

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

**Catalizzatori nanostrutturati a base di
ceria-praseodimia per l'abbattimento di
particolato in presenza di NO_x nei motori
diesel**



Relatori

prof. Bensaid Samir

prof. Piumetti Marco

prof.ssa Fino Debora

Candidata

Mariachiara Zampina

Marzo 2018

Indice

1. Introduzione	1
1.2. Stato dell'arte	4
1.2.1. Formazione e abbattimento del particolato	4
1.2.2. Meccanismi di formazione del soot.....	5
1.2.3. Soluzioni commerciali.....	6
1.2.4. Formazione e abbattimento degli NO _x	9
1.2.5. Soluzioni commerciali esistenti per l'abbattimento degli NO _x	11
2. Materiali e preparazione	13
2.1. Ceria e Meccanismi di ossidazione del soot.....	14
2.2. Sintesi.....	17
2.3. Caratterizzazione.....	19
3. Preparazione monoliti e impianto	25
3.1. Introduzione ai materiali del DPF	25
3.2. Impregnazione.....	26
3.3. Descrizione dell'impianto	31
4. Risultati	35
4.1. Caratterizzazione catalizzatori	35
4.2. Descrizione e risultati test catalitici:	43
5. Conclusioni	58
Fonti bibliografiche e sitografia	61

Indice Tabelle:

Tabella 3.1: Pesi campioni catalizzati	27
Tabella 3.2: Peso campioni caricati con soot	29
Tabella 4.1: Riepilogo dati ottenuti con metodo BET per campioni ottenuti con sintesi idrotermale	36
Tabella 4.2: Riepilogo dati ottenuti con metodo BET per campioni ottenuti con SCS	36
Tabella 4.3: Dimensione media dei cristalliti valutata mediante l'equazione di Scherrer	40
Tabella 4.4: valori ottenuti dall'analisi XPS per l'atomo di ossigeno.....	41
Tabella 4.5: dati ottenuti mediante analisi XPS relativi al Cerio per i primi 4 picchi	42
Tabella 4.6: dati ottenuti mediante analisi XPS relativi al Cerio per gli ultimi 4 picchi	42
Tabella 4.7: Percentuale di Cerio 3+ nei due campioni	42
Tabella 4.8: Riepilogo concentrazione di NO2 per ogni prova e campione	57

Indice Figure:

Figura 1.1: Composizione gas di scarico motore diesel[6].....	1
Figura 1.2: Normativa EURO 6[13].....	3
Figura 1.3: Composizione particolato del motore diesel (a destra) e ingrandimento FESEM su particelle di particolato (a sinistra)[1][15].....	4
Figura 1.4: Distribuzione della dimensione delle particelle di particolato e del numero di particelle con una determinata dimensione[17]	5
Figura 1.5: Fasi del meccanismo di formazione del soot[1].....	6
Figura 1.6: Schema esplicativo DPF	7
Figura 1.7: Schema DOC e DPF in serie per auto diesel [5]	8
Figura 1.8: Composizione sistema SCR[29].....	12
Figura 2.1 Variazione domanda e presso per Palladio e Platino rispettivamente[29]	13
Figura 2.2 Variazione domanda e presso per Rodio[29].....	13
Figura 2.3: Tipologie di catalizzatori testati da Bueno et al. [15].....	14
Figura 2.4: Analisi dei meccanismi di formazione del particolato[15]	15
Figura 2.5 Ottenimento soluzione idrotermale nel caso della Ceria nanocubica	18
Figura 2.6: catalizzatore Ceria-nanocubica in polvere	18
Figura 2.7 catalizzatore Ceria-Praseodimia-nanocubica in polvere.....	19
Figura 2.8: classificazione IUPAC delle isoterme di adsorbimento[28]	20
Figura 2.9: Dipendenza della forma del poro dall'isteresi	21
Figura 2.10: Esempio schematico dell'apparecchiatura FESEM	22
Figura 2.11: Principio di funzionamento XRD.....	23
Figura 2.12: Principio di funzionamento XPS [29]	24
Figura 3.1: Tipologia di monolita commerciale [15].....	25
Figura 3.2: esempio monolita catalizzato con Ceria nanocubica	28
Figura 3.3: soluzione di impregnante con soot	28
Figura 3.4: Varie fasi di realizzazione del DPF da laboratorio.....	29
Figura 3.5 : Confronto fra DPF montato su un motore diesel e quello realizzato in laboratorio	30
Figura 4.1: Grafico isoterme di adsorbimento e desorbimento per campioni nanocubici	35
Figura 4.2: Grafico isoterme di adsorbimento e desorbimento per campioni realizzati con SCS.....	37
Figura 4.3: confronto struttura Ceria realizzata con SCS (a destra) e sintesi idrotermale (a sinistra) mediante FESEM	37
Figura 4.4: Confronto struttura Ceria-Praseodimia realizzata con SCS (a destra) e sintesi idrotermale (a sinistra) mediante FESEM.....	38
Figura 4.5: Confronto deposizione monoliti con ceria nanocubica e ceria SCS rispettivamente	38
Figura 4.6: Confronto picchi ottenuti per Ceria, Ceria-Praseodimia e Praseodimia.....	39
Figura 4.7: Picchi deconvoluti per l'ossigeno nella ceria e nella ceria-praseodimia nanocubiche.....	40
Figura 4.8: Picchi deconvoluti per il cerio nella ceria e nella ceria-praseodimia nanocubiche	41
Figura 4.9: Picchi deconvoluti per il Praseodimio.....	43
Figura 4.10: Variazione Temperatura durante il primo test catalitico per il campione Ceria-SCS.....	44
Figura 4.11: Variazione Temperatura durante il primo test catalitico per il campione Ceria-Praseodimia SCS	45
Figura 4.12: Variazione Temperatura durante il primo test catalitico per il campione Ceria-Nanocubica.....	45

Figura 4.13: Variazione Temperatura durante il primo test catalitico per il campione Ceria-Praseodimia-Nanocubica.....	46
Figura 4.14: Variazione concentrazioni di CO e CO ₂ durante il primo test catalitico per il campione Ceria-SCS	46
Figura 4.15: Variazione concentrazioni di CO e CO ₂ durante il primo test catalitico per il campione Ceria-Praseodimia-SCS	47
Figura 4.16: Variazione concentrazioni di CO e CO ₂ durante il primo test catalitico per il campione Ceria-Nanocubica	47
Figura 4.17: Variazione concentrazioni di CO e CO ₂ durante il primo test catalitico per il campione Ceria-Praseodimia-Nanocubica	48
Figura 4.18: Andamento complessivo conversioni durante il primo test catalitico.....	49
Figura 4.19: Andamento concentrazioni NO _x durante il primo test catalitico per il campione Ceria-SCS.....	50
Figura 4.20: Andamento concentrazioni NO _x durante il primo test catalitico per il campione Ceria-Praseodimia-SCS.....	50
Figura 4.21: Andamento concentrazioni NO _x durante il primo test catalitico per il campione Ceria-Nanocubica.....	51
Figura 4.22: Andamento concentrazioni NO _x durante il primo test catalitico per il campione Ceria-Praseodimia-Nanocubica.....	51
Figura 4.23: andamento Temperatura durante il secondo test catalitico per i campioni Ceria-SCS e Ceria-Praseodimia-SCS rispettivamente	52
Figura 4.24: andamento Temperatura durante il secondo test catalitico per i campioni Ceria-nanocubica e Ceria-Praseodimia-nanocubica rispettivamente	53
Figura 4.25: andamento concentrazione NO _x durante il secondo test catalitico per il campione Ceria-SCS.....	53
Figura 4.26: andamento concentrazione NO _x durante il secondo test catalitico per il campione Ceria-Praseodimia-SCS.....	54
Figura 4.27: andamento concentrazione NO _x durante il secondo test catalitico per il campione Ceria-nanocubica.....	54
Figura 4.28: andamento concentrazione NO _x durante il secondo test catalitico per il campione Ceria-Praseodimia-Nanocubica.....	55
Figura 4.29: Andamento globale conversioni degli NO _x per ogni campione	56
Figura 4.30: Istogramma relativo alla concentrazione di NO ₂ in ciascuna prova e per ogni campione	57

1. Introduzione

1.1. Generalità e normative sui motori Diesel

I motori diesel si presentano come una delle principali fonti di produzione di energia ma sono anche largamente utilizzati nel settore dei trasporti. Nel settore automotive, nonostante la loro popolarità, si presentano come i principali responsabili delle emissioni di NO_x e particolato [1]. Infatti, il problema ambientale legato all'emissione di inquinanti da parte dei motori diesel sta mettendo in discussione il futuro degli stessi a causa della mancata disponibilità di soluzioni tecniche che ne garantiscano l'abbattimento entro i limiti di legge [2].

Per tale motivo, risultano essere oggetto di studio costante finalizzato appunto alla ricerca della migliore tecnologia di post trattamento dei gas di scarico ricchi di tali sostanze inquinanti. Il grande volume di mercato dei motori diesel e la sua sempre crescente domanda nell'ambito del trasporto dei mezzi pesanti, comporta una notevole produzione di particolato e di NO_x , ritenuti responsabili di problemi ambientali e dannosi per la salute umana. Per quanto riguarda, invece, le emissioni di idrocarburi incombusti e monossido di carbonio, i gas di scarico provenienti dai motori diesel si presentano più puliti di quelli dei motori a benzina, dove al contrario, questi ultimi rappresentano il principale problema.

Tale differenza nelle emissioni è dovuta proprio al funzionamento del motore, cioè alla differente modalità di combustione che avviene in esso: nei motori diesel, gli inquinanti prodotti durante il processo di combustione sono influenzati dalla disomogeneità della carica dovuta alla distribuzione del combustibile in seno all'aria compressa variabile nel tempo [3]. Il carburante viene quindi iniettato direttamente nel cilindro, dove si auto-accende a causa del calore generato dalla compressione dell'aria. Questa tipologia di motore si presenta perciò più efficiente in termini di prestazioni e consumi di carburante rispetto al motore a benzina, in cui invece si ha una pre-miscelazione dell'aria e del combustibile e la combustione è innescata dallo scoccare di una scintilla all'interno del cilindro [4]. Un'ulteriore notevole differenza è che i motori a benzina funzionano in condizioni stechiometriche, garantite dal corretto funzionamento della sonda lambda, mentre i motori diesel funzionano in condizioni lean, ovvero con un notevole eccesso di comburente rispetto allo stechiometrico ($\lambda > 1$) [5]. Da queste condizioni, ne deriva una composizione media dei gas di scarico che può essere così schematizzata [6]:

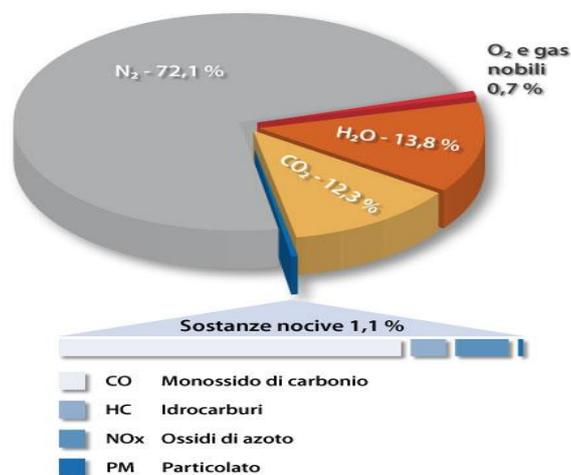


Figura 1.1: Composizione gas di scarico motore diesel[6]

Queste sostanze nocive, come mostrato dalla precedente figura, rappresentano una percentuale molto ridotta rispetto al totale delle emissioni di un motore moderno: soltanto l'1,1% nei motori diesel. La maggior parte del gas di scarico è invece costituita da azoto, acqua e anidride carbonica. Nonostante questa ridotta percentuale di sostanze inquinanti, è opportuno agire con misure molto restrittive e opportunamente regolamentate, in quanto la loro produzione causa una perdita di efficienza energetica del sistema oltre a problemi per la salute umana e l'ambiente.

L'1,1% di inquinanti prodotti dal motore diesel può essere così suddiviso:

- il monossido di carbonio (CO): molecola molto pericolosa poiché esposizioni prolungate o dosi elevate possono causare la morte dell'individuo; infatti se respirato forma la carbossiemoglobina che riduce la possibilità di trasporto di ossigeno nel sangue [7];
- gli idrocarburi incombusti o solo parzialmente combustibili (HC): comprendono una serie di molecole che sono in grado di provocare problemi sia all'uomo che all'ambiente, in particolar modo le molecole aromatiche possono avere effetto cancerogeno [8].
- gli ossidi di azoto (NO_x): sono delle sostanze altamente ossidanti che possono provocare irritazione oculare e soprattutto gravi danni all'apparato respiratorio, provocando irritazioni delle mucose e alterazioni cellulari a livello dei polmoni e addirittura edemi polmonari se si è stati esposti ad alte concentrazioni.[9], [10] La molecola più attiva all'interno della categoria degli ossidi di azoto è il biossido di azoto (NO_2), che in combinazione con altre molecole idrocarburiche e in presenza della radiazione solare, è in grado di originare lo smog fotochimico [11].
- il particolato (PM particulate matter), costituito da particelle solide di materiale carbonioso e ceneri (soot), il cui insieme è detto SOLC, composti volatili organici (idrocarburi) e adsorbiti il cui insieme è detto SOF, e particelle di natura inorganica principalmente a base di zolfo;
- gli ossidi di zolfo SO_x : causano piogge acide ma oggi non rappresentano più un problema nella gestione dei gas di scarico perché sono stati totalmente banditi dalla miscela combustibile a causa del fatto che lo zolfo rappresenta un veleno per i catalizzatori usati nei motori [12].

Le specie inquinanti finora descritte sono regolamentate da normative che impongono limiti sempre più restrittivi sulle quantità di inquinanti emessi dai singoli veicoli. Attualmente, in Europa, l'abbattimento degli inquinanti prodotti viene regolamentato da delle leggi che impongono che i veicoli rispettino i limiti di emissione attualmente fissati dalla normativa Euro 6 in determinate condizioni imposte dal ciclo di omologazione.

Il test di omologazione di un'auto attualmente in vigore in Europa (regolamento 715/2007), prevede una sessione di prova di 1.180 secondi (20 minuti) che avviene sul banco a rulli, in cui 780 secondi sono dedicati al percorso urbano, 400 a quello extraurbano durante il quale la velocità massima di 120 km/h viene raggiunta per 10 secondi con una media finale di 33,6 km/h [13].

Mediante questi test è stato possibile ricavare i valori limite di concentrazioni di inquinanti emessi dallo scarico dei motori. Nella tabella seguente, è possibile visualizzare l'evoluzione degli standard europei, denominati per l'appunto Euro, e le date dell'entrata in vigore, facendo la distinzione fra motori diesel e benzina:

Stage	Date	CO	HC	HC+NOx	NOx	PM	PN
		g/km					
Positive Ignition (Gasoline)							
Euro 1 †	1992.07	2.72 (3.16)	-	0.97 (1.13)	-	-	-
Euro 2	1996.01	2.2	-	0.5	-	-	-
Euro 3	2000.01	2.30	0.20	-	0.15	-	-
Euro 4	2005.01	1.0	0.10	-	0.08	-	-
Euro 5	2009.09 ^b	1.0	0.10 ^d	-	0.06	0.005 ^{e,f}	-
Euro 6	2014.09	1.0	0.10 ^d	-	0.06	0.005 ^{e,f}	6.0×10 ¹¹ e,g
Compression Ignition (Diesel)							
Euro 1 †	1992.07	2.72 (3.16)	-	0.97 (1.13)	-	0.14 (0.18)	-
Euro 2, IDI	1996.01	1.0	-	0.7	-	0.08	-
Euro 2, DI	1996.01 ^a	1.0	-	0.9	-	0.10	-
Euro 3	2000.01	0.64	-	0.56	0.50	0.05	-
Euro 4	2005.01	0.50	-	0.30	0.25	0.025	-
Euro 5a	2009.09 ^b	0.50	-	0.23	0.18	0.005 ^f	-
Euro 5b	2011.09 ^c	0.50	-	0.23	0.18	0.005 ^f	6.0×10 ¹¹
Euro 6	2014.09	0.50	-	0.17	0.08	0.005 ^f	6.0×10 ¹¹

* At the Euro 1..4 stages, passenger vehicles > 2,500 kg were type approved as Category N₁ vehicles
† Values in brackets are conformity of production (COP) limits
a. until 1999.09.30 (after that date DI engines must meet the IDI limits)
b. 2011.01 for all models
c. 2013.01 for all models
d. and NMHC = 0.068 g/km
e. applicable only to vehicles using DI engines
f. 0.0045 g/km using the PMP measurement procedure
g. 6.0×10¹² 1/km within first three years from Euro 6 effective dates

Figura 1.2: Normativa EURO 6[13]

È possibile analizzare la precedente tabella facendo un excursus storico sulle variazioni dei cicli guida.

Inizialmente il ciclo di guida a cui veniva sottoposto il veicolo era l'ECE 15+EUDC. Questo rappresenta il ciclo di prova originario dell'UE, in cui mezzo doveva eseguire una sequenza di condizioni di marcia simulando sia il percorso urbano che extraurbano. Questo test però non teneva conto della fase di *cold start* e quindi delle emissioni inquinanti in quel lasso di tempo in quanto le misurazioni venivano effettuate con 40 secondi di ritardo rispetto all'accensione.

Per tale ragione, dal 2000 (EURO3) è stato introdotto il ciclo NEDC (New European Driving Cycle) che appunto tiene in considerazione la fase di accensione, responsabile in media di un'emissione maggiore di inquinanti.

Si è passati infine al WLTP (Worldwide harmonised Light vehicles Test Procedure) e al relativo ciclo di prova WLTC (Worldwide harmonised Light vehicles Test Cycle) con l'obiettivo di rendere il test ancora più rappresentativo delle emissioni reali.

Da Settembre 2017, è stato introdotto per i nuovi modelli il ciclo. Tutti questi test verranno eseguiti su un banco dinamometrico per accertarsi che le emissioni registrate durante la prova non si discostino eccessivamente da quelle reali (Real Driving Emissions). [13]

Alla luce di tutto ciò è evidente la tendenza dell'UE a ridurre sempre di più le emissioni inquinanti; per tale ragione, da settembre 2017 anche le auto a benzina dovranno rispettare il limite di 6.0×10¹¹ particelle al kilometro percorso [14].

1.2. Stato dell'arte

1.2.1. Formazione e abbattimento del particolato

Le particelle di soot si formano come sottoprodotti indesiderati nel processo di combustione e sono considerate uno dei principali inquinanti emessi dai motori Diesel assieme agli NO_x , al CO e agli idrocarburi incombusti [15].

La composizione del comburente gioca un ruolo chiave nella formazione delle particelle di soot. Esso è formato principalmente da carbonio, idrogeno, ossigeno e zolfo. La presenza di un maggiore quantitativo di carbonio favorisce la produzione di particolato, al contrario quella dell'ossigeno la riduce; anche l'idrogeno ha influenza sulla produzione di soot: meno idrogeno è presente nel fuel maggiore sarà il quantitativo di soot. Infine i composti contenenti zolfo non sono direttamente correlabili alla formazione di soot ma sono responsabili dell'aumento in massa dovuto al fatto che, una volta ossidati, si uniscono alle particelle di soot accrescendone la massa [1]. Le particelle di soot hanno dimensioni di pochi nanometri e sono costituite da un nucleo carbonioso circondato da sostanze inorganiche quali idrocarburi adsorbiti, SO_x e acqua che si agglomerano in cluster di maggiori dimensioni, tipicamente nell'intervallo 0,1-10 μm [15].

