



**Politecnico
di Torino**

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

A.A 2021/2022

Sessione di Laurea Marzo 2022

Tesi di Laurea Magistrale

**Disattivazione da diossido di zolfo dei catalizzatori impiegati
per il trattamento dei gas di scarico degli autoveicoli**

Relatori:

prof. Samir Bensaid

prof. Fabio Alessandro Deorsola

Candidato:

Florencia Leve

*Alla mia famiglia,
questo traguardo lo dedico a voi che mi avete sostenuto in
ogni mia scelta e avete creduto in me, sempre e comunque.*

Sommario

Introduzione	1
1 Inquinamento dell'aria generato dalle automobili	3
1.1 Tipologie di inquinanti	5
1.1.1 Ossidi di carbonio.....	6
1.1.2 Ossidi di azoto	6
1.1.3 Ossidi di zolfo	8
1.1.4 Idrocarburi.....	9
1.1.5 Particolato.....	10
1.2 Relazione tra il tipo di motore e gli inquinanti emessi	11
1.2.1 Motore a due e quattro tempi	12
1.2.2 Motore a diesel e benzina.....	13
1.3 Limiti emissioni europei.....	15
2 Tecnologie di controllo delle emissioni	17
2.1 Marmitta catalitica	18
2.1.1 Supporto strutturato.....	20
2.1.2 Washcoat	20
2.1.3 Fase attiva.....	21
2.1.4 Problemi di disattivazione del materiale catalitico	21
2.2 Sistemi catalitici nelle auto diesel	22
2.3 Obiettivo della tesi.....	25
3 Materiali e metodi	27
3.1 Sintesi dei catalizzatori.....	27
3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori.....	29
3.2.1 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS).....	29
3.2.2 Diffrazione dei raggi X (XRD)	30
3.2.3 Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR).....	31
3.2.4 Spettroscopia UV-visibile (UV-VIS).....	32
3.3 Test catalitici.....	33
3.3.1 Setup sperimentale	33
3.3.2 Prove in temperatura programmata (TP).....	34
3.3.3 Prove di stabilità.....	35
4 Risultati	36
4.1 Risultati del catalizzatore Ag/CeO ₂ -ZrO ₂	36

4.1.1	Risultati delle prove in temperatura programmata.....	37
4.1.2	Risultati XRD.....	39
4.1.3	Risultati XPS.....	40
4.1.4	Risultati prove di stabilità.....	42
4.2	Risultati catalizzatore Ag/Al ₂ O ₃	44
4.2.1	Risultati prove in temperatura programmata.....	45
4.2.2	Risultati XRD.....	47
4.2.3	Risultati XPS.....	48
4.3	Risultati catalizzatori Cu/SSZ-13 e Cu/MOR.....	50
4.3.1	Risultati prove in temperatura programmata.....	52
4.3.2	Risultati FT-IR.....	55
4.3.3	Risultati UV-vis.....	58
Conclusione		60
Indice delle figure		62
Indice delle tabelle		65
Bibliografia		66
Ringraziamenti		70

Introduzione

Una delle questioni più discusse negli ultimi anni è quella del cambiamento climatico. La temperatura del globo terrestre è in continuo aumento e ciò causa seri problemi all'ecosistema e alla salute umana. Come viene evidenziato nell'ultimo report del gruppo intergovernativo sul cambiamento climatico (IPCC), ovvero l'organismo scientifico internazionale che valuta e mette insieme tutte le informazioni riguardanti il cambiamento climatico [1]:

“È inequivocabile che l'influenza umana ha riscaldato l'atmosfera, l'oceano e la terra. Si sono verificati cambiamenti rapidi e diffusi nell'atmosfera, nell'oceano, nella criosfera e nella biosfera.”

L'emissione di sostanze inquinanti nell'atmosfera è ciò che causa l'aumento di temperatura e tutto quello che ne consegue. Le sorgenti di inquinamento possono avere un'origine naturale, come le eruzioni vulcaniche, gli incendi nelle foreste e l'azione dei fulmini, ma, come riportato dall'IPCC, è l'attività umana che influisce maggiormente. Le fonti antropogeniche possono essere suddivise in tre macrogruppi:

- Grandi sorgenti fisse, come fabbriche, impianti per la produzione di energia elettrica ed inceneritori;
- Piccole sorgenti fisse, come impianti per il riscaldamento domestico;
- Sorgenti mobili, come i mezzi di trasporto di persone e merci.

Ormai è ben noto che per risolvere questo problema è necessario ridurre le emissioni degli inquinanti e di conseguenza, nel corso degli anni, sono stati imposti dei limiti sempre più stringenti per il rilascio di queste sostanze in atmosfera. Le aziende, pertanto, hanno dovuto sviluppare nuovi sistemi per il loro abbattimento poiché, per rispettare le restrizioni imposte dalla legge, non è sufficiente modificare le condizioni operative del processo che genera gli inquinanti o le materie prime (combustibili) impiegate. Le nuove tecnologie fanno sempre più ricorso all'uso della catalisi.

Come scriveva il chimico tedesco Friedrich Wilhelm Ostwald già nel 1900:

“Un catalizzatore è una sostanza in grado di accelerare la cinetica di una o più reazioni chimiche senza influire sul meccanismo di reazione e senza essere consumato in modo apprezzabile”

Di conseguenza, il catalizzatore è uno strumento utilizzato per ridurre l'energia necessaria a fare avvenire la trasformazione dei reagenti in prodotti, ma non è esso stesso un reagente. Inoltre, quando il catalizzatore è nella stessa fase dei reagenti si parla di “catalisi omogenea”, mentre se è presente nel sistema in una fase differente si definisce “catalisi eterogenea”.

La catalisi è molto utilizzata e studiata in ambito ambientale dal momento che, attraverso l'impiego di catalizzatori, è possibile far avvenire delle reazioni che normalmente non avrebbero luogo in particolari condizioni operative, come quelle che coinvolgono gli inquinanti.

Un sistema catalitico che tutti conoscono è quello della “marmitta” presente negli autoveicoli ed ha proprio il compito di ridurre l’emissione delle sostanze inquinanti prodotte dal motore. Questa tecnologia è stata introdotta a seguito della prima legge federale sulla qualità dell’aria degli Stati Uniti del 1970.

Ad oggi, il traffico veicolare influisce per circa il 12 % sulle emissioni di gas serra nell’atmosfera ed è doveroso ridurre al massimo, se non azzerare, questa percentuale. I fumi derivanti dalla combustione del carburante nel motore sono costituiti principalmente da anidride carbonica, acqua, ossigeno e azoto non reagiti, ma anche da una piccola percentuale di monossido di carbonio, ossidi di azoto, idrocarburi incombusti, ossidi di azoto e particolato carbonioso.

I sistemi di abbattimento degli inquinanti nell’ambito automotive fanno uso della catalisi eterogenea e ai catalizzatori impiegati è richiesto di essere efficienti pur lavorando in condizioni variabili di temperatura, pressione ecc...

Un problema importante per i catalizzatori è il fatto che queste sostanze con il passare del tempo perdono la loro efficacia poiché subiscono una disattivazione che ha diverse cause e in questi casi è necessario rigenerarli o sostituirli.

La mia tesi si occupa proprio della disattivazione di alcuni catalizzatori presenti nel sistema di abbattimento degli inquinanti nelle automobili a gasolio (diesel). Nonostante la presenza di zolfo nei carburanti sia stata ridotta al minimo (<10 ppm), questa sostanza può essere presente negli olii lubrificanti utilizzati nel cilindro del motore e a lungo andare può portare alla disattivazione per avvelenamento di alcuni catalizzatori. Gli ossidi di zolfo generati dalla combustione vanno a legarsi ai siti attivi dei catalizzatori, vale a dire dove avvengono le reazioni, e di conseguenza impediscono a questi di svolgere il loro compito di abbattimento degli inquinanti, riducendone l’attività.

È possibile rigenerare i catalizzatori aumentando la temperatura nel sistema, in modo che si rompa il legame tra i siti attivi e gli ossidi di zolfo e questi ultimi vengano desorbiti. L’aumento di temperatura, però, comporta uno stress per il catalizzatore stesso, oltre ad un maggior consumo di carburante ed è per questo che si sta studiando in che modo è possibile ridurre la temperatura di rigenerazione.

In questa tesi si riportano diverse prove effettuate su catalizzatori per l’ossidazione del particolato (Ag/Al₂O₃ e Ag/CeO₂-ZrO₂) e riduzione degli ossidi di azoto (Cu/SSZ-13 e Cu/MOR) che subiscono disattivazione da parte degli ossidi di zolfo all’interno del sistema di abbattimento. Per mezzo dei test, si è andati a esaminare la capacità di rigenerazione del soot (cuore del particolato) nei confronti dei catalizzatori avvelenati, in particolare, se il contatto tra soot e catalizzatore disattivato permetta di ridurre la temperatura di rigenerazione. In aggiunta, per comprendere al meglio i meccanismi coinvolti, sono state effettuate delle analisi di caratterizzazione di tutti i campioni. Le tecniche utilizzate sono le seguenti: XPS, XRD, FT-IR e UV-vis.

1 Inquinamento dell'aria generato dalle automobili

A scuola si impara che l'aria è costituita da azoto (N_2) per il 78%, ossigeno (O_2) per il 21% e argon (Ar) per l'1%, oltre al vapore acqueo se si considera l'umidità. Naturalmente, questa è un'approssimazione, poiché sono presenti molti altri componenti, anche se in piccola quantità (0,043%), e la concentrazione di questi non è costante su tutto il globo terrestre, ma varia a seconda della quota e della posizione in cui si effettua la misura. Nell'atmosfera si possono trovare, oltre agli elementi principali citati precedentemente, anche elio (He), idrogeno (H_2), monossido di azoto (NO), ozono (O_3), metano (CH_4), biossido di zolfo (SO_2), biossido di azoto (NO_2), monossido di carbonio (CO), particolato (PM) e soprattutto anidride carbonica (CO_2) che è presente per lo 0,03% [2]. Tra queste sostanze ci sono quelle che, se presenti nell'aria in concentrazione elevata, causano l'inquinamento atmosferico, provocando danni alla salute umana e all'ambiente.

L'effetto serra è di per sé un fenomeno naturale che permette la vita sulla terra ed è il suo aumento che porta al riscaldamento globale. L'incremento di temperatura nel nostro pianeta è dovuto alle eccessive emissioni di gas serra nell'atmosfera originate dalla combustione dei combustibili fossili, dalla deforestazione, dalla presenza di allevamenti intensivi, dall'agricoltura intensiva e così via. Come si legge sul sito di Our World in Data, ogni anno vengono rilasciati 50 miliardi di tonnellate di gas serra nell'aria (CO_2 , N_2O , CH_4 , O_3 e composti contenenti fluoro).

Secondo i dati più recenti, la produzione e l'uso di energia influisce per il 73,2 % alle emissioni delle sostanze inquinanti nell'atmosfera e il trasporto veicolare copre l' 11,9% di questa porzione (Tabella 1.1) [3] . Gli spostamenti di automobili, autobus e motociclette, ovvero delle persone, si ripercuotono per il 60 % sulle emissioni dovute al trasporto su strada, mentre la restante parte è dovuta al trasporto di merci.

Facendo riferimento all'associazione nazionale filiera industria automobilistica (ANFIA), solamente in Europa il parco circolante a fine 2020 è stato di circa 418 milioni di autoveicoli, comprendenti le 45 milioni di unità presenti in Italia [4]. In pratica, è possibile affermare che nel nostro territorio ci sia quasi un autoveicolo per ogni abitante. Inoltre, è importante sottolineare come quasi il 60 % dei veicoli circolanti abbia un'età superiore ai 10 anni e questo è uno dei fattori principali che influenza l'inquinamento atmosferico. È proprio per tale motivo che negli ultimi anni lo stato cerca di stanziare sempre più fondi affinché avvenga un rinnovo del parco circolante.

Le autovetture circolanti sono circa 39 milioni e si dividono principalmente in automobili alimentate a gasolio (diesel) e a benzina, a cui seguono quelle ibride benzina/GPL e benzina/metano e infine si trovano le auto elettriche, il cui numero è cresciuto sempre più negli ultimi anni. Anche in questo caso il 60 % delle autovetture ha un'età superiore ai 10 anni, per la precisione il 58% del totale.

Oltre che dall'età della vettura, il rilascio di sostanze inquinanti nell'aria dipende anche da altri fattori, come il tipo di combustibile che si utilizza (benzina, GPL, gasolio, gas metano),

la durata del ciclo descritto dal motore (motore a due tempi, motore a quattro tempi) e anche dal tipo di combustione (benzina, gasolio).

Tabella 1.1 Distribuzione delle emissioni globali di gas serra nel 2016 in base alla sorgente. [3]

FONTE ANTROPOGENICA	EMISSIONI GAS SERRA (%)
UTILIZZO ENERGIA	73,2
Trasporto su strada	11,9
Trasporto aereo	1,9
Trasporto su binari	0,4
Metropolitana	0,3
Trasporto su nave	1,7
Energia per edifici	17,5
Energia per industrie	24,2
Perdite dalla produzione di energia mediante gas naturale, benzina e carbone	5,8
Energia per agricoltura e pesca	1,7
Produzione di energia mediante altri combustibili	7,8
PROCESSI INDUSTRIALI	5,2
Cementifici	3
Impianti chimici e petrolchimici	2,2
RIFIUTI	3,2
Acque reflue	1,3
Discariche	1,9
AGRICOLTURA E FORESTA	18,4
Bestiame e letame	5,8
Uso fertilizzanti chimici	4,1
Combustione residui agricoli	3,5
Deforestazione	2,2
Terreni coltivati	1,4
Pascolo	0,1
Coltivazione riso	1,3

1.1 Tipologie di inquinanti

In generale, gli inquinanti vengono suddivisi in inquinanti primari e inquinanti secondari [5][6]. Gli inquinanti primari sono quelle sostanze che vengono rilasciate nell'ecosistema direttamente a seguito del processo che li ha originati, sia a causa di processi umani che naturali. Il fenomeno di combustione, che abbia origine naturale o meno, rilascia in atmosfera le principali sostanze di questa categoria, ovvero il monossido di carbonio (CO), l'anidride carbonica (CO₂), gli ossidi di azoto (specialmente monossido di azoto, più stabile alle alte temperature), il particolato (PM), gli idrocarburi incombusti e l'anidride solforosa (SO₂). Gli inquinanti secondari, invece, sono i composti che si generano nell'atmosfera stessa a seguito di reazioni chimico-fisiche indotte dall'ossigeno presente nell'aria e dalla luce solare; tra questi si annoverano l'anidride solforica (SO₃), l'ozono (O₃), l'acido nitrico (HNO₃), l'acido solforico (H₂SO₄), il perossiacetilnitrato (PAN) e gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA).

Tabella 1.2 Suddivisione degli inquinanti in primari e secondari.

INQUINANTI PRIMARI	INQUINANTI SECONDARI
Ossidi di carbonio	Ozono
Ossidi di azoto	Biossido di azoto/Acido nitrico/Nitrati
Ossidi di zolfo	Acido solforico/Solfati
Idrocarburi incombusti	IPA/COV/CFC
Particolato	Acidi inorganici
Metalli pesanti	PAN

Il rilascio di sostanze inquinanti nell'atmosfera da parte degli autoveicoli deriva dal fatto che la combustione del carburante all'interno del motore non è mai perfetta. Il combustibile, entrando in contatto con il comburente (aria), non produce solamente anidride carbonica e acqua, ma anche una piccola quantità di inquinanti (circa l'1%).

I principali inquinanti emessi sono il monossido di carbonio, gli ossidi di azoto, il particolato (PM), gli idrocarburi incombusti e gli ossidi di zolfo, anche se con le nuove tecnologie di desolfurazione la presenza di questi ultimi è stata ridotta al minimo. L'interazione di queste sostanze nell'atmosfera genera i fenomeni delle piogge acide, dello smog fotochimico e l'aumento dell'effetto serra.

1.1.1 Ossidi di carbonio

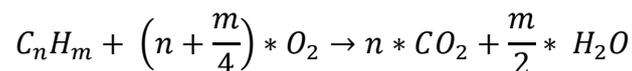
La molecola di *monossido di carbonio* (CO) è formata da un atomo di carbonio e uno di ossigeno.

Il monossido di carbonio, in condizioni normali, è un composto presente in forma gassosa inodore, incolore e insapore, ma è altamente infiammabile e tossico e può rimanere in circolazione fino a sei mesi dal suo rilascio. Questo gas viene a formarsi quando si è in ambienti in cui la combustione avviene in presenza di poco ossigeno e dall'ossidazione di idrocarburi emessi in atmosfera, come il metano.

Le sorgenti naturali sono gli incendi boschivi, ma la maggior parte delle emissioni sono determinate dagli scarichi degli autoveicoli, soprattutto quando il motore lavora al minimo; proprio per tale motivo la concentrazione di questa sostanza nei centri urbani supera di gran lunga il valore standard di 0,1 ppm. Il monossido di carbonio, inoltre, lo si trova anche nel fumo di sigaretta e ciò reca danni alla salute dell'uomo, poiché il CO si lega all'emoglobina nel sangue bloccando così l'ossigenazione dei tessuti. Nell'ambito degli impianti industriali si può dire che la combustione è controllata; pertanto, le emissioni di monossido di carbonio sono basse, ad eccezione della fase di start-up e di alcune particolari trasformazioni negli impianti siderurgici e raffinerie.

La molecola di *biossido di carbonio* (CO₂) è formata da un atomo di carbonio e due di ossigeno.

Anche il biossido di carbonio, in condizioni normali, è un gas inodore, incolore e insapore. È annoverato come principale gas serra perché può rimanere in circolazione per decine di anni dopo il suo rilascio. Gli idrocarburi costituenti il combustibile, in presenza del comburente ossigeno, si ossidano per formare anidride carbonica e acqua secondo la seguente reazione:



Le sorgenti naturali sono i vulcani, i geysir, le fumarole e la decomposizione di rocce carbonatiche, ma anche qui la maggior parte delle emissioni sono determinate dagli scarichi degli autoveicoli e dagli impianti industriali. L'ecosistema sviluppa anidride carbonica anche attraverso il processo di fermentazione alcolica di alcuni batteri e, come tutti sanno, dalla respirazione cellulare delle piante.

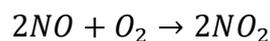
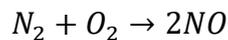
1.1.2 Ossidi di azoto

Tra gli ossidi di azoto non si considerano solamente il monossido e il biossido di azoto (NO, NO₂), ma anche altri composti come l'ossido di diazoto (N₂O), il triossido di diazoto (N₂O₃), il tetrossido di diazoto (N₂O₄) e il pentossido di diazoto (N₂O₅).

La molecola di *monossido di azoto* è costituita da un atomo di azoto e uno di ossigeno; in condizioni normali, si presenta come gas incolore, inodore e insapore. Al contrario, la molecola di *diossido di azoto* è costituita da un atomo di azoto e due di ossigeno e in condizioni normali è un gas rossastro molto tossico e irritante; è dannoso sia per l'uomo che per l'ecosistema, infatti influisce molto nello sviluppo dello smog fotochimico e delle piogge acide. Entrambi hanno un tempo di residenza nell'aria di pochi giorni.

In natura questi ossidi sono generati da eruzioni vulcaniche, incendi boschivi, azione dei fulmini e da alcuni organismi del terreno. Come tutti gli altri inquinanti, essi sono prodotti dai processi di combustione e dal trasporto veicolare, ma altresì dal trattamento dei campi e da impianti chimici.

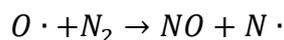
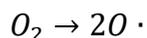
Dalla combustione si ottiene principalmente monossido di carbonio per il 95%, poiché esso è stabile alle alte temperature (1200 °C), mentre il biossido di azoto si sviluppa prevalentemente in atmosfera dal momento che a temperatura ambiente è più stabile. Nel processo di combustione si verificano le seguenti reazioni:



Gli ossidi di azoto vengono a formarsi secondo tre distinti meccanismi e, quindi, si suddividono in:

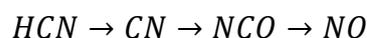
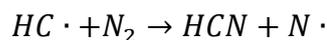
- NOx termici

Gli NOx termici si formano ad elevate temperature (≈ 1200 °C) e in presenza di eccesso di ossigeno secondo un meccanismo radicalico a catena di Zeldovich. Le alte temperature sono sufficienti per la scissione omolitica del legame tra gli atomi di ossigeno e non di azoto, così è il radicale $O \cdot$, essendo molto reattivo, che riesce a rompere il legame dell'azoto.



- NOx veloci

Gli NOx prompt si formano sul fronte di fiamma a seguito di una combustione che non risulta essere perfetta. Dove si innesca la combustione si generano radicali idrocarburici che, essendo reattivi, attaccano l'azoto dando origine a composti intermedi contenenti azoto, come l'acido cianidrico (HCN), e radicale azoto. I composti intermedi, poi, vengono ossidati a NO.



- NO_x fuel

Nei combustibili possono esserci sostanze che contengono azoto, come le piridine, che vengono ossidate. Naturalmente, i combustibili solidi o liquidi sono quelli che contengono maggiormente questo tipo di composti.

L'NO₂ deriva anche dalla serie di trasformazioni fotochimiche che hanno luogo in atmosfera e che implicano la presenza di ozono, idrocarburi, aldeidi, PAN e specialmente la luce solare, in particolare i raggi UV, con cui il biossido ha grande affinità.

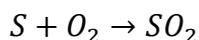
La molecola di *protossido di azoto*, conosciuto come gas esilarante, è costituita da due atomi di azoto e uno di ossigeno e, in condizioni normali, si presenta come gas incolore, infiammabile e dall'odore dolce. Questa sostanza ha un potenziale di 310 volte l'anidride carbonica come gas serra e anch'esso è stabile alle alte temperature.

Per concludere, se reagiscono biossido di azoto e acqua si ottiene l'acido nitrico (HNO₃), sostanza liquida e incolore a temperatura ambiente. Questo composto è uno degli elementi costituenti le piogge acide.

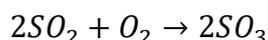
1.1.3 Ossidi di zolfo

Generalmente, composti contenenti zolfo si ossidano a formare anidride solforosa (SO₂) e anidride solforica (SO₃), insieme noti come ossidi di zolfo (SO_x).

La molecola di *biossido di zolfo* è costituita da un atomo di zolfo e due di ossigeno e rappresenta una sostanza che alle condizioni normali è un gas incolore, irritante, non infiammabile e dal forte odore. Si hanno problemi per l'uomo anche a livelli di concentrazione molto bassi (0,8 mg/m³). Essendo molto solubile in acqua, l'SO₂ viene facilmente assorbito nel tratto respiratorio e così raggiunge i polmoni. Esso ha un tempo di permanenza di pochi giorni dell'atmosfera e poi viene ossidato per formare l'anidride solforica.



La molecola di *triossido di zolfo* è costituita da un atomo di zolfo e tre di ossigeno. Questa sostanza può essere solida o liquida a pressione e temperatura atmosferica, ciò dipende dalla forma in cui si presenta; le forme α e β sono solide, mentre la forma γ è liquida. L'anidride solforica è presente in concentrazioni minori rispetto all'anidride solforosa visto che la reazione di ossidazione è più lenta.



L'anidride solforica entrando in contatto con il vapore acqueo da origine all'acido solforico, componente principale delle piogge acide, dannose per l'ecosistema, ma anche per edifici e monumenti.



In natura gli ossidi di zolfo vengono rilasciati dalle eruzioni vulcaniche e dalla schiuma delle onde del mare. Le attività umane che influiscono alle emissioni di questi ossidi sono quelle legate al riscaldamento domestico, ai processi industriali, al traffico veicolare. La concentrazione di ossidi che si formano dipende strettamente dal contenuto di zolfo nel combustibile.

1.1.4 Idrocarburi

Per definizione, gli idrocarburi sono sostanze organiche costituite da atomi di carbonio e idrogeno che si combinano a formare composti a catena aperta o chiusa. Essi vengono suddivisi secondo lo schema seguente (Figura 1.1).

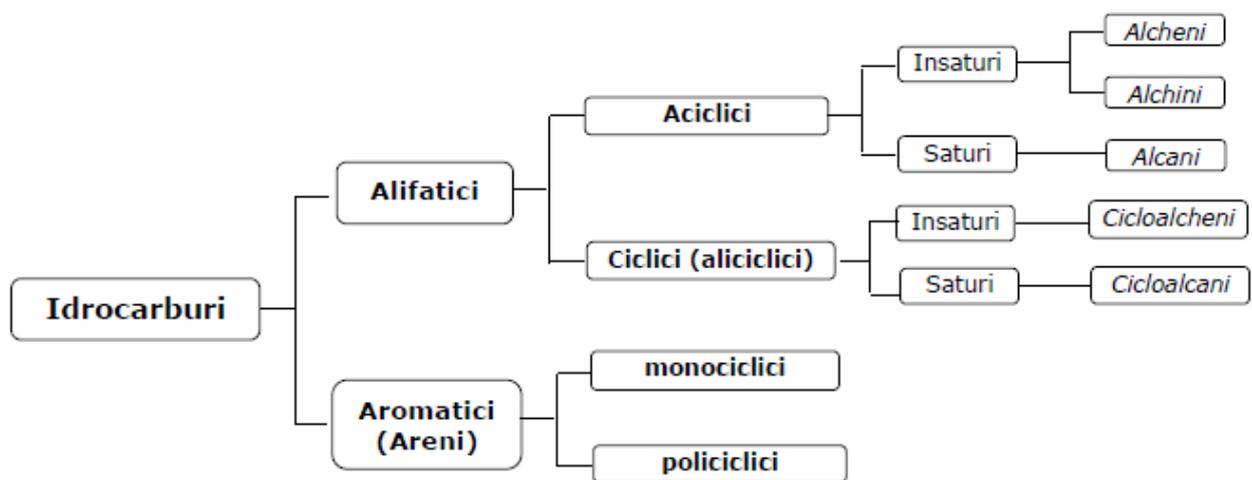


Figura 1.1 Schema rappresentativo della classificazione degli idrocarburi[7].

