

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Sviluppo di sorbenti per VOC per
applicazioni nei veicoli ibridi**



Relatori

prof. Fabio Alessandro Deorsola
prof. Marco Piumetti
dott. Nicola Blangetti

Candidato

Francesco Toso

Dicembre 2024

Indice

1. Introduzione	1
1.1. Obiettivo della tesi	4
2. Configurazioni motoristiche con motore endotermico	7
2.1. Motore ad accensione comandata	9
2.1.1. Motori ad iniezione indiretta (PFI).....	11
2.1.2. Motori ad iniezione diretta (GDI)	13
2.2. Motore ad accensione per compressione.....	14
2.3. Autovetture a minore impatto ambientale: sistemi ibridi.....	16
3. Standard per il calcolo delle emissioni	19
3.1. Worldwide Harmonized Light Vehicle Test Procedure (WLTP)	20
3.2. Real Driving Emissions (RDE).....	22
4. Inquinanti	25
4.1. Ossidi di azoto.....	25
4.2. Idrocarburi incombusti	26
4.3. Monossido di carbonio	27
4.4. Particolato.....	28
4.5. Anidride solforosa	29
5. Stato dell'arte nel controllo delle emissioni nei motori ad accensione comandata ...	31
5.1. Sonda lambda	31
5.2. Catalizzatore a tre vie (TWC)	32
5.3. Filtro del particolato (GPF)	33
6. Materiali e metodi	35
6.1. Preparazione dei sorbenti	35
6.2. Tecniche di caratterizzazione	36
6.2.1. Fisisorbimento di N ₂ a -196 °C	36
6.2.2. Diffrazione dei raggi X su campioni in polvere (XRPD).....	38
6.2.3. Analisi ICP-MS	39
6.3. Setup sperimentale	41
6.3.1. Spettrometro di massa	42
6.4. Descrizione delle prove.....	43
6.4.1. Prove di adsorbimento.....	43
6.4.2. Prove di desorbimento-ossidazione.....	44

6.4.3.	Test catalitici	45
7.	Analisi e discussione dei risultati	47
7.1.	Risultati della caratterizzazione	47
7.1.1.	Risultati dell'analisi BET	47
7.1.2.	Risultati dell'analisi XRPD	48
7.1.3.	Risultati dell'analisi ICP-MS	50
7.2.	Risultati delle prove di adsorbimento di Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5	50
7.2.1.	Capacità di adsorbimento di Cu_ZSM-5.....	51
7.2.2.	Capacità di adsorbimento di Fe_ZSM-5	52
7.3.	Risultati delle prove di desorbimento – ossidazione.....	54
7.3.1.	Risultati Prova 1 e Prova 2	54
7.3.2.	Risultati Prova 3 e Prova 4.....	56
7.3.3.	Risultati Prova 5 e Prova 6	57
7.3.4.	Risultati Prova 7 e Prova 8	59
7.4.	Risultati delle prove catalitiche	60
7.4.1.	Rigenerazione di Fe_ZSM-5 a seguito dell'accumulo di coke	62
8.	Conclusioni e prospettive future.....	65
	Elenco delle figure	66
	Elenco delle tabelle.....	68
	Bibliografia	68

1. Introduzione

Negli ultimi decenni, la crescente consapevolezza riguardo al cambiamento climatico e all'impatto ambientale delle attività umane ha portato l'Unione Europea (UE) a intensificare gli sforzi per ridurre le emissioni di gas climalteranti, con particolare attenzione al settore dei trasporti. Questo settore, infatti, rappresenta una delle principali fonti di emissioni di anidride carbonica (CO₂), soprattutto a causa della diffusione di veicoli a combustione interna. Attualmente le emissioni di autovetture e furgoni rappresentano circa il 19% delle emissioni totali di CO₂ in UE [1].

La politica climatica dell'UE si è rafforzata con il Green Deal europeo, un ambizioso piano volto a rendere l'Europa il primo continente a impatto climatico zero entro il 2050. Si tratta di una strategia di crescita sostenibile che mira a trasformare l'economia europea, rendendola più efficiente dal punto di vista delle risorse e competitiva a livello globale. Gli obiettivi principali del Green Deal europeo sono legati alla lotta contro il cambiamento climatico e alla promozione di un'economia circolare e sostenibile. In questo contesto, l'UE ha fissato obiettivi ambiziosi per la riduzione delle emissioni di CO₂ nel settore dei trasporti, che includono sia obiettivi a breve termine (2025, 2030 e 2035) sia prospettive a lungo termine. Queste misure promuovono la transizione verso tecnologie a minor impatto ambientale, come i veicoli ibridi, elettrici, a idrogeno e a combustibili rinnovabili. Nella **Figura 1.1** vengono riassunti gli attuali obiettivi europei riguardo ai futuri limiti sulle emissioni di CO₂ delle nuove autovetture vendute in Europa.

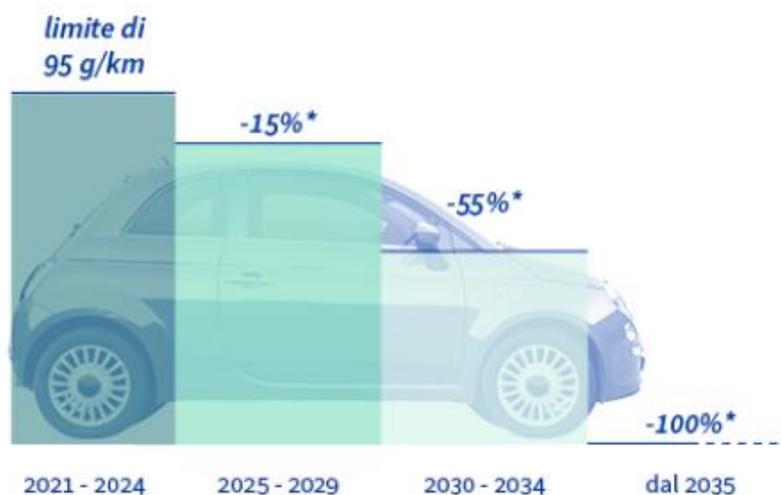


Figura 1.1 Limiti di emissioni di CO₂ per le nuove autovetture, (*) indica la diminuzione percentuale di CO₂ emessa rispetto ai limiti del periodo 2021-2024 [2].

Le direttive europee in materia di emissioni per i veicoli a combustione interna si sono evolute nel tempo, con l'obiettivo di ridurre gradualmente sia l'impatto ambientale che l'impatto sulla salute umana causato dagli inquinanti emessi dalle autovetture e dai veicoli commerciali. A partire dai primi standard Euro, introdotti per la prima volta negli anni Novanta, fino alle attuali normative Euro 6, l'UE ha costantemente inasprito i limiti di emissione per vari inquinanti, tra cui ossidi di azoto (NO_x), idrocarburi (HC) di cui fanno parte i composti organici volatili (VOC)

come le molecole aromatiche o gli alifatici insaturi, monossido di carbonio (CO) e particolato (PM).

Nella **Tabella 1.1** e nella **Tabella 1.2** vengono riassunti i limiti per gli inquinanti precedentemente citati per le autovetture con motore ad accensione comandata e con motore ad accensione per compressione. Nel corso degli anni, con i limiti sempre più stringenti, le case automobilistiche hanno dovuto effettuare notevoli migliorie riguardo la combustione ed il trattamento dei fumi di scarico.

Tabella 1.1 Normativa Euro: limiti di emissioni di inquinanti [g/km] per le autovetture alimentate a benzina. THC idrocarburi totali, NMHC idrocarburi totali escluso il metano, PM particolato, PN numero di particelle di particolato.

	Data di registrazione	CO	THC	NMHC	NO _x	HC+NO _x	PM	PN [# /km]
Euro 1	gen-93	2,72	–	–	–	0,97	–	–
Euro 2	gen-97	2,20	–	–	–	0,50	–	–
Euro 3	gen-01	2,30	0,20	–	0,15	–	–	–
Euro 4	gen-06	1,0	0,10	–	0,08	–	–	–
Euro 5°	gen-11	1,0	0,10	0,068	0,06	–	0,005	–
Euro 5b	gen-13	1,0	0,10	0,068	0,06	–	0,0045	–
Euro 6b	set-15	1,0	0,10	0,068	0,06	–	0,0045	6×10 ¹¹
Euro 6c	set-18	1,0	0,10	0,068	0,06	–	0,0045	6×10 ¹¹
Euro 6d-Temp	set-19	1,0	0,10	0,068	0,06	–	0,0045	6×10 ¹¹
Euro 6d	gen-21	1,0	0,10	0,068	0,06	–	0,0045	6×10 ¹¹
Euro 6e	set-24	1,0	0,10	0,068	0,06	–	0,0045	6×10 ¹¹

Tabella 1.2 Normativa Euro: limiti di emissioni di inquinanti [g/km] per le autovetture alimentate a gasolio. THC idrocarburi totali, NMHC idrocarburi totali escluso il metano, PM particolato, PN numero di particelle di particolato.

	Data di registrazione	CO	THC	NMHC	NO _x	HC+NO _x	PM	PN [# /km]
Euro 1	gen-93	2,72	–	–	–	0,97	0,14	–
Euro 2	gen-97	1,0	–	–	–	0,7	0,08	–
Euro 3	gen-01	0,66	–	–	0,50	0,56	0,05	–
Euro 4	gen-06	0,50	–	–	0,25	0,30	0,025	–
Euro 5°	gen-11	0,50	–	–	0,18	0,23	0,005	–
Euro 5b	gen-13	0,50	–	–	0,18	0,23	0,0045	6×10 ¹¹
Euro 6b	set-15	0,50	–	–	0,08	0,17	0,0045	6×10 ¹¹
Euro 6c	set-18	0,50	–	–	0,08	0,17	0,0045	6×10 ¹¹
Euro 6d-Temp	set-19	0,50	–	–	0,08	0,17	0,0045	6×10 ¹¹

Euro 6d	gen-21	0,50	–	–	0,08	0,17	0,0045	6×10^{11}
Euro 6e	set-24	0,50	–	–	0,08	0,17	0,0045	6×10^{11}

Il 10 novembre 2022 la Commissione Europea ha pubblicato la proposta relativa al nuovo standard Euro 7 che entrerà effettivamente in vigore in data 1 luglio 2025 [3]. Di seguito vengono elencate le principali novità e i cambiamenti normativi per il calcolo degli inquinanti emessi dai veicoli appartenenti alle categorie M1 e N1 (veicoli per passeggeri e veicoli commerciali leggeri):

- Vengono eliminati i *conformity factors*, dei fattori di tolleranza utilizzati per ridurre la deviazione dei valori durante le prove RDE (real driving emissions), ovvero quando il veicolo è guidato da un conducente reale su una strada reale, rispetto al valore di emissioni misurato durante il test in condizioni di laboratorio. Di conseguenza gli stessi limiti imposti dalla normativa varranno sia per i test in laboratorio sia per i test su strada.
- *Technology & fuel neutral standards*, gli stessi limiti vengono applicati per tutti gli autoveicoli (benzina, gasolio, gpl, etc.), non sarà più presente la distinzione benzina-diesel.
- Le condizioni di test consentite vengono ampliate. Le temperature ambientali potranno scendere fino a -10 °C (rispetto a -7 °C nella normativa Euro 6), l'altitudine massima sarà di 1.800 m (rispetto a 1.300 m nella normativa Euro 6) e la velocità massima consentita per test verrà aumentata da 145 km/h a 160 km/h.
- Viene introdotto un nuovo limite per gli spostamenti brevi a seguito di una cold start, le emissioni totali di inquinanti in un percorso di 10 km dovranno rientrare all'interno di un apposito limite.
- Il limite relativo al numero di particelle emesse viene reso più stringente: nel calcolo saranno conteggiate le particelle con diametro fino a 10 nm (nelle normative Euro 6 le particelle con diametro inferiore a 23 nm non venivano tenute in considerazione per il calcolo).
- Viene introdotto un nuovo limite per le emissioni di NH₃ allo scarico.

Nella **Tabella 1.3** sono riassunti e confrontati i limiti per lo standard Euro 7 con i precedenti standard Euro 6. Si può notare come i nuovi limiti per ogni singolo inquinante siano pari al valore minimo di emissioni tra benzina e diesel dello standard Euro 6, ad eccezione delle emissioni di ammoniaca che prima non erano normate.

Tabella 1.3 Limiti di emissioni Euro 7. Per i tragitti brevi i limiti vengono espressi in mg o # (PN) emessi in 10 km.

	Euro 6		Euro 7	
	Benzina	Diesel	tech/fuel neutral	
	mg/km - #/km (PN)	mg/km - #/km (PN)	mg/km - #/km (PN)	mg/10km - #/10km (PN)
NO_x	60	80	60	600
PM	4,5	4,5	4,5	45

PN	6×10^{11} >23 nm	6×10^{11} >23 nm	6×10^{11} >10 nm	6×10^{12} >10 nm
CO	1000	500	500	5000
THC	100	HC+NO _x =170	100	1000
NMHC	68	-	68	680
NH₃	-	-	20	200

1.1. Obiettivo della tesi

Nel report annuale pubblicato da SAE per l'anno 2022 [4] vengono illustrate diverse possibili soluzioni tecnologiche per il post-trattamento dei gas di scarico da attuare per rientrare nei limiti imposti dalla normativa Euro 7. In **Figura 1.2** sono raffigurati i sistemi di trattamento fumi degli autoveicoli con motore a benzina che potrebbero risultare necessari.

Per ridurre il quantitativo di composti organici volatili emesso allo scarico vengono proposte attualmente tre alternative:

- Catalizzatore a tre vie aggiuntivo (TWC): posto in prossimità dei collettori di scarico del motore, in modo tale che la temperatura di esercizio sia raggiunta in un tempo minore. Inoltre, incrementare il volume del sistema catalitico permette una conversione maggiore di inquinanti.
- Resistore elettrico (EHC): posto a monte del sistema di post-trattamento, quando alimentato con energia elettrica aumenta la sua temperatura secondo la legge di Ohm e come conseguenza scalda il flusso di gas che lo attraversa fino alla temperatura di attivazione dei sistemi catalitici.
- Trappola per gli idrocarburi (HC trap): composta da materiale sorbente che sia in grado di adsorbire selettivamente gli inquinanti a bassa temperatura per poi desorbirli/ossidarli quando la temperatura aumenta.

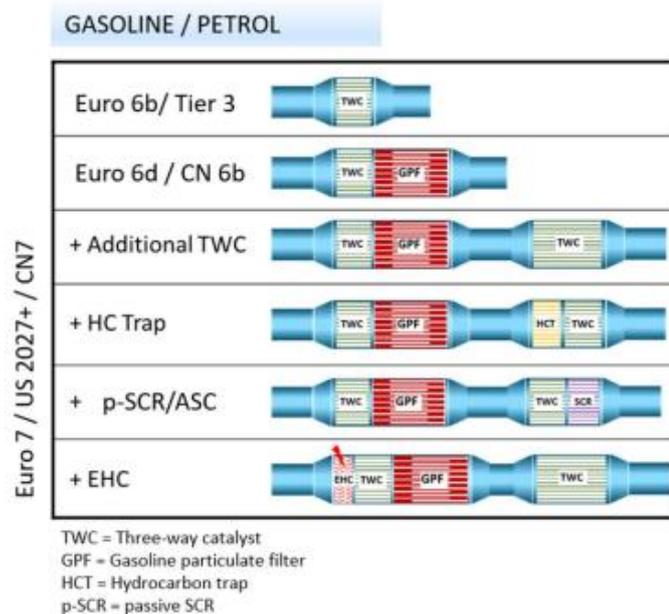


Figura 1.2 Possibili tecnologie per il trattamento dei gas di scarico degli autoveicoli alimentati a benzina, confronto tra standard Euro 6 ed Euro 7 [4].

L'obiettivo principale di questa tesi è sviluppare e valutare l'efficacia di materiali sorbenti avanzati che possano essere impiegati come trappola per gli idrocarburi emessi dai veicoli ibridi con motore alimentato a benzina. Infatti, la fase più critica per il rispetto dei limiti è quella che intercorre tra l'accensione del motore ed il raggiungimento della temperatura di light-off del catalizzatore a tre vie, ovvero la temperatura a cui vengono convertiti il 50% degli inquinanti in ingresso. Nelle autovetture dove la propulsione deriva soltanto da un motore endotermico questo lasso di tempo è di circa 120-180 secondi, mentre negli autoveicoli ibridi (Full Hybrid e Plug-in Hybrid) non si ha uno specifico intervallo di tempo successivamente al quale i sistemi catalitici diventano attivi. Il motore endotermico, accoppiato al motore elettrico, entra in funzione quando il carico è importante (durante un'accelerazione intensa o superando una determinata velocità del veicolo) o quando la carica della batteria risulta insufficiente. Di conseguenza si possono verificare notevoli emissioni di idrocarburi (o VOC) durante la marcia, quando il motore endotermico si accende e i sistemi catalitici non sono in temperatura.

Nella **Figura 1.3** viene raffigurato l'andamento della concentrazione di idrocarburi (escluso il metano) nel tempo al variare del numero di giri del motore a benzina. Nel grafico in basso a destra si può notare come, dopo un picco iniziale molto marcato, la concentrazione si attesti a valori molto bassi, dovuto all'attivazione dei sistemi catalitici. Nel grafico in basso a sinistra sono presenti diversi picchi di concentrazione di inquinanti, dovuti al funzionamento in modo intermittente del motore endotermico.

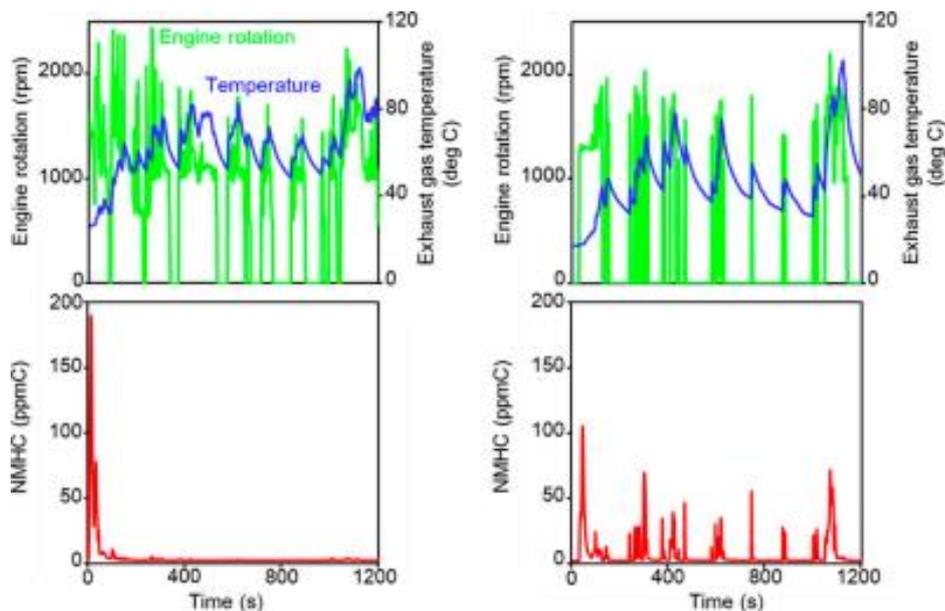


Figura 1.3 Emissioni di VOC rispetto al carico del motore: veicolo alimentato a benzina a sinistra, veicolo ibrido con motore a benzina a destra [5].

Come materiale sorbente è stata utilizzata una zeolite ZSM-5 commerciale, avente una superficie specifica pari a 425 m²/g ed un rapporto molare SiO₂/Al₂O₃ pari a 23:1. Sono stati effettuati scambi ionici in due soluzioni contenenti ioni di rame e ferro. Le zeoliti ottenute (Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5) sono state caratterizzate con le analisi XRPD, BET, ICP-MS.

Come molecole significative per valutare adsorbimento, desorbimento e ossidazione sono stati utilizzati propilene e toluene, con concentrazioni target rispettivamente pari a 450 e 200 ppm. Queste molecole sono state scelte per due motivi: sono due categorie diverse di idrocarburi, il

propilene è un alifatico con una insaturazione ed il toluene è un aromatico, inoltre essi rappresentano circa il 15% w/w dei NMHC emessi da un motore alimentato a benzina senza sistemi catalitici.

Per ogni zeolite sono state effettuate quattro prove, due per ogni inquinante, una con la presenza di vapore acqueo al 3,3% ed una in assenza di esso. All'interno di un reattore di quarzo posto in una fornace elettrica con temperatura programmabile sono stati posti 0,385 grammi di zeolite corrispondenti ad un'altezza del letto sorbente di 7 millimetri.

L'adsorbimento è stato condotto a temperatura costante di 80 °C, il desorbimento e l'ossidazione invece sono stati valutati a temperatura variabile nel tempo (rampa di 5 °C/min) dalla temperatura di adsorbimento a 550 o 700 °C.

L'obiettivo è stato quindi quello di valutare la capacità di adsorbimento rispetto ai VOC (espressa in mmol/g o mg/g) di Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5 e valutare la percentuale di desorbimento e la percentuale di ossidazione degli inquinanti adsorbiti.

2. Configurazioni motoristiche con motore endotermico

Il motore a combustione interna è una macchina motrice in cui la combustione del carburante con l'ossigeno atmosferico come comburente avviene in una camera di combustione. I gas che derivano dalla combustione si trovano ad elevata temperatura e pressione, la loro espansione genera una forza su un componente mobile (come, ad esempio, un pistone) il quale permette di ottenere un lavoro utile. L'energia chimica contenuta nel combustibile viene prima convertita in energia termica e successivamente in energia meccanica.

Le due principali tipologie di motore endotermico attualmente utilizzate in campo automotive sono:

- **Motore ad accensione comandata:** il nome deriva dal fatto che l'accensione della miscela aria-carburante è "comandata" da una scintilla generata tra gli elettrodi della candela. Il motore segue il ciclo termodinamico Otto ed i principali combustibili che alimentano il motore sono benzina, metano, GPL (Gas di Petrolio Liquefatto), etanolo e metanolo.
- **Motore ad accensione per compressione:** esso si basa sul ciclo termodinamico Diesel. A differenza dei motori ad accensione comandata, i motori diesel non presentano una candela che innesca la miscela, ma è il pistone, che durante la risalita, comprime la miscela aria-combustibile fino a farla raggiungere la temperatura di autoaccensione. I combustibili utilizzati sono gasolio e biodiesel.

Le proprietà chimico-fisiche dei principali carburanti utilizzati nell'alimentazione delle autovetture dotate di motore endotermico vengono riassunte nella **Tabella 2.1**.

Tabella 2.1 Proprietà chimico-fisiche dei principali carburanti utilizzati nei motori endotermici degli autoveicoli.

	Benzina	Diesel	Metanolo	Etanolo	Gas Naturale	GPL	FAME (Biodiesel)
RON	91-100	-	107	108	>120	105-110	-
MON	82-90	-	89	90	120	90-100	-
Numero di cetano	-	40-55	-	-	-	-	47-65
Viscosità cinematica (cSt a 40°C)	0.4-0.8	2-4	0.55	1.2	-	-	4-6
Densità relativa (g/cm³ a 15°C)	0.72-0.78	0.82-0.86	0.79	0.789	0.65 (liquido)	0.51-0.58	0.86-0.9
Intervallo di ebollizione (°C)	30-215	180-360	64-65	78-79	-161.5	-42/-0.5 (propano/butano)	300-350

Flash point (°C)	-43	52-96	11	13	-188	1,73	>130
Calore di vaporizzazione (kJ/kg)	350-380	250-300	1100	840	510	425	300
Potere calorifico inferiore (MJ/kg)	42-44	42-43	19.9	26.8	50-55	46-48	37-40

Tra le proprietà più importanti troviamo il potere calorifico inferiore (PCI) di un combustibile, il quale permette di valutare la sua densità energetica, ossia quanta energia termica si ottiene dall'ossidazione completa per unità di massa. Esso è pari al potere calorifico superiore diminuito del calore latente di condensazione del vapore d'acqua (λ) che, insieme alla CO_2 , viene prodotto a seguito della combustione (Eq. 2.1).

$$PCI = PCS - \lambda \cdot mH_2O \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Il numero di ottano di un carburante rappresenta la sua capacità di resistere alla detonazione. La detonazione, o *knocking*, è un fenomeno indesiderato che si verifica quando la miscela aria-carburante in un motore si accende spontaneamente e in modo incontrollato prima dell'accensione comandata dalla candela, causando perdita di efficienza e possibili danni al motore. Un numero di ottano più alto indica una maggiore resistenza alla detonazione. Questo valore viene misurato attraverso due scale principali: RON (Research Octane Number) e MON (Motor Octane Number). Essi vengono calcolati in condizioni di carico diverse, rispettivamente 600 giri al minuto con aria in ingresso a 125 °F e 900 giri al minuto con aria a 300 °F.

Per determinare il numero di ottano, si utilizza un motore standardizzato e si confronta il carburante in esame con una miscela di due idrocarburi di riferimento:

- iso-ottano (C_8H_{18}): un idrocarburo resistente alla detonazione, a cui è attribuito un numero di ottano pari a 100.
- n-eptano (C_7H_{16}): un idrocarburo molto sensibile alla detonazione, a cui è attribuito un numero di ottano pari a 0.

Il numero di cetano misura il ritardo di accensione del carburante, ovvero il tempo che intercorre tra l'iniezione del carburante nella camera di combustione e l'effettiva accensione. Un ritardo di accensione breve significa che il carburante si accende quasi subito dopo l'iniezione, il che è desiderabile nei motori Diesel per garantire una combustione uniforme e un'efficienza elevata.

Il valore di riferimento per il numero di cetano è basato su due composti:

- Cetano (n-esadecano): ha un alto potere di autoaccensione, viene assegnato un numero di cetano pari a 100.
- Alfa-metilnaftalene: è un composto con una bassa capacità di autoaccensione, a cui è attribuito un numero di cetano pari a 0.

2.1. Motore ad accensione comandata

Il motore ad accensione comandata si basa sul ciclo termodinamico Otto, ideato dal tedesco Nikolaus Otto nel 1876. Il ciclo Otto descrive il processo ideale di conversione dell'energia chimica del carburante in energia meccanica attraverso un ciclo termodinamico composto da quattro processi reversibili: due processi isentropici e due processi isocori. Durante il ciclo Otto ideale, la miscela di aria e carburante viene compressa in modo isentropico, quindi si verifica una combustione a volume costante, seguita da un'espansione isentropica e infine dallo scarico dei gas combusti.

I motori reali non seguono esattamente il ciclo Otto ideale, poiché esistono perdite di calore, attriti e altri fenomeni che riducono l'efficienza. Nonostante ciò, il ciclo Otto rappresenta un modello teorico utile per valutare le prestazioni termodinamiche del motore. In **Figura 2.1** vengono riportati i diagrammi p-v di ciclo Otto ideale e ciclo Otto reale.

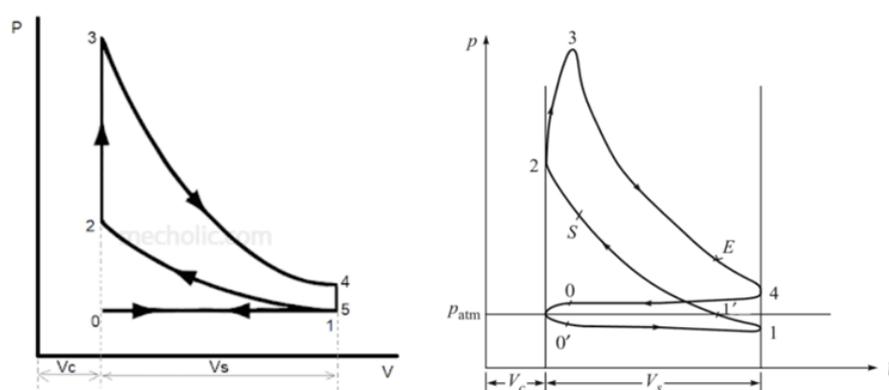


Figura 2.1 Ciclo Otto: ciclo ideale a sinistra, ciclo reale a destra.