Il particolato viene comunemente suddiviso in frazione organica solubile e frazione organica insolubile. La frazione inorganica è principalmente dovuta alla presenza di metalli nel combustibile e nell'olio lubrificante che porta alla formazione di piccoli quantitativi di polveri inorganiche, dette ceneri. Quasi il 50% delle PM è composto da ceneri. La formazione di questi di solito avviene nelle aree del motore che si trovano in condizioni di funzionamento rich in quanto si è in carenza di ossigeno necessario per far avvenire le reazioni di combustione. La formazione di ceneri avviene ad una temperatura tra 1000 e 2800 K circa, e ad una pressione di 50-100 atm. La frazione solubile presente consiste principalmente di aldeidi, alcani, alcheni, idrocarburi alifatici, IPA e suoi derivati. Altri costituenti come olio lubrificante, combustibile parzialmente ossidato e olio contribuiscono anche alla frazione organica solubile [1]. Quest'ultima può essere estratta dai campioni di particolato adottando il metodo soxhlet o il metodo di sonicazione, oppure utilizzando miscele di cloruro di metilene, diclorometano e benzene-alcol. Poiché il particolato è composto da componenti polari e non polari, l'estrazione completa richiede l'uso di solventi diversi.[1] I materiali in fase liquida e gli idrocarburi vengono assorbiti sulla superficie del cuore carbonioso, a seconda delle diverse condizioni operative del motore. Graficamente la situazione può essere così rappresentata:

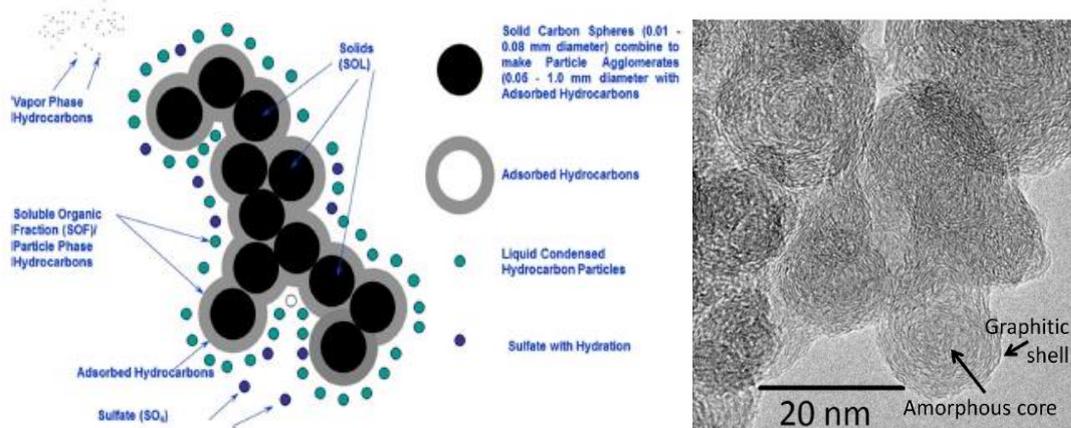


Figura 1.3: Composizione particolato del motore diesel (a destra) e ingrandimento FESEM su particelle di particolato (a sinistra)[1][15]

Nella figura si evidenzia che il cuore carbonioso, assimilabile a delle sferette di dimensione nanometrica, viene circondato da una frazione idrocarburica che si adsorbe sulla sua superficie. Sono presenti poi gli idrocarburi condensati ed i composti solforati idrogenati. La frazione organica solubile è rappresentata dagli idrocarburi adsorbiti sulla superficie e da quelli presenti sulla nella fase condensata.

La maggior parte del particolato presenta delle dimensioni comprese tra 7,5 e 1,0 μm . Circa il 90% del particolato emesso dal motore è in un intervallo di dimensioni <50 nm. [1]. Tali dimensioni rendono il particolato molto pericoloso per la salute umana, in quanto può essere facilmente inalato e provocare gravi problemi all'apparato respiratorio: una frazione di queste particelle, il cosiddetto PM-10 (con dimensioni inferiore a 10 μm) può penetrare nei polmoni aumentando il rischio di cancro, asma e bronchite [16].

Nella figura seguente, è riportata la distribuzione della dimensione delle particelle, dalla quale si nota che la distribuzione è multimodale con un picco attorno al valore del diametro della particelle di circa 0,5-0,6 μm . La distribuzione del numero di particelle aventi un determinato diametro è invece centrata attorno a valori di diametro molto piccoli, circa di 0,02 μm .

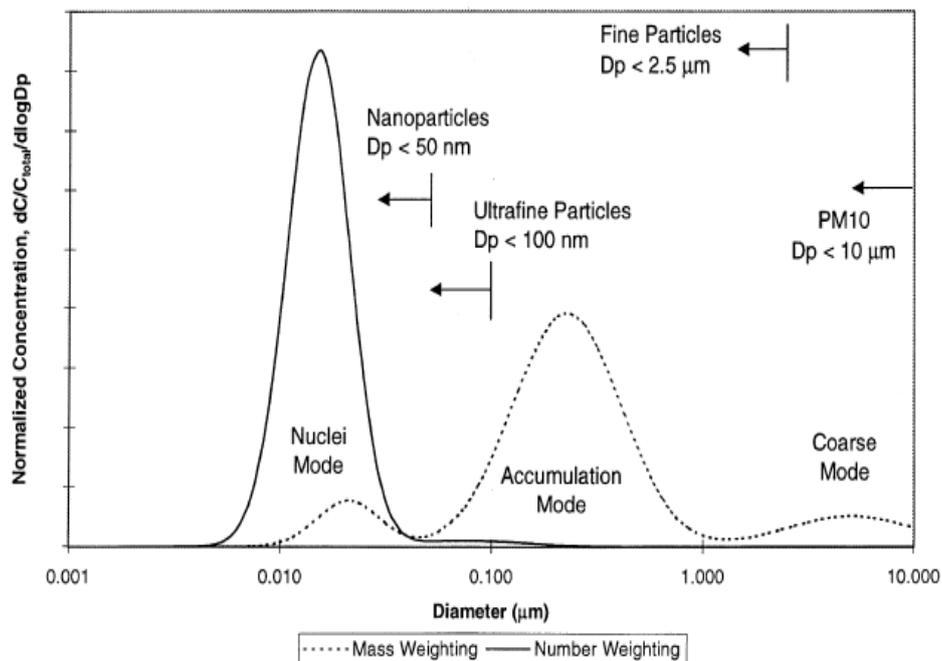


Figura 1.4: Distribuzione della dimensione delle particelle di particolato e del numero di particelle con una determinata dimensione[17]

1.2.2. Meccanismi di formazione del soot

La formazione del soot e la sua velocità di ossidazione sono fortemente influenzate dalla temperatura e dalla pressione, ma dipendono anche da numerosi altri fattori [5].

Il meccanismo di formazione del particolato che avviene nei motori è da tempo oggetto di studio, in quanto conoscere i meccanismi che ne promuovono la formazione è un ottimo punto di partenza per capire su quali parametri andare ad agire per limitarne al formazione.

Schematicamente il processo di conversione della fase liquida idrocarburica in soot e infine in gas, consta di 6 step che possono essere così suddivisi:

- Pirolisi: in cui le molecole organiche ad elevata temperatura e in assenza di sufficiente ossigeno subiscono un cambio nella struttura molecolare, dando luogo ai cosiddetti precursori del soot;
- Nucleazione: in cui le particelle hanno luogo dalla fase gassosa reagente. In questa fase si ha l'aggiunta radicalica di piccole molecole idrocarburiche, che si combinano tra di loro per formare molecole aromatiche di grandi dimensioni;
- Crescita superficiale: le particelle di piccole dimensioni che si sono formate nella precedente fase aumentano le loro dimensioni mediante il processo di crescita superficiale, considerato un meccanismo chiave per comprendere come aumentare la massa del soot e renderlo quindi più facilmente rimovibile e meno dannoso per la salute;
- Coalescenza e agglomerazione: sono dei processi in cui avviene la combinazione delle particelle, diminuisce quindi il numero di particelle e aumentano le loro dimensioni;
- Ossidazione: è il processo mediante il quale il carbonio o gli idrocarburi vengono ossidati nei prodotti di combustione. L'ossidazione avviene a temperature di almeno 1300K a causa della struttura simile alla grafite del soot [1].

Quanto appena detto può essere meglio riassunto col il seguente grafico, in cui vengono riassunte le varie fasi di formazione del particolato:

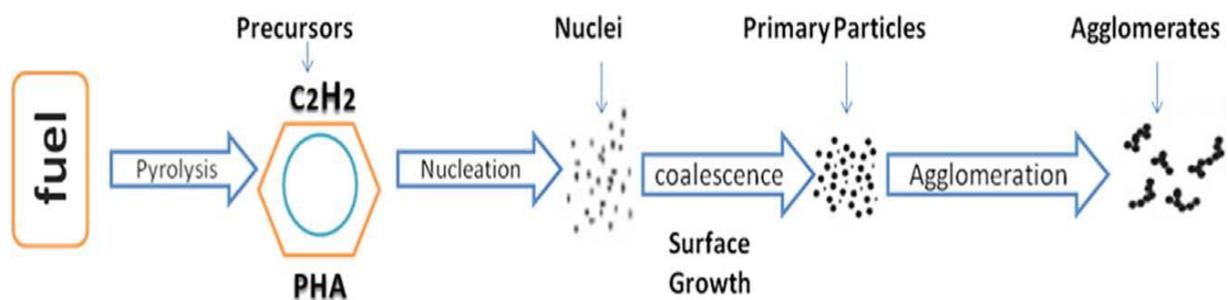


Figura 1.5: Fasi del meccanismo di formazione del soot[1]

1.2.3. Soluzioni commerciali

Per cercare di risolvere le problematiche relative alla produzione di soot e rispettare i limiti dettati dalle normative vigenti, si è reso necessario lo sviluppo di tecnologie per l'abbattimento di questo tipo di inquinante.

Il principale problema che è stato riscontrato dalle cause automobilistiche, è dovuto al fatto che l'ossidazione catalitica del particolato avviene mediante un meccanismo di reazione catalitica omogenea fra il particolato e il catalizzatore, entrambi allo stato solido: in questa situazione i punti di contatto sono limitati alle zone in cui sono presenti i siti attivi [4]. Ciò limita enormemente la velocità di reazione e l'efficacia del sistema catalitico.

La rimozione fisica del particolato diesel ha cominciato a destare interesse a partire dai primi anni '80. Attualmente la tecnologia di post-combustione utilizzata per il controllo del particolato diesel è il filtro antiparticolato (DPF), anche detto trappola per particolato diesel. Prima di arrivare a tale tecnologia, sono stati investigati vari metodi di filtrazione quali la filtrazione a pannello, quella interstiziale, a schiuma ceramica a fibre ceramiche che si sono rivelati meno efficienti dell'attuale sistema.

Attualmente, si è scelto di utilizzare un monolita a nido d'ape ceramico in cui il flusso contenente il particolato è costretto a passare fra i pori presenti nelle pareti del monolita delle dimensioni di pochi micrometri. Questi filtri sono spesso conosciuti come *wall flow* e presentano la caratteristica di avere i canalini tappati in modo alternato sulle due estremità, sono perciò detti *a canali ciechi alternati*: per cui i gas di scarico entrano nelle celle aperte da un'estremità e passano attraverso le pareti porose per arrivare alle celle adiacenti, dove trovano la fine del canale aperta e il gas così filtrato riesce quindi ad uscire.

Il percorso del flusso di gas attraverso questi filtri per maggiore chiarezza è riportato in figura:

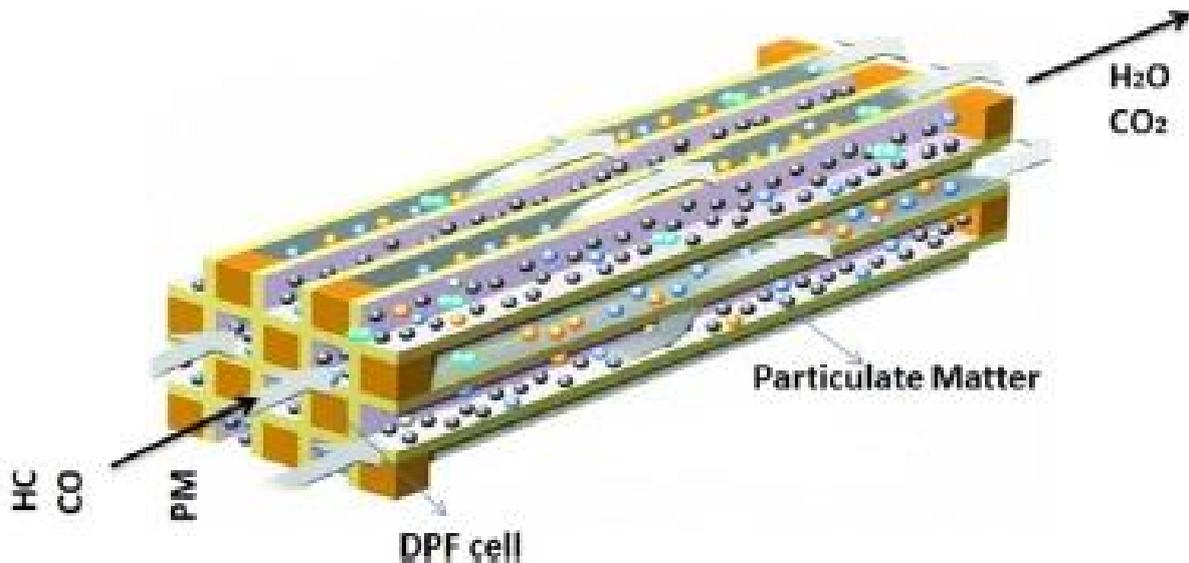


Figura 1.6: Schema esplicativo DPF

Qui viene evidenziato il meccanismo con cui avviene la filtrazione, che mediante questa configurazione, raggiunge un'efficienza elevata, vicina al 98%.

Ad un certo punto però sarà necessario adottare un sistema di rigenerazione del filtro dovuto all'intasamento dello stesso ad opera del particolato che comporta un aumento notevole delle perdite di carico. La rigenerazione del filtro è un'ulteriore parte critica in quanto le condizioni richieste per l'ossidazione del soot sono severe: è necessario infatti che la reazione fra soot e ossigeno avvenga a circa 550°C in presenza del catalizzatore, e l'esotermicità della reazione porta il sistema a temperature ben più elevate (circa 1000°C) che causano problemi di stabilità al sistema stesso.[5] Trovare il materiale di supporto adatto a resistere a tali temperature e sbalzi termici e tale da avere buona conducibilità termica, in modo da riscaldarsi e smaltire rapidamente il calore per fornirlo alla reazione, non è stato per nulla semplice.

Raggiungere le temperature richieste risulta essere molto problematico; si pensi che la temperatura dei gas di scarico è compresa fra i 300° e i 400°C. Si è pensato allora di sfruttare il calore prodotto dalle reazioni esotermiche che avvengono nel DOC (Diesel Oxidation Catalyst) ponendo quindi in serie il DPF, secondo lo schema presentato in figura:

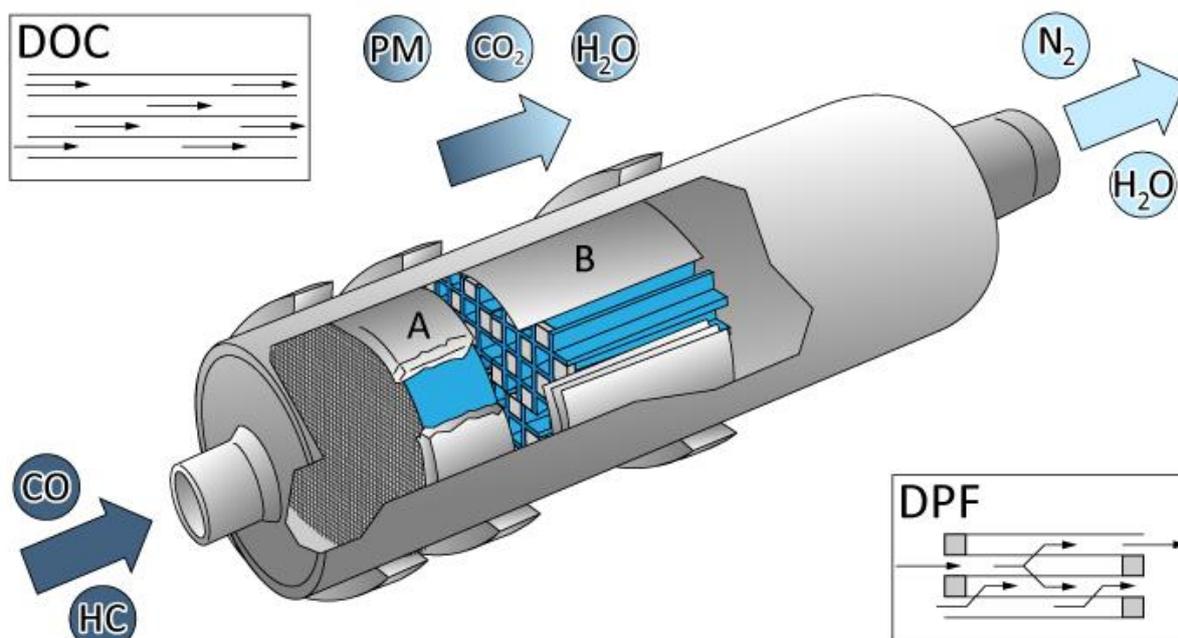


Figura 1.7: Schema DOC e DPF in serie per auto diesel [5]

E' quindi necessario aggiungere calore esterno, generato di solito da un riscaldatore elettrico o da una post iniezione di gasolio nel motore successiva all'iniezione principale. Un inconveniente è la possibile rottura del supporto filtrante dovuto a stress termici o indotti, che possono portare a fusione il materiale ceramico del filtro, infatti il supporto è sottoposto ad una variazione locale di temperatura locale tra i 200 e i 1200°C in poco tempo.

Esistono due principali metodi di rigenerazione: rigenerazione periodica, noto anche con la sigla FAP (filtro anti particolato) per le autovetture diesel, e rigenerazione continua, noto con il marchio CRT (continuously regenerating trap) per autoveicoli pesanti.

Il CRT, proposto dalla Johnson Matthey fa in modo che le particelle carboniose disperse nei gas di scarico vengano ossidate in modo continuo utilizzando come agente ossidante l'ossido di azoto al posto dell'ossigeno dell'aria. Questa reazione si caratterizza per avere basse temperature di attivazione ($\approx 250-300^{\circ}\text{C}$) rispetto all'ossidazione con ossigeno. Siccome la quantità di biossido di azoto per avviare il processo è bassa, viene utilizzato un catalizzatore ossidante a base di platino, affinché catalizzi la reazione di conversione di NO a NO₂. Tale catalizzatore viene ulteriormente sfruttato per l'abbattimento di altre sostanze inquinanti, quali CO e HC incombusti, favorendone l'ossidazione. L'NO₂ così formato, reagisce poi con il particolato intrappolato nel filtro producendo NO e CO₂. Parte dell'NO è poi nuovamente riossidato nel filtro in NO₂ che in seguito reagisce con altro particolato intrappolato. Questo consente al sistema di avere una rigenerazione continua anche con temperature molto basse dei gas di scarico o con bassi rapporti NO_x:PM.

Il Sistema PSA, montato dalle auto appartenenti al gruppo omonimo, si basa sull'uso di un additivo che viene appositamente dosato assieme al carburante, garantendo un intimo contatto soot-catalizzatore. Questa soluzione garantisce un elevato numero di punti di contatto tra PM e catalizzatore e permette di abbassare la temperatura di combustione del soot da 600 °C a 400°C. l'additivo scelto è un composto metallo-organico, generalmente ferrocene. [18][19][20]

Tale tecnologia consente di ridurre la quantità di combustibile da post-iniettare per far bruciare le particelle di soot raccolte nel filtro e di uniformare al temperatura all'interno del monolita durante la combustione. Tuttavia, presenta elevati costi di gestione, dovuti alla dosatura dell'additivo e all'additivo stesso; oltretutto, si è reso necessario un oversizing del filtro, in quanto all'accumulo del particolato si aggiunge quello relativo alle particelle di additivo ossidate.

Infine, l'utilizzo dei Sali fusi funziona bene alle alte temperature, in quanto si incrementano notevolmente i punti di contatto e quindi la velocità di reazione. Tuttavia, si ha un'ingente perdita di catalizzatore a causa della sua bassa stabilità. Per questo motivo tale sistema è poco adottato e meno studiato [19].

Sono stati analizzati anche altri sistemi per eseguire la rigenerazione, quale l'uso di una griglia elettrica in ingresso al filtro, usata per scaldare il particolato, che però presenta elevate dissipazioni di potenze e quindi è risultato un metodo non compatibile con il settore automotive.

1.2.4. *Formazione e abbattimento degli NO_x*

L'altra classe di inquinanti presente nei gas di scarico dei motori particolarmente dannosa per la salute e responsabile di effetti sul riscaldamento globale e la formazione dell'ozono, è quella degli ossidi di azoto.

Tra i composti appartenenti a questa classe quelli maggiormente pericolosi sono:

- NO (monossido d'azoto) è incolore, il valore limite ammissibile in una stazione di lavoro per ogni giornata lavorativa di 8 ore e per un totale di 40 ore settimanali è di 5 p.p.m. Risulta fatale un'esposizione ad una concentrazione compresa da 200 a 700 p.p.m.
- NO₂ (diossido d'azoto) è di colore giallastro-marroncino, il valore limite ammissibile in una stazione di lavoro per ogni giornata lavorativa di 8 ore e per un totale di 40 ore settimanali è di 5 p.p.m. Non da luogo a morte immediata, ma bastano lunghi tempi di permanenza a basse concentrazioni di 100 p.p.m per determinare conseguenze letali.
- N₂O (protossido d'azoto) è incolore, ancora più pericolo dei precedenti, è un gas esilarante che porta alla pazzia seguita dalla morte.

È necessario studiare i diversi meccanismi di formazione degli NO_x per chiarire le condizioni di formazione e agire su di esse. Il problema è che tutti i sistemi di combustione sfruttano come comburente l'aria, per cui vi è sempre la presenza di azoto.[21]

L'azoto molecolare è di per se molto stabile, esso possiede un'energia di legame di 950 kJ/mol circa; di conseguenza, risulta molto difficile rompere questa molecola. Esistono tuttavia dei meccanismi che comportano la scissione dell'azoto molecolare ad opera di radicali che si manifestano all'interno dei motori.

Tali meccanismi possono essere suddivisi in tre grandi categorie [3]:

- Meccanismo NO_x termici: dovuto alle alte temperature presenti in camera di combustione e al forte eccesso di aria comburente;
- Meccanismo NO_x da fuel: associato alla presenza di azoto nella struttura chimica del combustibile;
- Meccanismo NO_x prompt: che presenta una cinetica di reazione molto veloce e dipendono dalla stechiometria della reazione che li genera.

