

Sommario

Introduzione.....	4
Capitolo 1. 8	
NO _x e particolato: problematiche, legislazione e tecnologie per la rimozione . Errore. Il segnalibro non è definito.	
1.1. Introduzione.....	Errore. Il segnalibro non è definito.
1.2. Formazione degli NO _x ed effetti sulla salute	Errore. Il segnalibro non è definito.
1.3. Il particolato	Errore. Il segnalibro non è definito.
1.4. Limiti di legge sulle emissioni.....	Errore. Il segnalibro non è definito.
1.5. Metodi di abbattimento	Errore. Il segnalibro non è definito.
1.6. Scopo della tesi	Errore. Il segnalibro non è definito.
Capitolo 2.....	35
Impianto e procedure sperimentali	35
2.1. L' impianto.....	36
2.2. Raccolta e rielaborazione dei dati.....	43
2.3. Metodologie sperimentali.....	48
Capitolo 3.....	53
Materiali catalitici.....	53
3.1. Introduzione.....	53
3.2. Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori.....	54
Capitolo 4.	57
Reattività dei catalizzatori K-Ru supportati nella rimozione di NO _x	57
4.1. Introduzione.....	57

4.2.	Meccanismo reattivo nelle prove ISC	Errore. Il segnalibro non è definito.
4.3.	K-Ru/Al ₂ O ₃	61
4.4.	K-Ru/ZrO ₂	65
4.5.	K-Ru/CZ80	70
4.6.	K-Ru/Al-CZ80	72
4.7.	Confronti	74
4.8.	Conclusioni	79
Capitolo 5		80
	Reattività dei catalizzatori K-Ru supportati nella rimozione simultanea di NO _x e particolato	80
5.1.	Ossidazione in Programmata di Temperatura (TPO)	Errore. Il segnalibro non è definito.
5.2.	Cicli di Adsorbimento e Riduzione (Prove ISC)	Errore. Il segnalibro non è definito.
	Considerazioni conclusive	93
	Bibliografia	94

Figura 1.1 Emissioni di inquinanti in funzione del rapporto λ CON MOTORI a benzina a singola o multipla iniezione e motori diesel o benzina GDI.....	18
Figura 1.2 Sonda lambda	20
Figura 1.3 Differenza di tensione registrata dagli elettrodi della sonda al variare di lambda.....	21
Figura 1.4 Sistema SCR	24
Figura 1.5 Meccanismo LNT	25
Figura 1.6 Funzionamento dei catalizzatori LNT	26
Figura 1.7 Filtro Wall-flow	28
Figura 1.8 Meccanismo di reazione di un sistema DPNR	32
Figura 1.9 Sistema DPNR.....	33
Figura 1.10 Sistemi DPNR vs DPF + Urea-SCR per motori di diversa cilindrata	33
Figura 2.1 Foto dell'impianto	35
Figura 2.2 Schema dell'impianto	36
Figura 2.3 Rette di taratura per due gas passanti dallo stesso Brooks.....	38
Figura 2.4 Dettaglio della testa del reattore	39
Figura 2.5 Saturatore per l'alimentazione dell'acqua	40
Figura 2.6 Schema valvole a pulso a 6 vie.....	41
Figura 2.7 Schema e foto del reattore	42
Figura 2.8 Spettrografia di massa	44
Figura 2.9 Spettro di assorbimento di NO_x e rielaborazione dei segnali in base ai fattori di risposta e ai fattori di influenza	46

Figura 2.10 Schermata del programma di acquisizione del FT-IR	47
Figura 2.11 Procedura standard per una prova ISC.....	51
Tabella 3.1 Composizione dei materiali catalitici	54
Figura 4.1 TPD su K-Ru/Al ₂ O ₃	62
Figura 4.2 Primo ciclo ISC su K-Ru/Al ₂ O ₃	62
Figura 4.3 Ultimo Ciclo ISC su K-Ru/Al ₂ O ₃	64
Figura 4.4 TPD sul K-Ru/ZrO ₂	65
Figura 4.5 Primo Ciclo ISC su K-Ru/ZrO ₂	66
Figura 4.6 Ultimo Ciclo ISC su K-Ru/ZrO ₂	67
Figura 4.7 Ciclo ISC con fase rich prolungata.....	69
Figura 4.8 Primo ciclo su K-Ru/CZ80	70
Figura 4.9 ultimo ciclo su K-Ru/CZ80	71
Figura 4.10 TPD iniziale su K-Ru/Al-CZ80.....	72
Figura 4.11 Primo ciclo ISC su K-Ru/Al-CZ80	73
Figura 4.12 ultimo ciclo ISC su K-Ru/Al-CZ80.....	74
Figura 4.13 Grafico di confronto degli NO _x [mol/g cat] adsorbiti su campioni con diverso supporto.....	75
Figura 4.14 Grafico di confronto per i tempi di sfondamento [s] su campioni con diverso supporto.....	76
Figura 4.15 Grafico di confronto per la selettività a N ₂ su campioni con diverso supporto.....	77
Figura 4.16 Grafico di confronto degli NO _x adsorbiti [g/mol cat] su sistemi di riferimento	78

Figura 4.17 Grafico di confronto della selettività a N ₂ su sistemi di riferimento	79
Figura 5.1 TPO su K-Ru/Al ₂ O ₃	82
Figura 5.2 TPO su K-Ru/ZrO ₂	83
Figura 5.3 TPO su K-Ru/CZ80	84
Figura 5.4 TPO su K-Ru/Al-CZ80.....	85

Introduzione

Capitolo 1.

NO_x e particolato: problematiche, legislazione e tecnologie per l'abbattimento

1.1. Introduzione

Le emissioni inquinanti, derivanti dall'impiego di motori a combustione interna, hanno acquisito negli anni un ruolo sempre più centrale nello sviluppo e nella progettazione degli autoveicoli; quest'aspetto è divenuto imprescindibile per le case produttrici dal momento in cui furono introdotte leggi restrittive sull'emissione degli inquinanti.

Le fonti principali di inquinamento nei gas di scarico sono gli ossidi di azoto (NO_x) e il particolato solido (soot), presente in maniera sensibile nei veicoli a ciclo Diesel. I primi sono considerati inquinanti atmosferici e si ritiene che aggravino le condizioni dei malati d'asma; il secondo invece è responsabile dell'aggravarsi di patologie dell'apparato respiratorio e cardio-circolatorio, mentre a livello ambientale interferisce nella propagazione e nell'assorbimento delle radiazioni solari, sulla visibilità atmosferica e nei processi di condensazione del vapore acqueo, favorendo smog e nebbie.

La combustione di una miscela di idrocarburi con aria che avviene all'interno di un motore, porta alla formazione di prodotti di ossidazione secondari come monossido di carbonio, alcoli e aldeidi, oltre ai prodotti di combustione completa anidride carbonica e acqua.

Gli NO_x derivano dalla presenza di azoto nell'aria e nel combustibile, mentre la formazione del particolato è dovuta alla non completa combustione degli idrocarburi presenti nella miscela combustibile. Si ha inoltre formazione di ossidi di zolfo, sviluppati a partire dalle impurezze a base di zolfo contenute nel combustibile e nel lubrificante. Tutte queste sostanze sono emesse direttamente in atmosfera e ne rappresentano i principali inquinanti.

Nel prosieguo del capitolo verranno approfonditi i meccanismi di formazione delle principali specie inquinanti dei motori a combustione interna, la nocività della loro emissione nell'ambiente e le principali contromisure, legislative e tecnologiche, atte a ridurre la presenza in atmosfera.

1.2. **Formazione degli NO_x ed effetti sulla salute**

Con il termine NO_x vengono indicati genericamente i due più importanti ossidi di azoto a livello di inquinamento atmosferico: l'ossido di azoto e il biossido di azoto.

L'ossido di azoto (NO) si forma principalmente dalla reazione dell'azoto contenuto nell'aria (c.a.80%) con l'ossigeno in processi condotti a elevate temperature e, in particolar modo, durante le reazioni di combustione, come quelle che si sviluppano nei motori a combustione interna, soprattutto in quelli diesel. L'ossido di azoto, interagendo con l'ossigeno, specie quando in eccesso, si trasforma parzialmente in biossido di azoto. Le reazioni di formazione delle due specie sono strettamente legate alla temperatura e alla concentrazione di ossigeno.

Il diossido di azoto (NO_2) è un gas tossico, di colore giallo-rosso, dall'odore intenso, molto irritante. È un ossidante molto reattivo e corrosivo. La forma prevalente in cui si trova è quella classica di NO_2 , oppure come dimero N_2O_4 . È un elemento importante per la formazione dello smog fotochimico perché è un reagente per la produzione di ozono, acido nitrico e nitrati.

Il maggiore responsabile dell'inquinamento antropico da ossidi di azoto è imputabile agli autoveicoli: secondo il ministero dell'ambiente, in Italia sono emessi circa 3 milioni di tonnellate di ossidi di azoto e la metà di questi sono dovuti ai veicoli.

Analizzando nello specifico la formazione degli NO_x in un processo di combustione, si distinguono tre diversi meccanismi: *thermal* NO_x , *prompt* NO_x e *fuel* NO_x .

Nella combustione di composti che al più contengono solo poche tracce di azoto, quali le miscele idrocarburiche combustibili, la produzione di ossidi di azoto avviene secondo il meccanismo *thermal*, dove i prodotti derivano dall'ossidazione dell'azoto presente nell'aria. Tale meccanismo si sviluppa attraverso una serie di reazioni, dipendenti dalla temperatura, proposte da Zeldovich. Le principali sono:



Il fenomeno ha luogo soprattutto in condizioni operative severe, in quanto l'azoto molecolare è molto stabile. Inoltre, alte temperature, combustione *lean* e lunghi tempi di residenza favoriscono la formazione di *thermal* NO_x .

Sperimentalmente si è osservato che la velocità di formazione di NO durante la combustione di idrocarburi risulta essere più alta di quella stimata tramite il solo meccanismo *thermal*. Questo comportamento è stato spiegato dalla presenza di un altro meccanismo, il "*prompt* NO_x ". Tale meccanismo avviene nella fase iniziale della combustione. Nella fiamma, alimentata dagli idrocarburi, si forma NO *prompt* per via di una sequenza di reazioni nelle quali i radicali idrocarburici reagiscono rapidamente con l'azoto molecolare, promuovendo la formazione di composti amminici, in seguito convertiti ad NO. Le specie radicaliche sono soprattutto CH e CH_2 , promotrici della seguente reazione:



La reazione **1.Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**4 è molto esotermica ed è quindi favorita a basse temperature. Il radicale CH proviene dalla reazione del metilene con i radicali idrogeno ed idrossi:



La produzione di NO_x avviene attraverso la formazione di acido cianidrico:



C'è anche la possibilità che le reazioni partano dal radicale CH₂ generando ammine:



1.10

La formazione degli NO_x è proporzionale al numero di atomi di carbonio per unità di volume, ma è indipendente dalla natura della fonte di carbonio. La formazione di HCN aumenta con la concentrazione di radicali idrocarburici.

Un terzo meccanismo che avviene durante il processo di combustione è detto *fuel NO_x*. Una fonte importante di emissioni di NO_x sono i combustibili in cui l'azoto è chimicamente legato ai composti idrocarburici (e.g. piridine). Si ha una reazione, con terzo corpo, di O radicale e N₂ e una che vede coinvolto N₂O a dare due molecole di NO:



L'inquinamento atmosferico è il maggior fattore di rischio ambientale responsabile della morte prematura in Europa [1]. Aumenta l'incidenza di un'ampia gamma di malattie e ha un impatto ambientale su più fronti, danneggiando la vegetazione e gli ecosistemi.

Tra gli ossidi di azoto, solo l' NO_2 ha rilevanza tossicologica, in particolare è responsabile di specifiche patologie a carico dell'apparato respiratorio. I soggetti più esposti all'azione tossica sono quelli più sensibili, come i bambini e gli asmatici. Il biossido di azoto si può ritenere uno degli inquinanti atmosferici più pericolosi, non solo per la sua natura irritante sull'uomo, ma anche perché, in condizioni di forte irraggiamento solare, provoca delle reazioni fotochimiche che creano altre sostanze inquinanti: ad esempio, NO_2 è un precursore dell'ozono troposferico. Inoltre, trasformandosi in presenza di umidità in acido nitrico, esso è una delle cause della formazione delle cosiddette "piogge acide", che provocano ingenti danni alle piante e più in generale alterazioni negli equilibri degli ecosistemi acquatici e terrestri.

1.3. Il particolato

Il particolato solido, conosciuto anche come PM (*Particulate Matter*) o soot, se ci si riferisce strettamente a quello carbonioso, è una complessa miscela di particelle che, per le loro dimensioni estremamente ridotte, rimangono sospese in atmosfera per un determinato periodo di tempo. Il particolato solido è l'inquinante con il maggiore impatto nelle città ed è composto da tutte quelle particelle solide e liquide disperse nell'atmosfera, di diametro compreso tra pochi nanometri fino ai 500 micron. Si usa indicare con PM 10 il particolato con dimensioni inferiori a 10 micron. Più della metà di queste polveri hanno un diametro inferiore ai 2.5 micron (PM 2.5).

La formazione di soot in un motore diesel è legata al materiale carbonioso generato dal processo di combustione. Il meccanismo di formazione avviene attraverso le seguenti fasi:

- **Pirolisi:** le molecole, in fase gas, cominciano a reagire attraverso meccanismi radicalici. L'elevata temperatura e l'alta concentrazione dei reagenti scaturiscono reazioni di cracking delle molecole idrocarburiche e la formazione di acetilene, che è il precursore del soot. Il processo avviene in un tempo dell'ordine dei millisecondi.

- **Nucleazione:** le specie formate nella prima fase generano composti aromatici che possono costituire i nuclei di partenza dell'accrescimento successivo.
- **Crescita superficiale:** la crescita avviene per addizione ai nuclei delle molecole di acetilene. Contemporaneamente avviene la coagulazione di piccole particelle di soot che aumentano le loro dimensioni e assumono una forma sferica.
- **Aggregazione:** queste particelle sferiche interagiscono fra loro aggregandosi in cluster dell'ordine di centinaia di nm.

Il particolato causa una riduzione della visibilità e della luminosità perché assorbe la luce e riflette i raggi di sole, in particolare nelle città e nelle aree industriali. Le polveri sospese favoriscono la formazione di smog e nebbie. Si verificano, inoltre, fenomeni di piogge acide che comportano problemi di corrosione ed erosione. Le polveri possono essere depositate anche sulle foglie delle piante formando così uno strato che filtra la luce e riduce il processo di fotosintesi.

Le particelle più piccole hanno un maggiore tempo di residenza nei polmoni, questo porta ad aggravare le condizioni di persone soggette a bronchiti ed asma. Il meccanismo dettagliato con cui il particolato interferisce con gli organismi non è ancora chiarito completamente: è noto che al diminuire delle dimensioni la possibilità di interazione biologica aumenta, in quanto le più piccole particelle possono raggiungere laringe, trachea, polmoni e alveoli, e qui rilasciare parte delle sostanze inquinanti che trasporta.

1.4. **Limiti di legge sulle emissioni**

A fronte di quanto detto in merito alla nocività delle emissioni inquinanti, è nata l'esigenza di stabilire dei valori limite di soglia, rappresentativi delle concentrazioni ambientali delle sostanze chimiche aerodisperse al di sotto delle quali la maggior parte dei lavoratori potesse rimanere esposto senza subire alcun effetto negativo sulla salute. L'American Conference of Governmental Industrial Hygienists, congresso americano governativo di medici specializzati in medicina del lavoro, stabilì

tre diversi limiti di esposizione, ciascuno dei quali preceduto dalla sigla TLV (Threshold Limit Value):

- TLV-TWA (valore limite di soglia – media ponderata nel tempo): concentrazione media, riferita ad una giornata normale di lavoro di 8 ore, alla quale quasi tutti i lavoratori possono essere esposti per l'intera vita lavorativa senza subire effetti dannosi.
- TLV-STEL (valore limite di soglia - limite per breve tempo di esposizione): rappresenta la massima concentrazione alla quale i lavoratori possono essere esposti continuamente per un periodo non superiore a 15 minuti nell'arco delle 8 ore lavorative, senza che manifestano irritazioni, danni irreversibili o cronici ai tessuti, narcosi di intensità sufficiente ad aumentare il rischio di incidenti o di riduzione dell'efficienza del lavoratore.
- TLV-C (Ceiling): rappresenta la concentrazione che non deve essere superata neppure per un brevissimo periodo di tempo.

Per quel che riguarda l'esposizione di una persona a NO₂ il TLV-TWA previsto è pari a 3 ppm (5.6 mg/m³); il TLV-STEL è di 5 ppm (9.4 mg/m³). Il TLV-TWA stabilito per il monossido d'azoto è 25 ppm, mentre per il particolato inalabile è di 10 mg/m³.

Facendo riferimento ai danni causati dalle emissioni inquinanti sia sull'ambiente che sull'uomo sono state emanate leggi nazionali atte a limitare la quantità di inquinanti presente in atmosfera. I limiti sulle emissioni di inquinanti atmosferici sono regolamentati a livello nazionale da un decreto legislativo (171/2004) che attua la direttiva Europea 81 del 2001, con lo scopo di assicurare una maggiore protezione dell'ambiente e della salute umana dagli effetti nocivi provocati dai fenomeni dell'acidificazione, dell'eutrofizzazione e della formazione di ozono a livello del suolo.

A tal fine, la direttiva stabilisce la limitazione delle emissioni di sostanze inquinanti ad effetto acidificante ed eutrofizzante e dei precursori dell'ozono, tramite la predisposizione di un sistema di limiti nazionali per le emissioni di biossido di zolfo (SO₂), ossidi di azoto (NO_x), composti organici volatili (COV) ed ammoniaca (NH₃).

Ogni limite di emissione deve essere inteso come il quantitativo massimo di una sostanza (in milioni di tonnellate) che può essere emessa in un territorio nazionale in un anno. Per gli ossidi di azoto, il limite è 990 kton/anno.

Le emissioni degli autoveicoli

Negli anni '80, con le misure di regolamentazione che sono divenute più severe, si è verificato uno sviluppo delle tecnologie per il controllo delle emissioni. Per poter ridurre il quantitativo di emissioni si può intervenire sul combustibile, sul motore o attraverso dei post-trattamenti. Si possono individuare due categorie:

- **Metodi primari:** intervengono per ridurre la formazione di inquinanti operando direttamente sulla combustione.
- **Metodi secondari:** riducono le emissioni tramite trattamenti chimici (sistema catalitico) o meccanici (filtri non catalitici), a valle del motore.

Il Parlamento Europeo ha pubblicato una direttiva nel 1998 (EC 70) relativa al contenuto di zolfo, con lo scopo di migliorare la qualità dei combustibili, riducendo le emissioni di inquinanti a valle della combustione. Attualmente i combustibili risultano essere più “puliti”; per i motori diesel si è abbassato il valore di zolfo da 0.1% a 0.05%.

Per gli NO_x e il particolato, sono state introdotte leggi sempre più stringenti dal 1992 con l'obiettivo di ridurre questi inquinanti. I valori sono generalmente espressi in g/km.

Gli standard EU per le emissioni (g/km) di motori diesel e benzina sono riportati di seguito:

	CO [g/km]	HC [g/km]	HC + NO _x [g/km]	NO _x [g/km]	PM [g/km]
--	-----------	-----------	-----------------------------	------------------------	-----------

Benzina					
Euro 4 (2005)	1	0.10	-	0.08	-
Euro 5 (2009)	1	0.10	-	0.06	0.005
Euro 6 (2014)	1	0.10	-	0.06	0.005
Diesel					
Euro 4 (2005)	0.5	-	0.30	0.25	0.025
Euro 5 (2009)^a	0.5	-	0.23	0.18	0.005 ^b
Euro 6 (2014)	0.5	-	0.17	0.08	0.005 ^b

Tabella 1.1 Limiti sull'emissione di inquinanti per motori diesel e benzina

a) Gennaio. 2011 per tutti i modelli. b) 0.0045/Km utilizzando la procedura PMP (Particulate Measurement Programme) per la misura delle emissioni di PM in massa. La legislazione introduce anche un limite per la emissione di PM in numero di particelle per Euro 5 ed Euro 6, in aggiunta al limite in massa. Il limite previsto in numero di particelle di PM è 6×10^{11} /Km; tale limite impedirà l'uso di filtri aperti a base di schiume espanse (in alternativa a quelli a base di monoliti con canali ciechi), che consentono di raggiungere il limite di PM in massa ma non quello in numero di particelle.

Con l'introduzione degli standard Euro-5 e Euro-6 il problema della riduzione del particolato riguarda anche gli autoveicoli con motore a benzina (tabella 1.1).

1.5. Metodi di abbattimento

Caratteristiche generali

Gli inquinanti prodotti da parte dei motori a combustione interna derivano dall'ossidazione incompleta del combustibile ad opera dell'O₂. I prodotti che si formano non sono solo CO₂ e H₂O, ma anche idrocarburi incombusti, CO, NO_x, SO_x e soot. Diversi fattori influiscono sulla formazione e la quantità di inquinanti presenti nelle emissioni:

- Rapporto *air-to-fuel* (AFR, λ)

- Rapporto di compressione (β)
- Geometria della camera di combustione
- Giri per minuto del motore
- Caratteristiche del combustibile

La combustione, e quindi la quantità dei vari elementi inquinanti, è caratterizzata da un parametro che esprime il rapporto aria/fuel, indicato con la lettera greca λ .

$$\lambda = \frac{[aria]/[fuel]_{effettivo}}{[aria]/[fuel]_{stechiometrico}} \quad \text{Equazione 1.1}$$

In caso di miscela stechiometrica, utilizzata nei motori a benzina, il rapporto ha valore unitario, mentre nei motori diesel la combustione avviene in eccesso di aria, con un rapporto λ che varia tra 2 e 6. Per λ inferiore a 1, ovvero in eccesso di combustibile, ci si trova nella fase *rich*: ciò comporta la presenza di prodotti di combustione parziale come CO e HC nei gas di scarico. Quando invece le condizioni operative sono tali per cui λ risulta essere maggiore di 1, avviene una combustione completa del combustibile e la produzione di elementi ossidati (NO_x): questa è la fase *lean*.

Le condizioni che rappresentano il funzionamento di un motore diesel sono quelle *lean*, per le quali risulta maggiore il rapporto HC/CO e la produzione di NO_x .

In figura 1.1 viene mostrato l'andamento delle concentrazioni di inquinanti in funzione del rapporto λ .

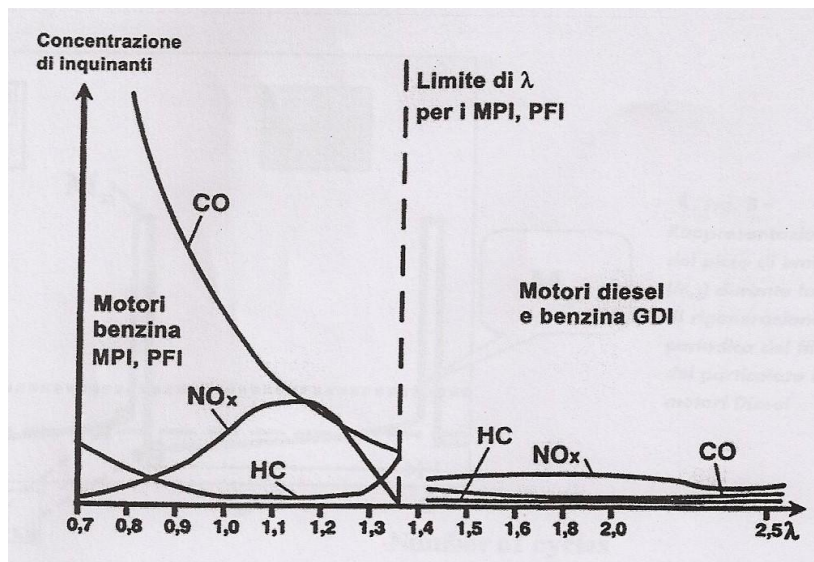


FIGURA 1.1 EMISSIONI DI INQUINANTI IN FUNZIONE DEL RAPPORTO λ CON MOTORI A BENZINA A SINGOLA O MULTIPLA INIEZIONE E MOTORI DIESEL O BENZINA GDI

Dal grafico si evince una marcata differenza fra le sostanze nocive prodotte in un motore a benzina, che lavora in condizioni prossime a $\lambda=1$ (miscela stechiometrica), e quelle generate dalle sorgenti mobili diesel, che operano in condizioni povere di combustibile ($\lambda>1$); ne deriva quindi un diverso approccio nelle tecniche di abbattimento messe a punto per rispettare i limiti di emissione fissati dalle normative europee.

Di seguito vengono descritte le principali tecnologie di abbattimento degli inquinanti nei sistemi di autotrazione.

Tecnologie di abbattimento degli ossidi di azoto

Convertitore TWC (Three-Way Catalyst)

I convertitori catalitici a tre vie sono collocati nelle marmitte dei veicoli a benzina; consentono di abbattere contemporaneamente NO_x , CO e HC. Sono composti da:

- Substrato catalitico, ceramico o metallico
- *Washcoat*, il supporto morfologico per la fase attiva

- Elementi attivi, provvedono alla catalisi delle reazioni citate.

SUBSTRATO

Il substrato monolitico ceramico è costituito da cordierite ($2 \text{ MgO} \cdot 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ SiO}_2$): un materiale avente bassa capacità termica e, di conseguenza, stabile ad alta temperatura e resistente agli shock termici. Possiede inoltre una buona resistenza meccanica.

Il substrato monolitico metallico è composto da una lega di ferro, cromo e alluminio (FeCrAl). Sottili fogli lisci si alternano a fogli corrugati in modo da generare dei canali paralleli tra loro. La conducibilità termica è più elevata rispetto al materiale ceramico, perciò presenta migliori prestazioni di accensione a freddo e di resistenza agli hot-spot durante l'esercizio.

WASHCOAT

Il substrato non possiede un'area superficiale specifica sufficiente a disperdere gli elementi attivi del catalizzatore. Per questo motivo si ricorre all'utilizzo del washcoat, costituito da una miscela di ossidi inorganici ad alta area superficiale e termicamente stabili. Si utilizza in genere allumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) insieme a ceria, zirconia e soluzioni solide di ceria-zirconia, che assolvono alla funzione di accumulare ossigeno (*oxygen storage*), consentendo di operare con un λ circa unitario.