Durante il ciclo, il pistone si muove all'interno del cilindro del motore, compiendo un movimento rettilineo alternato tra il punto morto superiore (PMS), la posizione più alta che può raggiungere, e il punto morto inferiore (PMI), la posizione più bassa. Le valvole di aspirazione e scarico, poste sulla testa del cilindro, regolano l'entrata del comburente e l'uscita dei gas combusti. L'albero a camme comanda l'apertura e la chiusura di queste valvole in sincronizzazione con il movimento del pistone, mentre un meccanismo biella-manovella trasforma il movimento rettilineo del pistone in movimento rotatorio, che viene sfruttato per far ruotare l'albero motore e dunque spingere il veicolo.

Gli autoveicoli montano un motore con funzionamento a quattro tempi, in **Figura 2.2** vengono rappresentate le fasi o tempi. Per ogni ciclo a quattro tempi l'albero motore compie due rotazioni complete.

Ciclo di funzionamento di un motore ad accensione comandata a quattro tempi [6]:

- Fase di aspirazione (valvola di aspirazione aperta, valvola di scarico chiusa): una carica composta da aria fresca miscelata con il carburante viene aspirata nel cilindro a causa della depressione creata dal movimento del pistone dal PMS (punto morto superiore) al PMI (punto morto inferiore).
- Fase di compressione (entrambe le valvole chiuse): la carica fresca viene compressa nel volume di compressione dal movimento di ritorno del pistone e accesa dalla scintilla per la combustione. Pressione e temperatura aumentano a causa della combustione del

carburante. Il rapporto di compressione deve essere attentamente progettato, poiché una compressione eccessiva può portare alla detonazione, causando danni al motore e riducendone l'efficienza. Un rapporto di compressione troppo basso, invece, comporta una diminuzione del rendimento del motore. Esso in genere è compreso tra 6 e 12.

- Fase di espansione (entrambe le valvole chiuse): l'alta pressione dei gas combusti spinge il pistone verso il PMI e di conseguenza si ottiene potenza all'albero motore.
- Fase di scarico (valvola di scarico aperta, valvola di aspirazione chiusa): i gas combusti vengono espulsi a causa del movimento del pistone dal PMI al PMS.

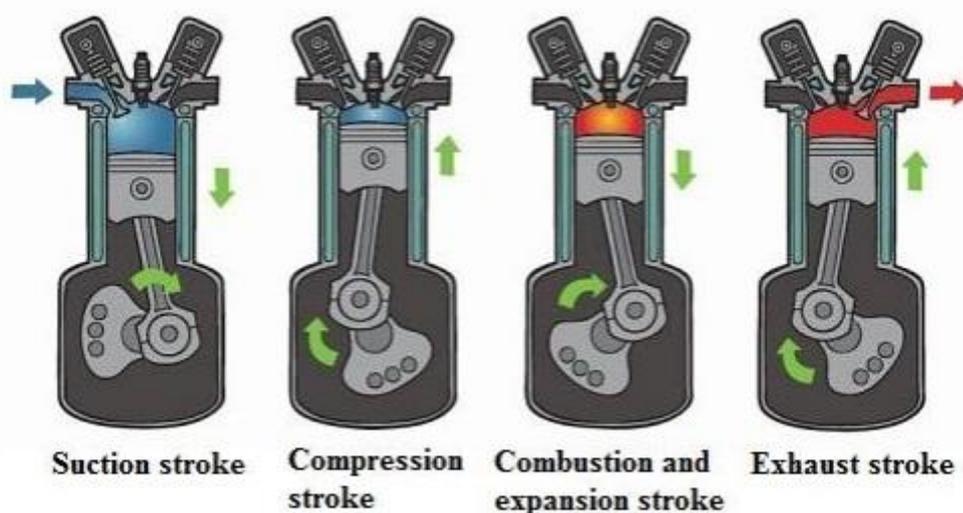


Figura 2.2 Fasi di un motore ad accensione comandata a quattro tempi.

La candela, componente essenziale nei motori ad accensione comandata, è composta da diversi elementi chiave che ne garantiscono il corretto funzionamento nel tempo. Il corpo della candela è generalmente in acciaio e funge da supporto per gli altri componenti. All'interno di questo corpo, come raffigurato in **Figura 2.3**, si trova un isolante in ceramica che ha il compito di mantenere separato l'elettrodo centrale dall'involucro metallico, impedendo così la dispersione della corrente elettrica prima che essa raggiunga l'estremità dell'elettrodo. L'elettrodo centrale, realizzato in materiali conduttivi e resistenti al calore (generalmente nichel, con l'aggiunta di metalli rari come iridio o platino), è connesso all'impianto elettrico del veicolo.

Quando la bobina di accensione invia una scarica elettrica alla candela, la corrente passa attraverso l'elettrodo centrale e crea una differenza di potenziale tra l'elettrodo centrale e l'elettrodo di massa, posizionato alla base della candela. Questa differenza di potenziale crea una scintilla tra i due elettrodi, che è sufficiente a innescare la combustione della miscela aria-carburante all'interno del cilindro.

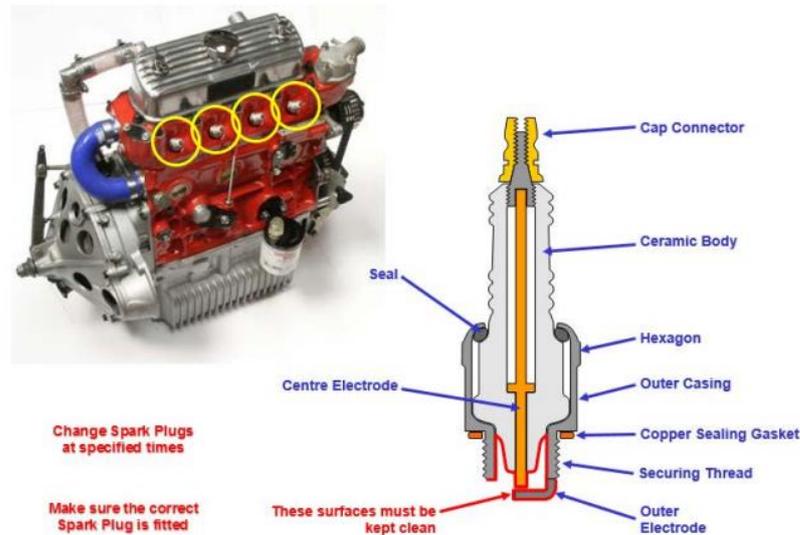


Figura 2.3 Sezione di una candela per motori ad accensione comandata.

2.1.1. Motori ad iniezione indiretta (PFI)

Un motore con iniezione PFI (Port Fuel Injection), raffigurato in **Figura 2.4**, noto anche come motore ad iniezione indiretta, è una tipologia di motore a combustione interna in cui il carburante viene iniettato nel condotto di aspirazione, anziché direttamente all'interno del cilindro. Questa iniezione avviene solitamente sulla faccia posteriore della valvola di aspirazione, quando è chiusa durante la fase di scarico. L'iniezione indiretta è stata una tecnologia ampiamente utilizzata nei motori a benzina per la sua affidabilità.

La caratteristica principale dei motori con iniezione indiretta è la miscelazione del carburante con l'aria prima che entri nel cilindro, essa infatti avviene all'apertura della valvola di aspirazione. Questo processo di pre-miscelazione consente una combustione più uniforme se la quantità di carburante immessa nel cilindro è allo stechiometrico rispetto all'aria.

Dato che il carburante viene iniettato nel condotto di aspirazione, una parte di esso può depositarsi sulle pareti del condotto stesso e sul retro delle valvole di aspirazione, creando il fenomeno del "wall-wetting" [7], ovvero la bagnatura delle pareti. Questo può causare un ritardo nell'erogazione del carburante nella camera di combustione, specialmente durante le variazioni rapide di carico o di velocità. Allo stesso tempo, però, il fenomeno di wall-wetting può risultare benefico in quanto aiuta a rimuovere i depositi di carbonio che possono formarsi sulla parte posteriore delle valvole di aspirazione, un problema comune nei veicoli che presentano la valvola per il ricircolo dei gas di scarico (EGR).

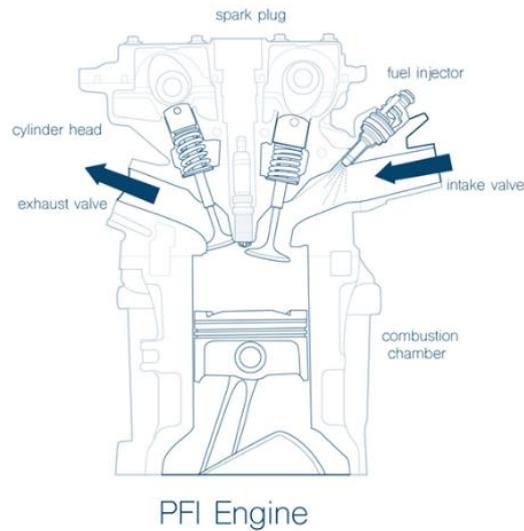


Figura 2.4 Schema di un motore ad iniezione indiretta.

I motori ad accensione comandata ad iniezione indiretta presenti sugli autoveicoli lavorano il più possibile in condizioni stechiometriche, quindi, se alimentati a benzina, con un rapporto aria combustibile (A/F) all'incirca compreso tra 14,6:1 e 14,7:1. Questo principalmente per due motivi: ottimizzare l'efficienza della combustione e rispettare i limiti sugli inquinanti emessi. Come mostrato in **Figura 2.5**, se la miscela aria-carburante è troppo ricca, quindi con un eccesso di carburante, si producono maggiori quantità di monossido di carbonio e idrocarburi incombusti, che il catalizzatore non riesce a convertire efficacemente. Se invece la miscela è troppo magra, ovvero con una quantità di combustibile inferiore allo stechiometrico, il catalizzatore non può ridurre efficacemente gli ossidi di azoto. Il funzionamento del motore allo stechiometrico permette di mantenere un equilibrio ottimale tra questi inquinanti, massimizzando l'efficienza del catalizzatore e riducendo le emissioni complessive.

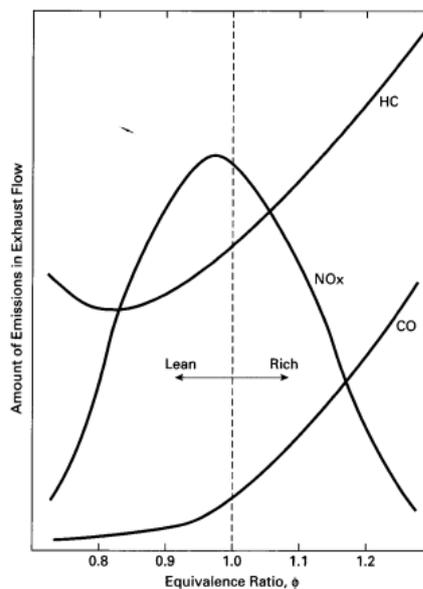


Figura 2.5 Formazione di specie inquinanti al variare della quantità di carburante rispetto allo stechiometrico [6].

2.1.2. Motori ad iniezione diretta (GDI)

I motori ad iniezione diretta o GDI (Gasoline Direct Injection), **Figura 2.6**, si distinguono dai motori PFI in quanto presentano rapporti di compressione più elevati, dunque sono più efficienti, e sono dotati di un iniettore posto all'interno della camera di combustione. Una delle principali caratteristiche dei motori con iniezione diretta è l'alta pressione di iniezione, generalmente compresa tra 4 e 20 MPa, che permette una fine atomizzazione del carburante e quindi una vaporizzazione più rapida, essenziale per una combustione efficiente, soprattutto nelle fasi critiche come l'avviamento a freddo.

Questa tecnologia permette di modulare l'iniezione di carburante in base alle condizioni operative del motore. Ad esempio, durante le fasi di carico parziale, il motore può funzionare con una miscela magra (più aria e meno carburante), migliorando l'efficienza complessiva. Durante le accelerazioni o a carichi elevati, invece, la centralina può arricchire la miscela per massimizzare la potenza. Il timing di iniezione del carburante nei motori ad iniezione diretta è un parametro fondamentale per una corretta combustione: un'iniezione anticipata è desiderabile per ottenere il massimo beneficio dal sistema GDI, come il raffreddamento della miscela dovuto all'evaporazione del combustibile, che comporta un vantaggio in termini di minor consumo di carburante. D'altra parte, un'iniezione tardiva può essere utilizzata per la formazione di una miscela stratificata, composta da zone ricche in prossimità della candela e zone povere di carburante alle estremità della camera di combustione, aumentando l'efficienza a bassi carichi.

Il timing dell'iniezione ha anche un impatto significativo sulle emissioni di particolato nei motori GDI. Un'iniezione troppo anticipata può causare la formazione di un film liquido di carburante sulle superfici della camera di combustione [8], generando così dei "pool fires", con conseguente elevata formazione di particolato e perdita di efficienza in quanto parte del carburante durante la combustione è in forma liquida. Allo stesso modo, ritardare troppo i tempi di iniezione può non lasciare abbastanza tempo per la miscelazione del carburante con l'aria, il che potrebbe aumentare il numero di emissioni di particelle solide [9].

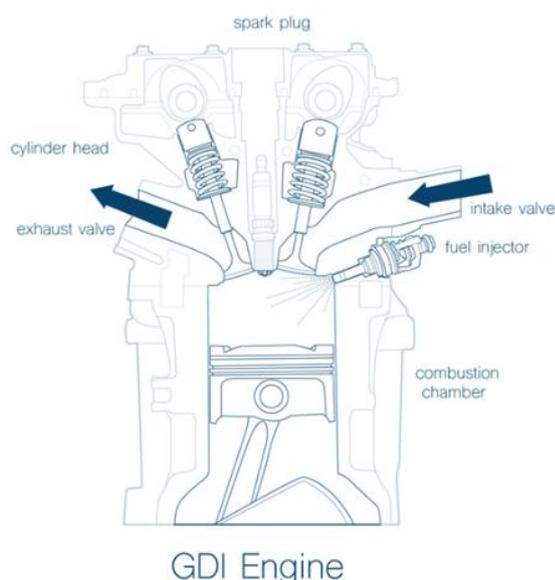


Figura 2.6 Schema di un motore ad iniezione diretta.

2.2. Motore ad accensione per compressione

Inventato dall'ingegnere tedesco Rudolf Diesel nel 1892, questo motore si distingue per l'assenza di un sistema di accensione tramite scintilla, presente invece nei motori a ciclo Otto. Nel motore Diesel, l'accensione del carburante avviene per l'elevata compressione dell'aria, che raggiunge temperature sufficientemente alte da innescare la combustione spontanea del carburante, tipicamente gasolio. Il funzionamento di questo tipo di motore si basa su un ciclo termodinamico che prende il nome di ciclo Diesel. Esso descrive il funzionamento ideale di un motore ad accensione per compressione, si compone di quattro processi: compressione isentropica, combustione a pressione costante, espansione isentropica e scarico a volume costante. A differenza del ciclo Otto, in cui la combustione avviene a volume costante, nel ciclo Diesel la combustione avviene a pressione costante. Questo significa che, durante la fase di combustione, il pistone si muove verso il basso mentre il carburante viene iniettato e bruciato, mantenendo la pressione interna costante.

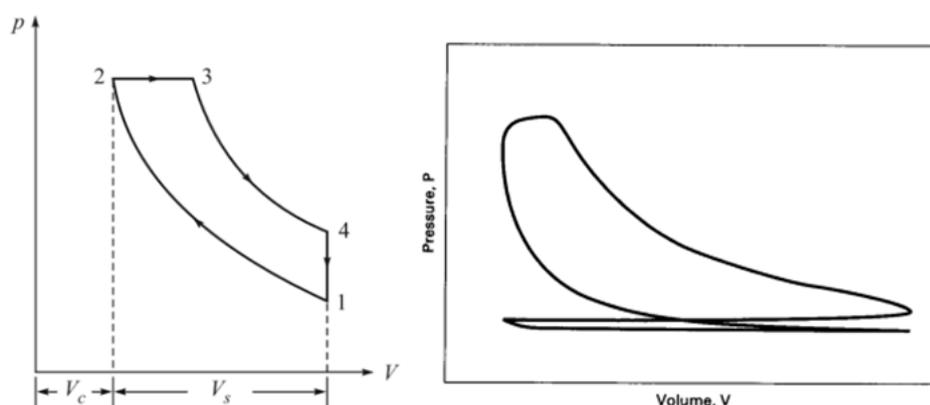


Figura 2.7 Ciclo Diesel: ciclo ideale a sinistra, ciclo reale a destra

I moderni motori diesel sono ad iniezione diretta, il combustibile viene iniettato in camera di combustione durante la fase di compressione. Gli step che avvengono tra l'iniezione del carburante e la combustione sono [6]:

- **Atomizzazione:** Una pompa aumenta la pressione del carburante fino a superare i 1000 bar. Più piccole sono le dimensioni iniziali delle gocce emesse dall'iniettore, più rapido ed efficiente sarà il processo di vaporizzazione.
- **Vaporizzazione:** Le gocce di carburante evaporano molto rapidamente grazie alle alte temperature dell'aria all'interno del cilindro create dall'elevata compressione nei motori ad accensione per compressione. Circa il 90% del carburante iniettato nel cilindro è vaporizzato entro un millesimo di secondo dall'iniezione. Si ha un parziale raffreddamento vicino al punto di iniezione, dovuto all'evaporazione del carburante (fenomeno endotermico). Ciò influisce notevolmente sulla vaporizzazione di altro carburante. All'interno del getto, la combinazione di alta concentrazione di combustibile e raffreddamento evaporativo provoca la saturazione della miscela. In questa regione l'evaporazione si arresta e solo dopo ulteriore miscelazione e riscaldamento il carburante ancora liquido sarà vaporizzato.
- **Miscelazione:** Dopo la vaporizzazione, il vapore di carburante deve miscelarsi con l'aria per formare una miscela all'interno dell'intervallo di combustione. Questa

miscelazione avviene grazie all'elevata velocità di iniezione del carburante unita al movimento di turbolenza dell'aria nel cilindro.

- **Autoaccensione:** Poco prima del punto morto superiore la miscela aria-carburante inizia ad autoaccendersi. La combustione effettiva è preceduta da reazioni secondarie, inclusa la decomposizione di grandi molecole di idrocarburi in specie a catena più corta. Queste reazioni, causate dall'aria ad alta temperatura, sono esotermiche e aumentano ulteriormente la temperatura dell'aria nelle vicinanze immediate.
- **Combustione:** La combustione inizia con l'autoaccensione simultaneamente in molti punti della zona leggermente ricca di carburante (zona B in **Figura 2.8**), la propagazione della fiamma aumenta la turbolenza all'interno della camera di combustione che aumenta ulteriormente la miscelazione di aria e combustibile.

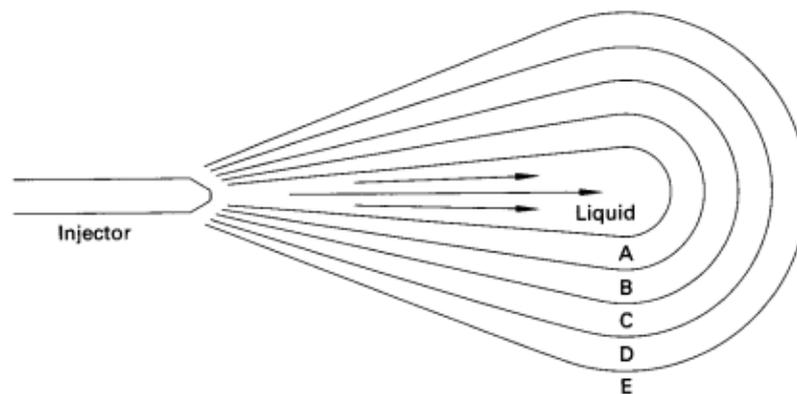


Figura 2.8 Iniezione del combustibile nei motori ad accensione per compressione. Formazione di cinque diverse zone: (A) troppo ricca di combustibile per bruciare, (B) ricca di combustibile, (C) stechiometrica, (D) povera di combustibile, (E) troppo povera per bruciare [6].

Nei motori diesel, l'utilizzo di combustibili ad alto peso molecolare e bassa tensione di vapore comporta una più complicata omogeneizzazione della miscela all'interno della camera di combustione. Maggiore è la quantità di carburante che rimane nebulizzata in forma liquida o che forma miscele ricche, maggiore sarà la quantità di particolato emessa dal motore, per via di una combustione meno efficiente. I motori ad accensione per compressione degli autoveicoli lavorano generalmente con miscele povere. Infatti, come mostrato in **Figura 2.9**, il rendimento di combustione dipende fortemente dalla quantità di combustibile rispetto allo stechiometrico. A parità di rapporto di compressione, i motori ad accensione comandata sono più efficienti rispetto ai motori ad accensione per compressione; però, un punto di forza di questi ultimi è lavorare a rapporti di compressione più elevati (anche superiori a 20), in quanto non presentano il fenomeno indesiderato del knocking.

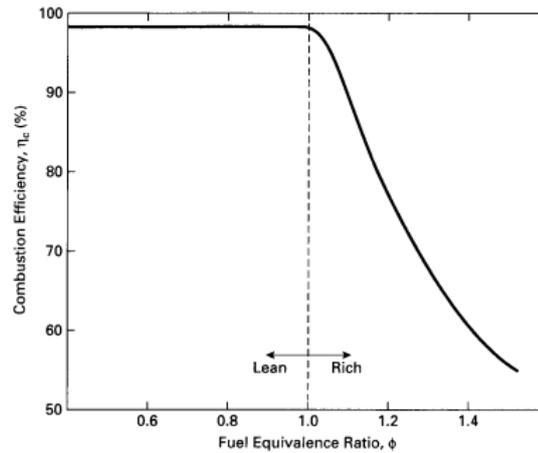


Figura 2.9 Efficienza di combustione rispetto al rapporto stechiometrico aria/combustibile nei motori ad accensione per compressione.

2.3. Autovetture a minore impatto ambientale: sistemi ibridi

In UE il decennio 2025-2035 risulterà essere un periodo di transizione nel settore dei trasporti, in quanto rappresenta un ponte tra le tecnologie tradizionali dei veicoli a combustione interna, l'adozione sempre più diffusa di veicoli ibridi e l'obiettivo finale di un trasporto stradale a zero emissioni, composto da veicoli elettrici e ad idrogeno. In **Figura 2.10** sono rappresentate le vendite di nuovi veicoli a basso impatto ambientale in Europa nel periodo 2015-2020, si può notare una tendenza di crescita e di conseguenza una quota di mercato sempre maggiore dei veicoli ibridi ed elettrici a discapito dei veicoli dotati solo di motore termico.

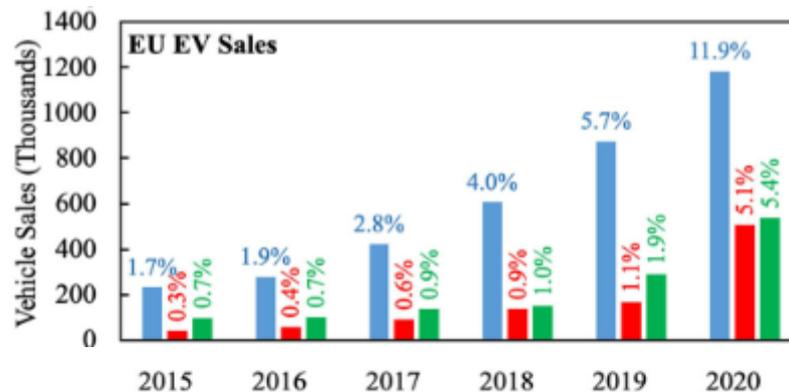


Figura 2.10 Vendite di nuovi veicoli in UE dal 2015 al 2020. Veicoli Full Hybrid (Blu), Veicoli Plug-In Hybrid (Rosso), Veicoli elettrici a batteria (Verde) [10].

Nonostante i limiti sempre più stringenti imposti dall'UE sulle emissioni di CO₂, il passaggio immediato da un parco autoveicoli alimentato con combustibili fossili a uno completamente elettrico risulterebbe praticamente impossibile nel breve periodo; l'elettrificazione, infatti, necessita di ingenti investimenti in infrastrutture sia per la ricarica dei veicoli sia per il trasporto dell'energia elettrica (linee ad alta e media tensione). Inoltre, un repentino aumento di richiesta elettrica non colmata da un aumento della quota rinnovabile e/o a basso impatto ambientale nel mix energetico di un Paese sposterebbe solo il problema senza risolverlo. Di conseguenza, durante questa fase di transizione, i veicoli ibridi risulteranno fondamentali per il rispetto dei limiti sulle emissioni di CO₂. I veicoli ibridi, che combinano un motore a combustione interna con uno o più motori elettrici, rappresentano un compromesso efficace tra la tecnologia tradizionale e quella completamente elettrica. Essi offrono vantaggi significativi in termini di

efficienza e riduzione delle emissioni, ma senza le limitazioni di autonomia tipiche dei veicoli elettrici puri.

Sul mercato sono attualmente disponibili diverse categorie di veicoli ibridi, le principali differenze vengono riportate di seguito:

- **Mild Hybrid (MHEV):** Questi veicoli oltre ad un motore endotermico montano una batteria con un voltaggio generalmente compreso tra 48 e 96 V e un motore elettrico, quest'ultimo offre un notevole supporto in molteplici situazioni, tra cui lo *start and stop* del motore, l'assistenza in accelerazione (specialmente nel contesto urbano) e la frenata rigenerativa. Il motore termico resta comunque il sistema principale per la propulsione del veicolo, esso rimane sempre in funzione durante la marcia. La sinergia tra motore elettrico e motore termico consente un miglioramento dell'efficienza complessiva che si traduce in un risparmio di carburante e una riduzione delle emissioni di CO₂ tra il 5 e il 10% [11]. Lo schema di un veicolo MHEV è rappresentato in **Figura 2.11**.

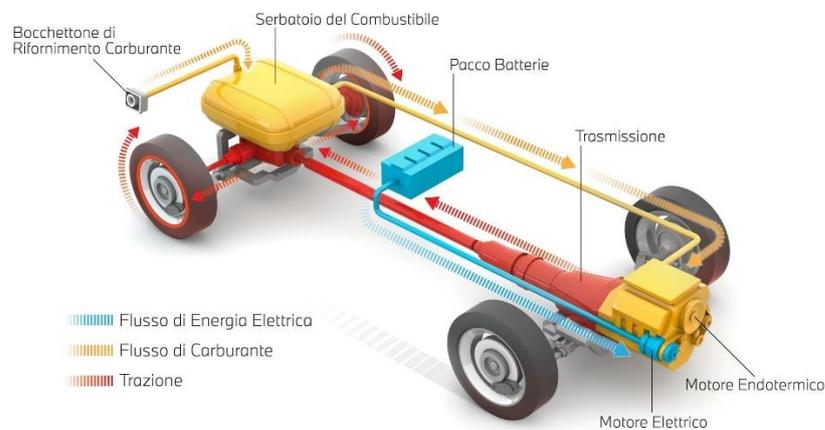


Figura 2.11 Componenti di un veicolo Mild Hybrid.

- **Full Hybrid (FHEV):** Offrono una maggiore autonomia elettrica rispetto alle vetture Mild Hybrid e possono funzionare brevemente in modalità completamente elettrica, pur mantenendo l'autonomia estesa dei motori a combustione interna. Il motore elettrico ha una potenza superiore rispetto a quello montato sui veicoli MHEV ed è alimentato da una batteria con capacità e voltaggio maggiori.
- **Plug-In Hybrid (PHEV):** Questi veicoli possono essere ricaricati esternamente tramite porta di ricarica, come raffigurato in **Figura 2.12**, e offrono un'autonomia elettrica anche superiore ai 50 km, riducendo notevolmente l'uso del motore a combustione interna per i tragitti quotidiani, soprattutto in contesti di guida urbana.