- *Meccanismi di formazione dei thermal NO_x*

Le temperature presenti in camera di combustione non solo tali da consentire la dissociazione della molecola di azoto, ma risultano adatte alla formazione di radicali O* molto reattivi, che vanno ad intaccare la stabilità dell'azoto molecolare. Tali reazioni avvengono secondo un meccanismo di reazione radicalico, noto con il nome di catena di Zeldovich, che può essere così schematizzato:



Questa reazione è caratterizzata da un'elevata energia d'attivazione ($E = 70000 / 80000$ kcal/molK) doppia rispetto alle normali reazioni di combustione, il che giustifica le alte temperature richieste per l'attivazione.



La cui energia d'attivazione è di 4000 kcal/molK.

Queste sono le reazioni che portano alla formazione di NO_x di tipo termico.

Ricerche sperimentali hanno dimostrato che la produzione di NO_x termici è governata dalla seguente funzione:

$$[NO_x] = k_1 * \exp\left(-\frac{k_2}{T}\right) * [N_2] * [O_2]^{\frac{1}{2}} * \tau \quad (1.3)$$

dove le specie chimiche sono espresse in concentrazioni molari, k_1 e k_2 sono costanti sperimentali, T è la temperatura assoluta e τ è il tempo di permanenza a tale temperatura.

È possibile quindi agire sui parametri che influenzano tale meccanismo, ovvero temperatura massima del sistema, necessaria per attivare la prima reazione, ed eccesso d'aria nella zona in cui si ha la massima temperatura.

Infatti, la produzione di NO_x di tipo termico è tanto maggiore quanto più elevate sono le temperatura della fiamma, il tempo di permanenza e l'eccesso di aria di combustione.

La dipendenza degli NO_x termici dalla temperatura è considerevole, non soltanto perché nella relazione scritta in precedenza compare all'interno dell'esponenziale, ma anche perché determina la concentrazione di O* proveniente dalla dissociazione di O₂. Per cui, il migliore modo per ridurre la formazione degli ossidi di azoto, risulta essere quello di ridurre la temperatura dei gas di combustione.

Ulteriormente, all'aumentare dell'ossigeno aumenta anche il quantitativo di azoto, tuttavia un quantitativo di aria troppo elevato porta ad un abbassamento della temperatura di fiamma in quanto l'aria funge da volano termico, consentendo così di contenere la temperatura e limitare la formazione di NO_x con meccanismo termico.[21]

- *Meccanismi di formazione dei fuel NO_x:*

La formazione di questo tipo di inquinanti è dovuta alla presenza di composti azotati presenti nel carburante. Infatti, nei combustibili idrocarburici (in particolare negli oli pesanti, nel carbone e nel coke, dove l'azoto è presente tra lo 0,2 e il 5 % in peso) può essere contenuto azoto. Le reazioni in fase gassosa dell'azoto del combustibile sono dovute ad una conversione rapida e praticamente quantitativa dei precursori azotati che vengono convertiti principalmente a acido cianidrico e ammoniacca, che in atmosfera ossidante vanno a dare NO_x.

Anche in questo caso, è possibile valutare i fattori di influenza: sperimentalmente, si dimostra che i fuel NO_x , sono invarianti con la temperatura di combustione in un campo che varia tra i 1500 e i 2500 gradi. Inoltre, quanto maggiore è la ricchezza di combustibile durante il processo, ovvero quanto più siamo in condizioni di difetto d'aria, tanto minore è la conversione di N in NO e questo fatto vale sia se al combustibile aggiungo l'azoto come ammina, sia quando aggiungo l'azoto al combustibile come NO. In condizioni ricche la formazione di NO precipita.

- *Meccanismi di formazione dei prompt NO_x :*

I tempi di formazione degli NO_x con questo meccanismo sono molto brevi. In questo caso, l' N_2 viene attaccato da radicali di natura organica come il CH, il CH_2 , il CH_3 e si ha la formazione di HCN (acido cianidrico). Le seguenti reazioni sono state proposte come base per la formazione dei prompt NO_x :



In questo meccanismo, dunque, sono condizionanti le reazioni di formazione dei radicali. La formazione di NO_x è veloce ma i livelli di conversione in NO sono bassi.

Anche se rappresentano una piccolissima parte degli NO_x che si formano, sono di difficile abbattimento. La loro formazione è maggiore in condizioni ricche. Infatti, il loro contributo è rilevante in idrocarburi con basso rapporto H/C, per i quali la percentuale tra prompt NO_x e NO_x totali può arrivare al 30%. Nel caso di combustibili contenenti azoto (N=1%), a cui si applicano tecniche di combustione convenzionali, la percentuale scende sotto il 2% [21].

1.2.5. Soluzioni commerciali esistenti per l'abbattimento degli NO_x

Per limitare o contrastare le emissioni di NO_x è stato necessario innanzitutto cercare di rendere la combustione il più uniforme possibile, evitando i picchi di temperatura e cercando di ridurre la velocità di combustione. Purtroppo esattamente l'opposto di quanto avviene attualmente nei moderni motori diesel che, a causa dell'iniezione diretta ad alta pressione, degli elevati rapporti di compressione e delle sempre più performanti sovralimentazioni, tendono a innescare processi di combustione rapidissimi caratterizzati da elevati e improvvisi valori di pressione e temperatura [21].

Un secondo e più efficace metodo è l'adozione del sistema di ricircolo dei gas di scarico o EGR (Exhaust Gas Recirculation) che ha la funzione di ricircolo dei gas di scarico (valore ottimale 10-15%) in camera di combustione al fine di abbassare la temperatura. I gas di scarico vengono infatti considerati come inerti e freddi e perciò fungono da volano termico riducendo la formazione degli NO_x per meccanismo termico: una diminuzione della temperatura di combustione comporta una riduzione degli NO_x dovuta all'elevata energia di attivazione necessaria per la reazione di formazione delle molecole di NO.

Un terzo e ancor più efficace metodo è l'adozione dei catalizzatori o trappole per l'abbattimento degli NO_x , strumenti ormai essenziali per poter rispettare le severissime norme anti-inquinamento. Vanno distinti due sistemi principali ben diversi tra loro:

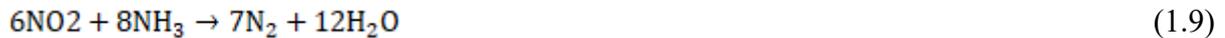
- catalizzatori ad accumulo di NO_x (NSC), definiti anche trappole NO_x , DeNOx o LNT (Lean NO_x Trap);

- catalizzatori a riduzione di NO_x, definiti SCR, che sfruttano l'additivo liquido AdBlue.

La prima tipologia è basata su un sistema di intrappolamento degli ossidi di azoto, ad opera di una struttura monolitica, in cui vengono prima accumulati, poi ossidati e infine ridotti, formando un composto chimico nell'interno del catalizzatore. La trappola è costituita da solfati di bario (siti di nitrati di bario) e da una base di platino, necessario per catalizzare l'ossidazione di NO a NO₂. Una volta intrappolati, gli ossidi di azoto si combinano con l'ossido di bario andando a formare i nitrati di bario che rimangono attaccati alla superficie della matrice della trappola [22].

La tecnologia SCR, usata principalmente su veicoli diesel pesanti, sfrutta le proprietà di riduzione dell'ammoniaca generata dalla decomposizione di urea in soluzione acquosa (32,5% urea [CO(NH₂)₂] e 67,5% di acqua deionizzata), iniettata in modo controllato nei gas tramite una centralina elettronica.

L'ammoniaca reagisce con gli ossidi di azoti prodotti durante la combustione e andrà a formare azoto e acqua, secondo le reazioni:



Il sistema SCR è costituito da:

- un catalizzatore ossidante che converte il CO e gli HC e ossida l'NO a NO₂;
- una zona di decomposizione dell'urea a dare ammoniaca;
- un reattore SCR vero e proprio.;
- un reparto di ossidazione dell'ammoniaca non convertita.

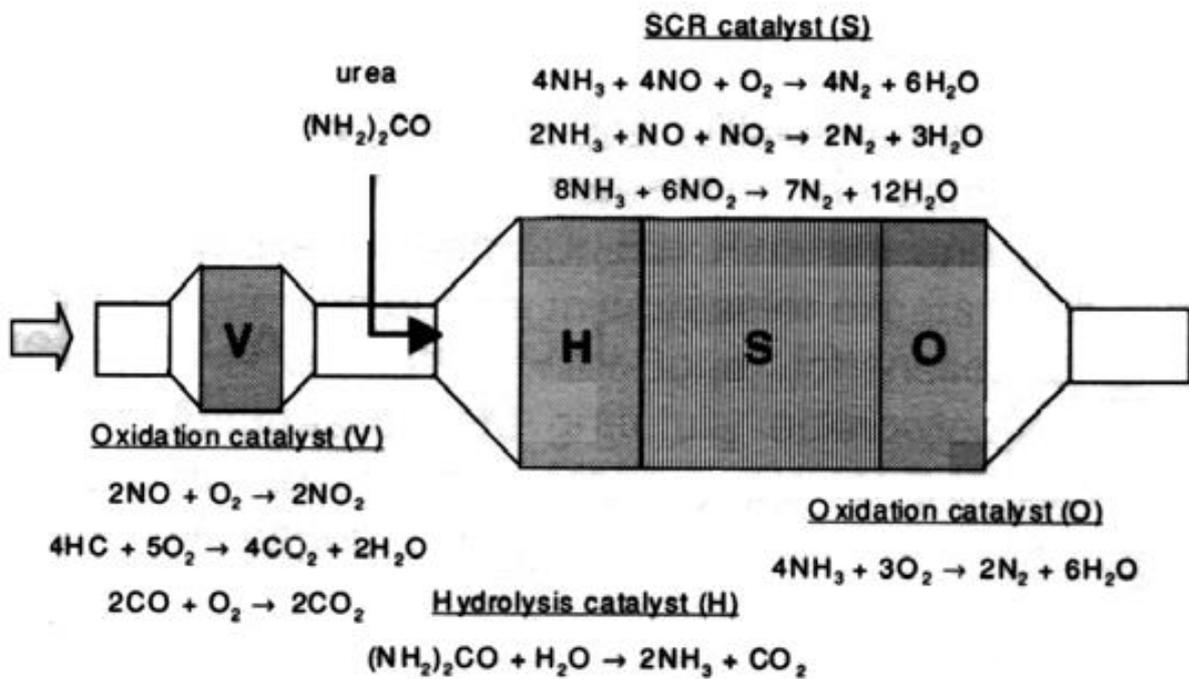


Figura 1.8: Composizione sistema SCR[29]

2. Materiali e preparazione

Nel corso degli ultimi decenni sono state testate numerose tipologie di materiali catalitici per cercare un sostitutivo a livello di prestazioni e soprattutto a livello di costi dei comuni e costosi metalli nobili normalmente utilizzati nel settore automotive.

Questi ultimi infatti, presentano delle prestazioni in termini di attività catalitica senza eguali, presentando conversioni elevatissime; tuttavia, il loro largo impiego in tal settore li ha resi sempre più richiesti comportando, ad una domanda sempre crescente, anche un costo elevato. La situazione relativa alla variazione del prezzo rispetto alla domanda può essere meglio rappresentata nella figura qui di seguito, in cui si vede come una maggiore richiesta di mercato implichi un aumento del costo.

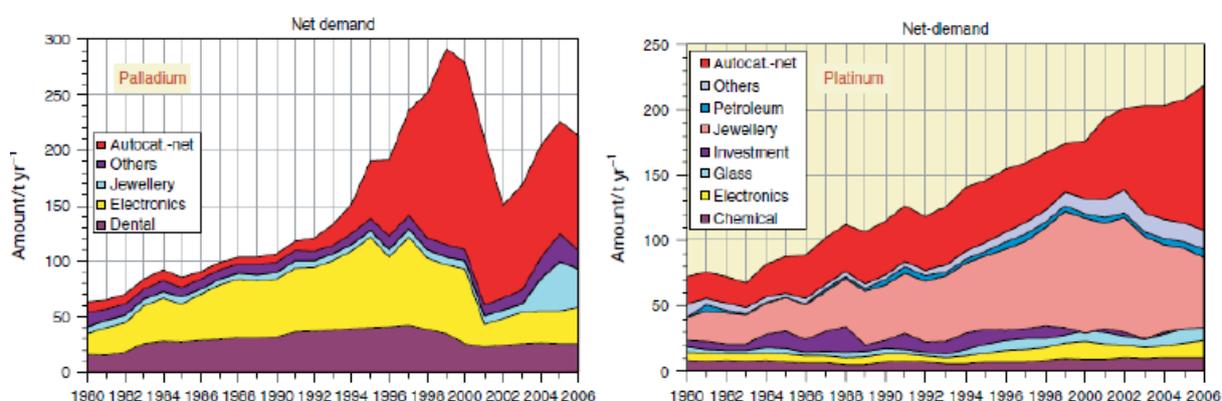


Figura 2.1 Variazione domanda e prezzo per Palladio e Platino rispettivamente[29]

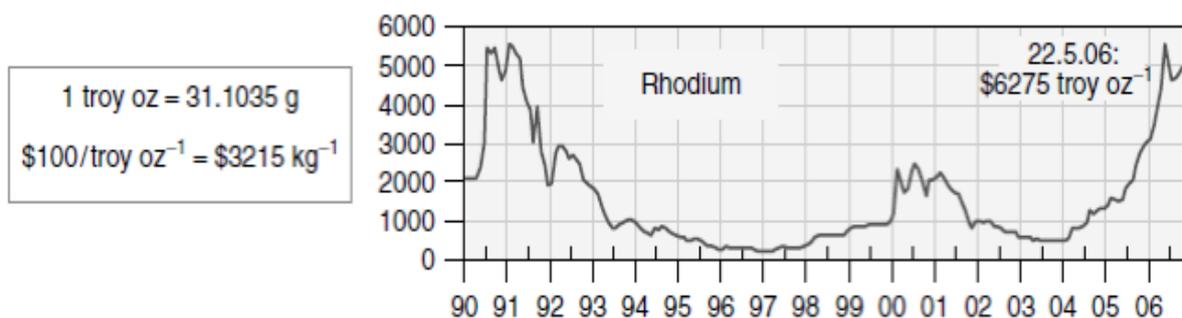


Figura 2.2 Variazione domanda e prezzo per Rodio[29]

Ciò ha spinto le cause automobilistiche ad investigare su nuovi materiali che possano essere applicati al loro posto senza però perdere eccessivamente in performance. I materiali principalmente investigati in relazione all'abbattimento di particolato ed NO_x sono stati gli ossidi puri, quali titania, zirconia e ossidi di manganese (II e IV), catalizzatori a base di metalli di transizione come quelli di cobalto e rame, e altri ossidi misti.

Si riportano di seguito i risultati di uno studio condotto relativamente all'ossidazione del particolato da *Bueno-Lopez et al.* [15].

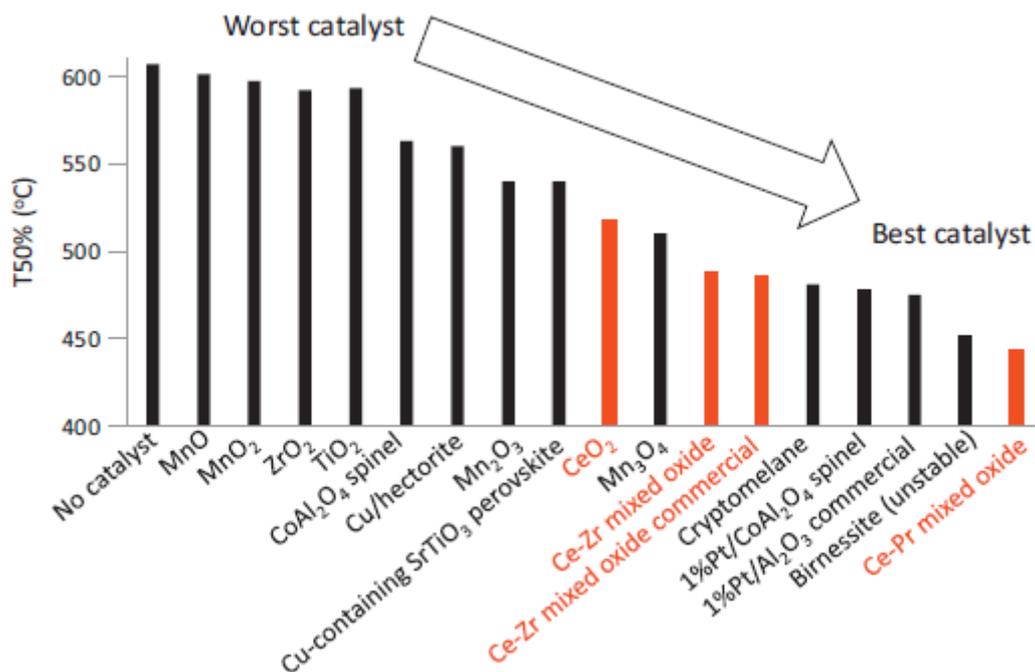


Figura 2.3: Tipologie di catalizzatori testati da Bueno et al. [15]

Dagli esperimenti condotti risulta che gli ossidi puri manifestano un'attività catalitica scarsa o nulla, i catalizzatori a base di metalli di transizione presentano una certa attività anche se inferiore al platino. Gli ossidi misti invece, che contengono un catione che può assumere diversi stati di ossidazione, sono in alcuni casi attivi come il platino nell'ossidazione del soot.

Tra tutti i campioni testati, il più attivo mai preparato risulta essere un catalizzatore a base di ceria e praseodimia ad elevata area superficiale, che nelle condizioni testate, risulta più attivo dei catalizzatori a base di Pt.

Ecco perché negli ultimi decenni l'ossido di cerio ha ricevuto una sempre crescente attenzione: promuove l'attività catalitica, la stabilità termica e la selettività dei catalizzatori, fungendo da promotore strutturale ed elettronico.

2.1. Ceria e Meccanismi di ossidazione del soot

L'introduzione della ceria all'interno del settore automotive come catalizzatore utilizzato per l'abbattimento degli inquinanti dai gas di scarico, sta divenendo un importante punto di snodo per le odierne e future ricerche in quanto il suo utilizzo presenta notevoli vantaggi economici. Numerosi studi hanno inoltre dimostrato che nella maggior parte dei casi, la ceria ha consentito la diminuzione della temperatura di ossidazione delle particelle di soot di almeno 100°C. Tale diminuzione è influenzata principalmente dalle proprietà morfologiche della ceria stessa.

I catalizzatori a base di ceria risultano essere tra i più attivi per la reazione di ossidazione del soot, sia in presenza del solo O₂ sia in atmosfera in cui sono presenti O₂ ed NO_x, consentendo una diminuzione della temperatura a cui avviene la reazione di ossidazione del soot da 600°C fino a circa 350°C. Questo importante risultato, è oggetto di numerosi studi odierni finalizzati a ricavare la soluzione ottimale per il trattamento dei gas esausti uscenti dal motore diesel. Tra tutte le caratteristiche investigate e che influenzano l'attività del catalizzatore, quella che sicuramente ha destato maggiore interesse è connessa alla sua abilità di far avvenire reazioni in modo veloce e reversibile nonostante queste si trovino in difetto di ossigeno. La ceria è

continuamente sottoposta a cicli di riduzione e ossidazione, in cui la sua composizione di ossigeno varia da CeO_2 a CeO_{2-x} . Questa funzione è meglio conosciuta come *redox behaviour*, ossia fa riferimento alla sua capacità di immagazzinare ossigeno e rilasciarlo quando la reazione si trova in difetto dello stesso [15].

Questi risultati sono importantissimi per far fronte alle nuove norme relative alle emissioni di NO_x e soot, le quali spingono verso lo sviluppo di sistemi catalitici combinati per l'abbattimento di entrambi gli inquinanti, semplificando e riducendo le dimensioni dei sistemi di post-trattamento dei gas di scarico [23].

Nel caso in esame, si è quindi scelto di utilizzare catalizzatori a base di ceria in modo da investigare la sua capacità di cambiare stato di ossidazione durante il trattamento mantenendo integra la sua struttura, e garantendo quindi all'ossigeno di muoversi liberamente nel suo reticolo [5].

Soffermandosi sull'ossidazione del soot, diversi autori hanno proposto vari meccanismi con i quali avviene tale reazione [23]. Questi sono basati sull'uso di ossigeno proveniente dal supporto catalitico in un tipico meccanismo di riduzione/ossidazione in cui il catalizzatore subisce una parziale riduzione.