ELEMENTI ATTIVI

La fase attiva è costituita da metalli nobili in grado di catalizzare sia l'ossidazione di CO e idrocarburi incombusti che la riduzione degli NO_x .

Gli elementi più comunemente utilizzati sono il platino (Pt), il palladio (Pd) e il rodio (Rh): i primi due sono impiegati primariamente nelle ossidazioni, mentre l'ultimo nelle reazioni di riduzione.

SONDA λ

Per ottenere un abbattimento degli inquinanti efficace, il convertitore TWC deve lavorare nell'intorno delle condizioni stechiometriche ($\text{AFR} = 14,7$ o $\lambda=1$). Diviene

indispensabile quindi un controllo in feedback sulla quantità di O_2 alimentata al catalizzatore.

Il sistema di controllo (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**) è costituito da un trasduttore, chiamato “sonda λ ”, affiancato da una centralina elettronica.

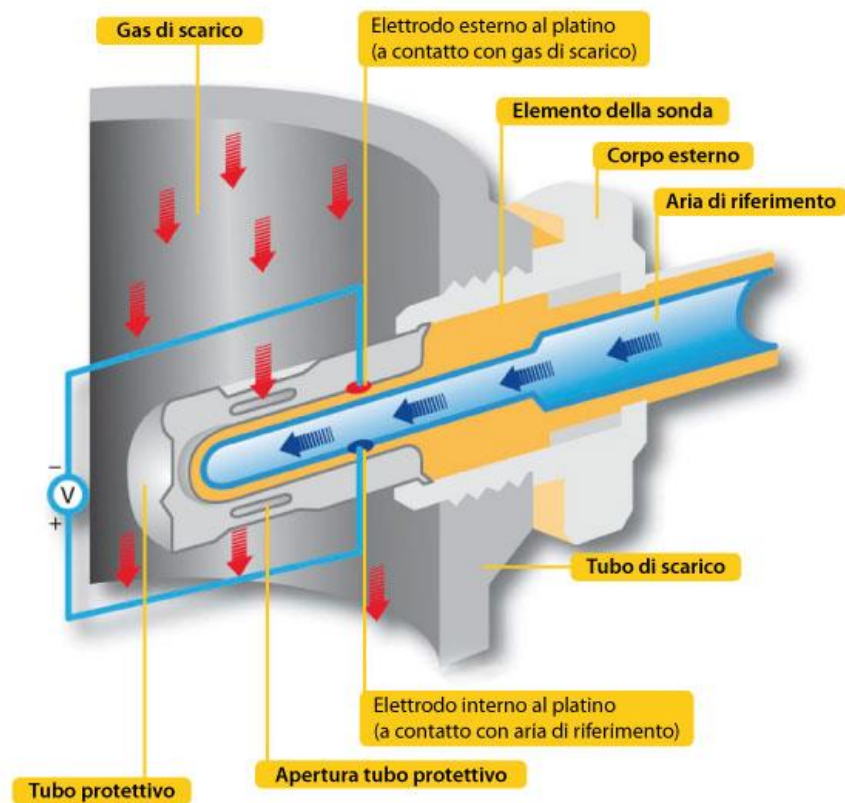


FIGURA 1.2 SONDA LAMBDA

La sonda lambda è costituita da un materiale ceramico (ZrO_2 o TiO_2) sulla cui superficie sono disposti due elettrodi, realizzati con un sottile strato di platino permeabile ai gas.

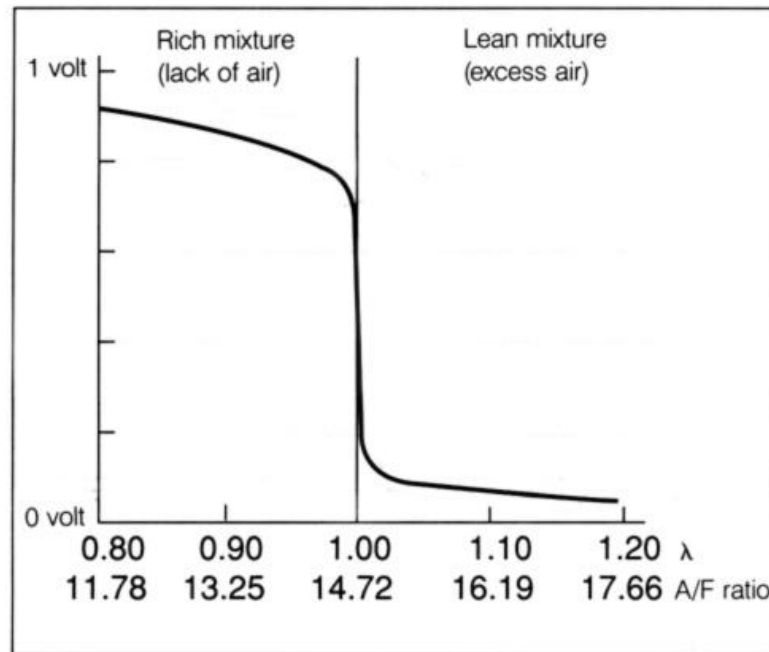


FIGURA 1.3 DIFFERENZA DI TENSIONE REGISTRATA DAGLI ELETTRODI DELLA SONDA AL VARIARE DI LAMBDA.

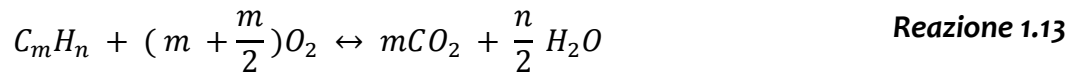
Un elettrodo è contattato con i gas presenti nel condotto di scarico, mentre l'altro è a contatto diretto con l'aria atmosferica. Ciò consente di misurare la differenza fra la quantità di ossigeno nei gas di scarico e nell'ambiente esterno: al variare del rapporto fra le concentrazioni dei gas, si genera una tensione tra i due elettrodi, che tende a zero quando la miscela diventa magra e aumenta invece quando la miscela dei gas diviene leggermente ricca (Figura).

Il segnale viene inviato ad una centralina elettrica in grado di gestire l'iniezione e controllare l'alimentazione di combustibile al motore, così da mantenere la composizione ottimale degli effluenti gassosi in ingresso al sistema catalitico.

Il principale difetto di questo sistema, essendo un controllo in retroazione, risiede nel tempo di risposta, che permette un funzionamento ottimale solo in condizioni stazionarie, mentre la sua efficienza si abbassa notevolmente nelle fasi di transitorio.

Il meccanismo di reazione di catalizzatori a tre vie può essere riassunto come segue:

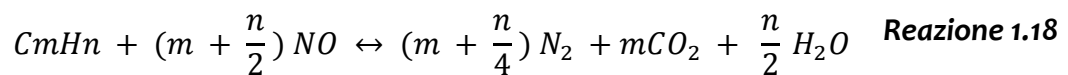
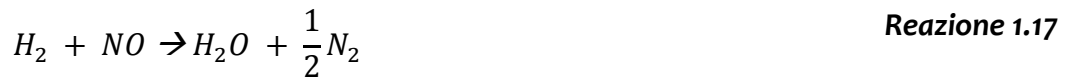
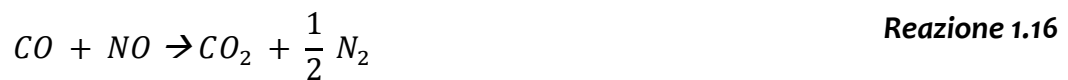
- Reazioni di ossidazione di CO e HC:



- Reazione di shift:



- Reazione di riduzione degli NO_x:



Sono presenti anche reazioni secondarie di ossidazione e di riduzione di SO_x e NO_x a dare rispettivamente SO₃, H₂S, NO₂, N₂O, NH₃. Durante il transitorio di accensione a freddo le conversioni di CO, HC e NO_x sono basse. A ciò si è cercato di ovviare:

- disponendo il catalizzatore, modificato per resistere a temperature più elevate, a ridosso del motore;
- installando un pre-catalizzatore (di ossidazione di HC) in prossimità dell'uscita dei gas di combustione;
- riscaldando elettricamente il catalizzatore (la prima parte di TWC o il pre-catalizzatore di ossidazione di HC) per ridurre il transitorio di accensione;
- immettendo altro combustibile prima che i gas entrino nel catalizzatore per aumentare la temperatura dei gas;
- utilizzando setacci molecolari per adsorbire HC durante l'avvio a freddo per poi desorbirli e bruciarli una volta cessato il transitorio.

I TWC si possono disattivare per:

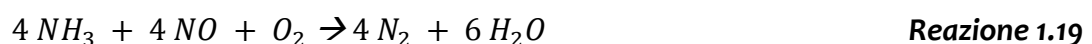
- distruzione meccanica del supporto durante il funzionamento;
- esercizio a bassa T (< 250°C, e.g. adsorbimento di SO₂);
- esercizio a media T (250-1000°C, e.g. chemisorbimento di SO₃, reazione dello washcoat con Zn e P presenti nell'olio lubrificante, sinterizzazione del Pt, riduzione dell'area superficiale dell'allumina);
- esercizio ad alta T (> 1000°C, e.g. formazione di α-Al₂O₃, deterioramento dello washcoat, fusione del supporto).

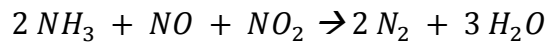
Sistemi SCR (Selective Catalytic Reduction)

La tecnologia SCR (figura 1.4) sfrutta ammoniaca come agente riducente degli ossidi di azoto. Essendo l'NH₃ gassosa un composto tossico e corrosivo, crea problemi di applicazione e sicurezza, pertanto è stato sviluppato un processo che utilizza urea (NH₂-CO-NH₂) come agente riducente (*AdBlue*®). Ad alta temperatura si verifica la decomposizione dell'urea con conseguente sviluppo di NH₃. L'urea ha il vantaggio di essere molto meno tossica e più facile da maneggiare, inoltre, essendo in soluzione acquosa, occupa uno spazio inferiore rispetto all'ammoniaca gassosa.

I principali svantaggi di questo sistema sono legati alla complessità costruttiva: è necessario un complesso sistema di pompe ed iniettori che assicurino un'adeguata distribuzione dell'ammoniaca.

I catalizzatori convenzionali a base di V₂O₅-WO₃/TiO₂, in forma di monolita a nido d'ape, sono stati sostituiti dalle zeoliti, che hanno prestazioni di gran lunga superiori rispetto ai sistemi classici. Per effetto dell'azione combinata di temperatura e catalizzatore, gli NO_x reagiscono con l'ammoniaca formando N₂ e H₂O secondo le seguenti reazioni:





Reazione 1.21

Nelle tipiche condizioni operative si utilizza un rapporto $\text{NH}_3/\text{NO} < 1$ per limitare l'emissione di NH_3 non reagita (slip di ammoniaca).

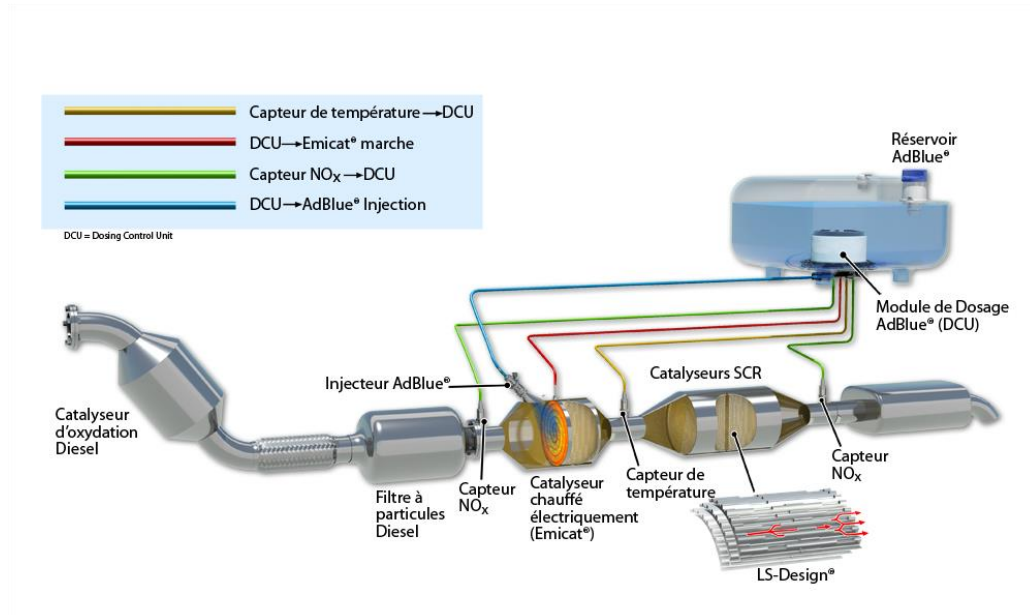


FIGURA 1.4 SISTEMA SCR

Sistemi NSR (NO_x Storage-Reduction)

Noto anche come LNT (Lean NO_x Trap), questo sistema è stato sviluppato dai ricercatori della Toyota negli anni '90. Il catalizzatore viene sottoposto in modo ciclico ad una fase lean ed una *rich*; nella prima fase, caratterizzata da condizioni magre ($\lambda > 1$), avviene l'accumulo degli NO_x sotto forma di nitriti e nitrati, nella seconda, caratterizzata da condizioni ricche ($\lambda < 1$), avviene la riduzione degli NO_x adsorbiti ad azoto, attraverso idrocarburi incombusti, CO e H_2 . L'aggiunta di combustibile a valle del motore, crea l'ambiente riducente necessario nella fase *rich*.

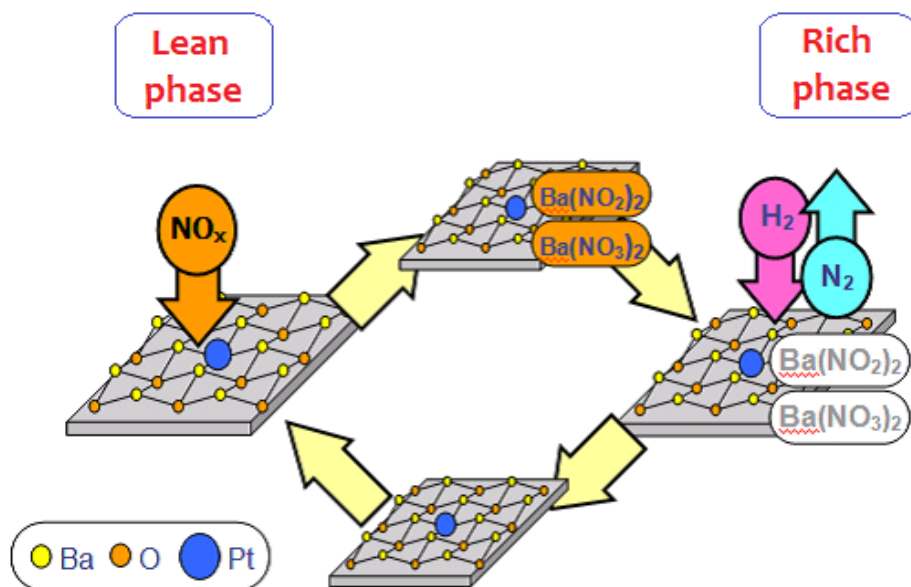


FIGURA 1.5 MECCANISMO LNT

Il catalizzatore LNT è formato da:

- un metallo nobile, in grado di promuovere reazioni di ossidazione durante le fasi *lean* e di riduzione durante quella *rich*. In genere si utilizzano Pt, Pd, Rh, Ir, Ru.
- un ossido alcalino (Li, K, Na, Rb, Cs) o alcalino-terroso (Ba, Mg, Sr, Ca) che adempie alla funzione di accumulo.
- un supporto, costituito da un materiale poroso ad alta area superficiale, tipicamente γ -Al₂O₃.

Il sistema catalitico più rappresentativo è il Pt-Ba/ γ Al₂O₃ (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**).

Studi condotti in tesi precedenti hanno portato alla formulazione di un meccanismo di adsorbimento che prevede due vie parallele:

- una via nitriti, nella quale l'NO si ossida in presenza di O₂ generando prevalentemente specie nitrito a basse temperature (<200°C) e a bassi tempi di contatto;
- una via nitrati, in cui si ha l'ossidazione di NO a dare NO₂, con quest'ultimo che poi si adsorbe per disproporzionamento a dare nitrati, prevalenti a temperature maggiori di 200°C.

La successiva fase di riduzione degli NO_x accumulati avviene in condizioni di lavoro ricche; NO e NO₂ vengono ridotti ad azoto molecolare sui siti del metallo nobile, consumando gli idrocarburi incombusti presenti nei gas. In figura 1.6 è mostrato l'alternarsi ciclico delle due fasi, in cui si evidenziano l'accumulo e la riduzione di NO_x. Le specie gassose interagiscono col metallo attivo e si legano al metallo alcalino; in fase *rich* desorbono e attraverso un vicino atomo di platino si riducono.

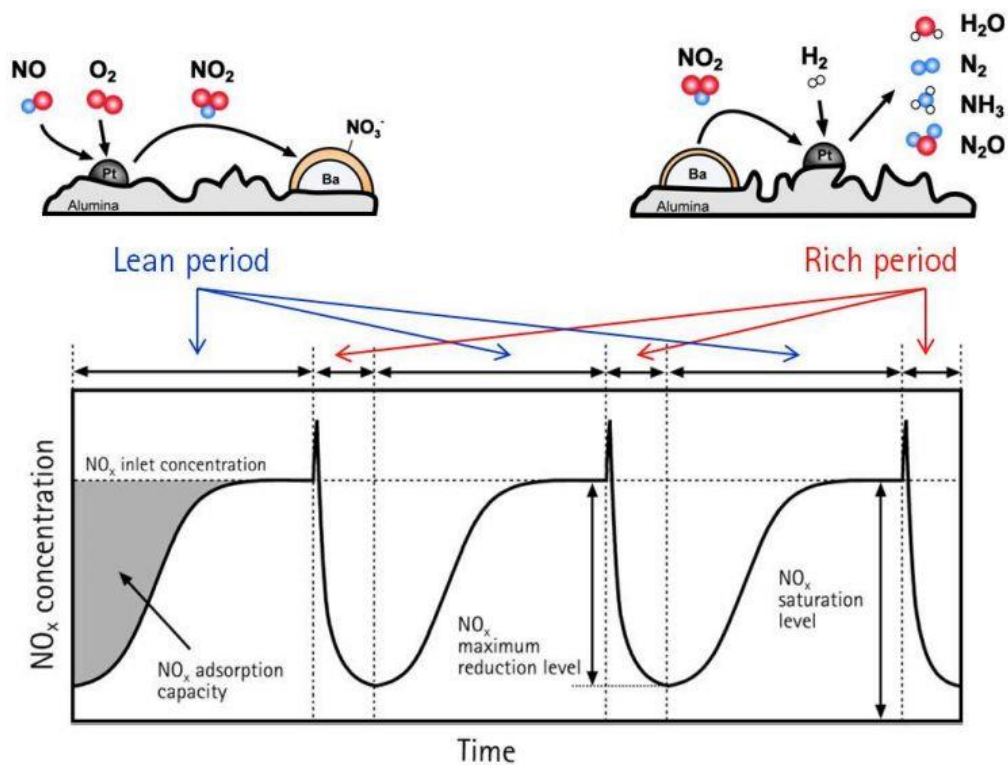


FIGURA 1.6 FUNZIONAMENTO DEI CATALIZZATORI LNT

La problematica principale di questa famiglia di catalizzatori è legata all'avvelenamento da zolfo, contenuto nel combustibile di partenza.

Tecnologie per l'abbattimento del particolato

DPF (Diesel Particulate Filter)

I DPF sono filtri che permettono l'abbattimento del particolato contenuto nei gas esausti e in genere sono collocati a valle del DOC (Diesel Oxidation Catalysis).

Il DOC è un sistema che si compone di un monolita ceramico con struttura a nido d'ape come substrato, un washcoat ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) che fornisce l'area superficiale, una fase attiva costituita da metalli nobili, come Pt o Pd. Lo scopo di questi convertitori è quello di creare specie ossidanti che aiutino la rimozione del soot, compresa la frazione organica solubile (SOF, *Soluble Organic Fraction*).

Le reazioni favorite dall'ambiente ossidante sono:



I filtri DPF hanno caratteristiche studiate appositamente per:

- minimizzare le perdite di carico
- migliorare l'efficienza nell'intrappolamento del particolato
- facilitare la rigenerazione
- allungare la vita del filtro
- migliorare la resistenza agli shock termici.

Le trappole possono essere sia di materiale ceramico (cordierite, millite, carburo di silicio, mullite/zirconia), che metallico (metalli sinterizzati, reti metalliche, schiume metalliche).

Sono due i possibili meccanismi attraverso cui viene catturato il soot dalla corrente dei gas esausti: la filtrazione a letto profondo (*depth filtration*) e la filtrazione a torta (*cake filtration*). Il primo meccanismo fa sì che le particelle con dimensioni minori dei pori del filtro si depositino all'interno di questi; il secondo permette la deposizione delle particelle aventi dimensioni maggiori dell'elemento filtrante sulle pareti della trappola.

I filtri con flusso a parete e canali ciechi (*wall-flow*) sono caratterizzati da una struttura a nido d'ape, in cui le sezioni di ingresso o uscita di ogni singolo canale vengono ostruite in maniera tale da incrementare il movimento dei gas all'interno del filtro (figura 1.7). Questo sistema permette un'efficienza di rimozione del soot che si attesta attorno al 90%. Attualmente è una delle migliori tecnologie per l'abbattimento del particolato. In questo tipo di trappole, in cui la filtrazione avviene secondo il meccanismo a torta, si forma uno strato crescente di particolato che porta ad avere perdite di carico sempre maggiori. Per risolvere questo problema è previsto un meccanismo rigenerativo, che ha il fine di eliminare il soot catturato.

Il principale svantaggio del filtro *wall-flow* è legato alla combustione del soot che, generando innalzamenti di temperatura locali (*hot-spot*), può portare alla degradazione strutturale del materiale filtrante.

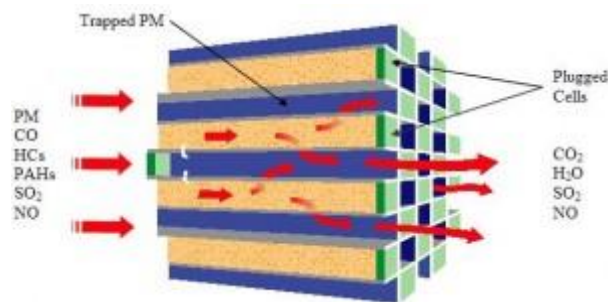


FIGURA 1.7 FILTRO WALL-FLOW

Le schiume ceramiche sono trappole aventi una miglior resistenza agli shock termici; questi sistemi funzionano attraverso il meccanismo di *deep filtration*. Rispetto ai filtri *wall-flow* consentono velocità di gas superiori e un miglior contatto

fra soot e catalizzatore. Sono però meccanicamente più fragili e hanno una minore efficienza di abbattimento del particolato.

I DPF più usati sono i monoliti *wall-flow* che richiedono periodiche rigenerazioni, che possono essere di due tipi: attive, dove si ha la combustione del soot con solo ossigeno; passive, dove, oltre all'ossigeno, si sfrutta il potere ossidante del diossido di azoto.

La rigenerazione attiva richiederebbe temperature di circa 550°C, difficilmente raggiungibili nelle normali condizioni di regime di un' autovettura. Si ricorre dunque ad una combustione promossa dalla presenza di catalizzatori, al fine di abbassare la temperatura d'esercizio a circa 450°C. Il catalizzatore è presente come rivestimento degli elementi filtranti o come sostanze additive aggiunte al combustibile.

Gli additivi sono costituiti da composti organometallici, di cui la parte organica viene ossidata nella camera di combustione e quella metallica viene incorporata nel particolato abbassando la temperatura di ignizione dello stesso. La presenza dell'additivo aumenta in maniera significativa la velocità del processo di combustione ma è comunque necessario il preriscaldamento dei gas esausti al fine di ottenere la temperatura di lavoro desiderata. Il primo sistema commerciale di questo tipo è stato prodotto dalla casa automobilistica *PSA Peugeot-Citröen*. Nel sistema PSA un sensore rileva le perdite di carico sul DPF, invia il segnale a una centralina elettronica che consente di alimentare post-iniezioni di carburante, contenente gli additivi, nei gas di scarico per i quali si osserva un innalzamento di temperatura. I gas esausti incontrano quindi il DOC, gli idrocarburi incombusti vengono ossidati e la temperatura cresce ulteriormente fino a raggiungere il valore necessario per la rigenerazione del filtro *wall-flow*. In genere questo avviene ogni 400 – 500 km.

Il principale svantaggio del sistema PSA è la limitata durata del filtro, causata dagli elevati gradienti di temperatura e dall'ulteriore accumulo di ceneri causato dalla presenza degli additivi. La necessità dell'utilizzo di additivi richiede l'installazione di un sistema elettronico di dosaggio e un serbatoio addizionale, con un aumento dei costi di produzione da parte delle case automobilistiche.

I sistemi di rigenerazione passiva, invece, non richiedono il preriscaldamento dei gas di scarico per la combustione del soot.

La tecnologia più diffusa è il sistema CRT, proposto dalla *Johnson Matthey*, che si basa sulla capacità ossidante del diossido di azoto. I gas esausti arrivano al DOC, che oltre a ossidare il 90% degli idrocarburi incombusti e del CO, ossida l'NO presente a NO₂, il quale realizza la combustione del particolato nel successivo DPF a 250°C.

Il grande vantaggio di questo sistema è la possibilità di rigenerare la trappola a temperature tipiche dei gas di scarico e in continuo, ma è limitato dal fatto che le condizioni necessarie per avere un buon funzionamento non possono essere sempre garantite:

- rapporto NO₂/soot maggiore di 25;
- carburante con tenore di zolfo inferiore a 30 ppm;
- temperatura superiore ai 200°C.

Per questo motivo è stata concepita la possibilità di effettuare comunque una rigenerazione attiva all'occorrenza.