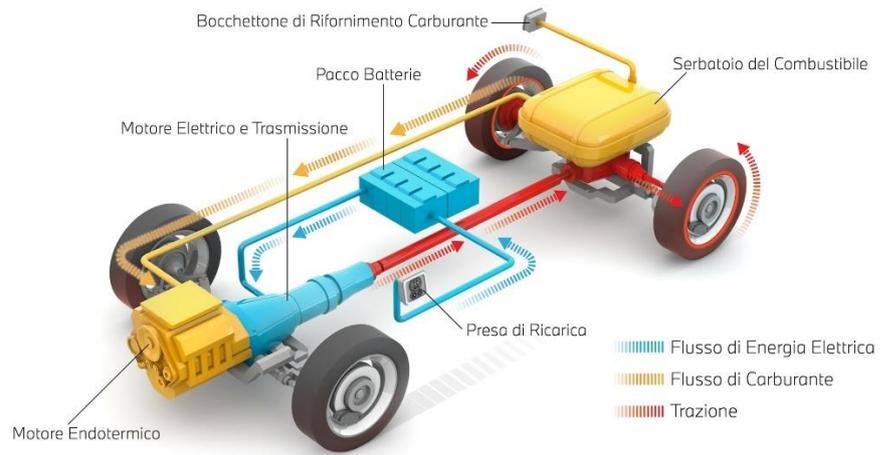


Figura 2.12 Componenti di un veicolo Plug-in Hybrid.

3. Standard per il calcolo delle emissioni

Nel corso degli anni, l'UE ha adottato vari standard per il calcolo delle emissioni degli autoveicoli, al fine di garantire che i veicoli rispettino i limiti di emissioni stabiliti dalle normative ambientali. I metodi di misurazione delle emissioni sono cambiati nel tempo, diventando più accurati e rappresentativi delle condizioni reali di guida. I due principali standard utilizzati oggi in Europa per misurare le emissioni ed il consumo di carburante sono:

- Worldwide Harmonized Light Vehicle Test Procedure (**WLTP**)
- Real Driving Emissions (**RDE**)

Questi metodi sono stati sviluppati per sostituire il vecchio ciclo di prova NEDC (New European Driving Cycle), ritenuto non più rappresentativo delle reali condizioni di guida. Questo ciclo doveva essere eseguito su un veicolo ad una temperatura controllata compresa tra 20 e 30 °C (solitamente a 25 °C). I cicli, per migliorare la ripetibilità, venivano effettuati su un banco prova a rulli. Questo tipo di banco è dotato di una macchina elettrica per simulare la resistenza dovuta al trascinamento aerodinamico e all'inerzia del veicolo.

Il ciclo di prova NEDC, rappresentato in **Figura 3.1**, era composto da due parti:

- Urban Driving Cycle (UDC), rappresentante il traffico cittadino
- Extra Urban Driving Cycle (EUDC), rappresentante la guida su strade extraurbane e autostrade

L'UDC includeva quattro esecuzioni consecutive di un ciclo elementare (ECE-15), che comprendeva fasi di marcia al minimo; in questo ciclo accelerazioni, velocità e decelerazioni sono costanti. Il ciclo elementare terminava a 195 secondi dopo una distanza teorica di 994,03 metri, poi si ripeteva quattro volte consecutive. La durata totale era di 780 secondi (13 minuti) su una distanza teorica di 3976,1 metri, con una velocità media di 18,35 km/h. L'ECE-15 è stato il primo ciclo ad essere normato nell'UE nel 1970 per la certificazione delle emissioni dei veicoli con motori ad accensione comandata (con benzina come carburante). Alla fine degli anni '80, ha incluso anche i veicoli con motori ad accensione per compressione (alimentati a gasolio).

L'EUDC, introdotto nel 1990, è stato ideato per rappresentare modalità di guida più aggressive e ad alta velocità. La velocità massima del ciclo EUDC era di 120 km/h, mentre la durata totale era di 400 secondi e la distanza teorica pari a 6956 metri, con una velocità media di 62,6 km/h.

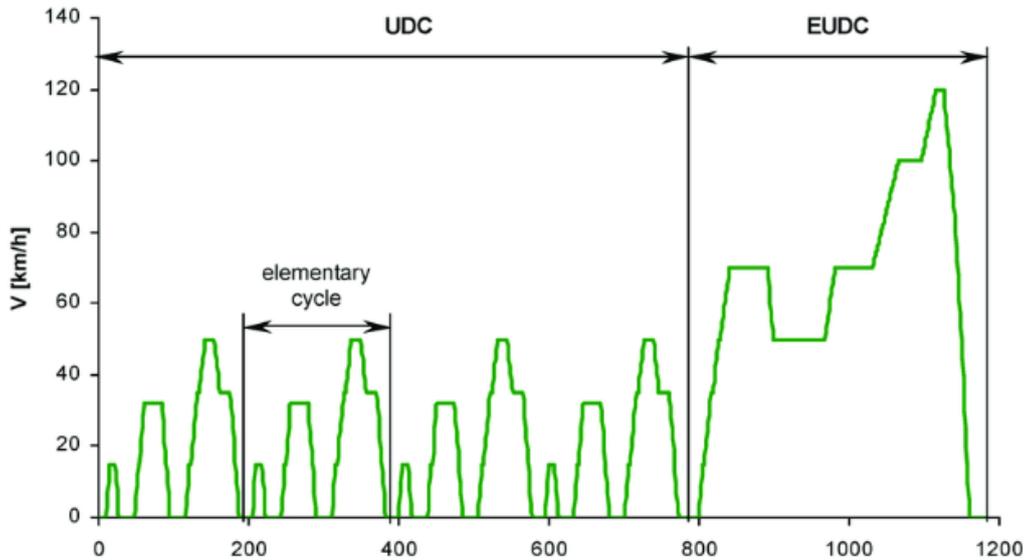


Figura 3.1 Ciclo di prova NEDC.

3.1. Worldwide Harmonized Light Vehicle Test Procedure (WLTP)

Nel tentativo di ridurre il divario e unificare le procedure di test dei veicoli, nel 2007 la Commissione Economica per l'Europa delle Nazioni Unite ha avviato un programma con l'obiettivo di sviluppare la World-wide harmonised Light-duty Test Procedure (WLTP) e il World-wide harmonised Light-duty Test Cycle (WLTC). Il protocollo WLTP viene utilizzato per l'omologazione dei veicoli nell'UE, in Svizzera e in altri Paesi. Indica una procedura per misurare il consumo di carburante, le emissioni di CO₂ e le emissioni di specie inquinanti regolamentate nei veicoli leggeri (autovetture e veicoli commerciali leggeri fino a 3,5 tonnellate) in condizioni standardizzate di laboratorio. Dal 2017, tutti i nuovi modelli commercializzati per la prima volta sono omologati secondo il WLTP, mentre, da settembre 2018, tutti i veicoli venduti devono essere omologati WLTP. Il WLTC è un insieme di cicli di guida, con profili di velocità diversi e creati ad hoc per tre classi di veicoli leggeri, a seconda del rapporto potenza/peso (PWR) del veicolo testato [12]:

- La classe **WLTC 3** si applica ai veicoli ad alta potenza con un rapporto potenza/peso superiore a 34 W/kg. È ulteriormente suddivisa in due sottoclassi: 3.1 per veicoli con una velocità massima inferiore a 120 km/h e 3.2 per veicoli con una velocità massima superiore a 120 km/h.
- La classe **WLTC 2** viene applicata ai veicoli di potenza media, con un rapporto potenza/peso compreso tra 22 e 34 W/kg. La durata è uguale al ciclo della classe 3 e la distanza totale percorsa è simile, ma il suo profilo di velocità è stato ridimensionato.
- La classe **WLTC 1** è progettata per veicoli a bassa potenza con un rapporto potenza/peso massimo di 22 W/kg. È più breve dei cicli della classe 2 e 3 e presenta accelerazioni e velocità massime inferiori.

Il ciclo WLTC per ciascuna classe di veicolo è composto da fasi che rappresentano la guida con velocità entro un certo intervallo. Le classi 3 e 2 includono quattro fasi di velocità: bassa, media, alta ed extra alta, mentre la classe 1 ha solo due fasi: bassa e media. Nella classe 3.2 rientrano la maggior parte delle autovetture per passeggeri prodotte e vendute nell'ultimo decennio in Europa.

Il nuovo standard è stato progettato per essere più rappresentativo delle condizioni di guida reali e moderne. Per raggiungere questo obiettivo, il WLTP è più lungo di 10 minuti rispetto al NEDC (30 minuti invece di 20), e il suo profilo di velocità è più dinamico, con accelerazioni più rapide seguite da frenate brevi. Inoltre, le velocità media e massima sono state aumentate rispettivamente a 46,5 km/h e 131,3 km/h. La distanza percorsa è di 23,27 km (più del doppio degli 11 chilometri del NEDC).

In **Tabella 3.1** vengono riassunti i parametri caratteristici di un ciclo di test e confrontati tra NEDC e WLTP. Come si può notare, nel WLTC il veicolo accelera o decelera per l'84% del tempo su tutto il ciclo, il veicolo risulta fermo per il 12,6% e per il 3,7% percorre il ciclo a velocità costante. Nel NEDC per il 24% del tempo il veicolo è fermo, il 40% è trascorso a velocità costante ed il restante 36% è composto da accelerazioni o decelerazioni.

Tabella 3.1 Confronto ciclo NEDC e WLTC 3.2 [13].

Parametri	NEDC	WLTC 3.2
durata (s)	1180	1800
distanza (km)	11,03	23,27
velocità media (km/h)	33,6	46,5
velocità massima (km/h)	120	131,3
durata di arresto (%)	23,7	12,6
guida costante (%)	40,3	3,7
accelerazione (%)	20,9	43,8
decelerazione (%)	15,1	39,9
accelerazione positiva media (m/s ²)	0,59	0,41
accelerazione positiva massima (m/s ²)	1,04	1,67
accelerazione media "velocità-accelerazione" (m ² /s ³)	1,04	1,99
accelerazione massima "velocità-accelerazione" (m ² /s ³)	9,22	21,01
decelerazione media (m/s ²)	-0,82	-0,45
decelerazione minima (m/s ²)	-1,39	-1,5

Il ciclo WLTC per la classe 3.2 viene raffigurato in **Figura 3.2** e presenta le seguenti fasi [14]:

- **Fase a bassa velocità:** questa fase copre i primi 10 minuti del ciclo e la distanza totale percorsa è 3,09 km. Durante questa fase, la velocità varia significativamente, ma rimane al di sotto di 60 km/h. Essa simula la guida urbana, caratterizzata da continui arresti e ripartenze, accelerazioni frequenti, come nel traffico cittadino. La velocità media in questa fase risulta bassa e pari a 18,9 km/h, il profilo mostra un andamento frenetico con frequenti variazioni di velocità.
- **Fase a media velocità:** la durata è pari a 433 secondi, la velocità media e massima aumentano rispettivamente a 36,4 e 76,6 km/h, la distanza percorsa invece è 4,35 km. Questa fase è tipica della guida su strade suburbane di periferia a scorrimento medio con limiti di velocità moderati.

- **Fase ad alta velocità:** questa fase dura 455 secondi, la velocità raggiunge valori più alti, con una velocità massima di 97,4 km/h e una velocità media di 56,5 km/h. In questa fase, il veicolo simula la guida su strade extraurbane con limiti di velocità elevati. Ci sono accelerazioni più rapide, ma con meno decelerazioni o interruzioni rispetto alle fasi precedenti. L'incremento della velocità è più continuo, e la fase si avvicina maggiormente alla guida in condizioni di traffico scorrevole. La distanza totale percorsa è 7,16 km.
- **Fase a velocità extra-alta:** questa è l'ultima fase del ciclo, con una durata di 323 secondi. La velocità massima raggiunta è di 131,3 km/h, mentre la velocità media è 92,3 km/h. Questa fase simula la guida autostradale a velocità sostenuta, con lunghe sezioni di accelerazione e decelerazione, ma con poche interruzioni rispetto alle fasi precedenti. Le velocità sono elevate e riflettono la guida in condizioni in cui il traffico è scarso o assente. La distanza totale percorsa è 8,25 km.

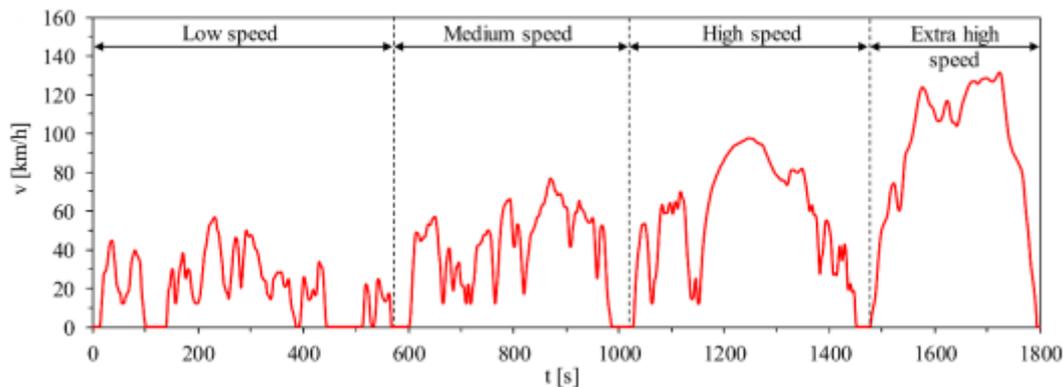


Figura 3.2 Ciclo di guida WLTC classe 3.2 per veicoli con PWR maggiore di 34 W/kg.

3.2. Real Driving Emissions (RDE)

La procedura di Real Driving Emissions (RDE) è stata progettata per misurare le prestazioni reali in termini di emissioni dei veicoli nell'uso quotidiano. Dal momento in cui è entrato in vigore il Regolamento (UE) 2016/427 della Commissione del 10 marzo 2016, le emissioni vengono misurate durante la guida reale come parte del processo di omologazione del veicolo, e non solo su banchi prova come avveniva in precedenza. Le misurazioni su strada rappresentano un importante passo avanti per fornire ai consumatori informazioni realistiche sulle emissioni [15].

A differenza di un test di laboratorio, il test RDE non segue un ciclo di guida definito. Le emissioni vengono rilevate in condizioni di guida reale su strade pubbliche. Il test RDE viene condotto in quasi ogni condizione: accelerazione, temperatura esterna, altitudine, carico e situazione del traffico sono variabili casuali, purché rientrino nei parametri previsti. Per questo motivo, ogni misurazione è diversa, con condizioni che variano continuamente.

Durante i test RDE, un veicolo è dotato di un sistema di misurazione portatile delle emissioni (PEMS) che registra gli inquinanti prodotti durante la guida in un contesto reale, con variazioni di velocità, traffico, e condizioni ambientali. Per tenere conto delle inevitabili variazioni tra test di laboratorio e guida su strada, è stato introdotto il concetto di Conformity Factor. Questo fattore è un moltiplicatore che permette di stabilire un margine accettabile tra i limiti delle emissioni rilevati nei test in laboratorio e quelli misurati durante la guida reale. Ad esempio,

per i veicoli diesel soggetti a test RDE, il CF iniziale era fissato a 2,1, ma è stato progressivamente ridotto a 1,43 per gli NO_x, riflettendo l'aumento della precisione delle tecnologie di misurazione e dei sistemi di abbattimento delle emissioni.

4. Inquinanti

Gli inquinanti emessi dagli autoveicoli sono una delle cause di degrado ambientale e di problemi di salute pubblica nelle aree urbane. Questi inquinanti si suddividono in primari e secondari; i primari sono quelli misurabili allo scarico di un autoveicolo, i secondari (come smog fotochimico, particolato secondario e piogge acide) si originano dall'interazione degli inquinanti primari con l'ambiente. In **Figura 4.1** viene raffigurata la composizione dei gas emessi da un motore alimentato a benzina dove gli inquinanti rappresentano circa lo 0,5 v/v % del totale. I principali inquinanti primari, i cui limiti di emissione sono normati, sono: ossidi di azoto, idrocarburi incombusti, monossido di carbonio e particolato. L'anidride solforosa (SO₂), invece, non viene presa in considerazione nei limiti di emissione in quanto, nel corso degli anni, l'evoluzione dei processi di raffinazione ha permesso di ottenere una quantità di zolfo nei combustibili per autotrazione prossima a zero.

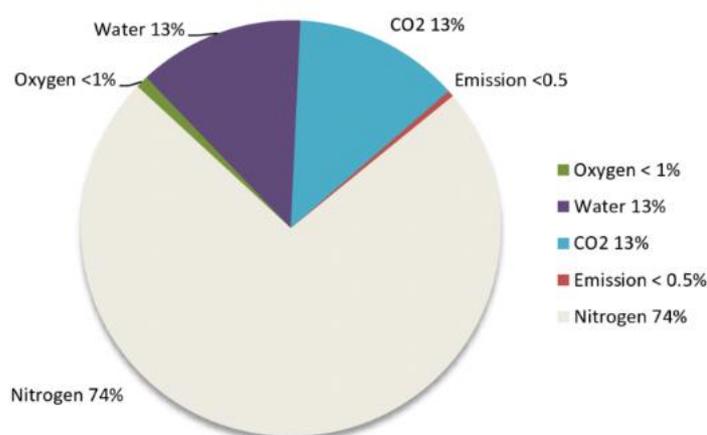


Figura 4.1 Emissioni di un motore ad accensione comandata alimentato a benzina [16].

4.1. Ossidi di azoto

Gli NO_x di origine antropogenica contribuiscono alla produzione di smog fotochimico, alla pioggia acida, all'accelerazione del cambiamento climatico. Essi sono inquinanti responsabili di gravi problemi ambientali e di milioni di morti premature a causa dell'ozono, un agente ossidante che danneggia il sistema respiratorio umano [17]. Gli ossidi di azoto si generano secondo tre meccanismi di reazione:

- NO_x derivanti dal combustibile: L'azoto legato agli atomi di C ed H del combustibile viene ossidato molto più facilmente di quello atmosferico. Tali legami sono spesso presenti nei combustibili ad alto punto di ebollizione. La conversione dell'azoto presente nel combustibile dipende debolmente dalla temperatura, ma dipende fortemente dalla stechiometria di reazione.
- NO_x termici: si formano a partire dall'azoto presente nell'aria utilizzata per la combustione tramite il meccanismo a catena radicalica di Zeldovich. L'azoto naturalmente presente nell'aria è fondamentalmente inerte per via della stabilità del triplo legame; tuttavia, temperature superiori a circa 1250 °C causano la dissociazione termica di O₂ che in forma radicalica attacca l'azoto molecolare permettendogli di scindersi e formare principalmente molecole di NO e radicali azoto (R. 4.1)-(R. 4.2).

La velocità di reazione che porta alla formazione degli NO_x termici dipende fortemente dalla temperatura massima della fiamma e dal rapporto stechiometrico nella zona di combustione. La picco di produzione di NO_x termici si verifica con una miscela leggermente povera di combustibile, per via del leggero eccesso di ossigeno nelle regioni più calde della fiamma.

- NO_x veloci: il quantitativo di NO_x che si sviluppano tramite meccanismo “prompt” è significativo solo nelle fiamme molto ricche di combustibile, che producono intrinsecamente basse quantità di NO_x a causa della riduzione degli NO_x termici e da combustibile. Gli NO_x veloci si formano nella zona della fiamma attraverso la formazione intermedia di cianuro di idrogeno (HCN) e di radicali di azoto, che reagendo con ossigeno molecolare formando NO_x (R. 4.3)-(R. 4.4).

Reazioni con meccanismo a catena radicalica di Zeldovich:



Reazioni con meccanismo “prompt”:



4.2. Idrocarburi incombusti

Gli idrocarburi incombusti prodotti dai motori endotermici si generano principalmente durante i processi di combustione incompleta del carburante. Nei motori a combustione interna, in particolare quelli ad accensione comandata, la miscela aria-carburante non viene sempre bruciata completamente. I due principali meccanismi di formazione di idrocarburi incombusti sono [18]:

- **Bulk quenching:** la riduzione delle reazioni di ossidazione può avvenire a causa di zone con temperature più basse (*quenching*) o per via di significative variazioni locali nel rapporto stechiometrico all'interno della camera di combustione. Le disomogeneità di temperatura possono essere indotte, ad esempio, dal trasferimento di calore tra la carica nel cilindro e le pareti della camera di combustione, oppure da disomogeneità termiche derivanti dalla miscelazione dei gas e dall'evaporazione del combustibile.
- **Spray impingement:** questo fenomeno, di notevole importanza nei motori ad iniezione diretta, è particolarmente influenzato dalla geometria della camera di combustione e dal timing di iniezione del carburante. Si sviluppa nel caso in cui un eccessivo impatto dello spray di carburante causi la formazione di film liquidi, specialmente sulle pareti del cilindro. Per questo fenomeno l'evaporazione e l'ossidazione completa del combustibile potrebbero non avvenire.

La maggioranza degli idrocarburi fanno parte della classe dei composti organici volatili (VOC). Essi rappresentano qualsiasi composto del carbonio, esclusi il monossido di carbonio, l'anidride carbonica, l'acido carbonico, i carburi metallici o i carbonati e il carbonato di ammonio, che partecipa alle reazioni fotochimiche atmosferiche. Esempi di VOC includono idrocarburi alogenati, aldeidi, composti aromatici, idrocarburi aromatici policiclici, alcoli, alcani, chetoni, olefine ed eteri [19]. I VOC rappresentano una grave minaccia per l'ambiente e la salute umana, poiché molti di essi sono altamente tossici e cancerogeni. Oltre ai possibili

danni per gli esseri viventi, i VOC sono tra i principali responsabili della formazione dell'ozono antropogenico. Quando rilasciati in ambiente, alcani, composti aromatici e alcheni subiscono reazioni fotochimiche in condizioni climatiche adeguate. Le specie con il più alto potenziale di formazione dell'ozono (OFP), tra cui m/p/o-xilene, toluene, propene ed etilbenzene, rappresentano il 30% delle emissioni totali di VOC, contribuendo al 69% del potenziale totale di produzione di ozono [20].

Relativamente all'ozono antropogenico, che si produce dall'interazione dei VOC e degli NO_x con la radiazione solare, l'Agenzia per la Protezione Ambientale degli Stati Uniti ha sviluppato un indice di qualità dell'aria dove le concentrazioni (v/v) di ozono medie su 8 ore da 85 a 104 ppb sono descritte come "Nocive per i gruppi sensibili", da 105 ppb a 124 ppb come "Nocive" e da 125 ppb a 404 ppb come "Molto nocive".

In uno studio condotto da Xinyue Cao et al. [21] sono state valutate le emissioni di VOC di 30 autoveicoli (immatricolati dal 1993 al 2012) alimentati a benzina utilizzando un sistema portatile di misurazione delle emissioni (PEMS) mentre venivano guidati su un percorso di prova predefinito. Le emissioni sono state analizzate mediante gascromatografia/spettrometria di massa (GC-MS) ed i risultati ottenuti sono riportati in **Tabella 4.1**. Complessivamente, sono state rilevate 74 specie di VOC, inclusi 22 alcani, 6 alcheni, 1 alchino, 16 aromatici, 3 cicloparaffine, 10 idrocarburi alogenati e 12 composti carbonilici. Alcani e aromatici sono risultati i VOC prevalenti, con percentuali in peso rispettivamente di 36,4% e 33,1%.

Tabella 4.1 Emissioni medie dei 30 VOC principali (\pm indica la deviazione standard) [21].

Composti	Percentuale in peso (%)		
Toluene	11,2 \pm 6,2	2-Metilesano	2,0 \pm 0,7
i-Pentano	6,1 \pm 2,7	Metilciclopentano	2,0 \pm 0,8
Benzene	5,9 \pm 1,2	Propilene	1,9 \pm 1,5
Formaldeide	5,0 \pm 2,7	Etano	1,8 \pm 2,0
Cloruro di metilene	4,6 \pm 5,1	Etilene	1,6 \pm 0,8
m- e p-Xilene	4,1 \pm 1,3	Propionaldeide	1,6 \pm 1,1
Pentano	3,7 \pm 1,3	Acetone	1,5 \pm 0,9
3-Metilpentano	3,6 \pm 1,7	Esaidrotoluene	1,4 \pm 1,4
2-Metilpentano	3,6 \pm 1,2	o-Etildiluene	1,4 \pm 1,4
Acetaldeide	3,2 \pm 1,7	Dimetilmetano	1,2 \pm 0,7
Etilbenzene	3,0 \pm 1,6	3-Metilesaptano	1,2 \pm 0,9
Esano	2,9 \pm 0,7	Butiraldeide	1,2 \pm 1,2
Eptano	2,7 \pm 1,4	Benzaldeide	1,1 \pm 0,6
Acroleina	2,5 \pm 1,7	2-Metileptano	1,1 \pm 2,6
1,2,3-Trimetilbenzene	2,4 \pm 1,5	Totale	88,5
Metil T-butil etere	2,4 \pm 1,2		

4.3. Monossido di carbonio

Il monossido di carbonio è un gas tossico per l'uomo. Se respirato si combina con l'emoglobina presente nel sangue per dare un complesso irreversibile la: carbossiemoglobina (CO-Hb). Il monossido di carbonio ha un'altissima affinità per l'emoglobina, circa 240 volte più dell'O₂, e impedisce l'assorbimento di ossigeno da parte di quest'ultima portando alla morte cellulare per ipossia [22].

Durante la combustione ideale, il carburante dovrebbe ossidarsi completamente, formando anidride carbonica e acqua. Tuttavia, in alcuni punti della camera di combustione possono formarsi condizioni di miscela ricca, di conseguenza l'ossigeno potrebbe essere insufficiente per ossidare completamente il carbonio. In queste aree, il carbonio degli idrocarburi si ossida solo parzialmente, formando CO secondo la reazione (R. 4.5). La formazione di CO è inoltre favorita da alte temperature e tempi di reazione brevi. In queste condizioni, la reazione chimica si sviluppa rapidamente, ma non sempre con abbastanza ossigeno, portando a una combustione incompleta e alla formazione di CO come prodotto intermedio.



4.4. Particolato

Il particolato è un sottoprodotto che si sviluppa a partire da processi di combustione di idrocarburi ed esso influisce notevolmente sulla salute umana e sull'ambiente. Le particelle emesse dai motori a combustione interna, soprattutto quelle fini e ultrafini, possono facilmente penetrare nel sistema respiratorio e accumularsi nel corpo umano, causando malattie respiratorie e cardiovascolari [23].

Il particolato è un materiale multifase costituito principalmente da: soot, ovvero la frazione carboniosa; SOF, ovvero la frazione organica solubile derivante dalla condensazione di molecole del combustibile; ceneri, come ossidi di metalli, che si formano a seguito della combustione.

Il soot rappresenta una frazione importante della massa di particolato e la sua formazione, come raffigurato in **Figura 4.2**, si può generalmente suddividere in due diverse fasi [24]:

1. La fase di formazione di particelle di piccole dimensioni: a partire dalla collisione di piccole molecole, come l'acetilene, prodotte dalla pirolisi del combustibile si giunge alla formazione di catene di idrocarburi altamente insature, che possono collidere formando molecole cicliche iniziali. Tra queste si identificano composti aromatici come il benzene, composti policiclici aromatici (PAH) o idrocarburi aromatici eterociclici (etero-PAH). La sovrassaturazione comporta la formazione di nuclei composti da particelle di dimensioni comprese tra 1 e 2 nm.
2. La fase di crescita del particolato: coinvolge principalmente la crescita superficiale, dovuta all'adsorbimento superficiale di altre specie, e l'agglomerazione, che riguarda la collisione di particelle primarie.

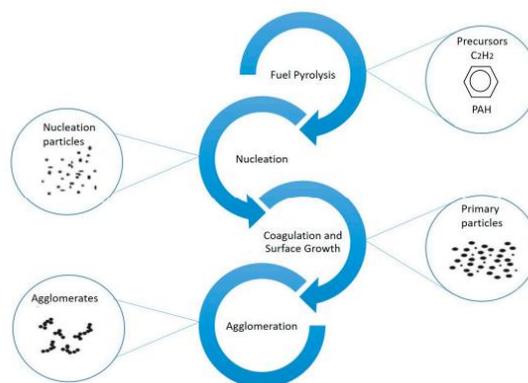


Figura 4.2 Fasi della formazione di soot nei motori endotermici.

