riportata), viene prodotto solamente <sup>15</sup>N<sub>2</sub> nel caso del catalizzatore a base di Pt e solamente <sup>14</sup>N<sub>2</sub> sul catalizzatore a base di Pt-Rh (interamente provenienti dagli NO adsorbiti durante la rampa di temperatura), a dimostrazione del fatto che lo scambio risulta completo, come per altro riportato in Tabella IX.2, in cui la percentuale scambiata è calcolata secondo le relazioni 9.2:

$$\%_{scambiata} = 100 \cdot \frac{{}^{14}\text{NO}_x \text{ adsorbiti durante adsorbimento}}{{}^{14}\text{NO}_x \text{ rilasciati durante la TPIE}} \quad [\text{Pt}] \quad (9.2 \text{ a})$$

$$\%_{scambiata} = 100 \cdot \frac{{}^{15}\text{NO}_x \text{ adsorbiti durante adsorbimento}}{{}^{15}\text{NO}_x \text{ rilasciati durante la TPIE}} \quad [\text{Rh e PtRh}] \quad (9.2 \text{ b})$$

Per quanto riguarda il Rh, invece, si registra la formazione di entrambe le forme isotopiche, indice di come su di esso non si riesca a completare tutto lo scambio entro i 350°C.

## IX.2 TPIE dei Nitriti

Di seguito, in Figura IX.3 e Figura IX.3 (pagina seguente), sono presentati i profili di concentrazione e le valutazioni quantitative relative alle fasi di adsorbimento effettuate a 150°C.

La fase di adsorbimento è analoga a quella riportata in Figura VI.3, cui si rimanda per la descrizione approfondita.

Si fa nuovamente notare che, nel caso del sistema catalitico Pt-Ba, la fase di adsorbimento è stata condotta con  $^{14}\text{NO}$  e la successiva riduzione con  $^{15}\text{NO}$ ; nonostante ciò, i risultati delle prove non risultano alterati, per via del comportamento identico delle due molecole.

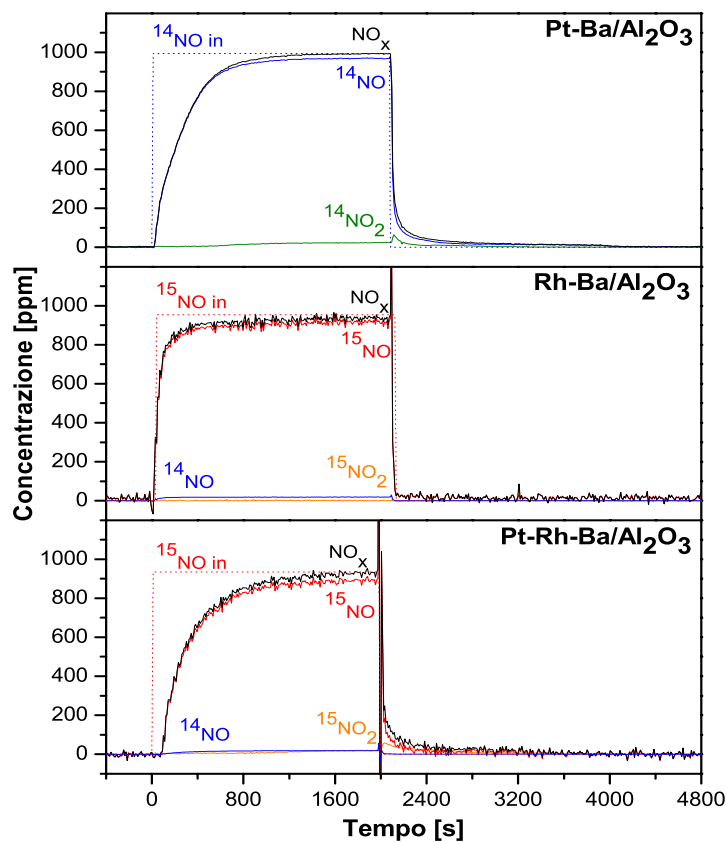


Figura IX.3: Confronto tra Adsorbimento di  $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$  (1000/930 ppm) +  $\text{O}_2$  (3%) in He @150°C,  $Q=100\text{Ncc}/\text{min}$  sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Rh-Ba/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Pt-Rh-Ba/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (60 mg)