In aggiunta a questi meccanismi, è stato stabilito da *Bueno-Lopez et al.* che esistono due meccanismi principali con cui la ceria ossida il particolato, denominati rispettivamente *active oxygen-assisted mechanism* e *NO_2 -assisted mechanism*. [15]

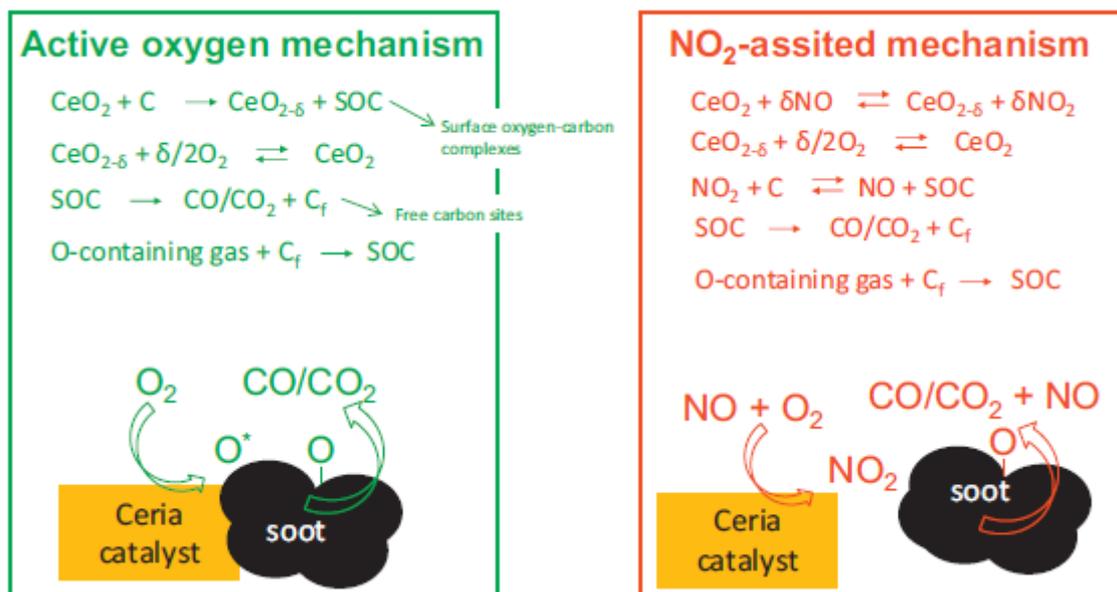


Figura 2.4: Analisi dei meccanismi di formazione del particolato[15]

Il primo meccanismo implica la presenza di specie contenenti ossigeni attivi. In questo contesto, il ruolo della ceria è quello di fornire ossigeno attivo sulla superficie del soot. L'ossigeno attivo sotto forma di superossido (O_2^-) potrebbe formarsi tramite l'adsorbimento di ossigeno sulla superficie della ceria ridotta in prossimità del particolato, secondo la seguente reazione:



che reagisce con il carbonio per formare CO_2 :

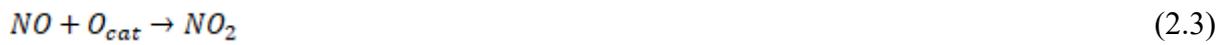


In questo caso, la ceria ridotta rappresenta il punto di partenza per la formazione di ioni superossidi. La ceria può essere ridotta dal soot in corrispondenza dei punti di contatto sulle superfici di interfaccia ceria/soot in modo da dar luogo alla formazione di queste specie di ossigeno estremamente attive nell'ossidazione del soot stesso. La riduzione della ceria risulta anche importante per la diminuzione della temperatura a cui avviene la reazione di combustione del soot. [23]

Da ciò si evince quanto sia importante agire sull'attività riducente della ceria, in modo da migliorare la sua abilità nel favorire l'ossidazione del soot mediante la formazione di specie superosside. Queste migliorie possono essere introdotte sia modificando le caratteristiche strutturali della ceria mediante doping del suo reticolo, sia dopandola con metalli che sono in grado di indurre la formazione di specie con ossigeno attivo.

Nel secondo meccanismo, si pensa sia la ceria a svolgere un ruolo chiave nell'ossidazione di NO a NO₂ che ossida direttamente il particolato. L'utilizzo del diossido di azoto come agente ossidante rispetto all'ossigeno presenta il vantaggio di ridurre la temperatura alla quale avviene la reazione di ossidazione del soot, dovuto al fatto che l'NO₂ reagisce direttamente con il carbonio e il contatto fra soot e catalizzatore è meno critico rispetto al caso catalizzato dall'ossigeno [23].

Il meccanismo di reazione in questo caso può essere così riassunto: la ceria catalizza l'ossidazione di NO a NO₂, l'NO₂ diventa così disponibile per la reazione con il soot. Inoltre, a basse temperature, la ceria è in grado di adsorbire l'NO₂ in forma di nitrati, i quali successivamente si decompongono in NO₂ e riparte così il ciclo di reazioni:



I nitrati e l'NO₂ derivato dall'NO contribuiscono all'ossidazione del soot formando un complesso dell'ossigeno sulla superficie C(O):



I meccanismi finora descritti sono validi nel caso semplice della sola ceria. Nel momento in cui viene aggiunto un altro componente nella ceria, le reazioni diventano più complesse. Generalmente l'aggiunta di un'ulteriore sostanza può promuovere l'ossidazione del soot in due diversi modi: accelerando la produzione di ossigeno attivo o diossido di azoto sulla ceria (1) oppure può agire assieme alla ceria fornendo siti attivi per l'ossidazione catalitica del soot (2) [26].

Il praseodimio, in particolare, ha ricevuto recentemente maggiore attenzione a causa dei suoi benefici sulla ceria. L'ossido di praseodimio presenta infatti una struttura con dimensioni dei cristalli simili alla ceria. Inoltre, i suoi cationi (Pr³⁺ e Pr⁴⁺) esistono in soluzione solida con la ceria, perciò, gli ossidi misti ceria-praseodimia, promuovono una maggiore mobilità degli ioni ossigeno e attualmente manifestano migliori prestazioni nell'ossidazione del soot rispetto agli altri catalizzatori a base di ceria. Tuttavia è necessario vi sia un buon contatto fra la superficie del catalizzatore e il soot, affinché si manifesti la capacità di fornire ossigeno attivo alla reazione. Ecco perché è necessario investigare sulla morfologia degli stessi [25].

I materiali nanostrutturati presentano un elevato rapporto superficie-volume e come conseguenza di ciò, in essi sono presenti vari piani esposti, ognuno con una specifica energia superficiale che influenza la stabilità della reazione che avviene su tale superficie: ad una bassa energia superficiale corrisponde una bassa instabilità superficiale che migliora quindi la reattività del piano corrispondente.

Sulla base di tali considerazioni, in questo lavoro si è scelto di realizzare una ceria nanostrutturata, la quale possiede maggior OSC (*Oxygen Storage Capacity*) [27]. Tra le strutture nanocubiche investigate, sulla base dei lavori presenti in letteratura si è scelta quella nanocubica, la quale presenta migliori risultati catalitici in termini di ossidazione di soot e CO. Inoltre, come già anticipato in precedenza, si è scelto di realizzare dei campioni contenenti il praseodimio in modo da investigare la modificazione dell'OSC e della reattività catalitica.

2.2. Sintesi

I campioni nanostrutturati sono stati preparati mediante due diverse tecniche di sintesi al fine di confrontare con le tecniche di caratterizzazione le proprietà strutturali ottenute:

- *Solution Combustion Synthesis (SCS):*

La ceria pura viene preparata a partire da una soluzione contenente i precursori dei sali. Nel caso specifico sono stati disciolti 2,37g di urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ Sigma-Aldrich) e 5,7 g di nitrato di Cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich) in 180 ml di acqua deionizzata. La soluzione è posta in agitazione magnetica per qualche minuto e successivamente deposta in un crogiuolo, che viene inserito in un forno a temperatura ambiente, settato con una rampa di $10^\circ\text{C}/\text{min}$ fino al raggiungimento della temperatura di set-point, pari a 650°C . Il campione viene lasciato a tale temperatura per circa 20 minuti in modo da garantire la corretta formazione della polvere nanostrutturata. La polvere di colore giallastro così ottenuta viene posta in un mortaio, macinata finemente e infine pesata.

Il procedimento è ripetuto in modo analogo per l'ottenimento della ceria-praseodimia, in cui inseriamo nei 180 ml di acqua deionizzata 2,37g di urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ Sigma-Aldrich), 2,85 g di nitrato di Cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich) e 2,85 g di nitrato di Praseodimio ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich) al fine di ottenere una soluzione equimolare nei due composti (5mmol di cerio e 5mmol di praseodimio, $\text{PM}(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=140,92 \text{ g/mol}$, $\text{PM}(\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=140,9 \text{ g/mol}$).

- *Sintesi Idrotermale:*

È stata effettuata una sintesi idrotermale al fine di ottenere circa 1.6 g di ceria nano cubica. Viene preparata una soluzione in cui sono disciolti 4.4 g di nitrato di cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)) in 30 ml di acqua deionizzata. Questa viene lasciata in agitazione magnetica per circa 10 min. Nel frattempo si prepara una soluzione contenente 48 g di soda (NaOH, 8 M, $\text{pH}=14,6$) in 70 ml di acqua e lasciata in agitazione fino al raffreddamento.

Si versa poi goccia a goccia, mediante una pipetta in vetro, il contenuto della prima soluzione nella seconda che è ancora in agitazione, e si lascia il tutto in agitazione per altri 60 minuti allo scopo di favorire l'accrescimento dei nuclei formati durante l'unione delle due soluzioni.

Al termine, la soluzione così ottenuta, è posta in un contenitore di teflon a cui vengono aggiunti ulteriori 50 ml di acqua deionizzata, ottenendo un volume complessivo di circa 150ml. Il tutto è inserito all'interno di un'autoclave con un apposito disco di rottura.

L'autoclave è necessaria per il trattamento idrotermico: viene inserita in forno a 250°C (raggiunti con una rampa di $3^\circ\text{C}/\text{min}$) per 24 ore e poi lasciata raffreddare. Dopo ciò, se ne

preleva il contenuto e lo si divide in 4 falcon da 25 ml poste in rotazione a 2900 rpm per 5 minuti mediante una centrifuga.

Alla fine di questo passaggio si versa il contenuto della soluzione in un becker e ciò che è rimasto nel falcon subisce un successivo lavaggio con etanolo (100 ml), che è rappresentato da un analogo passaggio in centrifuga al fine di eliminare le tracce di soda residua.



Figura 2.5 Ottenimento soluzione idrotermale nel caso della Ceria nanocubica

Si ottiene così la polvere che viene inserita all'interno di un mortaio e pestata con attenzione al fine di rendere omogenea la granulometria e non rovinare la struttura nano-cubica che si è realizzata; una volta uniformata, la si mette in un contenitore facendo attenzione che lo strato abbia spessore uniforme e viene quindi posta nel forno a 650°C (rampa di 10°C e 5 min) per circa 4 ore per realizzare il processo di calcinazione. Terminata la calcinazione, si attende che la temperatura del campione sia circa quella ambiente e si procede con la misurazione della massa della polvere ottenuta.

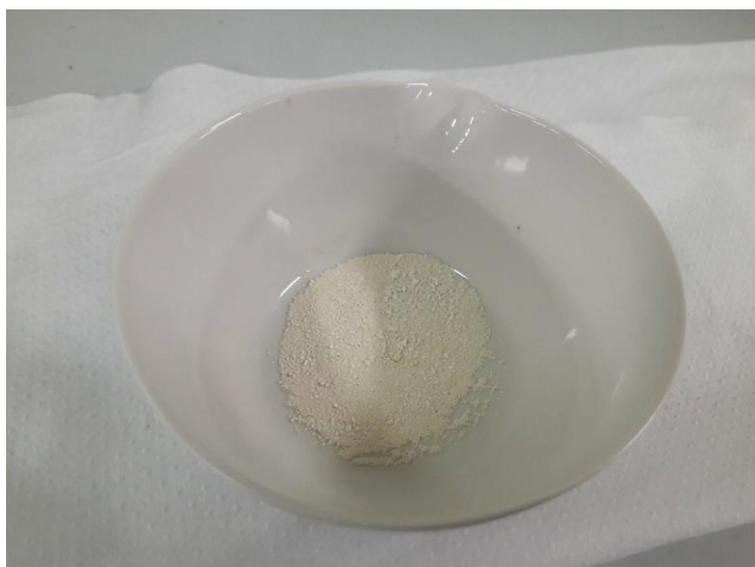


Figura 2.6: catalizzatore Ceria-nanocubica in polvere

Il procedimento del tutto analogo a quello appena descritto è ripetuto per la realizzazione del campione di cerio e praseodimio, utilizzando sempre una soluzione equimolare (5 mmol) dei due nitrati.



Figura 2.7 catalizzatore Ceria-Praseodimia-nanocubica in polvere

2.3. Caratterizzazione

Le polveri nanostrutturate preparate con le sintesi appena descritte sono state caratterizzate mediante le seguenti tecniche di caratterizzazione chimico-fisica che hanno consentito di investigare sui parametri correlati all'attività catalitica, quali distribuzione della dimensione dei pori, area superficiale, struttura cristallina, intorno chimico e stato di ossidazione.

I parametri maggiormente importanti nella catalisi eterogenea sono l'area superficiale specifica e la porosità. Questi fattori sono correlati tra di loro, in quanto una maggiore porosità consente di avere una maggiore superficie specifica. Essi sono direttamente correlabili all'attività catalitica; risulta inoltre importante andare ad investigare la distribuzione della dimensione dei pori al fine di monitorare la diffusione al loro interno e come varia il cammino di reazione a seconda della struttura del poro. Tali caratteristiche sono state investigate tramite:

- *Fisisorbimento di N₂ a 77 K:*

Viene inviata una molecola sonda (adsorbato) sulla superficie di un solido (adsorbente): si fa fisisorbire l'adsorbato sul solido attraverso interazione deboli e dall'analisi dei dati sperimentali si può risalire all'area superficiale del solido. L'operazione viene condotta alla temperatura di liquefazione della molecola sonda (generalmente N₂ alla temperatura di liquefazione=77 K). Le forze di legame che si instaurano nel fisisorbimento sono di tipo debole e di conseguenza le loro interazioni risultano non specifiche.[28]

La quantità n di gas adsorbita per unità di massa dall'adsorbente è funzione della pressione parziale, della temperatura e dalla natura del sistema solido/gas:

$$n = f(p, T, I) \quad (2.8)$$

Se il gas analizzato è al di sotto della sua temperatura critica e l'adsorbente è mantenuto ad una temperatura costante, l'isoterma di adsorbimento per un dato sistema solido/gas può essere così semplificata:

$$n = f(p/p^0) \quad (2.9)$$

dove p^0 è la pressione di saturazione dell'adsorbato alla temperatura T. L'isoterma di adsorbimento esprime quindi una relazione tra la pressione di equilibrio e la quantità adsorbita a quella determinata pressione. Per interpretare l'isoterma di adsorbimento bisogna rifarsi alla sua forma. La IUPAC ha classificato le isoterme di adsorbimento in 6 categorie diverse:

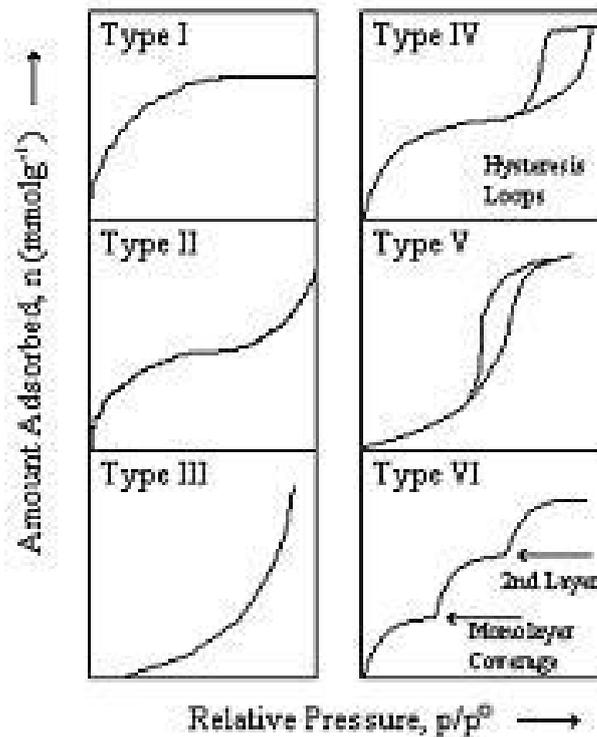


Figura 2.8: classificazione IUPAC delle isoterme di adsorbimento[28]

L'isoterma del I tipo è valida per i materiali microporosi, il plateau raggiunto dipende dall'accessibilità del volume dei pori piuttosto che dall'area superficiale interna; di conseguenza si assume che per questi tipi di materiali, una volta formato il mono-layer, l'adsorbimento non prosegue oltre e quindi non si abbia formazione di multi-layer.

L'isoterma del II tipo è tipica dei materiali non porosi o macroporosi. E' caratterizzata da una zona ristretta in cui si ha il ricoprimento del mono-layer, per poi proseguire con una zona più ampia in cui si ha fisisorbimento delle molecole le une sulle altre.

L'isoterma del III tipo: in questo caso non è possibile identificare un punto in cui si ha il ricoprimento del mono-layer in quanto le interazioni adsorbato/adsorbente sono molto deboli e le molecole preferenzialmente si fisisorbono su altre molecole adsorbenti.

L'isoterma del IV tipo è quella di maggiore interesse nella catalisi ed è rappresentativa dei materiali mesoporosi; in questo caso il fisisorbimento sul mono-layer o multi-layer è seguito da condensazione capillare. Tale fenomeno causa l'isteresi, per cui ripercorrendo il cammino

inverso si ritrova una differenza rispetto al cammino di andata: maggiore è la capillarità più ampia sarà l'isteresi.

L'isoterma del V tipo: in una prima fase in cui il rapporto p/p^0 è piccolo, questa isoterma manifesta un andamento simile a quello del terzo tipo dovuto sempre alle interazioni deboli tra l'adsorbato e l'adsorbente; ad elevati rapporti p/p^0 si ha il riempimento dei nanopori. Questo tipo di isoterma risulta essere poco comune.

L'isoterma del VI tipo: non è di particolare interesse nella catalisi in quanto è rappresentativa di una superficie piuttosto uniforme, in cui l'adsorbimento avviene strato dopo strato. [28]

Grazie all'isteresi è possibile risalire alla forma del poro, misurando la variazione del cammino percorso dal gas tra adsorbimento e desorbimento:

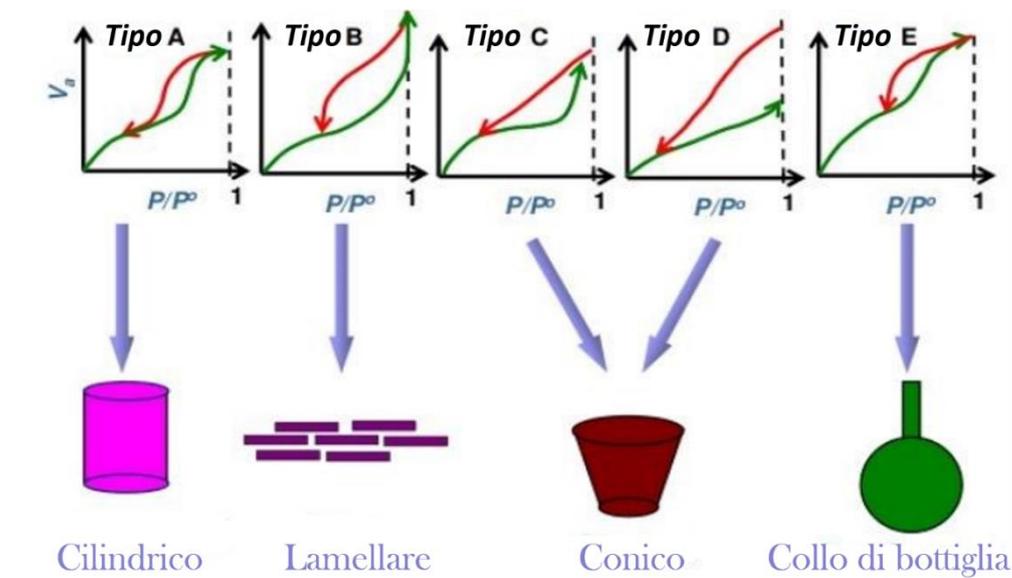


Figura 2.9: Dipendenza della forma del poro dall'isteresi

La determinazione dell'area superficiale mediante questa tecnica avviene con l'utilizzo del metodo BET (Brunauer-Emmett-Teller), basato su un modello di fisisorbimento semplificato. Tale modello può essere essenzialmente considerato come un'estensione del modello di Langmuir e perciò è possibile trattare ogni layer indipendentemente dall'altro: le molecole nel primo layer vengono assimilate a dei siti attivi nella trattazione del secondo layer e così via.[29]

La valutazione dell'area superficiale con la tecnica BET può essere suddivisa in due parti:

- 1) è necessario trasformare l'isoterma di fisisorbimento in un grafico BET e ricavare da questo il valore della capacità del mono-layer n_m :

$$\frac{P/P^0}{n(1 - P/P^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot \frac{P}{P^0} \quad (2.10)$$

dove P/P^0 è la pressione relativa, n è la quantità di azoto adsorbito, C è una costante dipendente del sistema, n_m è la capacità del monostrato (moli).

2)bisogna calcolare l'area superficiale specifica, S_{BET} , che richiede la conoscenza dell'area della molecola:

$$S_{BET} = \frac{n_m A_m N}{m} \quad (2.11)$$

Dove n_m è la capacità del monostato (moli), A_m è l'area occupata da una molecola (m^2/g), noto che una molecola di N_2 occupa 16.2 \AA , N è il numero di Avogadro (molecole/mole), m la massa di catalizzatore.