In atmosfera si possono trovare i cosiddetti composti organici volatili (COV), ovvero un insieme di moltissime sostanze organiche che presentano un basso punto di ebollizione. Queste sostanze possono essere suddivise in base alla chimica organica come aromatici, chetoni, aldeidi, alcoli, acidi ed esteri. I COV si formano dalla combustione incompleta nei motori delle automobili, dal lavaggio a secco, dal fumo di tabacco ed evaporano da vernici e rivestimenti, mentre in natura derivano dalla decomposizione di materiale organico.

Maggiore è il rapporto C/H in un combustibile, più alta sarà la probabilità che si formino incombusti; conseguentemente, il metano è quello che subisce una combustione completa.

Tutti questi composti sono pericolosi per la salute umana poiché possono essere tossici e cancerogeni, come gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e il benzene, ma influiscono anche sull'ecosistema reagendo in atmosfera.

1.1.5 Particolato

Il particolato è noto anche come pulviscolo atmosferico ed è costituito da particelle sospese nell'aria che presentano un nucleo carbonioso (soot) su cui sono adsorbiti una miscela di sostanze organiche solubili (SOF), ceneri e acqua. La composizione delle particelle è variabile, dipende strettamente dalle condizioni di formazione. Il nucleo viene generato a seguito di un processo di pirolisi, dove la combustione avviene in difetto di ossigeno. Come si può vedere dalla figura 1.2, da radicali metilici si arriva alla formazione di benzene e specie poli-aromatiche (PAH), precursori del soot.

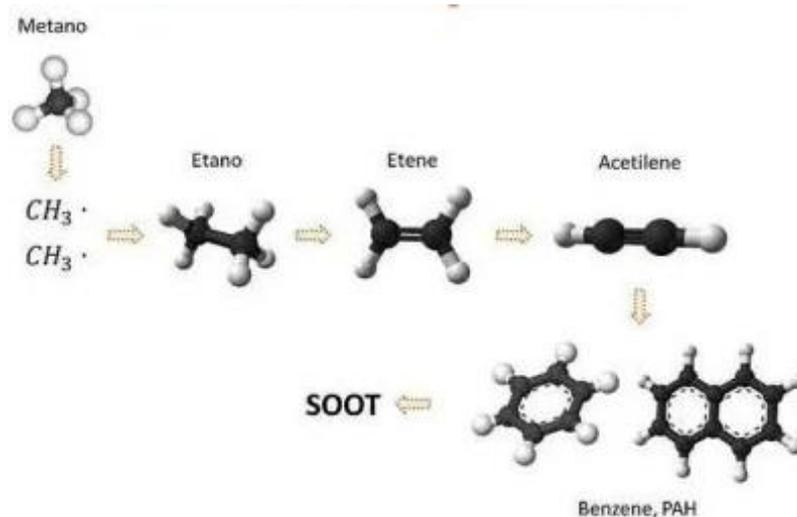


Figura 1.2 Meccanismo pirolitico per la formazione del nucleo carbonioso del particolato [8].

Una volta originatosi il nucleo, si ha l'accrescimento delle particelle per adsorbimento di diverse specie chimiche. Se si verificano degli urti tra le particelle o queste si attraggono, aumenta la dimensione di questi elementi[9]. Il diametro delle particelle può variare da 100 a 0,1 micrometri ed è proprio per tale motivo che il particolato è classificato in base alla dimensione delle particelle e alla composizione come particolato grossolano (diametro superiore a 10 μm) e fine (diametro inferiore a 10 μm). I tempi di permanenza di queste masse nell'atmosfera e la loro pericolosità per la salute umana variano a seconda della dimensione; per cui più le particelle sono piccole e più rimarranno nell'aria e saranno in grado di penetrare profondamente negli organi di un uomo. È stato anche studiato che la molecola di anidride solforosa (SO_2) funge da mezzo per il trasporto del particolato nelle zone più profonde dell'apparato respiratorio. Inoltre, il particolato contribuisce alla formazione di nebbia, alla corrosione di diversi materiali costituenti i circuiti elettrici, opere d'arte, edifici.

Questo tipo di inquinante è maggiormente rilasciato in atmosfera dagli scarichi degli autoveicoli, per tale motivo si dispongono i blocchi del traffico nelle grandi città. Altre sorgenti antropogeniche sono gli impianti industriali e di riscaldamento. Il particolato viene indicato come *polveri totali sospese* (PTS), ma anche come *particulate matter* (PM). Necessariamente, quando ci si riferisce alla frazione di particelle con diametro inferiore a 10 μm si legge PM_{10} , mentre quella con diametro inferiore a 2,5 μm è indicata con $\text{PM}_{2,5}$.

1.2 Relazione tra il tipo di motore e gli inquinanti emessi

I motori degli autoveicoli sono definiti “*motori a combustione interna*” poiché, normalmente, sfruttano l’energia chimica del carburante per ottenere l’energia meccanica necessaria a far muovere il veicolo[10]. Questa trasformazione avviene per mezzo della combustione di benzina o gasolio (diesel).

L’albero motore di un veicolo, che trasmette il movimento alle ruote motrici, viene fatto ruotare per mezzo di un meccanismo biella-manovella presente nel motore e rappresentato in figura 1.3.

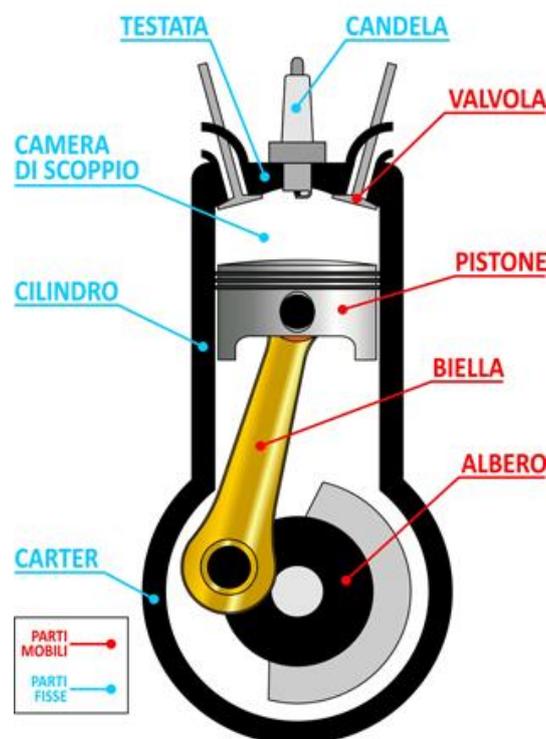


Figura 1.3 Componenti principali di un motore [10].

Il pistone si muove alternativamente verso l’alto e verso il basso all’interno del cilindro e la biella trasforma questo moto alternato nel moto rotatorio dell’albero. Inoltre, sono presenti due valvole, una di aspirazione per la miscela aria-combustibile e una di scarico per i fumi generati dalla combustione. La candela riportata in figura è un componente montato solamente nei motori ad accensione comandata (a benzina).

L’emissione delle sostanze inquinanti, come accennato in precedenza, dipende strettamente dalla durata del ciclo di lavoro descritto nel motore, dal tipo di combustione e dal rapporto aria/combustibile.

1.2.1 Motore a due e quattro tempi

In base alla durata del ciclo di lavoro descritto, si possono distinguere:

- Motori a due tempi

Essi descrivono un ciclo in un solo giro dell'albero motore, ovvero due corse dello stantuffo (pistone).



Figura 1.4 Schema rappresentativo del meccanismo del motore a due tempi[11].

- Motori a quattro tempi

Essi descrivono un ciclo in due giri dell'albero motore, ovvero quattro corse dello stantuffo (pistone).

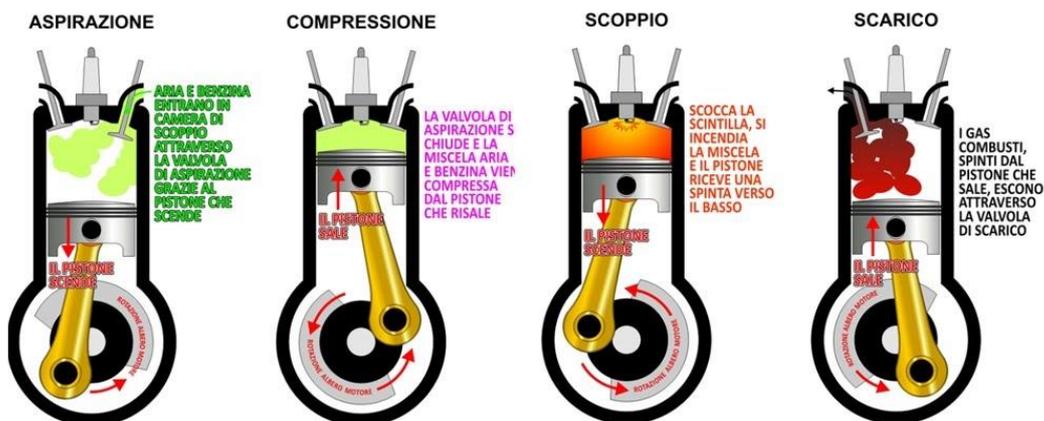


Figura 1.5 Schema rappresentativo del meccanismo del motore a quattro tempi[12].

Il motore a due tempi rilascia in atmosfera molti più idrocarburi incombusti e monossido di carbonio del motore a quattro tempi, dal momento che la combustione avviene in difetto di ossigeno. Oggigiorno i motori sono principalmente a quattro tempi ed essi emettono per lo più ossidi di azoto.

1.2.2 Motore a diesel e benzina

La tipologia degli inquinanti emessi dipende anche da come avviene la combustione nel motore, ragione per cui si hanno:

- Motori ad accensione comandata (a benzina)

Una volta che la miscela combustibile-comburente (insieme dei punti rossi e azzurri in figura) viene iniettata nel cilindro, essa viene compressa e la combustione è innescata dalla scintilla prodotta dall'accensione della candela.

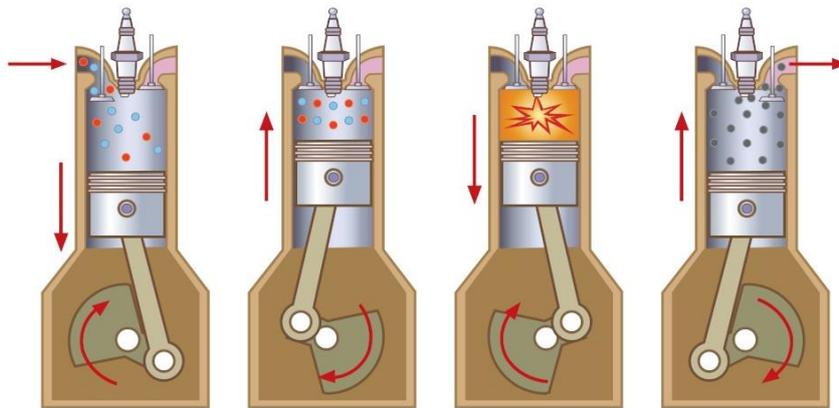


Figura 1.6 Schema rappresentativo del funzionamento di un motore a benzina [13].

La combustione non è perfetta ed avviene a temperature minori rispetto al motore diesel, per cui nella camera di combustione si vanno a creare diverse zone in cui il combustibile brucia in maniera differente a seconda della temperatura e della presenza di ossigeno.

Le emissioni, dunque, sono strettamente legate anche alle condizioni in cui avviene la combustione, in altri termini al rapporto aria-combustibile (A/F), che nel grafico di figura 1.7 è indicato con il parametro lambda (λ), il rapporto tra A/F misurato e A/F stechiometrico.

In condizioni “rich”, ovvero in difetto di ossigeno, quindi per $\lambda < 1$, si ha l’aumento della formazione di monossido di carbonio e idrocarburi incombusti. Gli ossidi di azoto, invece, si generano in condizioni “lean”, precisamente quando è presente un leggero eccesso di ossigeno, diminuendo poi per $\lambda \gg 1$, lasciando il posto ad un altro aumento degli HC.

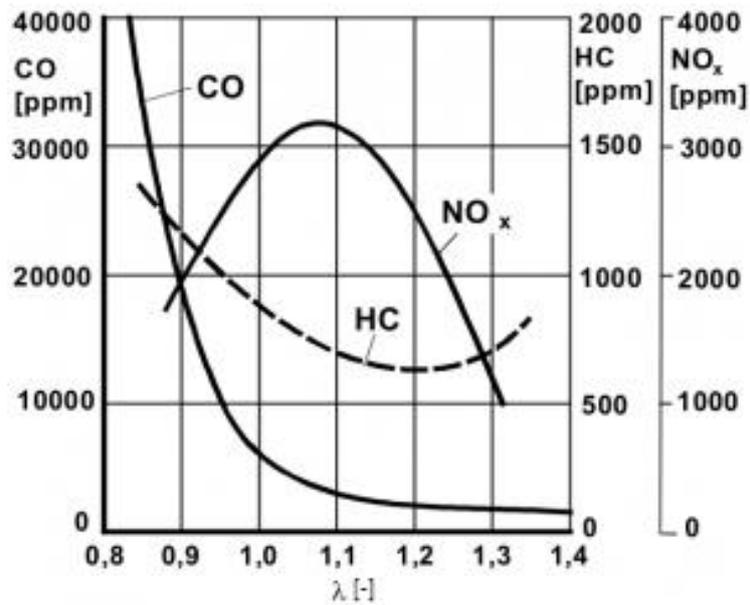


Figura 1.7 Livelli di emissione in funzione del rapporto aria-combustibile in un motore a benzina[14].

- Motori ad accensione spontanea (a gasolio/diesel)

Il carburante, in questo caso, viene nebulizzato all'interno della camera di combustione che contiene già aria compressa ad elevata temperatura (700-900 °C). Il rapporto di compressione è ovviamente più alto rispetto ai motori a benzina, dal momento che ciò garantisce che avvenga una combustione spontanea non appena il combustibile entra in contatto con il comburente. Questo comporta un migliore rendimento termico e un minor impiego di carburante.

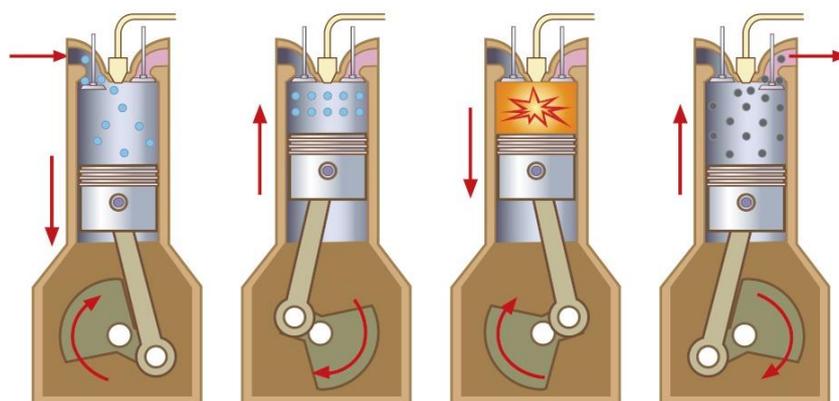


Figura 1.8 Schema rappresentativo del funzionamento di un motore a diesel [13].

All'interno del cilindro si hanno condizioni più omogenee di combustione e si lavora in condizioni lean. Osservando il grafico sottostante (Figura 1.9) si può notare come, facendo avvenire la combustione in presenza di un leggero eccesso di ossigeno, si ha la produzione di meno monossido di carbonio e idrocarburi incombusti, ma maggiore è la quantità di ossidi di azoto e particolato.

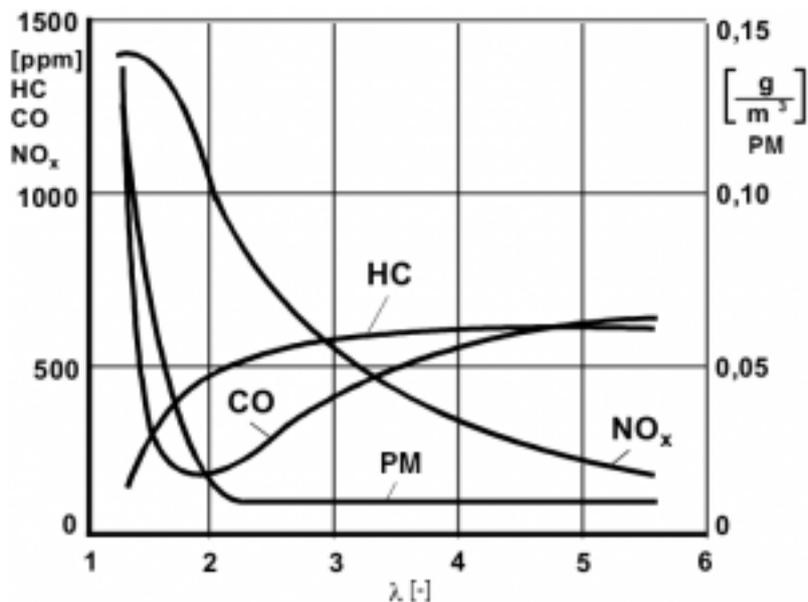


Figura 1.9 Livelli di emissione in funzione del rapporto aria-combustibile in un motore a diesel[14].

1.3 Limiti emissioni europee

La California è stato il primo stato a preoccuparsi delle emissioni inquinanti derivanti dagli scarichi degli autoveicoli, introducendo nel 1966 i primi limiti di emissione riguardanti idrocarburi incombusti e monossido di carbonio rilasciati dalle auto a benzina.

Conseguentemente, nel 1970, fu emanato il “Federal Clean Air Act”, la principale legge federale sulla qualità dell'aria degli Stati Uniti.

Solamente nel 1985 sono stati introdotti i limiti sulle emissioni in Europa, denominati Euro, che sono stati resi sempre più stringenti con il passare degli anni e il miglioramento delle tecnologie di abbattimento. I limiti sono diversi in base alla tipologia del motore (Diesel o Benzina) e vengono espressi come g/km. Come si legge in tabella 1.3, i limiti Euro 1 e 2 degli anni '90 riguardavano solamente il monossido di carbonio, la quantità complessiva di idrocarburi e ossidi di azoto e il particolato nel caso delle auto diesel.

Con il termine PN si intende il numero di particelle per distanza percorsa (#/km) e questo indice è stato introdotto unicamente a partire dai limiti Euro 6. L'abbreviazione THC indica la quantità totale di idrocarburi, mentre NMHC sta per idrocarburi non-metano, ovvero la quantità di idrocarburi escludendo il metano.

Tabella 1.3 Norme europee sulle emissioni delle autovetture (g/km).

Normativa	Omologata/ Immatricolata da	CO	THC	NMHC	NOx	HC + NOx	PM	PN
<i>Diesel</i>								
<i>Euro 1</i>	Luglio 1992/ Gennaio 1993	2.72	-	-	-	0.97	0.14	-
<i>Euro 2</i>	Gennaio 1996/ Gennaio 1997	1	-	-	-	0.7	0.08	-
<i>Euro 3</i>	Gennaio 2000/ Gennaio 2001	0.66	-	-	0.5	0.56	0.05	-
<i>Euro 4</i>	Gennaio 2005/ Gennaio 2011	0.5	-	-	0.25	0.3	0.025	-
<i>Euro 5a</i>	Settembre 2009/ Gennaio 2011	0.5	-	-	0.18	0.23	0.005	-
<i>Euro 5b</i>	Settembre 2011/ Gennaio 2013	0.5	-	-	0.18	0.23	0.0045	6x10 ¹¹
<i>Euro 6b</i>	Settembre 2014/ Settembre 2015	0.5	-	-	0.08	0.17	0.0045	6x10 ¹¹
<i>Euro 6c</i>	1° Settembre 2018	0.5	-	-	0.08	0.17	0.0045	6x10 ¹¹
<i>Euro 6d. Temp</i>	Settembre 2017/ Settembre 2019	0.5	-	-	0.08	0.17	0.0045	6x10 ¹¹
<i>Euro 6d</i>	Gennaio 2020/ Gennaio 2021	0.5	-	-	0.08	0.17	0.0045	6x10 ¹¹
<i>Benzina</i>								
<i>Euro 1</i>	Luglio 1992/ Gennaio 1993	2.72	-	-	-	0.97	-	-
<i>Euro 2</i>	Gennaio 1996/ Gennaio 1997	2.2	-	-	-	0.5	-	-
<i>Euro 3</i>	Gennaio 2000/ Gennaio 2001	2.3	0.2	-	0.15	-	-	-
<i>Euro 4</i>	Gennaio 2005/ Gennaio 2011	1	0.1	-	0.08	-	-	-
<i>Euro 5a</i>	Settembre 2009/ Gennaio 2011	1	0.1	0.068	0.06	-	0.005	-
<i>Euro 5b</i>	Settembre 2011/ Gennaio 2013	1	0.1	0.068	0.06	-	0.0045	-
<i>Euro 6b</i>	Settembre 2014/ Settembre 2015	1	0.1	0.068	0.06	-	0.0045	6x10 ¹¹
<i>Euro 6c</i>	1° Settembre 2018	1	0.1	0.068	0.06	-	0.0045	6x10 ¹¹
<i>Euro 6d. Temp</i>	Settembre 2017/ Settembre 2019	1	0.1	0.068	0.06	-	0.0045	6x10 ¹¹
<i>Euro 6d</i>	Gennaio 2020/ Gennaio 2021	1	0.1	0.068	0.06	-	0.0045	6x10 ¹¹

2 Tecnologie di controllo delle emissioni

Con il passare degli anni, le performance degli autoveicoli sono state migliorate sempre più apportando modifiche sia a monte che a valle del motore per ridurre sia il consumo di carburante e sia la presenza di sostanze inquinanti nei gas rilasciati dagli scarichi. Sono stati introdotti *sistemi di controllo* di alcune specifiche del motore, nuovi *sistemi ad iniezione* per il carburante e *sistemi di ricircolo* dei gas di scarico, ma per rientrare nei limiti previsti dalla legislazione occorre inevitabilmente trattare i fumi di combustione prima che vengano immessi nell'atmosfera. Proprio a seguito del Federal Clean Air Act, venne introdotto un sistema di trattamento dei gas di scarico nei motori a benzina, meglio noto come *marmitta catalitica*, che faceva (e fa tutt'ora) uso di specifiche sostanze, chiamate "catalizzatori", per l'abbattimento degli inquinanti. La catalisi nel settore automobilistico è fondamentale, poiché permette di far avvenire delle reazioni in particolari condizioni operative in modo da attenersi ai livelli di emissione previsti dalle regolamentazioni. Normalmente, si sfrutta la catalisi eterogenea, visto che il catalizzatore si trova allo stato solido e i reagenti, ovvero i gas di scarico, sono in fase gassosa. Come si può vedere in figura 2.1, i fumi derivanti dalla combustione, prima di essere immessi nell'atmosfera, passano attraverso un convertitore catalitico al cui interno le sostanze inquinanti vengono trasformate per mezzo dei catalizzatori al fine di ridurre la concentrazione.

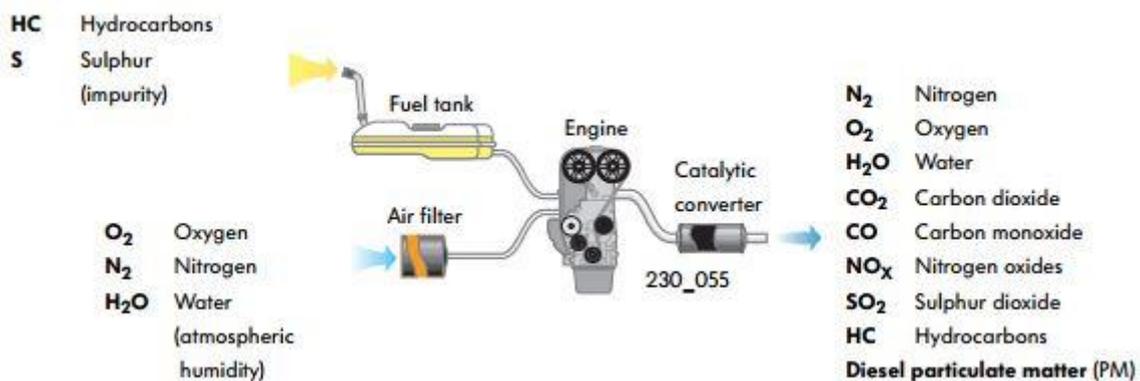


Figura 2.1 Schema esemplificativo del ciclo di combustione all'interno di un veicolo[15].

La marmitta può essere installata sottoscocca o all'interno del vano motore e in base a ciò bisogna considerare diversi fattori, come l'ingombro, le sollecitazioni termiche e meccaniche che essa subisce e le perdite di carico che si generano al suo interno con il passaggio dei gas di scarico. Considerando che il convertitore deve lavorare ad elevate temperature per essere veramente efficiente, si predilige l'installazione nel vano motore per evitare che i gas si raffreddino nel tratto motore-marmitta. Insieme al convertitore catalitico, nelle auto a benzina, che lavoravano in condizioni rich (poco ossigeno), è stato introdotto un dispositivo in grado di forzare il motore a lavorare in condizioni stechiometriche, in modo da ottenere i massimi risultati dal convertitore. Questa apparecchiatura, chiamata "sonda lambda", misura la differenza di ossigeno tra l'ingresso e l'uscita della camera di combustione e fa variare la quantità di aria in ingresso in funzione della quantità di combustibile richiesto dal motore, garantendo così le condizioni stechiometriche.

2.1 Marmitta catalitica

Ad oggi, il convertitore catalitico è un reattore strutturato monolitico a nido d'ape esternamente ricoperto da un materiale particolare, la vermiculite, che, espandendosi in funzione della temperatura, mantiene il reattore in posizione fissa all'interno della struttura metallica che lo avvolge[16].



Figura 2.2 Interno di una marmitta catalitica[17].

Nel dettaglio, il reattore è un monolita di materiale ceramico o metallico, costituito da tanti canali paralleli, denominati “celle”, di sezione quadrata che fungono da supporto per il materiale catalitico. Questa struttura permette di ottimizzare il lavoro della marmitta, diminuendo le perdite di carico, facilitando le reazioni che devono avvenire al suo interno ed evitando che si perda la fase attiva del catalizzatore.

Il materiale catalitico è composto quindi dall'insieme del washcoat e della fase attiva; quest'ultima è il catalizzatore vero e proprio che reagisce nella marmitta con i gas di scarico ed è dispersa omogeneamente sul washcoat, un supporto ad elevata area superficiale che ha la funzione di aumentare ancora di più la superficie disponibile per le reazioni ed evitare che i siti attivi subiscano disattivazione[18].