Sistemi combinati

Sistema LNT e SCR per abbattimento di NO_x

Combinando i due sistemi LNT e SCR si è voluto risolvere quelle che sono le problematiche legate a ciascun sistema, migliorandone l'efficienza e semplificando l'apparato di abbattimento degli inquinanti.

Per quanto riguarda la tecnologia LNT, uno dei maggiori problemi è legato alla non completa selettività ad azoto della riduzione degli NO_x. Infatti, i sistemi LNT producono come sottoprodotto NH₃.

Rivestono un ruolo centrale nella tecnologia SCR, invece, problematiche relative allo stoccaggio dell'ammoniaca a bordo del veicolo e all'alimentazione della stessa in relazione alla variabilità delle caratteristiche della corrente da trattare.

Risulta pertanto interessante cercare di sfruttare questi due svantaggi in una configurazione combinata nella quale l'ammoniaca di slip è bloccata su di un catalizzatore SCR che, grazie alle sue proprietà acide è in grado di adsorbirla fortemente ed evitarne quindi l'emissione in atmosfera.

Il sistema LNT lavora ciclicamente, alternando una fase di accumulo, in cui il catalizzatore riceve una corrente in cui sono presenti NO_x , e una di riduzione, in cui invece riceve una corrente riducente, durante la quale si ha la formazione di NH_3 come prodotto indesiderato che si ferma sul catalizzatore SCR. Durante la successiva fase *lean* la corrente di NO_x viene adsorbita dal sistema LNT, mentre una parte raggiunge il catalizzatore SCR contenente NH_3 dove reagisce producendo azoto e acqua. Durante la fase *rich* la corrente ricca di riducente raggiunge il sistema LNT dove reagisce con i nitrati assorbiti sul catalizzatore per produrre azoto e NH_3 , quest'ultima viene quindi assorbita dal catalizzatore SCR. Si alternano quindi due fasi: la fase magra, dove il sistema LNT adsorbe gli ossidi di azoto e il catalizzatore SCR viene rigenerato; la fase ricca, dove il sistema LNT viene rigenerato e il catalizzatore SCR adsorbe ammoniaca.

Considerando puramente l'aspetto relativo alle emissioni, i vantaggi che si ottengono sono la diminuzione dello slip di ammoniaca e una maggiore capacità di rimozione degli NO_x che, oltre ad essere ridotti dal catalizzatore LNT, possono essere ridotti anche dal catalizzatore SCR grazie all'ammoniaca adsorbita nella fase *rich*.

Sistemi DPNR (Diesel Particulate- NO_x Reduction) per la rimozione simultanea di NO_x e soot

Il sistema DPNR, in grado di abbattere simultaneamente NO_x e particolato per via catalitica, nasce nel 1992 con brevetto "Toyota", ma le prime applicazioni si diffusero a partire dal 2003.

È costituito da un filtro *wall-flow* ceramico con struttura porosa a nido d'ape dove, per aumentare l'efficienza del mezzo filtrante, i canali sono alternativamente

chiusi sul fondo. Il washcoat è costituito in genere da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ma anche ceria e zirconia.

Come per i sistemi LNT, la tecnologia DPNR si basa sull'alternanza ciclica di fasi *lean* e fasi *rich* (figura 1.8). Nella figura seguente è illustrato il funzionamento del sistema DPNR a base di platino.

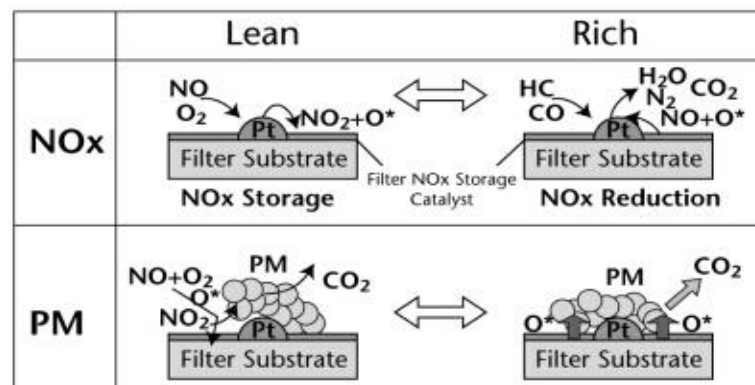


FIGURA 1.8 MECCANISMO DI REAZIONE DI UN SISTEMA DPNR

Durante la fase magra avviene l'adsorbimento degli NO_x, sotto forma di nitriti e nitrati, sull'elemento di accumulo (metallo alcalino, alcalino-terroso) e la contemporanea ossidazione del soot ad opera di due specie: l'O₂, presente in fase gas, e l'NO₂, derivante dall'ossidazione dell'NO, promossa dal metallo nobile. Nella fase ricca, ottenuta grazie a post-iniezioni di combustibile, gli ossidi d'azoto vengono ridotti ad N₂ con continua combustione del particolato, ad opera di specie ossigeno-attive presenti sul catalizzatore.

Uno degli evidenti svantaggi è il consumo aggiuntivo di una parte di combustibile per il post-trattamento delle emissioni, come avviene nel sistema LNT.

Il catalizzatore risente in maniera sensibile dell'avvelenamento da zolfo; per limitare il più possibile questo fenomeno, vengono prodotti gasoli con un basso tenore di composti solforati e, talvolta, si ricorre ad un sistema catalitico per la rimozione dei composti a base di zolfo, posto a monte del DPNR. La rimozione di questi composti ha un effetto benefico sull'efficienza di conversione degli NO_x in azoto.

L'utilizzo di questa tecnologia prevede l'installazione di un sistema *Common Rail* (figura 1.9), per la regolazione delle post-iniezioni di combustibile, e di un filtro DOC, per l'abbattimento degli idrocarburi incombusti e del CO.

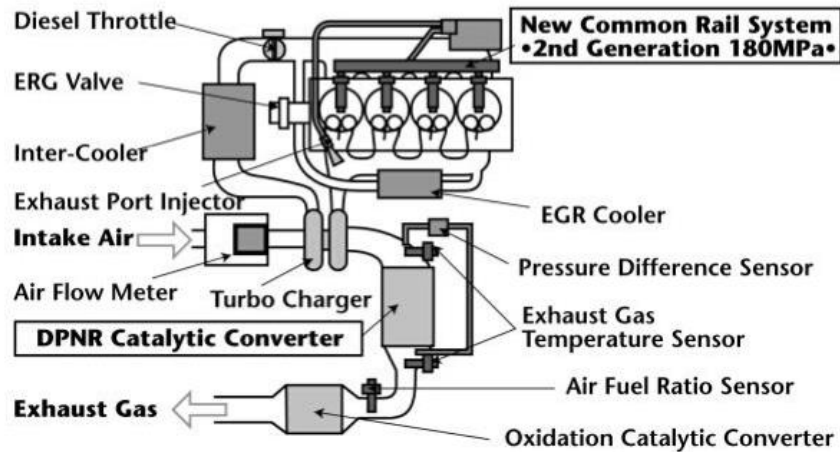


FIGURA 1.9 SISTEMA DPNR

Dalla figura 1.10 si può notare come all'aumentare della cilindrata aumenti il costo del sistema, che dipende a sua volta dalla quantità di PGM caricato, ovvero di metalli del gruppo del platino (rutenio, rodio, palladio, osmio, iridio e platino). Su veicoli di grande cilindrata è più economico abbattere NO_x e particolato tramite l'accoppiamento di sistemi DPF e Urea-SCR, mentre per piccole e medie cilindrata i costi del DPNR sono più accessibili. Il valore di cilindrata oltre il quale risultano più economici i sistemi DPF + Urea-SCR è determinato dalla quantità di emissioni prodotte dal motore, dall'efficienza del catalizzatore e dai prezzi del PGM e del sistema di dosaggio dell'Urea.

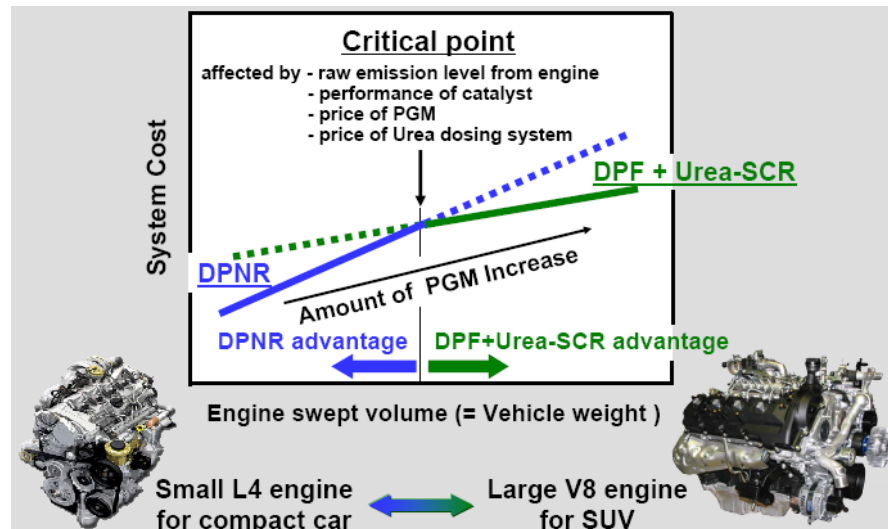


FIGURA 1.10 SISTEMI DPNR VS DPF + UREA-SCR PER MOTORI DI DIVERSA CILINDRATA

1.6. Scopo della tesi

Lo scopo del presente lavoro di tesi è quello di studiare l'attività di sistemi catalitici alternativi ai sistemi tradizionali DPNR ($\text{Pt-Ba/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt-K/Al}_2\text{O}_3$), idonei alla rimozione combinata degli NO_x e del particolato.

A tal proposito sono stati studiati catalizzatori che utilizzano rutenio come metallo attivo al posto del più costoso platino e potassio come metallo alcalino per le sue già note qualità nello storage degli NO_x e nella combustione del particolato.

Lo studio sperimentale si è quindi rivolto alla scelta del supporto migliore tra quelli disponibili commercialmente. Tra i campioni testati figurano anche supporti ibridi cioè ottenuti da miscele solide di ossidi di metalli diversi. Questo lavoro è finalizzato sia al confronto tra i supporti puri e quelli ibridi testati durante le prove sperimentali sia al confronto con sistemi catalitici di riferimento Pt-K e Pt-Ba e con sistemi Ba-Ru in cui viene variato il metallo alcalino.

I campioni sono stati testati in assenza di soot per verificare le prestazioni nella rimozione degli NO_x . In seguito sono state effettuate prove in presenza di soot, per studiare sia la combustione del particolato che le performance nella rimozione simultanea degli NO_x e del particolato.

Capitolo 2.

Impianto e procedure sperimentali

Le prove sperimentali, oggetto di questa tesi, sono state condotte su un impianto da laboratorio che consente l'alimentazione di gas e di miscele con composizione prestabilita.

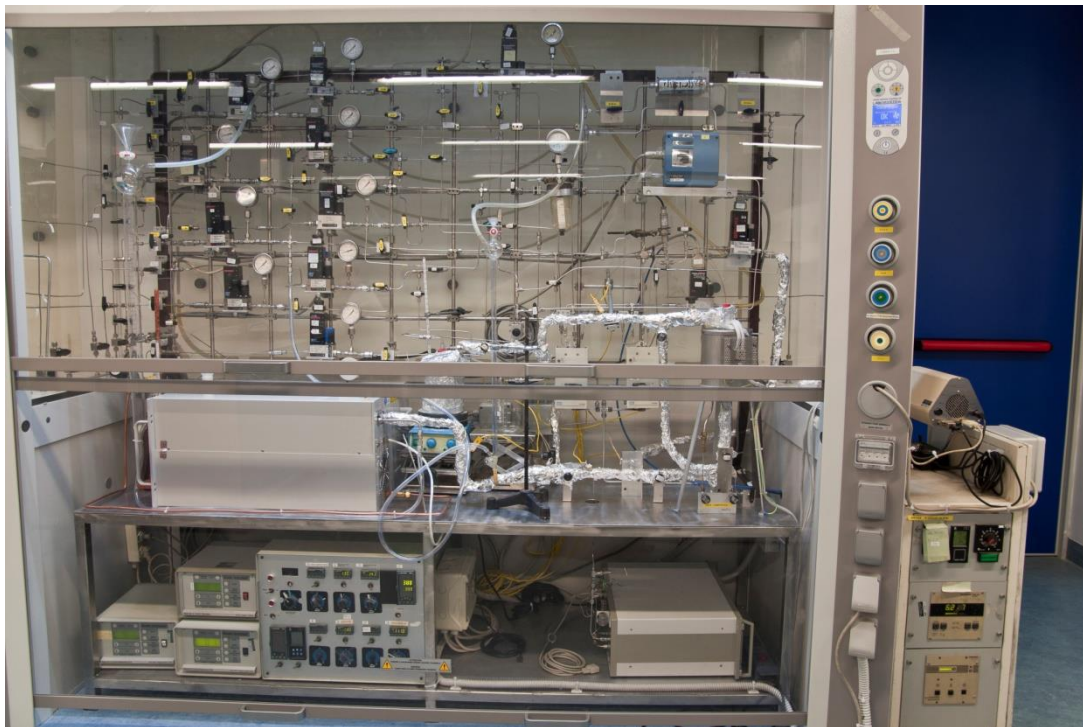


FIGURA 2.1 FOTO DELL'IMPIANTO

Nel seguito di questo capitolo verrà descritto nei dettagli l'impianto sul quale sono state condotte le prove, le metodologie usate per la preparazione dei campioni testati, le procedure sperimentali e le tecniche di analisi che hanno fornito dati quantitativi sulle prove effettuate.

2.1. L' impianto

Lo schema seguente (Figura 2.2) descrive l'impianto secondo l'attuale configurazione presso i Laboratori di Catalisi e Processi Catalitici di Milano Bovisa. Sia le linee che tutti gli strumenti e il quadro elettrico sono stati alloggiati all'interno di una cappa "walk-in" per motivi di sicurezza.

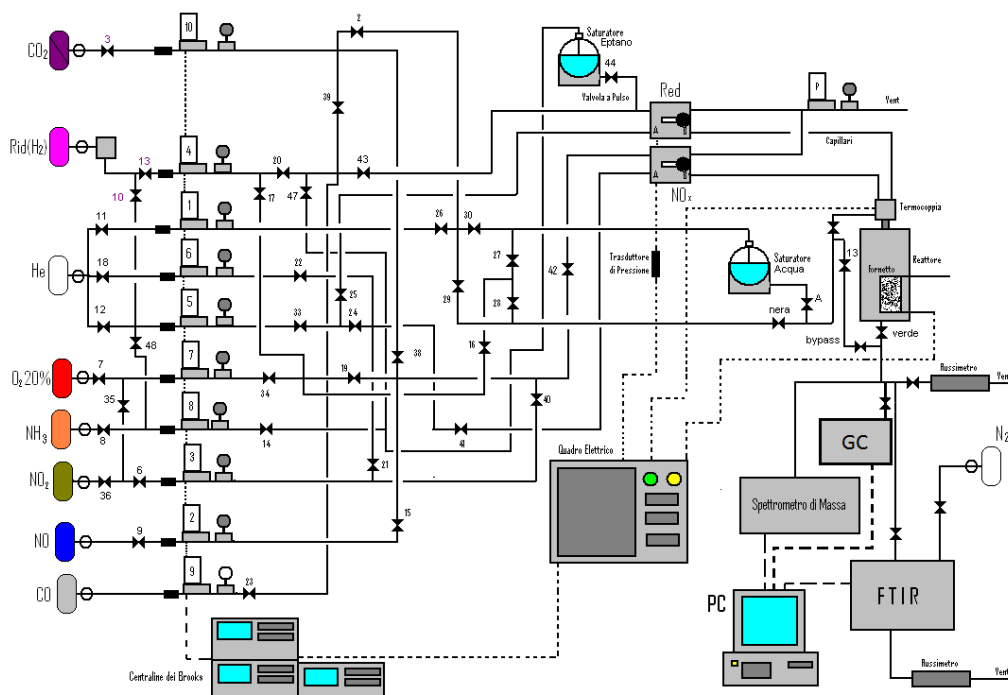


FIGURA 2.2 SCHEMA DELL'IMPIANTO

Concettualmente, è possibile suddividere l'intero apparato sperimentale in quattro sezioni principali:

- **la sezione di controllo e regolazione dei gas e delle miscele**, comprendenti la rampa delle bombole in balconata e le relative linee, i gas tecnici provenienti dall'esterno dei laboratori e i misuratori controllori di portata.
- **la sezione di alimentazione** a valle dei controllori di portata che, insieme alle valvole a pulso e al saturatore d'acqua, consentono la miscelazione dei gas e l'alimentazione al reattore.
- **la sezione di reazione** che comprende il reattore e il fornello riscaldante.

- **la sezione di analisi dei gas effluenti**, comprendente gli strumenti di analisi, i flussimetri per il controllo di portata e le linee di scarico che portano al vent.

Sezione di controllo e regolazione dei gas

I gas reagenti utilizzati in alimentazione– NO, CO₂, H₂, NH₃ – provengono da bombole contenenti elio come diluente e argon come tracciante. L'ossigeno è alimentato da una bombola contenente un rapporto molare del 20% di ossigeno in elio.

Dalla balconata tecnica i gas vengono alimentati alla cappa attraverso linee in rame. Tutte le linee sono intercettate da riduttori di pressione installati all'interno dei laboratori. In fase di funzionamento tutte le linee a monte dei controllori regolatori di portata vengono tenute alla pressione costante di 5 bar. L'elio di diluizione, prima di essere utilizzato, viene purificato mediante una trappola a freddo "Oxiclear".

Per ottenere dati quantitativamente affidabili e più precisi possibile, è necessario conoscere con precisione la portata e la composizione dei gas in ingresso alla sezione di reazione.

Tutti i misuratori-regolatori di portata sono del tipo Brooks modello 5850 e sono stati tarati prima dell'inizio della campagna di prove. Per effettuare la taratura è stata misurata, attraverso un flussimetro a bolle, la portata di gas passante da ogni controllore per ogni percentuale di apertura della valvola di regolazione impostata. Per una maggiore precisione, sono state effettuate più misurazioni intorno ai valori di apertura più frequentemente utilizzati durante le prove sperimentali. Ogni taratura è sensibile alla specie che viene fatta fluire, quindi, quando dallo stesso misuratore-regolatore di portata vengono fatte fluire specie diverse, sono state effettuate tarature specifiche per ogni gas. Una volta raccolto un numero di misurazioni sufficiente per ogni misuratore-regolatore (di solito vengono presi almeno 10 punti), viene costruita la retta di taratura per interpolazione dei vari punti (Figura 2.3).

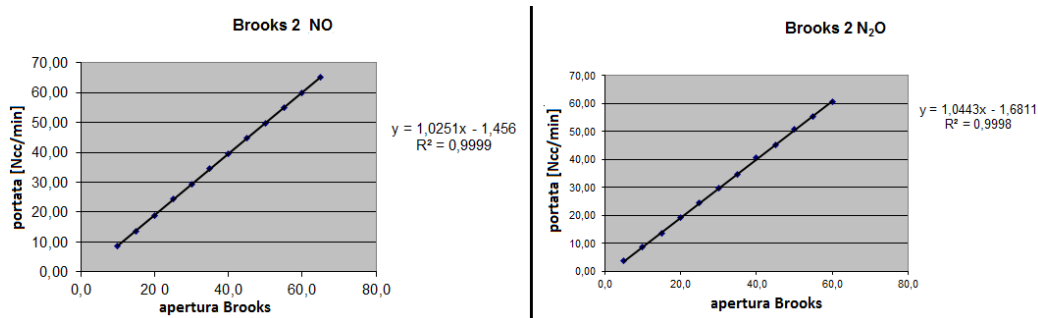


FIGURA 2.3 RETTE DI TARATURA PER DUE GAS PASSANTI DALLO STESSO BROOKS

Il calcolo delle portate è stato effettuato mediante una media delle misurazioni dei tempi di risalita di una bolla all'interno di un flussimetro. Per ogni misura si ricava la relativa portata mediante la relazione:

$$Q[\text{Ncm}^3/\text{min}] = \frac{V [\text{cm}^3] \cdot 60 [\text{s}/\text{min}]}{t[\text{s}]} \cdot \frac{273.15}{273.15 + T[^\circ\text{C}]}$$

dove: Q è la portata misurata, V è il volume percorso dalla bolla, t è il tempo impiegato dalla bolla a percorrere il volume V e T è la temperatura a cui viene effettuata la misura.

Una volta nota la portata di gas totale al reattore (di solito 100 Ncm³/min) e la concentrazione del gas da alimentare, si trova la portata di gas da inviare al reattore attraverso la seguente equazione:

$$Q_i = \frac{C_i * Q_{tot}}{C_i^{bambola}}$$

dove: Q_i è la portata di ciascun gas i da alimentare, C_i è la concentrazione della specie i in ingresso, Q_{tot} è la portata totale al reattore, C_i^{bambola} è la concentrazione del gas i in bombola.

Sezione di alimentazione delle specie reagenti

I gas possono essere alimentati al reattore in continuo oppure a gradino attraverso opportune elettrovalvole. In quest'ultimo caso i gas vengono immessi al

reattore attraverso due capillari direttamente inseriti nel tappo in testa al reattore (figura 2.4).

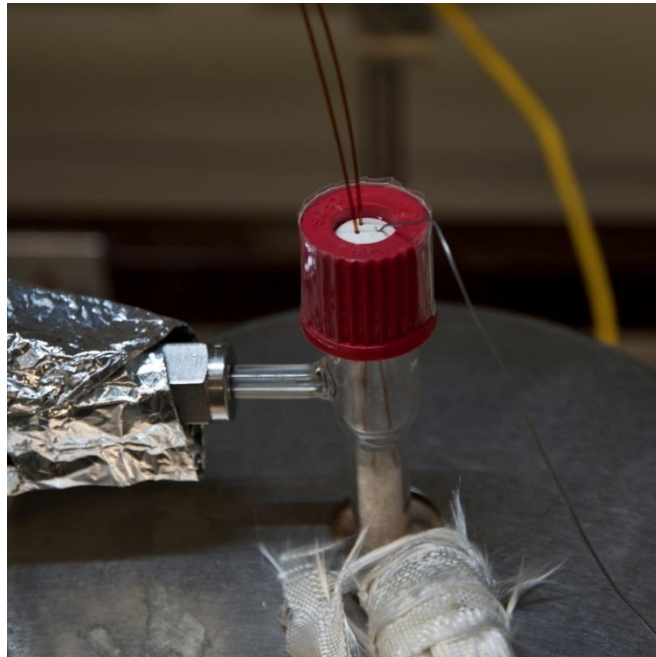


FIGURA 2.4 DETTAGLIO DELLA TESTA DEL REATTORE

Nella linea in continuo vengono di solito alimentate le specie che costituiscono il carrier di reazione delle prove sperimentali. Aprendo e chiudendo alcune valvole può essere modificata la composizione del flusso a seconda della concentrazione dei gas in ingresso desiderata. Le specie alimentate in questo tratto sono elio, ossigeno e anidride carbonica.

Attraverso l'apertura di una valvola è possibile, inoltre, consentire il passaggio del flusso attraverso un saturatore per l'alimentazione dell'acqua (figura 2.5). La corrente si arricchisce di acqua in base alla temperatura alla quale viene mantenuto il liquido all'interno del saturatore. Tale temperatura è determinata attraverso la relazione di Antoine:

$$\ln P_{vap} = \ln P \cdot x_{H_2O} = A - \frac{B}{T + C}$$

dove: P_{vap} è la tensione di vapore in torr dell'acqua in equilibrio liquido-vapore alla temperatura T in Kelvin, P è la pressione assoluta del sistema, x_{H_2O} è la frazione molare desiderata dell'acqua e A , B e C sono i coefficienti di Antoine per l'acqua.

Per mantenere costante la temperatura del bagno nel quale è immerso il saturatore, si utilizza un bagno di acqua e ghiaccio o una piastra riscaldante all'occorrenza. Tuttavia, il controllo della temperatura dell'acqua all'interno del saturatore non risultata molto preciso perché la misurazione viene effettuata sul bagno esterno mediante un termometro a mercurio. Pertanto, la quantità di acqua alimentata non sempre è risulta costante.

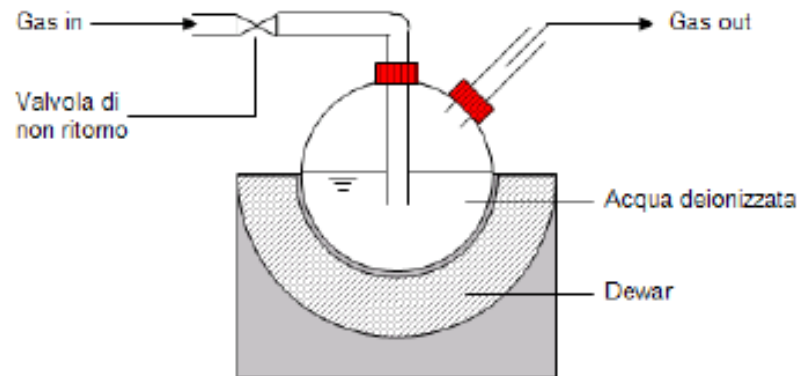


FIGURA 2.5 SATURATORE PER L'ALIMENTAZIONE DELL'ACQUA

Nel caso in cui si voglia alimentare una specie in maniera istantanea si utilizzano due valvole a pulso a sei vie. Una viene adoperata per le specie riducenti (H_2 e NH_3), l'altra per le specie adsorbenti (NO_x). A seconda della posizione dello switch, si può alimentare istantaneamente al reattore un gas reagente oppure elio di complemento. In questa maniera si possono ottenere variazioni "a gradino" della composizione in ingresso al reattore. La portata che non fluisce al reattore è scaricata in continuo al vent. Entrambe le portate sono impostate sullo stesso valore così da non indurre sensibili variazioni sulla portata totale al reattore ma solo sulla natura chimica dei gas alimentati. I capillari di collegamento al reattore sono in silice fusa, inerti alle specie che vi passano all'interno.