	Pt-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sfondamento NO [s]	20	0	51
Sfondamento NO <sub>2</sub> [s]	500	100	101
NO stazionario [ppm]	970	925	910
NO <sub>2</sub> stazionario [ppm]	30	5	20
NO <sub>x</sub> adsorbiti [mol/g <sub>ctz</sub> ]	2.40·10 <sup>-4</sup>	1.68·10 <sup>-4</sup>	2.92·10 <sup>-4</sup>

Tabella IX.3: Confronto tra i tempi di sfondamento di NO e NO<sub>2</sub>, concentrazioni raggiunte a stazionario di NO e NO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> adsorbiti durante l'adsorbimento di <sup>14</sup>NO/<sup>15</sup>NO (1000/930 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 150°C sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

In Figura IX.4 è rappresentata la fase di riduzione effettuata in rampa di temperatura sui tre diversi sistemi catalitici dopo i rispettivi adsorbimenti.

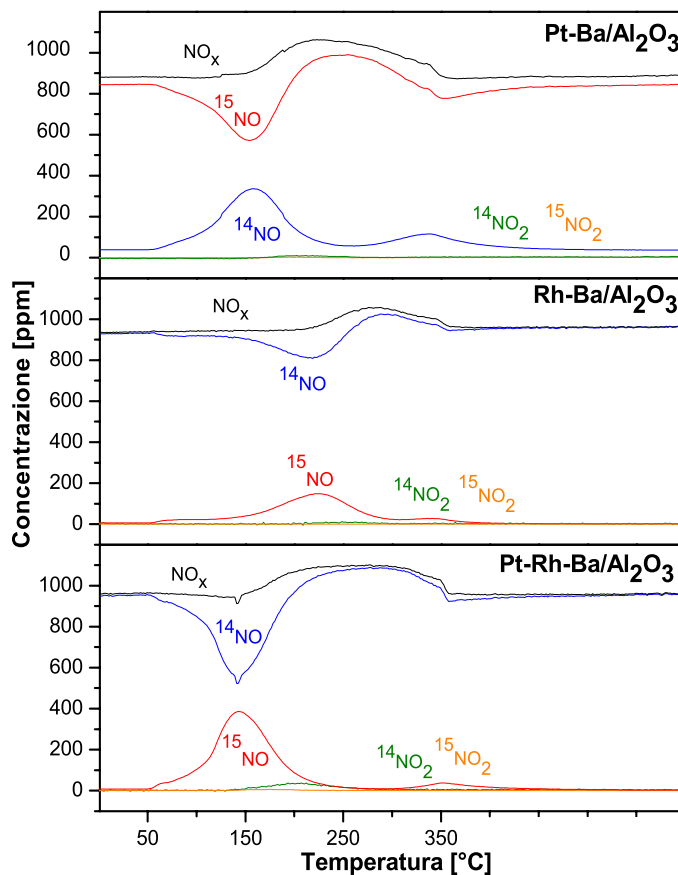


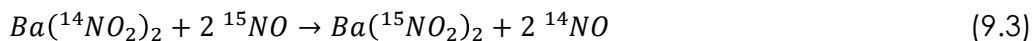
Figura IX.4: Confronto tra le prove TPIE 50-350°C, 10°C/min effettuate in seguito all'adsorbimento di <sup>14</sup>NO/<sup>15</sup>NO (1000/930 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 150°C sui catalizzatori Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)

In Tabella IX.4, è presentata la quantità di NO<sub>x</sub> precedentemente adsorbiti che desorbe dalla superficie catalitica e quella che si adsorbe, proveniente dalla fase gas, sui siti Ba<sup>2+</sup> lasciati liberi dai precedenti.