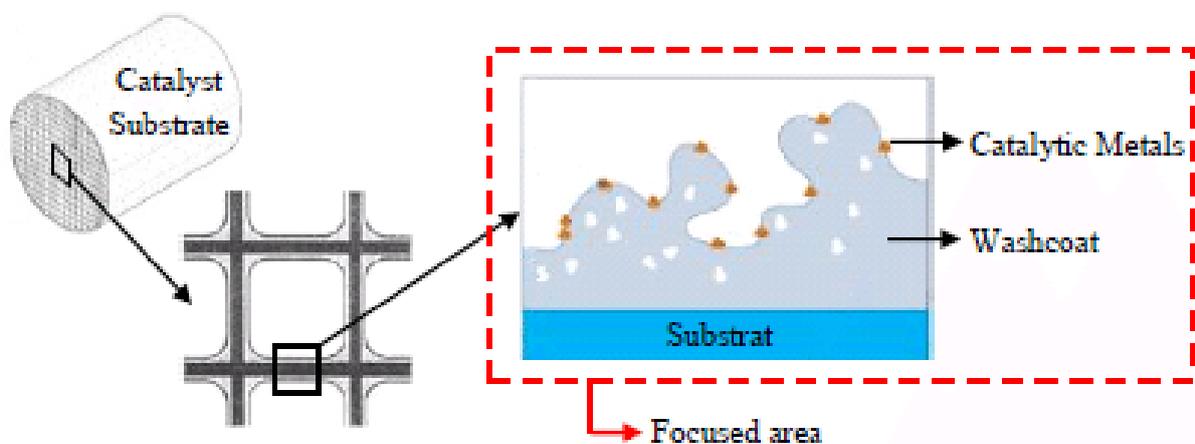
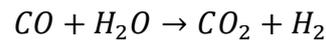
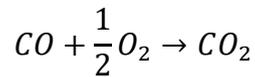
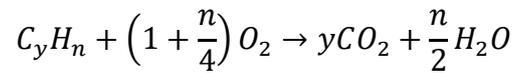


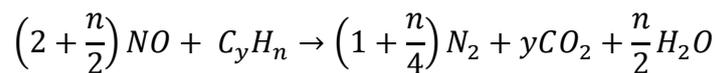
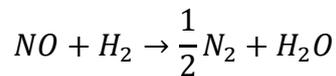
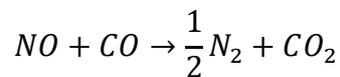
Figura 2.3 Dettaglio interno di una marmitta catalitica[19].

Per l'abbattimento degli inquinanti prodotti dalla combustione, all'interno della marmitta devono avvenire due tipi di reazione:

- Ossidazione di monossido di carbonio e idrocarburi incombusti ad anidride carbonica e acqua



- Riduzione degli ossidi di azoto ad azoto molecolare e acqua



Per quanto riguarda il particolato, invece, nella marmitta viene inserito un dispositivo, detto "filtro antiparticolato", che ha proprio la funzione di filtrare i gas di scarico e trattenere a sé le minuscole particelle solide. Questo elemento è costituito, ad oggi, da una serie di canali ciechi alternati che hanno il ruolo di indirizzare il flusso attraverso le pareti laterali in modo da aumentare l'efficienza di cattura.

Per il suo corretto funzionamento, la marmitta richiede una temperatura minima di 300 °C, per cui occorre qualche minuto da quando si accende l'automobile prima che essa inizi a svolgere il suo lavoro (tempo di light-off). Inoltre, il convertitore lavora in condizioni dinamiche, la temperatura può variare da 300 °C a 900 °C circa.

Il convertitore catalitico, come si è visto, è composto da molteplici elementi, nonostante le sue ridotte dimensioni. Proprio per tale motivo si è studiato a lungo, e si continua a studiare, in che modo combinare e quali materiali utilizzare per ottimizzare il suo funzionamento e ridurre sempre più l'emissione delle sostanze inquinanti nell'atmosfera.

2.1.1 Supporto strutturato

Il supporto, in primo luogo, deve essere in grado di resistere alle sollecitazioni meccaniche e termiche a cui è sottoposta la marmitta. Le caratteristiche richieste al materiale sono, dunque, una bassa densità, che riduce gli effetti delle vibrazioni e degli urti, e un'elevata conducibilità termica con un basso coefficiente di dilatazione, compromesso necessario per la resistenza agli shock termici. Inoltre, il supporto deve essere inerte, ovvero non deve reagire con il carrier e la fase attiva e tantomeno con i reagenti (gas di scarico). Ovviamente, è richiesto che il materiale abbia anche un costo accessibile.

I supporti sono prevalentemente di tipo ceramico, ma sono utilizzati altresì quelli di tipo metallico per alcune applicazioni specifiche. I materiali più diffusi sono la cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), il carburo di silicio (SiC), le leghe metalliche refrattarie Fe-Cr-Al e l'allumina o la mullite tenacizzata con zirconia.

La cordierite è largamente utilizzata e preferita rispetto ad altri materiali, oltre che per il suo basso costo, anche per la sua bassa densità, pari a $2,5 \text{ kg/m}^3$, e per il suo bassissimo coefficiente di espansione termica, $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, che la rendono resistente sia alle vibrazioni sia agli shock termici. Il suo punto di fusione è pari a circa $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, non molto alto.

Il carburo di silicio è utilizzato prevalentemente nel filtro antiparticolato poiché questo, nella fase di rigenerazione, deve raggiungere temperature elevate e il punto di fusione del materiale è di circa $2830 \text{ }^\circ\text{C}$. Il carburo di silicio, in aggiunta, ha una buona resistenza meccanica e termica, anche se il suo costo non è molto basso.

2.1.2 Washcoat

Nella catalisi eterogenea, i reagenti diffondono all'interno dei pori del carrier, vengono adsorbiti dalle particelle di catalizzatore della fase attiva e vengono trasformati in prodotti, i quali si desorbono e diffondono verso l'esterno dei pori. La presenza di porosità nel materiale, pertanto, ha il ruolo di massimizzare i siti attivi e allargare l'interfaccia solido-gas necessaria a far avvenire le reazioni di ossidazione e riduzione per l'abbattimento degli inquinanti nei gas di scarico. Lavorando ad elevate temperature e in presenza di ossigeno, solitamente il materiale del washcoat è di tipo inorganico, come allumina (Al_2O_3), silice (SiO_2), biossido di titanio o zirconio (TiO_2 , ZrO_2) e zeoliti. L'allumina è un carrier molto utilizzato, in particolare la sua forma cristallina gamma (γ) costituita da micropori e con una porosità elevata (fino $300 \text{ m}^2/\text{g}$). Le zeoliti sono particolari tipi di minerali che possono essere trovati in natura o sintetizzati con formula generale: $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Avendo una struttura cristallina con porosità molto elevate, questi materiali hanno aree superficiali che vanno dai $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ai $700 \text{ m}^2/\text{g}$ e possono fungere da setacci molecolari.

I materiali del carrier possono essere combinati tra loro o arricchiti con altre sostanze al fine di modificarne le caratteristiche per renderli più efficienti e resistenti.

2.1.3 Fase attiva

Nel settore automotive, la fase attiva è rappresentata particolarmente da metalli nobili come platino (Pt), palladio (Pd), rodio (Rh), oro (Au) e argento (Ag), ma hanno mostrato una buona attività anche metalli come rame (Cu), nichel (Ni), cromo (Cr), ferro (Cu) e manganese (Mn), soprattutto sottoforma di ossidi.

Questi catalizzatori possono essere combinati tra loro per far avvenire sia le reazioni di ossidazione che di riduzione nella marmitta. I metalli nobili, nonostante la loro elevata reattività, sono tanto costosi e questo obbliga ad impiegarli con moderazione.

2.1.4 Problemi di disattivazione del materiale catalitico

È bene sottolineare che ad un catalizzatore è richiesto, pertanto, di rispettare svariati requisiti. Le caratteristiche da tenere maggiormente in considerazione sono la reattività, la selettività, la disattivazione e i costi.

Per un materiale la disattivazione è inevitabile e si presenta attraverso diversi fenomeni, inoltre, influisce sulla conversione dei reagenti ed è per questo che è un parametro fondamentale da studiare.

I meccanismi di disattivazione sono molteplici e tra questi si trovano:

- *Mascheramento*: deposizione o crescita di un solido intorno al sito attivo che lo rende inaccessibile ai reagenti;
- *Fouling o coking*: ricoprimento fisico della superficie da parte di materiale carbonioso (coke) o non carbonioso (solfati);
- *Avvelenamento*: legame chimico tra sito attivo e sostanze avvelenanti, come zolfo o piombo;
- *Migrazione del principio attivo*: reazione con il washcoat o perdita per evaporazione;
- *Cambiamento di fase del washcoat*: caso di materiali con diverse forme cristalline, come il passaggio da γ -allumina ad α -allumina;
- *Sinterizzazione del washcoat*: diminuzione della dimensione o chiusura totale dei pori;
- *Sinterizzazione del principio attivo*: aggregazione delle particelle di principio attivo con formazione e crescita di cluster.

Il verificarsi di questi fenomeni dipende strettamente dalle condizioni operative e se variando queste si riesce a recuperare l'iniziale reattività del catalizzatore, allora si parla di disattivazione reversibile, altrimenti si avrà una disattivazione irreversibile e il catalizzatore dovrà essere sostituito.

2.2 Sistemi catalitici nelle auto diesel

Nei motori a gasolio, lavorando in eccesso di ossigeno, come spiegato in precedenza, gli inquinanti maggiormente emessi sono il particolato e gli ossidi di azoto. All'inizio degli anni '90, con le normative Euro 1,2 e 3, i sistemi di abbattimento comprendevano solo un modulo con funzione ossidativa, con cui si riusciva a trattare il monossido di carbonio, gli idrocarburi incombusti e la parte di idrocarburi condensati del particolato. La fase attiva, in questo caso, era rappresentata dal platino, che aveva lo svantaggio, però, di far accrescere la quantità di solfati depositati sul nucleo carbonioso del particolato, siccome tale metallo facilita l'ossidazione del biossido di zolfo. Per risolvere questo inconveniente e ridurre ancor più le emissioni, al platino, successivamente, sono stati abbinati altri due catalizzatori, ovvero il rodio e la vanadia (V_2O_5), che combinati adeguatamente con il platino riuscivano ad inibire l'ossidazione dell'anidride solforosa. Naturalmente, con lo sviluppo dei processi di desolfurazione, la quantità di zolfo presente nei carburanti è stata ridotta al minimo e attualmente vengono utilizzati platino e palladio come catalizzatori ossidativi. Per rispettare i limiti imposti sugli NO_x , invece, si effettuava un ricircolo di una parte dei gas di scarico ("*Exhaust Gas Recirculation*", EGR) nella camera di combustione. Gli ossidi di azoto vengono generati in presenza di un eccesso di ossigeno e ad elevate temperature e il ricircolo, limitando queste due condizioni, permetteva di ridurre la loro concentrazione nei gas esausti.

Negli anni 2000, con l'avvento della normativa Euro 4 che imponeva limiti sempre più stringenti sulle emissioni, a questo sistema di abbattimento di tipo ossidativo, chiamato "*Diesel oxydation catalyst*" (DOC), è stato affiancato il filtro antiparticolato, "*Diesel particulate filter*" (DPF), mentre per l'abbattimento degli ossidi di azoto si continuava a ricircolare i gas di scarico. Inizialmente, come filtro antiparticolato venivano usati dei dischi di schiume ceramiche che sfruttavano la filtrazione interstiziale, ma essi sono stati scartati per la loro bassa efficienza di filtrazione e per le alte perdite di carico. Un sistema ottimale è quello del monolita in carburo di silicio a canali ciechi alternati presentato in Figura 2.4. Il flusso dei gas di scarico confluisce all'interno dei canali del filtro e, essendo questi chiusi sul fondo, si dirama attraversando le pareti laterali porose di materiale ceramico (carburo di silicio) prima di fuoriuscire dalla marmitta.

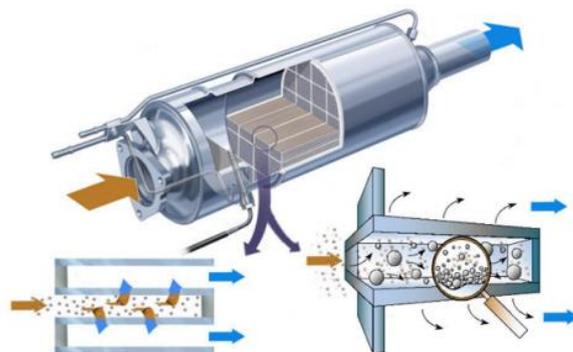


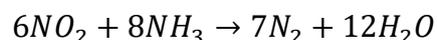
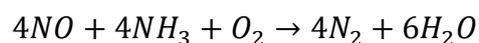
Figura 2.4 Schema di un filtro antiparticolato.

Sulla superficie laterale si formerà così uno strato di particelle solide detto “cake” (torta), che aumenta la capacità filtrante. All’aumentare dello spessore di questo cake, però, aumentano anche le perdite di carico ed è così indispensabile rigenerare il filtro periodicamente. Avendo una natura carboniosa, il particolato può essere bruciato ad elevate temperature per formare prevalentemente anidride carbonica e acqua. La rigenerazione si verifica, tuttavia, solo se la temperatura all’interno del filtro supera i 600 °C, mentre il range di temperatura dei gas di scarico va da 200 °C e 500 °C, e quindi è necessario che ci sia una post iniezione di carburante in pressione e che il veicolo si muova ad una velocità di circa 90 km/h. Per ridurre la temperatura a cui avviene la combustione e permettere una rigenerazione continua, possono essere inserite anche in questo caso sostanze catalitiche di tipo ossidativo prima del filtro in grado di trasformare l’NO in NO₂, che è capace di ossidare il particolato[9].

Per rispettare i limiti Euro 6, oltre all’ottimizzazione delle tecnologie già esistenti, era imprescindibile introdurre un sistema per l’abbattimento degli NO_x. In primo luogo, si è pensato di sfruttare dei catalizzatori ad assorbimento che lavorassero in modo discontinuo e così è stata sviluppata la tecnica chiamata “*Lean NO_x Trap*” (LNT).

Questa “trappola” era costituita da un washcoat di allumina, su cui vengono dispersi platino e ossido di bario (BaO). In condizioni lean, di eccesso di ossigeno, il monossido di azoto si ossida per mezzo del platino formando biossido di azoto che, reagendo con l’ossido di bario, salifica depositandosi sul supporto. Una volta raggiunto il limite di accumulo, si forza il motore a lavorare in condizioni rich in modo che il monossido di carbonio e gli idrocarburi incombusti prodotti possano sia reagire con l’ossigeno, sviluppando il calore per decomporre i nitrati e nitriti depositati, sia ridurre, insieme al platino, gli ossidi di azoto. L’efficienza di abbattimento, tuttavia, non era sufficiente per rispettare i limiti richiesti dalla legislazione.

Generalmente, quindi, si preferisce un sistema denominato “Selective Catalytic Reduction” (SCR) che porta a riduzioni maggiori degli NO_x [20][21][22]. In questo blocco si utilizza l’ammoniaca come reagente riducente e, di conseguenza, le reazioni che avvengono sono le seguenti:



La seconda reazione è quella più veloce, mentre la prima avviene se non è presente il blocco DOC e la terza se è presente, in questo si riesce ad ossidare tutto il monossido di azoto derivante dalla combustione.

I catalizzatori utilizzati in questa tecnologia sono principalmente le zeoliti che, avendo natura acida, favoriscono l’adsorbimento dell’agente riducente (NH₃) sulla superficie. Esse, inoltre, vengono scambiate con rame (Cu) o ferro (Fe) che diventano i siti attivi, migliorando l’attività della zeolite. Un fattore molto importante da considerare in questo caso per la scelta del catalizzatore da impiegare è la temperatura; il sistema SCR opera in un range che va dai 200°C ai 600 °C, ma bisogna tener conto anche delle temperature raggiunte nella rigenerazione del filtro antiparticolato[23].

Dovendo utilizzare dell'ammoniaca, a monte del sistema di SCR viene iniettata una soluzione acquosa di urea (Ad Blue) che si decompone per produrre la sostanza riducente. A valle del sistema, di conseguenza, è inserito un blocco, nominato "Ammonia Slip Catalyst" (ASP), che ha la funzione di ossidare l'ammoniaca in eccesso ad azoto molecolare.

Nel complesso, il sistema di abbattimento degli inquinanti nei gas di scarico è costituito da tutti i blocchi presentati in Figura 2.5. Per riassumere, i fumi uscenti dalla camera di combustione attraversano dapprima il blocco DOC, che ha la funzione di ridurre la presenza di monossido di carbonio e idrocarburi incombusti ossidandoli, generando calore utile alla rigenerazione del DPF, ma anche aumentare la concentrazione di diossido di azoto che ossida il particolato nel filtro e favorisce la reazione fast della SCR. I gas, poi, passando nel filtro, vengono privati del particolato ed entrano nel blocco SCR insieme all'ammoniaca formata dall' AdBlue iniettato. Gli ossidi di azoto vengono quindi ridotti ad azoto molecolare ed acqua e l'ammoniaca che non ha reagito viene trattata nell'ultimo blocco ASC.

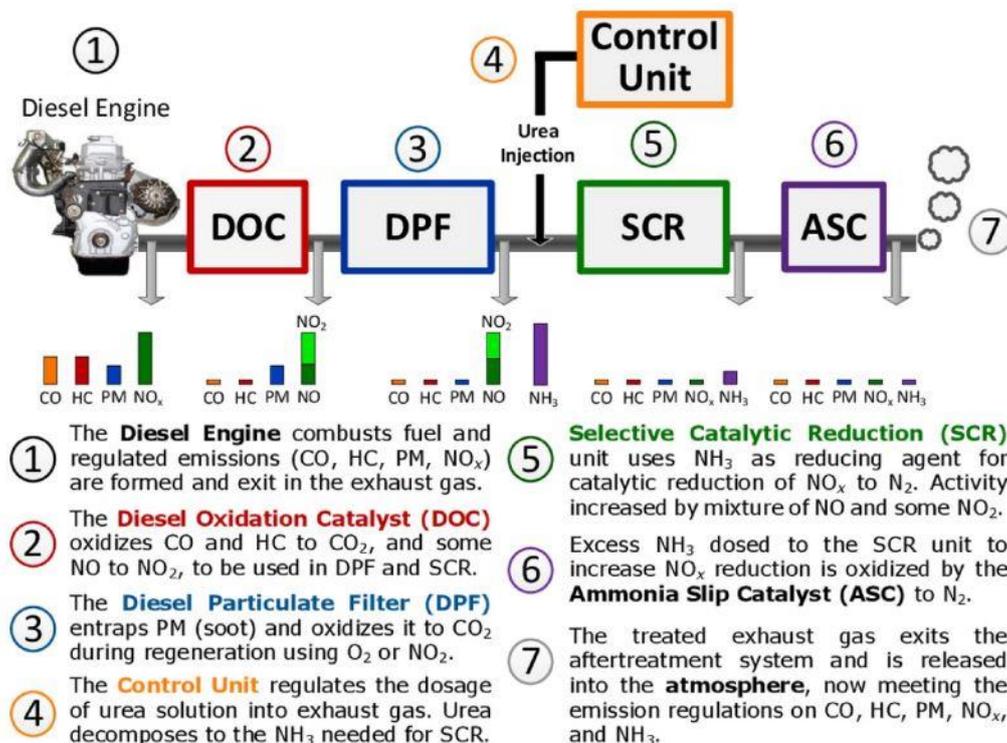


Figura 2.5 Schema del sistema di abbattimento degli inquinanti post-combustione [20].

Per ridurre le dimensioni del sistema di abbattimento appena presentato e aumentare l'efficienza dello stesso, si è sviluppata una nuova tecnologia più compatta, l' SCR on Filter (SCRoF), che comporta l'inserimento del sistema di SCR nel filtro, in modo da far avvenire contemporaneamente l'ossidazione del soot e la riduzione degli ossidi di azoto[24]. Anche in questo dispositivo possono essere utilizzate come catalizzatori le zeoliti di tipo chabasite che vengono scambiate con rame.

2.3 Obiettivo della tesi

Attraverso questa tesi si andrà ad approfondire il tema della disattivazione di alcuni catalizzatori, in particolare quelli utilizzati per la selective catalytic reduction e ossidazione del soot, da parte dello zolfo, i cui ossidi si legano ai siti attivi impedendogli di svolgere la loro normale funzione.

Ad oggi, il limite sulla quantità di zolfo presente nel gasolio è di 10 mg/kg [25], eppure, nonostante ciò, a lungo andare esso può portare all'avvelenamento dei catalizzatori impiegati nel sistema di abbattimento degli inquinanti. Inoltre, gli ossidi di zolfo derivano non solo dal carburante, ma anche dall'olio lubrificante utilizzato nel cilindro.

Per il filtro antiparticolato sono stati impiegati dei catalizzatori tradizionali come quelli al platino, ma essi presentano due punti a loro sfavore, il costo e il meccanismo di ossidazione nei confronti del soot, ragion per cui si cerca di sostituire il platino con altre sostanze catalitiche [26]. Il platino, oltre ad avere un costo elevato, agisce sul soot attraverso gli ossidi di azoto, vale a dire che questo metallo prima ossida il monossido di azoto a biossido ed è quest'ultimo ad ossidare il soot.

I catalizzatori a base argento ($\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ag/CeO_2 , Ag/ZrO_2), al contrario, hanno mostrato un'elevata capacità di ossidazione del particolato in modo diretto, soprattutto perché questo elemento migliora l'interazione tra il suo supporto, un ossido metallico in grado di cedere gli ossigeni di bulk, e il soot [27][28][29]. In questo caso, gli ossidi di zolfo presenti nei gas di scarico, entrando in contatto con il sito attivo Ag, si legano ad esso formando solfati d'argento (Ag_2SO_4) avvelenando così il catalizzatore.

Nel settore automobilistico, per quanto riguarda la riduzione degli ossidi di azoto per mezzo di ammoniaca, vengono impiegate le zeoliti scambiate con metalli, come rame e ferro. Le zeoliti costituite da pori di grandi dimensioni, come la ZSM-5, non sono adatte, poiché ad elevate temperature si ha una parziale o totale disgregazione della struttura cristallina. Quelle che hanno mostrato una buona attività e una buona resistenza termica sono le zeoliti con struttura chabasitica, come la SSZ-13 e la SAPO-34, commercializzate attorno al 2010 [20][30][31].

Le Cu-zeoliti sono favorite perché attive a temperature inferiori rispetto alle Fe-zeoliti, ma sono maggiormente soggette all'avvelenamento da zolfo[22][32]. Anche in questo caso la disattivazione del catalizzatore è dovuta alla perdita dei siti attivi che si legano agli ossidi di zolfo. Molti sono stati gli studi a riguardo, visto che diverse sono le specie che possono formarsi quando la zeolite entra in contatto con gli ossidi di zolfo e ciò dipende dalla temperatura, dalla presenza di ammoniaca e acqua nel gas e dal rapporto NO_2/NO_x [33][32][34][35][36][37].

Un metodo per recuperare l'attività dei catalizzatori avvelenati e, quindi, liberare i siti attivi facendo desorbire l'anidride solforosa, è quello di rigenerarli termicamente, ovvero aumentare la temperatura così come avviene per il filtro antiparticolato. Questa soluzione, però, influisce

sia sui costi che sui catalizzatori stessi, i quali possono subire disattivazione per trattamento termico.

Un'alternativa che porterebbe ad una riduzione delle temperature di rigenerazione consiste nel creare un'atmosfera riducente intorno ai siti attivi inserendo sostanze che possono ossidarsi, come studiato da Kumar et al. [38][39].

Pertanto, l'obiettivo di questa tesi è di verificare, attraverso diverse analisi in laboratorio, come la presenza di materiale carbonioso (principalmente soot) a contatto con i catalizzatori avvelenati da zolfo possa ridurre la temperatura a cui i siti attivi vengono liberati.

3 Materiali e metodi

3.1 Sintesi dei catalizzatori

Per quanto riguarda i catalizzatori impiegati nel filtro antiparticolato si è scelto di testarne due in particolare: $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ed $\text{Ag}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

L'ossido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, con rapporto atomico Ce:Zr pari a 4:1, è stato preparato per co-precipitazione. I due precursori, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), sono stati disciolti in circa 40 mL di acqua distillata e la soluzione risultante è stata aggiunta goccia a goccia ad una di NH_4OH mantenendo il pH uguale a 10. In seguito, la soluzione ottenuta è stata posta su una piastra con un agitatore magnetico per 24 h a temperatura ambiente. Si è recuperato il precipitato mediante lavaggi successivi in centrifuga e la polvere ottenuta è stata fatta essiccare in forno a 110 °C per 12 h. La calcinazione è avvenuta a 550 °C per 5 h con una rampa di 5°C/min.

Successivamente, l'argento è stato disperso sull'allumina (Sigma-Aldrich) e sull'ossido ceria-zirconia mediante impegnazione incipiente di tipo "wet", in una percentuale dell'8% in peso. Al nitrato di argento sono stati prima aggiunti 2 mL di acqua distillata e poi il washcoat. La pasta ottenuta è stata posta in forno per 5 h a 150 °C (essiccazione) e ulteriormente per 4 h a 700 °C (calcinazione). In figura 3.1 è possibile notare i colori dei catalizzatori ottenuti.