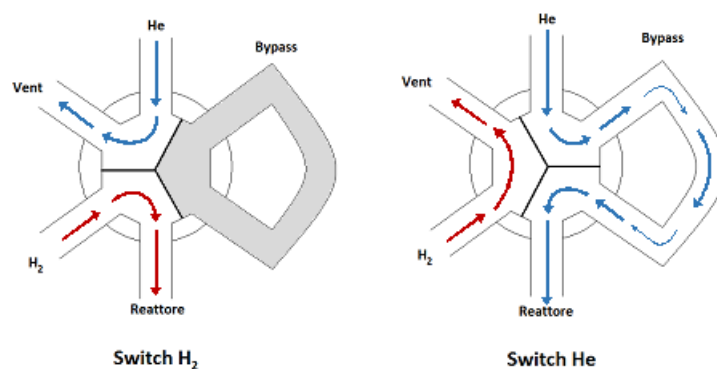


FIGURA 2.6 SCHEMA VALVOLE A PULSO A 6 VIE

L'operazione di scambio dei flussi potrebbe indurre sbalzi di pressione all'interno del reattore. Per minimizzare questo problema è stato inserito su uno dei due capillari un trasduttore di pressione STS modello ATM. Il valore della pressione misurato viene visualizzato su un controllore Eurotherm 2408 e inserito come valore di setpoint ad un controllore regolatore di pressione Brooks PC 5866 montato a valle delle valvole a pulso sulla linea che scarica al vent.

Le linee in ingresso al reattore dal braccetto e tutte le linee in uscita al reattore che si collegano agli strumenti di analisi sono state coibentate con lana di quarzo e mantenute in temperatura con calze riscaldanti a valori di poco superiori ai 100°C per evitare condense all'interno delle tubazioni.

Sezione di reazione

Per testare i vari catalizzatori sono stati utilizzati dei reattori tubolari in quarzo del diametro di 6 e 8 mm. Il letto catalitico, tipicamente costituito da 60 mg di catalizzatore, ha un'altezza di circa 5/6 mm. Per sostenere e bloccare meccanicamente il letto si utilizzano due strati di lana di quarzo sotto e sopra il catalizzatore. La parte vuota del reattore viene riempita con sostanze inerti (tipicamente quarzo in granelli).

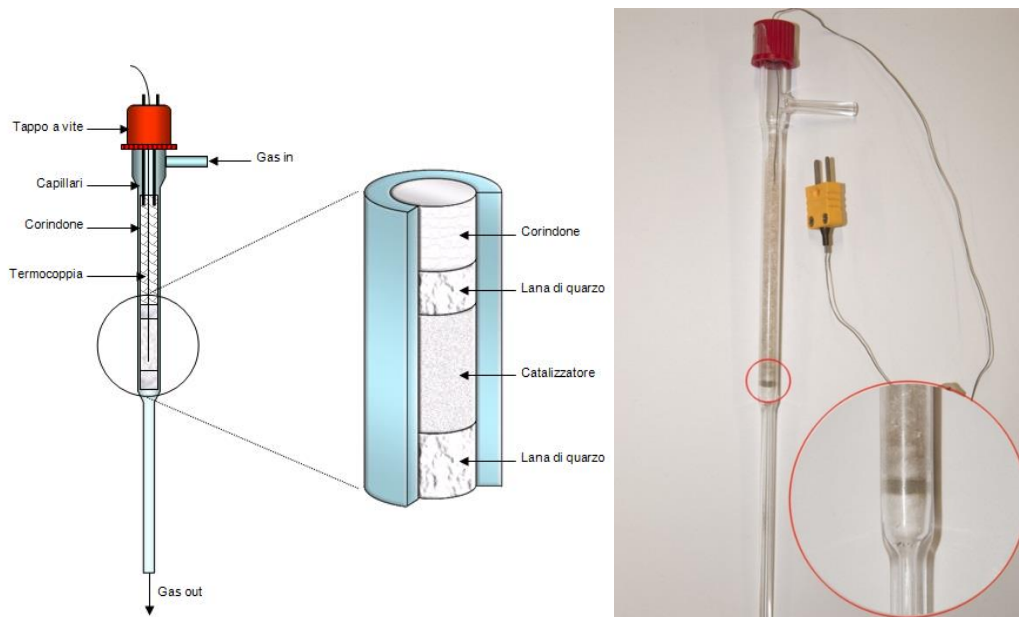


FIGURA 2.7 SCHEMA E FOTO DEL REATTORE

Una termocoppia di tipo K viene inserita nel letto catalitico per misurarne la temperatura. Considerato il ridotto spessore del letto e le basse portate in gioco, il sistema può essere considerato pressoché isotermo.

Il reattore è quindi sistemato all'interno di un fornello riscaldato da resistenze elettriche. La temperatura del fornello è regolata da un controllore Eurotherm 2048 dotato di un'azione di controllo PID (proporzionale, integrale e derivativa) che consente di effettuare scalate di temperatura a velocità variabile.

Sezione di analisi dei gas

I gas effluenti dalla sezione di reazione sono analizzati in continuo da tre strumenti online: uno spettrometro di massa Balzers QMS200, uno spettrometro FT-IR MKS MultiGas 2030 e un microGC Agilent 3000.

Lo spettrometro di massa rileva tutte le masse contenute nel flusso uscente ma non è sufficiente, come vedremo nella prossima sezione, per caratterizzare tutte le specie effluenti. Lo spettrometro FT-IR è in grado di rilevare il contenuto di specie azotate quali NO, NO₂, N₂O, NH₃ e di CO₂, H₂O, CO mentre il microGC consente, effettuando un'analisi ogni 180 secondi, di riconoscere specie quali N₂, CO, CO₂ e N₂O.

2.2. Raccolta e rielaborazione dei dati

Spettrometro di massa

Lo spettrometro di massa utilizzato fornisce analisi in continuo. La corrente in uscita dal reattore è prelevata attraverso un capillare dello spessore nell'ordine dei micron e inviata, tramite una linea calzata e riscaldata, alla camera di ionizzazione. Le molecole gassose vengono ionizzate grazie ad un fascio di elettroni generato da un filamento di tungsteno portato ad incandescenza. Le masse ioniche possono frammentarsi dando origine a ioni di grandezza inferiore. Gli ioni attraversano quindi l'analizzatore (quadrupolo) che li separa in base al loro rapporto massa su carica m/z , prima di giungere al rivelatore. I dati forniti dallo strumento sono quindi in unità di intensità di corrente ionica (Ampere). Lo strumento lavora in condizioni di vuoto molto spinto nell'ordine di 10^{-7} mmHg. Per raggiungere questi valori di pressione vengono utilizzate una pompa da vuoto meccanica, che garantisce un vuoto nell'ordine di 10^{-4} mmHg e una pompa turbo-molecolare, che consente il raggiungimento del vuoto desiderato.

I dati, così raccolti (figura 2.8), devono essere rielaborati per passare dalle unità di corrente ionica a quelle di concentrazione (ppm). Come anticipato, purtroppo, in molte situazioni sperimentali, non è sempre univoco il riconoscimento di ogni specie in base alla massa molecolare individuata dallo strumento. Infatti, ad esempio, una molecola di NO_2 (massa 46 uma) può dare origine a frammenti di NO (massa 30 uma), N (massa 14 uma) e O (massa 16 uma).

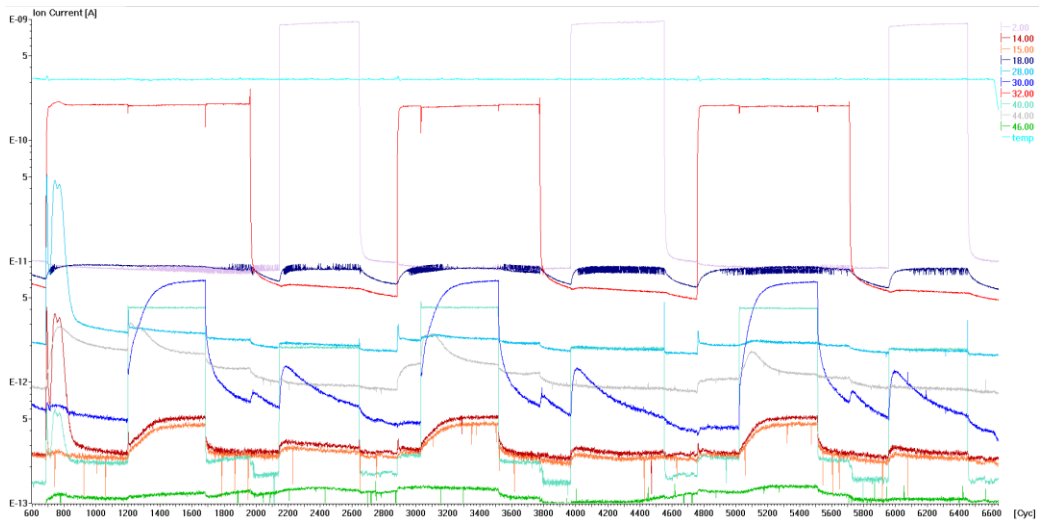


FIGURA 2.8 SPETTROGRAFIA DI MASSA

E' necessario, quindi, definire dei fattori di influenza $\alpha_{i,j}$, che separino l'effetto reciproco delle varie masse e dei fattori di risposta β_i , che consentano il passaggio da unità di corrente ionica a unità di concentrazione.

Questi coefficienti sono ricavati mediante delle operazioni di taratura dello strumento utilizzando un reattore privo di catalizzatore e alimentando un reagente per volta con concentrazione nota. Le prove sono effettuate sia in atmosfera inerte (elio) che in O_2 per rappresentare al meglio le tipiche condizioni sperimentali.

Fattori di risposta $\alpha_{i,j}$

I fattori di influenza $\alpha_{i,j}$ quantificano l'influenza che ha una determinata specie i sulla misura del segnale di un'altra massa j . Per determinarli vengono effettuate delle alimentazioni per ogni singola specie j -esima. Si calcola, quindi, la differenza della corrente ionica durante l'alimentazione e quella di fondo della massa influenzata i (Δ_i) e la differenza tra la corrente ionica durante l'alimentazione e quella di fondo della massa influenzante j (Δ_j). Il fattore di influenza viene definito come il rapporto delle due differenze di corrente:

$$\alpha_{i,j} = \frac{\Delta_i}{\Delta_j}$$

I valori ricavati durante le varie prove vengono inseriti in una matrice che, al momento della rielaborazione della prova, verrà moltiplicata per i corrispettivi segnali provenienti dallo spettrometro.

Fattori di influenza β_i

I coefficienti di risposta β_i vengono ricavati nelle medesime condizioni adottate per la definizione dei fattori di influenza. Sono definiti come il rapporto tra la differenza della corrente ionica durante l'alimentazione quella di fondo per la specie i -esima e la concentrazione in ppm della specie alimentata:

$$\beta_i = \frac{\Delta_i}{ppm_i}$$

L'andamento dei β_i varia nel tempo sia durante la giornata di lavoro sia con il passare dei giorni. Al contrario, il rapporto tra il fattore di risposta di una specie i -esima e il fattore di risposta dell'argon risulta pressoché costante. Si definisce quindi, il fattore m_i come:

$$m_i = \frac{\beta_i}{\beta_{Ar}}$$

Per ogni prova sarà sufficiente calcolare il fattore di risposta dell'argon per ottenere i fattori di risposta delle altre specie:

$$\beta_{i,prova} = m_i \cdot \beta_{Ar,prova}$$

Al fine di comprendere al meglio l'importanza delle operazioni di taratura appena descritte, nella figura 2.9 sono riportati tre diversi grafici che descrivono la dinamica di adsorbimento durante un pulso di NO_2 (concentrazione in ingresso 1000 ppm) a 350°C : nel primo grafico è riportato il segnale grezzo dello spettrometro di massa come viene fornito dallo strumento, nel secondo sono stati introdotti i fattori di risposta β_i che consentono il passaggio dalla corrente ionica alle ppm mentre nel terzo grafico i vari segnali sono stati liberati dall'influenza delle altre masse grazie all'introduzione dei fattori di influenza $\alpha_{i,j}$.

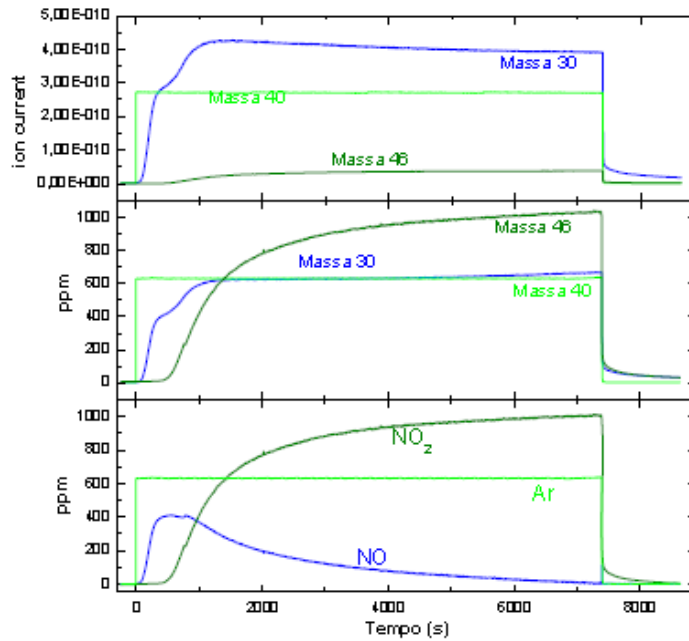


FIGURA 2.9 SPETTRO DI ADSORBIMENTO DI NO_x E RIELABORAZIONE DEI SEGNALI IN BASE AI FATTORI DI RISPOSTA E AI FATTORI DI INFLUENZA

Spettrometro FT-IR

Lo spettrometro IR è in grado di riconoscere le varie specie presenti in fase gas in base all'energia assorbita quando le molecole passano dallo stato vibrazionale fondamentale a quello eccitato se esposte a un fascio di luce nella frequenza dell'infrarosso.

Lo strumento fornisce uno spettro nel dominio delle frequenze che viene automaticamente portato nel dominio del tempo con l'operazione di trasformazione di Fourier.

Lo spettrometro a nostra disposizione è dotato di una cella da 200 Ncm³. Lavorando con portate di 100 Ncm³/min, si è scelto di diluire la portata con 600 Ncm³/min di azoto per rendere conto in maniera più precisa delle variazioni del flusso durante i transitori.

I dati ottenuti dallo spettrometro sono riportati in ppm o in percentuale. In fase di rielaborazione sarà necessario moltiplicarli per un fattore di diluizione che

viene calcolato di giornata in giornata in base alla portata sperimentale misurata attraverso un flussimetro in uscita dallo strumento:

$$d = \frac{Q_{IR}}{Q_{IR} - 600}$$

dove Q_{IR} è la portata sperimentale in uscita dall'FT-IR.

La precisione di lettura della concentrazione di ciascuna specie gassosa viene ottenuta tramite una taratura preventiva. Per ciascuna specie viene registrato uno spettro in presenza di tutte le altre specie chimiche in modo tale da tenere conto di eventuali sovrapposizioni spettrali. Si ottiene così una banca dati in cui ciascuna specie è riconoscibile attraverso una precisa regione spettrale caratteristica, libera da sovrapposizioni.

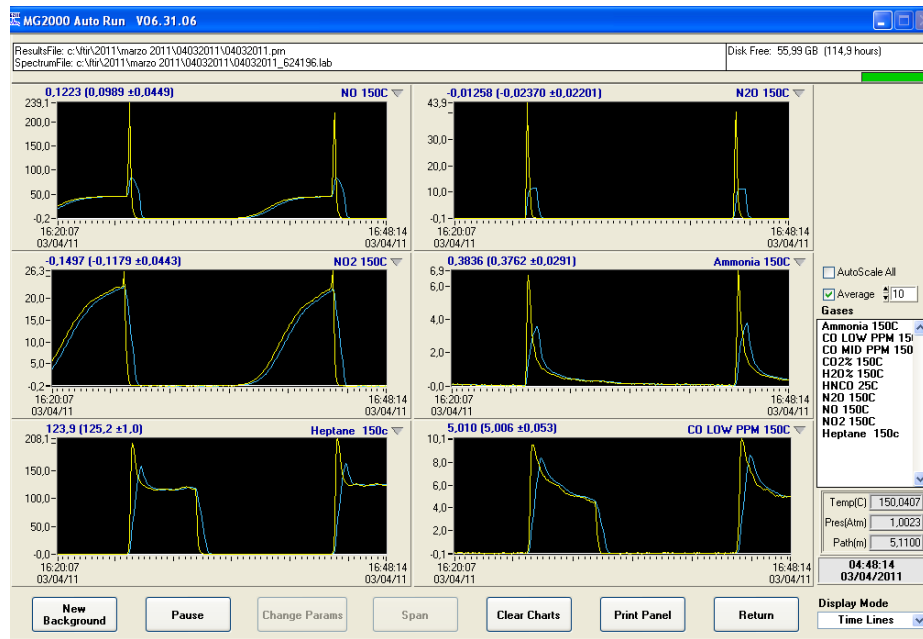


FIGURA 2.10 SCHERMATA DEL PROGRAMMA DI ACQUISIZIONE DEL FT-IR

Micro Gas Cromatografo

Il Micro GC in uso è dotato di due colonne percorse dal campione e da elio utilizzato come carrier. In base all'affinità del gas con la fase stazionaria ogni specie è individuata da un preciso tempo di ritenzione. La prima colonna identifica la presenza

di N₂, CH₄ e CO mentre la seconda mostra i picchi relativi a CO₂ e N₂O. Per garantire la separazione di tutte le specie, ogni analisi dura circa tre minuti.

La taratura dello strumento viene effettuata per determinare i tempi di ritenzione e i fattori di risposta di ogni specie. Si alimenta una specie per volta con concentrazione nota e si osserva il relativo tempo di ritenzione. Quindi, per ogni pulso si considerano almeno tre analisi e per ognuna di esse si calcola per integrazione l'area dei relativi picchi. Il fattore di risposta è definito come rapporto tra l'area del picco e la concentrazione alimentata:

$$\beta_i = \frac{A_{picco,i}}{ppm_i}$$

Effettuata la stessa operazione per diverse concentrazioni, si calcola una media tra le diverse misure e si costruisce una retta di taratura per interpolazione dei punti ottenuti.

2.3. Metodologie sperimentali

Per ogni sistema catalitico sono state eseguite diverse prove sperimentali standard, ciascuna preceduta o seguita da particolari trattamenti, al fine di definire in modo univoco il comportamento quantitativo del catalizzatore nelle diverse condizioni operative. Le procedure dettagliate sono descritte nel seguito di questo paragrafo.

Ossidazione in programmata di temperatura (TPO)

Le ossidazioni in programmata di temperatura vengono condotte su reattori in cui viene caricata una miscela 9:1 di catalizzatore (59,4 mg) e soot sintetico PRINTEX - U (6,6 mg). La miscelazione è di tipo meccanico effettuata per agitazione per un minuto in una vial (*loose contact*). Il sistema viene preventivamente sottoposto ad una TPD (desorbimento in programmata di temperatura) cioè un desorbimento

termico fino alla temperatura di 500°C (15°/min) in atmosfera inerte per eliminare eventuale umidità e precursori ancora debolmente legati sulla superficie.

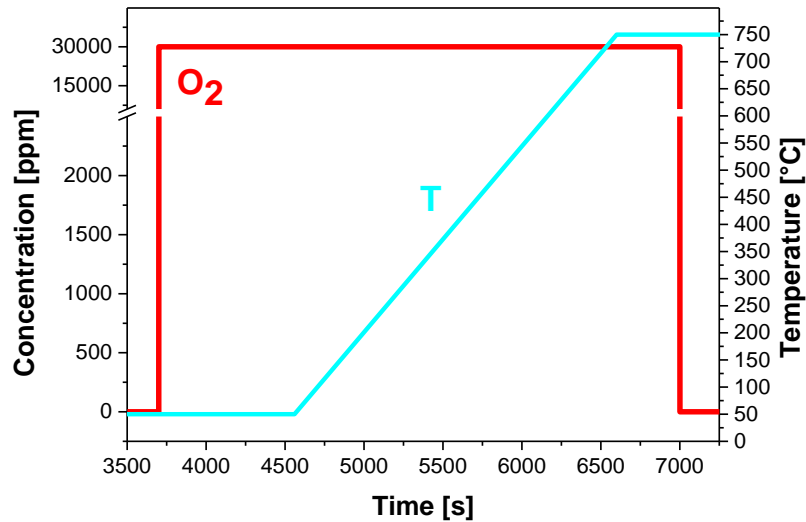


FIGURA 2.11 PROCEDURA STANDARD PER UNA PROVA TPO

Dopo aver raffreddato il reattore fino alla temperatura di 50°C e aver aspettato che i segnali degli strumenti si presentano stabili, sia alimenta acqua all'1% v/v con una portata totale di 100 Ncm³/min di elio. A transitorio esaurito, viene aperta anche la CO₂ (1000 ppm) e quindi l'ossigeno (3% v/v). Si avvia quindi la scalata di temperatura da 50°C a 750°C (10°/min).

Questo tipo di prove servono per studiare la reazione di ossidazione del soot in funzione della temperatura; i risultati più importanti sono la temperatura di soglia dell'ossidazione, il picco di massima attività del catalizzatore e la velocità di conversione del particolato all'aumentare della temperatura.

Per integrazione dei picchi ottenuti dalle prove si può calcolare la conversione di soot secondo l'equazione:

$$\chi_{soot} = \frac{n_{CO_2} + n_{CO}}{\frac{m_{soot}}{12}} \cdot 100$$

dove: n_{CO_2} è il numero di moli di CO_2 ; n_{CO} è il numero di moli di CO ; m_{soot} è la massa di soot miscelato al catalizzatore.

Prove isoterme con variazione dell'alimentazione a gradino (ISC)

I sistemi catalitici oggetto di questa sperimentazione lavorano ciclicamente in condizioni dinamiche; nella prima fase (*lean phase*) gli NO_x si adsorbono sulla superficie, nella seconda fase (*rich phase*) le specie adsorbite vengono ridotte ad opera di una specie riducente (idrogeno nella nostra simulazione).

Per riprodurre tali condizioni sono state realizzate prove a gradino, cioè effettuando variazioni istantanee delle specie in alimentazione, nel seguito chiamate ISC. Tali prove hanno consentito lo studio della dinamica di adsorbimento e riduzione degli NO_x nella fase di accumulo e la loro riduzione durante la fase *rich*.

Al reattore si alimenta una portata di inerte (elio) di $100 \text{ Ncm}^3/\text{min}$. Per ogni sistema catalitico è stata effettuata preventivamente una TPD fino a 500°C . La temperatura è stata quindi abbassata a 350°C , valore che approssima quello di lavoro in condizioni di regime. Raggiunta la temperatura desiderata, si apre la valvola di alimentazione dell'ossigeno (3% v/v). Il pulso istantaneo di NO (1000 ppm) viene aperto quando i segnali degli strumenti si presentano stazionari. La durata del pulso è di 30 minuti, che per i sistemi considerati è sufficiente a raggiungere le condizioni di saturazione. Si chiudono quindi le alimentazioni di NO e di O_2 e si osserva dallo spettro della massa la dinamica di desorbimento degli NO_x che sono debolmente legati sulla superficie (*NO_x tail*). Quando il segnale si presenta sufficientemente stabile, si apre l'idrogeno (4000 ppm). La durata della fase *rich* è tipicamente di 30 minuti, durante i quali si osservano i prodotti di riduzione. In alcuni casi, dall'osservazione dei segnali di alcune specie, la fase di riduzione è stata prolungata per verificare la reattività dei sistemi anche oltre la soglia dei 30 minuti.

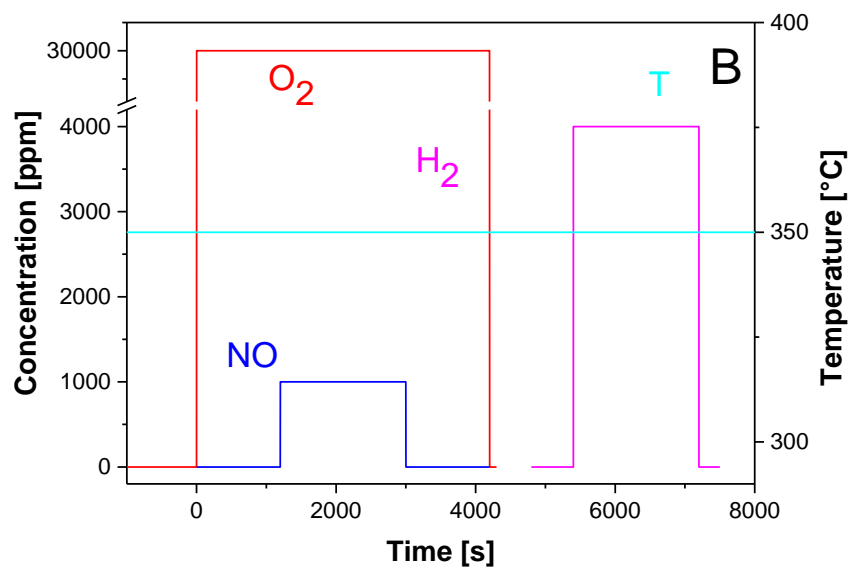


FIGURA 2.11 PROCEDURA STANDARD PER UNA PROVA ISC

Nei test per la riduzione degli NO_x vengono effettuati tre/quattro cicli di adsorbimento e riduzione per osservare il comportamento del catalizzatore in condizioni stazionarie, cioè quando la quantità di specie adsorbite non varia sensibilmente di ciclo in ciclo. Alla fine dei cicli viene effettuata una TPD per osservare eventuali NO_x non ridotti.

Per i test di rimozione simultanea di NO_x e particolato (DPNR Diesel Particulate and NO_x reduction), viene preparato un reattore contenente soot e polvere catalitica esattamente come quello utilizzato per le prove TPO. Il protocollo standard segue quello adottato per le prove per l'abbattimento di NO_x ma vengono tipicamente effettuati sette cicli prima di raggiungere le condizioni stazionarie. Alla fine dei cicli si procede con un'ossidazione in programmata di temperatura con O_2 3% v/v per valutare l'eventuale quantità di particolato che non è stato bruciato.