	Pt-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt-Rh-Ba/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>NO ctz→gas [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	8.80·10 <sup>-4</sup>	1.51·10 <sup>-4</sup>	2.87·10 <sup>-4</sup>
<b>NO gas→ctz [mol/g<sub>ctz</sub>]</b>	2.44·10 <sup>-4</sup>	2.08·10 <sup>-4</sup>	1.72·10 <sup>-4</sup>
<b>% Scambiata</b>	101.77	90.01	98.52

*Tabella IX.4: Confronto tra le quantità di NO desorbite e adsorbite e % scambiata durante la prova TPIE, 50-350°C, 10°C/min, effettuate dopo l'adsorbimento di <sup>14</sup>NO/<sup>15</sup>NO (1000/930 ppm) + O<sub>2</sub> (3%) in He @ 150°C sui catalizzatori Pt-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Rh-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60 mg)*

Come si nota da Figura IX.4, sul catalizzatore a base di Pt, si osserva come lo scambio tra i nitriti adsorbiti e gli NO<sub>x</sub> in fase gas (reazione 9.3) sia attivo, seppur solamente in piccole quantità, già a 50°C; infatti, anche prima dell'inizio della rampa di temperatura, si registra una concentrazione non nulla <sup>14</sup>NO precedentemente adsorbito (40 ppm), con corrispondente consumo di <sup>15</sup>NO (raggiunge il valore di 850 ppm).



Successivamente, non appena si inizia la scalata di temperatura, si assiste ad un rapido consumo del <sup>15</sup>NO alimentato con conseguente evoluzione del <sup>14</sup>NO; le due specie isotopiche si portano, rispettivamente, ad un minimo di 572 ppm e ad un massimo di 336 ppm, entrambe a 155°C. A temperature più elevate, poi, si nota anche l'evoluzione del <sup>15</sup>NO, la cui concentrazione (massimo di 990 ppm a 255°C) supera quella di alimentazione, ad indicare come tali temperature più elevate favoriscano la decomposizione termica delle specie marcate adsorbite appena prima. A temperature ancora

superiori, infine, si osserva un secondo consumo del  $^{15}\text{NO}$  alimentato, dovuto al fatto che esso si adsorbe sulla superficie catalitica sotto forma di nitrati.

Sul catalizzatore a base di Rh, invece, lo scambio inizia non appena parte la scalata di temperatura ( $50^\circ\text{C}$ ), quando si osserva il contemporaneo rilascio di  $^{15}\text{NO}$  e il consumo del  $^{14}\text{NO}$  alimentato; a  $220^\circ\text{C}$  essi raggiungono, rispettivamente, una concentrazione di 148 e 808 ppm. Anche in questo caso, come già osservato sul Pt, a temperature superiori si ha il rilascio dell' $^{15}\text{NO}$  alimentato dovuto alla decomposizione termica delle specie appena adsorbite, con la sua concentrazione (1024 ppm a  $290^\circ\text{C}$ ) che supera quella di alimentazione. Infine, a temperature prossime ai  $350^\circ\text{C}$ , si registra un secondo consumo di  $^{14}\text{NO}$  alimentato (più ridotto rispetto a quanto visto sul Pt), dovuto al fatto che esso si adsorbe sulla superficie catalitica sotto forma di nitrati.