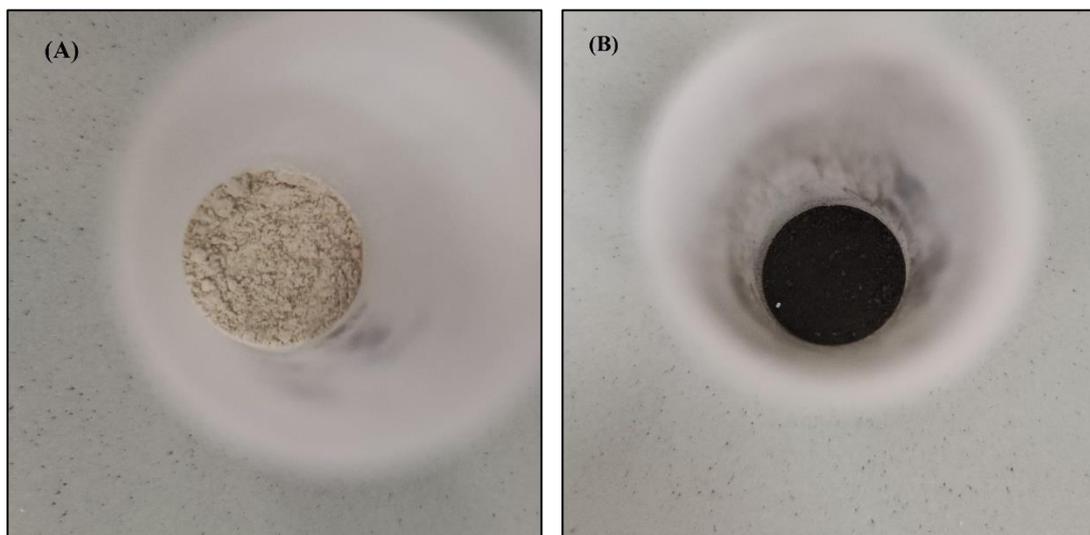


Figura 3.1 Campioni dei catalizzatori per ossidazione del soot: (A) $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e (B) $\text{Ag}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

Il sistema SCR, come già menzionato, fa uso di zeoliti, per cui si è scelto di testare l'attività dei catalizzatori Cu/SSZ-13 e Cu/MOR.

Il rame è stato inglobato nella struttura cristallina della zeolite mediante la tecnica di scambio ionico in soluzione acquosa. In questo caso i precursori sono le zeoliti commerciali $\text{NH}_4\text{-SSZ-13}$ e $\text{NH}_4\text{-MOR}$, calcinate a $500\text{ }^\circ\text{C}$ per 4 h per ottenere la forma idrogenata, e l'acetato di rame(II) monoidrato (Sigma-Aldrich).

Sempre attraverso una piastra con agitatore magnetico, una soluzione acquosa 50 mM di $\text{Cu}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ a cui è stata aggiunta la zeolite H-SSZ-13 (o H-MOR) è stata miscelata per 24 h e a temperatura ambiente per permettere che avvenisse lo scambio ionico. La polvere è stata poi separata dalla soluzione per mezzo di diversi lavaggi in centrifuga, messa ad essiccare nella stufa per 12 h a $80\text{ }^\circ\text{C}$ e calcinata per 5 h a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (rampa di $5^\circ\text{C}/\text{min}$) nel caso della zeolite Cu/SSZ-13 e a $650\text{ }^\circ\text{C}$ nel caso della zeolite Cu/MOR. I catalizzatori attivati sono di colore azzurro, tonalità che richiama il verde acqua brillante del precursore del rame.

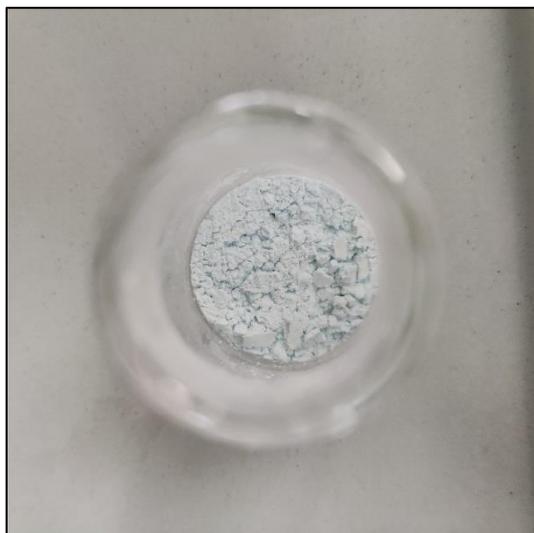


Figura 3.2 Campione del catalizzatore per la Selective Catalytic Reaction: Cu/MOR.

3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori

Al fine di comprendere al meglio come avvengono le reazioni che coinvolgono i catalizzatori e, quindi, i legami che si formano tra questi e i reagenti è necessario studiarne la struttura e la composizione attraverso diverse analisi che ne evidenziano le caratteristiche chimico-fisiche. Per questo studio si è scelto di analizzare i campioni, sottoposti ad avvelenamento e a rigenerazione, mediante tecniche spettroscopiche che forniscono informazioni dettagliate sia sulla superficie che sul bulk dei catalizzatori.

3.2.1 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS)

Questa tecnica fornisce informazioni sulla superficie dei materiali, fino a pochi layer atomici, in particolare sugli elementi chimici presenti, il loro stato di ossidazione e l'intorno chimico. Una volta creato un vuoto molto spinto intorno al campione, la superficie sua superficie viene irradiata con fotoni monocromatici di raggi X che, interagendo con gli atomi superficiali e trasferendogli la propria energia, fanno sì che uno o più elettroni vengano espulsi dall'atomo, con un'energia cinetica che viene misurata dal rivelatore. L'apparecchiatura utilizzata per l'analisi XPS è PHI Versaprobe II.

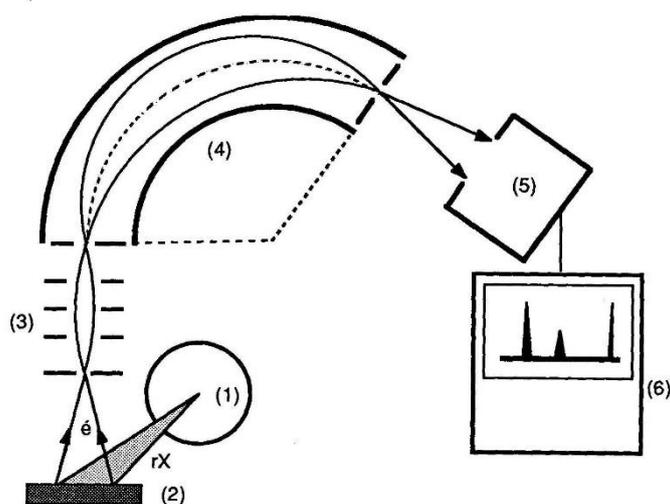


Figura 3.3 Schema rappresentativo del meccanismo di analisi XPS[40].

Ciò che viene calcolato è l'energia di legame in eV (binding energy, E_b), che è data dalla differenza tra l'energia incidente dei fotoni ($h\nu$) e l'energia cinetica rilevata dal detector (E_k). Come risultato si ha uno spettro che mostra l'intensità di diversi picchi in funzione della binding energy. Lo spettro, dunque, mostra proprio gli elementi che costituiscono la superficie del materiale visto che l'energia di legame degli elettroni dipende strettamente dall'atomo, dal suo intorno e dal livello energetico in cui si trovano (gli elettroni degli orbitali più esterni avranno energia di legame minore).

3.2.2 Diffrazione dei raggi X (XRD)

La tecnica XRD è nata per identificare le tipologie di fasi cristalline. Il campione viene irraggiato con dei raggi X, radiazioni elettromagnetiche ad alta energia, che interagendo con i diversi piani cristallini vengono diffranti. La diffrazione è costruttiva e si ottiene un segnale quando viene soddisfatta la legge di Bragg:

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

Dove θ rappresenta l'angolo incidente, d è la distanza tra i piani cristallini, λ la lunghezza d'onda dei raggi X e n un numero intero, come si vede in figura.

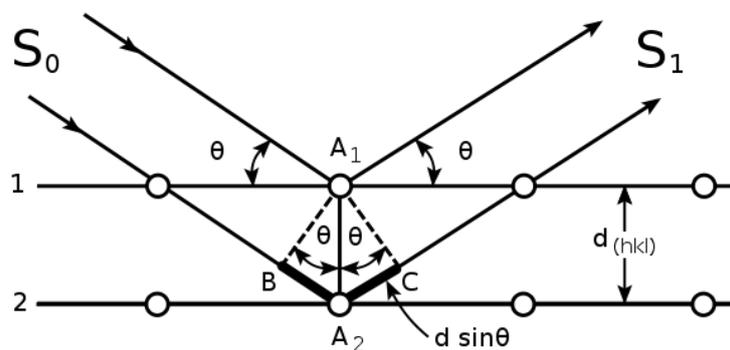


Figura 3.4 Fenomeno di diffrazione dei raggi incidenti su piani cristallini[41].

Questa tecnica è una tecnica non distruttiva e utilizza i raggi X che hanno una lunghezza d'onda compatibile con le distanze interplanari del materiale cristallino (0,5-2 Å).

Il diffrattometro, come si vede in figura 3.5, è costituito da una sorgente di raggi X che è montata su un goniometro insieme ad un detector. Al centro viene posizionato il campione nel porta campione, una placca di alluminio di 2 cm con un incavo. La misura viene effettuata in movimento e i raggi incidenti vengono diffranti dal campione con un angolo pari a 2θ , per questo il risultato è un diffrattogramma che riporta l'intensità del segnale in funzione dell'angolo 2θ . Ciascun picco corrisponde ad un piano cristallino che soddisfa l'equazione di Bragg. Il diffrattometro utilizzato in laboratorio è Philips X'Pert PW 3040, che usa radiazioni Cu-K α .

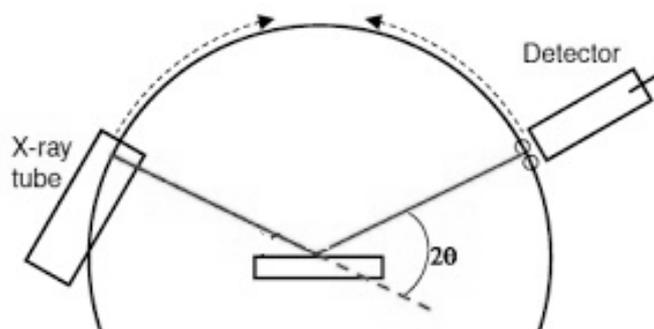


Figura 3.5 Schema di un diffrattometro[42].

Il diffrattogramma fornisce informazioni sulla composizione delle fasi, sulle trasformazioni di fase, sui difetti cristallini, ma anche sulla reattività del catalizzatore a diverse temperature. Oltre a ciò, è possibile ricavare il diametro medio dei cristalliti (D) facendo ricorso all'equazione di Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{b \cos \theta}$$

Dove b rappresenta l'ampiezza del picco risultante a metà altezza e K una costante relativa alla sfericità dei cristalliti il cui valore varia tra 0,9 e 1.

3.2.3 Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR)

La spettroscopia infrarossa è importante per caratterizzare la reattività di un dato catalizzatore. Come si evince dal nome, questa tecnica fa uso delle radiazioni nel campo dell'infrarosso, ovvero quella zona dello spettro elettromagnetico compresa tra le regioni del visibile e delle microonde, corrispondente ad un intervallo di lunghezza d'onda che va da 700 nm a 1 mm.

Per effettuare l'analisi, si bombarda la superficie del campione con radiazioni infrarosse a diversa frequenza che, trasferendo la propria energia ad una certa molecola, provocano una variazione nel moto vibrazionale del legame. La radiazione viene assorbita a diverse lunghezze d'onda, in generale quando queste hanno una frequenza compatibile con quella del moto naturale della molecola.

Lo spettro IR risultante mostra l'intensità dell'assorbimento in funzione della lunghezza d'onda ed i picchi corrispondono a gruppi funzionali specifici, caratterizzanti la molecola e quindi la compagine del catalizzatore. L'assorbimento è direttamente proporzionale alla variazione del momento dipolare di una molecola. Una vibrazione è definita "attiva" quando questa porta ad una variazione del momento dipolare.

In generale, uno spettrometro è costituito da una sorgente di radiazione policromatica, un sistema per disperdere la radiazione in bande monocromatiche (monocromatore), una cella contenente il campione da analizzare, un rivelatore di segnale e un lettore. Nella FT-IR, il rivelatore valuta contemporaneamente tutte le frequenze della radiazione emessa per mezzo di un interferometro di Michelson, inserito al posto del monocromatore, che consente di misurare l'assorbimento in funzione del tempo. La trasformata di Fourier, dunque, ha la funzione di raccogliere il segnale del detector espresso in funzione del tempo e definirlo in funzione del numero d'onda cosicché si abbia uno spettro IR tradizionale.

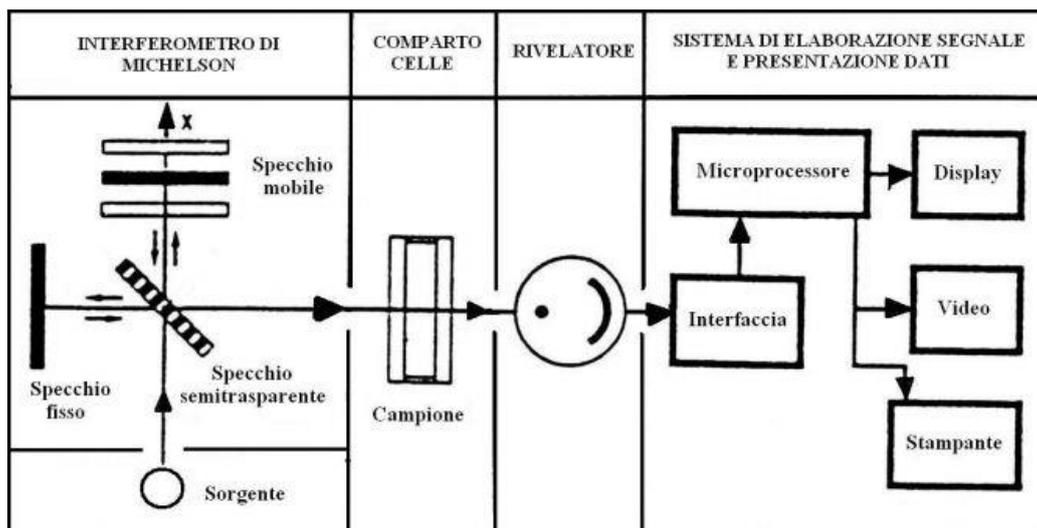


Figura 3.6 Schema rappresentativo di uno spettrofotometro per analisi FT-IR.

Per la misurazione degli spettri IR dei catalizzatori, si è utilizzato uno spettrometro BRUKER EQUINOX-55. Il catalizzatore in polvere è stato compattato per formare una pastiglia da inserire all'interno di una cella di quarzo dotata di finestre in KBr (non assorbono radiazione IR). Prima della misura è stato generato un vuoto a temperatura ambiente (pressione residua inferiore a 10^{-3} mbar).

3.2.4 Spettroscopia UV-visibile (UV-VIS)

Questa tecnica di caratterizzazione fa uso di radiazioni del campo dell'ultravioletto ($\lambda=200-400$ nm) e del visibile ($\lambda=400-800$ nm). Se la superficie di un materiale viene colpita da radiazioni di questo tipo, l'energia trasmessa farà sì che gli elettroni di una molecola si muovano tra i diversi orbitali, passando da livelli energetici più bassi a quelli più alti.

Nello spettrofotometro, in questo caso, la sorgente è rappresentata da due lampade, una al tungsteno, per lo spettro nella regione del visibile, e una a idrogeno, per lo spettro nella regione dell'ultravioletto.

Lo spettro Uv-vis riporta l'assorbanza in funzione della lunghezza d'onda e l'andamento di ogni spettro è caratteristico di una determinata sostanza. Per essere più precisi, vengono anche riportate le lunghezze d'onda relative ai punti di massimo assorbimento.

L'assorbanza (A) viene calcolata come il logaritmo dell'inverso della trasmittanza (T) che viene misurata dallo spettrometro essendo il rapporto tra l'intensità del flusso luminoso all'uscita della cella (I) e quella all'ingresso (I_0).

L'intensità del flusso in uscita dalla cella contenente il campione, ovviamente, sarà minore di quella in ingresso, poiché il materiale avrà assorbito parte dell'energia della radiazione incidente, che deve essere monocromatica.

3.3 Test catalitici

Per mezzo dei test catalitici si valuta l'attività, la selettività e la stabilità dei campioni di catalizzatori preparati.

3.3.1 Setup sperimentale

Il sistema di laboratorio attraverso cui vengono effettuate le prove sui catalizzatori è schematizzato in Figura 3.7.

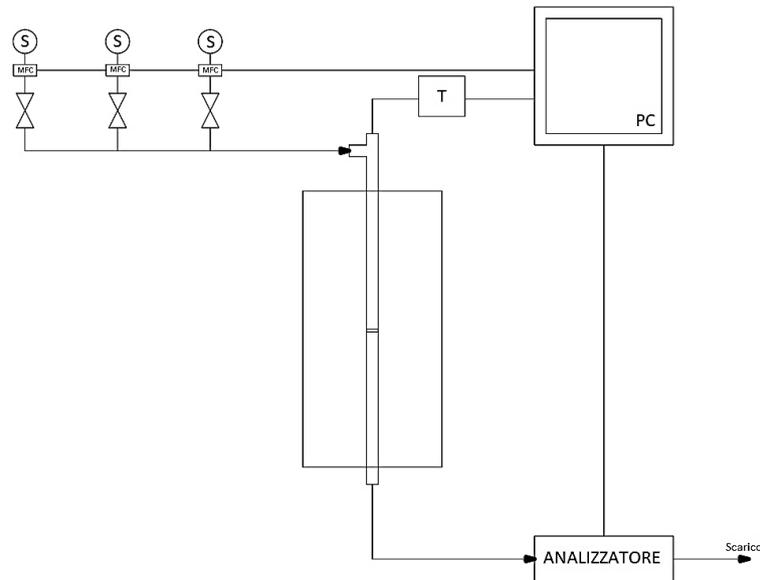


Figura 3.7 Schema setup sperimentale.

I gas, prelevati dalla sorgente (bombole), vengono diretti verso controllori di flusso (mass flow controller, MFC, Figura 3.8) che ne regolano la portata e poi inviati a un reattore a letto fisso, un tubo di quarzo che presenta nella mezzeria un setto poroso dove viene alloggiato il catalizzatore.

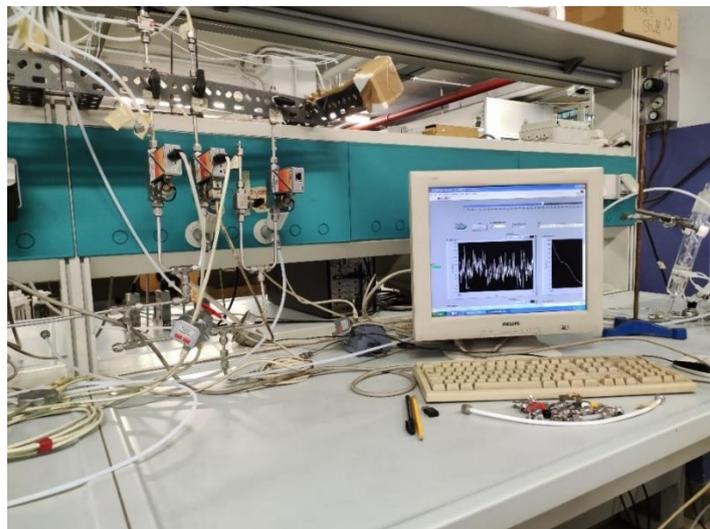


Figura 3.8 Controllori di portata connessi al computer.

La temperatura operativa viene regolata attraverso un forno verticale a temperatura programmabile, in cui viene inserito il reattore, e viene misurata attraverso una termocoppia collegata al computer, come si può vedere in Figura 3.9. La termocoppia (tipo K) è costituita da un filamento metallico che viene inserito nel reattore in modo da misurare la temperatura in prossimità del catalizzatore.



Figura 3.9 Forno verticale a temperatura programmabile (sinistra) e analizzatori di flusso (destra).

I gas in uscita, prima di raggiungere lo scarico, vengono inviati agli analizzatori che ne misurano la concentrazione. Gli analizzatori impiegati sono stati ABB AO2020, in grado di determinare la concentrazione di CO, CO₂, NH₃, NO, NO₂, N₂O ed HORIBA PG-250, in grado di determinare la concentrazione di CO, CO₂, NO_x, SO₂ e O₂.

3.3.2 Prove in temperatura programmata (TP)

Attraverso le prove in temperatura programmata si è andato a studiare se la presenza di materiale carbonioso, soot o coke (nel caso delle zeoliti), potesse rigenerare il catalizzatore avvelenato a temperature inferiori rispetto a quelle necessarie per una rigenerazione solamente termica. Per effettuare queste prove si è seguito un protocollo multi-step combinando le varie fasi in maniera differente.

Nel caso dei catalizzatori per l'*ossidazione del soot*, ovvero Ag/Al₂O₃ e Ag/CeO₂-ZrO₂, i test sono stati realizzati combinando i seguenti step:

- **Step IA:** Avvelenamento con 80 ppm di SO₂, 4% O₂, H₂O, N₂ per 2 h e 30 min a 400°C (Ag/CeO₂-ZrO₂) o per 1 h e 30 min a 400 °C (Ag/Al₂O₃);

- **Step IIA:** Miscelazione del catalizzatore con soot in loose contact;
- **Step IIB:** Miscelazione del catalizzatore con soot in tight contact;
- **Step IIIA:** TPD con 4% O₂, H₂O, N₂ fino a 700 °C con rampa di 10 °C/min.

Nel caso delle zeoliti per la *selective catalytic reaction*, Cu/SSZ-13 e Cu/MOR, i test sono stati realizzati combinando i seguenti step:

- **Step IA:** Avvelenamento con 80 ppm di SO₂, 4% O₂, H₂O, N₂ per 3 h a 200 °C;
- **Step IIA:** Deposizione di coke con 500 ppm di C₃H₆, 4% O₂, H₂O, N₂ per 30 min a 200 °C;
- **Step IIB:** Miscelazione del catalizzatore con soot in tight contact;
- **Step IIIA:** TPD con 4% O₂, H₂O, N₂ con rampa di 10 °C/min.
- **Step IIIB:** TPD con 100 ppm di C₃H₆ 4% O₂, H₂O, N₂ con rampa di 10 °C/min.

Per le prove sono stati utilizzati sempre 200 mg di catalizzatore, con un rapporto W/F di 0,02 g*s/ml. Il soot impiegato per effettuare i test è il Printex-U, che, pur non rappresentando il vero particolato, permette di ottenere risultati conservativi. Esso viene aggiunto ai catalizzatori da testare in rapporto costante $\text{mg}_{\text{catalizzatore}}/\text{mg}_{\text{soot}}$ pari a 10, in modo da riprodurre le condizioni reali di un filtro antiparticolato. Inoltre, come specificato nel protocollo multi-step, il contatto tra catalizzatore e soot può essere stretto (tight contact) o meno stretto (loose contact) e ciò influisce sulla reattività del catalizzatore. Ovviamente, la condizione più rappresentativa per il DPF è quella in cui il contatto tra il particolato e il catalizzatore è limitato, ma per consentire un'analisi sugli aspetti cinetici e una riproducibilità delle prove è necessario che il contatto sia stretto. Quando si mescolano le polveri semplicemente con una spatola per qualche minuto si parla di loose contact, mentre si ottiene un contatto stretto mescolando le polveri in un mulino a sfere per 15 minuti. Più precisamente, le polveri vengono inserite, insieme a delle biglie, in un contenitore cilindrico che poi viene posto in rotazione cosicché si abbia una dispersione più omogenea tra soot e catalizzatore. Al fine di limitare le perdite di carico nel reattore, dopo aver ottenuto la condizione di tight contact, la polvere viene compattata per mezzo di una pressa.

3.3.3 Prove di stabilità

Le prove di stabilità di un catalizzatore vengono realizzate effettuando dei test ciclici, ovvero testando l'attività dello stesso campione più volte. Lo studio sulla stabilità è stato compiuto solamente per il campione Ag/CeO₂-ZrO₂ sottoponendolo a due cicli successivi di avvelenamento (Step IA), miscelazione con soot in tight contact (Step IIB), rigenerazione (Step IIIA), ancora miscelazione con soot in tight contact (Step IIB) e TPO (Step IIIA).

4 Risultati

Normalmente, i catalizzatori che subiscono disattivazione causata dall'avvelenamento da zolfo, o meglio dagli ossidi di zolfo, possono essere riattivati mediante rigenerazione termica aumentando la temperatura del sistema al di sopra di 700 °C. Dai test catalitici effettuati sui campioni si evince come il contatto tra il catalizzatore avvelenato e il materiale carbonioso (soot o coke) riesca a far ridurre la temperatura di rigenerazione di circa 100°C. Ciò deriva dal fatto che le specie dell'ossigeno nell'anione SO_4^{2-} vanno ad ossidare il materiale carbonioso così da conseguire il rilascio di anidride solforosa dal sito attivo. Di seguito sono riportati i risultati nel dettaglio.

4.1 Risultati del catalizzatore $\text{Ag}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

Da molti studi è risultato che i catalizzatori a base di ceria (CeO_2) possiedono un'elevata capacità di ossidare il particolato carbonioso, sia in condizioni di contatto stretto, sia meno stretto; questo è dovuto alla mobilità dell'ossigeno all'interno del solido e alla conseguente formazione di specie dell'ossigeno molto reattive [28][43][44]. Il meccanismo coinvolto è di natura redox. L'attività della ceria è determinata, in primo luogo, dalla capacità di variare il numero di ossidazione del metallo, che passa da Ce^{4+} , per CeO_2 , a Ce^{3+} , per Ce_2O_3 . In condizioni di difetto di ossigeno (rich), la ceria, riducendosi, è in grado di fornire ossigeno, generando delle vacanze (Vo) nella sua struttura che rappresentano dei veri e propri siti attivi per la reazione, mentre in condizioni di eccesso di ossigeno (lean), si ossida, immagazzinando questo elemento nelle vacanze. A bassa temperatura, tuttavia, l'ossigeno può legarsi ad un atomo di cerio $3+$ non adiacente ad una vacanza, generando delle specie molto reattive nei confronti del soot, come $\text{Ce}^{4+}\text{-O}_2^-$. L'attività di questo ossido, inoltre, viene determinata dai punti di contatto con il particolato e può essere ulteriormente migliorata con l'aggiunta di altri metalli. L'argento funge da tramite tra ceria e particolato rendendo più reattive, quindi più disponibili per l'ossidazione, le specie dell'ossigeno [27][28][29].

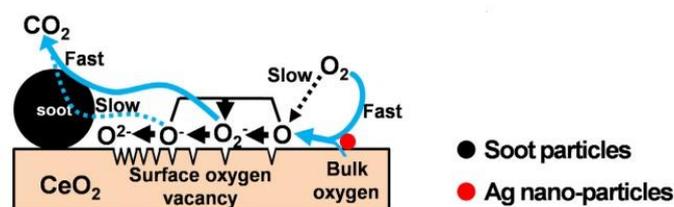


Figura 4.1 Schema rappresentativo dell'ossidazione del soot da parte di Ag/CeO_2 [29].