4.5. Anidride solforosa

Il contenuto di zolfo nel petrolio greggio è generalmente compreso tra lo 0,1 e il 6% in peso. Un'analisi della composizione molecolare indica che la maggior parte dei composti contenenti zolfo presenta un solo atomo di zolfo [25], il che implica che i composti dello zolfo potrebbero essere una componente dominante delle molecole presenti nel greggio; ad esempio, più del 50% dei composti dovrebbe essere costituito da specie contenenti zolfo se il contenuto di zolfo del greggio supera il 5 %. L'ossidazione di idrocarburi contenenti atomi di zolfo genera SO_2 che è causa di diversi problemi: corrosione del motore, avvelenamento dei sistemi catalitici e inquinamento atmosferico. Pertanto, il contenuto di zolfo nella benzina per autovetture, nel diesel e in altri combustibili è stato limitato rigorosamente nella maggior parte dei paesi; ad esempio, è richiesto un massimo di 10 mg di zolfo per ogni chilogrammo di benzina equivalente a 10 ppm o 0,001% in Cina, Giappone, USA, UE ed altri Paesi.

5. Stato dell'arte nel controllo delle emissioni nei motori ad accensione comandata

5.1. Sonda lambda

La prima sonda lambda è stata introdotta da Bosch nel 1976 nei veicoli per ridurre le emissioni di ossidi di azoto, monossido di carbonio e idrocarburi incombusti. Con l'avvento delle normative ambientali, la sonda lambda è diventata obbligatoria nei veicoli a partire dagli Ottanta, soprattutto con l'introduzione del catalizzatore a tre vie, il quale richiede un controllo preciso della miscela aria-carburante per funzionare in modo efficiente.

La sonda lambda è posizionata nel sistema di scarico del veicolo, solitamente prima e dopo il catalizzatore. La sonda a monte del catalizzatore monitora i gas di scarico non trattati e fornisce un segnale di feedback alla centralina per regolare la combustione. La sonda a valle verifica l'efficienza del catalizzatore, assicurandosi che il sistema stia funzionando correttamente.

La sonda è costituita da un elettrolita solido, a base di ossido di zirconio, interposto tra una coppia di elettrodi di platino. L'elettrodo esterno è esposto ai gas combusti all'interno del condotto di scarico, mentre quello interno è posto in comunicazione con l'atmosfera da appositi condotti. Quando il motore è alimentato con dosatura ricca, i due elettrodi si trovano quindi affacciati a due ambienti in cui la pressione parziale dell'ossigeno è molto diversa. Attraverso l'elettrolita solido si genera quindi un flusso di ioni O^{2-} dall'atmosfera verso i gas di scarico, mentre le reazioni di ossidoriduzione dell'ossigeno in corrispondenza degli elettrodi generano tra di essi una differenza di potenziale che è di poco inferiore ad 1 Volt. Quando invece il motore è alimentato con dosatura povera, la concentrazione di O_2 allo scarico aumenta di diversi ordini di grandezza, riducendo la migrazione di ioni e quindi la differenza di potenziale tra gli elettrodi a poche decine di mV, come raffigurato in **Figura 5.1**. Il segnale di tensione della sonda viene quindi inviato alla centralina di controllo del sistema di alimentazione e confrontato con un livello di tensione di riferimento pari a circa 400 mV; sulla base di tale confronto, variata la quantità di carburante iniettata in camera di combustione.

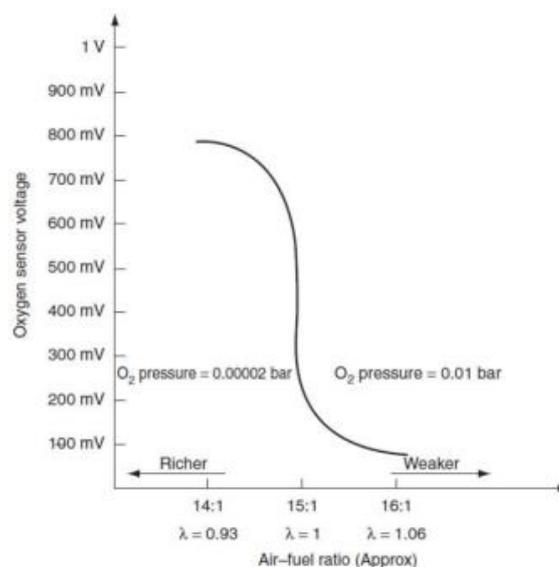


Figura 5.1 Sonda lambda: tensione misurata al variare del rapporto A/F [26].

5.2. Catalizzatore a tre vie (TWC)

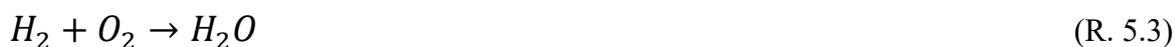
Il catalizzatore a tre vie o, in inglese, three way catalyst (TWC) è tipicamente composto da:

- Un substrato monolitico con struttura a nido d'ape a base di un materiale ceramico, come la cordierite ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) o il carburo di silicio (SiC), oppure acciai inossidabili, come le leghe refrattarie Fe-Cr-Al.
- Materiali di supporto ad alta superficie specifica depositati sul monolite, come ad esempio allumina tenacizzata con zirconia (ZTA) o mullite tenacizzata con zirconia (ZTM).
- Metalli del gruppo del platino (Pt, Pd e Rh) che agiscono come componenti attivi.
- Ossidi metallici che fungono principalmente da promotori, come l'ossido di cerio.

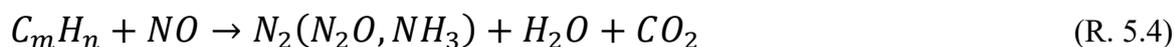
L'adozione di substrati monolitici è dovuta a diverse ragioni: un substrato monolitico presenta minori perdite di carico, un alto tasso di trasferimento di calore e massa, una maggiore resistenza meccanica nel tempo rispetto ad un catalizzatore a letto impaccato. Ad oggi i sistemi monolitici presentano una densità di celle superiore a 1000 cpsi (cells per square inch), che incrementa il trasferimento di massa pur mantenendo la tortuosità a livelli minimi.

Il supporto, o washcoat, per i componenti attivi è generalmente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con l'aggiunta di zirconia per prevenire la sinterizzazione in presenza di zolfo. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ è utilizzata come componente del primo strato di rivestimento o come supporto di base depositato sul monolite per via della sua elevata superficie specifica e della relativamente buona stabilità termica in condizioni idrotermali. La superficie del washcoat viene impregnata con il principio attivo e successivamente viene trattata termicamente. A seguito della calcinazione si formano dei clusters contenenti i metalli nobili (Pt, Pd, Rh) e sulla loro superficie sono presenti i siti attivi che promuovono le reazioni desiderate (R. 5.1)-(R. 5.8). I componenti attivi vengono dispersi sul supporto per massimizzare la superficie esposta rispetto al volume. Infatti, i metalli nobili sono estremamente rari e costosi, la loro dispersione in clusters nanometrici è essenziale per ottenere un catalizzatore che sia attivo pur utilizzandone una quantità non eccessiva, rendendo quindi il sistema catalitico economicamente sostenibile.

Reazioni di ossidazione:



Reazioni di riduzione di NO:



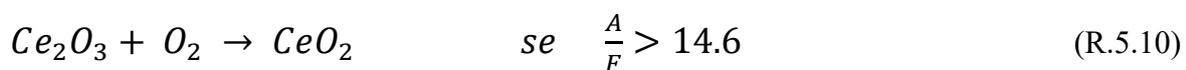
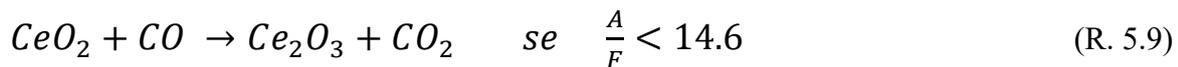
Reazioni di produzione di idrogeno:



Come promotori si utilizzano:

- 10-20 wt% CeO₂ e ZrO₂
- 1-2 wt% BaO e La₂O₃

L'ossido di cerio, presente in ragione di un 10-20 wt% nel washcoat, svolge una funzione di vettore di ossigeno nel compensare le carenze del funzionamento con miscela ricca e gli eccessi del funzionamento con miscela povera, secondo le reazioni (R. 5.9)-(R. 5.10). Con una temperatura dei fumi spesso superiore agli 800 °C, il catalizzatore che presenta CeO₂ puro nel supporto subisce una disattivazione con perdita di area superficiale. Sono stati compiuti sforzi considerevoli per migliorare la stabilità termica di CeO₂. Tra questi sforzi, l'incorporazione di ZrO₂ nel reticolo di CeO₂ si è dimostrata efficace nel prevenire la sinterizzazione di CeO₂ [27].



Nonostante la presenza di promotori come l'ossido di cerio, che permette l'ossidazione di HC e CO durante brevi periodi di funzionamento con miscela ricca, il corretto funzionamento del sistema catalitico avviene esclusivamente con il motore che lavora in condizioni stechiometriche. Con un rapporto A/F compreso tra 14,6:1 e 14,7:1 (a seconda del tipo di benzina che alimenta il veicolo) la conversione degli inquinanti è superiore al 98% come riportato in **Figura 5.2**.

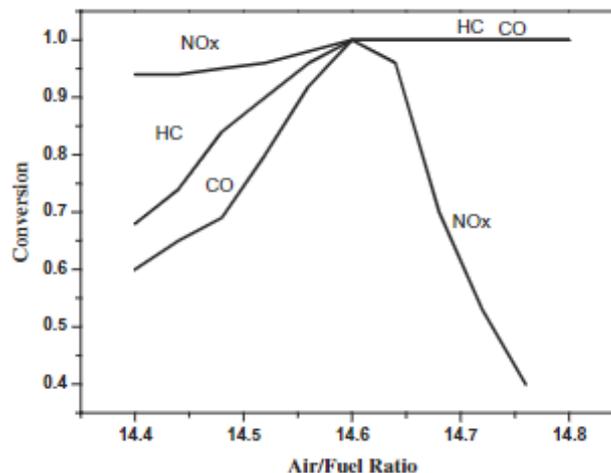


Figura 5.2 Conversione delle specie inquinanti rispetto al rapporto A/F in un TWC [28].

5.3. Filtro del particolato (GPF)

Il GPF (Gasoline Particulate Filter) è un sistema filtrante progettato specificamente per i motori ad accensione comandata con iniezione diretta, introdotto per ridurre le emissioni di particolato fine e ultrafine emesso durante la combustione. I motori a benzina con iniezione diretta, sebbene offrano miglioramenti in termini di efficienza e prestazioni rispetto ai motori a iniezione indiretta, generano una maggiore quantità di particelle fini, analogamente ai motori diesel. Come si può notare in **Figura 5.3**, alcuni veicoli ad accensione comandata con sistema ad iniezione diretta superano i limiti di emissione di particolato, sia riguardo al numero di particelle (#/km) sia rispetto alla massa di particolato (mg/km). Per questo motivo, il GPF è

diventato una tecnologia essenziale nelle autovetture di nuova generazione per rispettare le normative relative alle emissioni.

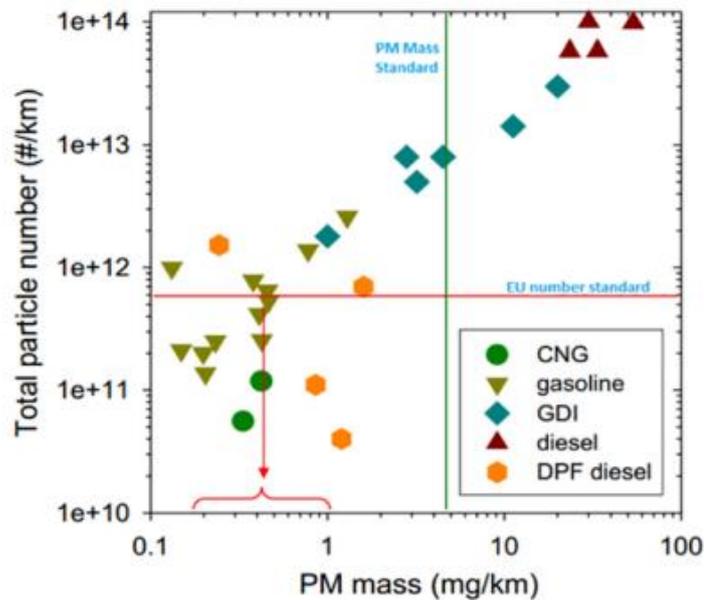


Figura 5.3 Emissioni di PM e PN. Confronto tra motore ad accensione comandata e ad accensione per compressione (con e senza filtro del particolato) alimentati con carburanti diversi [29].

Il GPF è un sistema monolitico con struttura a canali ciechi alternati: il flusso dei gas, in questo modo, è forzato ad attraversare trasversalmente le pareti dei canali. La filtrazione è governata da tre meccanismi: la diffusione browniana, che aumenta con la diminuzione della dimensione delle particelle ed è il meccanismo dominante per catturare le particelle molto piccole (< 30 nm), l'intercettazione ed infine la filtrazione inerziale, che aumenta con l'aumento della dimensione delle particelle ed è dominante per la cattura delle particelle di dimensioni maggiori. L'efficienza di filtrazione, ossia la frazione di particelle che vengono intrappolate rispetto al totale, aumenta con il chilometraggio del veicolo. Il particolato e le ceneri accumulate formano uno strato sulle pareti del filtro, che funziona come un ulteriore sistema filtrante contribuendo ad aumentare l'efficienza totale di filtrazione. Per la maggior parte della vita del veicolo, il GPF funziona con un'elevata efficienza, anche superiore al 90% [30]. I materiali più utilizzati per il GPF sono ceramici come la cordierite o il carburo di silicio, con una porosità generalmente compresa tra il 45 e il 65%. La porosità e la dimensione media dei pori del materiale costituente il filtro sono ottimizzate per fornire un buon equilibrio tra alta filtrazione e basse perdite di carico. Sebbene i pori più piccoli siano desiderabili per un'alta efficienza di filtrazione, quelli più grandi sono preferibili per una maggiore permeabilità della parete al flusso gassoso. Inoltre, è vantaggioso avere una distribuzione delle dimensioni dei pori ristretta: eliminare i pori grandi o "bleakers" è utile per migliorare la filtrazione, mentre eliminare i pori molto fini aiuta a ridurre le perdite di carico [31].

6. Materiali e metodi

6.1. Preparazione dei sorbenti

Attualmente, le zeoliti sono i materiali più comunemente testati come sorbenti per i composti organici volatili; vengono utilizzate sia per la loro porosità che per l'elevata superficie specifica, ma soprattutto perché la struttura della zeolite (come la dimensione dei pori o il rapporto Si/Al) può essere scelta in base all'inquinante target. Sono stati riportati esperimenti su scala di laboratorio con varie zeoliti come: H-ZSM-5, H-Beta, La-(o Cu-)ZSM-5, Ag-ZSM-5, Na-BEA, SSZ-33, setacci molecolari silicoalluminofosfati, MCM-68, ZSM-12 e Beta scambiata con Li, K o Ag [32]. Tuttavia, quando si utilizza una zeolite nella forma protonica, nonostante il grande numero di siti di adsorbimento nei micropori, i composti target (ad esempio, propene e toluene, rappresentativi degli idrocarburi nel flusso di scarico dei veicoli a benzina) vengono facilmente desorbiti dai siti di adsorbimento prima che si raggiungano alte temperature e possono persino sfuggire dalla zeolite senza essere adsorbiti. È stato dimostrato che, per superare queste limitazioni, l'aggiunta alla struttura della zeolite di ioni di metalli di transizione e metalli nobili aumenta l'efficacia nell'adsorbimento dei composti organici volatili e la selettività nell'adsorbimento di un particolare tipo di VOC [33].

Come materiale sorbente è stata quindi utilizzata una zeolite ZSM-5 commerciale (Alfa Aesar) in forma ammoniacale, avente una superficie specifica pari a 425 m²/g ed un rapporto molare SiO₂/Al₂O₃ pari a 23:1. Due campioni da 2 grammi ciascuno sono stati inizialmente trattati termicamente in forno partendo da temperatura ambiente con rampa termica di 3 °C/min fino alla temperatura di 500 °C, mantenuta per 4 ore. Il trattamento termico iniziale è necessario per convertire la zeolite dalla forma ammoniacale a quella protonica. Successivamente sono state preparate due soluzioni necessarie per lo scambio ionico: in un becher sono stati disciolti in 500 mL di acqua distillata 4,98 grammi di acetato di rame(II) monoidrato (Sigma-Aldrich) per ottenere una soluzione 50 mM; in un secondo becher sono stati disciolti in 500 mL di acqua distillata 10,10 grammi di nitrato di ferro(III) nonaidrato (Sigma-Aldrich) per ottenere una soluzione con la stessa concentrazione. In ognuna delle due soluzioni sono stati aggiunti 1,8 grammi di zeolite e i becher sono stati posti su un agitatore magnetico a temperatura ambiente per 24 ore. Una volta terminato lo scambio ionico, ognuna delle soluzioni è stata suddivisa in provette per effettuare un serie di centrifugazioni in modo da separare la polvere solida dal liquido; le prime tre a 8000 rpm per 600 secondi, la quarta a 10000 rpm per lo stesso intervallo di tempo. Dopo ogni centrifugazione il liquido è stato separato e la polvere di zeolite depositata sul fondo è stata lavata con acqua distillata. Terminata l'ultima separazione, le zeoliti (Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5) sono state essiccate in forno a 110 °C per 24 ore, per poi procedere con la calcinazione a 700 °C per 5 ore con rampa termica di 5 °C/min.

A seguito della calcinazione le polveri sono state pressate a 200 bar sotto forma di pastiglie per poi essere rotte e setacciate fino ad ottenere dei frammenti con dimensione compresa tra 250 e 500 µm. L'utilizzo di frammenti anziché di polvere è risultato necessario sia per evitare eccessive perdite di carico all'interno del reattore dove sono state svolte le prove, sia per ottenere un letto sorbente più omogeneo, in quanto il campione sotto forma di polvere si depositerebbe sulle pareti del reattore.

6.2. Tecniche di caratterizzazione

6.2.1. Fisisorbimento di N₂ a -196 °C

Le isoterme di equilibrio del fisisorbimento di gas come azoto o argon sono alla base dei metodi più affidabili per misurare la superficie specifica, la distribuzione delle dimensioni dei pori (diametro e volume medi dei pori) e il volume totale dei pori in campioni solidi porosi. Le prestazioni dei catalizzatori e dei materiali sorbenti dipendono da queste proprietà morfologiche. A temperature al di sotto di 100 K, le forze di Van der Waals governano l'interazione tra le molecole di gas e le superfici solide, esse portano al fisisorbimento reversibile (con un'entalpia di adsorbimento inferiore a 4 kJ/mol) delle molecole di gas sulla superficie del materiale in più layers [34]. Il chemisorbimento, invece, è un processo differente, che avviene con un'entalpia di adsorbimento più elevata e forma al massimo un singolo strato di adsorbato, in modo irreversibile. Brunauer et al. hanno esteso la teoria di Langmuir sul fisisorbimento monostrato includendo la formazione di un multilayer. La teoria BET (Brunauer-Emmett-Teller) si basa su un'isoterma di adsorbimento di equilibrio, misurata al punto di ebollizione dell'adsorbato, come 77 K per N₂ e assume che l'energia di adsorbimento sia indipendente dai siti di adsorbimento e che le molecole di gas interagiscano solo in direzione verticale (tra i diversi layers), trascurando le interazioni laterali adsorbato-adsorbato. Il fisisorbimento del primo layer di adsorbato è descrivibile con la seguente equazione (Eq. 6.1):

$$\frac{x}{W(1-x)} = \frac{1}{C \cdot W_{ml}} + \frac{C-1}{C \cdot W_{ml}} x \quad (\text{Eq. 6.1})$$

Dove W è la massa adsorbita a una pressione di vapore relativa; $x=P/P_0$ (P e P_0 sono rispettivamente la pressione di vapore effettiva e quella di saturazione dell'adsorbato); W_{ml} è la massa dell'adsorbato necessaria a formare un monolayer completo adsorbito su un dato campione. C è una costante che esprime le differenze nell'entalpia di adsorbimento tra il primo e il secondo layer o tra quelli successivi (Eq. 6.2). La costante C dipende dalla temperatura e dall'entalpia di adsorbimento del primo strato E_1 ; per gli strati superiori, invece, E_L è uguale al calore latente di condensazione.

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 6.2})$$

La teoria BET può essere applicata su un intervallo di pressione relativa (P/P_0) da 0,05 a 0,35 dell'isoterma nella fase di adsorbimento, dove avviene l'adsorbimento di un singolo layer. La regione lineare del grafico BET dipende dal tipo di adsorbato e adsorbente, oltre che dalla temperatura del fisisorbimento. Secondo l'Equazione (Eq. 6.1), un grafico di $x/W(1-x)$ rispetto a x fornisce una retta con un'intercetta pari a $\beta_0 = 1/C \cdot W_{ml}$ e una pendenza di $\beta_1 = (C - 1)/(C \cdot W_{ml})$. Dal valore dell'intercetta e dalla pendenza della retta ottenuta si può valutare W_{ml} (Eq. 6.3), necessario poi per calcolare la superficie specifica (SS) utilizzando la relazione (Eq. 6.4) in cui A è la superficie occupata da una molecola di azoto (0,162 nm²), N è il numero di Avogadro, M è il volume molare del gas e m è la massa del campione solido analizzato.

$$\frac{1}{W_{ml}} = \beta_0 + \beta_1 \quad (\text{Eq. 6.3})$$

$$SS = \frac{W_{ml}}{M \cdot m} \cdot N \cdot A \quad (\text{Eq. 6.4})$$

Nell'analisi di caratterizzazione BET l'azoto è il gas che viene generalmente usato perché è inerte, disponibile ad alta purezza e interagisce con la maggior parte dei solidi. I due componenti principali dell'analizzatore di fisisorbimento dell'azoto sono la stazione di degassamento e la stazione di adsorbimento. Una cella di quarzo viene riempita con 50-100 mg di campione e collegata alla stazione di degassamento, per rimuovere l'acqua e i composti

organici adsorbiti fisicamente che possono essersi precedentemente accumulati. Per i solidi termicamente sensibili si utilizzano temperature di degassamento moderate, mentre per i materiali porosi fragili viene introdotto un flusso di gas inerte, invece del vuoto. Dopo il degassamento, la cella viene trasferita alla stazione di adsorbimento. Il ciclo di adsorbimento si svolge con l'introduzione graduale di azoto utilizzando il volume di calibrazione collegato alla stazione di adsorbimento. La differenza tra la pressione misurata e quella della cella vuota è correlata al numero di moli di azoto fisisorbito. Durante le misurazioni, la cella viene mantenuta alla temperatura di ebollizione dell'azoto liquido utilizzando un contenitore Dewar riempito di azoto liquido. Secondo la IUPAC le isoterme di fisisorbimento dell'azoto sono classificate in sei tipi [35], come raffigurato in **Figura 6.1**.

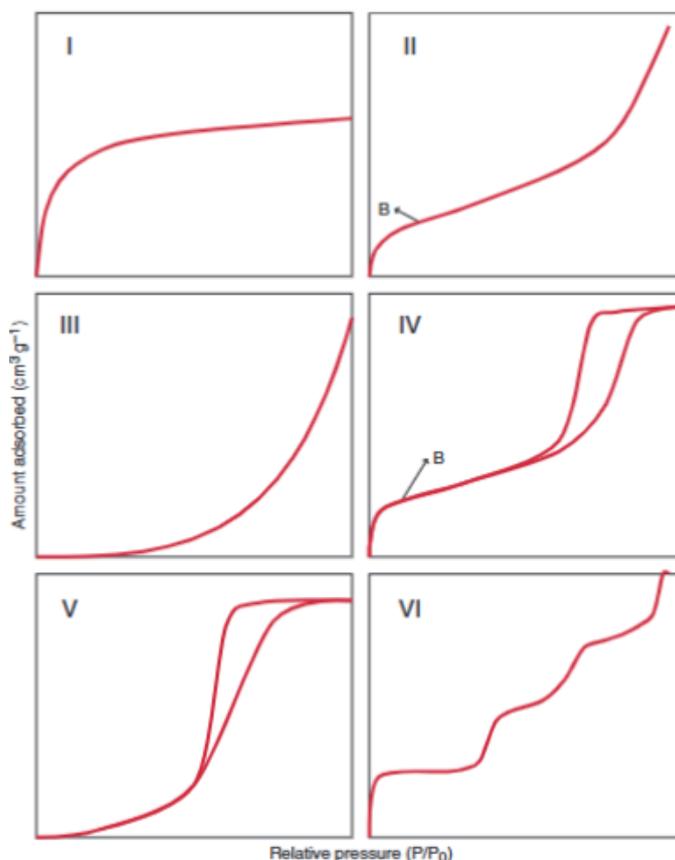


Figura 6.1 Classificazione IUPAC delle isoterme di adsorbimento-desorbimento di azoto.

- L'isoterma di Tipo I è caratterizzata dall'adsorbimento di un singolo layer. L'incremento di adsorbimento aumenta rapidamente con la pressione, fino a raggiungere un plateau a una pressione sufficientemente alta. Questa isoterma reversibile può essere ottenuta per solidi microporosi con superfici esterne relativamente piccole.
- L'isoterma di Tipo II mostra un adsorbimento in multistrato e, per questo motivo, l'incremento di adsorbimento non raggiunge un plateau come avviene nell'isoterma di Tipo I. L'adsorbimento continua ad aumentare anche quando la pressione relativa è vicina all'unità. Questo tipo di isoterma è anch'essa reversibile ed è tipico dei materiali adsorbenti macroporosi.
- L'isoterma di Tipo III è anch'essa reversibile e la curva di adsorbimento è convessa rispetto al rapporto di pressione. Questa isoterma è caratteristica di solidi non porosi in cui l'interazione tra adsorbato e adsorbente risulta debole. Non si raggiunge la formazione di un monolayer.

- L'isoterma di tipo IV è caratterizzata da un ciclo di isteresi, legato alla condensazione capillare dell'azoto all'interno dei mesopori. Questo tipo può essere considerato una combinazione delle isoterme di adsorbimento di Tipo I e Tipo II. L'adsorbimento aumenta notevolmente con la pressione nella regione a bassi valori di pressione relativa (P/P_0) per poi passare dall'adsorbimento monolayer a quello multilayer. La condensazione nei mesopori diventa un fenomeno importante quando la pressione si avvicina alla pressione di saturazione.
- L'isoterma di tipo V è riconoscibile per la sua caratteristica curva a sigmoide e presenta anch'essa un ciclo di isteresi. Questa isoterma è tipica di materiali mesoporosi con bassa affinità tra adsorbato ed adsorbente.
- L'isoterma di tipo VI, simile al tipo II, presenta un'adsorbimento a più layers su una superficie uniforme e non porosa, ma in questo caso l'adsorbimento avviene in diversi step. In generale, essa si presenta nel caso di materiali con legami tra adsorbato e adsorbente relativamente forti.

Le isteresi di adsorbimento presenti nelle isoterme IV e V sono classificate, ed è dimostrata l'esistenza di una correlazione tra la forma del ciclo di isteresi e la struttura del materiale mesoporoso (come la geometria dei pori e la loro connessione). La **Figura 6.2** mostra la classificazione IUPAC: secondo questa classificazione, l'isteresi di tipo H1 è spesso associata a materiali porosi con canali a forma cilindrica ben definiti o con agglomerati di sfere di dimensioni approssimativamente uniformi. Il tipo H2, invece, caratterizza materiali disordinati con una distribuzione di dimensioni e forme dei pori spesso non ben definite, i pori presentano generalmente dei restringimenti a collo di bottiglia. I materiali che danno luogo a isteresi di tipo H3 presentano pori a fessura mentre l'isteresi di tipo H4 è spesso associata a pori a fessura stretti [36].