Infine, il catalizzatore bimetallico sembrerebbe comportarsi in maniera più simile al Pt alle basse temperature ed in maniera analoga al Rh a temperature più elevate. Infatti, già prima della rampa di temperatura si può osservare il rilascio di piccole quantità di  $^{15}\text{NO}$  precedentemente adsorbito (9 ppm) con un contemporaneo consumo del  $^{14}\text{NO}$  alimentato (si porta a circa 950 ppm), indice di come lo scambio sia già attivo a temperature molto basse. Non appena inizia la scalata di temperatura, poi, si ha un rapido consumo di  $^{14}\text{NO}$  e un'altrettanta rapida evoluzione di  $^{15}\text{NO}$ , fino a portarsi, a  $142^\circ\text{C}$ , ad una concentrazione di 386 e 523 ppm, rispettivamente. Con l'aumentare della temperatura, poi, si osserva la produzione di  $^{14}\text{NO}$ , il quale raggiunge una concentrazione superiore a quella di alimentazione (1088 ppm a  $277^\circ\text{C}$ ). Ancora una volta, al termine della rampa di temperatura

(350°C), si ha un secondo consumo del  $^{14}\text{NO}$  alimentato, il quale si adsorbe sul catalizzatore sotto forma di nitrati.

Anche nel caso dello scambio dei nitriti, la temperatura di attivazione dello scambio è inferiore a quella di adsorbimento, a indicare come esso avvenga attraverso un meccanismo attivato dal metallo nobile in forma ridotta.

Da tale prova, inoltre, si dimostra ancora una volta come le specie adsorbite sotto forma di nitriti siano più reattive di quelle adsorbite sotto forma di nitrati, come si evince dalla minore temperatura di soglia della reazione di scambio (50°C contro 160–210°C).

Si può supporre, infine, che la velocità di scambio sia cineticamente controllata solamente dalla temperatura, poiché immediatamente in seguito all'inizio della rampa di temperatura si osserva l'evoluzione di NO precedentemente adsorbito ed il consumo di NO alimentato.

# *Capitolo X*

*Conclusioni*

Nel presente lavoro di tesi si è indagato l'effetto del metallo nobile sulle prestazioni dei sistemi catalitici LNT. Ciò è stato fatto confrontando l'attività catalitica di un sistema a base di Platino, comunemente impiegato nei sistemi NSR, con uno in cui il metallo nobile è stato sostituito con il Rodio (in quantità equimolari) ed infine con un sistema bimetallico costituito sia da Platino che da Rodio.

In particolare, si sono analizzati il comportamento dei tre sistemi catalitici in condizioni di funzionamento ciclico mediante prove ICSC, con o senza purga, ed in presenza o meno di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O; la stabilità termica delle specie superficiali adsorbite sia sotto forma di nitriti che di nitrati mediante prove di desorbimento termico (TPD) e la loro reattività in presenza di un agente riducente, sia H<sub>2</sub> che NH<sub>3</sub> (TPSR); inoltre, si è analizzata la reattività di NO in fase gas in presenza di specie riducenti (TPR) e, infine, si è investigato il fenomeno del release mediante prove di scambio isotopico (TPIE).

Dalle **prove ICSC** condotte a 350°C si è visto come il catalizzatore a base di Pt sia quello in grado di trattenere una quantità maggiore di NO<sub>x</sub> ( $7 \cdot 10^{-4}$  mol/g<sub>ctz</sub>), mentre quello a base di Rh ha una capacità di accumulo molto inferiore ( $4 \cdot 10^{-4}$  mol/g<sub>ctz</sub>), dovuta alla ridotta capacità di tale metallo nobile di catalizzare l'ossidazione di NO a NO<sub>2</sub>, fondamentale nel processo di adsorbimento. Il catalizzatore bimetallico, invece, mostra un comportamento intermedio tra gli altri due, anche se più prossimo al Pt, mostrando una capacità di accumulo di  $6 \cdot 10^{-4}$  mol/g<sub>ctz</sub>. Durante la fase di riduzione, si osserva una concentrazione di N<sub>2</sub> all'uscita dal reattore inferiore per il Rh rispetto al Pt (circa 310 ppm vs 400 ppm), poiché il primo ha la capacità di attivare la reazione di decomposizione dell'ammoniaca, la quale è il reagente che prende parte al secondo step di riduzione delle specie