Nonostante la sua significativa reattività, ad elevate temperature si può avere la sinterizzazione o addirittura il collasso della struttura dell'ossido di cerio ed è proprio per tale

motivo che viene inserito lo zirconio nella struttura del supporto. L'ossido misto CeO_2-ZrO_2 è più stabile termicamente e ha una migliore capacità di stoccaggio dell'ossigeno[27][45][46].

Per quanto riguarda la disattivazione dovuta allo zolfo, la capacità di ossidazione del soot da parte della ceria è notevolmente ridotta in presenza di ossidi di zolfo che si legano all'argento metallico del catalizzatore formando Ag_2SO_4 , come mostrato da M. Kikugawa, et al. [39].

4.1.1 Risultati delle prove in temperatura programmata

I risultati delle prove catalitiche in temperatura programmata realizzate sul catalizzatore Ag/CeO_2-ZrO_2 mostrano come il contatto, sia stretto che no, tra il soot e il catalizzatore disattivato permetta di ridurre la temperatura di rigenerazione. Dalla Tabella 4.1, si può osservare come il rilascio di anidride solforosa avvenga a circa 500 °C con l'ausilio del materiale carbonioso.

Tabella 4.1 Temperature di rilascio SO_2 da Ag/CeO_2-ZrO_2 a seguito delle prove TP fino a 700 °C (rampa 10°C/min) con 4% O_2 , H_2O , N_2 dopo avvelenamento con 80 ppm di SO_2 , 4% O_2 , H_2O , N_2 per 2 h e 30 min a 400° C.

Desorbimento di 10 ppm SO_2	T (°C)
TPD termico (Step IA+IIIA)	636
TPD con soot in loose (Step IA+IIA+IIIA)	537
TPD con soot in tight (Step IA+IIB+IIIA)	522

Il legame tra l'ossidazione del soot e la riduzione dei solfati, invece, lo si può esaminare dalle due figure seguenti che riportano la concentrazione in ppm di SO_2 (Figura 4.2) e della somma di CO e CO_2 (Figura 4.3) in funzione della temperatura. I profili dell'anidride solforosa e degli ossidi di carbonio sono quasi coincidenti; infatti, nel caso di contatto stretto tra il catalizzatore avvelenato e il soot (curva viola) si ha un picco a 545 °C per l' SO_2 e a 542 °C per i CO_x , mentre nel caso di contatto meno stretto (curva marrone) i picchi sono a 563 °C e 559 °C, rispettivamente.

Inoltre, il range di temperatura in cui avviene l'ossidazione del soot, nella condizione più rappresentativa del DPF (loose contact), non varia se si utilizza il catalizzatore fresco o che ha subito avvelenamento, come si può osservare dalle curve arancione e marrone del grafico in Figura 4.3.

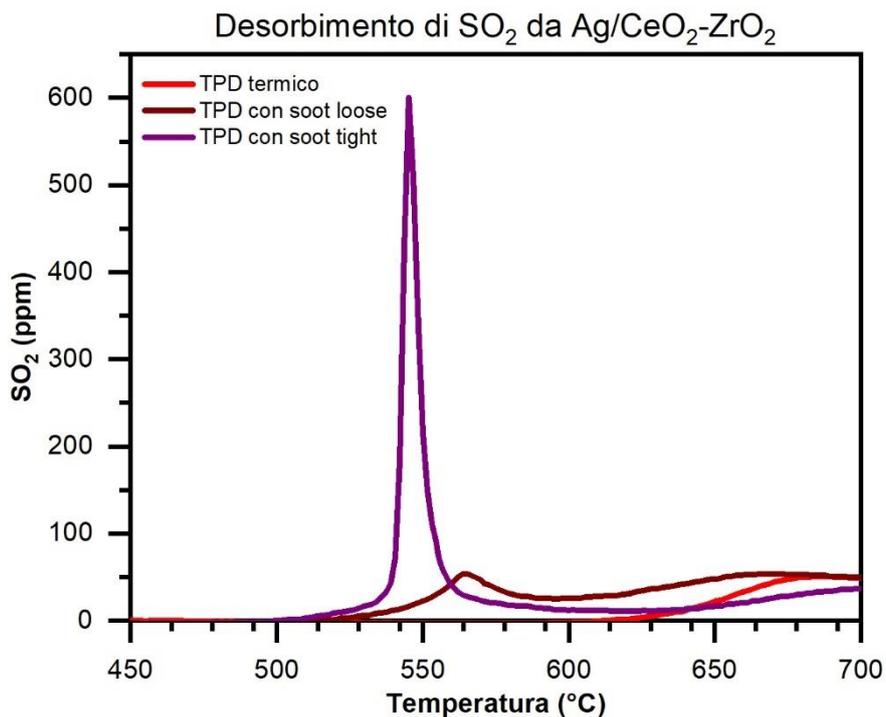


Figura 4.2 Profili del desorbimento dell'anidride solforosa da Ag/CeO₂-ZrO₂, disattivato con 80 ppm di SO₂, 4% O₂, H₂O, N₂ per 2h e 30min a 400° C, a seguito delle prove TP fino a 700 °C (rampa 10°C/min) con 4%O₂, H₂O, N₂.

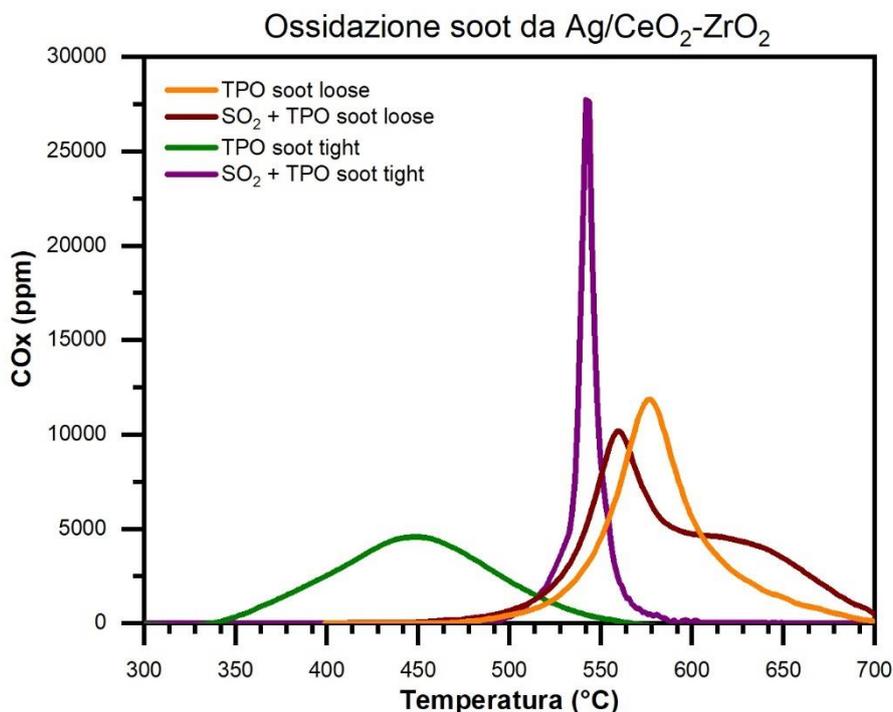


Figura 4.3 Profili dell'ossidazione del soot a contatto con Ag/CeO₂-ZrO₂, fresco o disattivato con 80 ppm di SO₂, 4% O₂, H₂O, N₂ per 2h e 30min a 400° C, a seguito delle prove TP fino a 700°C (rampa 10°C/min) con 4% O₂, H₂O, N₂.

Per un'ulteriore analisi di tipo quantitativo, è stata calcolata la quantità di anidride solforosa adsorbita dal campione che è risultata essere pari a 13,8 mgSO₂/gcatalizzatore. Le quantità di anidride solforosa desorbita nell'intervallo 300-700 °C, invece, sono riportate in Tabella 4.2 e rappresentano i valori delle aree sottese ai profili di SO₂ di Figura 4.2. Il contatto tra il catalizzatore e il soot permette di desorbire a temperature inferiori a quelle della rigenerazione termica circa la metà dell'anidride solforosa adsorbita.

Tabella 4.2 Quantità di anidride solforosa desorbita da Ag/CeO₂-ZrO₂ a seguito delle prove TP fino a 700 °C (rampa 10°C/min) con 4% O₂, H₂O, N₂ dopo avvelenamento con 80 ppm di SO₂, 4% O₂, H₂O, N₂ per 2 h e 30 min a 400° C.

Quantità di SO₂ desorbita (mg SO₂ / g catalizzatore)	
TPD termico (Step IA+IIIA)	2,1
TPD con soot in loose (Step IA+IIA+IIIA)	6,4
TPD con soot in tight (Step IA+IIB+IIIA)	7,1

4.1.2 Risultati XRD

Il grafico sottostante (Figura 4.4) mostra la struttura cristallina dei diversi campioni testati.

Per quanto riguarda l'ossido misto ceria-zirconia, la presenza dei soli picchi relativi all'ossido di ceria suggeriscono che l'ossido di zirconio è stato disperso all'interno della struttura cristallina.

Rispetto al profilo del solo supporto, nel caso del catalizzatore Ag/CeO₂-ZrO₂, sono stati individuati tre picchi aggiuntivi mediante XRD per valori di 2θ pari a 38,22°, 44,38°, e 64,58°, segnalati nel grafico con l'asterisco (*), e che sono dovuti proprio alla presenza dell'argento metallico nella struttura con indici di Miller 111, 200, 220 rispettivamente.

Dal profilo del catalizzatore sottoposto a disattivazione, Ag/CeO₂-ZrO₂ (P), si evince come gli ossidi di zolfo vadano a legarsi ai i siti attivi proprio per la riduzione/scomparsa dei picchi relativi alla presenza dell'argento metallico. A seguito della rigenerazione in presenza di soot, Ag/CeO₂-ZrO₂ (R), i siti attivi vengono liberati parzialmente ed è, infatti, possibile osservare nuovamente la presenza dei picchi.

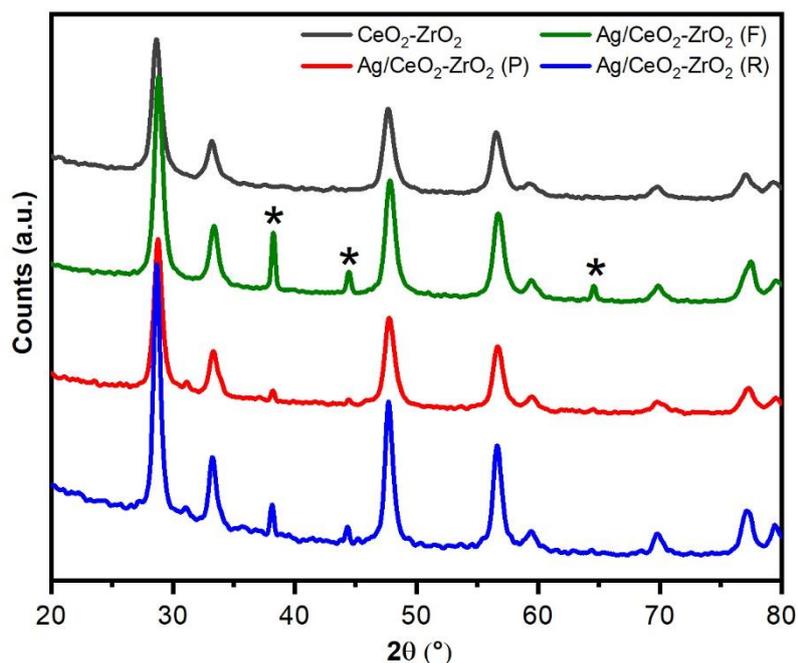


Figura 4.4 Profili XRD dei diversi campioni. Per semplicità con la lettera F si indica il catalizzatore fresco, con la P il catalizzatore disattivato e con la R il catalizzatore rigenerato con il soot, mentre con il simbolo * si indicano i picchi relativi all'argento.

4.1.3 Risultati XPS

I risultati della spettroscopia fotoelettronica a raggi X mostrano come l'unica specie a formarsi a seguito dell'avvelenamento del catalizzatore è quella del solfato di argento. Nello spettro di S2p (Figura 4.5) è stato rilevato il segnale per un valore di energia di legame di 169 eV, corrispondente allo ione S^{6+} .

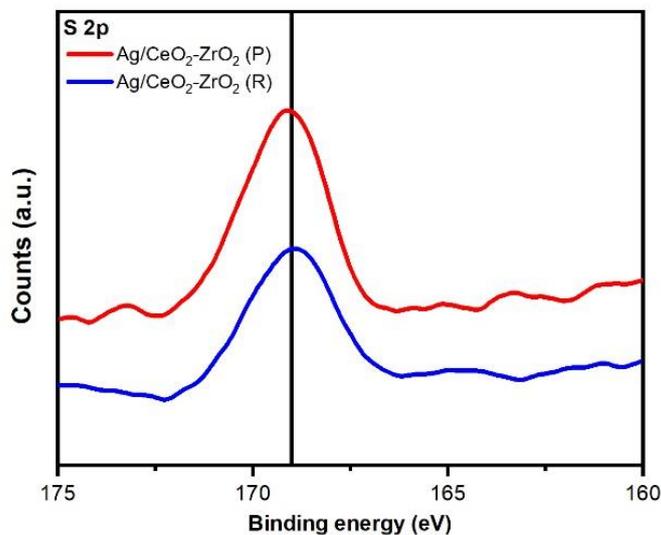


Figura 4.5 Spettro XPS di S 2p dei campioni testati.

Lo spettro dell'argento (Ag 3d), Figura 4.6, conferma i risultati ottenuti dall'analisi XRD, ovvero che il metallo si trova nello stato di Ag^0 . Tuttavia, si ha uno scostamento del profilo verso valori di energia di legame maggiori a seguito dell'esposizione del catalizzatore all'anidride solforosa e ciò è legato al fatto che nella formazione dei solfati si ha un passaggio da Ag^0 ad Ag^+ .

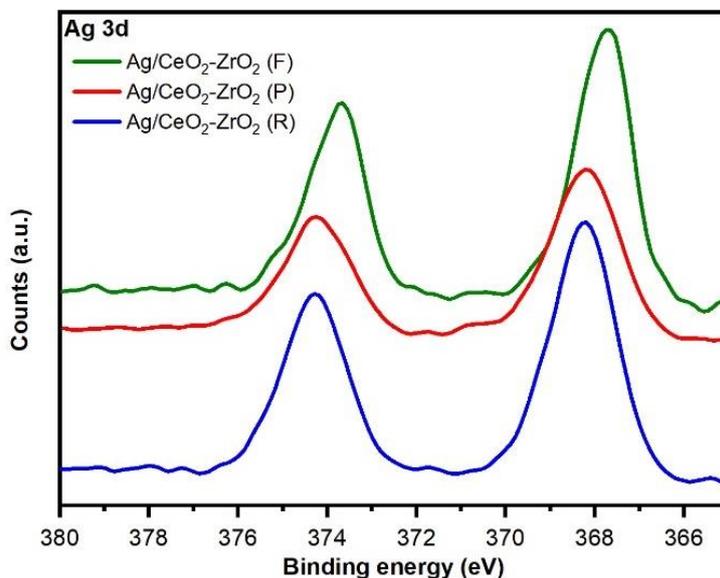


Figura 4.6 Spettro XPS Ag 3d dei campioni testati.

Lo stesso vale per lo scostamento che si può osservare negli spettri dell'ossigeno (O 1s), Figura 4.7, i cui profili si modificano anche in base all'evoluzione dello stato delle specie di ossigeno che si formano durante i test realizzati. Gli spettri relativi al campione disattivato e a quello rigenerato non mostrano più solo il picco a circa 529 eV, ma viene rilevato il segnale anche per un valore di energia di legame di 532 eV, relativo alla formazione dei solfati e, quindi, al legame $\text{Ag}_2^{1+}\text{-SO}_4^{2-}$.

Dall'analisi XPS, si vede che il rapporto tra lo zolfo e l'argento, successivamente allo step di disattivazione, è di 1,35. La rigenerazione effettuata a più basse temperature, ponendo a contatto il catalizzatore con il soot, riduce questo rapporto a 0,6.

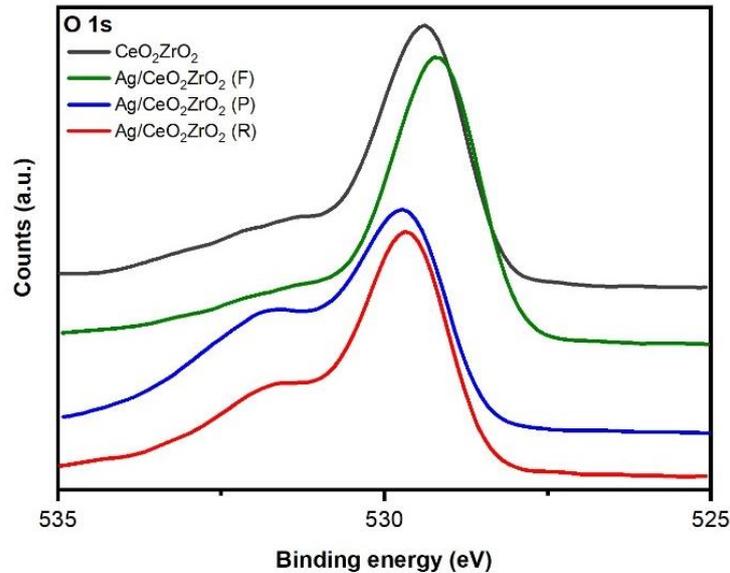


Figura 4.7 Spettro XPS di O 1s dei campioni testati.

4.1.4 Risultati prove di stabilità

Il campione di catalizzatore fresco è stato sottoposto a due cicli di disattivazione, rigenerazione con soot a stretto contatto e ossidazione del soot sempre a stretto contatto. L'effettuare prove cicliche ha l'obiettivo di valutare l'efficacia dei risultati ottenuti con i singoli test. Un catalizzatore, soprattutto in ambito automobilistico, deve essere in grado di compiere il proprio lavoro per lungo tempo e, quindi, deve essere stabile. Il fatto di testare il campione per soli due cicli permette di comprendere, in questo caso, se l'efficienza di rigenerazione da parte del soot viene mantenuta.

In Figura 4.8 è riportato l'andamento dell'anidride solforosa. Per entrambi i cicli, durante l'ossidazione del soot, successiva alla rigenerazione, praticamente non si osserva la presenza del diossido di zolfo. Inoltre, le temperature dei picchi dell'SO₂ e dei CO_x relative allo step di rigenerazione, circa 550 °C, sono coincidenti anche in questo caso. Dall'andamento degli ossidi di carbonio in Figura 4.9 si evince che l'attività del catalizzatore disattivato viene ripristinata a seguito di ogni rigenerazione con il soot.

I risultati di queste prove, dunque, confermano quelli presentati precedentemente. Dopo ogni step il campione viene recuperato dal reattore per essere mescolato con il materiale carbonioso e durante il processo di mixing in tight contact si ha la perdita di una parte delle polveri nel passaggio dal mulino a sfere alla pressa, con conseguente diminuzione del peso sia del catalizzatore che del soot. Questo spiega le variazioni che si hanno sull'altezza dei picchi tra uno step e un altro.

Ciò che non varia è sicuramente il range di temperatura di ogni step nei due cicli successivi e per tale motivo si può affermare che il catalizzatore Ag/CeO₂-ZrO₂ è complessivamente stabile.

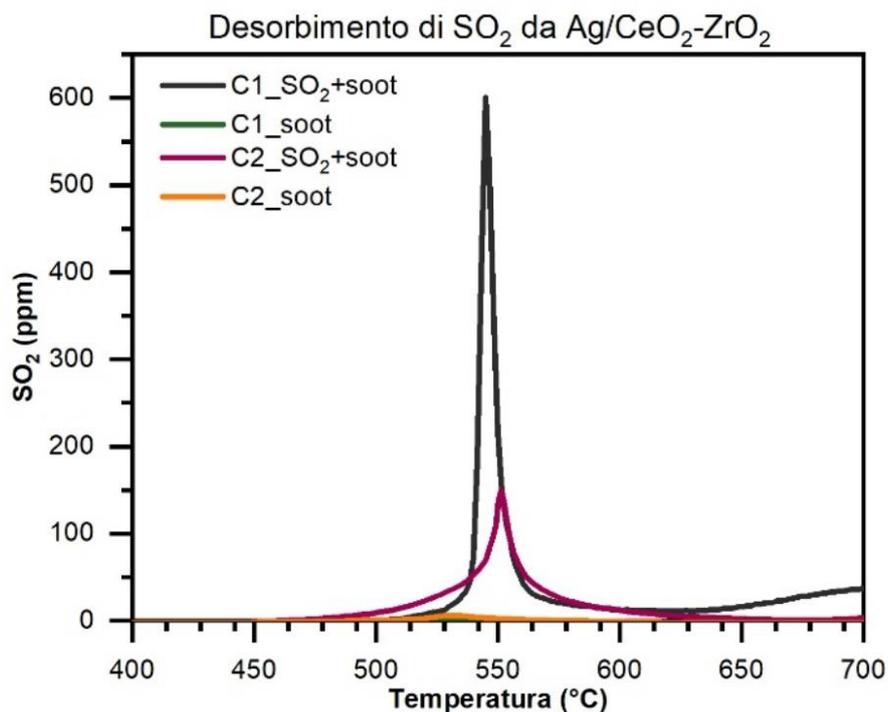


Figura 4.8 Profili del desorbimento dell'anidride solforosa da Ag/CeO₂-ZrO₂ a seguito delle prove cicliche: disattivazione con 80 ppm di SO₂, 4% O₂, H₂O, N₂ a 400° C e rigenerazione con soot in tight fino a 700 °C (rampa 10°C/min) con 4%O₂, H₂O, N₂.

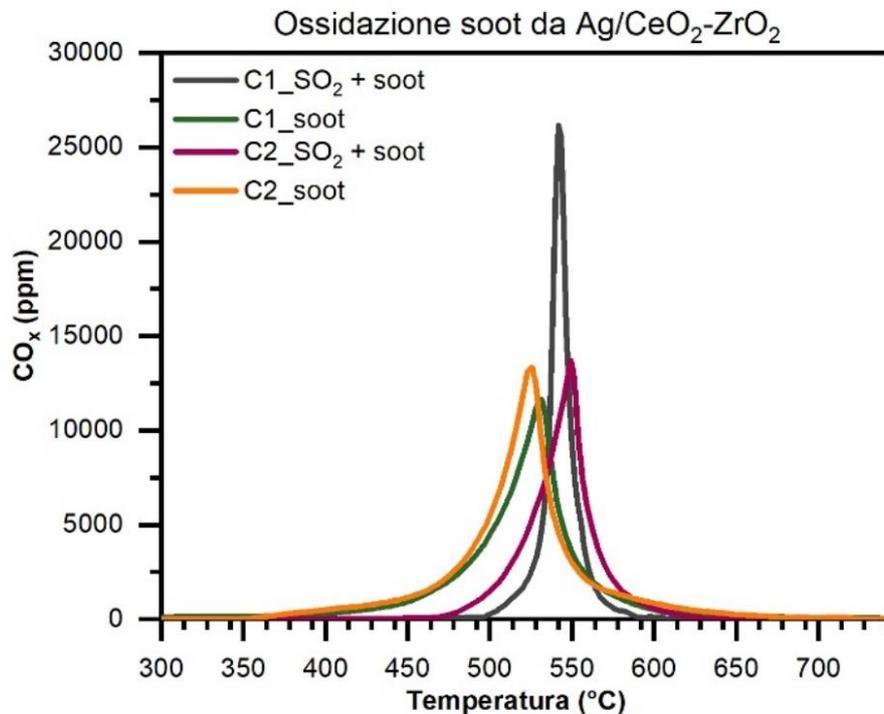


Figura 4.9 Profili dell'ossidazione del soot da Ag/CeO₂-ZrO₂ a seguito delle prove cicliche: disattivazione con 80 ppm di SO₂, 4% O₂, H₂O, N₂ a 400° C, rigenerazione con soot in tight fino a 700 °C (rampa 10°C/min) con 4%O₂, H₂O, N₂ e ossidazione soot in tight fino a 700 °C (rampa 10°C/min) con 4%O₂, H₂O, N₂.

4.2 Risultati catalizzatore Ag/Al₂O₃

L'ossido di alluminio, o allumina, è stato uno dei supporti maggiormente utilizzati già nei primi sistemi di abbattimento. Il merito è dovuto alla sua elevata area superficiale e alla sua stabilità termica che lo distinguono dal resto degli ossidi metallici. Come già accennato, l'allumina si presenta in diverse forme cristalline al variare della temperatura; la forma più diffusa è la γ -allumina che presenta una maggiore area superficiale, ma a temperature maggiori di 1000 °C la struttura si modifica raggiungendo la sua configurazione più stabile, quella dell' α -allumina. L'argento ha la funzione di agevolare la migrazione delle specie dell'ossigeno aumentandone la reattività e, perciò, migliorare l'attività del catalizzatore, come nel caso della ceria.

Come si può leggere dallo studio effettuato da E. Aneggi et al. [47], l'area superficiale dei campioni di Ag/CeO₂ e Ag/ZrO₂ è compresa tra 30 e 50 m²/g, valori molto minori rispetto a quelli dei campioni di argento su allumina, compresi tra 150 e 180 m²/g.

Il catalizzatore Ag/Al₂O₃, per di più, si è dimostrato non solo una valida alternativa più economica rispetto al Pt/Al₂O₃ e al Pd/Al₂O₃, ma anche attivo per l'abbattimento degli NO_x nella SCR e per l'ossidazione del soot sia in presenza che in assenza di ossidi di azoto [22][48][49].

In ogni caso, comunque, la presenza degli ossidi di zolfo nel flusso gassoso comporta una perdita di attività sempre dovuta al legame che si genera tra i siti attivi, Ag, e gli ossidi.

Le prove realizzate da M. Kikugawa et al.[39] e P.W. Park e C.L. Boyer [50] sono servite a valutare proprio l'attività del catalizzatore fresco e avvelenato nei confronti dell'ossidazione del soot e della riduzione degli ossidi di azoto. I risultati rivelano come il meccanismo che coinvolge il sito attivo dell'argento sia di natura redox (Figura 4.8): l'argento dallo stato metallico (Ag⁰) acquista una carica legandosi all'anione SO₄²⁻ e la perde in presenza di una sostanza riducente, come il soot.