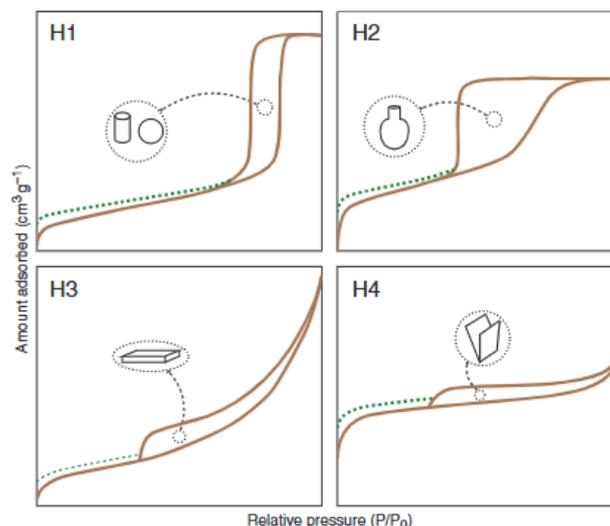


Figura 6.2 Classificazione IUPAC della forma dei pori al variare del ciclo di isteresi.

6.2.2. Diffrazione dei raggi X su campioni in polvere (XRPD)

L'analisi di diffrazione dei raggi X (XRD) è una tecnica non distruttiva utilizzata per ottenere informazioni dettagliate sulla struttura cristallografica, la composizione chimica e le proprietà fisiche di un materiale [37].

La tecnica si basa sull'interferenza costruttiva di raggi X monocromatici con un campione cristallino. Quando i raggi X interagiscono con questi cristalli, vengono dispersi dagli elettroni

degli atomi. Questa dispersione genera onde sferiche secondarie, un fenomeno noto come scattering elastico.

Il modello di diffrazione di Bragg spiega come queste onde disperse interferiscano costruttivamente per formare un pattern di diffrazione. In questo modello, un cristallo è considerato composto da insiemi di piani paralleli di atomi, ciascuno identificato da indici di Miller (h ; k ; l) e caratterizzato da una distanza interplanare d . L'interferenza costruttiva dei raggi X si verifica quando è soddisfatta la legge di Bragg (Eq. 6.5):

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{Eq. 6.5})$$

Questa legge descrive la relazione generale tra la lunghezza d'onda dei raggi X incidenti, l'angolo d'incidenza (θ) del raggio elettromagnetico e la distanza tra i piani reticolari del cristallo. L'interferenza costruttiva si verifica quando la differenza nel percorso dei raggi X incidenti è pari a un multiplo intero (n) della lunghezza d'onda.

Nella diffrazione di raggi X su polveri (XRPD), il pattern di diffrazione è ottenuto da una polvere del materiale, piuttosto che da un singolo cristallo. La diffrazione su polveri è spesso più semplice e conveniente rispetto alla diffrazione su un singolo cristallo, poiché non richiede cristalli individuali, ma piuttosto un numero elevato di piccoli cristalli disposti in modo casuale. Un pattern di diffrazione traccia l'intensità in funzione dell'angolo del rivelatore, 2θ , come raffigurato in **Figura 6.3**. Il risultato ottenuto si chiama diffrattogramma.

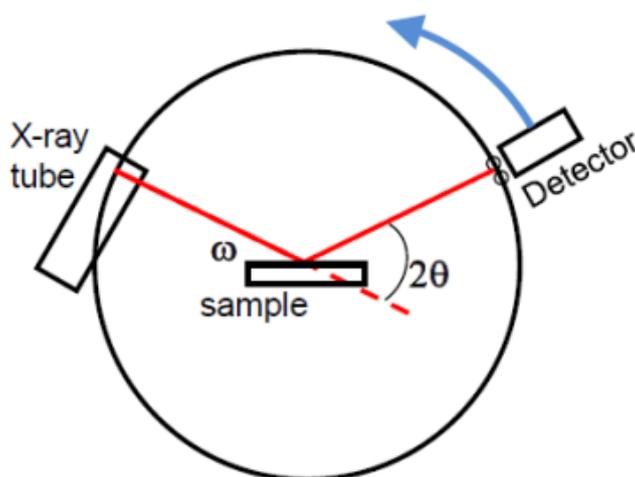


Figura 6.3 Elementi di un diffrattometro.

L'analisi XRPD è stata effettuata nel diffrattometro X'Pert PRO (PANalytical) con l'emissione di radiazioni di tipo $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15406$ nm); tensione e corrente erano rispettivamente pari a 40 kV e 40 mA. Il range di acquisizione è stato $5\text{-}50^\circ$ (2θ).

6.2.3. Analisi ICP-MS

L'analisi ICP-MS, dall'inglese Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry, è una tecnica analitica comunemente usata per determinare la quantità di metalli presenti in un campione. Questa tecnica sfrutta l'utilizzo di una torcia al plasma ICP per produrre ioni atomici e piccoli ioni poliatomici dal campione e di uno spettrometro di massa per la separazione e rivelazione degli ioni prodotti. Il procedimento consiste in più fasi che coinvolgono la preparazione del campione, la sua atomizzazione, la formazione di ioni nel plasma e la successiva analisi tramite spettrometria di massa.

La preparazione del campione consiste nella “digestione” di quest’ultimo. Un campione di catalizzatore solido, di cui si vuole conoscere la composizione elementare, viene disciolto in una soluzione liquida tramite digestione acida. Spesso si utilizza una combinazione di acidi (acido nitrico e acido cloridrico, oppure acido fluoridrico) e, in alcuni casi, sistemi di digestione assistiti da microonde per accelerare il processo. Una successiva filtrazione permette di separare eventuali particelle solide non disciolte dalla soluzione acida. Dopo l’introduzione nello strumento il campione viene nebulizzato, tramite un flusso di circa 1 L/min di argon che funge da carrier, all’interno del tubo centrale della torcia, chiamato iniettore del campione. La torcia è composta da tre tubi concentrici di quarzo o zaffiro ed è schematizzata in **Figura 6.4**. A seguito di vaporizzazione e atomizzazione, gli atomi prodotti che passano all’interno del plasma ad elevata temperatura (> 6000 K) subiscono la perdita dell’elettrone legato con minore forza formando principalmente ioni con singola carica positiva. Gli ioni positivi che si formano vengono analizzati nello spettrometro di massa.

Il plasma viene prodotto sfruttando una bobina metallica (generalmente di rame) che avvolge l’estremità superiore del tubo di quarzo più esterno ed è collegata a un generatore di radiofrequenza (27 o 40 MHz). Applicando una potenza, tipicamente compresa tra 750 e 1500 W, alla bobina metallica si genera al suo interno una corrente alternata a una frequenza corrispondente a quella del generatore. Questa oscillazione della corrente nella bobina genera un intenso campo elettromagnetico nella parte superiore della torcia. Nella sezione anulare più esterna della torcia viene inviato argon con una portata compresa tra 12 e 17 L/min. All’accensione dello strumento una scintilla ad alta tensione è applicata al gas, causando la rimozione di alcuni elettroni dagli atomi di argon. Gli elettroni, accelerati nel campo magnetico, collidono con altri atomi strappando ulteriori elettroni. Questo processo di ionizzazione indotta da collisione si sviluppa a catena e permette di mantenere il plasma, trasformando il gas in atomi di argon, ioni di argon ed elettroni. L’energia richiesta per generare ioni di argon in questo processo è di circa 15,8 eV (primo potenziale di ionizzazione) e risulta sufficiente a ionizzare la maggior parte degli elementi della tavola periodica [38].

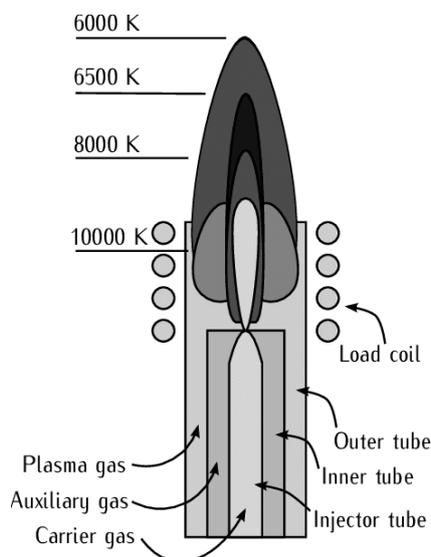


Figura 6.4 Dettagli della torcia per la produzione di plasma.

6.3. Setup sperimentale

L'impianto sperimentale, schematizzato in **Figura 6.5**, è composto da: mass flow controllers per ogni linea di gas, saturatore di H₂O, valvola a tre vie, reattore, trappola per il vapore acqueo, analizzatori e spettrometro di massa.

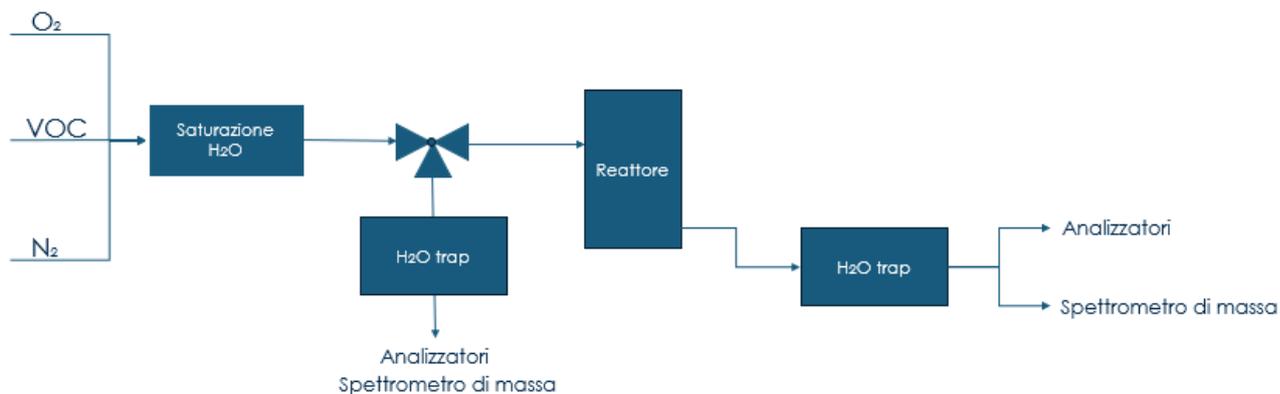


Figura 6.5 Setup sperimentale utilizzato per le prove.

Le prove sono state condotte all'interno di un reattore cilindrico di quarzo con un diametro interno di 10 mm posto dentro a una fornace elettrica con temperatura programmabile. La temperatura all'interno del reattore è stata misurata attraverso l'utilizzo di una termocoppia di tipo K. Essa è costituita da nichel, alluminio e cromo; funziona correttamente in atmosfere ossidanti e a temperature fino a 1260 °C, con una tolleranza di $\pm 1,5$ °C nell'intervallo tra -40 e 375 °C.

La concentrazione target per ogni specie gassosa è stata gestita tramite mass flow controllati digitalmente; essi sono stati opportunamente tarati (per garantire che la composizione e la portata volumetrica desiderate fossero corrette) utilizzando un flussimetro a bolle alla temperatura di 25 °C. Per la taratura si valuta il tempo necessario per riempire di gas un determinato volume ed esso viene correlato all'apertura della valvola del controllore di mass flow. Prima di ogni prova di adsorbimento, la miscela di gas è stata preparata in "bypass", ovvero inviando i gas direttamente agli analizzatori e allo spettrometro di massa. Ciò risultava necessario in quanto la concentrazione di ogni specie gassosa presentava un periodo di transitorio; dopo un determinato arco di tempo, tipicamente 30 minuti, e ottenuta una concentrazione stabile di tutti i gas, è stato possibile procedere con le prove e inviare il flusso al reattore, girando la valvola a tre vie.

La metà delle prove di adsorbimento e desorbimento sono state effettuate inviando vapore acqueo ad una concentrazione pari a circa il 3,3%. Le prove con la presenza di H₂O vengono denominate "wet", quelle in assenza "dry". Nelle prove wet la miscela di gas è stata saturata con vapore acqueo, questo è stato possibile ponendo in intimo contatto il flusso gassoso con acqua alla temperatura di 25 °C. Per evitare il danneggiamento degli strumenti di analisi, che potrebbe verificarsi a seguito della condensazione del vapore, è stata posta una trappola costituita da materiale riempitivo (per aumentare la superficie totale) e l'intero sistema è stato posto in acqua e ghiaccio alla temperatura di 0 °C.

6.3.1. Spettrometro di massa

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato uno spettrometro di massa (Hiden Analytical), raffigurato in **Figura 6.6**, per ottenere un'analisi quantitativa e in continuo della composizione del flusso gassoso in ingresso allo strumento.



Figura 6.6 Spettrometro di massa QGA.

Uno spettrometro di massa contiene sempre i seguenti elementi: un ingresso per il campione da analizzare, come un gascromatografo o una sonda a inserimento diretto; una sorgente di ionizzazione per produrre ioni dal campione; uno o più analizzatori di massa per separare i vari ioni; un rivelatore per contare il numero di ioni che emergono dall'analizzatore; un sistema di elaborazione dei dati.

Uno spettrometro di massa esegue in ordine i seguenti processi [39]:

1. Produrre ioni dei composti nella sorgente di ionizzazione.
2. Separare questi ioni in base al loro rapporto massa-carica (m/z) nell'analizzatore di massa.
3. Eventualmente frammentare gli ioni selezionati e analizzarne i frammenti in un secondo analizzatore.
4. Rilevare gli ioni in uscita dall'analizzatore e misurare la loro concentrazione con il rivelatore, che converte gli ioni in segnali elettrici.
5. Elaborare i segnali provenienti dal rivelatore, che vengono trasmessi al computer, e controllare lo strumento tramite feedback.

Lo strumento utilizzato sfrutta la ionizzazione elettronica. Come mostrato in **Figura 6.7**, un filamento riscaldato è la sorgente che emette elettroni; questi ultimi vengono accelerati verso un anodo e collidono con le molecole gassose del campione analizzato.

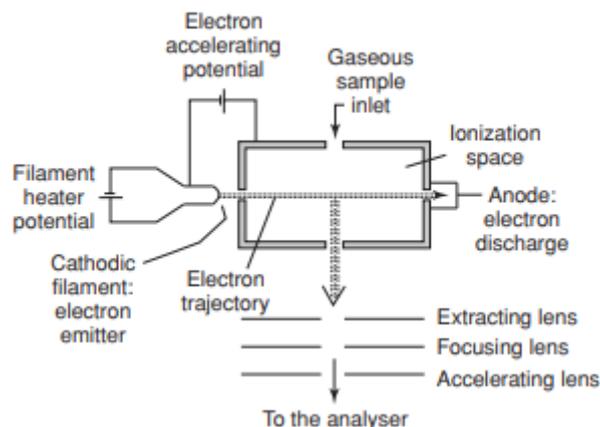


Figura 3.7 Ionizzazione elettronica tramite filamento metallico riscaldato.

Una volta prodotti gli ioni in fase gassosa, essi devono essere separati in base alle loro masse, le quali devono essere determinate. La proprietà fisica misurata da uno spettrometro di massa è il rapporto massa/carica (m/z) degli ioni. È quindi importante notare che, per gli ioni con cariche multiple, i valori di m/z apparenti rappresentano frazioni delle loro masse effettive. Nel tempo sono stati sviluppati vari tipi di analizzatori di massa, basati su diversi principi di separazione degli ioni secondo il loro rapporto massa/carica. Tutti gli analizzatori di massa utilizzano campi elettrici e magnetici, statici o dinamici, che possono essere applicati singolarmente o in combinazione [39]. Le principali differenze tra i vari tipi di analizzatori derivano dal modo in cui questi campi vengono utilizzati per ottenere la separazione degli ioni. Lo spettrometro di massa utilizzato nelle prove presenta un analizzatore di tipo quadrupolo. Un quadrupolo è composto da quattro barre parallele di metallo, le barre opposte diagonalmente sono collegate elettricamente, tra una coppia di barre e l'altra viene applicata una tensione alternata con una frequenza nell'ordine dei megahertz. Il campo elettrico risultante costringe gli ioni a percorrere una traiettoria oscillante diversa per ogni valore di m/z . Regolando questo campo si può selezionare il valore di m/z degli ioni che attraversano il quadrupolo, gli ioni con m/z superiore o inferiore al valore prescelto percorreranno traiettorie che portano fuori dal campo elettrico e quindi non raggiungeranno il rivelatore. Ciò consente la selezione di un particolare ione, oppure la scansione delle m/z variando continuamente il campo elettrico.

6.4. Descrizione delle prove

6.4.1. Prove di adsorbimento

Le prove di adsorbimento sono state condotte mantenendo temperatura e portata volumetrica costanti, rispettivamente pari a 80 °C e 500 mL/min. I campioni di zeolite (Cu_ZSM-5 o Fe_ZSM-5) sono stati pesati e per ogni prova sono stati utilizzati 0,385 g corrispondenti a un'altezza del letto sorbente di 7 mm. La GHSV e il rapporto W/F sono uguali tra le diverse prove e pari a 33650 h⁻¹ e 0,01283 h·g·L⁻¹. Prima delle prove effettive di adsorbimento sono stati condotti due test "in bianco", ossia senza la presenza del materiale sorbente. Ad un istante iniziale è stata inviata al reattore, mantenuto inizialmente in azoto, una miscela di gas contenente propilene in azoto oppure toluene in azoto con concentrazioni costanti, è stata quindi valutata la variazione di concentrazione nel tempo della specie desiderata (propilene o toluene) e il tempo necessario affinché la concentrazione dell'inquinante in uscita fosse pari a quella in ingresso. Valutando l'area delle curve rappresentate su un grafico concentrazione-tempo è stato possibile ottenere due fattori correttivi che tengono in considerazione il volume

totale dell'impianto, dalla valvola a tre vie allo spettrometro di massa. Per calcolare la capacità di adsorbimento nelle prove successive è stato quindi sottratto questo valore dalle aree di adsorbimento. Infine, prima di ogni prova, le zeoliti all'interno del reattore sono state trattate termicamente inviando un flusso di azoto per rimuovere i composti che potrebbero essersi precedentemente adsorbiti. Questa procedura risulta necessaria per poter ottenere risultati riproducibili e confrontabili tra i diversi test.

L'elenco delle prove di adsorbimento effettuate con le rispettive condizioni operative è riportato di seguito:

- Prova 1. Toluene dry Cu_ZSM-5: 190 ppm toluene, 2120 ppm O₂, 0% H₂O e carrier N₂
- Prova 2. Toluene wet Cu_ZSM-5: 190 ppm toluene, 2100 ppm O₂, 3,3% H₂O e carrier N₂
- Prova 3. Propilene dry Cu_ZSM-5: 480 ppm propilene, 2120 ppm O₂, 0% H₂O e carrier N₂
- Prova 4. Propilene wet Cu_ZSM-5: 450 ppm propilene, 2100 ppm O₂, 3,3% H₂O e carrier N₂
- Prova 5. Toluene dry Fe_ZSM-5: 200 ppm toluene, 2100 ppm O₂, 0% H₂O e carrier N₂
- Prova 6. Toluene wet Fe_ZSM-5: 190 ppm toluene, 2080 ppm O₂, 3,3% H₂O e carrier N₂
- Prova 7. Propilene dry Fe_ZSM-5: 470 ppm propilene, 2120 ppm O₂, 0% H₂O e carrier N₂
- Prova 8. Propilene wet Fe_ZSM-5: 450 ppm propilene, 2100 ppm O₂, 3,3% H₂O e carrier N₂

6.4.2. Prove di desorbimento-ossidazione

Le prove di desorbimento-ossidazione sono state effettuate successivamente all'adsorbimento, una volta raggiunta la saturazione del letto sorbente. La portata volumetrica è stata mantenuta a 500 mL/min ma è stata variata la composizione della miscela. Infatti, il flusso di inquinante è stato chiuso mentre la quantità di azoto inviata al reattore è stata aumentata per mantenere la portata costante. Lo scopo, in questo caso, era di valutare l'interazione tra la zeolite e l'adsorbato all'aumentare della temperatura, con essa variabile nel tempo con una rampa termica di 5 °C/min, partendo dalla temperatura di 80 °C. Inoltre, è stata mantenuta la stessa concentrazione di ossigeno delle prove di adsorbimento, in modo da studiare le proprietà ossidative di Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5 nei confronti delle molecole di adsorbato.

Le condizioni operative delle diverse prove sono le seguenti:

- Prova 1. Toluene dry Cu_ZSM-5: 2120 ppm O₂, 0% H₂O e carrier N₂
- Prova 2. Toluene wet Cu_ZSM-5: 2100 ppm O₂, 3,3% H₂O e carrier N₂
- Prova 3. Propilene dry Cu_ZSM-5: 2120 ppm O₂, 0% H₂O e carrier N₂
- Prova 4. Propilene wet Cu_ZSM-5: 2100 ppm O₂, 3,3% H₂O e carrier N₂
- Prova 5. Toluene dry Fe_ZSM-5: 2100 ppm O₂, 0% H₂O e carrier N₂

- Prova 6. Toluene wet Fe_ZSM-5: 2080 ppm O₂, 3,3% H₂O e carrier N₂
- Prova 7. Propilene dry Fe_ZSM-5: 2120 ppm O₂, 0% H₂O e carrier N₂
- Prova 8. Propilene wet Fe_ZSM-5: 2100 ppm O₂, 3,3% H₂O e carrier N₂

6.4.3. Test catalitici

I test catalitici hanno lo scopo di valutare la capacità ossidativa di Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5 tramite le temperature T₁₀, T₅₀, T₉₀ (ovvero la temperatura a cui la conversione a CO₂ è rispettivamente pari al 10,50 e 90%). In queste prove è stato inviato un flusso continuo e con concentrazioni costanti, costituito dall'inquinante (propilene o toluene), da ossigeno e da azoto. Nelle prove catalitiche la portata volumetrica e la massa di sorbente sono state mantenute costanti e pari a 500 mL/min e 0,385 g, mentre le concentrazioni target di VOC erano 200 ppm di toluene e 450 ppm di propilene. I test catalitici sono state effettuati in condizioni dry. Prima delle prove il reattore è stato posto in azoto per 60 minuti alla temperatura di 200 °C e all'inizio di ogni prova è stata inviata al reattore la miscela reagente precedentemente preparata in bypass, contemporaneamente è stata aumentata la temperatura con un incremento di 3 °C/min, da 200 °C alla T₉₀.

Le prove catalitiche effettuate sono le seguenti:

- Prova 1. Toluene Cu_ZSM-5: 190 ppm toluene, 2100 ppm O₂ e carrier N₂
- Prova 2. Toluene Fe_ZSM-5: 190 ppm toluene, 2080 ppm O₂ e carrier N₂
- Prova 3. Propilene Cu_ZSM-5: 440 ppm propilene, 2110 ppm O₂ e carrier N₂
- Prova 4. Propilene Fe_ZSM-5: 440 ppm propilene, 2100 ppm O₂ e carrier N₂

7. Analisi e discussione dei risultati

7.1. Risultati della caratterizzazione

Le analisi di caratterizzazione sono state condotte sui campioni H_ZSM-5, Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5 per ottenere importanti informazioni sulle caratteristiche fisiche e chimiche delle zeoliti; l'analisi BET ha permesso di ottenere dati quali la superficie specifica e il volume totale dei pori, dall'analisi ICP-MS è stato ottenuto il quantitativo di metallo (espresso in wt%) presente nei campioni Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5 ed infine, tramite analisi XRPD, è stata valutata la presenza o meno di ossidi metallici cristallini sulla superficie dei campioni.

7.1.1. Risultati dell'analisi BET

Le isoterme di fisisorbimento di azoto ottenute dall'analisi BET sono raffigurate in **Figura 7.1**. I dati sono espressi in termini di volume di azoto adsorbito (in cm^3/g STP) in funzione del rapporto di pressione relativa (p/p_0). L'analisi è stata condotta su tre diversi campioni di zeoliti ZSM-5. La zeolite in forma protonica H_ZSM-5 è stata caratterizzata per poter effettuare un confronto con Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5, ovvero valutare come variano le caratteristiche morfologiche dei diversi campioni a seguito dello scambio ionico e della calcinazione a 700°C .

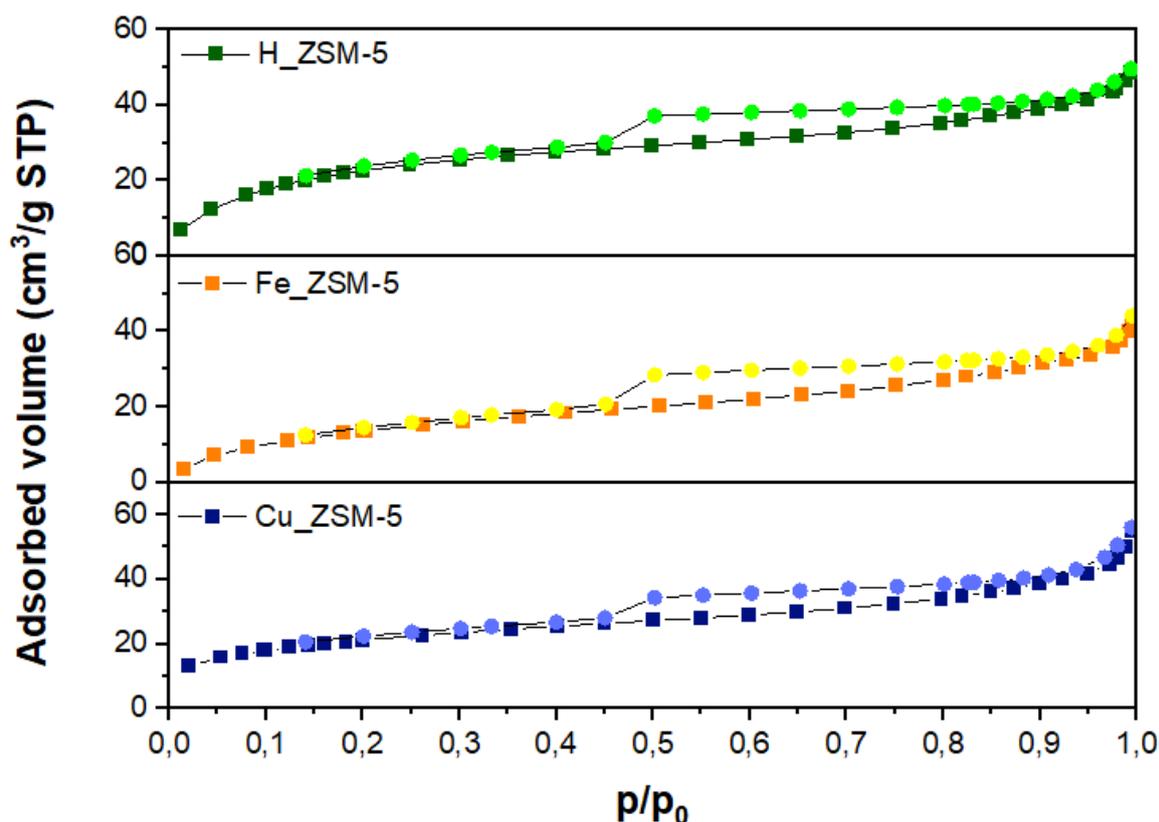


Figura 7.1 Isotherme di fisisorbimento di N_2 dei diversi campioni caratterizzati. Il simbolo quadrato rappresentano l'adsorbimento, quello circolare il desorbimento.

Dai grafici è possibile notare come tutte e tre le isoterme mostrino una forma tipica compresa tra l'isoterma di tipo I e di tipo IV; la prima associata a materiali microporosi dove si ha solamente formazione di un singolo layer di adsorbato, la seconda tipica di materiali mesoporosi, ovvero con un diametro dei pori compreso tra 2 e 50 nm, dove, a seguito del

raggiungimento di un plateau, il fisisorbimento procede con la formazione di un multilayer. Si osserva un graduale incremento nel volume adsorbito a pressioni relative comprese tra 0 e 0,2, seguito da una fase più lineare e infine un aumento rapido vicino alla pressione relativa unitaria, che potrebbe indicare la condensazione capillare all'interno di pori più ampi.