adsorbite; ciò comporta, inoltre, una minore produzione di  $\text{NH}_3$  (il picco di massima concentrazione risulta di 40 ppm contro i 230 ppm del Pt). Per quanto riguarda il catalizzatore bimetallico, infine, si registra un comportamento intermedio tra quello a base di Pt e quello a base di Rh, con una concentrazione massima di  $\text{N}_2$  di circa 320 ppm e di  $\text{NH}_3$  attorno ai 90 ppm. Inoltre, si è osservato come i catalizzatori a base di Pt e Pt-Rh abbiano un'ottima efficienza di rigenerazione della propria superficie quando ridotti con  $\text{H}_2$ , mentre ciò non è vero per il Rh, per il quale il rapporto  $N_{\text{ads}}/N_{\text{prod}}$  è significativamente superiore ad uno, indicando come, anche a  $350^\circ\text{C}$ , non tutte le specie adsorbite siano state ridotte. Come conseguenza di ciò, la rigenerazione della superficie catalitica non è completa e sul catalizzatore rimangono quantità non trascurabili di  $\text{NO}_x$  adsorbiti i quali, secondo una reazione a catena, daranno luogo a un accumulo minore nel successivo ciclo di adsorbimento.

Dalle prove ICSC modificate, ovvero senza la cosiddetta fase di purga tra le fasi di adsorbimento e riduzione (**prove Lean-Rich Cycling**), si è notato come il comportamento dei tre sistemi catalitici sia lo stesso delle prove condotte in presenza di purga: il Rh mostra ancora una minore capacità di accumulo di  $\text{NO}_x$  e non è in grado di rigenerare efficacemente la superficie catalitica, mentre il catalizzatore bimetallico presenta sempre un comportamento intermedio tra i sistemi Pt-Ba e Rh-Ba, se pur più prossimo al Pt. Variando la temperatura operativa, si nota come, al suo diminuire, si riduca l'efficienza del catalizzatore, portando a un progressivo calo della quantità di  $\text{NO}_x$  adsorbiti, causato dalla progressiva diminuzione della capacità del catalizzatore di attivare la reazione di ossidazione di NO a  $\text{NO}_2$ ; per questo, alla temperatura di  $150^\circ\text{C}$ , l'unico composto osservato durante la fase lean è

NO. Inoltre, si può osservare come il Pt sia in grado di rigenerare la superficie catalitica a tutte e tre le temperature testate, mentre il Rh, già meno efficace, peggiora la sua capacità di riduzione con il diminuire della temperatura; infine, il catalizzatore bimetallico mostra un comportamento più simile al Pt alle alte temperature e al Rh alle basse. Si è notata anche una maggiore quantità di  $\text{NH}_3$  a  $150^\circ\text{C}$  che a  $350^\circ\text{C}$ , in quanto, alle alte temperature, essa diventa attiva nella riduzione degli  $\text{NO}_x$  adsorbiti, consumandosi.

Dalle stesse prove effettuate in presenza di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  si denota come sul catalizzatore a base di Pt si abbia un effetto negativo per quanto riguarda l'accumulo di  $\text{NO}_x$ , ma si registri, invece, un miglioramento della selettività ad azoto, in particolare alle basse temperature, mentre la capacità di rigenerazione rimane ottima inalterata. Sul Rh, invece, diminuiscono la capacità di accumulo e la selettività a  $\text{N}_2$ , così come peggiora la rigenerazione della superficie catalitica. Il catalizzatore bimetallico si comporta in maniera più simile a quello a base di Pt piuttosto che a quello a base di Rh, registrando, infatti, una selettività ad azoto incrementata a tutte le temperature e una capacità di rigenerazione inalterata rispetto alle stesse prove realizzate in condizioni "pulite".