Lo studio e la valutazione del comportamento dei sistemi catalitici viene effettuato analizzando i gas prodotti in uscita dalla sezione di reazione. L'analisi dei dati ottenuti porta alla valutazione di un tempo caratteristico "di sfondamento

” t_{sf} , cioè il tempo che intercorre tra l’inizio del pulso di NO e la l’aumento degli NO_x in uscita dal reattore, e della quantità di NO_x adsorbiti attraverso la differenza tra la quantità alimentata e l’integrale degli NO_x in uscita.

Per verificare la riduzione di tutti gli NO_x adsorbiti si effettua un bilancio alle specie contenenti azoto:

$$\frac{N^{ads}}{N^{prod}} = \frac{NO_2^{in} - NO_x^{tail}}{NO_x^{out} + NH_3 + 2N_2 + 2N_2O}$$

Nelle prove di rimozione degli NO_x e ossidazione simultanea del particolato si valuta anche la conversione del soot attraverso la seguente relazione:

$$\chi_{ciclo} = \frac{n_{CO_2} \text{ prodotte in ogni ciclo}}{\frac{m_{soot} \text{ iniziali}}{12}} * 100$$

Capitolo 3.

Materiali catalitici

3.1. Introduzione

I materiali utilizzati in questo lavoro di tesi sono destinati alla rimozione simultanea di NO_x e particolato. I sistemi DPNR di riferimento, attualmente utilizzati sugli autoveicoli diesel, sono a base di Pt-Ba supportati su allumina. Nel presente lavoro di tesi si propongono nuovi sistemi a base di K-Ru supportati. I tipici sistemi catalitici sono quindi formanti da tre componenti principali: la fase attiva cioè il metallo di transizione (rutenio), i promotori cioè metalli alcalini con la principale funzione di *storage* (potassio) e i supporti (Al_2O_3 , ZrO_2 , CZ80 e CZ80 + Al_2O_3).

L'utilizzo del Rutenio in sistemi catalitici per la combustione del soot è stato avanzato in precedenti lavori con risultati molto interessanti [1]. La sua applicazione nei sistemi LNT è stata testata già in precedenti lavori di tesi di questo stesso gruppo [2] ma senza porre l'attenzione all'effetto dei diversi tipi di supporto. Il potassio è stato scelto come elemento promotore in base alla sua eccellente attività nello *storage* degli NO_x e per le sue ottime qualità nell'ossidazione del soot. In particolare, rispetto all'utilizzo del bario, si è notato un evidente decremento della temperatura di inizio ossidazione [3]. In questa tesi si propone l'utilizzo di sistemi catalitici basati su K-Ru nella rimozione simultanea di NO_x e particolato indagando l'effetto dei supporti sulle prestazioni del catalizzatore.

3.2. Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori

Tutti i campioni sono stati preparati presso l'Università di Udine. La deposizione delle fasi attive è stata effettuata prima per impregnazione acquosa di rutenio-nitrosil-nitrato, successiva essiccazione in stufa e poi, sempre per impregnazione acquosa, di potassio nitrato e quindi calcinazione a 500°C per 3 ore. La composizione dei campioni così preparati è riassunta nella tabella:

Metallo attivo	Metallo alcalino	Supporto
Ru (1%)	K (10%)	Al ₂ O ₃
Ru (1%)	K (10%)	ZrO ₂
Ru (1%)	K (10%)	Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ (10%) + Al ₂ O ₃
Ru (1%)	K (10%)	Ce _{0.8} Zr _{0.2} O ₂ (CZ80)

TABELLA 3.1 COMPOSIZIONE DEI MATERIALI CATALITICI

Per ciascun campione è stata misurata l'area superficiale B.E.T. (Tristar 3000 - Micromeritics):

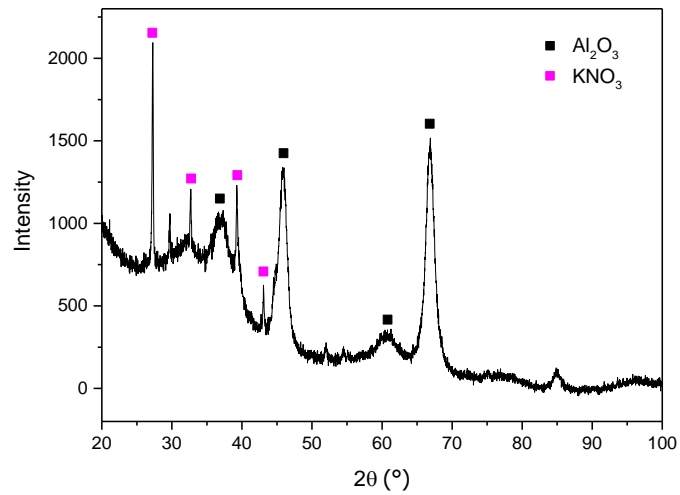
Campione	SA (m ² /g)
K/Ru/Al ₂ O ₃	96
K/Ru/ZrO ₂	14
K/Ru/Al-CZ80	27
K/Ru/CZ80	27

Dai risultati in tabella si può notare che il campione a più alta area superficiale è il K-Ru/Al₂O₃. L'aggiunta dell'Al₂O₃ nel supporto (Al-CZ80) non comporta variazioni di area superficiale rispetto il campione senza Al₂O₃. Quello con la ZrO₂ è invece il sistema che presenta l'area superficiale minore.

Per caratterizzare le specie presenti in superficie, sono stati registrati i pattern di diffrazione XRD (Philips X'Pert), usando uno step di 0.02° e conteggi di 40s nel

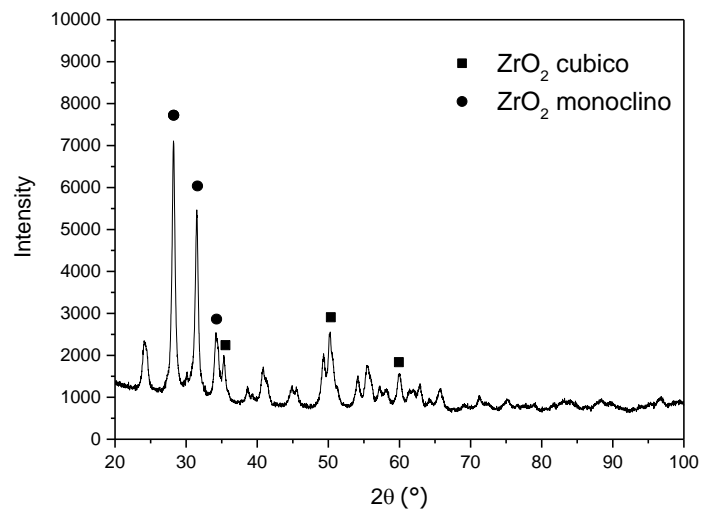
range 20°-100°. Per l'identificazione di fase è stato utilizzato il software Philips X'Pert HighScore. I grafici per ogni campione sono riportati nei seguenti grafici:

K-Ru/Al₂O₃



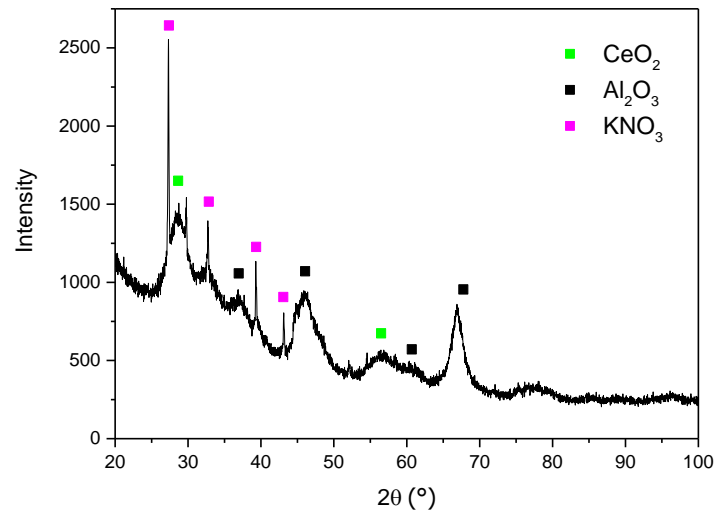
Fasi riconosciute: Al₂O₃ e KNO₃

K-Ru/ZrO₂



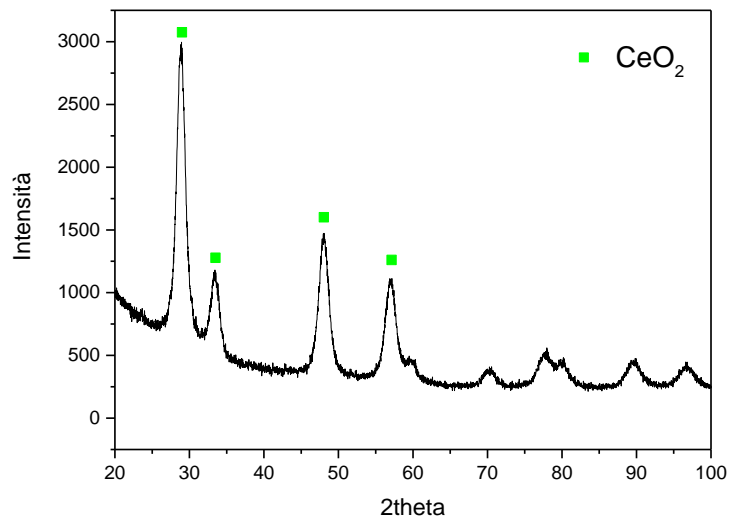
Fasi riconosciute: ZrO₂. I pattern corrispondenti al KNO₃ non sono stati riconosciuti.

K-Ru/Al-CZ80



Fasi riconosciute: Al_2O_3 , CeO_2 e KNO_3

K-Ru/CZ80



L'unica fase ben riconoscibile è quella della ceria che è il supporto più abbondante nella formulazione del sistema catalitico.

Prima di essere caricati nel reattore i campioni sono stati setacciati per ottenere una granulometria omogenea tra i 74 e 105 micron.

Capitolo 4.

Reattività dei catalizzatori K-Ru supportati nella rimozione di NO_x

4.1. Introduzione

La famiglia di catalizzatori K-Ru è stata testata per la rimozione di NO_x in prove ISC che prevedono l'alternanza di due fasi. La fase *lean*, nella quale si alimenta monossido di azoto in una corrente di elio e ossigeno al 3%, e la fase *rich*, nella quale si alimenta H₂, come agente riducente in sostituzione del combustibile per semplificare lo studio della reattività.

In ognuna delle due fasi vengono osservate le specie in uscita dal reattore e sulla base dei rapporti stechiometrici risultanti si ipotizzano le reazioni coinvolte.

I dati quantitativi sono stati ottenuti dall'integrazione delle curve e dal bilancio effettuato sulle specie atomiche.

Per ogni sistema catalitico vengono effettuati un numero di cicli, variabile da 3 a 5, fino al raggiungimento delle condizioni stazionarie. La stazionarietà del sistema è stata valutata come equilibrio molare delle specie adsorbite in fase *lean* e quelle prodotte in fase *rich*. Nel seguito saranno riportati solo il primo ciclo ISC, per mostrare il comportamento del catalizzatore fresco, e l'ultimo, per evidenziare l'attività del sistema a regime.

I dati ottenuti sono stati confrontati con quelli dei sistemi di riferimento Pt-K e Pt-Ba.

4.2. Reattività del sistema di riferimento Pt-K/Al₂O₃

In questo paragrafo viene riportato il comportamento del sistema di riferimento Pt-K/Al₂O₃, attualmente in uso nella maggior parte dei sistemi LNT, al fine di poter confrontare i risultati ottenuti dai catalizzatori testati. Lavori precedenti hanno studiato il sistema Pt-K/Al₂O₃ in cicli ISC con le stesse condizioni operative di quelle usate nello studio della famiglia K-Ru. Dai dati ottenuti è stato possibile ipotizzare un meccanismo reattivo e scrivere le principali reazioni coinvolte.

In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** vengono riportati i risultati della prova di accumulo di ossidi di azoto sul catalizzatore Pt-K/γAl₂O₃ a 350°C.

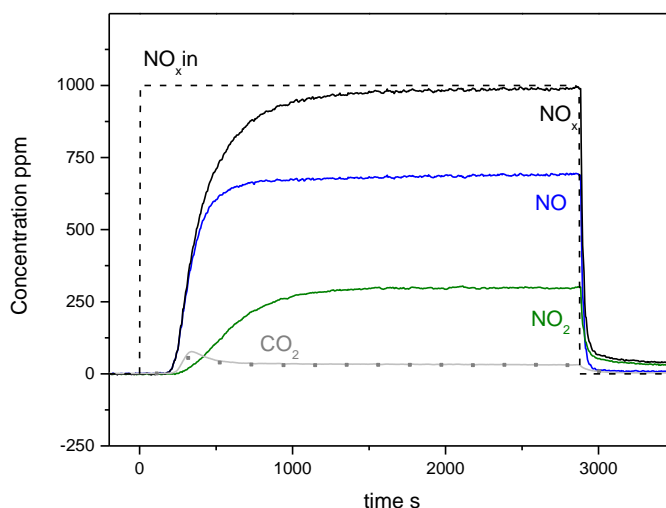
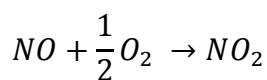


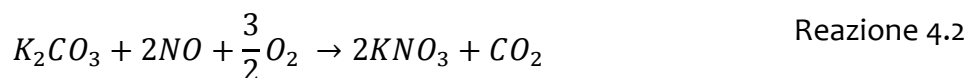
FIGURA 4.1 FASE DI ADSORBIMENTO

Al tempo $t=0$ è stata alimentata a gradino una corrente di monossido di azoto con concentrazione pari a 1000 ppm. Dopo circa 190 secondi si osserva lo sfondamento dell'NO e dopo ulteriori 50 secondi quello dell'NO₂. La quantità di NO₂ in uscita dal reattore è dovuta all'ossidazione, catalizzata dal Pt, del monossido d'azoto:



Reazione 4.1

Durante la dinamica di adsorbimento si osserva un picco di CO₂. In presenza di NO, infatti, le specie superficiali presenti sui siti del catalizzatore reagiscono con l'ossigeno a dare anidride carbonica:



Nell'adsorbimento sono coinvolte numerose reazioni che portano alla formazione sulla superficie di specie con diverso stato di ossidazione:



La reazione 4.3 è responsabile della formazione di nitriti mentre la reazione 4.4 porta all'ossidazione a nitrati di queste specie.

L'NO₂ formato dalla 4.1 reagisce con l'ossigeno presente sulla superficie a dare altre specie adsorbite:



A queste temperature, in accordo con quanto osservato attraverso analisi FTIR, i nitriti sono degli intermedi di reazione e le uniche specie realmente presenti sulla superficie sono i nitrati.

Dopo 30 minuti l'alimentazione di NO è stata interrotta. La quantità di NO_x adsorbita fino a questo momento è stata calcolata dalla differenza tra l'NO alimentato e gli NO_x rilevati in uscita dal reattore. In seguito alla chiusura dell'NO si verifica un desorbimento di NO_x debolmente legati alla superficie (**NO_x tail**). La quantità di NO_x adsorbita è stata pertanto calcolata al netto di questo contributo e risulta essere 3.76x10⁻⁴ mol/g cat.

Nel grafico in figura 4.2 è riportata la fase di riduzione. Al tempo $t=0$ è stata alimentata a gradino una corrente di idrogeno con una concentrazione pari a 4000 ppm. Il segnale dell'idrogeno riportato nel grafico è stato diviso per quattro per permettere una migliore visualizzazione.

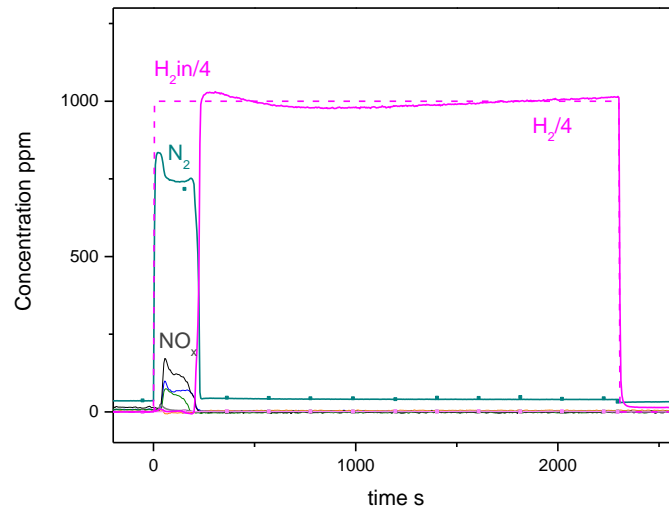
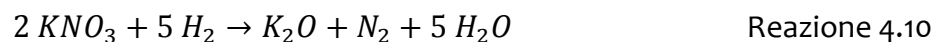
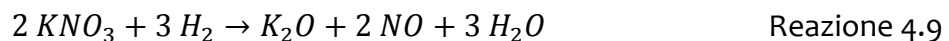


FIGURA 4.2 FASE RICH SU PT-K/AL₂O₃ A 350°C

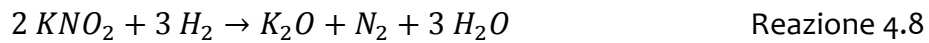
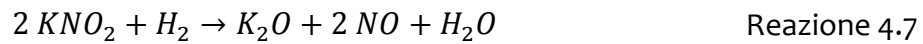
All'apertura del riducente si osserva un immediato sviluppo di circa 750 ppm di N₂. Dopo 200 secondi il segnale decresce istantaneamente, in corrispondenza di un altrettanto immediato aumento del segnale dell'idrogeno. Durante la produzione di azoto è stata rilevata anche una discreta quantità di NO_x.

Dai rapporti stechiometrici osservati è stato ipotizzato il seguente meccanismo di riduzione dei nitrati con la formazione di N₂ e NO [4]:

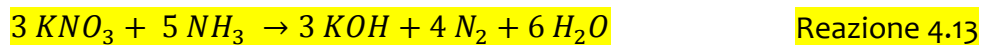
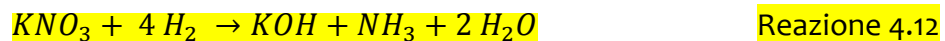


La produzione di acqua, prevista dalle reazioni precedenti, non è stata riportata nel grafico ma è comunque tra le specie rilevate.

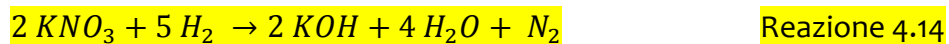
Un altro meccanismo di reazione, prevede la riduzione delle eventuali specie nitriti presenti sulla superficie:



Si è anche osservata una produzione di ammoniaca durante la fase rich. Alcune ipotesi accreditano, infatti, l'ammoniaca come un intermedio della reazione che porta alla formazione di N₂:



Moltiplicando la prima per 5 e sommando le due reazioni si ottiene la stechiometria generale di formazione di N₂ a partire da nitriti:



4.3. K-Ru/Al₂O₃



Il sistema K-Ru/Al₂O₃ differisce dal Pt-K/Al₂O₃ per la fase attiva. Nello studiare questo sistema l'obiettivo è stato indagare l'influenza del metallo attivo sulla reattività.

Come per ogni campione, è stata effettuata una TPD prima di iniziare i cicli ISC (figura 4.3). La TPD ha l'importante funzione di garantire una superficie quanto più libera possibile per permettere la corretta analisi nelle fasi successive della sperimentazione.

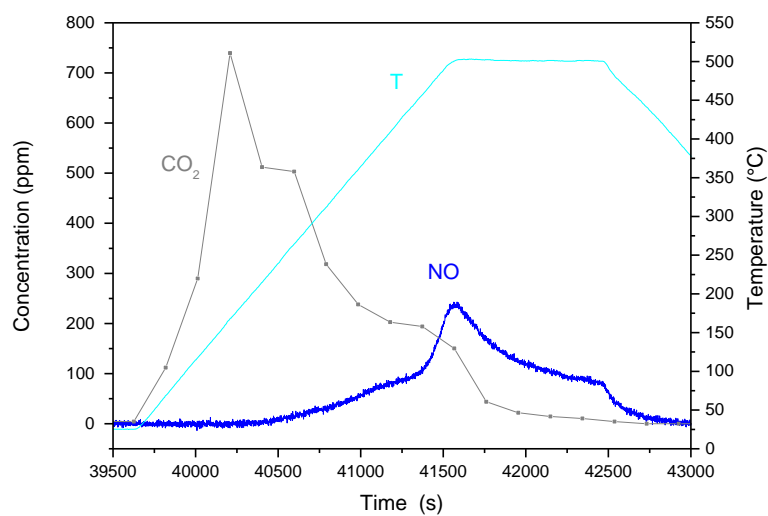


FIGURA 4.3 K-Ru/Al₂O₃: TPD IN HE DA 50°C A 500°C

Durante la scalata di temperatura si è osservato il desorbimento di CO₂ e di NO. Il primo proveniente dalla decomposizione di carbonati superficiali, il secondo dalla decomposizione dei precursori utilizzati in fase di impregnazione.

La temperatura è stata quindi abbassata a 350° per poter iniziare le prove ISC.

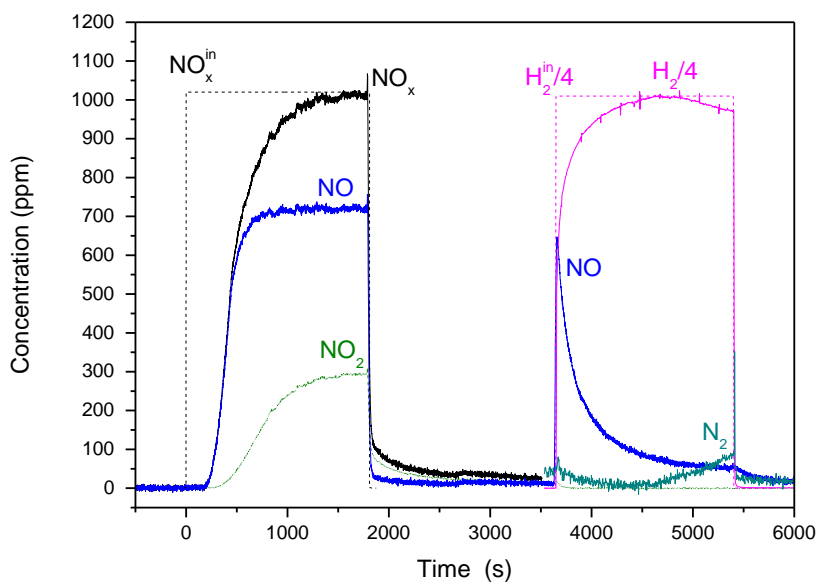


FIGURA 4.4 K-Ru/Al₂O₃: PRIMO CICLO ISC SU K-Ru/Al₂O₃ A 350°C

Nella fase *lean* del primo ciclo (figura 4.4), al tempo $t=0$ è stata alimentata a gradino una corrente di NO con concentrazione pari a 1000 ppm. Si osserva un tempo di sfondamento dell'NO di circa 210 s e dell'NO₂ di circa 350 s. La concentrazione dei due gas a stazionario si attesta a circa 700 ppm per l'NO e a circa 300 ppm per l'NO₂. Gli NO_x raggiungono lo stazionario dopo circa 25 minuti, cioè quando il catalizzatore può ritenersi saturo. Alla chiusura del pulso di NO gli NO_x debolmente legati sulla superficie desorbono. Nell'istante in cui si interrompe l'alimentazione di ossigeno, si può osservare un lieve aumento degli NO_x, in virtù del fatto che le specie adsorbite sono più stabili in presenza di O₂.

Nella fase *rich* (figura 4.4) si alimenta a gradino una corrente di H₂ con concentrazione pari a 4000 ppm. Si registra istantaneamente un picco di 600 ppm di NO. A distanza di 15 minuti dall'apertura del riducente si osserva la produzione di una modesta quantità di N₂, in corrispondenza di un consumo di H₂.

Per verificare la stazionarietà del sistema è stato effettuato un bilancio all'azoto. La quantità di NO_x adsorbiti durante il primo ciclo, al netto della quantità desorbita tra la chiusura di NO e l'apertura di H₂, è pari a $5,86 \times 10^{-4}$ mol/g cat. L'ammontare della quantità di NO e di N₂, quest'ultimo moltiplicato per due, prodotti durante la riduzione è pari a $4,47 \times 10^{-4}$ mol/g cat. La riduzione non può quindi ritenersi completa e il catalizzatore viene sottoposto a ulteriori cicli fino a raggiungere una situazione di adeguato "condizionamento", cioè di uguaglianza tra le specie adsorbite e quelle ridotte.

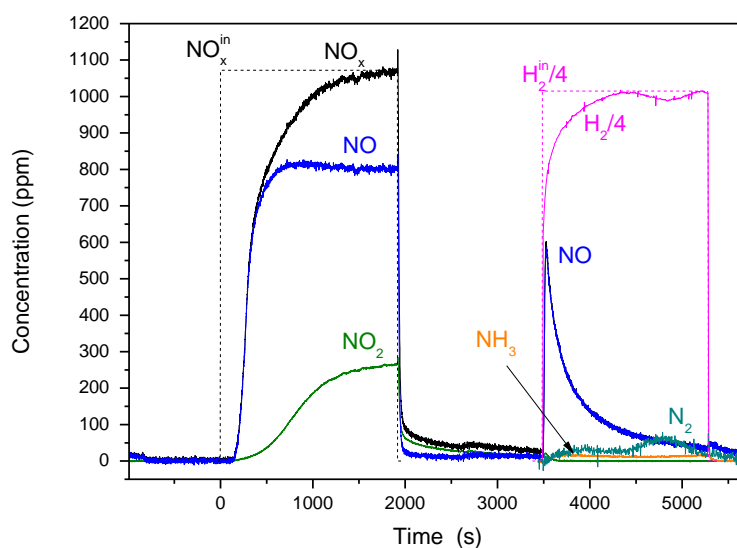


FIGURA 4.5 ULTIMO CICLO ISC SU K-Ru/Al₂O₃ A 350°C

Nell'ultimo ciclo ISC (figura 4.5) si evidenzia un tempo di sfondamento dell'NO inferiore rispetto a quello del primo ciclo, pari a circa 150 secondi. Il tempo di sfondamento dell'NO₂ risulta pari a 330 s . La concentrazione di NO a regime è pari a 800 ppm, mentre quella dell'NO₂ è di 260 ppm. Anche nell'ultimo ciclo all'apertura del riducente si registra un picco di 600 ppm di NO ed una produzione di N₂ a partire da 15 minuti dopo l'apertura di H₂. Si può notare un evidente doppio consumo di idrogeno, il primo dovuto alla produzione di NO e il secondo correlato alla reazione con selettività verso N₂.