Il campione H_ZSM-5 mostra il volume di adsorbimento più elevato su tutto l'intervallo di pressione relativa; ciò suggerisce una maggiore superficie specifica o un maggiore volume dei pori rispetto agli altri due campioni. Le isoterme di Fe_ZSM-5 e Cu_ZSM-5 mostrano un comportamento simile, ma con volumi adsorbiti leggermente inferiori rispetto a H_ZSM-5. Ciò potrebbe essere dovuto alla presenza di ferro e rame, che possono parzialmente bloccare i pori della struttura zeolitica e ridurre la quantità di azoto che si adsorbe.

Le isteresi presenti nei cicli adsorbimento-desorbimento a pressioni relative intermedie possono indicare la presenza di condensazione capillare nei mesopori durante la fase di adsorbimento. Il ritardo durante il desorbimento è attribuibile alla capillarità dei mesopori: durante il desorbimento, il liquido condensato nei pori tende a rimanere intrappolato fino a quando la pressione relativa scende a un livello critico. Come anche osservato da Soltan et al. [40] le isteresi che si formano sembrano rientrare nel tipo H4; esso è comunemente associato a materiali con pori a fessure strette come le zeoliti e indica che la struttura presenta sia micropori che mesopori.

I risultati ottenuti dall'analisi sono riassunti nella **Tabella 7.1**. Le osservazioni precedentemente riportate vengono quindi confermate dai dati presenti in tabella; il campione H_ZSM-5, che presenta un volume di adsorbimento più elevato su tutto l'intervallo di pressione relativa, rivela una maggiore superficie specifica e un volume totale dei pori maggiore. Un ulteriore confronto evidente è che i campioni H_ZSM-5, Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5 presentano superficie specifica inferiore rispetto alla zeolite di partenza NH₄_ZSM-5; la calcinazione ad elevata temperatura (500 o 700 °C) può modificare la struttura della zeolite con conseguente perdita di superficie specifica. Inoltre, nei campioni Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5, l'introduzione di ioni metallici nella struttura può portare alla formazione di clusters composti dall'ossido metallico, i quali possono occludere i pori della zeolite.

Tabella 7.1 Risultati dell'analisi BET di superficie specifica e volume totale dei pori nei campioni analizzati. Per il campione commerciale NH₄_ZSM-5 i dati sono ottenuti dal sito internet del venditore.

	Superficie Specifica (m²/g)	Volume totale dei pori (cm³/g)
NH₄_ZSM-5	425	0,210
H_ZSM-5	351,85	0,210
Cu_ZSM-5	273,50	0,176
Fe_ZSM-5	309,76	0,195

7.1.2. Risultati dell'analisi XRPD

I diffrattogrammi ottenuti a seguito dell'analisi XRPD per i campioni H_ZSM-5, Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5 sono riportati in **Figura 7.2**. I principali picchi di diffrazione osservati sono attorno a valori di 2θ caratteristici (7.9° e 8.8° e tra gli intervalli 14°-17° e 23°-25°) e corrispondono al pattern della zeolite ZSM-5; ciò indica che la struttura cristallina è mantenuta anche nei campioni scambiati (Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5). I picchi nei diffrattogrammi dei tre campioni risultano ben definiti e presentano intensità paragonabili, di conseguenza si può

dedurre che la cristallinità percentuale sia elevata e che l'incorporazione degli ioni metallici non abbia compromesso la struttura del reticolo cristallino.

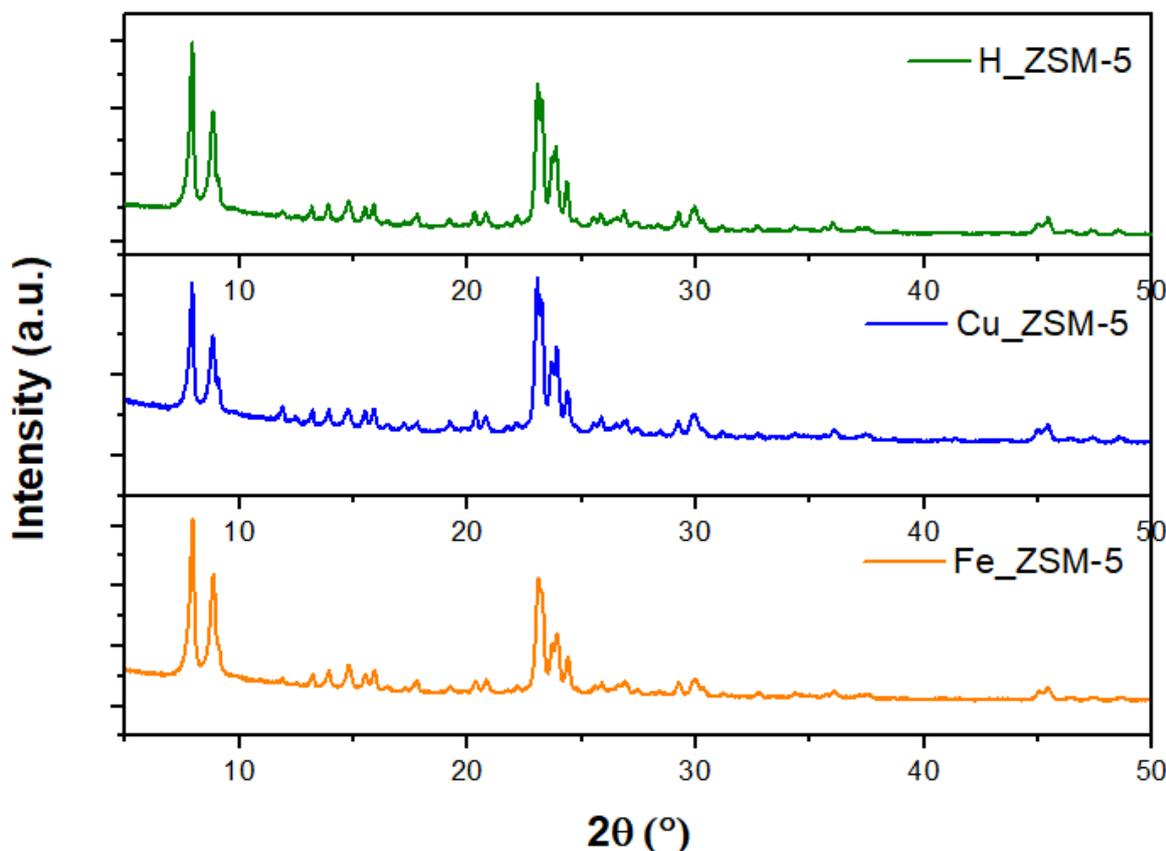


Figura 4.2 Diffattogrammi ottenuti dall'analisi XRPD per i campioni H_ZSM-5, Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5.

Relativamente ai diffattogrammi dei campioni Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5, si può notare come non siano presenti ulteriori picchi tipici di strutture cristalline contenenti gli atomi metallici. Questo può essere dovuto a molteplici motivi:

- il metodo di preparazione dei campioni (scambio ionico in soluzione) è stato efficace per integrare i metalli senza introdurre fasi aggiuntive. I metalli vengono incorporati in forma ionica (Cu^{2+} e Fe^{3+}) nei siti attivi della zeolite, sostituendo siti cationici senza formare fasi separate.
- possono essersi formati dei clusters di ossidi metallici come: CuO , Cu_2O nel campione Cu_ZSM-5 e Fe_2O_3 , Fe_3O_4 nel campione Fe_ZSM-5. L'ossido di metallo può essersi disperso uniformemente sulla superficie della zeolite formando dei clusters che presentano dimensioni estremamente piccole e dunque non rilevabili con l'analisi XRPD.
- può essersi formata una fase aggiuntiva contenente i metalli sulla superficie e nei pori della zeolite, ma questa fase può risultare amorfa e dunque non rilevabile tramite analisi XRPD.

I picchi di diffrazione caratteristici di CuO e Cu_2O sono a $35,6$, $36,4^\circ$ e $38,8^\circ$ (2θ).

Il diffattogramma ottenuto tramite XRPD di Cu_ZSM-5 nello studio di Jabłońska et al. [41] non presenta picchi relativi ad ossidi di rame, nonostante la quantità di rame nelle zeoliti, calcolata tramite analisi ICP-OES, fosse del 2,8-3,3 wt%. Nello studio viene successivamente evidenziato come siano presenti cristalli nanometrici dispersi sulla superficie, localizzati

principalmente nei difetti superficiali e nei bordi di grano delle zeoliti, visibili tramite microscopia elettronica a trasmissione (TEM).

I picchi di diffrazione tipici di Fe₂O₃ sono a 33,1° 35,6° e 49,5° (2θ) e corrispondono ai piani cristallini con indici di Miller (104), (110) e (024).

Nello studio di Cha et al. [42], dei campioni di Fe_ZSM-5 con diverse percentuali di Fe (da 0,24 a 8,03 wt%) sono stati caratterizzati tramite analisi XRPD. I diffrattogrammi di tutti i campioni analizzati non presentano picchi di diffrazione relativi a fasi cristalline contenenti ferro. La successiva analisi TEM ha dimostrato che il campione contenente lo 0,33 wt% di Fe non presentava ossidi del metallo sulla superficie della zeolite, indice del fatto che il ferro contenuto era in forma ionica nei siti attivi della zeolite. L'analisi TEM del campione contenente l'8,03 wt%, invece, ha mostrato la presenza di clusters nanometrici formati da ossidi di ferro, non rilevabili tramite diffrazione di raggi X, presenti sulla superficie del campione e disposti in maniera casuale.

7.1.3. Risultati dell'analisi ICP-MS

I risultati dell'analisi ICP-MS relativi ai campioni Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5 mostrano la quantità di metallo presente in peso percentuale (wt%). In **Tabella 7.2** sono riportati i dati ottenuti. Questi dati riflettono il grado di incorporazione dei rispettivi metalli nella struttura della zeolite ZSM-5 e sono indicativi della quantità di specie attive presenti nei materiali, aspetto fondamentale per valutare le loro proprietà catalitiche e le prestazioni nei processi di adsorbimento e ossidazione dei composti organici volatili.

Tabella 7.2 Quantità (wt%) di Cu e Fe all'interno dei campioni analizzati.

	Cu (wt%)	Fe (wt%)
Cu_ZSM-5	0,25	-
Fe_ZSM-5	-	0,17

7.2. Risultati delle prove di adsorbimento di Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5

Le capacità di adsorbimento di Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5 sono state valutate effettuando in primo luogo il calcolo delle aree, espresse in ppm·s, delle curve di adsorbimento. I valori delle aree sono stati ottenuti utilizzando lo strumento "Integrate" del software OriginPro e, ad ognuno di essi, è stato sottratto il valore dell'area delle prove in bianco, come riportato nella seguente equazione (Eq. 7.1).

$$A_{adsorbimento} = A_{prova} - A_{prova\ in\ bianco} \quad (\text{Eq. 7.1})$$

Successivamente, tramite l'equazione (Eq. 7.2), è stato calcolato il volume di inquinante adsorbito sulla zeolite. \dot{V} rappresenta la portata volumetrica del flusso gassoso, costante nelle diverse prove e pari a 500 mL/min.

$$V_{adsorbato} = \frac{A_{adsorbimento}}{10^6 \cdot 60} \dot{V} \quad (\text{Eq. 7.2})$$

Tramite l'equazione dei gas perfetti, utilizzando le condizioni standard (25 °C e 1 bar), sono state calcolate le moli di adsorbato (Eq. 7.3).

$$n_{adsorbato} = \frac{V_{adsorbato}}{R \cdot T} \quad (\text{Eq. 7.3})$$

Infine, per ottenere un valore normalizzato rispetto al peso del campione, è possibile dividere per la massa di zeolite (m) utilizzata e, moltiplicando per la massa molecolare (MM)

dell'idrocarburo, sono stati ottenuti i grammi di inquinante adsorbiti per grammo di zeolite ($\frac{g_{inquinante}}{g_{zeolite}}$), (Eq. 7.4).

$$\frac{g_{inquinante}}{g_{zeolite}} = n_{adsorbato} \frac{MM}{m} \quad (\text{Eq. 7.4})$$

7.2.1. Capacità di adsorbimento di Cu_ZSM-5

Le curve di adsorbimento in condizioni wet e dry vengono confrontate: in **Figura 7.3** è raffigurato il grafico relativo alle prove con toluene come inquinante, in **Figura 7.4**, invece, è presente il grafico ottenuto dalle prove effettuate inviando propilene.

In entrambi i grafici è possibile osservare una diminuzione della capacità di adsorbimento per le prove effettuate in condizioni wet, ciò può indicare la presenza di un fenomeno competitivo per i siti attivi di Cu_ZSM-5 tra le molecole di H₂O in forma di vapore e quelle di toluene e propilene.

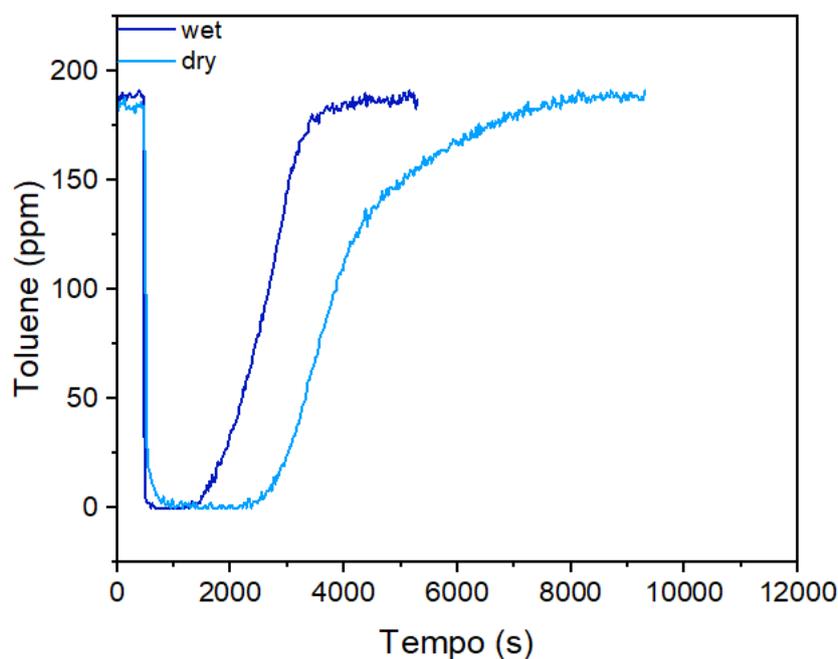


Figura 7.3 Curve di adsorbimento di toluene utilizzando il campione Cu_ZSM-5. Confronto tra condizioni wet e dry.

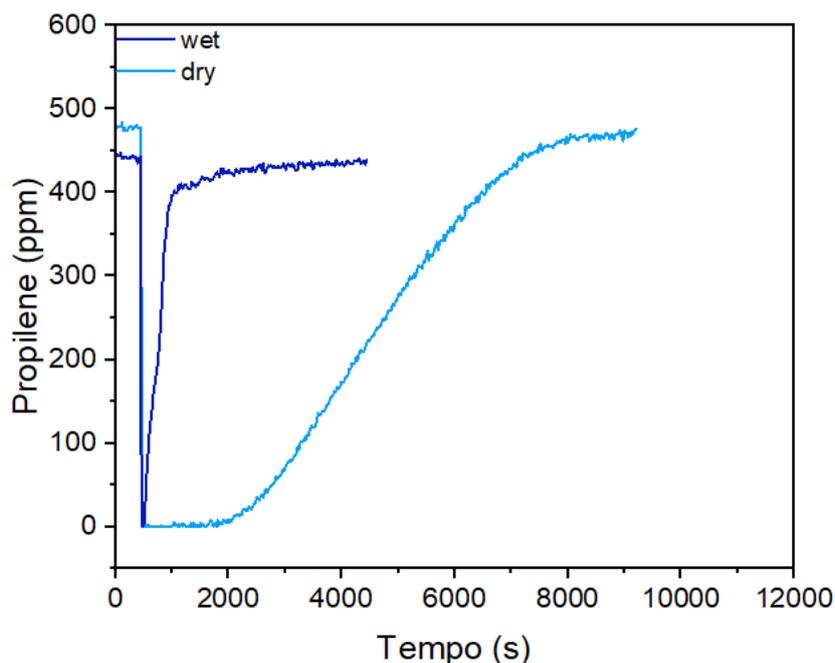


Figura 7.4 Curve di adsorbimento di propilene utilizzando il campione Cu_ZSM-5. Confronto tra condizioni wet e dry.

In **Tabella 7.3** vengono riportate le capacità di adsorbimento (in mmol/g e mg/g) di Cu_ZSM-5 rispetto ai VOC toluene e propilene e rispetto alle condizioni operative dry e wet.

La capacità di adsorbimento risulta molto elevata in condizioni dry: 76,16 mg di propilene e 51,43 mg di toluene per grammo di campione; tuttavia, in condizioni wet, la capacità di adsorbimento di Cu_ZSM-5 decresce notevolmente. Infatti, per ogni grammo è stato rilevato l'adsorbimento di soltanto 5,51 mg di propilene e 31,10 mg di toluene, ovvero una diminuzione rispettivamente del 92,7% e del 39,5%.

Tabella 7.3 Capacità di adsorbimento in condizioni dry e wet di Cu_ZSM-5 rispetto ai VOC toluene e propilene.

	Dry (mmol/g)	Wet (mmol/g)
Toluene	0,5582	0,3375
Propilene	1,8091	0,1311
	Dry (mg/g)	Wet (mg/g)
Toluene	51,43	31,10
Propilene	76,13	5,51

7.2.2. Capacità di adsorbimento di Fe_ZSM-5

Le curve di adsorbimento in condizioni wet e dry vengono confrontate: in **Figura 7.5** è raffigurato il grafico relativo alle prove con toluene come inquinante, in **Figura 7.6**, invece, è presente il grafico ottenuto dalle prove effettuate inviando propilene. Anche in questo caso si

nota una differenza nella capacità di adsorbimento tra le prove wet e quelle dry, seppur meno marcata rispetto alle prove svolte con il campione Cu_ZSM-5.

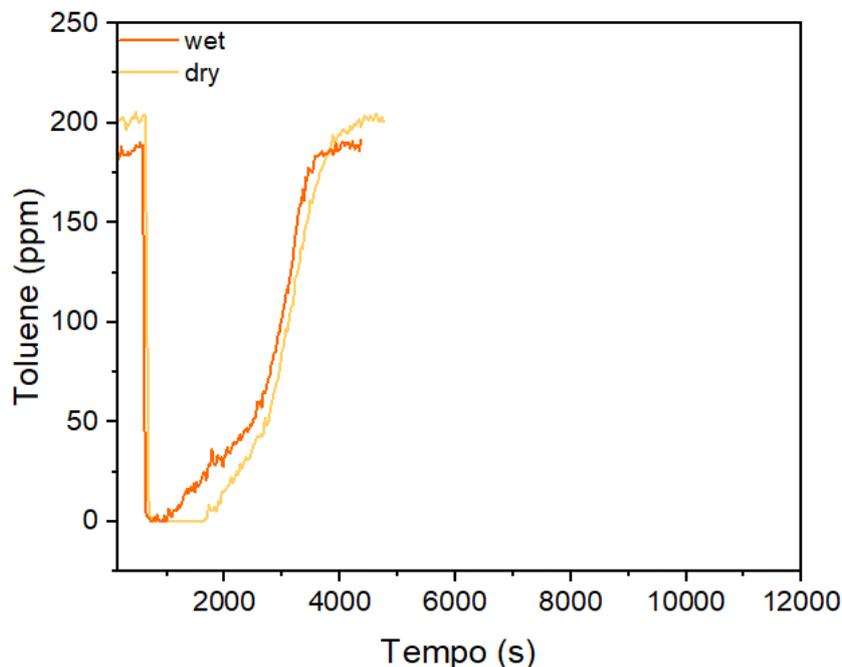


Figura 7.5 Curve di adsorbimento di toluene utilizzando il campione Fe_ZSM-5. Confronto tra condizioni wet e dry.

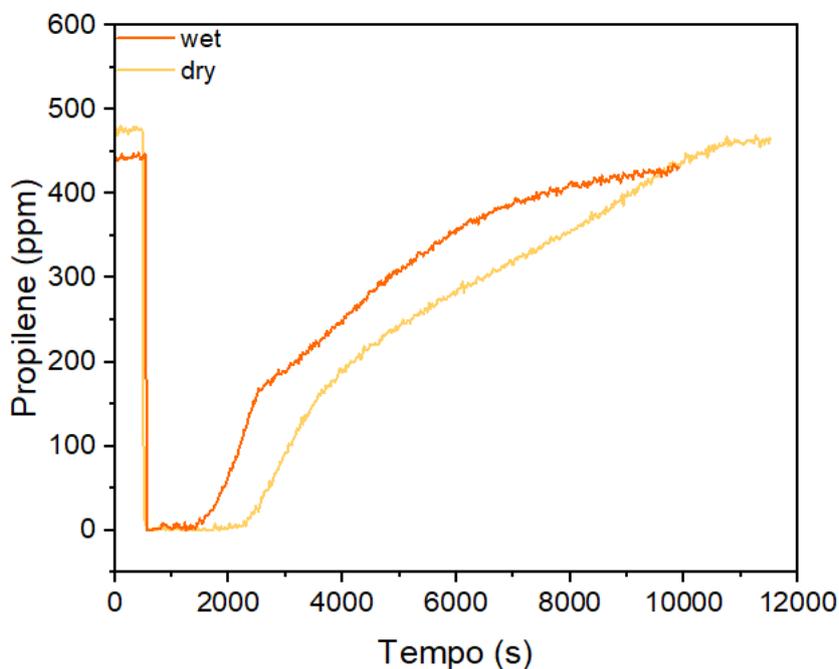


Figura 7.6 Curve di adsorbimento di propilene utilizzando il campione Fe_ZSM-5. Confronto tra condizioni wet e dry.

In **Tabella 7.4** vengono riportate le capacità di adsorbimento (in mmol/g e mg/g) di Fe_ZSM-5 rispetto ai VOC toluene e propilene e rispetto alle condizioni operative dry e wet.

La capacità di adsorbimento risulta molto elevata nei confronti del propilene e in condizioni dry: per ogni grammo di campione è stato ottenuto un adsorbimento di 90,46 mg di propilene

rispetto ai 76,16 mg per il campione Cu_ZSM-5; tuttavia, Fe_ZSM-5 dimostra una capacità di adsorbimento minore nei confronti del toluene, 37,37 mg/g rispetto a 51,43 mg/g di Cu_ZSM-5. In condizioni wet, la capacità di adsorbimento si attesta a 31,43 mg/g per il toluene e 57,74 mg/g per il propilene, una diminuzione rispettivamente del 15,9% e del 36,2% rispetto alle condizioni dry.

Tabella 7.4 Capacità di adsorbimento in condizioni dry e wet di Fe_ZSM-5 rispetto ai VOC toluene e propilene.

	Dry (mmol/g)	Wet (mmol/g)
Toluene	0,4056	0,3411
Propilene	2,1497	1,3721
	Dry (mg/g)	Wet (mg/g)
Toluene	37,37	31,43
Propilene	90,46	57,74

7.3. Risultati delle prove di desorbimento – ossidazione

Per ottenere dei dati quantitativi dalle prove di desorbimento – ossidazione, com'è stato mostrato precedentemente nelle prove di adsorbimento, sono stati valutati gli integrali delle curve di concentrazione delle specie rilasciate dai campioni durante la rampa termica. L'area della CO₂ prodotta è stata divisa per il rispettivo coefficiente stechiometrico, 3 nel caso dell'ossidazione del propilene (Eq. 7.5), 7 per il toluene (Eq. 7.6); in questa maniera è stato possibile valutare la percentuale di adsorbato che si ossida a CO₂.



È però stato osservato che, in determinate prove, il bilancio complessivo rispetto al carbonio non era rispettato, ovvero che il numero di atomi di carbonio in uscita dal sistema era inferiore rispetto a quello in ingresso. Questo può essere dovuto alla formazione di intermedi di reazione di toluene e propilene, i quali si formano a temperature intermedie prima della completa ossidazione a CO₂ e H₂O. L'ossidazione del toluene prevede diversi step che portano alla formazione in ordine temporale di: alcol benzilico, benzaldeide, acido benzoico, acetati e/o formati [40]; l'ossidazione del propilene, invece, avviene con la formazione di intermedi come: acroleina, acido acrilico e aldeidi. Essi non sono stati valutati in modo quantitativo con lo spettrometro di massa.

7.3.1. Risultati Prova 1 e Prova 2

Le prove di desorbimento – ossidazione (Prova 1 e Prova 2) sono state effettuate dopo la saturazione del letto sorbente; a seguito dell'interruzione del flusso di toluene è stata avviata una rampa termica di 5 °C/min al fine di valutare come il campione Cu_ZSM-5, all'aumentare della temperatura, rilasci/ossidi la specie precedentemente adsorbita. I grafici in **Figura 7.7** e **Figura 7.8** mostrano l'andamento delle concentrazioni di CO₂ e toluene nel tempo e al variare della temperatura.

Nella Prova 1 si osserva un picco di desorbimento di toluene alla temperatura di 115 °C, mentre il desorbimento continua fino al raggiungimento di circa 318 °C; l'ossidazione a CO₂ inizia a manifestarsi a 303 °C, mentre il picco di concentrazione di CO₂ si attesta a 519 °C. Nella Prova 2 il picco di desorbimento si manifesta a una temperatura maggiore, pari a 132 °C, ma il toluene si desorbe soltanto fino a 228 °C. L'ossidazione a CO₂ inizia alla temperatura di 281 °C e il picco di concentrazione si attesta a 446 °C.

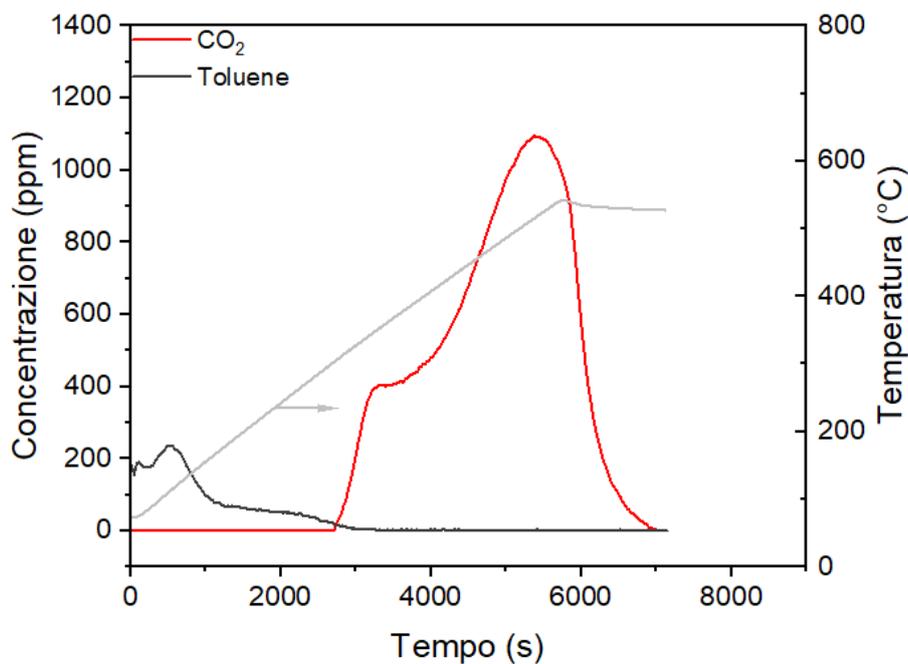


Figura 7.7 Prova 1 - toluene dry Cu_ZSM-5

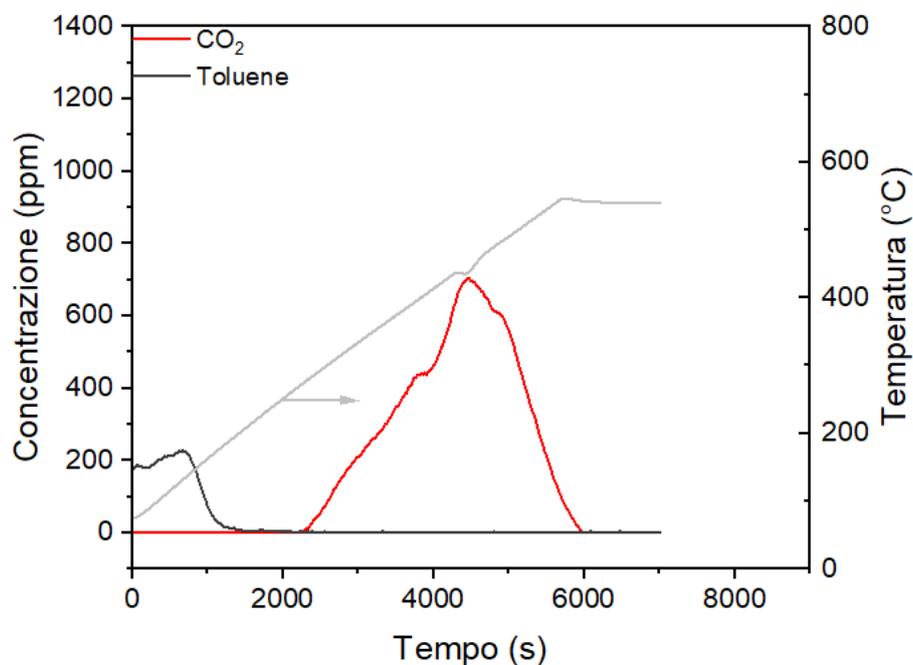


Figura 7.8 Prova 2 - toluene wet Cu_ZSM-5.