Dall'analisi della stabilità termica delle specie adsorbite condotta attraverso prove di desorbimento in programmata di temperatura (**prove TPD**), si nota come la natura del metallo nobile disperso sul catalizzatore non influenzi la temperatura di soglia della reazione di decomposizione dei nitrati; infatti, l'evoluzione di NO e  $\text{O}_2$  avviene a temperature simili nei tre sistemi catalitici; mentre i nitriti adsorbiti sul catalizzatore a base di Rh sono più stabili di quelli adsorbiti sul Pt e sul Pt-Rh, in quanto si osserva una più elevata soglia di

temperatura per il desorbimento di NO. Inoltre, analizzando le temperature di soglia per il desorbimento degli NO<sub>x</sub> dalla superficie catalitica, è possibile concludere che le specie nitrato sono più stabili delle specie nitrito. Infine, si può affermare che nel caso di adsorbimenti condotti a 250°C, sul catalizzatore a base di Pt gli NO<sub>x</sub> siano adsorbiti sotto forma di nitrati, nel caso del Rh sotto forma di nitriti, mentre per il catalizzatore bimetallico la maggior parte degli NO<sub>x</sub> adsorbiti si adsorbono sotto forma di nitrati. Anche alla temperatura di 250°C si osserva come la natura del metallo nobile non incida in maniera rilevante sulla temperatura di soglia per il desorbimento delle specie azotate, che rimane sempre prossima alla temperatura di adsorbimento.

L'incapacità del Rh di rigenerare la propria superficie catalitica è stata confermata dai risultati ottenuti attraverso prove di reattività delle specie adsorbite in presenza di un agente riducente, H<sub>2</sub> ed NH<sub>3</sub> (**prove TPSR**). Si è osservato, infatti, che sul Pt la riduzione è completa a 350°C, mentre sul Rh avviene a temperature superiori, dimostrando una più difficile riduzione delle specie presenti sul catalizzatore; infatti, sul Rh e sul Pt-Rh si registra una seconda riduzione delle specie adsorbite, che coinvolge i nitrati lontani, i quali si trovano a distanza maggiore dai siti del metallo nobile e quindi non riducibili a basse temperature. Se ne deduce, pertanto, che sul catalizzatore a base di Pt lo spillover dell'idrogeno dai siti del metallo nobile verso i siti Ba<sup>2+</sup> è più efficace, e che il catalizzatore a base di Rh non è in grado di rigenerare completamente la superficie catalitica se non a temperature prossime ai 500°C. Si nota come, all'inizio della programmata di temperatura, il consumo di H<sub>2</sub> non sia accompagnato da alcuna evoluzione di prodotti di reazione. Ciò può essere imputabile al fatto che il riducente alimentato va, prima, ad

accumularsi sui siti Pt e/o Rh; pertanto, si può dedurre che la reazione di riduzione delle specie adsorbite avvenga previa riduzione del metallo nobile. Siccome, poi, l'evoluzione dei prodotti di reazione avviene a temperature inferiori a quelle di adsorbimento (circa 100°C contro 350°C), si ha la conferma che le specie azotate accumulate sul catalizzatore sono ridotte tramite un processo catalizzato dal metallo nobile, e non per reazione dovuta al desorbimento termico (durante le TPD, infatti, il rilascio in fase gas delle specie adsorbite aveva luogo a temperature prossime a quella di adsorbimento).

I risultati delle prove condotte con  $\text{NH}_3$  come riducente confermano che l'ammoniaca è un effettivo riducente nei confronti dei nitrati accumulati e che la reazione è molto selettiva ad azoto (non si riscontrano altri prodotti contenenti N). Si vede come, per il sistema catalitico Pt-Ba, la distribuzione sperimentale delle tre forme isotopiche di  $\text{N}_2$  rispecchi quella teorica (rimanendo sempre in un intervallo di  $\pm 10\%$  della stessa); mentre ciò non è vero per gli altri due sistemi catalitici contenenti Rh come metallo nobile, il quale attiva la reazione di decomposizione di  $^{14}\text{NH}_3$  alle alte temperature, portando ad una netta abbondanza ( $>90\%$ ) di  $^{14}\text{N}_2$  rispetto alle altre forme isotopiche. Dalle prove effettuate eseguendo l'adsorbimento a 150°C piuttosto che a 350°C, si ha la conferma di come l'azoto non sia più l'unico prodotto di reazione, ma si registrino piccole quantità di  $\text{N}_2\text{O}$  mono- e bi-marcato. La presenza simultanea dei due isotopi e la contemporanea assenza della corrispondente molecola non marcata ( $^{14}\text{N}_2\text{O}$ ) indicano che la formazione del protossido d'azoto può coinvolgere sia l'accoppiamento di due specie NO adsorbite che la ricombinazione di una specie NO adsorbita con un frammento  $\text{NH}_x$  adsorbito sul sito metallico. Inoltre, la formazione di  $\text{N}_2\text{O}$