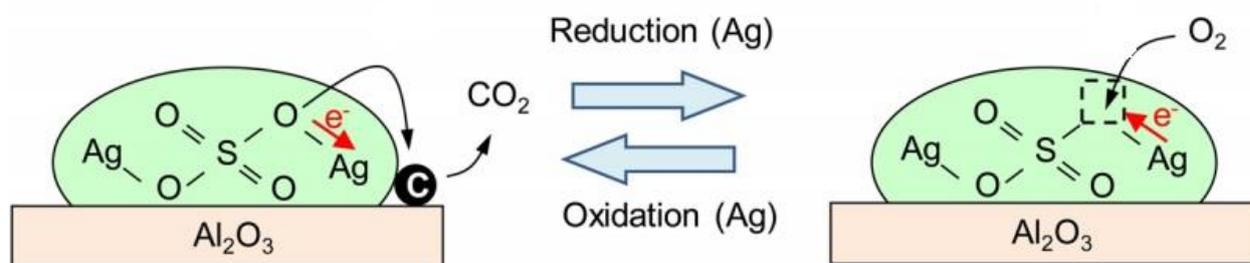


Figura 4.10 Meccanismo di ossidazione del soot per Ag₂SO₄/Al₂O₃ secondo M. Kikugawa et al [39].

4.2.1 Risultati prove in temperatura programmata

Per il campione di $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, come si può leggere in Tabella 4.3 e vedere in Figura 4.11, il desorbimento dell'anidride solforosa inizia a circa $700\text{ }^\circ\text{C}$ a seguito di rigenerazione solamente termica. Al contrario, se il catalizzatore avvelenato viene posto in contatto con il soot il rilascio inizia a circa $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabella 4.3 Temperature di rilascio SO_2 da $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a seguito delle prove TP fino a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (rampa $10^\circ\text{C}/\text{min}$) con $4\% \text{ O}_2$, H_2O , N_2 dopo avvelenamento con 80 ppm di SO_2 , $4\% \text{ O}_2$, H_2O , N_2 per 1 h e 30 min a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Desorbimento di 10 ppm SO_2	T ($^\circ\text{C}$)
TPD termico (Step IA+IIIA)	>700
TPD con soot in loose (Step IA+IIA+IIIA)	546
TPD con soot in tight (Step IA+IIB+IIIA)	532

Osservando il grafico in Figura 4.11, si evince che attraverso il contatto stretto, il desorbimento dell'anidride solforosa termina a $600\text{ }^\circ\text{C}$, mentre in condizioni di contatto meno stretto comunque c'è bisogno di raggiungere più alte temperature.

La corrispondenza tra la decomposizione dei solfati e l'ossidazione del soot anche in questo caso è verificata.

In condizioni di tight contact si hanno i picchi dell' SO_2 e dei CO_x sempre ad una temperatura di circa $550\text{ }^\circ\text{C}$ considerando il campione disattivato, mentre il profilo del campione puro raggiunge il picco ad una temperatura leggermente inferiore. In condizioni di loose contact le curve sono più ampie e anche qui il profilo del campione puro è traslato a temperature inferiori rispetto a quelle del campione disattivato.

La decomposizione dei solfati e l'ossidazione del materiale carbonioso, pertanto, iniziano a circa $500\text{ }^\circ\text{C}$ per concludersi a temperature maggiori di $700\text{ }^\circ\text{C}$.

L'attività del supporto, come conferma il grafico di Figura 4.12, è migliorata attraverso l'arricchimento con l'argento, anche considerando il catalizzatore disattivato.

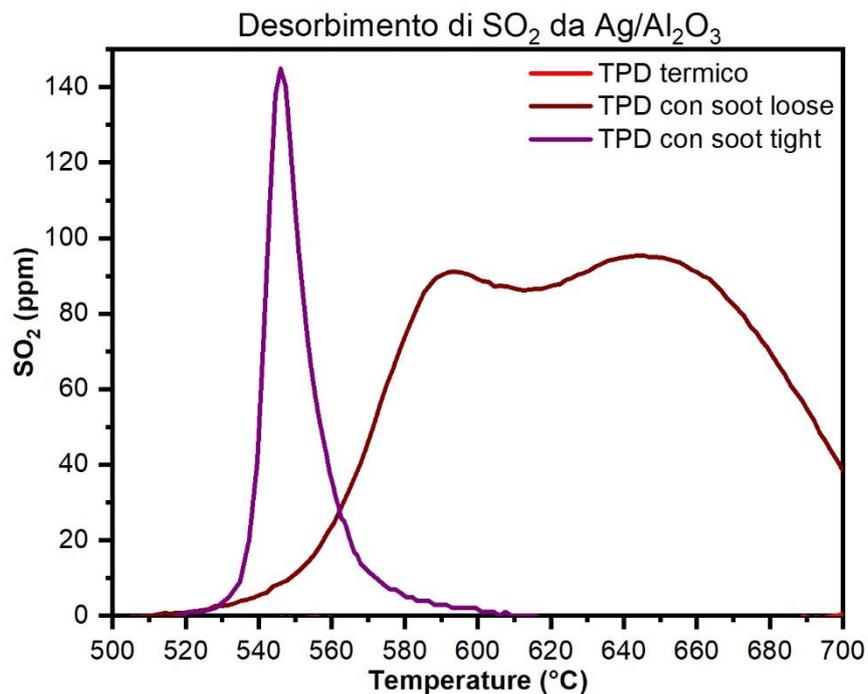


Figura 4.11 Profili del desorbimento dell'anidride solforosa da Ag/Al₂O₃, disattivato con 80 ppm di SO₂, 4% O₂, H₂O, N₂ per 1h e 30min a 400° C, a seguito delle prove TP fino a 700 °C (rampa 10°C/min) con 4%O₂, H₂O, N₂.

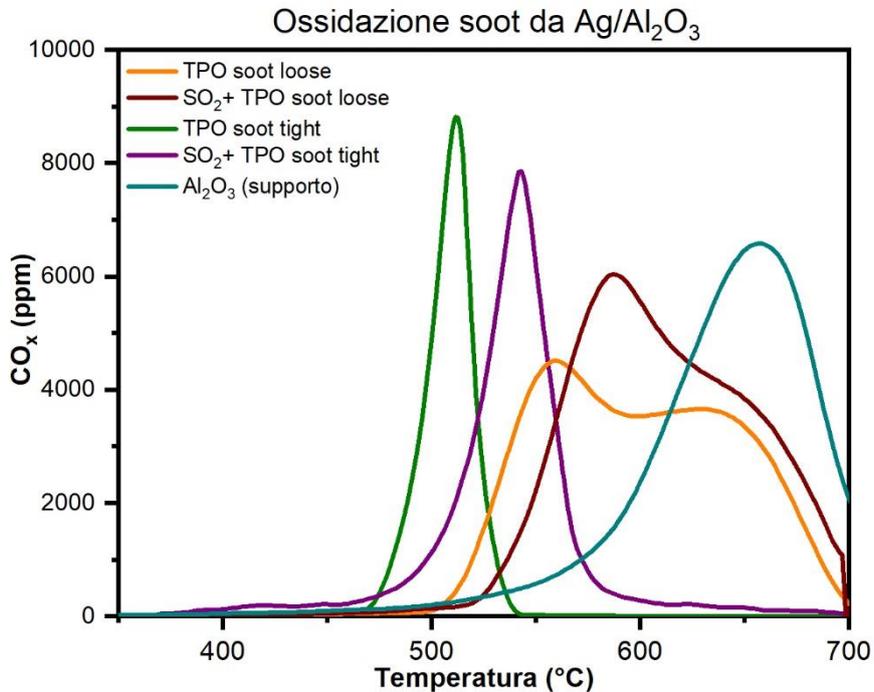


Figura 4.12 Profili dell'ossidazione del soot a contatto con Ag/Al₂O₃, fresco o disattivato con 80 ppm di SO₂, 4% O₂, H₂O, N₂ per 1h e 30min a 400° C, a seguito delle prove TP fino a 700°C (rampa 10°C/min) con 4% O₂, H₂O, N₂.

Per questo campione di argento su allumina, la quantità di anidride solforosa adsorbita è di circa 8 mg SO₂/ g catalizzatore. Dalla Tabella 4.4 si evince, come anche si può comprendere dalla Figura 4.11, che dalla rigenerazione con il soot non a stretto contatto, nell'intervallo 500-700 °C, viene desorbita tutta l'SO₂.

Tabella 4.4 Quantità di anidride solforosa desorbita da Ag/Al₂O₃ a seguito delle prove TP fino a 700 °C (rampa 10°C/min) con 4% O₂, H₂O, N₂ dopo avvelenamento con 80 ppm di SO₂, 4% O₂, H₂O, N₂ per 1 h e 30 min a 400° C.

Quantità di SO₂ desorbita (mg SO₂ / g catalizzatore)	
TPD termico (Step IA+IIIA)	0,13
TPD con soot in loose (Step IA+IIA+IIIA)	8
TPD con soot in tight (Step IA+IIB+IIIA)	3

4.2.2 Risultati XRD

Lo spettro XRD per il campione Ag/Al₂O₃ presenta tre picchi per valori di 2θ pari a 37°, 45,82° e 66,5°. Il primo picco, indicato con un pallino nero in Figura 4.13, corrisponde all'argento metallico, mentre i restanti due, come evidenzia lo spettro più in alto, fanno riferimento all'ossido di alluminio.

A differenza del catalizzatore precedente, Ag/CeO₂-ZrO₂ (P), dove a seguito dell'avvelenamento, nello spettro, si osserva solamente una diminuzione dell'intensità dei picchi relativi all'argento metallico, per il catalizzatore Ag/Al₂O₃ (P), la disattivazione la si fissa con la comparsa di tre nuovi picchi a 28°, 31° e 33,8°, indicati con l'asterisco.

Tali risultati denotano che una parte dell'Ag metallico viene convertita in Ag₂SO₄ successivamente all'avvelenamento da zolfo.

La rigenerazione con l'intermedio del soot, in questo caso, è rappresentata dalla riduzione dei picchi relativi al legame tra le specie dell'argento e gli ossidi di zolfo.

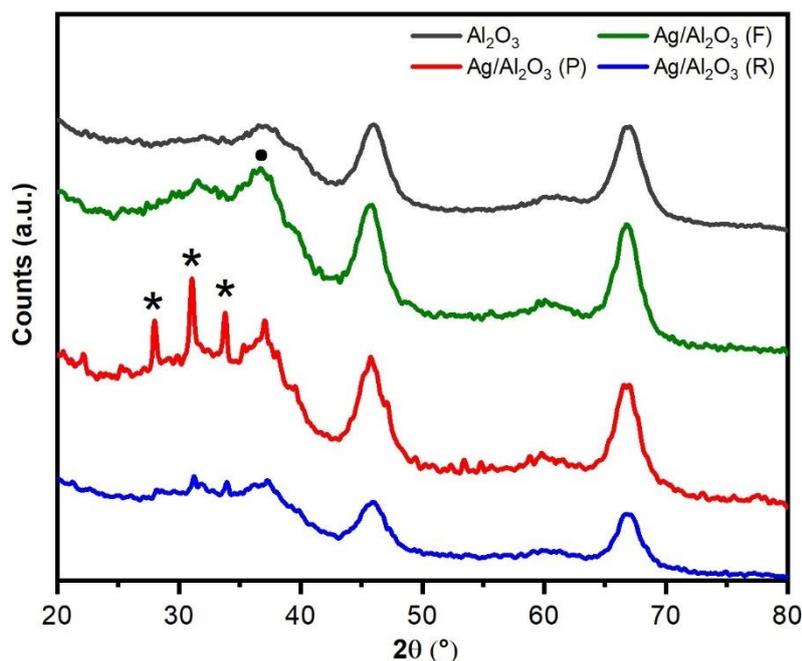


Figura 4.13 Profili XRD dei diversi campioni. Per semplicità con la lettera F si indica il catalizzatore fresco, con la P il catalizzatore disattivato e con la R il catalizzatore rigenerato con il soot, mentre con il simbolo * si indicano i picchi relativi all'Ag₂SO₄ e con • il picco relativo all'argento metallico.

4.2.3 Risultati XPS

Come è risultato per il campione precedente, dalla spettroscopia fotoelettronica a raggi X risulta che l'unica specie a formarsi a seguito dell'avvelenamento del catalizzatore è quella del solfato di argento. Nello spettro di S2p (Figura 4.14) si osserva un picco per un valore di energia di legame vicino al valore di 169 eV, corrispondente allo ione SO₄²⁻.

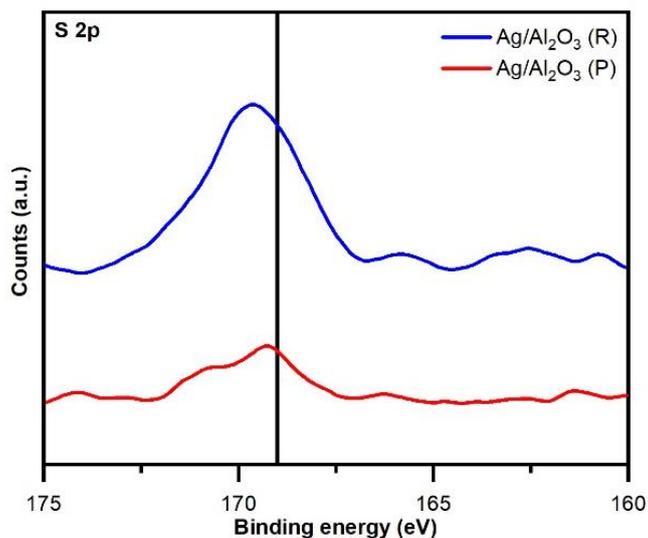


Figura 4.14 Spettro XPS di S 2p dei campioni testati.

Lo spettro dell'argento (Ag 3d) conferma i risultati ottenuti dall'analisi XRD, ovvero che il metallo si trova nello stato di Ag^0 . Si ha ancora uno scostamento del profilo verso valori di energia di legame maggiori a seguito dell'esposizione del catalizzatore all'anidride solforosa e, come già spiegato, ciò è legato al fatto che nella formazione dei solfati si ha un passaggio da Ag^0 ad Ag^+ . Lo stesso vale per lo scostamento che si può osservare negli spettri dell'ossigeno (O 1s).

Dall'analisi XPS, inoltre, si è scoperto come il materiale di supporto, ovvero l'allumina, contenesse già un certo quantitativo di zolfo. Nel campione di catalizzatore puro, infatti, si osserva un rapporto atomico tra lo zolfo e l'argento di 0,33. Successivamente allo step di disattivazione, questo rapporto cresce a 1,15. La rigenerazione effettuata a più basse temperature, ponendo a contatto stretto il catalizzatore con il soot, fa variare il rapporto a 1,3, mentre in contatto meno stretto S/Ag è pari a 0,36.

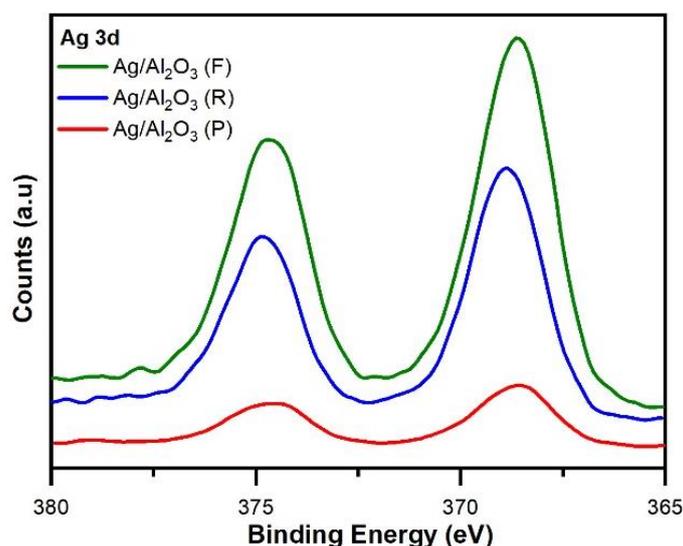


Figura 4.15 Spettro XPS di Ag 3d dei campioni testati.

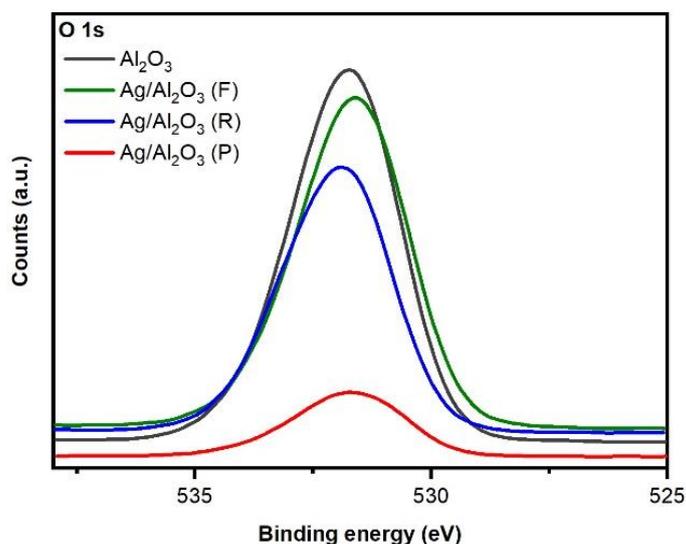


Figura 4.16 Spettro XPS di O 1s dei campioni testati.

4.3 Risultati catalizzatori Cu/SSZ-13 e Cu/MOR

In ambito automotive e, in particolare, nella sezione di selective catalytic reduction, il catalizzatore vanadia su titania (V_2O_5/TiO_2) ha lasciato il posto alle zeoliti scambiate con rame (Cu) o ferro (Fe), le quali hanno mostrato di possedere un'elevata attività nei confronti della riduzione degli ossidi di azoto in un ampio intervallo di temperatura e in presenza di ammoniaca e, soprattutto, una maggiore stabilità termica [22][23].

Lo studio approfondito sugli allumino-silicati ha portato alla scelta di adoperare zeoliti di tipo chabasitico (CHA), come SSZ-13 e SAPO-34, rispetto ad altre tipologie, come quella largamente utilizzata della ZSM-5, per la presenza di pori di dimensioni inferiori: circa 0,38 nm di diametro in confronto a 0,56 nm.

Ovviamente, il passaggio di molecole attraverso la zeolite dipende proprio dalla dimensione delle cavità; molecole con diametro cinetico inferiore a quello dei pori riescono ad attraversare i canali della struttura cristallina. Una zeolite di tipo CHA consente il passaggio proprio alle molecole interessate dalla SCR, vale a dire l'ossigeno (diametro di 0,35 nm), monossido di azoto (0,32 nm), biossido di azoto (diametro di 0,34 nm) e ammoniaca (diametro di 0,26 nm). Ciò che non riesce a passare è rappresentato dagli idrocarburi presenti nei gas di scarico, sostanze che ostruiscono le aperture dove avviene la riduzione degli ossidi di azoto [51]. La presenza di piccoli pori, inoltre, rende più resistente la struttura alle temperature raggiunte nella rigenerazione del filtro antiparticolato, evitandone il collasso, e fa sì che si abbia una bassa selettività nei confronti del protossido di azoto che non riesce a formarsi nelle cavità di queste dimensioni.

Le zeoliti presentano un'elevata area superficiale (300-700 m^2/g), motivo per cui vengono dispersi nella struttura dei metalli, come rame o ferro, in grado di potenziarne l'attività; i siti acidi della zeolite garantiscono l'attivazione dell'ammoniaca per la reazione, mentre i siti attivi, rame o ferro, agiscono sugli ossidi di azoto mediante meccanismo redox. L'aggiunta di rame nella struttura permette di ottenere un catalizzatore in grado di lavorare ottimamente a basse temperature, tra 150-300 °C, favorendo l'abbattimento degli NO_x anche quando il motore funziona al minimo (cold start). Al contrario, la dispersione del ferro migliora la reattività a temperature maggiori, 250-500°C.

Oltre agli idrocarburi, però, i gas di scarico contengono anche gli ossidi di zolfo, che possono reagire con altri elementi presenti nell'intorno del catalizzatore disattivandolo; il tipo di specie che si forma dipende molto dalla natura del materiale catalitico, dalla composizione del flusso gassoso e dalle condizioni operative [37][52].

Kumar et al.[32] hanno analizzato nel dettaglio il ruolo dei metalli di transizione nei confronti dell'attività catalitica e dell'avvelenamento da zolfo, dimostrando che la natura relativamente basica del rame disperso nella zeolite, oltre a facilitare la riduzione degli ossidi di azoto alle basse temperature, implica una maggiore tendenza a originare specie stabili con gli ossidi di zolfo.

Come descritto nella sezione degli inquinanti, il primo composto che può formarsi se il biossido di azoto entra in contatto con idrogeno e ossigeno è quello dell'acido solforico. In aggiunta, l'anidride solforosa, in presenza di ammoniaca e ossigeno e a basse temperature, può trasformarsi in solfato di ammonio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, composto che va ad ostruire i pori della zeolite. L'avvelenamento da zolfo include anche la formazione di solfati per reazione tra l'anidride solforosa e i siti attivi, rame e ferro, o l'alluminio costituente la struttura della zeolite. I solfati di rame, CuSO_4 , e di alluminio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, si formano a basse temperature, ma sono stabili anche ad alte e la loro decomposizione la si può ottenere per temperature circa pari a quelle di rigenerazione del DPF [53].

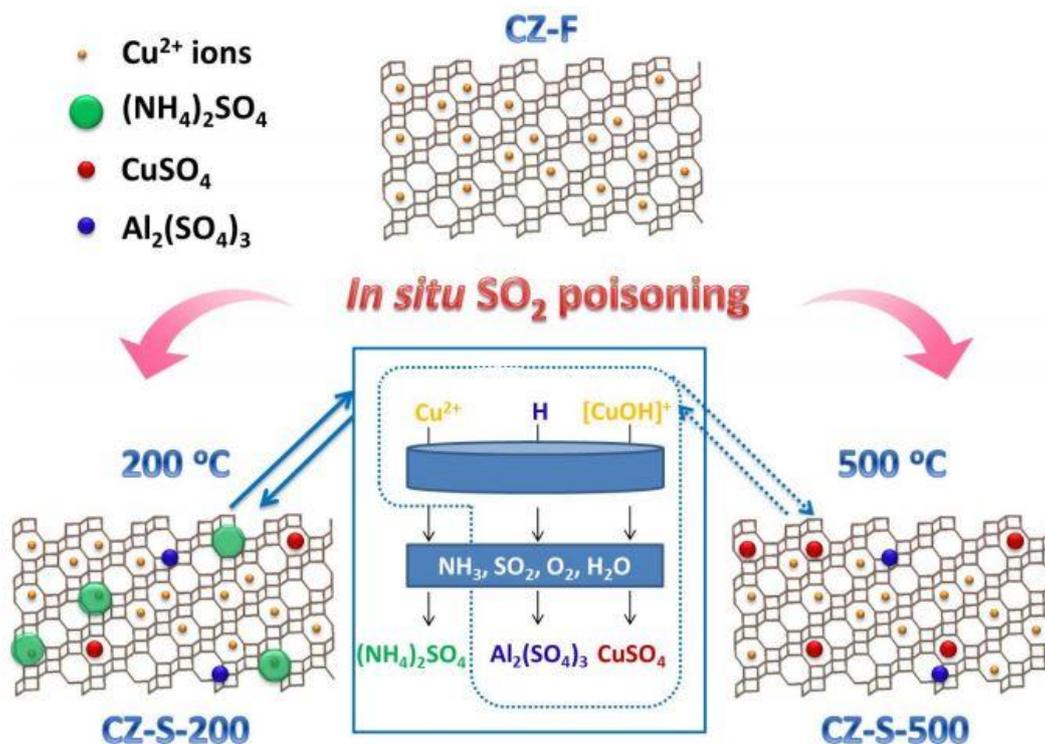


Figura 4.17 Rappresentazione dei composti che possono formarsi a seguito di avvelenamento da zolfo su Cu/SSZ-13 [53].

Anche il trattamento termico delle Cu-zeoliti a elevate temperature danneggia la loro struttura riducendo l'attività catalitica. Proprio per questo motivo, sempre A. Kumar et al. [38] hanno trovato un sistema per rigenerare il catalizzatore disattivato a temperature inferiori ai 700 °C. Il metodo presentato nell'articolo consiste nell'utilizzare basse concentrazioni di sostanze riducenti, sia collegate alle reazioni SCR, come $\text{NO} + \text{NH}_3$ e NH_3 , che derivanti dalla post-iniezione di carburante nel filtro antiparticolato, come gli idrocarburi C_3H_6 e $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$, in condizioni ossidative, rappresentative dell'atmosfera che si ha negli scarichi delle auto a gasolio. In questo modo si riesce a creare un ambiente riducente a livello della superficie del catalizzatore e, nel caso del propilene, all'interno dei pori, poiché tale idrocarburo a catena corta è capace di penetrare nelle cavità avendo un diametro cinetico (0,45 nm) di poco superiore al diametro dei pori. La conseguenza è la relativa riduzione della temperatura per la liberazione dei siti attivi e, perciò, il recupero delle performance del catalizzatore.

4.3.1 Risultati prove in temperatura programmata

Lo step di disattivazione mediante anidride solforosa è stato realizzato a 200 °C, siccome l'avvelenamento è più accentuato a basse temperature, come anche dimostrato da Y. Tang, et al. [54]. Inoltre, nella corrente gassosa non è stata inclusa l'ammoniaca per ottenere un'analisi più approfondita sul recupero dei siti attivi del rame.

In accordo con quanto scritto in precedenza, dalle prove effettuate su un paio di zeoliti scambiate con ferro, è risultato che i siti attivi del ferro sono meno soggetti a disattivazione da zolfo, tantoché non è stato rivelato alcun adsorbimento di SO₂.

Per le Cu-zeoliti si è scelto di studiare la rigenerazione a livello superficiale per mezzo del soot e a livello delle porosità attraverso il propilene e la deposizione di coke.