Gli NOx adsorbiti sono pari a $4,66 \times 10^{-4}$ mol/g cat. L'ammontare della quantità delle specie prodotte in fase di riduzione è pari a $4,29 \times 10^{-4}$. Il sistema lavora adesso in condizioni più vicine a quelle di regime. La selettività ad azoto del K-Ru/Al₂O₃ nell'ultimo ciclo ISC è pari al 33%. Il rutenio non mostra dunque una spiccata selettività verso N₂ eccetto che per tempi superiori ai 15 minuti. Dopo un certo intervallo di tempo, infatti, la superficie catalitica, sufficientemente ridotta, si attiva verso la riduzione selettiva.

4.4. K-Ru/ZrO₂

La TPD sul campione fresco di K-Ru/ZrO₂(figura 4.6), come nel caso del K-Ru/Al₂O₃, evidenzia la presenza sulla superficie di carbonati e la non completa decomposizione dei precursori durante la calcinazione.

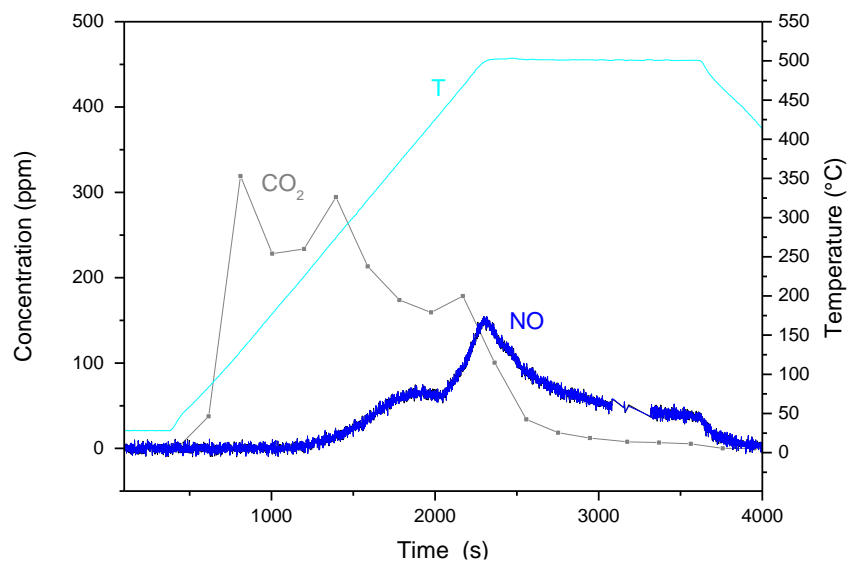


FIGURA 4.6 TPD SUL K-RU/ZRO₂ DA 50°C A 500°C

Nella fase *lean* del primo ciclo (figura 4.7), al tempo $t=0$ è stata alimentata a gradino una corrente di NO con concentrazione pari a 1000 ppm. Durante il pulso di NO si è sviluppata della CO₂. I carbonati di potassio, infatti, reagiscono in presenza di NO e O₂ a dare specie adsorbite, come menzionato nel paragrafo relativo ai sistemi Pt-K/Al₂O₃. Il tempo di sfondamento dell'NO è pari a circa 200 s e dell'NO₂ pari a circa 450 s. Alla chiusura del pulso di NO, i segnali degli NO_x sono risultati ancora in crescita: per questo sistema il tempo standard di 30 minuti non è stato sufficiente a saturare il catalizzatore durante la fase di adsorbimento del primo ciclo.

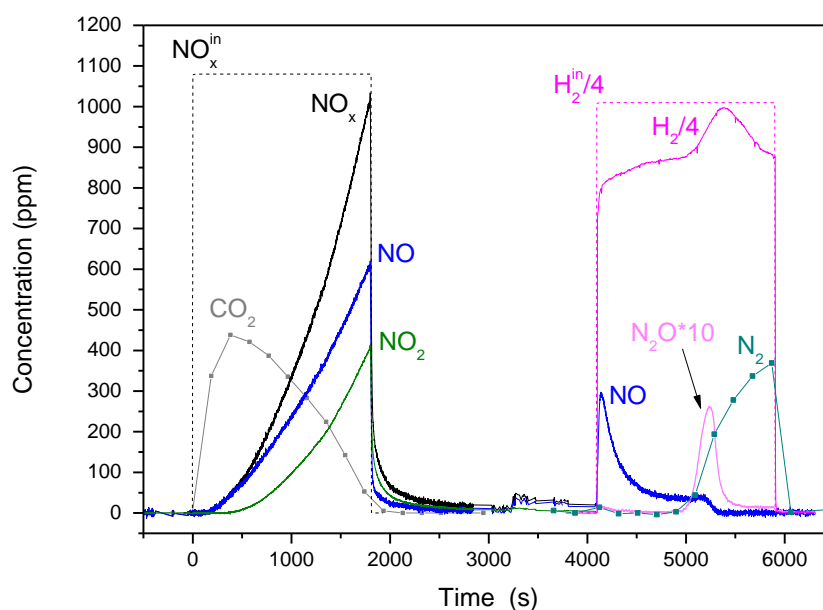


FIGURA 4.7 PRIMO CICLO ISC SU K-RU/ZRO₂ A 350°C

All'apertura dell'idrogeno si annota un immediato picco di 300 ppm di NO. Dopo circa 15 minuti si registra un lieve picco di N₂O di circa 26 ppm. Allo stesso tempo inizia la riduzione selettiva a N₂ con un correlato consumo di idrogeno. Alla chiusura del pulso la produzione di azoto è ancora in aumento ed è quindi ipotizzabile la riduzione non completa delle specie adsorbite.

Dal controllo dei bilanci sull'azoto è stata calcolata una quantità di NO_x adsorbiti nel primo ciclo di $1,46 \times 10^{-3}$ mol/g cat. La quantità di N- prodotto in fase rich è pari a $5,20 \times 10^{-4}$ mol/g cat. Il sistema lavora quindi in condizioni ancora lontane da quelle stazionarie.

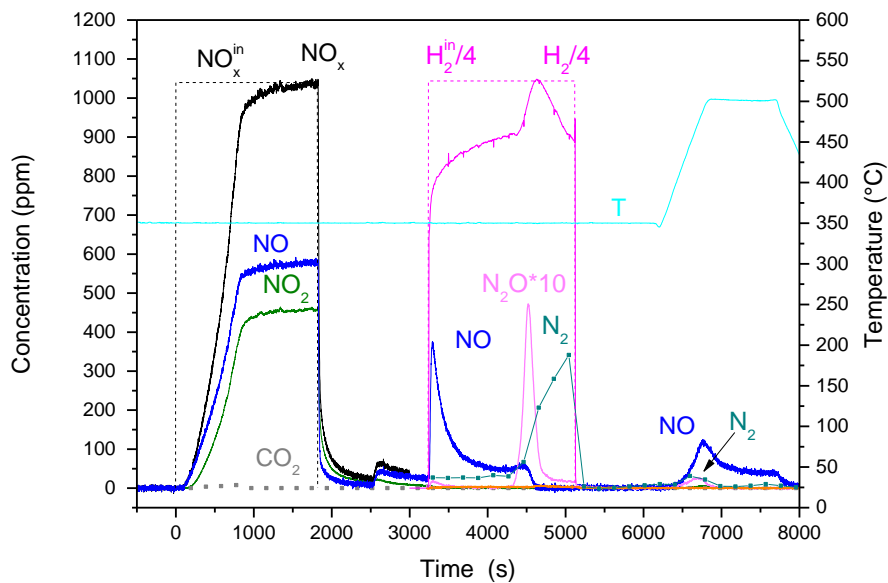


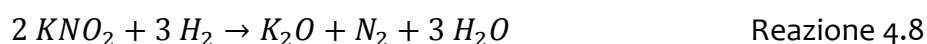
FIGURA 4.8 ULTIMO CICLO ISC SU K-RU/ZRO₂ A 350°C

L'ultimo ciclo ISC effettuato sul K-Ru/ZrO₂ (figura 4.8) ha evidenziato una diminuzione del tempo di sfondamento dell'NO e dell'NO₂ che risultano rispettivamente pari a circa 145 s e 210 s. Il catalizzatore può considerarsi saturo a distanza di circa 20 minuti dall'apertura dell'NO quando i segnali dell'NO (600 ppm) e dell'NO₂ (450 ppm) raggiungono una condizione di stazionarietà.

La fase *rich* è simile nella dinamica a quella del primo ciclo. All'apertura dell'idrogeno si registra un picco di 370 ppm di NO ed una produzione di N₂ a partire da 15 minuti dopo l'apertura del pulso. Anche nell'ultimo ciclo si osserva la produzione di N₂O; in questo caso la concentrazione massima del picco è appena maggiore a quella del primo ciclo ed è pari a circa 45 ppm. Si nota anche in questo ciclo un doppio consumo di idrogeno: il primo dovuto correlato alla produzione di NO e il secondo alla riduzione selettiva ad N₂.

Gli NO_x adsorbiti sono pari a $6,82 \times 10^{-4}$ mol/g cat. La quantità di N- prodotto durante la fase *rich* in fase di riduzione è pari a $6,10 \times 10^{-4}$ mol/g cat. Il sistema lavora adesso in condizioni più prossime a quelle di regime rispetto al primo ciclo. La selettività ad azoto del K-Ru/ZrO₂ nell'ultimo ciclo ISC è pari al 71%.

É stato effettuato un controllo stechiometrico per verificare quali reazioni sono coinvolte nel meccanismo di reazione. Nel grafico dell'ultimo ciclo ISC di figura 4.8, sono state considerate le concentrazioni puntuali di idrogeno e azoto all'istante $t=5043$ s, cioè quando si osserva solo la produzione di azoto e il consumo di idrogeno. Il valore del rapporto tra H_2 consumato e N_2 prodotto risulta prossimo a 3. Tale valore è caratteristico della reazione di riduzione dei nitriti osservato nei sistemi Pt-K/ Al_2O_3 :



La quantità di idrogeno consumato è stata calcolata come differenza tra la quantità alimentata e quella in uscita nell'arco di tutta la fase *rich*. Tale valore è stato confrontato con quelli attesi nel caso di stechiometria di riduzione di soli nitriti o di soli nitrati a dare NO e N_2 . Il risultato è che il consumo risulta maggiore di quello atteso per la riduzione di nitriti ma minore nel caso di riduzione di nitrati. E' stato quindi ipotizzato un meccanismo che, a differenza di quanto riscontrato alla stessa temperatura in sistemi Pt-Ba e Pt-K [4], coinvolge la riduzione sia di nitrati che di nitriti contemporaneamente presenti sulla superficie catalitica. Nei sistemi di riferimento Pt-K i nitrati osservati sulla superficie erano ridotti molto velocemente ad azoto. Nel caso della famiglia K-Ru tale meccanismo avviene evidentemente in maniera meno veloce. Si osserva prima la formazione di NO e in seguito di N_2 , che avviene probabilmente attraverso un passaggio lento di riduzione intermedia dei nitrati a nitriti.

In accordo con l'ipotesi del meccanismo lento, la produzione di N_2 osservata, dopo 30 min, risulta ancora in fase di crescita. La TPD finale (che si osserva in coda all'ultimo ciclo di figura 4.8) ha infatti evidenziato il desorbimento di NO e N_2 e quindi una riduzione non completa degli NO_x adsorbiti. Con l'idea di verificare le dinamiche di reazione oltre il tempo standard di 30 min, la durata del pulso di idrogeno è stata appositamente prolungata (figura 4.9).

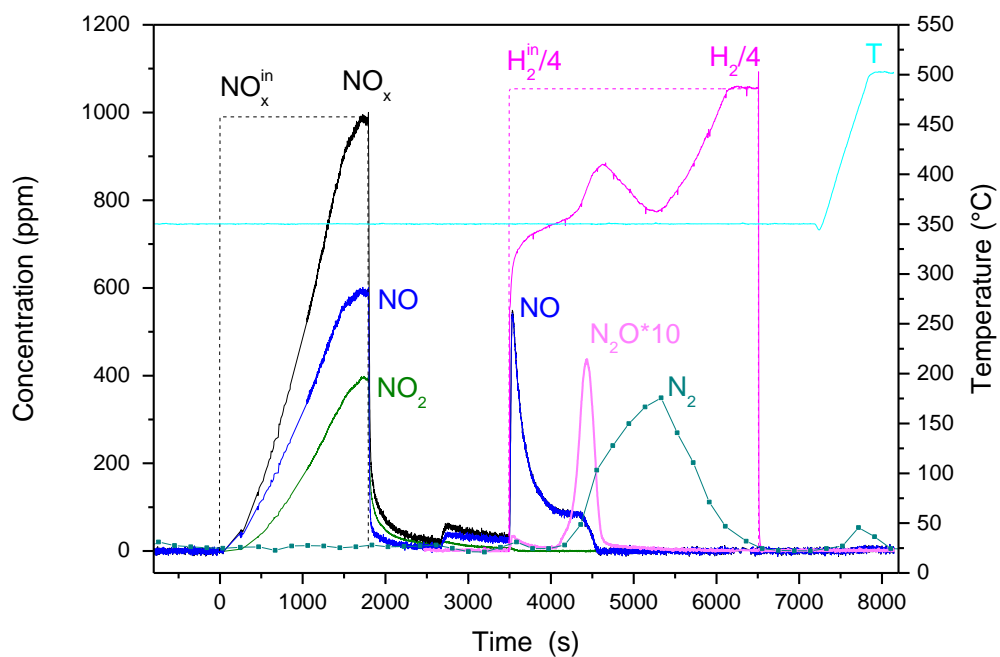


FIGURA 4.9 CICLO ISC SU K-RU/ZRO₂ CON FASE RICH PROLUNGATA A 350°C

La formazione di N₂ continua anche dopo i 30 minuti standard della fase *rich* e si esaurisce dopo circa 50 minuti dall'apertura dell'idrogeno, una volta ridotte tutte le specie adsorbite in superficie. La TPD in coda a questo ciclo ha evidenziato solo la presenza di una ridotta quantità di azoto adsorbito e quindi la completa riduzione delle specie adsorbite in fase *lean*.

4.5. K-Ru/CZ80

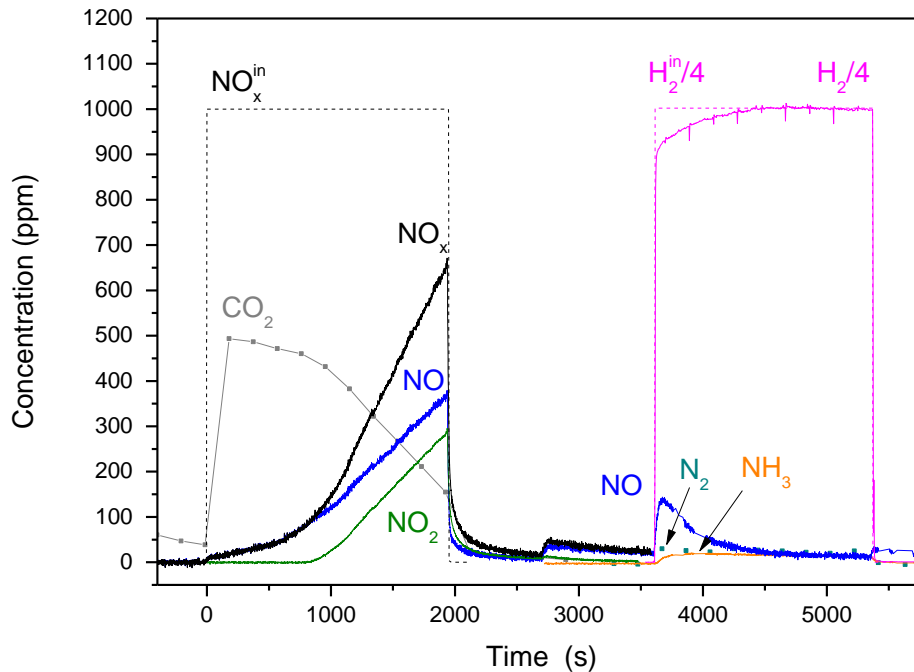


FIGURA 4.10 PRIMO CICLO SU K-RU/CZ80

Il primo ciclo ISC (Figura 4.8) mostra anche in questo caso il rilascio di carbonati ancora presenti sulla superficie (reazione 4.2). Nella fase *lean* il tempo di sfondamento è nullo, ma la capacità di adsorbimento di questo sistema è considerevole; come per il caso del K-Ru/ZrO₂ la durata del pulso di NO stabilita non è stata sufficiente a saturare il catalizzatore.

All'apertura dell'idrogeno si registra un immediato picco di 140 ppm di NO ed una leggera formazione di N₂ ed NH₃.

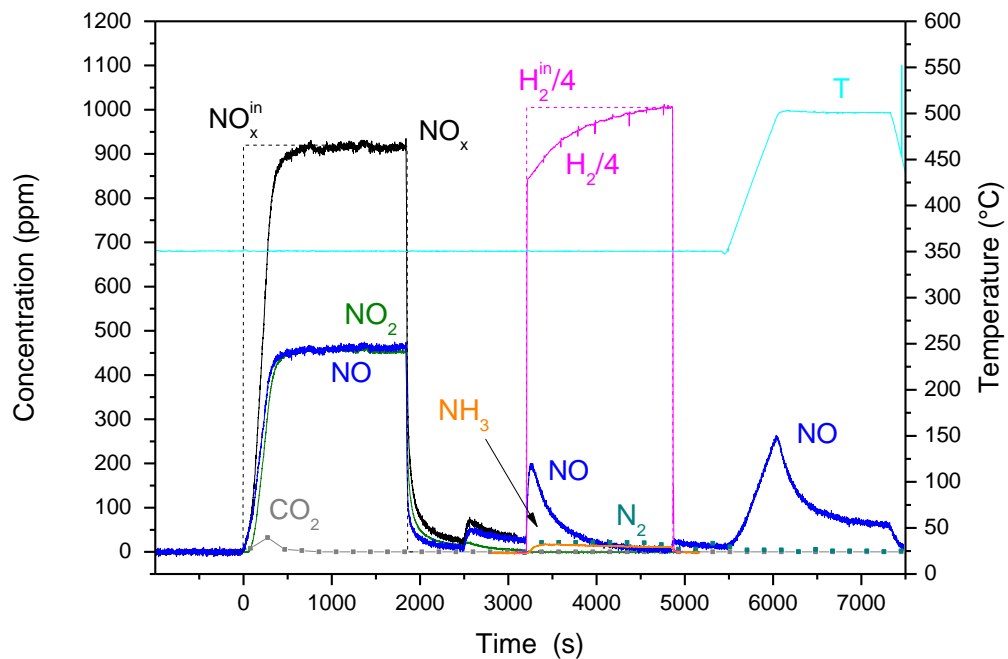


FIGURA 4.11 ULTIMO CICLO SU K-RU/CZ80

L'ultimo ciclo ISC (Figura 4.9) presenta un comportamento in riduzione pressoché identico a quello del primo ciclo, mentre in fase di adsorbimento si osserva un notevole decremento degli NO_x accumulati sulla superficie del catalizzatore, che si satura dopo appena 12 minuti circa.

Si osserva durante la fase *lean* una quantità di NO_2 pari a quella di NO , aspetto interessante nell'ottica di sistemi combinati per la rimozione simultanea di NO_x e soot. L' NO_2 , infatti, partecipa al meccanismo ossidativo del soot [ref da citare].

Durante la TPD finale si osserva un rilascio di NO , indice dell'incapacità del sistema di ridurre totalmente le specie adsorbite.

4.6. K-Ru/Al-CZ8o

Il sistema K-Ru/Al-CZ8o è stato provato per verificare l'influenza di un supporto ibrido con allumina e CZ8o negli stessi test che hanno riguardato anche gli altri catalizzatori supportati.

La TPD iniziale (figura 4.12) ha dato esiti simili a quelli riscontrati nei precedenti sistemi con il desorbimento sia di NO che di CO₂.

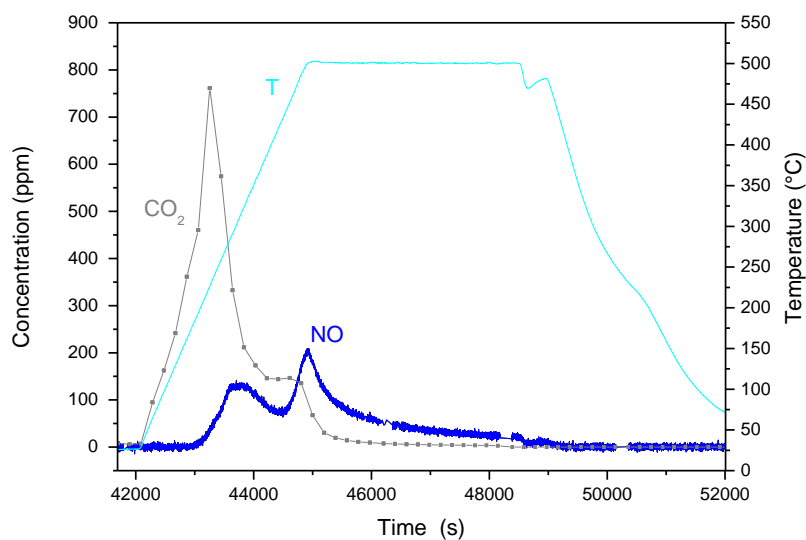


FIGURA 4.12 TPD INIZIALE SU K-RU/AL-CZ80 DA 50°C A 500°C

Il sistema è stato quindi sottoposto alle prove ISC secondo il protocollo standardizzato per gli altri campioni. Durante il primo ciclo (figura 4.13) la dinamica dell'adsorbimento durante la fase *lean* ha mostrato un andamento a doppio flesso. La velocità dell'adsorbimento è quindi risultata maggiore all'inizio quando la superficie catalitica è ancora libera; in corrispondenza di $t=500$ s ca. si nota una diminuzione della velocità di adsorbimento: oltre un certo valore di concentrazione superficiale, l'adsorbimento prosegue con una velocità minore. Il tempo di sfondamento dell'NO è pari a 110 secondi ca e quello dell'NO₂ a 190 secondi ca.

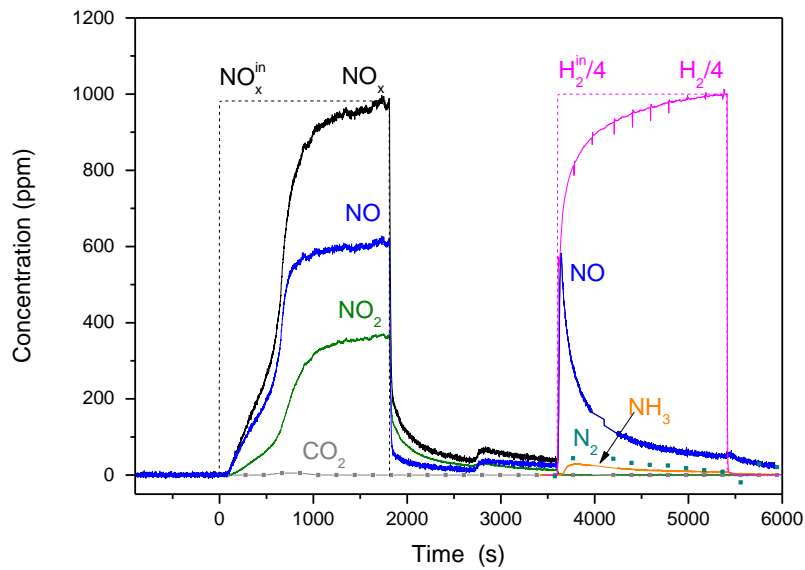


FIGURA 4.13 PRIMO CICLO ISC SU K-RU/AL-CZ80 A 350°C

Nella fase di riduzione è subito evidente un picco iniziale di NO di 600 ppm ca. Durante l'arco dei 30 minuti standard della fase *rich* si apprezzano anche sensibili quantità di azoto e NH₃.

La quantità di NO_x adsorbiti è pari a $6,48 \times 10^{-4}$ mol/g cat. Tra le specie prodotte in riduzione, la quantità di N- risulta pari a $4,34 \times 10^{-4}$ mol/g cat. Il campione viene quindi sottoposto a ulteriori cicli per osservare le prestazioni a regime.

Nell'ultimo ciclo ISC (figura 4.14) si registra, in fase *lean*, un decremento del tempo di sfondamento dell'NO che risulta pari a 75 secondi e dell'NO₂ pari a 120 s. Il sistema si satura dopo circa 17 minuti dall'apertura dell'NO. I segnali stazionari dell'NO e dell'NO₂ indicano rispettivamente una concentrazione di 610 ppm e di 350 ppm.

La fase *rich* è qualitativamente simile a quella osservata nel primo ciclo. Nei primi istanti dall'apertura dell'idrogeno è evidente un primo picco di NO di 600 ppm. Nel corso della fase di riduzione si registra la presenza tra i prodotti anche di modeste quantità di N₂ e NH₃ (il cui segnale è stato moltiplicato per 10 per renderlo più visibile).