La dimensione dei pori nel caso in cui avvenga la condensazione capillare, ovvero nel caso in cui si ha l'isoterma del IV tipo, può essere ricavata con l'equazione di Kelvin:

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = \frac{2\gamma V}{rRT} \quad (2.12)$$

dove P/P^0 è la pressione relativa, r è il diametro dei pori, γ è la tensione superficiale del liquido, V è il volume molare del liquido, R è la costante dei gas perfetti, T è la temperatura.

Infine il volume dei pori è determinato tramite la quantità di gas che viene adsorbito e la loro distribuzione è determinata a partire dal volume e dalla dimensione dei pori [28].

- Field Emission Scanning Electron Microscopy

La microscopia elettronica a scansione è una tecnica di analisi in cui si utilizza un fascio di elettroni ad elevato voltaggio (da centinaia a decine di migliaia di eV), che colpisce un campione fornendo immagini ad elevata risoluzione.

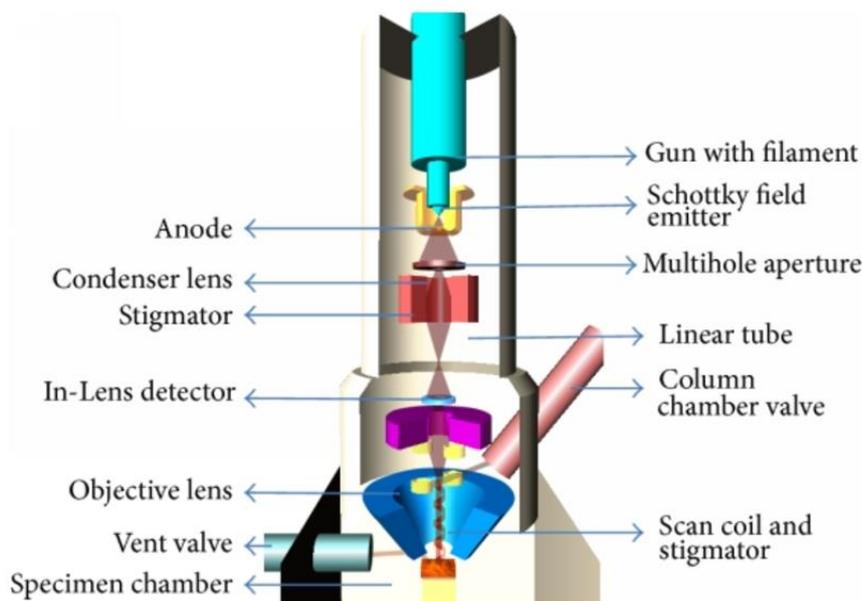


Figura 2.10: Esempio schematico dell'apparecchiatura FESEM

Mediante questa tecnica, si ottengono informazioni sulla struttura del campione e sulla sua composizione elementare. I raggi X colpiscono il campione e interagiscono con questo mediante due tipi di elettroni: BSE (*Back Scattered Electrons*), raggi X ed elettroni secondari.

I BSE forniscono il colore all'immagine, basata su diverse scale di grigi: gli atomi con maggiore peso atomico hanno una riflessione maggiore e danno dei toni di grigio più chiari, viceversa quello con peso atomico minore forniscono toni più scuri.

I raggi X derivano dall'emissione energetica dovuta alla ricaduta di elettroni esterni dell'atomo, che vanno a riempire le lacune lasciate dagli elettroni interni scalzati dal fascio incidente.

I secondi, sono usati per ricostruire un'immagine superficiale in 3D del campione e vengono generati dall'eccitazione degli elettroni più esterni presenti sulla superficie atomica.[29]

- *X-ray Powder Diffraction*

La diffrattometria di raggi X (XRD) è una tecnica molto utilizzata per lo studio delle proprietà cristallografiche di un solido. Essa consente di determinare la cristallinità, la grandezza dei microcristalli presenti, il tipo di fasi presenti, le dimensioni dell'unità di cella e il tipo di atomi che la compongono.

L'analisi avviene facendo incidere sul campione un fascio di raggi X, che viene diffratto solo in particolari direzioni dello spazio, a seconda delle fasi cristalline presenti seguendo la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.13)$$

dove n è un numero intero, λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente, d è la distanza interplanare del cristallo e θ è l'angolo di incidenza.

L'intensità del raggio diffratto viene misurata in funzione dell'angolo di diffrazione. [29]

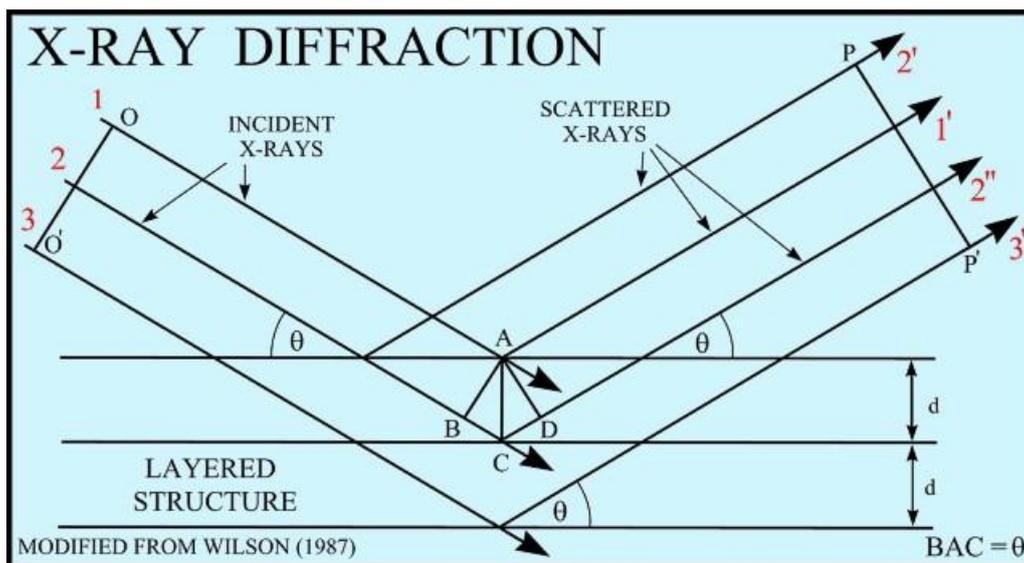


Figura 2.11: Principio di funzionamento XRD

L'apparecchiatura a disposizione è un X'Pert Philips PW3040 che utilizza una radiazione Cu $K\alpha$ (range $2\theta=20^\circ-70^\circ$; step= $0.05^\circ 2\theta$; tempo per step= 0.2 s). Al variare dell'angolazione si raggiungono valori di θ per cui i raggi X interagiranno costruttivamente secondo la legge di Bragg e il detector riceverà un segnale che si tradurrà in dei picchi. Dall'analisi di questi picchi si possono dedurre informazioni sia di tipo qualitativo sia di tipo quantitativo.

Le informazioni di tipo qualitativo riguardano principalmente la struttura cristallina della sostanza analizzata; infatti, ad ogni picco ottenuto corrisponde una terna di indici di Miller che consente di identificare con esattezza il piano in questione confrontandolo con un data base (*Powder Diffraction File*, PDF) in cui sono conservati tutti i dati relativi alle strutture cristalline delle sostanze finora note. È possibile inoltre constatare se, nel caso di dopaggio le sostanze sintetizzate formano una sola fase o rimangono segregate.[28]

Le informazioni quantitative sono invece relative al calcolo della distanza interplanare d presente nella legge di Bragg oppure alla dimensione dei cristalliti. Quest'ultimo dato viene ricavato con l'equazione di Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (2.14)$$

dove 0.9 è un fattore di forma, λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente, $FWHM$ è l'ampiezza del picco a metà altezza e θ è l'angolo di rifrazione [28].

- *X-ray Photoelectron Spectroscopy*

L'XPS è una tecnica di tipo *surface sensitive*, ovvero a differenza della precedente XRD, consente di analizzare anche le proprietà superficiali del catalizzatore ottenuto. Essa è in grado di fornire informazioni sull'intorno chimico del campione e sul suo stato di ossidazione.

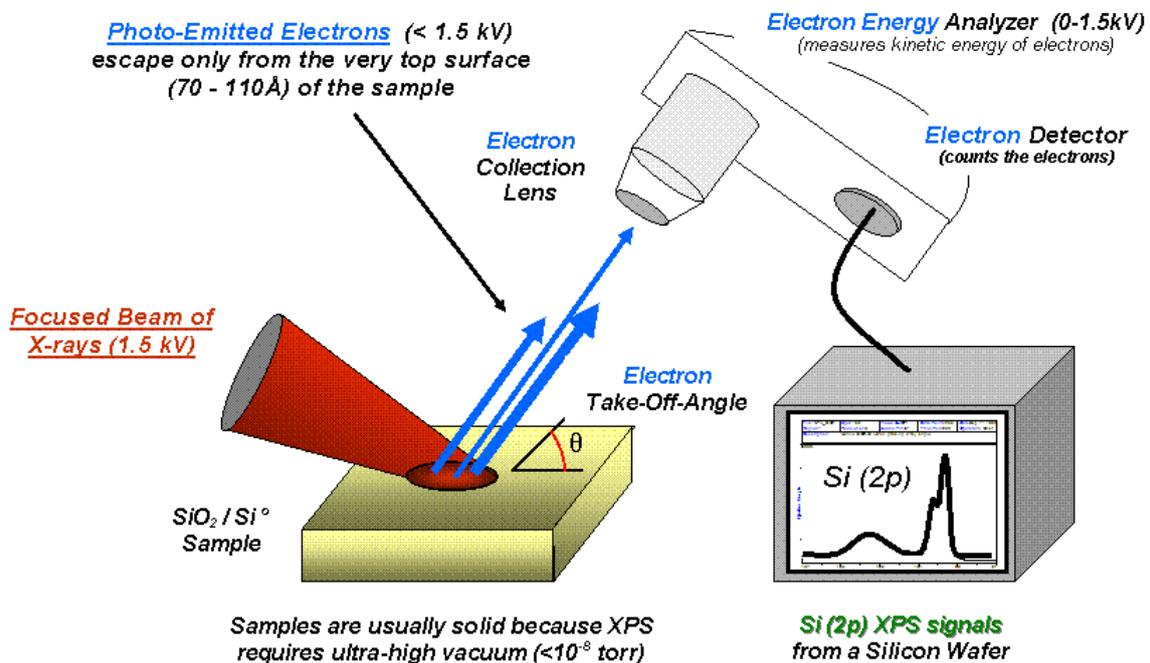


Figura 2.12: Principio di funzionamento XPS [29]

La tecnica consiste nell'inviare sul campione da analizzare un fascio di raggi X. Questo fascio fornirà fotoni con un'energia pari a $E = h\nu$ dove h è la costante di Plank e ν è la frequenza. Alcuni fotoni attraverseranno il campione altri entreranno in collisione con gli elettroni atomici che verranno espulsi con una certa energia E_k secondo la seguente equazione:

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi \quad (2.15)$$

dove E_B è l'energia di legame e Φ è la funzione di lavoro dello spettrometro utilizzato.

La *Binding energy* e la forma del picco possono essere usati per determinare la chimica della superficie. Infatti è possibile sfruttare tale tecnica di analisi per determinare l'intorno chimico di un elemento e il suo stato di ossidazione, in quanto ad ogni elemento puro è associato un valore di energia di legame che varia a seconda dei legami che esso instaura con altri atomi e a seconda dello stato di ossidazione in cui si trova, quindi a seconda dello *shift* energetico si potrà risalire al tipo di legame. Inoltre tramite l'intensità dei picchi è possibile ottenere la composizione superficiale del catalizzatore [29].

3. Preparazione monoliti e impianto

3.1. Introduzione ai materiali del DPF

I materiali attualmente utilizzati nella produzione dei DPF sono cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) e carburo di silicio (SiC). Tali materiali sono frutto di un'accurata valutazione delle proprietà di resistenza termica e strutturale. Essi sono in grado di supportare le severe condizioni termiche a cui è sottoposto il filtro, specialmente in fase di rigenerazione, e gli shock termici che esso subisce nelle varie condizioni di funzionamento del motore. Questi due materiali presentano caratteristiche molto diverse fra loro, perciò usati insieme garantiscono l'adempimento alle funzioni richieste complessivamente al filtro anti-particolato. Le differenze principali riguardano le loro temperature di fusione (1400°C e 2700°C per cordierite e carburo di silicio rispettivamente) e i loro coefficienti di espansione ($2,0 \times 10^{-6}$ e $4,3 \times 10^{-6}$ da 25° a 800°C per cordierite e SiC rispettivamente). Il SiC è quindi in grado di supportare le alte temperature raggiunte durante la rigenerazione del filtro, ma è più sensibile agli shock termici. Per limitare tale sensibilità, i filtri vengono infatti realizzati con una configurazione a nido d'ape, come mostrato nella figura 3.1, mentre il supporto in cordierite può essere realizzato in un unico pezzo.[15]

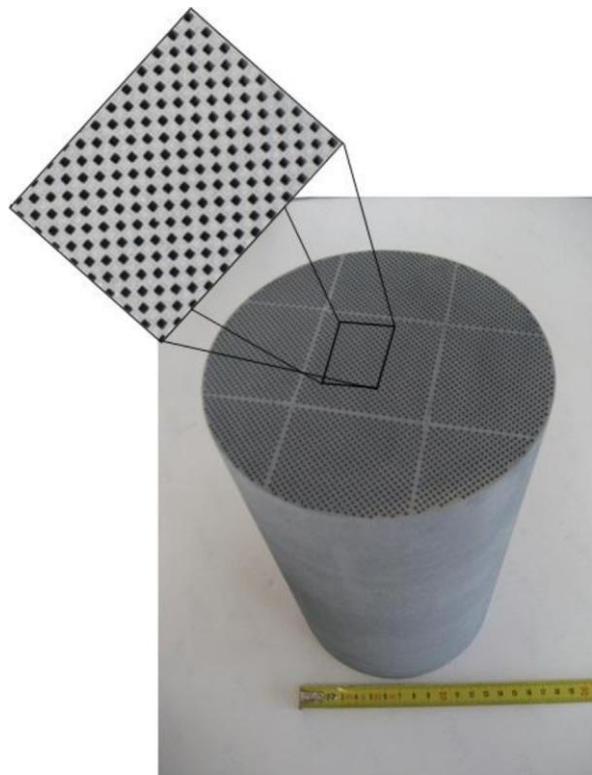


Figura 3.1: Tipologia di monolita commerciale [15]

All'interno del tubo di scarico di un'auto diesel, in cui è inserito il DPF, si assume che il contatto fra catalizzatore e soot sia abbastanza limitato. Sono stati condotti molti studi al fine di analizzare come sia possibile simulare in laboratorio tale tipo di contatto, in modo che gli

esperimenti risultino quanto più realistici possibile. Si fa riferimento infatti a due tipi tecniche: *loose* e *tight*. La prima più verosimile, in cui i punti di contatto sono limitati, e la seconda in cui il catalizzatore è posto in intimo contatto con il soot mediante un mortaio; è importante cercare di riprodurre un contatto secondo la tecnica *loose*, in modo che i dati sperimentali ricavati siano applicabili anche su larga scala.

Un'ulteriore differenza fra ciò che avviene nel motore e ciò che viene riprodotto in laboratorio, è la composizione del soot stesso. Tra quelli prodotti commercialmente, il più vicino come caratteristiche composizionali è il Printex U (Evonik-Degussa GmbH).

Nel presente lavoro, si è cercato di ricostruire con attenzione ciò che avviene in un DPF cercando di simulare la costruzione del sistema catalitico e la composizione dei gas di scarico. Come da letteratura, si è scelto di utilizzare un monolita in Carburo di Silicio, fornito dalla compagnia Ibden (200 CPSI). La sua forma è cilindrica (3 cm di lunghezza e 1,5 cm di diametro) con la tipica struttura a nido d'ape usata nei reali DPF.

Il monolita viene usato come supporto strutturale sul quale andare ad effettuare la deposizione del catalizzatore e del soot per le successive prove catalitiche. Come già anticipato, si è scelto il carburo di silicio che presenta un'elevata capacità termica e conducibilità ed è quindi in grado di riscaldarsi rapidamente e mantenere la temperatura, caratteristiche molto importanti specie nella fase di *cold start*.

La deposizione dei materiali è effettuata mediante la tecnica dell'impregnazione.

Prima di procedere con questa tecnica, è prevista una fase preliminare di pulizia del monolita per rimuovere eventuali impurezze: viene lavato con acqua distillata e lasciato in forno per circa 1 ora a 100°C.

3.2. Impregnazione

Questa tecnica viene utilizzata per introdurre all'interno del monolita a nido d'ape il catalizzatore. Può essere di tipo *wet* o di tipo *dry*, a seconda del quantitativo di soluzione che viene aggiunto: se inseriamo nei canalini del monolita esattamente il quantitativo richiesto per riempirli siamo nel caso *dry*, altrimenti si lavora con un eccesso di soluzione, caso *wet*. Generalmente tale inserzione avviene applicando l'impregnazione non controllata di tipo *wet* e usando la sintesi SCS in situ, per cui il monolita viene immerso nella soluzione acquosa contenente i precursori del catalizzatore scelto, e successivamente viene posto in forno per far avvenire la reazione di combustione fortemente esotermica che caratterizza questo tipo di sintesi. Così come visto per la realizzazione di catalizzatori in polvere, anche per la loro deposizione sul supporto monolitico usando la metodologia SCS, si ha l'ottenimento di catalizzatori nanostrutturati. Infatti, l'evaporazione in situ dell'acqua presente nella soluzione acquosa dà luogo ad un catalizzatore altamente poroso e con un'area superficiale molto elevata. In aggiunta, durante la sintesi, poiché avviene una reazione di combustione, si ha produzione dei prodotti di combustione anch'essi in fase gas, che rendono la struttura del catalizzatore più spugnosa e con dimensione dei cristalli nanometriche. [30]

Questa tecnica viene anche usata, con caratteristiche diverse, per la deposizione del particolato nel monolita. Anche in questo caso si tratta di *wet impregnation*, ma a differenza del caso precedente, non avviene una reazione di combustione. La soluzione contenente il soot viene aggiunta goccia a goccia con una pipetta fino al riempimento dei pori. Dopo ogni aggiunta, si mette in stufa ad una temperatura tale da far evaporare il solvente, infine il sistema viene fatto raffreddare. Si ripete tale procedura fino al raggiungimento del peso totale di soot richiesto. Con questo metodo si ottiene una buona distribuzione del particolato e una buona accuratezza sulla percentuale aggiunta.[31][32]

- *catalyst impregnation*:

Si prepara una soluzione in modo analogo a quanto fatto per la solution combustion synthesis. La procedura usata consiste nell'immergere completamente il monolita all'interno di questa

soluzione, tenuta in agitazione magnetica, al fine di far penetrare la stessa nei canalini. Successivamente, il monolita viene posto con accuratezza in un forno elettrico, precedentemente preriscaldato fino a 650°C e a pressione atmosferica; il monolita viene quindi lasciato per 5 minuti nel forno affinché avvenga completamente la reazione di combustione, e poi lo si lascia raffreddare fino a temperatura ambiente. Il procedimento viene ripetuto finché non viene raggiunto il quantitativo richiesto, valutato pari al 15 % del peso iniziale del monolita.

Nel caso in analisi, sono stati preparati 4 differenti tipi di monolita, il cui peso iniziale e peso finale, corrispondenti rispettivamente al monolita bianco e al monolita catalizzato, sono riportati in tabella:

Tabella 3.1: Pesì campioni catalizzati

Campione	Peso iniziale [g]	Peso finale [g]
Ceria SCS	11,55	13,34
Ceria-Praseodimia SCS	12,30	14,18
Ceria NC	11,65	13,42
Ceria-Praseodimia NC	10,74	12,30

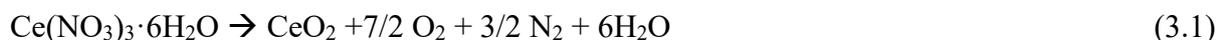
I risultati presenti in tabella, sono stati così ottenuti:

- Monolita Ceria SCS

È stata preparata una soluzione contenente il nitrato di Cerio esaidrato ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), urea e acqua deionizzata nelle stesse proporzioni viste per la sintesi SCS.

Le reazioni possono essere così scritte:

Decomposizione Nitrato:



Ossidazione Urea:



- Monolita Ceria-Praseodimia SCS

È stata preparata una soluzione contenente nitrato di Cerio esaidrato ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) e nitrato di Praseodimio esaidrato ($Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) in quantità equimolari, urea e acqua deionizzata nelle stesse proporzioni viste per la sintesi SCS.

- Monolita Ceria Nanocubi:

La soluzione stavolta è stata preparata inserendo l'80% in peso di ceria nanocubica sintetizzata con sintesi idrotermale (0,72 g) e il rimanente 20% è costituito da ceria ottenuta mediante il metodo SCS(vedere reazioni precedenti).