sembra essere favorita nelle condizioni in cui la dissociazione di NO è limitata, ovvero alle basse temperature (infatti, a 350°C non si registravano tracce di N<sub>2</sub>O in uscita dal reattore).

Studiando la reattività di NO gassoso in presenza di un riducente (**prove TPR**), si ha la conferma che, per tutti e tre i sistemi catalitici, la reazione in fase gas è significativamente più veloce rispetto alla reazione che coinvolge le specie adsorbite sulla superficie, sia nel caso di nitriti che nel caso di nitrati. Per tutti i catalizzatori testati, inoltre, si osserva la produzione di N<sub>2</sub>O solamente quando la reazione coinvolge grandi quantità di NO in fase gas; infatti, non appena il consumo dell'NO alimentato diventa significativo, la reazione con NH<sub>3</sub> porta alla formazione di N<sub>2</sub> come unico prodotto di reazione. Anche in queste prove, si vede come la distribuzione isotopica rispecchi quella teorica solamente nel caso del Pt, mentre per il Rh e per il Pt-Rh non è così a causa della decomposizione dell'ammoniaca catalizzata dal Rh.

Infine, studiando l'effetto del metallo nobile sul fenomeno del release degli NO<sub>x</sub> attraverso prove di scambio isotopico (**prove TPIE**), si è dimostrato come nel caso del Pt e del Pt-Rh si abbia uno scambio completo, ovvero che coinvolge tutte le molecole adsorbite sulla superficie catalitica; mentre ciò non avviene nel caso del Rh. Ad ogni modo, si è dimostrato come NO sia un effettivo riducente del metallo nobile; infatti, la temperatura di attivazione dello scambio è inferiore a quella di adsorbimento, a indicare come il processo proceda attraverso un meccanismo attivato dal metallo nobile in forma ridotta; tuttavia, la temperatura di soglia è superiore rispetto alle prove condotte con un riducente più efficace (H<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>), indice di come la riduzione del metallo nobile sia più difficoltosa utilizzando NO come riducente.

Alla luce delle prove effettuate e descritte nel presente lavoro di tesi, si può ipotizzare che il sistema catalitico più adatto alla tecnologia LNT sia il Pt-Rh-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il quale garantisce buone capacità di accumulo degli NO<sub>x</sub> grazie alla presenza del Pt sulla superficie e, al tempo stesso, ridotte emissioni di NH<sub>3</sub> (tossica per l'uomo) in fase di riduzione, poiché il Rh è attivo nella reazione di decomposizione della stessa.



# Bibliografia

[1] «Pianificazione in materia di qualità dell'aria finalizzata al rispetto di valori limite del biossido di azoto, adottata, in Italia, dai soggetti individuati dall'ordinamento nazionale secondo gli ambiti di intervento a ciascuno attribuiti» *Documentazione a corredo dell'istanza di deroga ai sensi dell'articolo 22, comma 1 della direttiva 2008/50/CE*, 2008: 13.

[2] G. Ferrari. «Motori a combustione interna» *Il Capitello, Torino*, 2001.

[3] H. Bockhorn. «Soot formation in combustion» *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg*, 1994.

[4] E. Ranzi. «Cinetica chimica e formazione di inquinanti» *Slide del Corso "Principi di Combustione"*, 2011: 14.