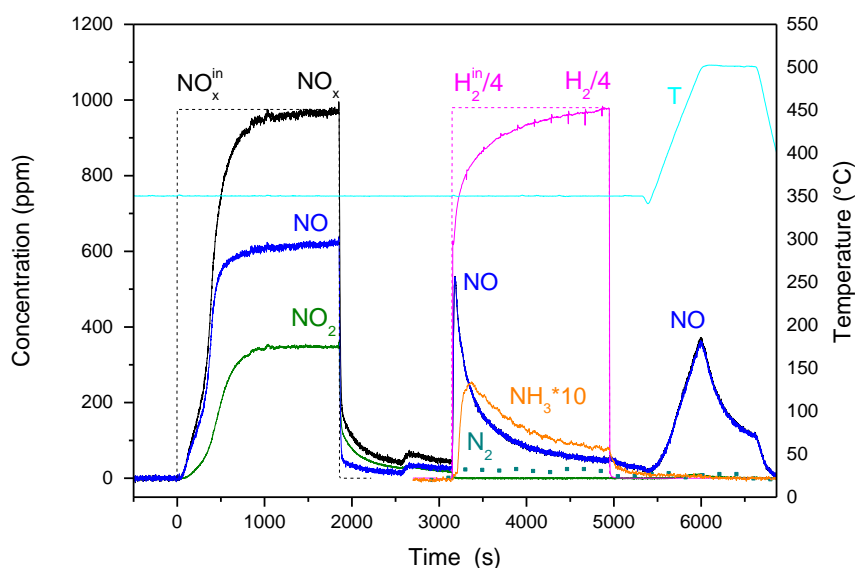


FIGURA 4.14 ULTIMO CICLO ISC SU K-Ru/Al-CZ80 A 350°C

La quantità di NO_x adsorbiti risulta pari a $4,43 \times 10^{-4}$ mol/g cat. Tra i prodotti di reazione, la quantità di N- prodotti risulta pari a $4,14 \times 10^{-4}$ mol/g cat.

La TPD in coda all'ultimo ciclo ha evidenziato una consistente quantità di NO_x non ridotti. La riduzione non è quindi risultata completa.

4.7. Confronti

I dati ottenuti dallo studio dei campioni sono stati raccolti e confrontati all'interno della stessa famiglia al variare del supporto utilizzato. Sono stati effettuati confronti anche con i dati relativi ai catalizzatori di riferimento Pt-Ba e Pt-K disponibili da altri lavori sperimentali [3][5] e con sistemi Ba-Ru studiati in precedenti lavori di tesi[6].

NO_x Adsorbiti

La valutazione delle performance dei sistemi in fase di adsorbimento è stata effettuata sulla base della quantità di NO_x adsorbiti e sul tempo di sfondamento nell'ultimo ciclo ISC. Le prestazioni di un sistema LNT dipendono, infatti, non solo dalla quantità di specie inquinanti adsorbite ma anche dalla velocità con la quale queste specie vengono intrappolate sulla superficie. A parità di NO_x adsorbiti sarà preferibile un sistema con un tempo di sfondamento maggiore cioè che per un intervallo di tempo più lungo è in grado di intrappolare tutte le specie inquinanti in ingresso.

I dati raccolti sulla famiglia di catalizzatori K-Ru sono stati riassunti in grafici di confronto come quello di figura 4.13 e 4.14 che riassumono le prestazioni dei sistemi in fase di adsorbimento.

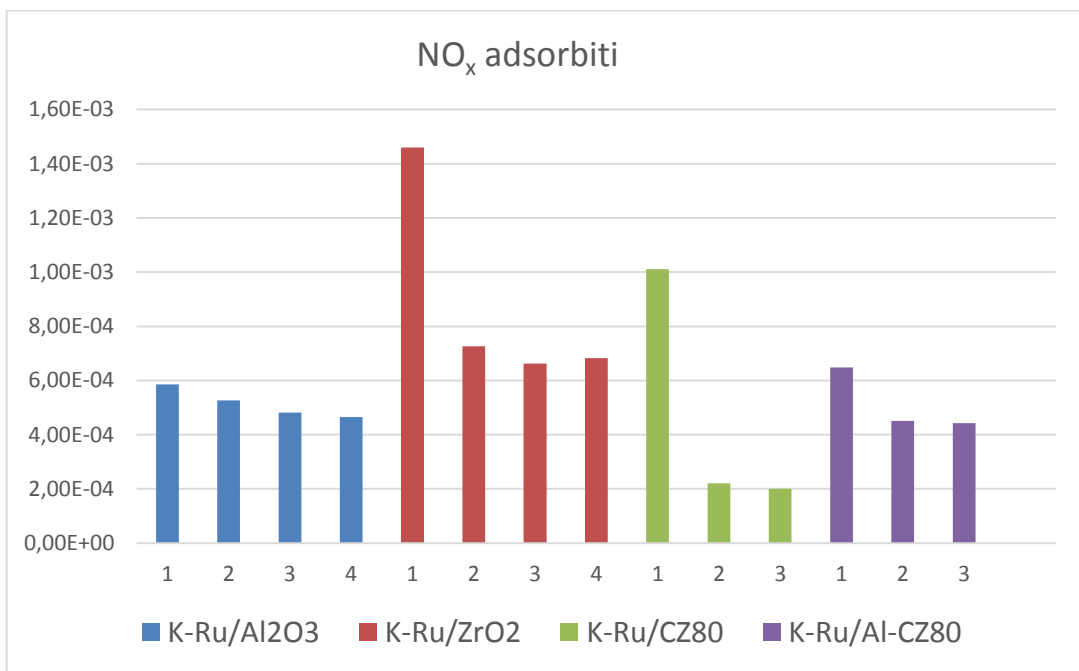


FIGURA 4.15 GRAFICO DI CONFRONTO DEGLI NO_x [MOL/G CAT] ADSORBITI SU CAMPIONI CON DIVERSO SUPPORTO

In tutti i sistemi testati si è osservato un decremento degli NO_x adsorbiti durante la fase *lean* con l'aumentare dei cicli ISC effettuati. Tutti i campioni risultano adeguatamente condizionati già dopo il terzo ciclo.

Il supporto che ha mostrato la migliore capacità di adsorbimento è la zirconia. Un risultato, per certi aspetti, inaspettato vista la ridotta area superficiale ottenuta

dalla B.E.T. L'interazione, quindi, tra la zirconia e il K risulta promuovere l'adsorbimento fornendo valori ben più alti degli altri supporti ad area superficiale maggiore. Il risultato peggiore è quello relativo alla CZ80.

Le prestazioni sugli NO_x adsorbiti si sono riflesse in maniera concorde anche sui tempi di sfondamento (figura 4.14). La CZ80 è il supporto con tempo di sfondamento minore mentre l'allumina e la zirconia adsorbono tutti gli NO_x per più di due minuti. In generale, l'utilizzo di un supporto ibrido si riflette in un peggioramento delle prestazioni in adsorbimento che è molto evidente per la CZ80 e più lieve per la Al-CZ80. In quest'ultimo i valori ottenuti sono intermedi tra quelli dell'allumina e quelli della CZ80.

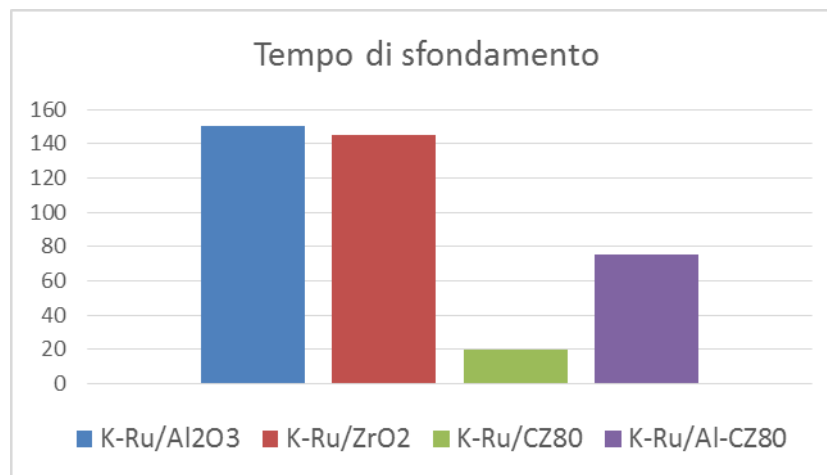


FIGURA 4.16 GRAFICO DI CONFRONTO PER I TEMPI DI SFONDAMENTO [s] SU CAMPIONI CON DIVERSO SUPPORTO

Selettività a N₂

Per quanto riguarda le performance in fase *rich* i campioni testati sono stati valutati sulla base della selettività ad azoto. Nella figura 4.15 sono riportate le selettività ad N₂ per i campioni della famiglia K-Ru con diverso tipo di supporto.

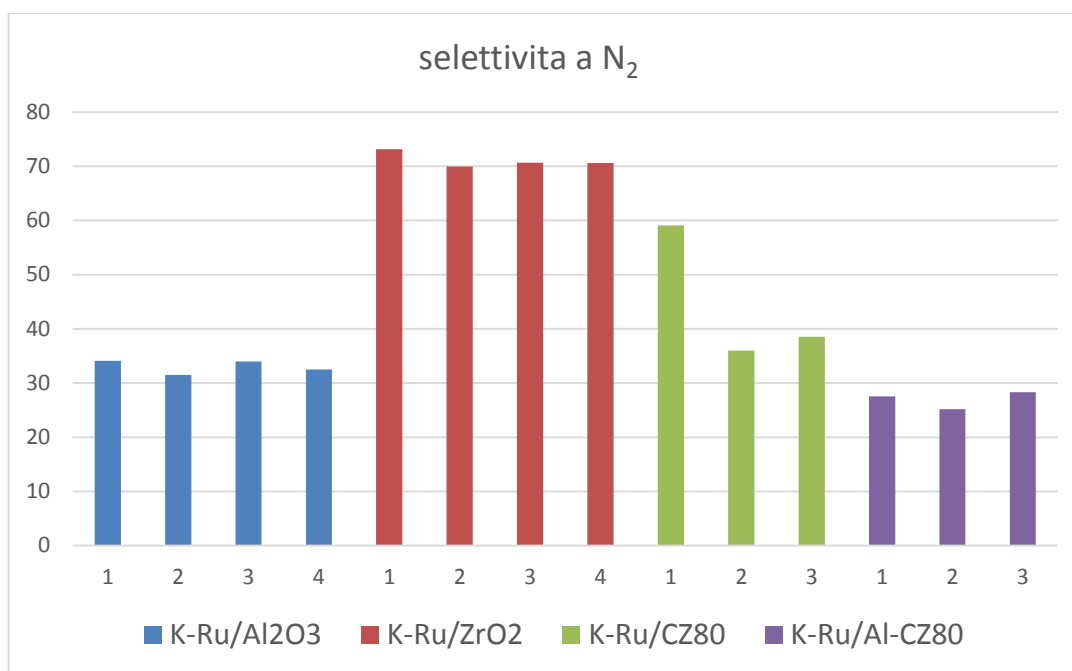


FIGURA 4.17 GRAFICO DI CONFRONTO PER LA SELETTIVITÀ A N₂ SU CAMPIONI CON DIVERSO SUPPORTO

Tutti i sistemi hanno fornito NO come primo prodotto con un picco più o meno evidente all'apertura del riducente. Durante i 30 minuti della fase *rich* però, alcuni di essi hanno dimostrato una certa selettività ad N₂. Il campione che ha riportato le prestazioni migliori è la zirconia con una selettività del 70%. I due supporti ibridi hanno evidenziato una selettività del 38% circa nel caso della CZ80 e del 28% circa nel caso della Al-CZ80. La presenza della zirconia, anche se in miscela con altri supporti, comporta un aumento della selettività probabilmente in misura della sua interazione attiva con il metallo attivo.

Confronto con sistemi di riferimento

L'attività dei catalizzatori K-Ru è stata confrontata anche con quella dei sistemi di riferimento Pt-Ba e Pt-K [3] [5] e con sistemi Ba-Ru [6] nei quali il potassio è stato sostituito dal Bario come elemento di storage. Sono stati presi in considerazione campioni con allumina per disaccoppiare l'effetto dei metalli attivi e quelli di storage dal supporto. Inoltre, è stato effettuato un confronto anche con il K-Ru/ZrO₂, sistema nella famiglia K-Ru che ha mostrato le qualità migliori nei confronti dell'abbattimento di NO_x.

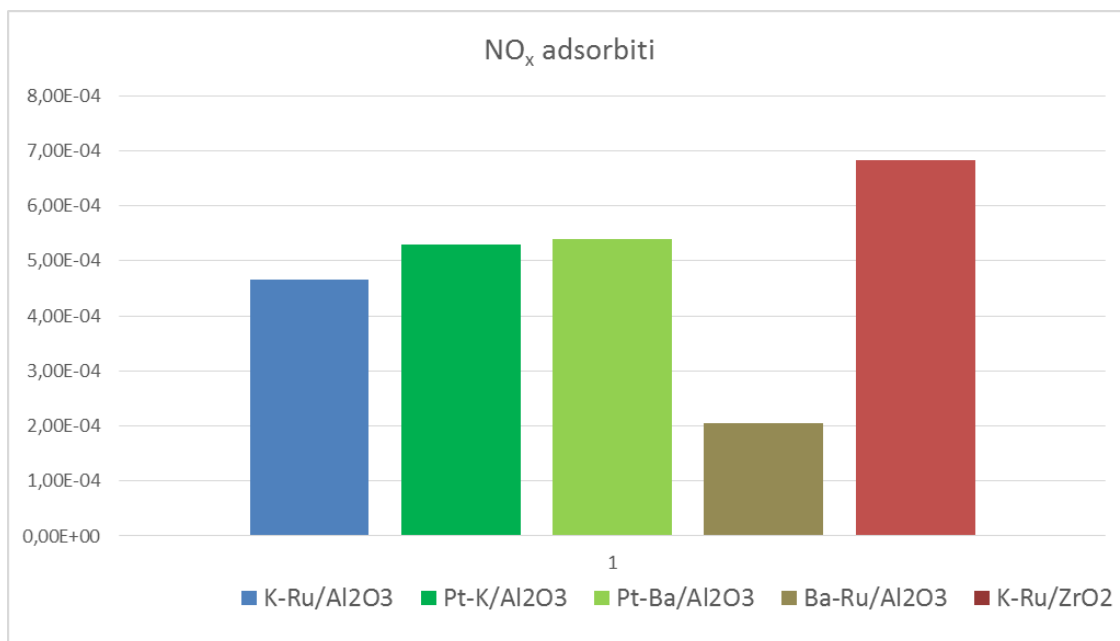


FIGURA 4.18 GRAFICO DI CONFRONTO DEGLI NO_x ADSORBITI [G/MOL CAT] SU SISTEMI DI RIFERIMENTO

Sono stati raccolti i dati riguardanti i cicli isotermi a 350°C e nel grafico di figura 4.16. Nel grafico di figura 4.16 vengono presentati i dati riguardanti solamente gli ultimi cicli cioè quelli in cui il sistema lavora in condizioni stazionarie. Nella fase *lean* il K-Ru/ZrO₂ ha evidenziato una quantità di NO_x adsorbiti superiore a quella dei sistemi di riferimento. Nel confronto tra il K-Ru/Al₂O₃ e il Ba-Ru/Al₂O₃ si nota un evidente effetto positivo della presenza del potassio in fase di adsorbimento.

E' stato effettuato anche un confronto della selettività a N₂ per i sistemi considerati (figura 4.17).

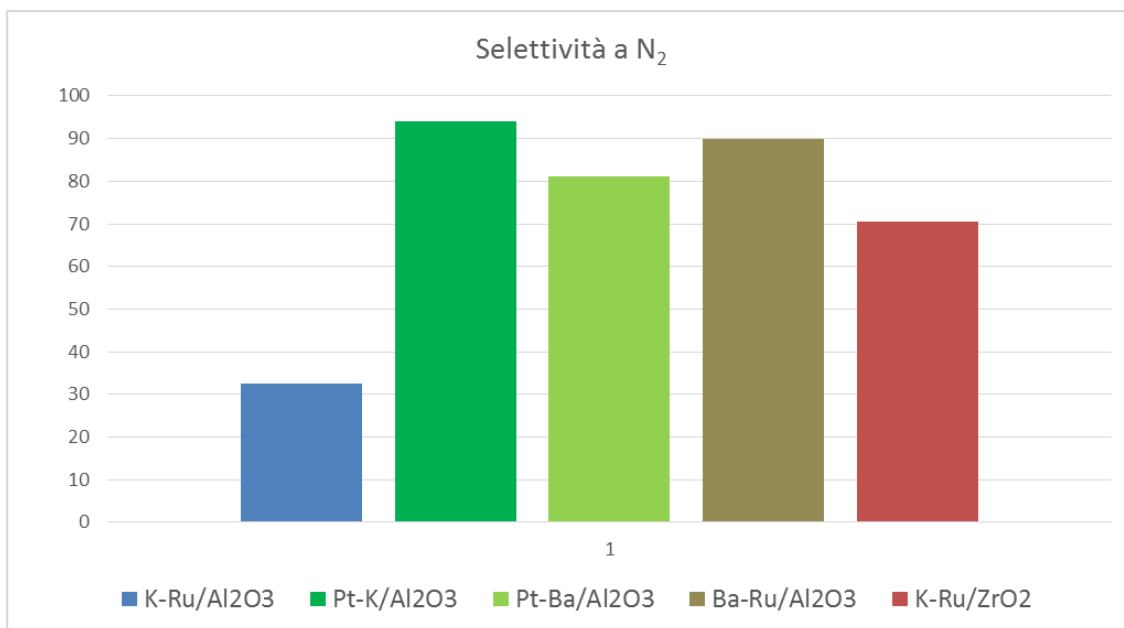


FIGURA 4.19 GRAFICO DI CONFRONTO DELLA SELETTIVITÀ A N₂ SU SISTEMI DI RIFERIMENTO

Le prestazioni in riduzione dei sistemi catalitici di riferimento restano al di sopra di quelle della famiglia K-Ru. Il K-Ru/ZrO₂ è il migliore tra quelli testati ma la sua selettività del 70% è comunque inferiore a quella del Pt-K/Al₂O₃ pari al 94% circa.

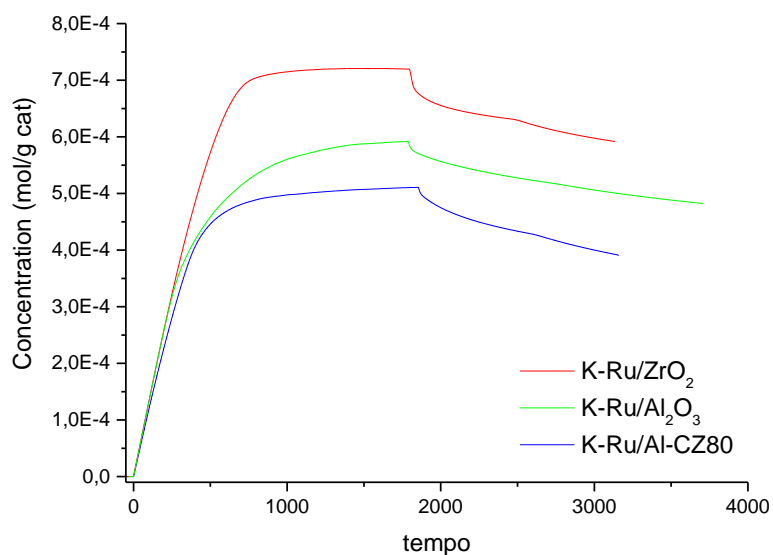


FIGURA 4.20 CONFRONTO NO_x ADS ULTIMO CICLO

4.8. Conclusioni

Capitolo 5.

Reattività dei catalizzatori K-Ru supportati nella rimozione simultanea di NO_x e particolato

5.1. Introduzione

I catalizzatori della famiglia K-Ru sono stati testati nella rimozione simultanea di NO_x e particolato attraverso cicli ISC in presenza di soot (DPNR). In questi test il letto catalitico è costituito da una miscela meccanica di soot e catalizzatore *loose contact* come descritto nel capitolo 3.

Sono state preventivamente verificate le prestazioni nell'abbattimento del particolato attraverso delle prove TPO, cioè delle ossidazioni in rampa di temperatura in cui si alimenta O₂, H₂O e CO₂. In queste prove sono state osservate le temperature di soglia e del picco di CO₂ come criteri di valutazione dell'attività dei vari sistemi.

I cicli DPNR sono stati condotti secondo procedure simili a quelle viste nel capitolo 4 per l'abbattimento degli ossidi di azoto.

Per ogni sistema catalitico sono stati effettuati sette cicli, con l'obiettivo di osservare il comportamento dei campioni a regime. Sono state osservate le specie adsorbite in fase *lean* e quelle prodotte in fase *rich* fino al raggiungimento di un sostanziale equilibrio del bilancio all'azoto. Come per le prove ISC saranno riportati solo il primo ciclo, rappresentativo del comportamento del catalizzatore fresco, e

l'ultimo, per analizzare l'attività del sistema a regime. Alla fine dei cicli, per verificare la quantità di soot non convertito e gli NO_x non ridotti, viene effettuata una TPO in O₂.

Le specie in uscita dal reattore sono state rilevate dagli strumenti di analisi e sulla base dei rapporti stechiometrici risultanti è stato possibile ipotizzare le reazioni coinvolte e verificare la consistenza dei dati ottenuti dai bilanci materiali sull'azoto e sul carbonio.

5.2. Meccanismo di combustione

In lavori precedenti [8] è stata mostrata la capacità del sistema Pt-Ba/Al₂O₃ nell'ossidazione del soot in presenza di ossigeno a temperature di 350-400 °C. La presenza di NO in fase gas migliora l'attività di ossidazione del soot [9,10]. L'NO si ossida a NO₂ grazie alla reazione catalizzata dal Pt:



L'NO₂ partecipa all'ossidazione del soot secondo la seguente reazione:



È noto infatti che NO₂ è un miglior ossidante rispetto all'ossigeno [11]. In sistemi Pt-Ba supportati l'ossidazione del soot porta alla formazione di CO e CO₂, mentre nei nostri sistemi catalitici si rileva la sola produzione di anidride carbonica.

In diversi articoli è riportato il contributo positivo nella combustione del soot dato dalla presenza del potassio [12-17].

5.3. TPO

In questo paragrafo vengono riportati i grafici delle prove TPO eseguite sui diversi catalizzatori. Nel grafico sono riportate le concentrazioni di O₂ e di CO₂ in funzione della temperatura, nei quali si osserva un andamento speculare delle due specie. Quest'analisi è utile per valutare la capacità ossidativa del sistema catalitico e

per ottenere un riscontro immediato confrontando i grafici ottenuti con quelli dei sistemi catalitici di riferimento.

K-Ru/Al₂O₃

In figura 5.1 è riportata la combustione del particolato utilizzando il sistema K-Ru/Al₂O₃. Lo sviluppo di CO₂ inizia a 235 °C circa e all'aumentare della temperatura mostra un andamento a doppio picco: il primo a 423 °C, mentre il secondo, meno consistente, a 552 °C.

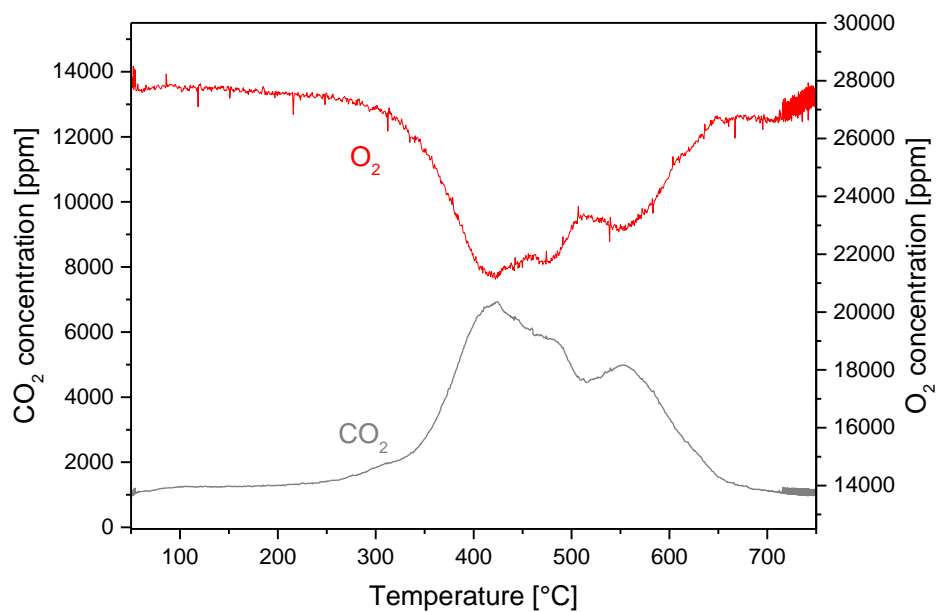


FIGURA 5.1 TPO SU K-RU/AL₂O₃

K-Ru/ZrO₂

La combustione del soot riportata in figura 5.2 mostra una temperatura di soglia pari a 250 °C circa. Anche in questo caso, come per il sistema K-Ru/Al₂O₃, si osserva un andamento della produzione di CO₂ e, di conseguenza, di consumo di O₂ a doppio picco. Il primo picco si registra a 387 °C, il secondo a 504°C. In questo caso il secondo picco è quasi confrontabile al primo.

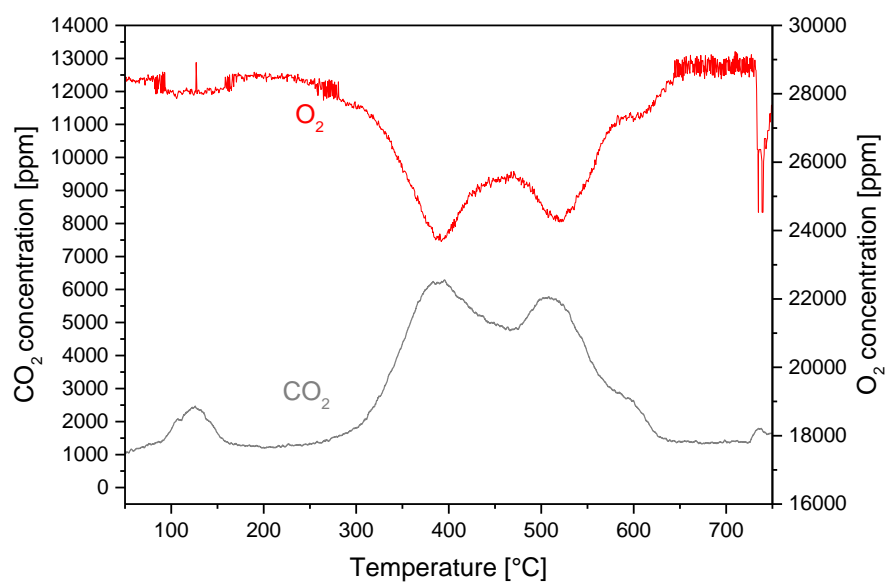


FIGURA 5.2 TPO SU K-Ru/ZrO₂

K-Ru/CZ80

La combustione del soot riportata in figura 5.3 mostra una temperatura di soglia pari a 250 °C circa. La produzione di CO₂ forma un unico picco al valore di 425 °C.