- Monolita Ceria-Praseodimia Nanocubi:

Anche in questo caso all'80% di polvere nanocubica di ceria e praseodimia si aggiunge il 20% di soluzione preparata con SCS (vedere reazioni precedenti).

Al termine delle impregnazioni il quantitativo di catalizzatore inserito è di media pari a 1,9 g, ed i monoliti così catalizzati avranno il seguente aspetto (per semplicità ne viene mostrato solo uno, ciò che li contraddistingue è solo la diversa colorazione):

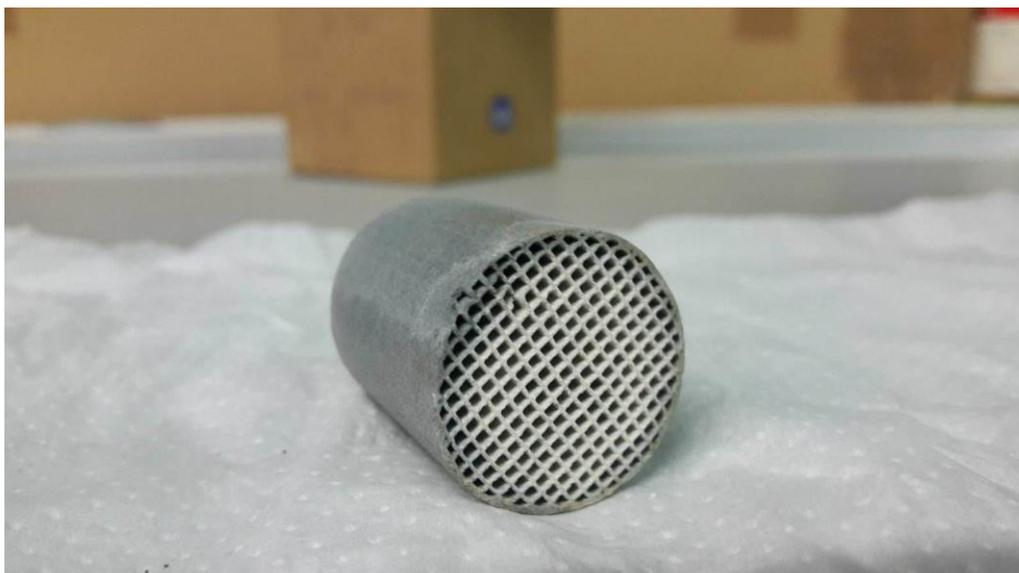


Figura 3.2: esempio monolita catalizzato con Ceria nanocubica

-soot impregnation

Una volta depositato il layer catalitico, si è passati alla fase dedicata all'impregnazione del soot, la tecnica è stata eseguita in modo diverso dalla precedente, come spiegato nella descrizione teorica.

Il tipo di soot utilizzato in questa fase è quello prodotto dalla Printex-U (dimensione media delle particelle 45nm; 0,34% di polveri dopo calcinazione a 800°C; 12,2 wt% della miscela perso dopo essiccamento a 110°C, meno del 5% di idrocarburi adsorbiti). 0,4 mg di soot vengono disciolti in 50 ml di solvente, 2-propanolo. La soluzione così ottenuta si presenta omogenea e di colore nero, come mostrato qui di seguito; essa viene inserita accuratamente all'interno dei canali del monolita usando una pipetta in plastica.



Figura 3.3: soluzione di impregnante con soot

Il *loading* di soot che deve essere inserito in ciascun monolita viene valutato impostando un GHSV pari a 6000 h⁻¹ e considerando come volume quello del monolita pieno pari a 15 cm³, da cui è risultato un rapporto di 1:20 g di soot su g di catalizzatore.

Per cui, con il quantitativo di catalizzatore inserito, si è arrivati ad un valore medio di 0,09 g di soot inseriti in ciascun monolita. I dati più precisi sono riportati nella seguente tabella:

Tabella 3.2: Peso campioni caricati con soot

Campione	Peso monolita catalizzato [g]	Peso soot [g]	Peso finale [g]
Ce-SCS	15,11	0,10	15,21
Ce-Pr-SCS	14,18	0,095	14,28
Ce-NC	13,42	0,0885	13,51
Ce-Pr-NC	12,28	0,08	12,36

I monoliti impregnati con il soot, sono stati successivamente resi a canali ciechi alternati secondo quanto richiesto dalle soluzioni commerciali attuali. La chiusura in modo alternato delle celle, ovvero della area frontale aperta, è stata realizzata mediante un apposito cemento (RESCOR 780, COTRONICS) e con l'ausilio di un ago, come mostrato di seguito, sono stati tappati in modo accurato.

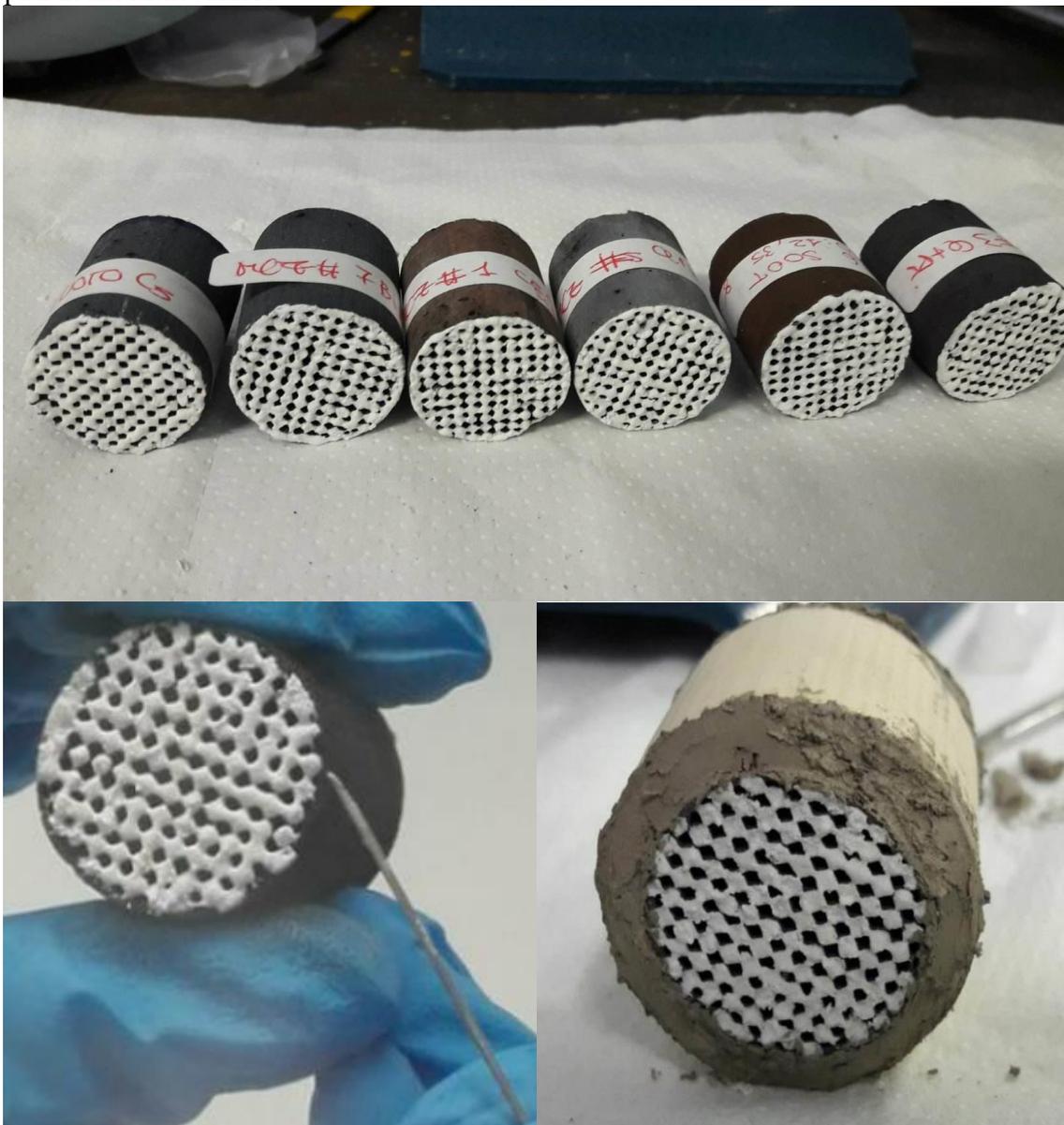


Figura 3.4: Varie fasi di realizzazione del DPF da laboratorio

Nella fase successiva è stata sagomata la cordierite al fine di inserirci dentro il monolita, e tra di loro sono stati fissati usando il cemento prodotto dalla Delta Phoenix.

Una volta realizzata tale struttura, che rappresenta una riproduzione su piccola scala del DPF, la si inserisce nel canning che rappresenta il reattore.

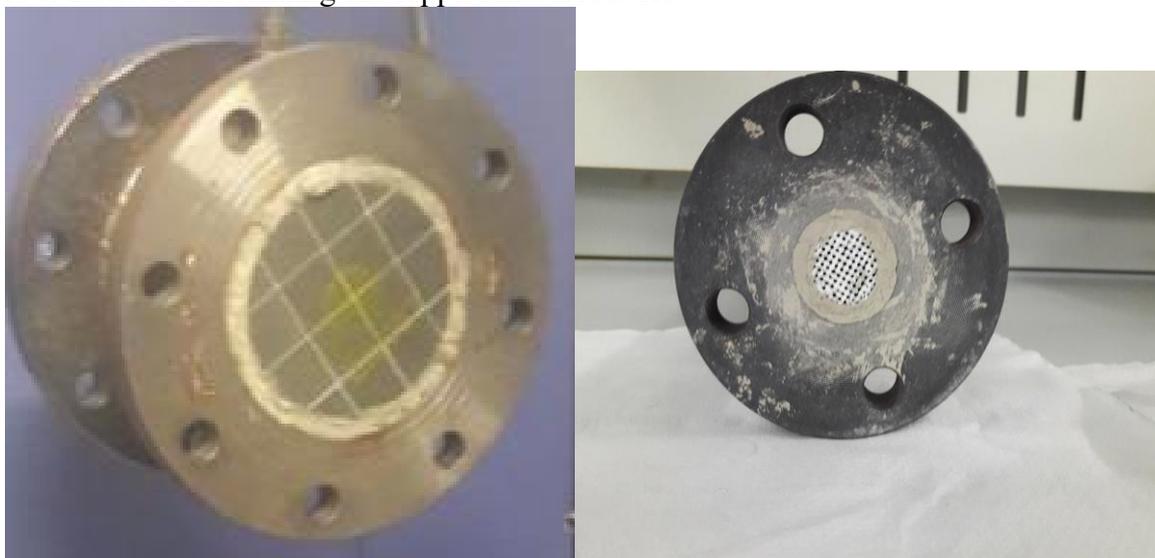


Figura 3.5 : Confronto fra DPF montato su un motore diesel e quello realizzato in laboratorio

La tenuta all'ingresso del canning è assicurata da uno strato sottile di cemento, dopo tale sistema viene chiuso mediante 2 estremità fra cui è interposta una guarnizione per garantire la tenuta del fluido. Il tutto viene poi montato nel forno e collegato a dei tubicini in teflon che consentono il passaggio delle portate desiderate.



Figura 3.6: configurazione del canning

3.3. Descrizione dell'impianto

Il canning, realizzato secondo la metodologia prima descritta, viene alloggiato all'interno di un reattore dotato di resistenze elettriche, necessarie per il riscaldamento dello stesso.

Ad esso, oltre all'ingresso e all'uscita delle portate, sono collegate 3 termocoppie che rilevano le temperature in ingresso vicino al monolita, in uscita e della resistenza elettrica, in modo da poter monitorare le variazioni di temperatura durante i test catalitici. Inoltre, al fine di evitare dispersioni di calore, il reattore si presenta rivestito internamente con della fibra di vetro.

Per quanto riguarda il flusso gassoso, esso è attraversato da sinistra verso destra da questo il cui passaggio è consentito tramite l'uso di tubi in teflon.

L'ingresso proviene a monte dall'unione di tre correnti collegate a 3 diversi mass flow: uno per registrare la portata di N_2 , uno per la portata di O_2 , il terzo per quella dell' NO . Le portate vengono così miscelate per realizzare la corrente con le caratteristiche richieste (10% di O_2 , 1000 ppm di NO_x). Esiste anche una linea di tubazione secondaria che costituisce il by-pass al reattore. Questa linea ha la funzione di stabilizzare le concentrazioni e le portate prima di inviare al reattore. In ogni caso, sia all'ingresso che all'uscita, parte dell'alimentazione è destinata a un sistema automatico di misurazione di pressione connesso a un pannello, in modo da registrare le varie differenze di pressione.



Figura 3.7: Montaggio del canning nel reattore

Per quanto riguarda l'uscita del reattore, il flusso continua il suo percorso passando dapprima per un flussimetro, mediante il quale è possibile verificare la portata inviata, e successivamente per 2 analizzatori posti in serie: il primo (marca Emerson) monitora le concentrazioni di NO_x e O_2 , mentre il secondo (marca ABB) rileva le concentrazioni di CO e CO_2 . Tali analizzatori risultano di fondamentale importanza per la rielaborazione dei dati ottenuti nei test catalitici; è stato quindi necessario osservarne il corretto funzionamento ed eseguirne una taratura.

Nel sistema è ulteriormente presente un sistema di controllo delle temperature connesso appunto alle termocoppie. La regolazione della temperatura è effettuata mediante un forno elettrico e i dati sono registrati da un aggiuntivo apposito programma di acquisizione.

Il tutto può essere rappresentato con le seguenti figure, nella prima abbiamo uno schema indicativo dell'impianto, nella seconda si osserva la configurazione realizzata in laboratorio.

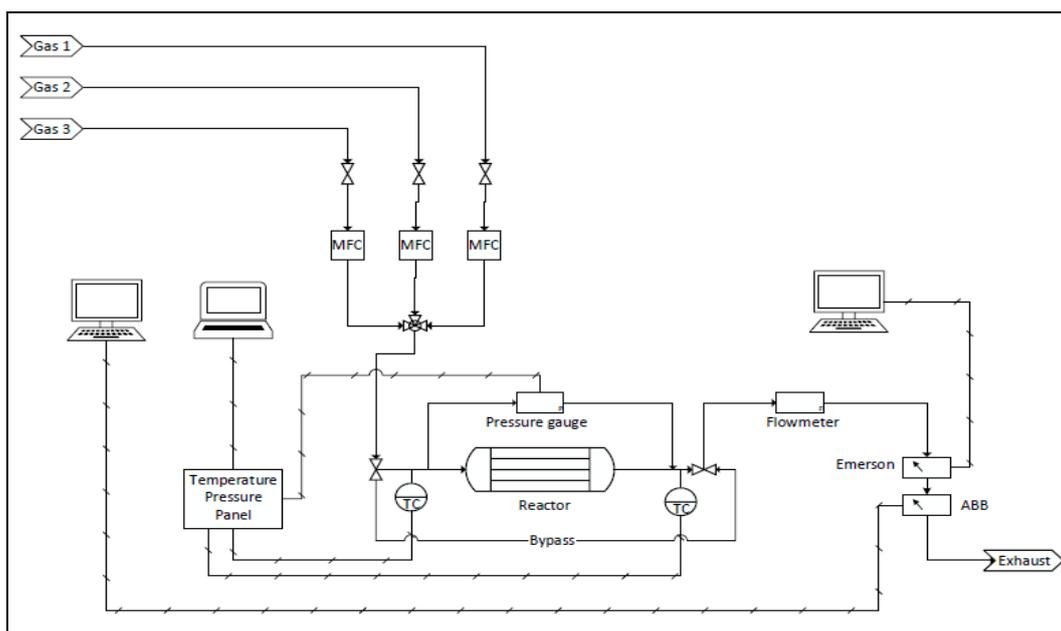


Figura 3.8: Schema esplicativo dell'impianto pilota



Figura 3.9: Schema reale dell'impianto montato nel laboratorio

4. Risultati

In questo capitolo verranno riportati e discussi i risultati ottenuti sia in riferimento alla caratterizzazione dei catalizzatori preparati sia in riferimento ai test catalitici eseguiti. Relativamente ai modelli teorici utilizzati si rimanda alle sezioni precedenti.

4.1. Caratterizzazione catalizzatori

- risultati ottenuti mediante fisisorbimento di N_2 a 77 K:

Alcune proprietà strutturali dei campioni nanostrutturati sono state investigate mediante la tecnica del fisisorbimento di N_2 , quali superficie specifica S_{BET} e volume dei pori V_p .

Lo strumento usato è il Micrometric ASAP 2020.

I campioni sono stati accuratamente pretrattati, mediante degasaggio a 200°C per 2 ore, al fine di rimuovere impurezze ed eventuali gas adsorbiti sulla superficie. I risultati ottenuti sono stati valutati utilizzando il metodo BET, descritto nel capitolo 2 del presente lavoro, e applicando il metodo computazionale *mesopore*.

I risultati ottenuti sono mostrati nella figura seguente. Essa mostra gli andamenti relativi alle isoterme di adsorbimento e desorbimento per i campioni sintetizzati con sintesi idrotermale (vedere capitolo 2 sezione di caratterizzazione).

Per avere maggiore riscontro sono stati preparati 2 campioni uguali per ogni tipologia: questi, come si evince anche graficamente, hanno andamenti quasi sovrapposti, indice del fatto che le sintesi hanno riprodotto gli stessi risultati.

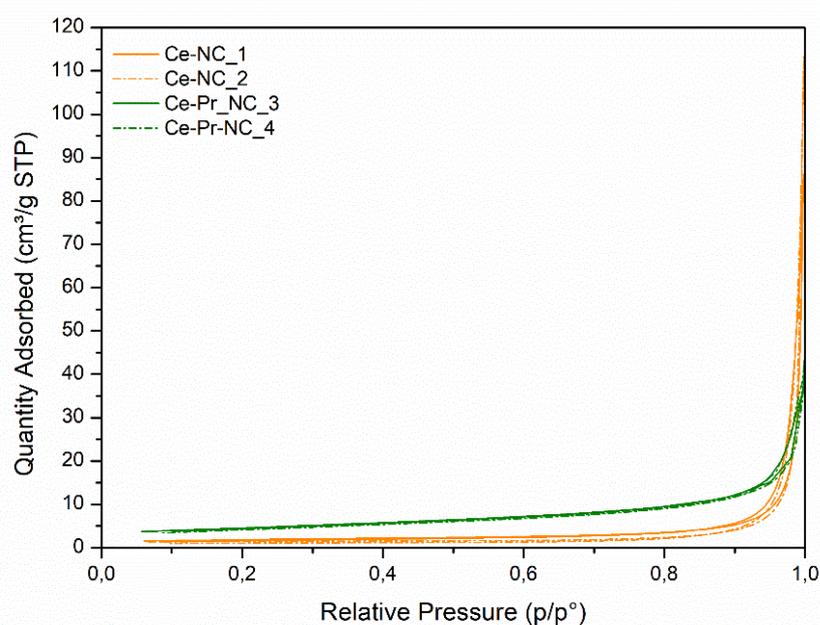


Figura 4.1: Grafico isoterme di adsorbimento e desorbimento per campioni nanocubici

Osservando tali curve e confrontandole con la classificazione proposta dalla IUPAC, si può associare sia all'andamento della Ceria nanocubica che all'andamento della Ceria-Praseodimia nanocubica, un isoterma del III tipo. Questa isoterma è caratterizzata da una forma convessa e non presenta un ginocchio. Questa caratteristica è rappresentativa di deboli interazioni adsorbente-adsorbato.

La piccola isteresi presente è dovuta ad una porosità extra-particellare, e quindi ad una porosità non intrinseca del materiale ma assimilabile ai vuoti lasciati fra le particelle presenti nella struttura cristallina.

Qui di seguito vengono riportati i dati ottenuti mediante tale tecnica:

Tabella 4.1: Riepilogo dati ottenuti con metodo BET per campioni ottenuti con sintesi idrotermale

Campione	S_{BET} [m^2/g]	V_p [cm^3/g]
Ce-NC-1	7	0,10
Ce-NC-2	5	0,13
Ce-Pr-NC-3	16	0,05
Ce-Pr-NC-4	16	0,06

Dai dati rilevati si vede come l'introduzione del praseodimio all'interno del sistema catalitico apporti notevoli vantaggi, dovuti ad un aumento dell'area superficiale correlato ad una diminuzione del numero dei pori. Questi due aspetti sono promotori di una migliore attività catalitica, in quanto forniscono maggiori siti attivi su cui poter far avvenire la reazione. Tali fattori verranno messi in evidenza nella sezione seguente in cui si riporteranno i dati relativi ai test catalitici.

Di seguito viene invece riportati i dati e la figura relativa agli andamenti delle isoterme di adsorbimento e desorbimento per i catalizzatori preparati mediante sintesi SCS:

Tabella 3.2: Riepilogo dati ottenuti con metodo BET per campioni ottenuti con SCS

Campione	S_{BET} [m^2/g]	V_p [cm^3/g]
Ce-SCS	38	0,04
Ce-Pr-SCS	19	0,05

Con questo tipo di sintesi si ottengono sempre curve con andamento paragonabile a quello delle isoterme del III tipo, ma come già si evince confrontando i grafici fra i catalizzatori preparati con sintesi idrotermale e quelli con SCS, si nota che questi ultimi presentano una più spiccata isteresi.