Per il campione di Cu/SSZ-13, come si può leggere in Tabella 4.5 e vedere in Figura 4.18, la decomposizione dei solfati per via termica inizia a temperature superiori a 500 °C e non si conclude se non per temperature di circa 800 °C. Al contrario, la presenza di materiale carbonioso permette di ridurre queste temperature.

Tabella 4.5 Temperature di rilascio SO₂ da Cu/SSZ-13 a seguito delle prove TP fino a 800 °C (rampa 10°C/min) con 4% O₂, H₂O, N₂ dopo avvelenamento con 80 ppm di SO₂, 4% O₂, H₂O, N₂ per 2h e 30min a 200° C.

Desorbimento di 10 ppm SO₂	T (°C)
TPD termico (Step IA+IIIA)	582
TPD con soot (Step IA+IIB+IIIA)	449
TPD con coke (Step IA+IIA+IIIA)	322
TPD con C ₃ H ₆ (Step IA+IIIB)	405

Le migliori prestazioni le si ottengono facendo reagire il coke con i solfati, con conseguente rilascio di anidride solforosa già a 300 °C. Il primo picco della curva marrone di Figura 4.18 corrisponde alla rigenerazione per mezzo del coke, mentre il secondo picco è legato al desorbimento termico; infatti, il profilo segue quello della curva rossa. Le stesse conclusioni le si raggiungono per la rigenerazione attraverso il propilene, il cui profilo di rilascio dell'SO₂ esibisce anch'esso due picchi.

Il soot, posto a stretto contatto con il catalizzatore disattivato, permette di liberare un maggior numero di siti attivi rispetto agli altri due casi, come si evince dall'andamento della concentrazione di SO₂ rilasciata.

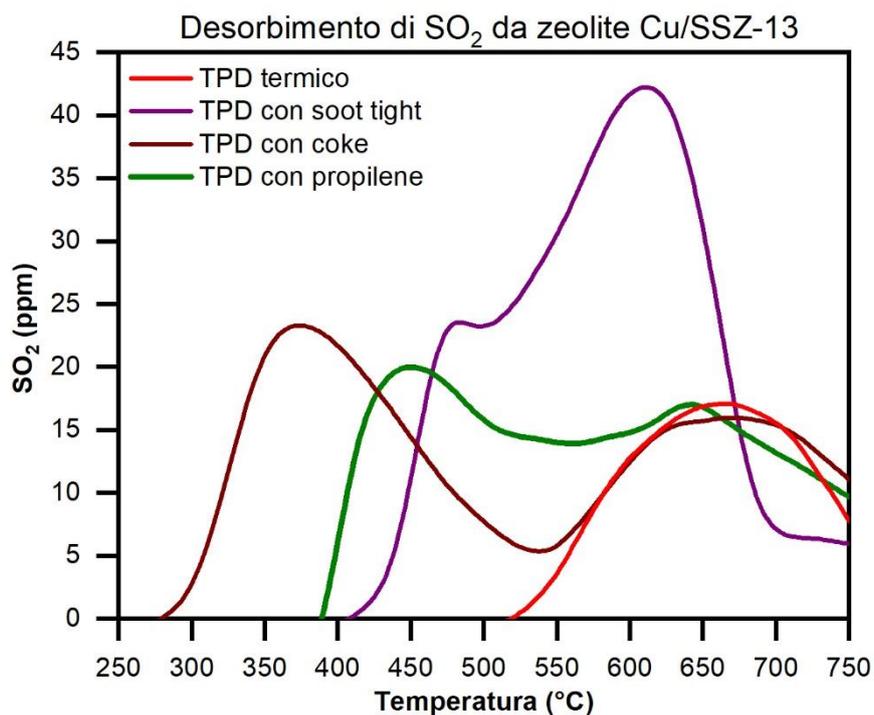


Figura 4.18 Profili del desorbimento dell'anidride solforosa da Cu/SSZ-13, disattivata con 80 ppm di SO₂, 4% O₂, H₂O, N₂ per 2h e 30min a 200° C, a seguito delle prove TP fino a 800 °C (rampa 10°C/min) con 4%O₂, H₂O, N₂.

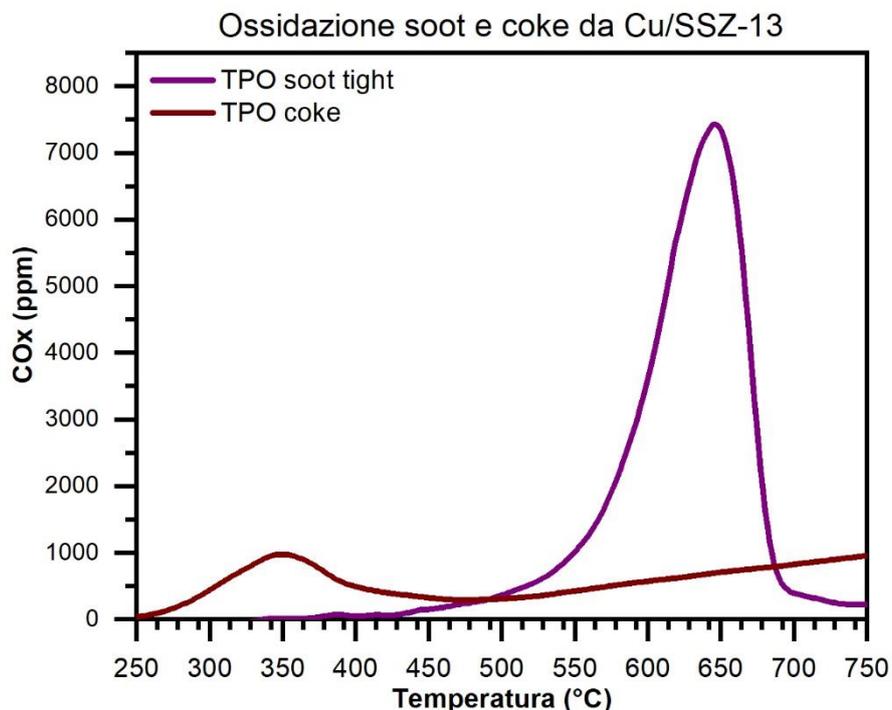


Figura 4.19 Profili dell'ossidazione del soot e del coke a contatto con Cu/SSZ-13, disattivato con 80 ppm di SO₂, 4% O₂, H₂O, N₂ per 2h e 30min a 200° C, a seguito delle prove TP fino a 800°C (rampa 10°C/min) con 4% O₂, H₂O, N₂.

La corrispondenza tra la decomposizione dei solfati e l'ossidazione del soot e del coke anche in questo caso è verificata. Nel caso di rigenerazione con coke, il picco dell' SO_2 e dei CO_x è coincidente e cade ad una temperatura di 350°C . La concentrazione di questi due elementi poi tende ad aumentare di nuovo con l'aumento della temperatura, lasciando spazio a reazioni favorite dalla temperatura. Nel caso di rigenerazione con soot, la decomposizione dei solfati e l'ossidazione del soot avvengono in un range di temperatura tra $400\text{-}700^\circ\text{C}$. Le reazioni coinvolte sono legate strettamente all'interazione tra il materiale carbonioso e il catalizzatore.

Nel grafico in Figura 4.19 si può notare un dislivello tra la concentrazione dei CO_x derivanti dall'ossidazione del soot e quella del coke. Questo è dovuto alla differenza tra le quantità di materiale carbonioso posto a contatto con la zeolite; la quantità di coke è del 2,5 %p/p rispetto al 10%p/p del soot.

Dall'analisi quantitativa è risultato che sono stati adsorbiti $16,9 \text{ mg SO}_2 / \text{g catalizzatore}$, mentre le quantità dell'anidride solforosa desorbita tra 250°C e 700°C a seguito delle diverse tipologie di rigenerazione sono state riportate in Tabella 4.6. Nel caso della zeolite viene desorbita meno anidride solforosa rispetto a quella adsorbita, ma anche in questo caso il soot ha un ruolo decisivo.

Tabella 4.6 Quantità di SO_2 desorbita da Cu/SSZ-13 a seguito delle prove TP fino a 800°C (rampa $10^\circ\text{C}/\text{min}$) con 4% O_2 , H_2O , N_2 dopo avvelenamento con 80 ppm di SO_2 , 4% O_2 , H_2O , N_2 per 2h e 30min a 200°C .

Quantità di SO_2 desorbita ($\text{mg SO}_2 / \text{g catalizzatore}$)	
TPD termico (Step IA+IIIA)	2,10
TPD con soot (Step IA+IIB+IIIA)	6,7
TPD con coke (Step IA+IIB+IIIA)	4,3
TPD con C_3H_6 (Step IA+IIIB)	3,8

Le prove realizzate sulla mordenite, zeolite con pori di diametro maggiore rispetto a quelli della SSZ-13, hanno confermato i risultati precedenti nel caso di rigenerazione con soot e propilene, come si osserva in Figura 4.20. Il coke depositato all'interno delle cavità non permette, contrariamente, di liberare i siti attivi e ciò potrebbe dipendere dai punti di contatto.

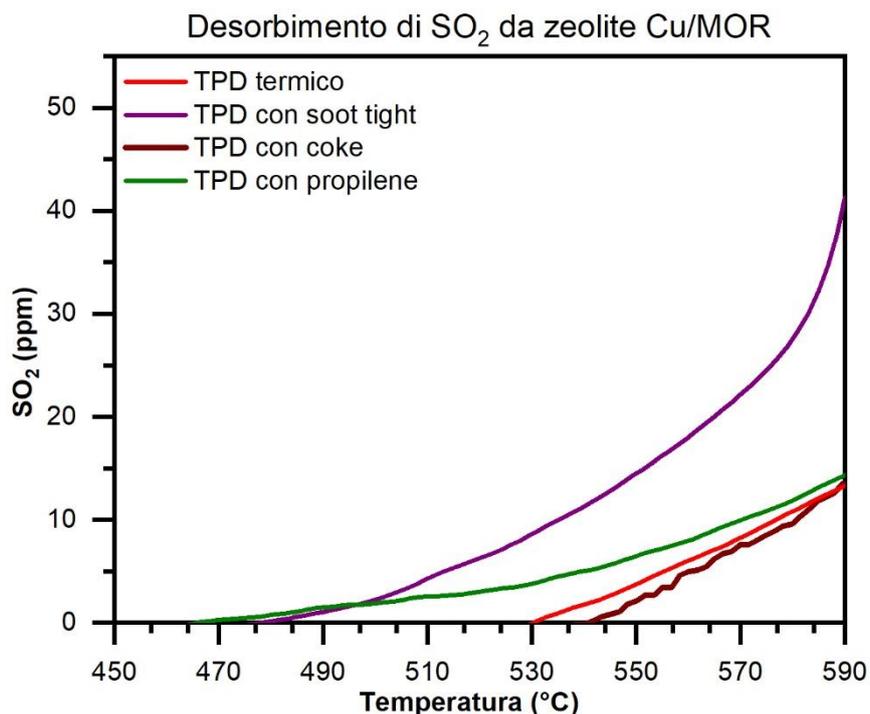


Figura 4.20 Profili del desorbimento dell'anidride solforosa da Cu/MOR, disattivata con 80 ppm di SO₂, 4% O₂, H₂O, N₂ per 2h e 30min a 200° C, a seguito delle prove TP fino a 600 °C (rampa 10°C/min) con 4%O₂, H₂O, N₂.

4.3.2 Risultati FT-IR

Lo scambio ionico che viene realizzato per disperdere l'elemento rame all'interno della struttura della zeolite ha come conseguenza la perturbazione delle vibrazioni costitutive dei legami T-O-T, ovvero Si-O-Si e Al-O-Al. In uno spettro IR, questo tipo di perturbazione la si può osservare nella regione compresa tra 1350 e 700 cm⁻¹.

Le vibrazioni di stretching di una molecola, ovvero lungo l'asse della stessa, possono essere simmetriche o asimmetriche. Nel caso della zeolite, la vibrazione del legame T-O-T, se asimmetrica, la si squadra nello spettro in un range di 1350-920 cm⁻¹; al contrario, se la vibrazione è simmetrica il segnale lo si ha nell'intervallo di 850-620 cm⁻¹.

Se nel caso dei precedenti catalizzatori erano sufficienti le analisi XRD e XPS per l'identificazione del tipo di legame che si instaura tra il sito attivo e l'ossido di zolfo, per le zeoliti è bene effettuare uno studio più dettagliato facendo ricorso alla FT-IR. Per mezzo di questo tipo di analisi è possibile comprendere ulteriormente la variazione dello stato del rame nella struttura a seguito dell'avvelenamento da zolfo.

I risultati delle analisi FT-IR in diversi studi hanno evidenziato come il rame può disporsi all'interno della struttura della zeolite SSZ-13 in due modi differenti, dando origine ai legami Z-Cu-Z e Z-Cu-OH, dove Z rappresenta un elemento costituente la zeolite. La presenza di

queste specie è legata strettamente al quantitativo di rame disperso e alle condizioni operative [31][55]. Il legame $Z_2\text{-Cu}$ viene a formarsi negli anelli a 6 membri della zeolite, contrariamente agli ioni $Z\text{-Cu-OH}$ che sono circoscritti negli anelli a 8 membri.

La vibrazione T-O-T derivante dall'intervento di questi due tipologie di legame è asimmetrica e nello spettro, al numero d'onda 950 cm^{-1} corrisponde il segnale relativo al legame $Z\text{-Cu-OH}$, mentre il valore di 900 cm^{-1} rappresenta la presenza della specie $Z_2\text{-Cu}$. Considerando il catione Cu^+ , esso induce una vibrazione meno significativa sull'intorno rispetto al catione Cu^{2+} , poiché l'interazione elettrostatica è meno forte.

Con l'ausilio di questa tecnologia di analisi, si è studiato proprio l'effetto della presenza degli ossidi di zolfo nella struttura. Dalla ricerca di J. Luo et al. [56], è risultato che il sito più attaccato da queste specie avvelenanti è quello dello ione $Z\text{-Cu-OH}$ che legandosi all'anidride solforosa inibisce l'assorbimento di ammoniaca diminuendo il valore di assorbanza e, pertanto, il picco relativo al numero d'onda di 950 cm^{-1} . La banda relativa a 900 cm^{-1} si modifica, ma non in maniera così accentuata come quella precedente, ragion per cui si deduce che il sito $Z_2\text{Cu}$ è meno reattivo nei confronti del biossido di zolfo.

In laboratorio, sono stati ricavati gli spettri FT-IR relativi ai campioni di Cu/SSZ-13 prima puro, poi disattivato con zolfo e, infine, rigenerato a contatto con il soot. Inoltre, l'analisi dei campioni è avvenuta a diverse temperature: 25°C , 150°C , 300°C , 400°C e 500°C .

Le differenze più significative le si hanno tra gli spettri a temperatura ambiente e quelli a 500°C . Il primo spettro, Figura 4.21, fornisce un'analisi su quali legami sono presenti a temperatura ambiente, lasciando il campione di zeolite immodificato. Si possono notare sostanziali dissomiglianze tra lo stato della zeolite pura e quello dei campioni soggetti ad avvelenamento e rigenerazione.

I punti di interesse, come definito nelle righe precedenti, sono quelli corrispondenti a numeri d'onda di 900 e 950 cm^{-1} , che forniscono informazioni sullo stato delle specie del rame nella struttura zeolitica.

Come si può osservare dal grafico di Figura 4.21, non si hanno suggerimenti certi sul comportamento del rame nel legame $Z\text{-Cu-OH}$. Ciò che si può notare è il picco relativo alla specie $Z_2\text{-Cu}$, la cui intensità diminuisce a seguito del legame tra il sito attivo e l'anidride solforosa. La rigenerazione ripristina quasi lo stato iniziale, confermando che l'utilizzo del soot fornisce un valido aiuto per la liberazione dei siti attivi occupati.

Particolari differenze le si hanno nelle bande a 800 cm^{-1} e tra 650 e 700 cm^{-1} .

La rigenerazione accentua significativamente la perturbazione che si ha nel reticolo per T-O-T nella banda di 800 cm^{-1} . Al contrario, l'avvelenamento amplifica la vibrazione nell'intorno di 670 cm^{-1} .

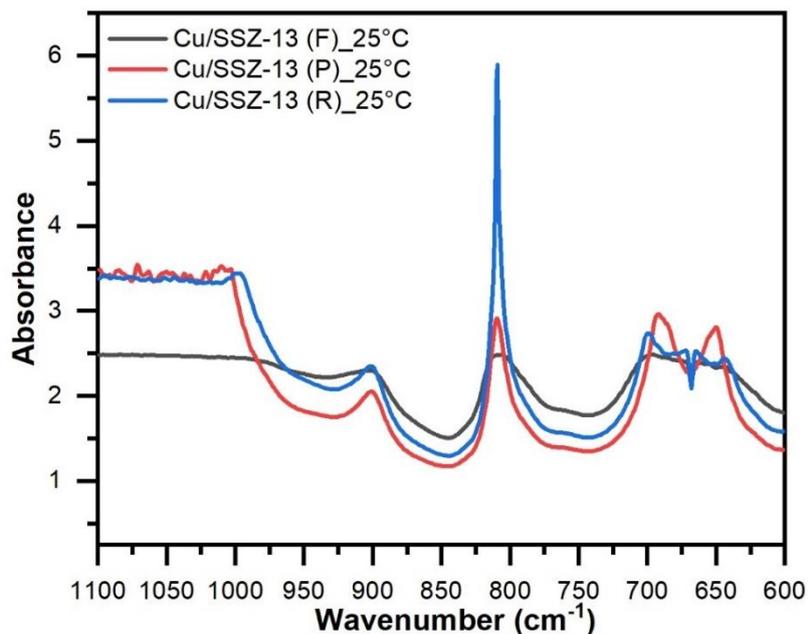


Figura 4.21 Spettro FT-IR a temperatura ambiente per i campioni di Cu/SSZ-13.

L'aumentare della temperatura modifica i legami creati all'interno della struttura con conseguente cambiamento del profilo dello spettro FT-IR. Nonostante la variazione dell'intensità delle bande, si deduce anche dagli spettri in Figura 4.22 che la rigenerazione con soot ripristina i legami modificati dal processo di disattivazione con gli ossidi di zolfo. Ciò che rimane immutato è la variazione dello stato delle specie relative alla banda di Z_2 -Cu. A seguito dell'aumento di temperatura, 500 °C, si modificano i legami interni della struttura reticolare in modo particolare quelli riferiti alle bande al di sotto dei 900 cm^{-1} .

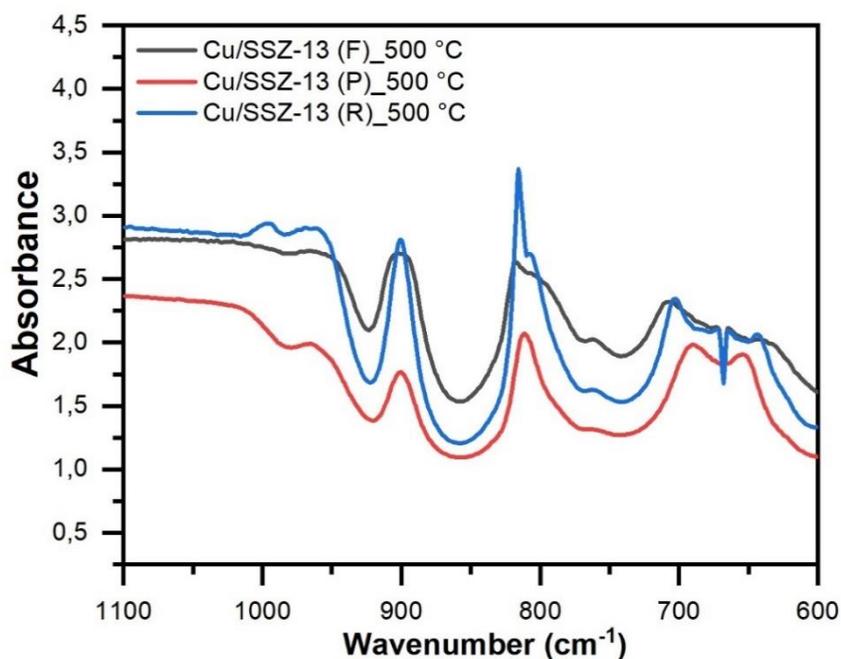


Figura 4.22 Spettro FT-IR a 500 °C per i campioni di Cu/SSZ-13.

4.3.3 Risultati UV-vis

La spettroscopia Uv-visibile fornisce degli spettri di assorbimento per lunghezze d'onda che vanno da 200 nm a 700 nm, ovvero quelle rappresentanti la regione del vicino ultravioletto e del campo visibile.

Questa tecnica di analisi fa riferimento al passaggio degli elettroni di legame da un livello energetico ad un altro, conseguente all'assorbimento della radiazione UV-vis. Gli orbitali allo stato fondamentale sono quelli σ e π che presentano un'energia minore e la transizione elettronica comporta il passaggio degli elettroni verso gli orbitali a più alta energia come n , π^* e σ^* . Dallo studio a temperatura ambiente, normalmente, la transizione elettronica ha come base lo stato fondamentale, ad energia minore.

Le transizioni elettroniche, in base alla tipologia di orbitale, sono principalmente di quattro:

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ per $\lambda \sim 120$ nm (UV)
- $n \rightarrow \sigma^*$ per $\lambda \sim 180$ nm (UV lontano)
- $\pi \rightarrow \pi^*$ per $\lambda \sim 200$ nm (UV vicino)
- $n \rightarrow \pi^*$ per $\lambda = 300-700$ nm (UV-visibile)

La transizione la si può avere anche per trasferimento di carica, ovvero per passaggio di elettroni da un elemento ad un altro della molecola, identificato nella regione del vicino ultravioletto (200-350 nm) o per separazione degli orbitali d o f a seguito della variazione dello stato di un metallo in contatto con leganti, questa transizione la si osserva nella regione del visibile.

Studi di questo genere sulle zeoliti di tipo chabasitico, in particolare sulla SSZ-13, sono stati effettuati da C. Negri et al. [57] per cercare di comprendere la trasformazione dello stato del rame all'interno della struttura zeolitica. La ricerca ha riguardato le due particolari transizioni sopra citate ed è stato confermato come la composizione del reticolo influisca sulle specie di rame che nascono dallo scambio ionico.

I risultati derivanti dall'analisi realizzata sul campione di Cu/SSZ-13 sono rappresentati in uno spettro compreso tra valori di lunghezza d'onda di 200 e 400 nm, corrispondenti al campo del lontano ultravioletto, dove si ha la regione della transizione per trasferimento di carica.

A seguito della disattivazione da biossido di zolfo si ha un cambiamento delineato a circa 230 nm. L'intensità della banda per radiazioni di minore lunghezza d'onda si riduce, mentre al di sopra di questo valore il segnale cresce.

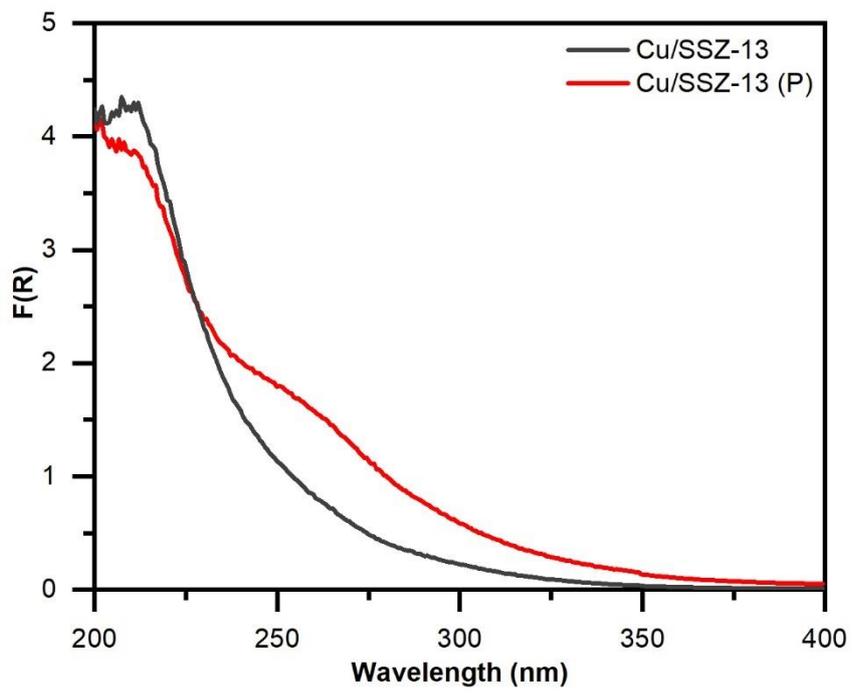


Figura 4.23 Spettro Uv-vis per i campioni di Cu/SSZ-13 puro e avvelenato.

Conclusione

Il continuo peggioramento delle condizioni climatiche impone dei limiti sempre più stringenti sul rilascio di inquinanti in atmosfera che devono essere seguiti da un miglioramento dei sistemi di abbattimento di queste sostanze. Soprattutto in ambito automobilistico è necessario ottimizzare e compattare i sistemi presenti allo scarico del motore in vista di una nuova normativa futura Euro 7.

Come presentato in questo lavoro, attraverso l'utilizzo della catalisi eterogenea sono stati fatti grandi passi in avanti, visto che i catalizzatori impiegati sono capaci di minimizzare le emissioni e di lavorare in condizioni dinamiche come avviene nel motore.

Ciò che è importante migliorare in questo momento è la stabilità dei materiali catalitici che sono soggetti ad elevate temperature e disattivazione da parte di particolari sostanze presenti nei gas di scarico, come lo zolfo.

Gli ossidi di zolfo, reagendo con i siti attivi del catalizzatore, formano con essi dei solfati e, dunque, non permettono al catalizzatore di svolgere la sua normale funzione. Questi solfati sono dei composti stabili a basse temperature, mentre per temperature superiori ai 500 °C iniziano a decomporsi.

Necessariamente, si è visto che per ripristinare la normale attività di diversi catalizzatori soggetti a disattivazione per avvelenamento da zolfo, come quelli impiegati nel filtro antiparticolato e nella sezione di SRC, è indispensabile una rigenerazione ad elevate temperature (superiori a 600 °C), ma questo comporta sia un maggiore consumo di carburante che un invecchiamento precoce della struttura del catalizzatore.