Le percentuali di desorbimento di toluene, conversione a CO₂ e conversione ad altri composti della Prova 1 e della Prova 2 sono riportate in **Tabella 7.5**:

Tabella 7.5 percentuali di desorbimento di toluene, conversione a CO₂ e conversione ad altri composti delle molecole di toluene adsorbite sul campione Cu ZSM-5.

Prova 1		Prova 2	
Conversione a CO ₂	51,40%	Conversione a CO ₂	46,63%
Desorbimento di toluene	45,19%	Desorbimento di toluene	48,00%
Conversione ad altri composti	3,41%	Conversione ad altri composti	5,37%

7.3.2. Risultati Prova 3 e Prova 4

Le prove di desorbimento – ossidazione (Prova 3 e Prova 4) sono state effettuate dopo la saturazione del letto sorbente; a seguito dell'interruzione del flusso di propilene è stata avviata una rampa termica di 5 °C/min al fine di valutare come il campione Cu_ZSM-5, all'aumentare della temperatura, rilasci/ossidi la specie precedentemente adsorbita. I grafici in **Figura 7.9** e **Figura 7.10** mostrano l'andamento delle concentrazioni di CO₂ e propilene nel tempo e al variare della temperatura.

Nella Prova 3 si osserva un picco molto marcato di desorbimento di propilene alla temperatura di 255 °C, con il desorbimento che continua fino al raggiungimento di 313 °C; l'ossidazione a CO₂ inizia a manifestarsi a 227 °C, mentre il picco di concentrazione di CO₂ si attesta a 490 °C.

Nella Prova 4 il picco di desorbimento si manifesta a una temperatura minore, pari a 150 °C, ma il propilene si desorbe soltanto fino a 165 °C. L'ossidazione a CO₂ inizia alla temperatura di 251 °C e il picco di concentrazione si attesta a 307 °C.

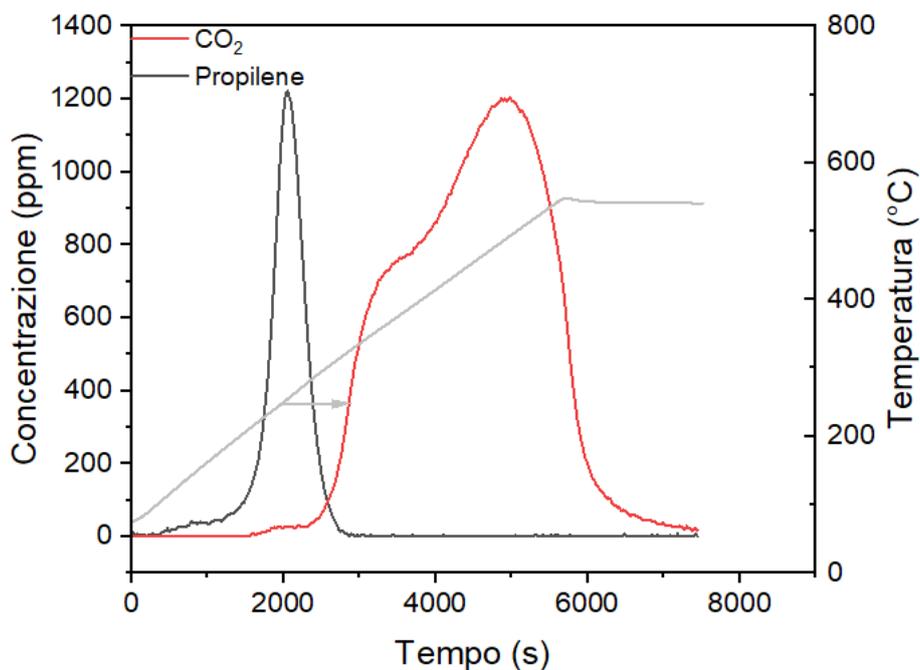


Figura 7.9 Prova 3 - propilene dry Cu_ZSM-5.

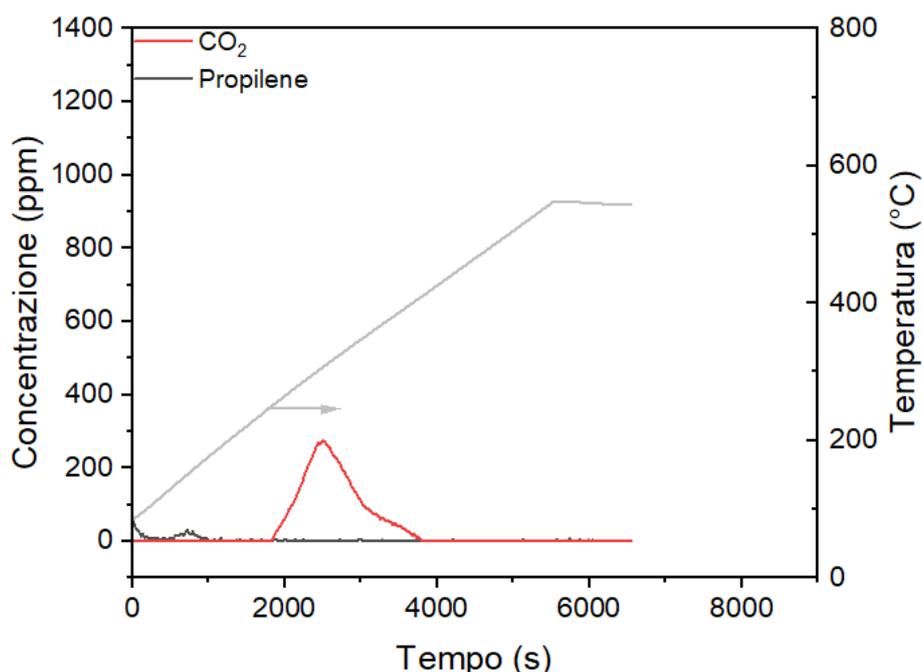


Figura 7.10 Prova 4 - propilene wet Cu_ZSM-5.

Le percentuali di desorbimento di propilene, conversione a CO₂ e conversione ad altri composti della Prova 3 e della Prova 4 sono riportate in **Tabella 7.6**:

Tabella 7.6 percentuali di desorbimento di propilene, conversione a CO₂ e conversione ad altri composti delle molecole di propilene adsorbite sul campione Cu_ZSM-5.

Prova 3		Prova 4	
Conversione a CO ₂	46,67%	Conversione a CO ₂	26,08%
Desorbimento di propilene	33,01%	Desorbimento di propilene	13,33%
Conversione ad altri composti	20,32%	Conversione ad altri composti	60,59%

7.3.3. Risultati Prova 5 e Prova 6

Le prove di desorbimento – ossidazione (Prova 5 e Prova 6) sono state effettuate dopo la saturazione del letto sorbente; a seguito dell'interruzione del flusso di toluene è stata avviata una rampa termica di 5 °C/min al fine di valutare come il campione Fe_ZSM-5, all'aumentare della temperatura, rilasci/ossidi la specie precedentemente adsorbita. I grafici in **Figura 7.11** e **Figura 7.12** mostrano l'andamento delle concentrazioni di CO₂ e toluene nel tempo e al variare della temperatura.

Nella Prova 5 si osserva un picco di desorbimento di toluene alla temperatura di 116 °C, simile alla Prova 1 con il campione Cu_ZSM-5, mentre il desorbimento continua fino al raggiungimento di 226 °C. L'ossidazione a CO₂ inizia a manifestarsi a 290 °C, mentre non è presente un picco di concentrazione di CO₂, ma essa continua a formarsi in modo quasi costante fino a 700 °C.

Nella Prova 6 il picco di desorbimento avviene a una temperatura simile, pari a 120 °C, ma il toluene si desorbe fino a 257 °C. L'ossidazione a CO₂ non si manifesta per tutta la durata della prova.

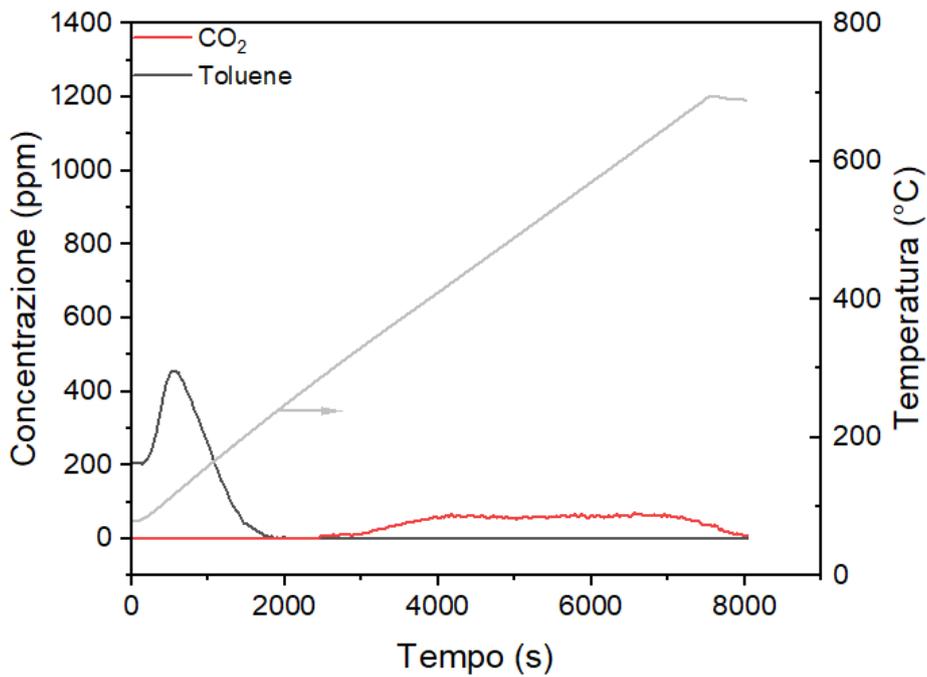


Figura 7.11 Prova 5 - toluene dry Fe_ZSM-5.

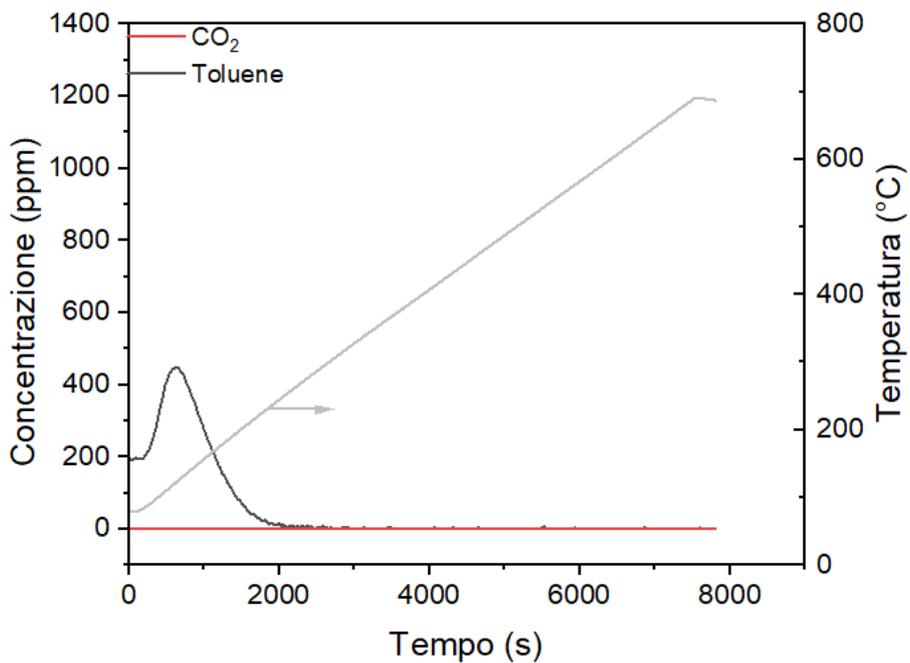


Figura 7.12 Prova 6 - toluene wet Fe_ZSM-5.

Le percentuali di desorbimento di toluene, conversione a CO₂ e conversione ad altri composti della Prova 5 e della Prova 6 sono riportate in **Tabella 7.7**:

Tabella 7.7 percentuali di desorbimento di toluene, conversione a CO₂ e conversione ad altri composti delle molecole di toluene adsorbite sul campione Fe_ZSM-5.

Prova 5		Prova 6	
Conversione a CO ₂	8,19%	Conversione a CO ₂	0%
Desorbimento di toluene	87,30%	Desorbimento di toluene	100%

Conversione ad altri composti	4,51%	Conversione ad altri composti	0%
-------------------------------	-------	-------------------------------	----

7.3.4. Risultati Prova 7 e Prova 8

Le prove di desorbimento – ossidazione (Prova 7 e Prova 8) sono state effettuate dopo la saturazione del letto sorbente; a seguito dell'interruzione del flusso di propilene è stata avviata una rampa termica di 5 °C/min al fine di valutare come il campione Fe_ZSM-5, all'aumentare della temperatura, rilasci/ossidi la specie precedentemente adsorbita. I grafici in **Figura 7.13** e **Figura 7.14** mostrano l'andamento delle concentrazioni di CO₂ e propilene nel tempo e al variare della temperatura

Nella Prova 7 si osservano due picchi di desorbimento alle temperature di 185 e 256 °C, probabilmente per la presenza di siti attivi dove le molecole di propilene si legano con differenti entalpie di adsorbimento. Il desorbimento di propilene continua fino alla temperatura di 350 °C. La presenza di CO₂ inizia a essere visibile a 303 °C, i successivi due picchi di concentrazione di CO₂ si attestano a 413 e 540 °C.

Nella Prova 8, similmente alla Prova 7, sono presenti due picchi di desorbimento di propilene: il primo a una temperatura di 160 °C, il secondo a 255 °C. Il desorbimento continua fino a 396 °C e contemporaneamente inizia a formarsi CO₂. Si osservano anche in questo caso due picchi di concentrazione di CO₂ che si attestano a 426 e 615 °C.

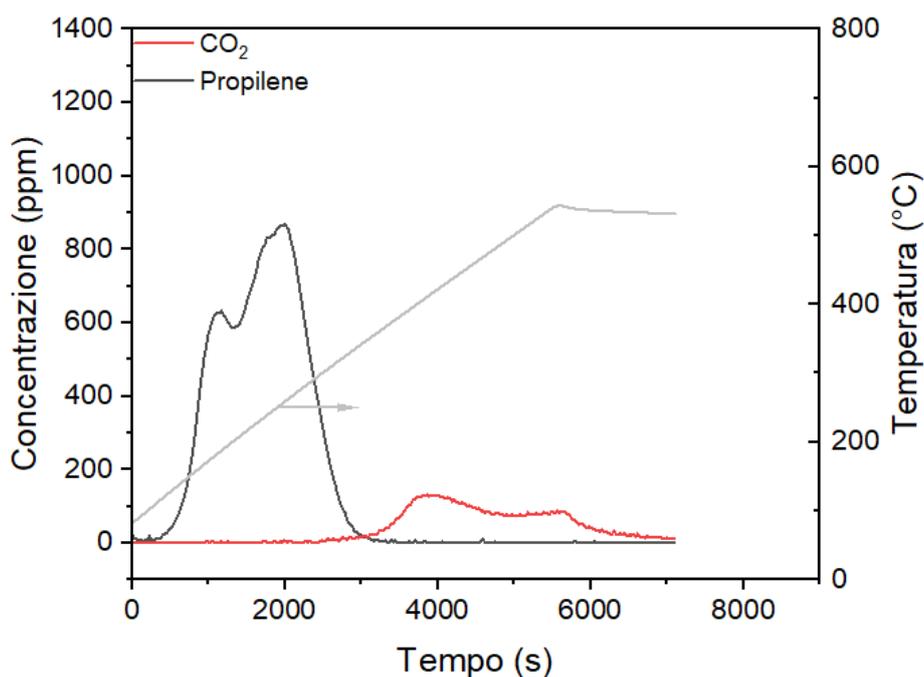


Figura 7.13 Prova 7 - propilene dry Fe_ZSM-5.

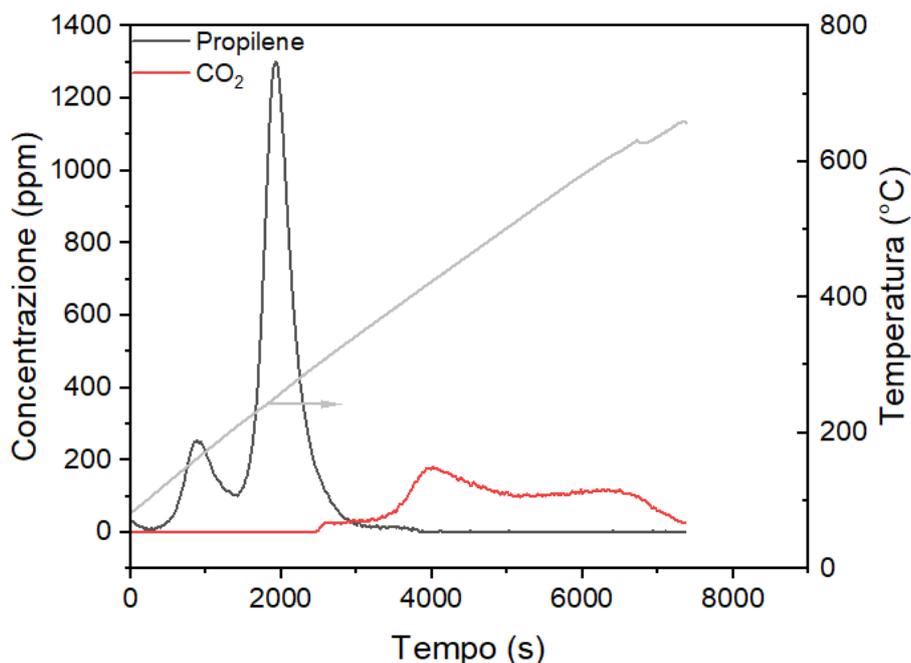


Figura 5 Prova 8 - propilene wet Fe_ZSM-5.

Le percentuali di desorbimento di propilene, conversione a CO₂ e conversione ad altri composti della Prova 7 e della Prova 8 sono riportate in **Tabella 7.8**:

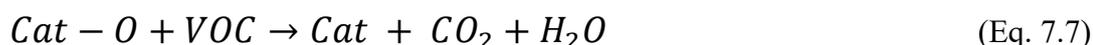
Tabella 7.8 percentuali di desorbimento di propilene, conversione a CO₂ e conversione ad altri composti delle molecole di propilene adsorbite sul campione Fe_ZSM-5.

Prova 7		Prova 8	
Conversione a CO ₂	3,82%	Conversione a CO ₂	9,82%
Desorbimento di propilene	49,43%	Desorbimento di propilene	52,56%
Conversione ad altri composti	46,75%	Conversione ad altri composti	37,62%

7.4. Risultati delle prove catalitiche

Il modello di Mars-van Krevelen è considerato il più adatto per l'ossidazione dei composti organici volatili. Esso si basa sull'idea che i VOC adsorbiti reagiscano con l'ossigeno della struttura reticolare del catalizzatore, piuttosto che con l'ossigeno presente nella fase gassosa. Il modello MVK assume che, quando le molecole del reagente interagiscono con le parti ricche di ossigeno del catalizzatore, i componenti attivi subiscano reazioni di tipo redox. Il modello suddivide l'ossidazione dei VOC in due fasi principali [40]:

1. I VOC adsorbiti si combinano con l'ossigeno reticolare presente sulla superficie del catalizzatore, venendo ossidati a CO₂ e H₂O. Durante questo processo si generano vacanze di ossigeno sulla superficie del catalizzatore, provocando una riduzione degli ossidi metallici presenti nel catalizzatore stesso (Eq. 7.7).



2. Gli ossidi metallici ridotti vengono successivamente riossidati da ossigeno esterno, che colma le vacanze di ossigeno, permettendo così al processo della prima fase di continuare (Eq. 7.8).



In **Figura 7.15** e in **Figura 7.16** sono riportate le curve riguardanti la resa a CO₂ rispetto alla temperatura: il campione Cu_ZSM-5 risulta più attivo a parità di temperatura in entrambe le prove, ovvero sia nell'ossidazione di toluene che di propilene.

In linea di principio, per descrivere correttamente questo fenomeno, risulterebbe necessario effettuare un'analisi SEM e un'analisi TEM al fine di osservare la presenza o meno di clusters nanometrici di ossidi metallici sulla superficie dei campioni; essi, infatti, presentano siti attivi su cui avviene l'ossidazione, e maggiore è la dispersione dei clusters, maggiore sarà l'attività catalitica del campione nell'ossidazione dei VOC.

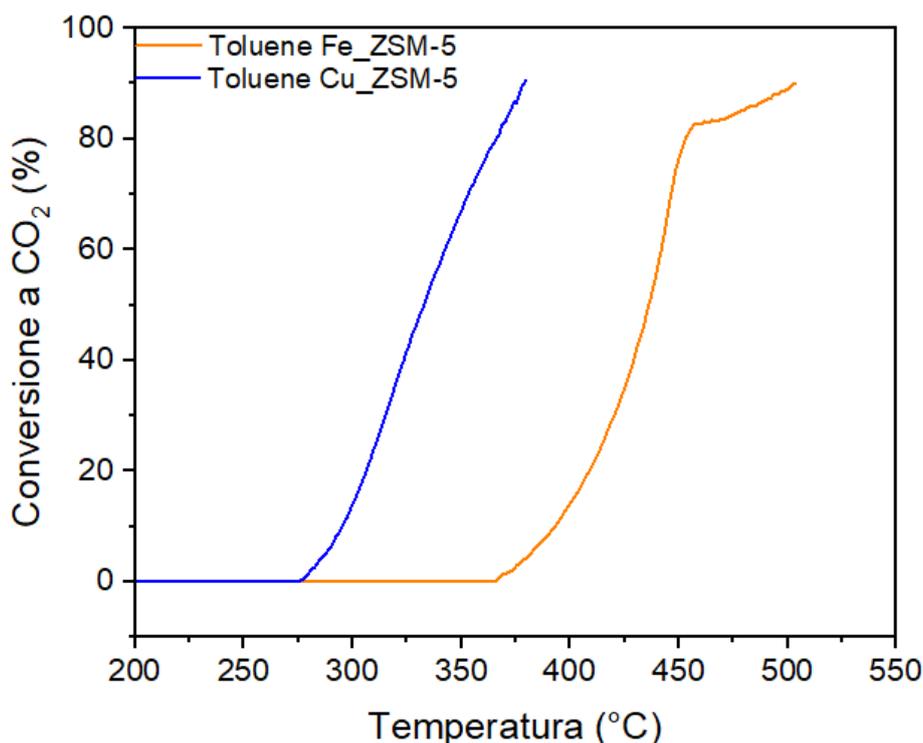


Figura 7.15 Conversione di toluene a CO₂ rispetto alla temperatura: confronto tra i campioni Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5.

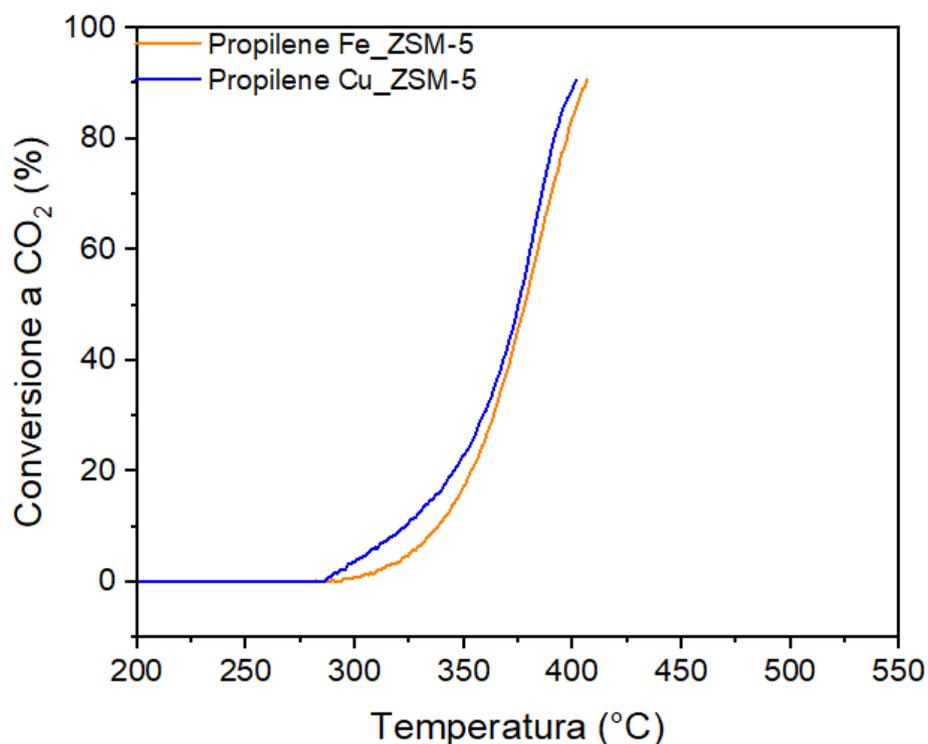


Figura 7.16 Conversione di propilene a CO₂ rispetto alla temperatura: confronto tra i campioni Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5.

In **Tabella 7.9** sono riportati i dati relativi alla temperatura necessaria per ottenere una conversione del 10% (T₁₀), 50% (T₅₀) e 90% (T₉₀) degli idrocarburi toluene e propilene in CO₂. Nel caso di Cu_ZSM-5, il toluene raggiunge T₁₀ a 295 °C, T₅₀ a 333 °C e T₉₀ a 379 °C, evidenziando una temperatura di conversione relativamente bassa rispetto a Fe_ZSM-5, che raggiunge T₉₀ a una temperatura di 504 °C. Con Cu_ZSM-5, il propilene raggiunge T₁₀ a 323 °C e T₉₀ a 401 °C, mentre con Fe_ZSM-5 T₁₀ e T₉₀ si collocano rispettivamente a 338 °C e 406 °C.

Questi risultati evidenziano come il campione Cu_ZSM-5 sia più attivo a temperature inferiori rispetto a Fe_ZSM-5.