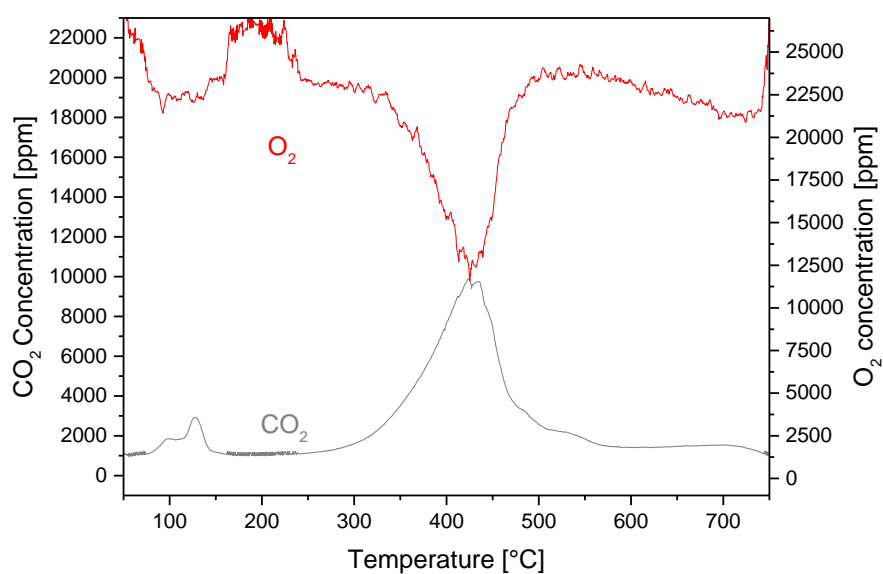


FIGURA 5.3 TPO SU K-Ru/CZ80

K-Ru/Al-CZ80

Nel sistema K-Ru/Al-CZ80 (figura 5.4) si osserva una temperatura di soglia per la combustione del soot pari a 270°C. Lo sviluppo dell'CO₂ segue un andamento a doppio picco già visto nei sistemi K-Ru/Al₂O₃ e K-Ru/ZrO₂. Il primo picco si sviluppa a 475 °C mentre il secondo a 548 °C.

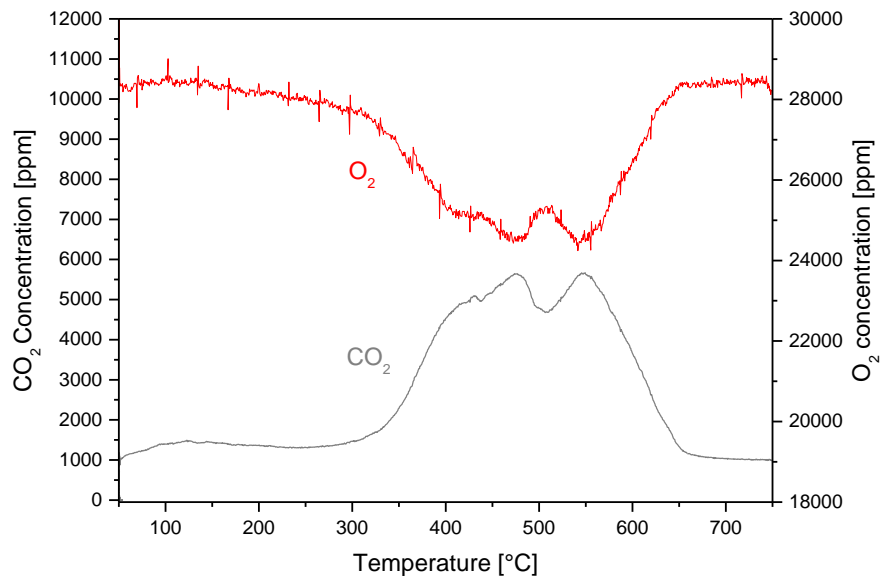
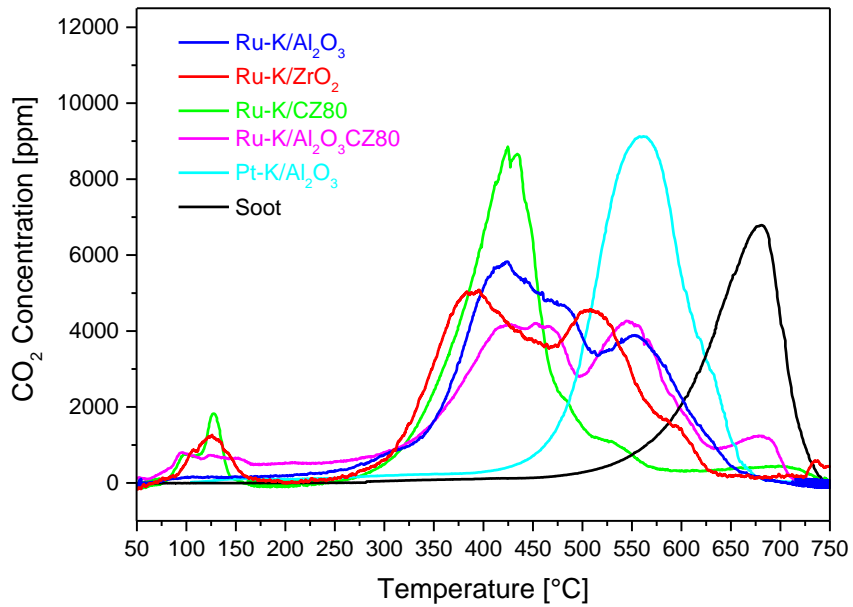


FIGURA 5.4 TPO SU K-Ru/Al-CZ80

5.4. Confronti TPO



5.5. Cicli DPNR

K-Ru/Al₂O₃

All'inizio della prova è stata effettuata una TPD con le stesse modalità utilizzate nei cicli ISC, prima di poter iniziare a testare il campione attraverso i cicli DPNR. In seguito la temperatura è stata abbassata a 350 °C.

Nell'istante in cui è stato alimentato O₂, all'inizio del primo ciclo (figura 5.5), si osserva una notevole produzione di CO₂ dovuta alla combustione del soot.

Nella fase *lean*, al tempo t=0 è stata alimentata a gradino una corrente di NO con concentrazione pari a 1000 ppm. Si osserva un tempo di sfondamento dell'NO di circa 435 s e dell'NO₂ di circa 814 s. La concentrazione dei due gas a stazionario si attesta a circa 860 ppm per l'NO e a circa 120 ppm per l'NO₂. Gli NO_x raggiungono lo stazionario solo alla fine dei 30 minuti standard. Alla chiusura del pulso di NO, gli NO_x debolmente legati sulla superficie desorbono. Nell'istante in cui si interrompe l'alimentazione di ossigeno si osserva un lieve aumento degli NO_x, a causa della maggiore stabilità delle specie adsorbite in presenza di O₂.

Nella fase *rich* (figura 5.5) si alimenta a gradino una corrente di H₂ con concentrazione pari a 4000 ppm. Si registra istantaneamente un picco di 435 ppm di NO e una progressiva produzione di N₂, che alla chiusura dell'alimentazione di H₂ raggiunge una quantità che si attesta attorno ai 230 ppm. Si annota anche la formazione di una piccola quantità di NH₃ (25 ppm).

Per verificare la stazionarietà del sistema è stato effettuato un bilancio all'azoto. La quantità di NO_x adsorbiti durante il primo ciclo, al netto della quantità desorbita tra la chiusura di NO e l'apertura di H₂, è pari a 9.53×10^{-4} mol/g cat. L'ammontare della quantità di NO, NH₃ e di N₂ (moltiplicato per due perché è un bilancio sulle specie atomiche) prodotti durante la riduzione è pari a 7.36×10^{-4} mol/g cat. La riduzione non può quindi ritenersi completa e il catalizzatore viene sottoposto a ulteriori cicli fino a raggiungere una situazione di adeguato "condizionamento", cioè di uguaglianza tra le specie adsorbite e quelle ridotte.

Contestualmente al bilancio all'azoto, è stato fatto anche un bilancio al carbonio per determinare la percentuale di soot convertita.

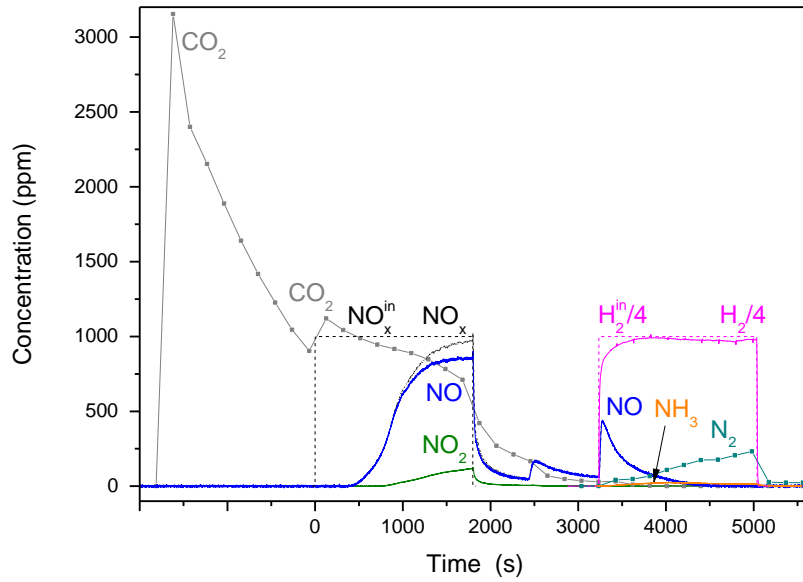


FIGURA 5.5 1° CICLO

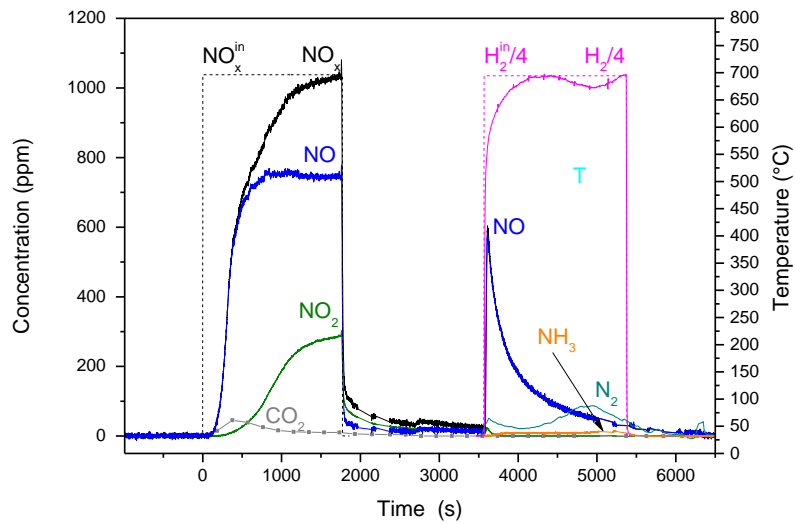


FIGURA 5.6 7° CICLO

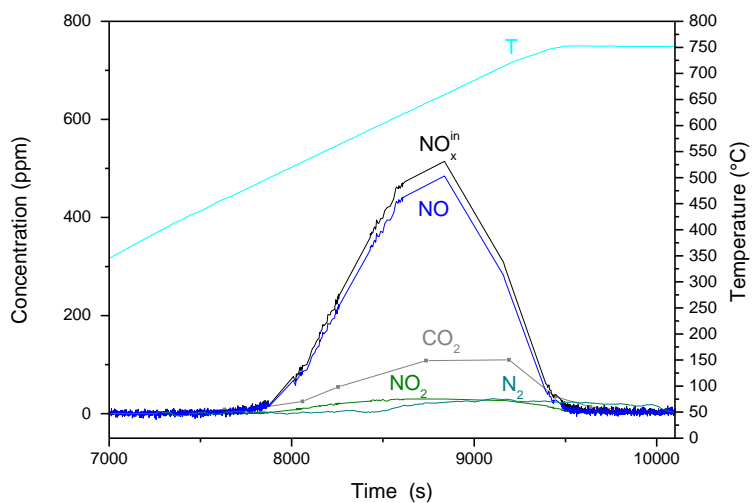


FIGURA 5.7 TPO FINE CICLO

K-Ru/ZrO₂

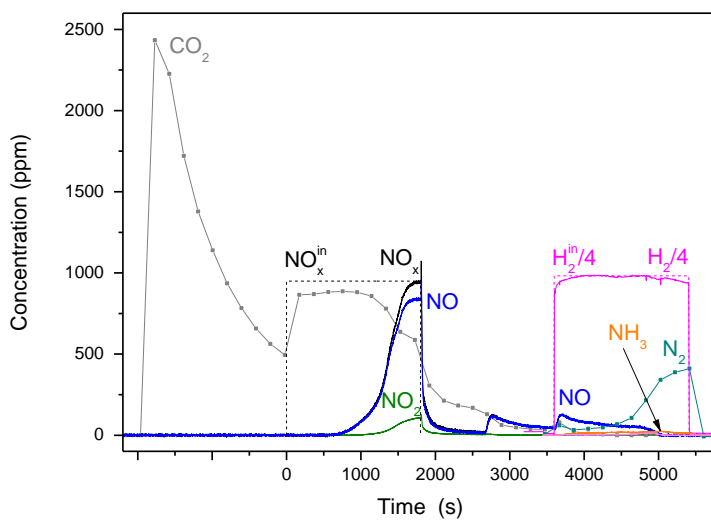


FIGURA 5.8 1° CICLO

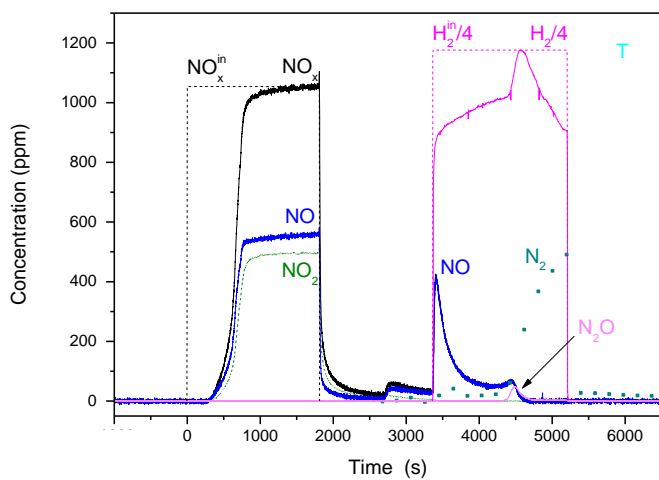


FIGURA 5.9 7° CICLO

Ads NO (1000ppm) + O₂(3%) Rid H₂ (4000 ppm) a 350°C - TPO da 350°C a 750°C in O₂ (3%) KRu/ZrO₂ + Soot
7° Ciclo 26/06/2014

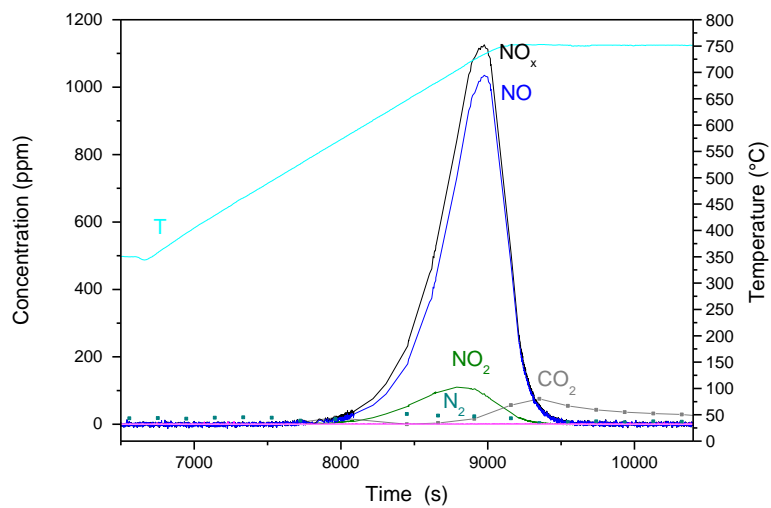


FIGURA 5.10 TPO FINALE

K-Ru/CZ80

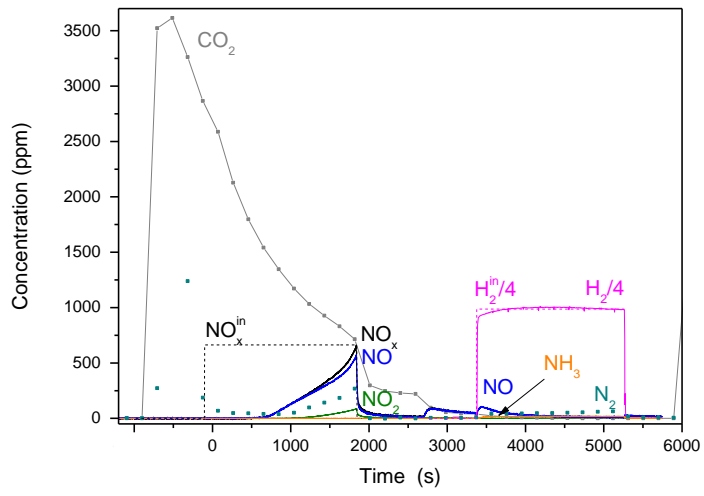


FIGURA 5.11 1° CICLO

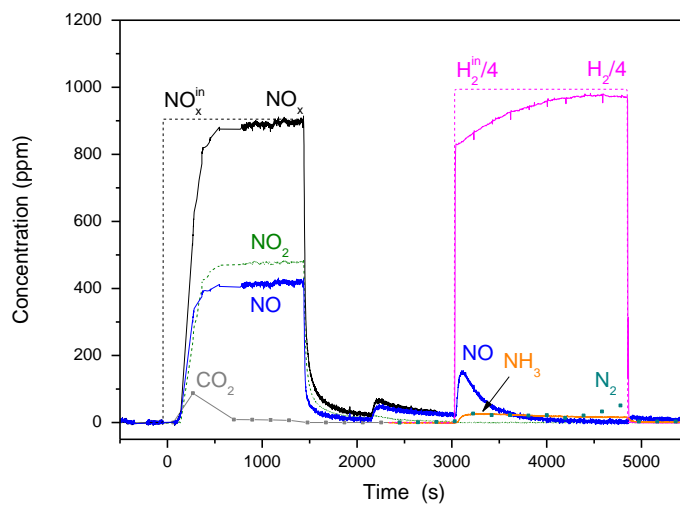


FIGURA 5.12 7° CICLO

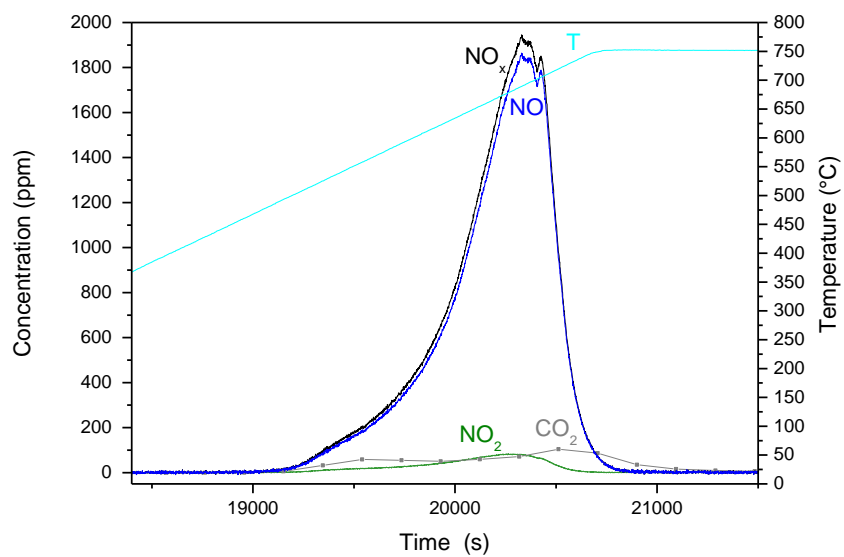


FIGURA 5.13 TPO FINALE

K-Ru/Al-CZ8o

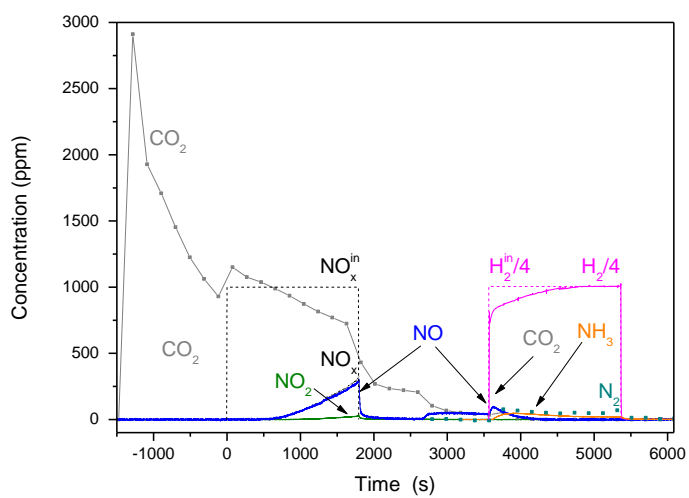


FIGURA 5.14 1° CICLO

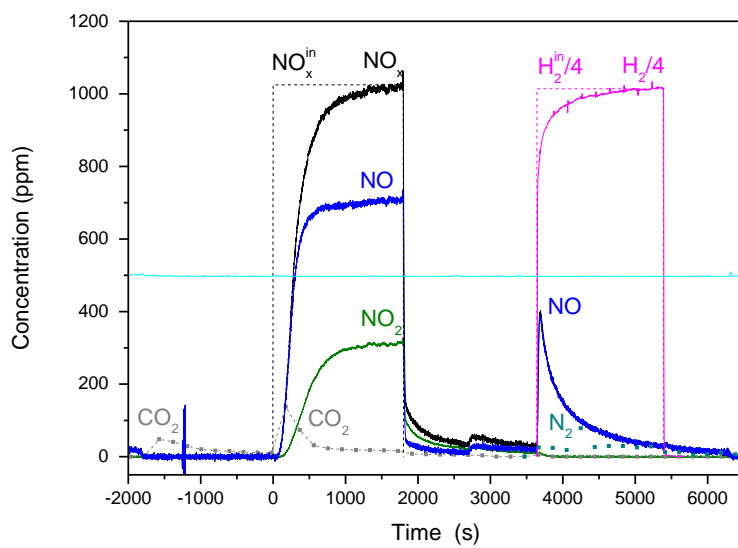
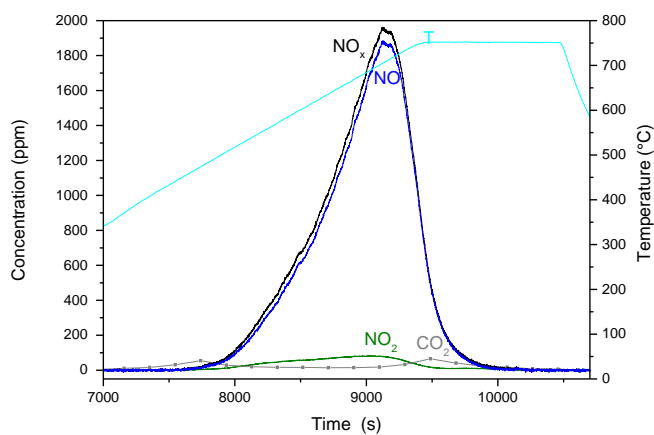


FIGURA 5.15 7° CICLO



5.6. Confronti Cicli DPNR

5.7. Conclusioni

Considerazioni conclusive

Bibliografia

- [1] EEA Report No 5/2014 “Air quality in Europe”, Sito Internet EEA
- [2] M. Jeguirim, K. Villani, J.F. Brilhac, J.A. Martens, *Ruthenium and platinum Catalyzed carbon oxidation: A comparative kinetic study*, Applied Catalysis B: Environmental 96 (2010) 34–40
- [3] J. Ballarin. *Studio della rimozione simultanea di soot e NO_x su sistemi CeZr modificati*; Tesi di Laurea
- [4] R.Matarrese, L.Castoldi; L. Lietti, and P.Forzatti, *High performances of Pt-K/Al₂O₃ LNT catalyst in the simultaneous removal of NO_x and soot*, Topics in Catalysis Vols. 42-43 (2007)
- [5] L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, *NO_x Storage Reduction over Pt- Ba/γ Al₂O₃ Catalyst*, J. Catal 204 (2001) 175-191
- [6] R. Matarrese, L. Castoldi, N. Artioli, E. Finocchio, G. Busca, L. Lietti, *On the activity and stability of Pt-K/Al₂O₃LNT catalysts for diesel soot and NO_x abatement*, Applied Catalysis B: Environmental (2013)
- [7] F. Tresoldi. *Sistemi catalitici a base di Ag e Ru per la rimozione simultanea di NO_x e particolato*, Tesi di laurea
- [8] L. Castoldi, R. Matarrese, L. Lietti and P. Forzatti, *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 25.
- [9] L. Castoldi, M. Matarrese, L. Lietti, P. Forzatti, *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 25–34
- [10] A. Setiabudi, B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 35 (2002) 159
- [11] B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catal. Rev.* 43 (2001) 489
- [12] J.P.A. Neeft, M. Makkee and J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 8 (1996) 57
- [13] J.P.A. Neeft, O.P. Van Pruissen, M. Makkee and J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 12 (1997) 21
- [14] E.E. Miro`, F. Ravelli, M.A. Ulla`, L.M. Cornaglia and C.A. Quercini, *Cat.Today* 53 (1999) 631

- [15] **E.E. Miro` , F. Ravelli, M.A. Ulla` , L.M. Cornaglia and C.A. Quercini**, *Cat.Today*
53 (1999) 631
- [16] **R. Jimenez, X. Garcìa, C. Cellier, P. Ruiz and A.L. Gordon**, *App.Cat. A:Gen.* 297
(2006) 125
- [17] **H. An and P.J. McGinn**, *Appl. Cat B: Environ.* 62 (2006) 45