Attraverso questa tesi, si è andati a verificare se il contatto tra il catalizzatore avvelenato e del materiale carbonioso riuscisse a far avvenire la rigenerazione a temperature inferiori. L'idea alla base è che a più basse temperature il materiale carbonioso sia in grado di strappare l'ossigeno ai solfati per ossidarsi ad anidride carbonica, così da liberare il sito attivo che rilascia nel flusso gassoso anidride solforosa.

In laboratorio sono stati sintetizzati quattro tipi diversi di catalizzatori: Ag/Al₂O₃, Ag/CeO₂-ZrO₂, Cu/SSZ-13 e Cu/MOR. L'argento è stato disperso sul supporto per mezzo della tecnica "incipient wetness impregnation", mentre per il rame si è realizzato uno scambio ionico in soluzione acquosa.

I campioni sono stati prima sottoposti a disattivazione con 80 ppm di SO₂ in un flusso gassoso contenente solamente ossigeno, azoto e acqua e poi rigenerati a contatto con soot (nel caso delle zeoliti si è utilizzato anche il coke e il propilene per la rigenerazione). Le prove sono state effettuate in temperatura programmata e i campioni risultanti sono stati caratterizzati per mezzo di diverse tecniche analitiche, come XRD, XPS, FT-IR e UV-vis, per valutare i legami formati, i meccanismi di reazione e le variazioni nella struttura del catalizzatore. Il campione di Ag/CeO₂-ZrO₂ è stato sottoposto anche a due cicli di disattivazione con anidride solforosa,

rigenerazione con soot in contatto stretto e ossidazione del soot sempre in contatto stretto per la valutazione della stabilità.

I risultati hanno confermato quanto ipotizzato, portando alle seguenti conclusioni:

- I siti attivi dei catalizzatori, argento (Ag) e rame (Cu), reagiscono con l'anidride solforosa a formare solfati d'argento (Ag_2SO_4) e solfati di rame (CuSO_4);
- La presenza di materiale carbonioso permette di ridurre la temperatura alla quale avviene la rigenerazione di almeno 100 °C e di liberare un maggior numero di siti attivi a bassa temperatura;
- L'ossidazione del materiale carbonioso è legata alla riduzione dei solfati per trasferimento di ossigeno da una specie all'altra, con conseguente variazione dello stato di ossidazione;
- La prova di stabilità per il catalizzatore Ag/CeO₂-ZrO₂ ha mostrato che il meccanismo di rigenerazione è replicabile per almeno due cicli di disattivazione e rigenerazione.

Alla luce di quanto sopra esposto, allora, è lecito pensare che questo studio possa fungere da apri pista per delle analisi più approfondite su questo meccanismo di rigenerazione che permetterebbe di migliorare l'efficienza di abbattimento senza che il catalizzatore venga stressato ulteriormente.

Una migliore comprensione sul legame tra riduzione dei solfati e ossidazione del soot la si potrebbe ottenere effettuando prove in assenza di ossigeno, oppure si potrebbe studiare il grado di rigenerazione in condizioni più realistiche inviando un flusso gassoso con una composizione rappresentativa dei gas di scarico derivanti da motore. In un secondo momento, in aggiunta, si potrebbe spostare l'attenzione sullo studio di questo meccanismo di rigenerazione applicato al sistema combinato di SCRof.

Indice delle figure

Figura 1.1 Schema rappresentativo della classificazione degli idrocarburi[7].	9
Figura 1.2 Meccanismo pirolitico per la formazione del nucleo carbonioso del particolato [8].	10
Figura 1.3 Componenti principali di un motore [10].	11
Figura 1.4 Schema rappresentativo del meccanismo del motore a due tempi[11].	12
Figura 1.5 Schema rappresentativo del meccanismo del motore a quattro tempi[12].	12
Figura 1.6 Schema rappresentativo del funzionamento di un motore a benzina [13].	13
Figura 1.7 Livelli di emissione in funzione del rapporto aria-combustibile in un motore a benzina[14].	14
Figura 1.8 Schema rappresentativo del funzionamento di un motore a diesel [13].	14
Figura 1.9 Livelli di emissione in funzione del rapporto aria-combustibile in un motore a diesel[14].	15
Figura 2.1 Schema esemplificativo del ciclo di combustione all'interno di un veicolo[15].	17
Figura 2.2 Interno di una marmitta catalitica[17].	18
Figura 2.3 Dettaglio interno di una marmitta catalitica[19].	18
Figura 2.4 Schema di un filtro antiparticolato.	22
Figura 2.5 Schema del sistema di abbattimento degli inquinanti post-combustione [20].	24
Figura 3.1 Campioni dei catalizzatori per ossidazione del soot: (A) Ag/Al ₂ O ₃ e (B) Ag/CeO ₂ -ZrO ₂ .	27
Figura 3.2 Campione del catalizzatore per la Selective Catalytic Reaction: Cu/MOR.	28
Figura 3.3 Schema rappresentativo del meccanismo di analisi XPS[40].	29
Figura 3.4 Fenomeno di diffrazione dei raggi incidenti su piani cristallini[41].	30
Figura 3.5 Schema di un diffrattometro[42].	30
Figura 3.6 Schema rappresentativo di uno spettrofotometro per analisi FT-IR.	32
Figura 3.7 Schema setup sperimentale.	33
Figura 3.8 Controllori di portata connessi al computer.	33
Figura 3.9 Forno verticale a temperatura programmabile (sinistra) e analizzatori di flusso (destra).	34
Figura 4.1 Schema rappresentativo dell'ossidazione del soot da parte di Ag/CeO ₂ [29].	36

Figura 4.2 Profili del desorbimento dell'anidride solforosa da Ag/CeO ₂ -ZrO ₂ , disattivato con 80 ppm di SO ₂ , 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ per 2h e 30min a 400° C, a seguito delle prove TP fino a 700 °C (rampa 10°C/min) con 4%O ₂ , H ₂ O, N ₂	38
Figura 4.3 Profili dell'ossidazione del soot a contatto con Ag/CeO ₂ -ZrO ₂ , fresco o disattivato con 80 ppm di SO ₂ , 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ per 2h e 30min a 400° C, a seguito delle prove TP fino a 700°C (rampa 10°C/min) con 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂	38
Figura 4.4 Profili XRD dei diversi campioni. Per semplicità con la lettera F si indica il catalizzatore fresco, con la P il catalizzatore disattivato e con la R il catalizzatore rigenerato con il soot, mentre con il simbolo * si indicano i picchi relativi all'argento.	40
Figura 4.5 Spettro XPS di S 2p dei campioni testati.....	40
Figura 4.6 Spettro XPS Ag 3d dei campioni testati.	41
Figura 4.7 Spettro XPS di O 1s dei campioni testati.....	42
Figura 4.8 Profili del desorbimento dell'anidride solforosa da Ag/CeO ₂ -ZrO ₂ a seguito delle prove cicliche: disattivazione con 80 ppm di SO ₂ , 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ a 400° C e rigenerazione con soot in tight fino a 700 °C (rampa 10°C/min) con 4%O ₂ , H ₂ O, N ₂	43
Figura 4.9 Profili dell'ossidazione del soot da Ag/CeO ₂ -ZrO ₂ a seguito delle prove cicliche: disattivazione con 80 ppm di SO ₂ , 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ a 400° C, rigenerazione con soot in tight fino a 700 °C (rampa 10°C/min) con 4%O ₂ , H ₂ O, N ₂ e ossidazione soot in tight fino a 700 °C (rampa 10°C/min) con 4%O ₂ , H ₂ O, N ₂	43
Figura 4.10 Meccanismo di ossidazione del soot per Ag ₂ SO ₄ /Al ₂ O ₃ secondo M. Kikugawa et al [39].	44
Figura 4.11 Profili del desorbimento dell'anidride solforosa da Ag/Al ₂ O ₃ , disattivato con 80 ppm di SO ₂ , 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ per 1h e 30min a 400° C, a seguito delle prove TP fino a 700 °C (rampa 10°C/min) con 4%O ₂ , H ₂ O, N ₂	46
Figura 4.12 Profili dell'ossidazione del soot a contatto con Ag/Al ₂ O ₃ , fresco o disattivato con 80 ppm di SO ₂ , 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ per 1h e 30min a 400° C, a seguito delle prove TP fino a 700°C (rampa 10°C/min) con 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂	46
Figura 4.13 Profili XRD dei diversi campioni. Per semplicità con la lettera F si indica il catalizzatore fresco, con la P il catalizzatore disattivato e con la R il catalizzatore rigenerato con il soot, mentre con il simbolo * si indicano i picchi relativi all'Ag ₂ SO ₄ e con • il picco relativo all'argento metallico.	48
Figura 4.14 Spettro XPS di S 2p dei campioni testati.....	48
Figura 4.15 Spettro XPS di Ag 3d dei campioni testati.	49
Figura 4.16 Spettro XPS di O 1s dei campioni testati.....	49

Figura 4.17 Rappresentazione dei composti che possono formarsi a seguito di avvelenamento da zolfo su Cu/SSZ-13 [53].	51
Figura 4.18 Profili del desorbimento dell'anidride solforosa da Cu/SSZ-13, disattivata con 80 ppm di SO ₂ , 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ per 2h e 30min a 200° C, a seguito delle prove TP fino a 800 °C (rampa 10°C/min) con 4%O ₂ , H ₂ O, N ₂ .	53
Figura 4.19 Profili dell'ossidazione del soot e del coke a contatto con Cu/SSZ-13, disattivato con 80 ppm di SO ₂ , 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ per 2h e 30min a 200° C, a seguito delle prove TP fino a 800°C (rampa 10°C/min) con 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ .	53
Figura 4.20 Profili del desorbimento dell'anidride solforosa da Cu/MOR, disattivata con 80 ppm di SO ₂ , 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ per 2h e 30min a 200° C, a seguito delle prove TP fino a 600 °C (rampa 10°C/min) con 4%O ₂ , H ₂ O, N ₂ .	55
Figura 4.21 Spettro FT-IR a temperatura ambiente per i campioni di Cu/SSZ-13.	57
Figura 4.22 Spettro FT-IR a 500 °C per i campioni di Cu/SSZ-13.	57
Figura 4.23 Spettro Uv-vis per i campioni di Cu/SSZ-13 puro e avvelenato.	59

Indice delle tabelle

Tabella 1.1 Distribuzione delle emissioni globali di gas serra nel 2016 in base alla sorgente. [3]	4
Tabella 1.2 Suddivisione degli inquinanti in primari e secondari	5
Tabella 1.3 Norme europee sulle emissioni delle autovetture (g/km).....	16
Tabella 4.1 Temperature di rilascio SO ₂ da Ag/CeO ₂ -ZrO ₂ a seguito delle prove TP fino a 700 °C (rampa 10°C/min) con 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ dopo avvelenamento con 80 ppm di SO ₂ , 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ per 2 h e 30 min a 400° C.	37
Tabella 4.2 Quantità di anidride solforosa desorbita da Ag/CeO ₂ -ZrO ₂ a seguito delle prove TP fino a 700 °C (rampa 10°C/min) con 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ dopo avvelenamento con 80 ppm di SO ₂ , 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ per 2 h e 30 min a 400° C.	39
Tabella 4.3 Temperature di rilascio SO ₂ da Ag/Al ₂ O ₃ a seguito delle prove TP fino a 700 °C (rampa 10°C/min) con 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ dopo avvelenamento con 80 ppm di SO ₂ , 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ per 1h e 30min a 400° C.	45
Tabella 4.4 Quantità di anidride solforosa desorbita da Ag/Al ₂ O ₃ a seguito delle prove TP fino a 700 °C (rampa 10°C/min) con 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ dopo avvelenamento con 80 ppm di SO ₂ , 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ per 1 h e 30 min a 400° C.	47
Tabella 4.5 Temperature di rilascio SO ₂ da Cu/SSZ-13 a seguito delle prove TP fino a 800 °C (rampa 10°C/min) con 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ dopo avvelenamento con 80 ppm di SO ₂ , 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ per 2h e 30min a 200° C.	52
Tabella 4.6 Quantità di SO ₂ desorbita da Cu/SSZ-13 a seguito delle prove TP fino a 800 °C (rampa 10°C/min) con 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ dopo avvelenamento con 80 ppm di SO ₂ , 4% O ₂ , H ₂ O, N ₂ per 2h e 30min a 200° C.	54

Bibliografia

- [1] IPCC, *Technical Summary. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2021.
- [2] “Qual è la composizione dell’aria?” <https://www.chimica-online.it/download/composizione-aria.htm> (accessed Jan. 10, 2022).
- [3] “A Global Breakdown of Greenhouse Gas Emissions by Sector.” <https://www.visualcapitalist.com/cp/a-global-breakdown-of-greenhouse-gas-emissions-by-sector/> (accessed Jan. 09, 2022).
- [4] “Parco circolante.” <https://www.anfia.it/it/automobile-in-cifre/statistiche-internazionali/parco-circolante> (accessed Jan. 10, 2022).
- [5] “L’inquinamento dell’aria: tipologia degli inquinanti.” <http://www.nonsoloaria.com/inqatip.htm> (accessed Jan. 12, 2022).
- [6] “Gli inquinanti | Ministero della Transizione Ecologica.” <https://www.mite.gov.it/pagina/gli-inquinanti> (accessed Jan. 12, 2022).
- [7] “Idrocarburi.” <https://www.chimica-online.it/organica/idrocarburi.htm> (accessed Jan. 15, 2022).
- [8] “Il Particolato | Cosa è? Come nasce? Che problemi genera?” <https://www.tecnosida.it/particolato-e-combustione> (accessed Jan. 16, 2022).
- [9] S. Mohankumar and P. Senthilkumar, “Particulate matter formation and its control methodologies for diesel engine: A comprehensive review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 80, no. June, pp. 1227–1238, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.133.
- [10] P. U. Campora, M. A. Combustione, and I. Volumetrici, “Motori a combustione interna volumetrici denominazioni,” vol. 2, pp. 1–12.
- [11] “Motore a 2 tempi ucciso dalla Euro6, evoluzione tecnica - NEWSAUTO.it.” <https://www.newsauto.it/guide/motore-a-2-tempi-tecnica-evoluzione-euro6-2020-186685/> (accessed Jan. 17, 2022).
- [12] “1.4 il motore a scoppio - prof.todisco - nuovo.” <https://sites.google.com/a/piniweb.it/prof-todisco---nuovo/il-funzionamento/2-il-motore-a-scoppio> (accessed Jan. 17, 2022).
- [13] “Motori diesel e benzina: tutte le differenze! | PuntoPRO.” <https://www.puntopro.it/differenze-diesel-benzina/> (accessed Jan. 18, 2022).
- [14] “Exhaust Gas Recirculation (EGR) complete guide – introduction – x-engineer.org.” <https://x-engineer.org/exhaust-gas-recirculation-egr-introduction/> (accessed Jan. 18, 2022).
- [15] S. Programme, “Motor vehicles: Exhaust emission,” *Nature*, vol. 231, no. 5297, pp. 16–17, 1971, doi: 10.1038/231016d0.
- [16] M. Piumetti and N. Russo, *Notes on Catalysis for Environment and Energy*, no. March. Torino: CLUT, 2017.
- [17] “Catalytic-Converter-Repair-758x397.jpg (758×397).” <https://cdn.autoappassionati.it/wp-content/uploads/2020/02/Catalytic-Converter-Repair-758x397.jpg> (accessed Jan. 22, 2022).
- [18] S. Dey and N. S. Mehta, “Automobile pollution control using catalysis,” *Resour. Environ. Sustain.*, vol. 2, no. November, p. 100006, 2020, doi: 10.1016/j.resenv.2020.100006.
- [19] A. M. Leman, A. Jajuli, D. Feriyanto, F. Rahman, and S. Zakaria, “Advanced Catalytic

- Converter in Gasoline Engine Emission Control: A Review,” *MATEC Web Conf.*, vol. 87, pp. 1–6, 2016, doi: 10.1051/mateconf/20178702020.
- [20] S. Zhang *et al.*, “Cu/SSZ-13 and Cu/SAPO-34 catalysts for deNO_x in diesel exhaust: Current status, challenges, and future perspectives,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 607, no. August, p. 117855, 2020, doi: 10.1016/j.apcata.2020.117855.
- [21] I. A. Reşitoğlu, K. Altinişik, and A. Keskin, “The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems,” *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 17, no. 1, pp. 15–27, 2015, doi: 10.1007/s10098-014-0793-9.
- [22] I. Nova and E. Tronconi, *Urea-SCR Technology for deNO_x After Treatment of Diesel Exhausts*. 2014.
- [23] Z. Wen-bo, C. Jia-ling, G. U. O. Li, Z. Wei, W. Guang-hua, and Z. Shen-ke, “Research progress on NH₃-SCR mechanism of metal-supported zeolite catalysts,” *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 49, no. 9, pp. 1294–1315, 2021, doi: 10.1016/S1872-5813(21)60080-4.
- [24] F. Martinovic, L. Castoldi, and F. A. Deorsola, “Aftertreatment technologies for diesel engines: An overview of the combined systems,” *Catalysts*, vol. 11, no. 6, pp. 1–30, 2021, doi: 10.3390/catal11060653.
- [25] D. F. Geri, “I RAPPORTI ISPRA SULLA QUALITÀ DEI COMBUSTIBILI E SUL TENORE DI ZOLFO,” 2020.
- [26] Neha, R. Prasad, and S. V. Singh, “A review on catalytic oxidation of soot emitted from diesel fuelled engines,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 4, p. 103945, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.103945.
- [27] L. Nossova, G. Caravaggio, M. Couillard, and S. Ntais, “Effect of preparation method on the performance of silver-zirconia catalysts for soot oxidation in diesel engine exhaust,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 225, no. June 2017, pp. 538–549, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.070.
- [28] K. ichi Shimizu, H. Kawachi, and A. Satsuma, “Study of active sites and mechanism for soot oxidation by silver-loaded ceria catalyst,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 96, no. 1–2, pp. 169–175, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.02.016.
- [29] S. Liu *et al.*, “Soot oxidation over CeO₂ and Ag/CeO₂: Factors determining the catalyst activity and stability during reaction,” *J. Catal.*, vol. 337, pp. 188–198, 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2016.01.019.
- [30] W. Xue *et al.*, “(12) United States Patent,” vol. 2, no. 12, 2009.
- [31] J. H. Kwak, H. Zhu, J. H. Lee, C. H. F. Peden, and J. Szanyi, “Two different cationic positions in Cu-SSZ-13?,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 39, pp. 4758–4760, 2012, doi: 10.1039/c2cc31184d.
- [32] A. Kumar, K. Kamasamudram, N. Currier, and A. Yezerets, “Effect of Transition Metal Ion Properties on the Catalytic Functions and Sulfation Behavior of Zeolite-Based SCR Catalysts,” *SAE Int. J. Engines*, vol. 10, no. 4, pp. 1604–1612, 2017, doi: 10.4271/2017-01-0939.
- [33] P. S. Hammershøi, A. D. Jensen, and T. V. W. Janssens, “Impact of SO₂-poisoning over the lifetime of a Cu-CHA catalyst for NH₃-SCR,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 238, no. July, pp. 104–110, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.06.039.
- [34] P. S. Hammershøi, P. N. R. Vennestrøm, H. Falsig, A. D. Jensen, and T. V. W. Janssens, “Importance of the Cu oxidation state for the SO₂-poisoning of a Cu-SAPO-34 catalyst in the NH₃-SCR reaction,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 236, no. May, pp. 377–383, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.05.038.

- [35] P. S. Hammershøi, Y. Jangjou, W. S. Epling, A. D. Jensen, and T. V. W. Janssens, “Reversible and irreversible deactivation of Cu-CHA NH₃-SCR catalysts by SO₂ and SO₃,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 226, no. September 2017, pp. 38–45, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.12.018.
- [36] L. Zhang, D. Wang, Y. Liu, K. Kamasamudram, J. Li, and W. Epling, “SO₂ poisoning impact on the NH₃-SCR reaction over a commercial Cu-SAPO-34 SCR catalyst,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 156–157, pp. 371–377, 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.03.030.
- [37] K. Wijayanti, K. Xie, A. Kumar, K. Kamasamudram, and L. Olsson, “Effect of gas compositions on SO₂ poisoning over Cu/SSZ-13 used for NH₃-SCR,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 219, no. 2, pp. 142–154, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.07.017.
- [38] A. Kumar, M. A. Smith, K. Kamasamudram, N. W. Currier, and A. Yezerets, “Chemical deSO_x: An effective way to recover Cu-zeolite SCR catalysts from sulfur poisoning,” *Catal. Today*, vol. 267, pp. 10–16, 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2016.01.033.
- [39] M. Kikugawa, K. Yamazaki, A. Kato, T. Uyama, N. Takahashi, and H. Shinjoh, “Silver sulfate catalyst for soot oxidation with high resistance to sulfur poisoning,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 576, no. December 2018, pp. 32–38, 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.02.033.
- [40] “X-ray photoelectrons spectroscopy (XPS).” [https://iramis.ccea.fr/en/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=508](https://iramis cea.fr/en/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=508) (accessed Jan. 31, 2022).
- [41] “Corso:Fisica moderna/Raggi X/Esperimento di Bragg - WikiToLearn - collaborative textbooks.” https://it.wikitollearn.org/Corso:Fisica_moderna/Raggi_X/Esperimento_di_Bragg (accessed Jan. 31, 2022).
- [42] X. Diffrazione, “Diffrattogrammi per 3 diverse forme di SiO₂.”
- [43] A. Bueno-Lo, K. Krishna, M. Makkee, and J. A. Moulijn, “Active oxygen from CeO₂ and its role in catalysed soot oxidation,” doi: 10.1007/s10562-005-2120-x.
- [44] M. Machida, Y. Murata, K. Kishikawa, D. Zhang, and K. Ikeue, “On the reasons for high activity of CeO₂ catalyst for soot oxidation,” *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 13, pp. 4489–4494, 2008, doi: 10.1021/cm800832w.
- [45] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, and A. Trovarelli, “Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO₂ and CeO₂-ZrO₂,” *Catal. Today*, vol. 114, no. 1, pp. 40–47, 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2006.02.008.
- [46] I. Atribak, A. Bueno-López, and A. García-García, “Thermally stable ceria-zirconia catalysts for soot oxidation by O₂,” *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 2, pp. 250–255, 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2007.05.047.
- [47] E. Aneggi, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, and A. Trovarelli, “Soot combustion over silver-supported catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 91, no. 1–2, pp. 489–498, 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2009.06.019.
- [48] T. Miyadera, “Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen-containing organic compounds,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 2, no. 2–3, pp. 199–205, 1993, doi: 10.1016/0926-3373(93)80048-I.
- [49] K. Villani, R. Brosius, and J. A. Martens, “Catalytic carbon oxidation over Ag/Al₂O₃,” *J. Catal.*, vol. 236, no. 1, pp. 172–175, 2005, doi: 10.1016/j.jcat.2005.09.018.
- [50] P. W. Park and C. L. Boyer, “Effect of SO₂ on the activity of Ag/γ-Al₂O₃ catalysts for NO_x reduction in lean conditions,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 59, no. 1–2, pp. 27–34, 2005, doi: 10.1016/j.apcatb.2004.11.027.
- [51] F. Martinovic *et al.*, “Composite Cu-SSZ-13 and CeO₂-SnO₂ for enhanced NH₃-SCR resistance

- towards hydrocarbon deactivation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 282, no. April 2020, 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119536.
- [52] W. Su, Z. Li, Y. Zhang, C. Meng, and J. Li, “Identification of sulfate species and their influence on SCR performance of Cu/CHA catalyst,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 7, pp. 1523–1528, 2017, doi: 10.1039/c7cy00302a.
- [53] Y. Qiu *et al.*, “New insight into the in situ SO₂ poisoning mechanism over Cu-SSZ-13 for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃,” *Catalysts*, vol. 10, no. 12, pp. 1–12, 2020, doi: 10.3390/catal10121391.
- [54] Y. Tang *et al.*, “Impact of low temperature sulfur exposure on the aging of small pore Cu-zeolite SCR catalyst,” *Catal. Today*, vol. 360, no. January 2020, pp. 234–240, 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.04.033.
- [55] Y. Jangjou *et al.*, “Nature of Cu Active Centers in Cu-SSZ-13 and Their Responses to SO₂ Exposure,” *ACS Catal.*, vol. 8, no. 2, pp. 1325–1337, 2018, doi: 10.1021/acscatal.7b03095.
- [56] J. Luo *et al.*, “Identification of two types of Cu sites in Cu/SSZ-13 and their unique responses to hydrothermal aging and sulfur poisoning,” *Catal. Today*, vol. 267, pp. 3–9, 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.12.002.
- [57] C. Negri *et al.*, “Dynamic CuII/CuI speciation in Cu-CHA catalysts by in situ Diffuse Reflectance UV–vis-NIR spectroscopy,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 578, no. December 2018, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.03.018.

Ringraziamenti

William Cuthbert Faulkner ha detto “Non sforzarti di essere migliore degli altri, cerca di essere migliore di te stesso” ed è proprio questo il pensiero che mi ha accompagnato durante gli anni.

Quasi per caso ho scoperto il mondo dell'ingegneria chimica e ad oggi posso dire di aver fatto la scelta giusta ad intraprendere questo cammino, nonostante sia stato lungo e faticoso. In questi anni ho imparato ad osservare, ovvero a guardare con attenzione tutto ciò che mi circonda e, soprattutto, ho imparato a cogliere ogni dettaglio che potesse aiutare a migliorarmi e farmi crescere. Non ha contribuito solamente lo studio ad arricchirmi, ma anche quello che ho appreso dalle persone che avevo già intorno e che ho incontrato lungo il mio cammino. È proprio per questo che vorrei ringraziarle.

*Innanzitutto, vorrei ringraziare il mio tutor, **Ferenc**, che mi ha seguito durante tutta l'attività di laboratorio. Grazie per tutto l'appoggio, la disponibilità e la fiducia che mi ha dato per concludere questo lavoro.*

*Grazie alla mia **mamma**, che mi ha trasmesso la forza di affrontare qualsiasi situazione e mi ha insegnato ad essere indipendente.*

*Grazie al mio **papà**, che mi ha fatto capire fin da bambina che le mie azioni non devono dipendere dalle reazioni degli altri e mi ha insegnato ad essere responsabile.*

*Grazie a mia **sorella**, la mia spalla, colei che mi ha dimostrato come la verità ripaghi sempre.*

*Ed infine ringrazio tutti gli **amici e colleghi** che mi sono stati vicino durante tutto il percorso universitario.*