Tabella 7.9 Temperatura a cui la conversione dell'idrocarburo a CO₂ è del 10, 50 e 90%.

Cu_ZSM-5	T₁₀ (°C)	T₅₀ (°C)	T₉₀ (°C)
Toluene	295	333	379
Propilene	323	375	401
Fe_ZSM-5	T₁₀ (°C)	T₅₀ (°C)	T₉₀ (°C)
Toluene	393	436	504
Propilene	338	378	406

7.4.1. Rigenerazione di Fe_ZSM-5 a seguito dell'accumulo di coke

La quantità di ossigeno all'interno dei gas di scarico delle autovetture con motore alimentato a benzina è variabile, possono esserci momenti in cui la concentrazione di ossigeno in uscita dal motore è particolarmente bassa. In questo lavoro, per valutare la possibile formazione di depositi carboniosi, è stata effettuata una prova inviando ossigeno sub-stechiometrico (1600 ppm di O₂) con 450 ppm di propilene e aumentando contemporaneamente la temperatura da

200 °C a 500 °C. Alla fine della prova il campione Fe_ZSM-5 risultava di colore nero, mentre il colore dello stesso all'inizio della prova era bianco. Ciò ha confermato la formazione e l'accumulo di depositi solidi carboniosi, fenomeno denominato fouling, sulla superficie del campione. Il fouling comporta la formazione di uno strato superficiale solido che ricopre i siti attivi del catalizzatore, bloccandoli e riducendo l'accessibilità delle molecole reagenti; nel caso di materiali sorbenti altamente porosi come le zeoliti, il fouling causa la copertura dei pori con conseguente perdita di superficie specifica e capacità di adsorbimento.

Successivamente alla prova di deposizione di coke è stato effettuato un trattamento termico (5 °C/min, 2150 ppm di O₂) al fine di valutare la rigenerazione di Fe_ZSM-5. In **Figura 7.17** è raffigurata la rigenerazione del campione; si può notare come l'ossidazione del coke presente sulla superficie inizi intorno a 460 °C, mentre all'aumentare della temperatura aumenta la quantità di CO₂ che si produce, fino a formare un picco a 680 °C.

In generale i fumi di scarico di un motore alimentato a benzina superano i 500 °C, dunque la rigenerazione del materiale sorbente potrebbe avvenire in maniera automatica.

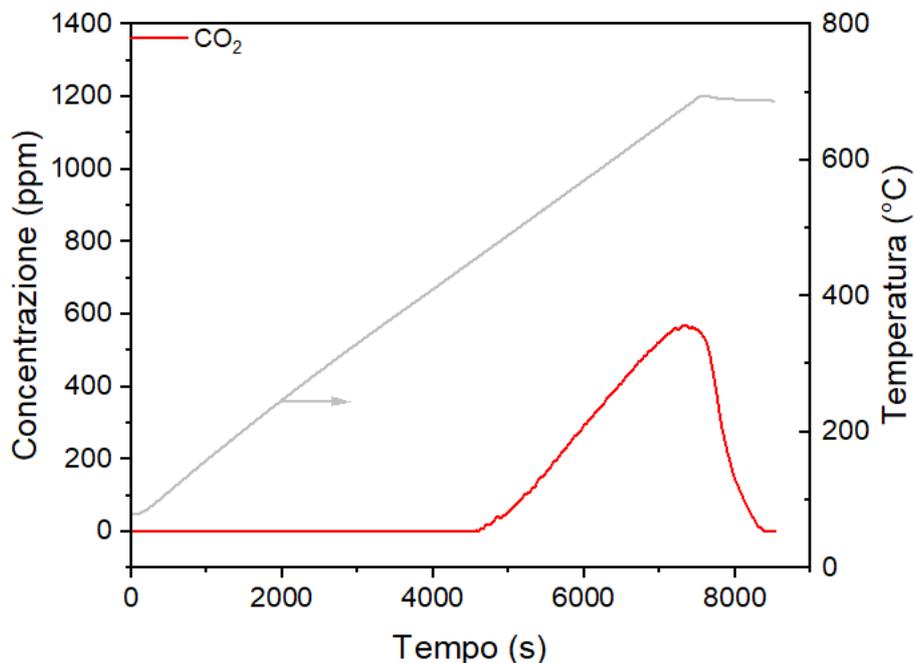


Figura 7.17 Rigenerazione del campione Fe_ZSM-5 disattivato da fouling.

8. Conclusioni e prospettive future

In questo lavoro di tesi è stata analizzata e studiata l'interazione che si presenta tra molecole appartenenti alla classe dei VOC e due campioni di zeoliti ZSM-5 scambiate con ioni di metalli di transizione.

Lo scambio ionico è stato effettuato in due soluzioni acquose preparate utilizzando i precursori acetato di rame (II) e nitrato di ferro (III); il tempo di permanenza è stato di 24 ore al fine di garantire un efficace scambio ionico. Successivamente le zeoliti sono state centrifugate, lavate con acqua distillata, essiccate e calcinate a 700 °C.

I campioni così ottenuti sono stati denominati Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5. Essi sono stati caratterizzati con le analisi BET, ICP-MS e XRPD al fine di esaminare le loro proprietà chimico-fisiche. Dall'analisi BET è stata valutata la loro superficie specifica e il volume totale dei pori, dall'analisi ICP-MS è emerso che i campioni contengono lo 0,25 wt% di Cu e lo 0,17 wt% di Fe e, infine, dall'analisi XRPD non è stata evidenziata la presenza di cristalliti formati da ossidi metallici di dimensioni sufficientemente elevate da produrre picchi di diffrazione.

Le capacità di adsorbimento di Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5 sono state valutate in condizioni wet (3,3 v/v% di vapore acqueo) e dry (0 v/v%) e con condizioni operative quali temperatura, GHSV e concentrazione di VOC pressoché costanti tra le diverse prove e rispettivamente pari a 80 °C, 33650 h⁻¹ e 200 ppm di toluene, 450 ppm propilene.

In tutte le prove in condizioni wet è stata osservata una capacità di adsorbimento dei campioni inferiore rispetto alle condizioni dry, con un decremento variabile dal 15,9 al 92,7%, fenomeno che evidenzia un possibile adsorbimento di tipo competitivo tra gli idrocarburi e le molecole di H₂O. Complessivamente è stato osservato che Fe_ZSM-5 risulta più efficace nell'adsorbimento in condizioni wet rispetto al campione Cu_ZSM-5.

Nelle prove di desorbimento – ossidazione è stato rilevato che, in generale, il propilene si desorbe a temperatura maggiore rispetto alle prove con toluene, con picchi di desorbimento a temperatura compresa tra 160 e 260 °C; in questo range di temperatura un catalizzatore a tre vie risulta parzialmente attivo e, di conseguenza, una parte degli idrocarburi desorbiti potrebbe essere successivamente ossidata a CO₂ e H₂O. Le prove effettuate con il toluene come idrocarburo, invece, presentano picchi di desorbimento nel range 115 – 130 °C, temperatura troppo bassa per una conversione catalitica a valle.

I composti che inizialmente non si sono desorbiti vengono parzialmente o totalmente ossidati. È stato osservato che Cu_ZSM-5 presenta maggiore conversione dell'adsorbito in CO₂; dalle due prove wet effettuate con questo campione è stato ottenuto che il 46,63% e il 26,08% delle molecole adsorbite viene ossidato completamente.

Infine, le prove catalitiche hanno confermato ciò che è stato detto in precedenza, ovvero che il campione Cu_ZSM-5 presenta una maggiore capacità di ossidazione sia nelle prove con toluene sia in quelle con propilene.

I dati raccolti e analizzati nel presente lavoro di tesi possono essere una base di partenza per sviluppi futuri. I campioni Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5 si sono dimostrati efficaci nell'adsorbimento dei VOC e presentano buone proprietà catalitiche. In futuro si potrebbero testare gli stessi campioni in condizioni idrotermali più spinte (700 °C, 10 v/v% di H₂O) al fine di valutare sia l'adsorbimento in condizioni prossime a quelle reali sia la stabilità della struttura nel tempo. Trovati i campioni più idonei si potrebbe procedere ad un test con un motore vero, utilizzando un monolite composto dal materiale sorbente e, infine, analizzare i gas di scarico in uscita con un GC-MS ad ampio spettro, per osservare i composti organici volatili reali emessi dal motore e la loro interazione con il materiale sorbente.

Elenco delle figure

Figura 6.1 Limiti di emissioni di CO₂ per le nuove autovetture, (*) indica la diminuzione percentuale di CO₂ emessa rispetto ai limiti del periodo 2021-2024.

Figura 1.2 Possibili tecnologie per il trattamento dei gas di scarico degli autoveicoli alimentati a benzina, confronto tra standard Euro 6 ed Euro 7.

Figura 1.3 Emissioni di VOC rispetto al carico del motore: veicolo alimentato a benzina a sinistra, veicolo ibrido con motore a benzina a destra.

Figura 7.1 Ciclo Otto: ciclo ideale a sinistra, ciclo reale a destra.

Figura 2.2 Fasi di un motore ad accensione comandata a quattro tempi.

Figura 2.3 Sezione di una candela per motori ad accensione comandata.

Figura 2.4 Schema di un motore ad iniezione indiretta.

Figura 2.5 Formazione di specie inquinanti al variare della quantità di carburante rispetto allo stechiometrico.

Figura 2.6 Schema di un motore ad iniezione diretta.

Figura 2.7 Ciclo Diesel: ciclo ideale a sinistra, ciclo reale a destra

Figura 2.8 Iniezione del combustibile nei motori ad accensione per compressione. Formazione di cinque diverse zone: (A) troppo ricca di combustibile per bruciare, (B) ricca di combustibile, (C) stechiometrica, (D) povera di combustibile, (E) troppo povera per bruciare.

Figura 2.9 Efficienza di combustione rispetto al rapporto stechiometrico aria/combustibile nei motori ad accensione per compressione.

Figura 2.10 Vendite di nuovi veicoli in UE dal 2015 al 2020. Veicoli Full Hybrid (Blu), Veicoli Plug-In Hybrid (Rosso), Veicoli elettrici a batteria (Verde).

Figura 2.11 Componenti di un veicolo Mild Hybrid.

Figura 2.12 Componenti di un veicolo Plug-in Hybrid.

Figura 3.1 Ciclo di prova NEDC.

Figura 3.2 Ciclo di guida WLTC classe 3.2 per veicoli con PWR maggiore di 34 W/kg.

Figura 4.1 Emissioni di un motore ad accensione comandata alimentato a benzina.

Figura 4.2 Fasi della formazione di soot nei motori endotermici.

Figura 5.1 Sonda lambda: tensione misurata al variare del rapporto A/F.

Figura 5.2 Conversione delle specie inquinanti rispetto al rapporto A/F in un TWC.

Figura 5.3 Emissioni di PM e PN. Confronto tra motore ad accensione comandata e ad accensione per compressione (con e senza filtro del particolato) alimentati con carburanti diversi.

Figura 6.1 Classificazione IUPAC delle isoterme di adsorbimento-desorbimento di azoto.

Figura 6.2 Classificazione IUPAC della forma dei pori al variare del ciclo di isteresi.

Figura 6.3 Elementi di un diffrattometro.

Figura 6.4 Dettagli della torcia per la produzione di plasma.

Figura 6.5 Setup sperimentale utilizzato per le prove.

Figura 6.6 Spettrometro di massa QGA.

Figura 8.7 Ionizzazione elettronica tramite filamento metallico riscaldato.

Figura 7.1 Isotherme di fisisorbimento di N₂ dei diversi campioni caratterizzati. Il simbolo quadrato rappresentano l'adsorbimento, quello circolare il desorbimento.

Figura 9.2 Diffrattogrammi ottenuti dall'analisi XRPD per i campioni H_ZSM-5, Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5.

Figura 7.3 Curve di adsorbimento di toluene utilizzando il campione Cu_ZSM-5. Confronto tra condizioni wet e dry.

Figura 7.4 Curve di adsorbimento di propilene utilizzando il campione Cu_ZSM-5. Confronto tra condizioni wet e dry.

Figura 7.5 Curve di adsorbimento di toluene utilizzando il campione Fe_ZSM-5. Confronto tra condizioni wet e dry.

Figura 7.6 Curve di adsorbimento di propilene utilizzando il campione Fe_ZSM-5. Confronto tra condizioni wet e dry.

Figura 7.7 Prova 1 - toluene dry Cu_ZSM-5

Figura 7.8 Prova 2 - toluene wet Cu_ZSM-5.

Figura 7.9 Prova 3 - propilene dry Cu_ZSM-5.

Figura 7.10 Prova 4 - propilene wet Cu_ZSM-5.

Figura 7.11 Prova 5 - toluene dry Fe_ZSM-5.

Figura 7.12 Prova 6 - toluene wet Fe_ZSM-5.

Figura 7.13 Prova 7 - propilene dry Fe_ZSM-5.

Figura 10 Prova 8 - propilene wet Fe_ZSM-5.

Figura 7.15 Conversione di toluene a CO₂ rispetto alla temperatura: confronto tra i campioni Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5.

Figura 7.16 Conversione di toluene a CO₂ rispetto alla temperatura: confronto tra i campioni Cu_ZSM-5 e Fe_ZSM-5.

Figura 7.17 Rigenerazione del campione Fe_ZSM-5 disattivato da fouling.

Elenco delle tabelle

Tabella 1.1 Normativa Euro: limiti di emissioni di inquinanti [g/km] per le autovetture alimentate a benzina. THC idrocarburi totali, NMHC idrocarburi totali escluso il metano, PM particolato, PN numero di particelle di particolato.

Tabella 1.2 Normativa Euro: limiti di emissioni di inquinanti [g/km] per le autovetture alimentate a gasolio. THC idrocarburi totali, NMHC idrocarburi totali escluso il metano, PM particolato, PN numero di particelle di particolato.

Tabella 1.3 Limiti di emissioni Euro 7. Per i tragitti brevi i limiti vengono espressi in mg o # (PN) emessi in 10 km.

Tabella 2.1 Proprietà chimico-fisiche dei principali carburanti utilizzati nei motori endotermici degli autoveicoli.

Tabella 3.1 Confronto ciclo NEDC e WLTC 3.2.

Tabella 4.1 Emissioni medie dei 30 VOC principali (\pm indica la deviazione standard).

Tabella 7.1 Risultati dell'analisi BET di superficie specifica e volume totale dei pori nei campioni analizzati. Per il campione commerciale NH₄_ZSM-5 i dati sono ottenuti dal sito internet del venditore.

Tabella 7.2 Quantità (wt%) di Cu e Fe all'interno dei campioni analizzati.

Tabella 7.3 Capacità di adsorbimento in condizioni dry e wet di Cu_ZSM-5 rispetto ai VOC toluene e propilene.

Tabella 7.4 Capacità di adsorbimento in condizioni dry e wet di Fe_ZSM-5 rispetto ai VOC toluene e propilene.

Tabella 7.5 percentuali di desorbimento di toluene, conversione a CO₂ e conversione ad altri composti delle molecole di toluene adsorbite sul campione Cu_ZSM-5.

Tabella 7.6 percentuali di desorbimento di propilene, conversione a CO₂ e conversione ad altri composti delle molecole di propilene adsorbite sul campione Cu_ZSM-5.

Tabella 7.7 percentuali di desorbimento di toluene, conversione a CO₂ e conversione ad altri composti delle molecole di toluene adsorbite sul campione Fe_ZSM-5.

Tabella 7.8 percentuali di desorbimento di propilene, conversione a CO₂ e conversione ad altri composti delle molecole di propilene adsorbite sul campione Fe_ZSM-5.

Tabella 7.9 Temperatura a cui la conversione dell'idrocarburo a CO₂ è del 10, 50 e 90%.

Bibliografia

1. Road Transport: Reducing CO₂ Emissions from Vehicles - European Commission Available online: https://climate.ec.europa.eu/eu-action/transport/road-transport-reducing-co2-emissions-vehicles_en (accessed on 16 November 2024).
2. Pronti per il 55%: perché l'UE sta inasprendo le norme in materia di emissioni di CO₂ per auto e furgoni Available online: <https://www.consilium.europa.eu/it/infographics/fit-for-55-emissions-cars-and-vans/> (accessed on 16 November 2024).
3. Euro 7: Il Parlamento adotta misure contro le emissioni dei trasporti stradali | Attualità | Parlamento europeo Available online: <https://www.europarl.europa.eu/news/it/press-room/20240308IPR19017/euro-7-il-parlamento-adotta-misure-contro-le-emissioni-dei-trasporti-stradali> (accessed on 16 November 2024).
4. Joshi, A. Year in Review: Progress towards Decarbonizing Transport and Near-Zero Emissions.; Detroit, Michigan, United States, April 11 2023; pp. 2023-01–0396.

5. Hata, H.; Okada, M.; Funakubo, C.; Hoshi, J. Tailpipe VOC Emissions from Late Model Gasoline Passenger Vehicles in the Japanese Market. *Atmosphere* **2019**, *10*, 621, doi:10.3390/atmos10100621.
6. Pulkrabek, W.W. *Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engine*; Prentice Hall: Upper Saddle River, N.J, 1997; ISBN 978-0-13-570854-5.
7. Kalwar, A.; Agarwal, A.K. Overview, Advancements and Challenges in Gasoline Direct Injection Engine Technology. In *Advanced Combustion Techniques and Engine Technologies for the Automotive Sector*; Singh, A.P., Sharma, N., Agarwal, R., Agarwal, A.K., Eds.; Energy, Environment, and Sustainability; Springer Singapore: Singapore, 2020; pp. 111–147 ISBN 9789811503672.
8. He, X.; Ratcliff, M.A.; Zigler, B.T. Effects of Gasoline Direct Injection Engine Operating Parameters on Particle Number Emissions. *Energy Fuels* **2012**, *26*, 2014–2027, doi:10.1021/ef201917p.
9. Szybist, J.P.; Youngquist, A.D.; Barone, T.L.; Storey, J.M.; Moore, W.R.; Foster, M.; Confer, K. Ethanol Blends and Engine Operating Strategy Effects on Light-Duty Spark-Ignition Engine Particle Emissions. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 4977–4985, doi:10.1021/ef201127y.
10. Yu, X.; LeBlanc, S.; Sandhu, N.; Wang, L.; Wang, M.; Zheng, M. Decarbonization Potential of Future Sustainable Propulsion—A Review of Road Transportation. *Energy Science & Engineering* **2023**, ese3.1434, doi:10.1002/ese3.1434.
11. Awadallah, M.; Tawadros, P.; Walker, P.; Zhang, N. Comparative Fuel Economy, Cost and Emissions Analysis of a Novel Mild Hybrid and Conventional Vehicles. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering* **2018**, *232*, 1846–1862, doi:10.1177/0954407017736116.
12. Lasocki, J. The WLTC vs NEDC: A Case Study on the Impacts of Driving Cycle on Engine Performance and Fuel Consumption. *IJAME* **2021**, *18*, 9071–9081, doi:10.15282/ijame.18.3.2021.19.0696.
13. Marotta, A.; Pavlovic, J.; Ciuffo, B.; Serra, S.; Fontaras, G. Gaseous Emissions from Light-Duty Vehicles: Moving from NEDC to the New WLTP Test Procedure. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 8315–8322, doi:10.1021/acs.est.5b01364.
14. Tutuianu, M.; Bonnel, P.; Ciuffo, B.; Haniu, T.; Ichikawa, N.; Marotta, A.; Pavlovic, J.; Steven, H. Development of the World-Wide Harmonized Light Duty Test Cycle (WLTC) and a Possible Pathway for Its Introduction in the European Legislation. *Transportation Research Part D: Transport and Environment* **2015**, *40*, 61–75, doi:10.1016/j.trd.2015.07.011.
15. Real Driving Emissions Test. *ACEA - European Automobile Manufacturers' Association* 2017.
16. Al-Arkawazi, S.A.F. Studying the Relation between the Engine Size and Manufacturing Year of Gasoline-Fueled Vehicles and Exhaust Emission Percentages and Concentrations.
17. Ogugua, P.C.; Wang, E.; Jinyang, Z.; Wang, Q.; Su, H. Advancements in Low-Temperature NH₃-SCR of NO_x Using Ba-Based Catalysts: A Critical Review of Preparation, Mechanisms, and Challenges. *Environ Sci Pollut Res* **2023**, *30*, 84972–84998, doi:10.1007/s11356-023-27703-w.
18. Kashdan, J.; Mendez, S.; Bruneaux, G. An Investigation of Unburned Hydrocarbon Emissions in Wall Guided, Low Temperature Diesel Combustion. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **2008**, *63*, 433–459, doi:10.2516/ogst:2008018.
19. Hong-Li, W.; Sheng-Ao, J.; Sheng-Rong, L.; Qing-Yao, H.; Li, L.; Shi-Kang, T.; Cheng, H.; Li-Ping, Q.; Chang-Hong, C. Volatile Organic Compounds (VOCs) Source Profiles

- of on-Road Vehicle Emissions in China. *Sci Total Environ* **2017**, 607–608, 253–261, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.07.001.
20. Liang, X.; Chen, X.; Zhang, J.; Shi, T.; Sun, X.; Fan, L.; Wang, L.; Ye, D. Reactivity-Based Industrial Volatile Organic Compounds Emission Inventory and Its Implications for Ozone Control Strategies in China. *Atmospheric Environment* **2017**, 162, 115–126, doi:10.1016/j.atmosenv.2017.04.036.
 21. Cao, X.; Yao, Z.; Shen, X.; Ye, Y.; Jiang, X. On-Road Emission Characteristics of VOCs from Light-Duty Gasoline Vehicles in Beijing, China. *Atmospheric Environment* **2016**, 124, 146–155, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.06.019.
 22. Carbon Monoxide: Toxicological Overview Available online: <https://www.gov.uk/government/publications/carbon-monoxide-properties-incident-management-and-toxicology/carbon-monoxide-toxicological-overview> (accessed on 17 November 2024).
 23. Commodo, M.; Picca, F.; Vitiello, G.; De Falco, G.; Minutolo, P.; D’Anna, A. Radicals in Nascent Soot from Laminar Premixed Ethylene and Ethylene-Benzene Flames by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. *Proceedings of the Combustion Institute* **2021**, 38, 1487–1495, doi:10.1016/j.proci.2020.08.024.
 24. E, J.; Xu, W.; Ma, Y.; Tan, D.; Peng, Q.; Tan, Y.; Chen, L. Soot Formation Mechanism of Modern Automobile Engines and Methods of Reducing Soot Emissions: A Review. *Fuel Processing Technology* **2022**, 235, 107373, doi:10.1016/j.fuproc.2022.107373.
 25. Shi, Q.; Pan, N.; Liu, P.; Chung, K.H.; Zhao, S.; Zhang, Y.; Xu, C. Characterization of Sulfur Compounds in Oilsands Bitumen by Methylation Followed by Positive-Ion Electrospray Ionization and Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2010**, 24, 3014–3019, doi:10.1021/ef9016174.
 26. The Development of Engine Control Module Manipulator Module Based on Arduino to Increase Power and Torque of Motorcycle Engine The Development of Engine Control Module Manipulator Module Based on Arduino to Increase Power and Torque of Motorcycle Engine. *IJATCSE* **2019**, 8, 3135–3139, doi:10.30534/ijatcse/2019/76862019.
 27. Martínez-Arias, A.; Fernández-García, M.; Hungría, A.B.; Iglesias-Juez, A.; Duncan, K.; Smith, R.; Anderson, J.A.; Conesa, J.C.; Soria, J. Effect of Thermal Sintering on Light-Off Performance of Pd/(Ce,Zr)Ox/Al₂O₃ Three-Way Catalysts: Model Gas and Engine Tests. *Journal of Catalysis* **2001**, 204, 238–248, doi:10.1006/jcat.2001.3379.
 28. Wang, J.; Chen, H.; Hu, Z.; Yao, M.; Li, Y. A Review on the Pd-Based Three-Way Catalyst. *Catalysis Reviews* **2015**, 57, 79–144, doi:10.1080/01614940.2014.977059.
 29. Awad, O.I.; Ma, X.; Kamil, M.; Ali, O.M.; Zhang, Z.; Shuai, S. Particulate Emissions from Gasoline Direct Injection Engines: A Review of How Current Emission Regulations Are Being Met by Automobile Manufacturers. *Science of The Total Environment* **2020**, 718, 137302, doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137302.
 30. Chan, T.W.; Lax, D.; Gunter, G.C.; Hendren, J.; Kubsh, J.; Brezny, R. Assessment of the Fuel Composition Impact on Black Carbon Mass, Particle Number Size Distributions, Solid Particle Number, Organic Materials, and Regulated Gaseous Emissions from a Light-Duty Gasoline Direct Injection Truck and Passenger Car. *Energy Fuels* **2017**, 31, 10452–10466, doi:10.1021/acs.energyfuels.7b01345.
 31. Joshi, A.; Johnson, T.V. Gasoline Particulate Filters—a Review. *Emiss. Control Sci. Technol.* **2018**, 4, 219–239, doi:10.1007/s40825-018-0101-y.
 32. Yeon, T.H.; Han, H.S.; Park, E.D.; Yie, J.E. Adsorption and Desorption Characteristics of Hydrocarbons in Multi-Layered Hydrocarbon Traps. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, 119, 349–355, doi:10.1016/j.micromeso.2008.10.036.
 33. Yang, X.; Zhong, H.; Zhang, W.; Liu, Y.; Sun, N.; Kuang, R.; Wang, C.; Zhan, A.; Zhang, J.; Tang, Q.; et al. Progress in Adsorptive Removal of Volatile Organic

- Compounds by Zeolites. *Aerosol Air Qual. Res.* **2023**, *23*, 220442, doi:10.4209/aaqr.220442.
34. Holstein, B.R. The van Der Waals Interaction. *American Journal of Physics* **2001**, *69*, 441–449, doi:10.1119/1.1341251.
 35. Muttakin, M.; Mitra, S.; Thu, K.; Ito, K.; Saha, B.B. Theoretical Framework to Evaluate Minimum Desorption Temperature for IUPAC Classified Adsorption Isotherms. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2018**, *122*, 795–805, doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.01.107.
 36. AlOthman, Z. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials* **2012**, *5*, 2874–2902, doi:10.3390/ma5122874.
 37. Titus, D.; James Jebaseelan Samuel, E.; Roopan, S.M. Nanoparticle Characterization Techniques. In *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*; Elsevier, 2019; pp. 303–319 ISBN 978-0-08-102579-6.
 38. Thomas, R. *Practical Guide to ICP-MS*; 0 ed.; CRC Press, 2003; ISBN 978-1-135-51998-8.
 39. De Hoffmann, E.; Stroobant, V.; De Hoffmann, E. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*; 3. ed., reprinted.; Wiley: Chichester Weinheim, 2011; ISBN 978-0-470-03311-1.
 40. Ben Soltan, W.; Sun, J.; Wang, W.; Peng, J.; Zhang, Y.; Wang, T.; Chang, Y.; Ding, L.; Cao, Z.; Wang, W.; et al. Modification of Fe on Hydrophobic ZSM-5 Zeolite: Optimization of Adsorption and Catalytic Performance for Decomposition of VOCs at Low-Temperature. *Separation and Purification Technology* **2024**, *333*, 125908, doi:10.1016/j.seppur.2023.125908.
 41. Jabłońska, M.; Góra-Marek, K.; Grilc, M.; Bruzzese, P.C.; Poppitz, D.; Pyra, K.; Liebau, M.; Pöppel, A.; Likozar, B.; Gläser, R. Effect of Textural Properties and Presence of Co-Cation on NH₃-SCR Activity of Cu-Exchanged ZSM-5. *Catalysts* **2021**, *11*, 843, doi:10.3390/catal11070843.
 42. Cha, B.J.; Choi, J.Y.; Kim, S.Y.; Kim, Y.D. Adsorbent/Catalyst Bi-Functional Fe-ZSM-5 Prepared by a Simple CVD Process for Exhaust Gas Treatment. *Applied Surface Science* **2022**, *574*, 151565, doi:10.1016/j.apsusc.2021.151565.