[5] V. Rocco. «Motori a combustione interna» *Didattica Uniroma2*, 2013: 313.

[6] M. Livi. «Sviluppi di catalizzatori per l'abbattimento di NO<sub>x</sub> in presenza di ossigeno» *Tesi di dottorato di ricerca in Chimica Industriale*, 2008: 103.

[7] B. Pereda-Ayo, J.R. Gonzalez-Velasco. «NO<sub>x</sub> storage and reduction for diesel engine exhaust aftertreatment» *InTechOpen*, 2013.

[8] W.S. Epling, L.E. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier, J.E. Park. «Overview of the fundamental reaction and degradation mechanisms of NO<sub>x</sub> storage/reduction catalysts» *Catalysis Reviews, Science and Engineering*, 2004: 163-245.

[9] S. Roy, A. Baiker. «NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysis: from mechanism and materials properties to storage-reduction performance» *Chemical Reviews*, 2009: 4054-4091.

[10] N. Miyoshi, T. Tanizawa, K. Kasahara, S. Tateishi. *European Patent Appl. 0 669 157 A1*, 1995.



[11] W.S. Epling, J.E. Park, G.C. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier, L.E. Campbell. «Further evidence of multiple NO<sub>x</sub> sorption sites on NO<sub>x</sub> storage/reduction catalysts» *Catalyst Today*, 2004: 21-30.

[12] E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, L. Olsson, M. Skoglundh. «The mechanism for NO<sub>x</sub> storage» *Catal. Lett.*, 2000: 71-74.

[13] P. Broqvist, I. Panas, E. Fridell, H. Persson. «NO<sub>x</sub> storage on BaO (100) surface from first principles: a two channel scenario» *Journal of Physical Chemistry B*, 2002: 137-145.

[14] F. Prinetto, G. Ghiotti, I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti. «In situ FT-IR and reactivity study of NO<sub>x</sub> storage over Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003: 4428-4434.

[15] I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, F. Prinetto, G. Ghiotti. «NO<sub>x</sub> adsorption study over Pt-Ba/Alumina catalysts: FT-IR and pulse experiments» *Journal of Catalysis*, 2004: 377-388.

[16] L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi. «NO<sub>x</sub> Storage Reduction over Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst» *Journal of Catalysis*, 2001: 175-191.

[17] S. Morandi, F. Prinetto, G. Ghiotti, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, M. Daturi, V. Blasin-Aubé. «The influence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on the storage properties of Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> LNT catalyst studied by FT-IR spectroscopy and transient microreactor experiments» *Catalysis Today*, 2014: 116-124.

[18] L. Lietti, M. Daturi, V. Blasin-Aubé, G. Ghiotti, F. Prinetto, P. Forzatti. «Relevance of nitrite route in the NO<sub>x</sub> adsorption mechanism over Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NSR catalysts investigated by FT-IR operando spectroscopy.» *ChemCatChem*, 2012: 55-58.

[19] L. Lietti, I. Nova, P. Forzatti. «Role of ammonia in the reduction by hydrogen of NO<sub>x</sub> stored over Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lean NO<sub>x</sub> trap catalysts.» *Journal of Catalysis*, 2008: 270-282.

[20] L. Cumaranatunge, S.S. Mulla, A. Yezerets, N.W. Currier, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro. «Ammonia is a hydrogen carrier in the regeneration of Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> traps with H<sub>2</sub>.» *Journal of Catalysis*, 2007: 29-34.

[21] L. Righini, L. Castoldi, L. Lietti, S. Sauce, P. Da Costa, P. Forzatti. «Mechanism of the Reduction by Ammonia of Nitrates Stored onto a Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> LNT Catalyst.» *Top Catalysis*, 2013: 1906-1915.

[22] N. Artioli. «Catalytic removal of NO<sub>x</sub> and soot from mobile sources» *Thesis for the degree of Doctor of Philosophy*, 2013: 61-66.



---