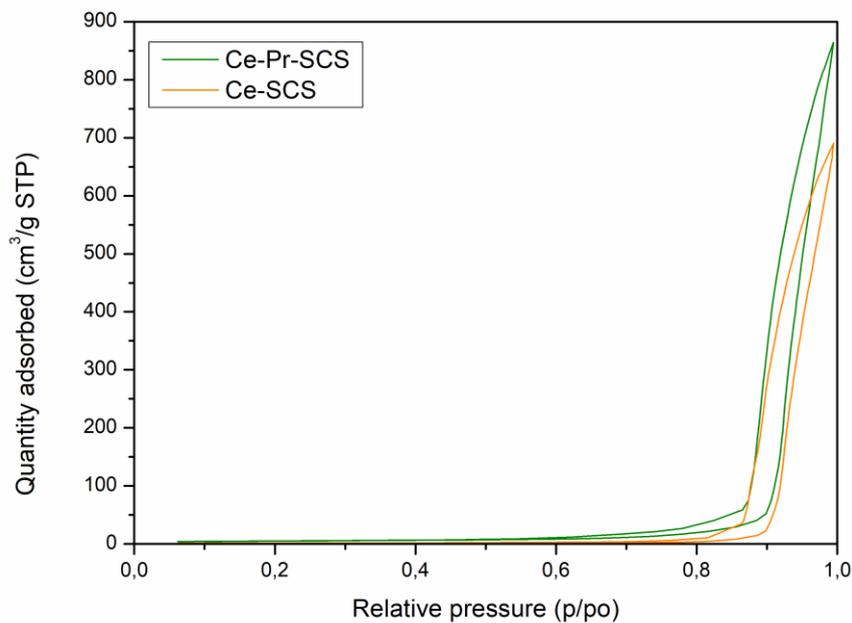


Figura 4.2: Grafico isoterme di adsorbimento e desorbimento per campioni realizzati con SCS

Ciò è dovuto proprio al differente metodo di preparazione; infatti, nel caso di sintesi SCS si ottengono delle strutture più spugnose dovute alla rapida evaporazione dell'acqua contenuta nella soluzione di partenza e alla formazione di gas durante la reazione di combustione. Ciò provoca un aumento del numero di pori e rende maggiore la superficie specifica che caratterizza la struttura.

- *Risultati ottenuti mediante Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM):*

Di seguito sono riportati I risultati ottenuti mediante il FESEM, importanti per valutare le proprietà strutturali derivate dalle diverse sintesi:

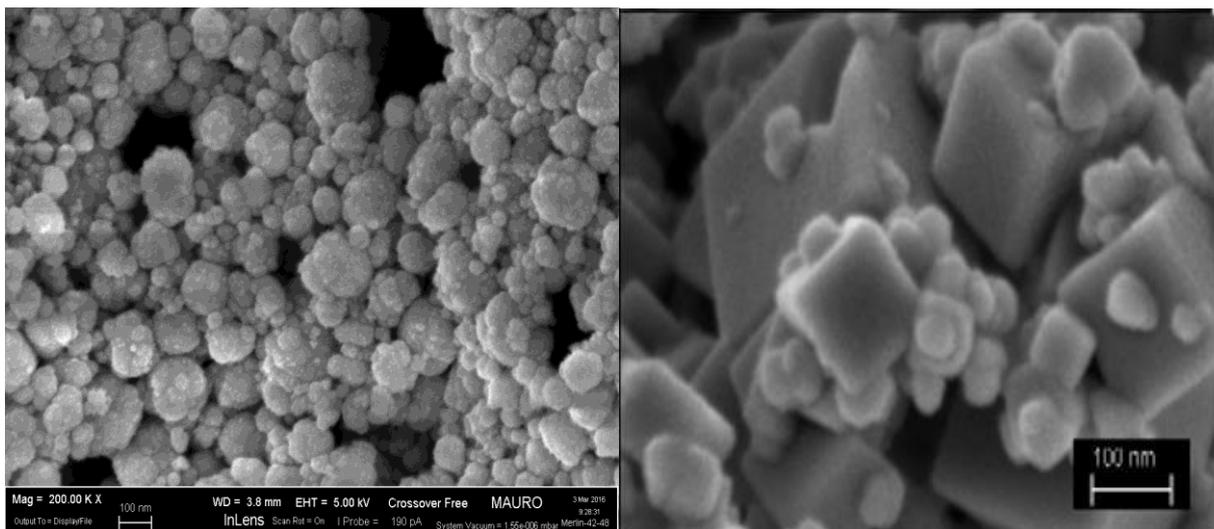


Figura 4.3: confronto struttura Ceria realizzata con SCS (a destra) e sintesi idrotermale (a sinistra) mediante FESEM

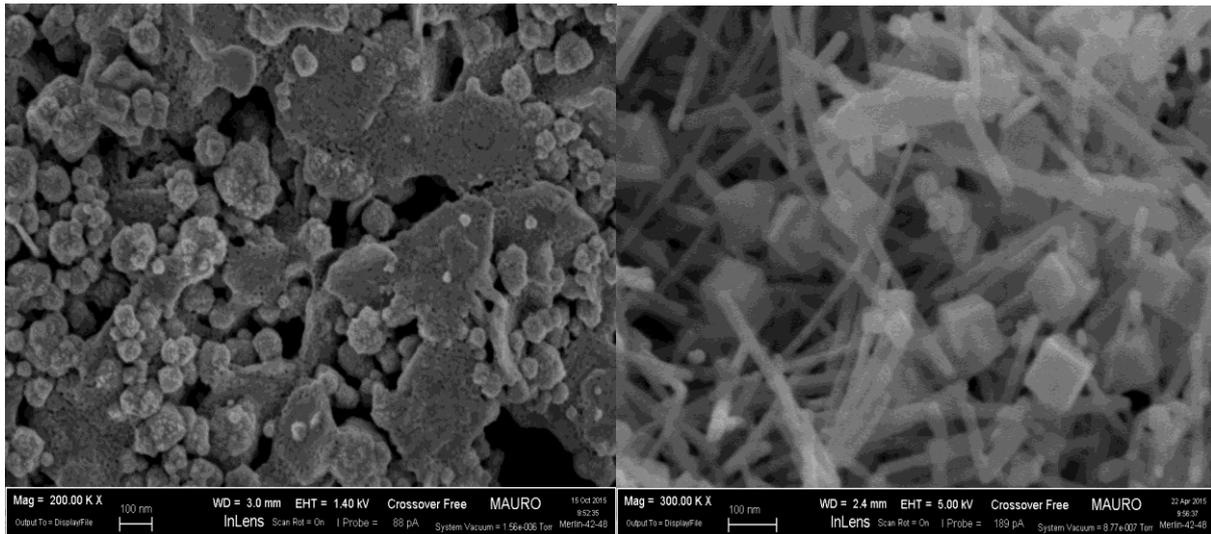


Figura 4.4: Confronto struttura Ceria-Praseodimia realizzata con SCS (a destra) e sintesi idrotermale (a sinistra) mediante FESEM

Da queste si evince la diversità dei campioni preparati mediante SCS e sintesi idrotermale: nei primi è evidente la natura spugnosa della struttura, che li rende catalizzatori ad elevata area superficiale. Per i secondi, caratterizzati da una struttura nanocubica, si nota che questi nanocubi si posizionano anche all'interno della porosità del catalizzatore, il che è importante per poter correlare la loro presenza all'attività catalitica di questa morfologia

Nel caso di inserimento del Praseodimio, le particelle nanocubiche sono di dimensioni minori.

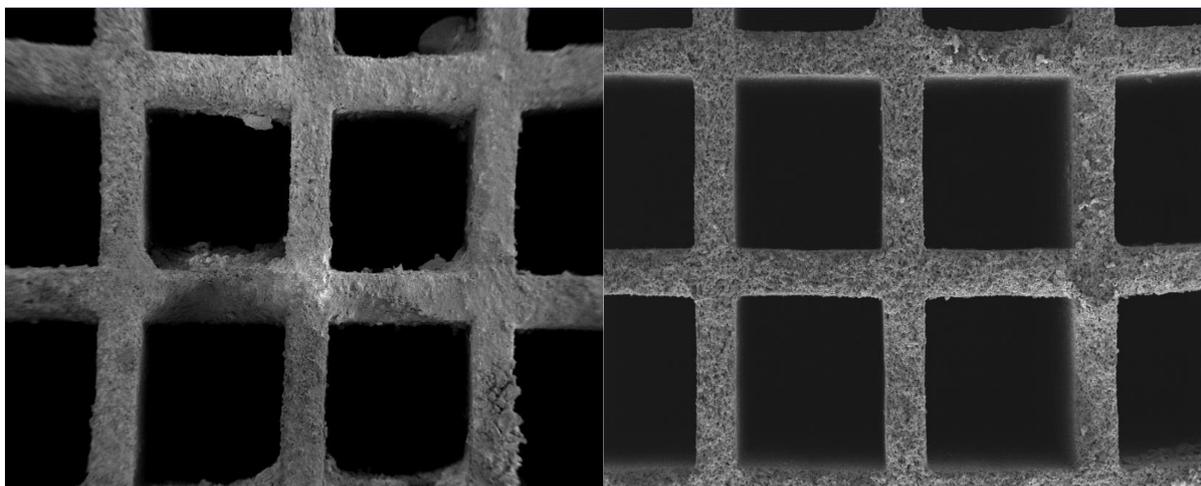


Figura 4.5: Confronto deposizione monoliti con ceria nanocubica e ceria SCS rispettivamente

Le immagini sovrastanti invece, mostrano la deposizione della ceria sia Nanocubica (a destra) che SCS (a sinistra) sul supporto monolitico.

- Risultati ottenuti mediante X-Ray Diffraction (XRD)

Questa tecnica è stata realizzata con l'uso di un diffrattometro X'Pert Philips PW3040 usando una radiazione di Cu-K α . I picchi ottenuti sono stati identificati usando i files forniti dall'International Centre of Diffraction Data (ICDD).

I risultati ottenuti mostrano dei picchi che variano in base alla sostanza analizzata. Ad ogni picco corrisponde una terna di indice di Miller caratteristica per quel determinato piano appartenente a quella determinata struttura cristallina.

Mediante questa tecnica è stato quindi possibile investigare sulla struttura cristallina dei materiali sintetizzati e fare un confronto fra le sostanze pure e quelle contenenti più elementi.

Si è investigato solo sulle strutture cristalline relative ai campioni realizzati con sintesi idrotermale, in quanto questi manifestano una struttura di maggiore interesse per il presente lavoro.

Gli spettri ottenuti sono mostrati nella seguente figura:

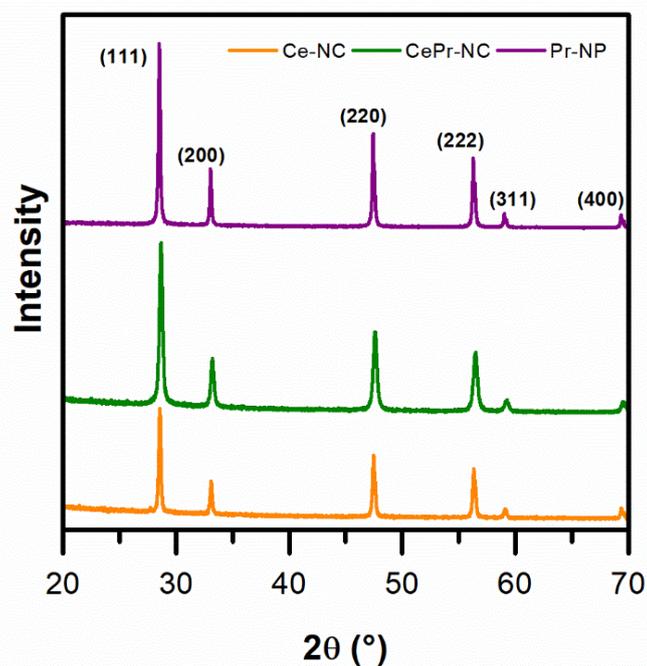


Figura 4.6: Confronto picchi ottenuti per Ceria, Ceria-Praseodimia e Praseodimia

Con questa si vuole mettere in evidenza la presenza di una certa similarità fra lo spettro ottenuto con la sola ceria nanocubica e quello riscontrato nella ceria-praseodimia nanocubica. Per evidenziare il fatto che l'aggiunta del praseodimio al sistema non alteri la struttura di tipo fluoritico della ceria, è stato introdotto anche lo spettro relativo alla sola praseodimia. Come ci si aspettava anche da letteratura, il praseodimio non altera tale struttura, ecco perché i picchi sono grossomodo rispondenti a quelli ottenuti per la ceria nanocubica se non per un lieve shift che verrà spiegato nel seguito. Il praseodimio è infatti presente sotto forma di due cationi (Pr^{3+} e Pr^{4+}) che analogamente a quelli della ceria, fungono da promotori nei confronti della mobilità dell'ossigeno, necessario come detto nelle sezioni precedenti, per le reazioni di ossidazione del particolato.

Per quanto concerne lo shift che si manifesta fra i picchi presenti nello spettro della ceria-praseodimia e quelli presenti nello spettro della sola ceria, esso è spiegabile nel seguente modo: l'introduzione nel reticolo della ceria di atomi diversi ne altera la struttura producendo

una deformazione della stessa, dovuta alla differenza nel raggio atomico. Tale alterazione si manifesta nello spettro con una traslazione del picco, detta appunto shift.

Con tale tecnica è stato inoltre possibile calcolare la dimensione media dei cristalliti, basata sull'uso dell'equazione di Scherrer (rif scapitolo 2), in cui è stato utilizzato come fattore di forma 0,9:

Tabella 4.3: Dimensione media dei cristalliti valutata mediante l'equazione di Scherrer

Campione	Dimensione cristallita (nm)
CeO ₂	67
CePrO ₂	34

- Risultati ottenuti con X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

La proprietà riducenti dei campioni nanocubici sono state investigate mediante l'XPS. Le misurazioni sono state fatte mediante XPS PHI 5000 Versa e usando una Binding energy di 187,85 eV a 45°.

Questa tecnica risulta essere di fondamentale importanza al fine di andare ad investigare lo stato di ossidazione dei componenti. Si è visto infatti che la ceria promuove l'ossidazione del soot e degli NO_x mediante un meccanismo in cui subisce continuamente cicli di riduzione e ossidazione, fornendo e inglobando ossigeno. È importante quindi capire come si trova quest'ossigeno rispetto alla superficie.

Per quanto riguarda l'ossigeno 1s, i picchi sono i seguenti:

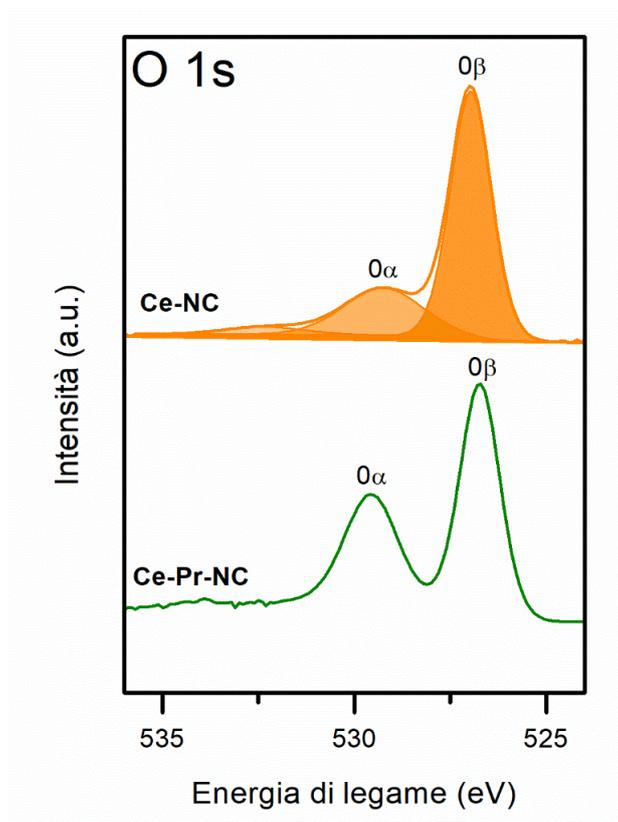


Figura 4.7: Picchi deconvoluti per l'ossigeno nella ceria e nella ceria-praseodimia nanocubiche

I due picchi corrispondono a due differenti tipi di ossigeno:

- “O_α” (picco basso): detto anche di *capping*, generalmente corrispondente ad ossigeni presenti in forma idrossile (OH⁻) e carbonati (CO₃²⁻), sono rappresentativi quindi di specie che si trovano adsorbite sulla superficie.
- “O_β” (picco alto): spesso definiti di *bulk*, in quanto il loro stato di ossidazione è rappresentativo dell’intera matrice solida, nonostante si trovino nei pressi della superficie.

I dati ottenuti possono essere così sintetizzati:

Tabella 4.4: valori ottenuti dall’analisi XPS per l’atomo di ossigeno

Campione	O _α		O _β	
	(% at)	BE (eV)	(% at)	BE (eV)
Ce-NC	30,6	531,34	69,99	526,96
Ce-Pr-NC	39,37	529,55	60,63	526,73

La differenza in termini di *binding energy* fra i due picchi è dovuta al fatto che gli ossigeni di tipo α, essendo in superficie hanno interazioni meno stabili con l’ambiente circostante e quindi posseggono valori di energia più alti di quelli β, presenti invece nel bulk della struttura e che sono quindi maggiormente legati a questa. Per cui, gli ossigeni di tipo α, risultano essere maggiormente reattivi e sono responsabili delle reazioni che il catalizzatore ha nei confronti dell’ossidazione degli inquinanti. Come si evince dalla tabella sovrastante, l’introduzione del Praseodimio all’interno della struttura della ceria aumenta l’abbondanza dell’ossigeno di tipo α, molto importante nell’ossidazione del particolato.

Analizzando i dati relativi al Cerio Ce 3d:

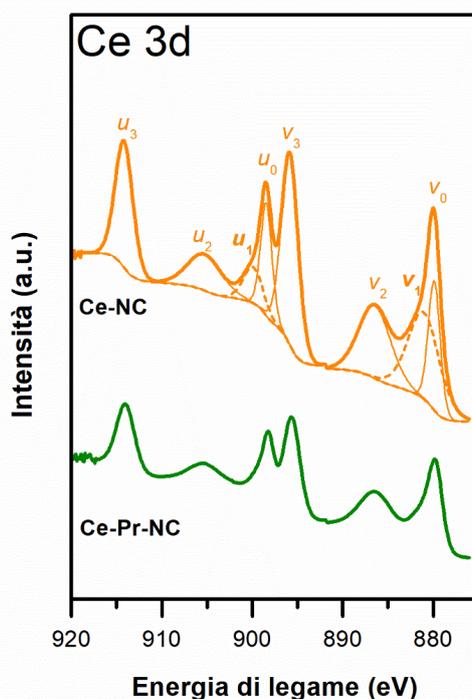


Figura 4.8: Picchi deconvolti per il cerio nella ceria e nella ceria-praseodimia nanocubiche

I picchi sono molti di più e sono assimilabili in parte allo stato di ossidazione Ce^{3+} e in parte al Ce^{4+} . Le tabelle seguenti mostrano l'appartenenza dei picchi ai diversi stati di ossidazione:

Tabella 4.5: dati ottenuti mediante analisi XPS relativi al Cerio per i primi 4 picchi

Campione	$v_0 (Ce^{4+})$		$v_1 (Ce^{3+})$		$v_2 (Ce^{4+})$		$v_3 (Ce^{4+})$	
	(% at)	BE (eV)						
Ce-NC	10,03	879,88	18,15	881	15,12	886,45	20,9	895,83
Ce-Pr-NC	11,91	879,67	13,06	880,83	17,74	886,29	21,37	895,58

Tabella 4.6: dati ottenuti mediante analisi XPS relativi al Cerio per gli ultimi 4 picchi

Campione	$u_0 (Ce^{4+})$		$u_1 (Ce^{3+})$		$u_2 (Ce^{4+})$		$u_3 (Ce^{4+})$	
	(% at)	BE (eV)						
Ce-NC	8,46	898,44	4,66	899,91	8,1	905,24	14,57	914,18
Ce-Pr-NC	7,55	898,15	4,17	899,18	7,82	905,25	16,37	913,99

Lo spettro ottenuto presenta 8 picchi, ciascuno dei quali è stato approssimato ad una gaussiana. Parte di questi picchi sono assimilabili al cerio avente numero di ossidazione pari a +4 ($u_0, u_2, u_3, v_0, v_2, v_3$), la restante parte al cerio avente numero di ossidazione 3+ (u_1, v_1).

I dati relativi a tali picchi al contributo del solo Ce^{3+} sono riportati nella tabella sottostante:

Tabella 4.7: Percentuale di Cerio 3+ nei due campioni

Campione	Ce^{3+} (v_1+u_1) (%at)
Ce-NC	22,81
Ce-Pr-NC	17,23

Per quanto riguarda il Praseodimio, i picchi sono mostrati qui di seguito, ma per questa sostanza risulta molto difficile distinguere se il picco appartiene allo stato di ossidazione Pr^{3+} o Pr^{4+} ; l'unico che può essere attribuito ad uno stato di ossidazione preciso è il picco denominato con f', attribuibile al Pr^{4+} .

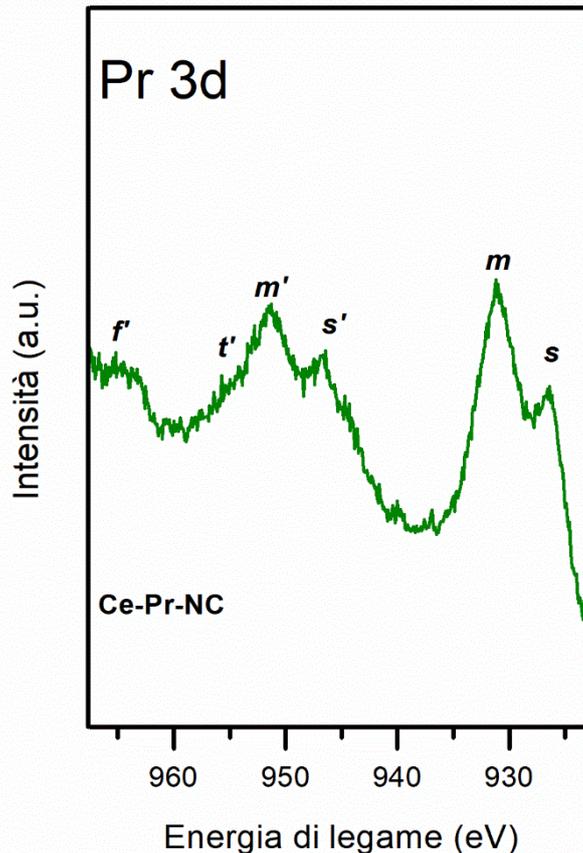


Figura 4.9: Picchi deconvoluti per il Praseodimio

4.2. Descrizione e risultati test catalitici:

Sono state effettuate due diverse tipologie di test catalitici al fine di andare a d investigare il diverso comportamento dei monoliti testati nei confronti dell'abbattimento degli inquinanti:

- 1° test catalitico:

Esso consiste nell'effettuare una prova di ossidazione del soot in presenza di NO_x . Come riportato in letteratura, esistono due diversi meccanismi di ossidazione del soot a seconda dell'atmosfera in cui viene eseguita la prova (per informazioni aggiuntive si rimanda al capitolo 2). La presenza degli NO_x interviene positivamente nell'ossidazione del soot, in quanto l'NO presente nella corrente gassosa, rappresentativa dei gas di scarico uscenti dal motore diesel, viene ossidato dal sistema catalitico ad NO_2 , il quale agisce come agente ossidante in tale reazione. Si ottiene così un effetto combinato di rimozione degli inquinanti: si rimuovono contemporaneamente sia gli NO_x che il soot.

La prova può essere suddivisa per comodità in tre fasi:

- 1) Riscaldamento con solo azoto: questa fase è necessaria per portare il sistema alla temperatura in cui le frazioni organiche presenti nel soot possano essere ossidate. La temperatura scelta è di 400°C , in quanto essa è confrontabile con quella attualmente usata nei sistemi commerciali. Essa viene raggiunta partendo dalla temperatura ambiente e settando una rampa di $10^\circ\text{C}/\text{min}$. il tempo impiegato per il raggiungimento della temperatura e la sua stabilizzazione è di circa 1,5 ore.

2) Prima ossidazione del soot in isoterma a 400°C: in questa fase si crea dapprima la miscela nel by-pass del reattore, e una volta ottenuta la stabilizzazione delle concentrazioni, settata ad un contenuto di O₂ pari al 10% e ad un contenuto di NO_x pari a 1000 ppm, si gira la valvola nel reattore e ha inizio la vera e propria prova.

Questa ha una durata di 4 ore, in modo da garantire l'ossidazione di tutta la frazione di particolato che non è costituita da ceneri. Al contempo si registra l'ossidazione di NO a NO₂.

3) Seconda ossidazione fino a 650°C: quest'ultima è necessaria per bruciare tutto il particolato presente. Viene chiusa l'alimentazione degli NO_x e mantenendo gli altri flussi invariati, si procede fino al raggiungimento dei 650°C con una rampa di 10 °C/min; anche in questo caso si aspetta il tempo necessario affinché la temperatura sia stabile e si attende finché la concentrazione di CO₂ diventa irrisoria, indice del fatto che la reazione di ossidazione del soot è terminata.

Questa fase si conclude con un raffreddamento del sistema catalitico, sempre in presenza di ossigeno, necessario alla rigenerazione del catalizzatore.

Lo schema rappresentativo di questi primi test è riportato nelle seguenti figure, in cui sono evidenziate le varie fasi suddivise da delle linee verticali tratteggiate. In esse sono riportate le Temperature monitorate, che si riferiscono alla temperatura in ingresso e in uscita al reattore e alla temperatura della resistenza elettrica presente nel forno:

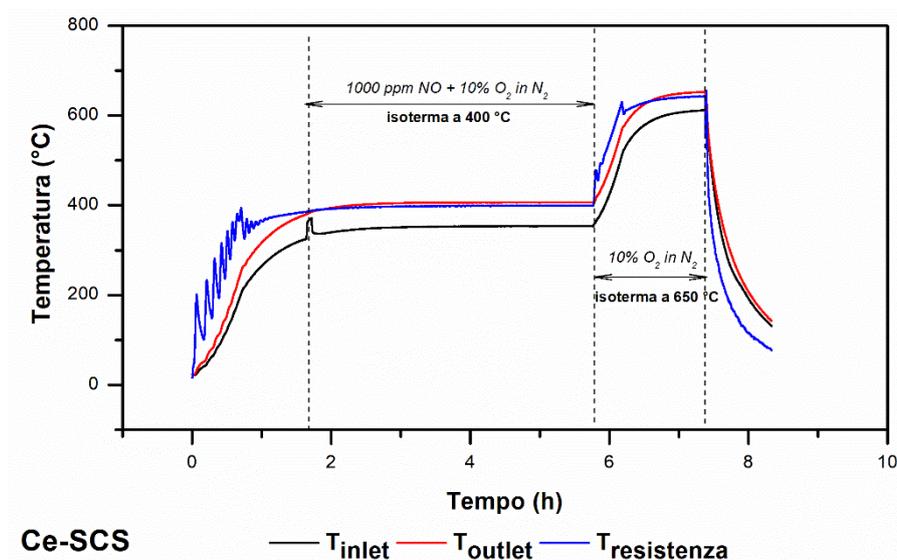


Figura 4.10: Variazione Temperatura durante il primo test catalitico per il campione Ceria-SCS

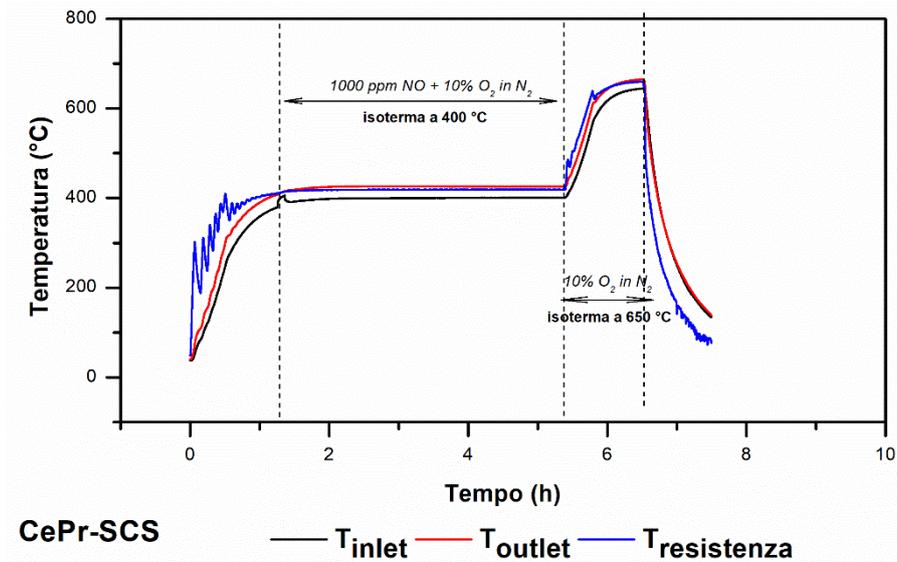


Figura 4.11: Variazione Temperatura durante il primo test catalitico per il campione Ceria-Praseodimia SCS

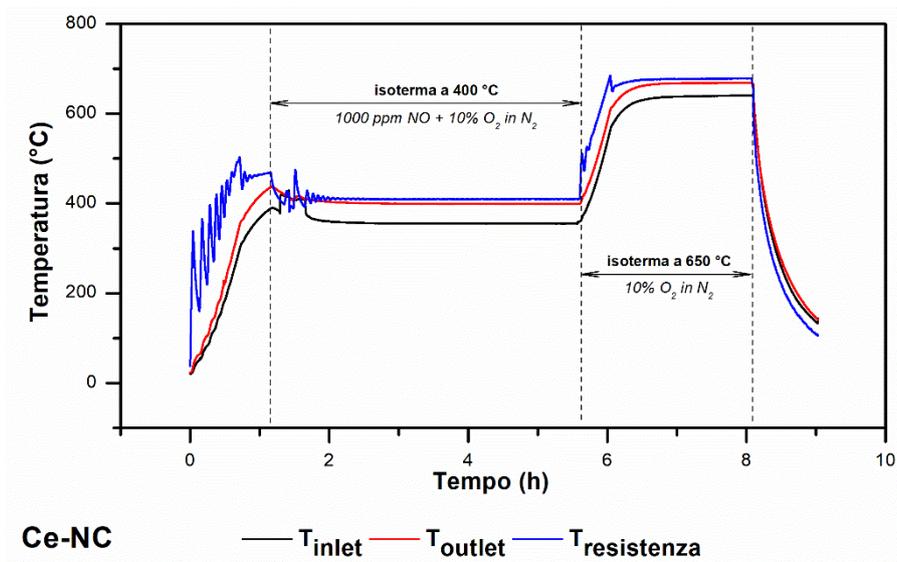


Figura 4.12: Variazione Temperatura durante il primo test catalitico per il campione Ceria-Nanocubica

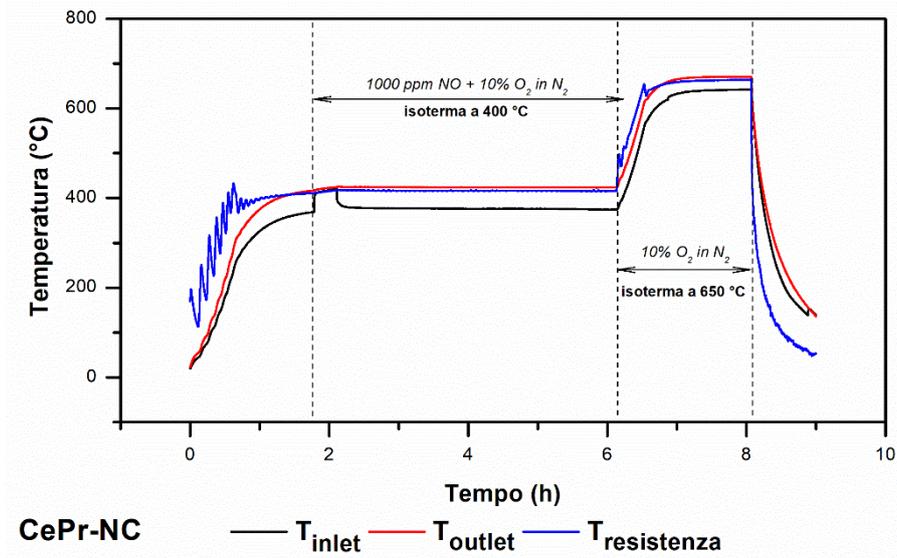


Figura 4.13: Variazione Temperatura durante il primo test catalitico per il campione Ceria-Praseodimia-Nanocubica

In questo primo test si è voluto mettere in evidenza principalmente l'andamento delle concentrazioni di CO e CO₂, da cui è stato possibile effettuare un calcolo relativo al quantitativo di soot bruciato e al tempo in cui questo viene bruciato:

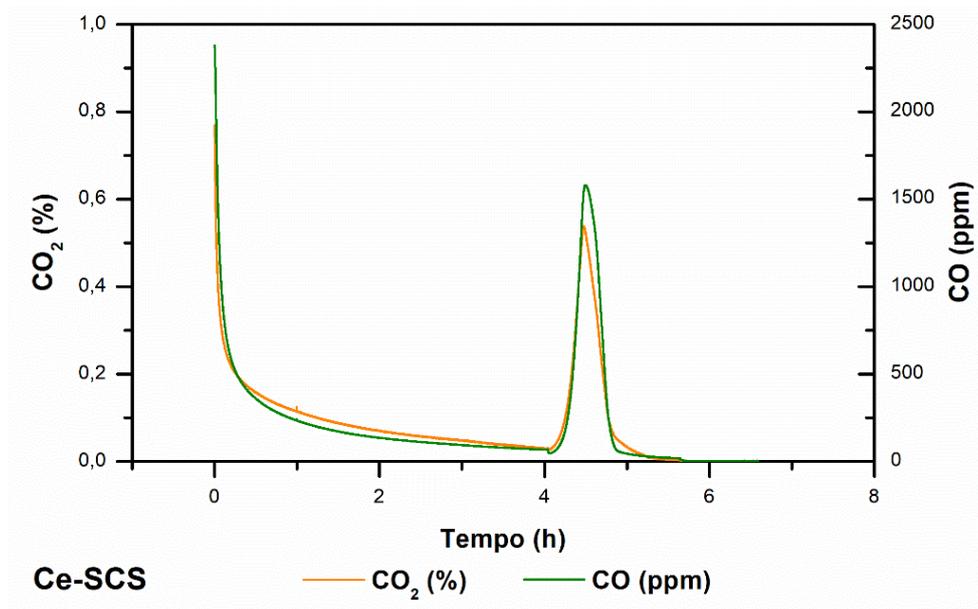


Figura 4.14: Variazione concentrazioni di CO e CO₂ durante il primo test catalitico per il campione Ceria-SCS

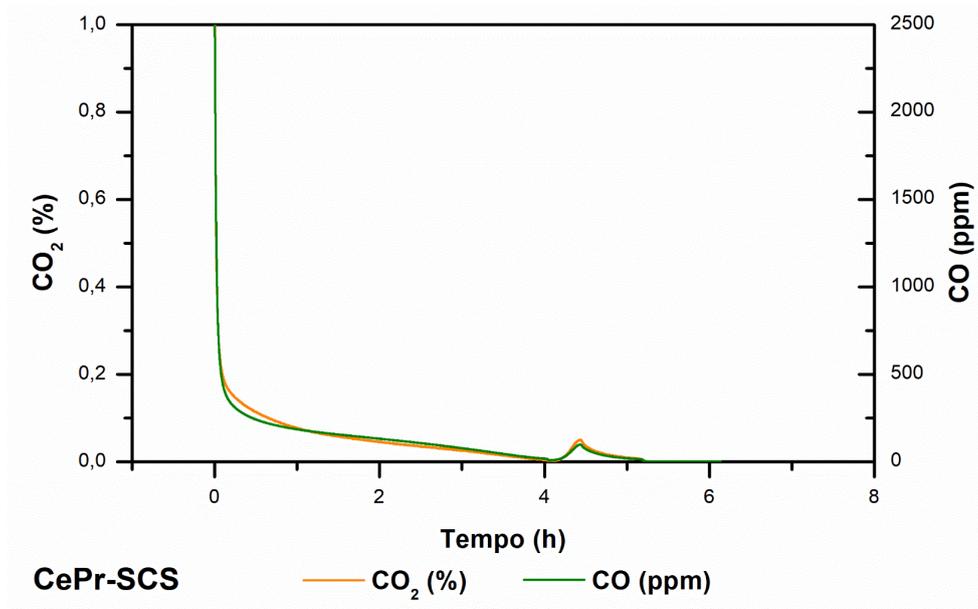


Figura 4.15: Variazione concentrazioni di CO e CO₂ durante il primo test catalitico per il campione Ceria-Praseodimia-SCS

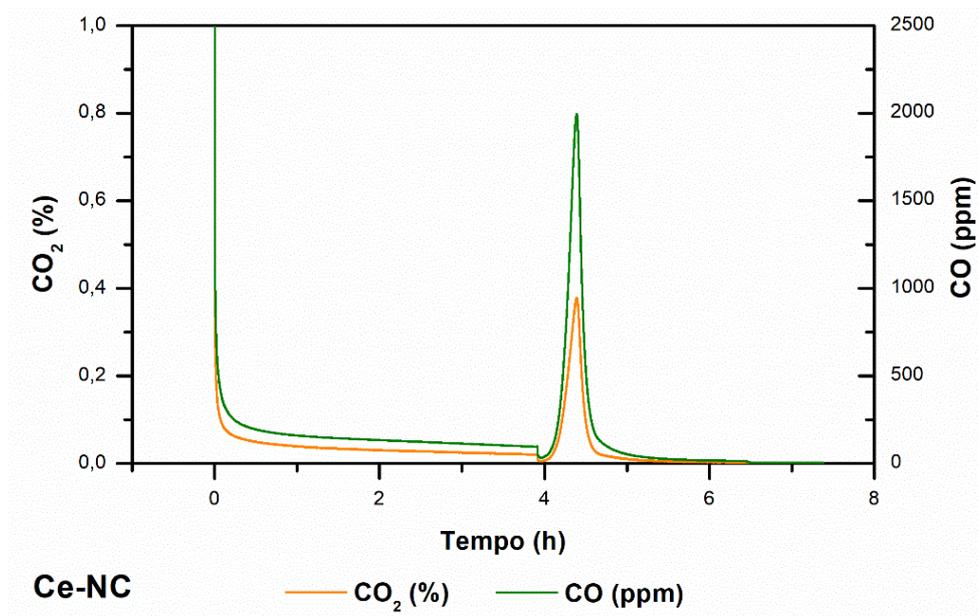


Figura 4.16: Variazione concentrazioni di CO e CO₂ durante il primo test catalitico per il campione Ceria-Nanocubica

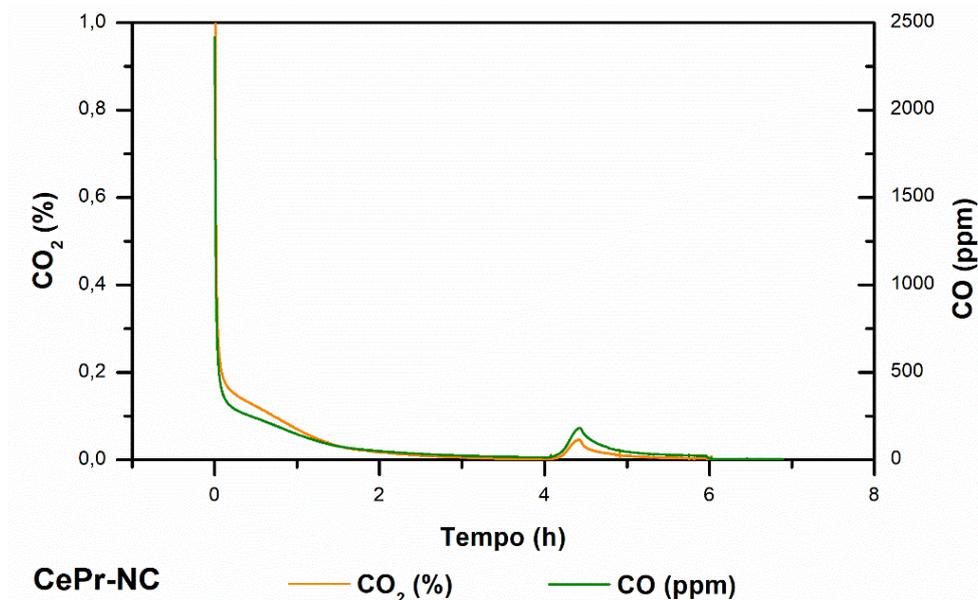


Figura 4.17: Variazione concentrazioni di CO e CO₂ durante il primo test catalitico per il campione Ceria-Praseodimia-Nanocubica

Come si evince dai seguenti grafici, l'attività catalitica mostrata dai catalizzatori preparati con sintesi idrotermale si presenta leggermente superiore a quelli realizzati tramite SCS a parità di materiale catalitico, è quindi da mettere in evidenza quanto la presenza del praseodimio, sia nel caso SCS che in quello nanocubico, abbia contribuito notevolmente a promuovere la reazione di ossidazione del soot. Basti osservare la differenza netta dei picchi presenti, indice del fatto che in tempi più brevi, i catalizzatori a base di Ceria e Praseodimia hanno ossidato le particelle di soot.

Infatti dopo le 4 ore trascorse durante la seconda fase di test, il picco di CO e CO₂ che rimane risulta molto basso nel caso dei sistemi catalitici con Praseodimio, rispetto a quelli con la sola ceria: ciò implica che la reazione di ossidazione del soot è già quasi terminata nei 400°C, e nella fase successiva di salita a 650°C ne rimane un piccolo quantitativo da ossidare. Per cui il praseodimio in aggiunta al sistema catalitico, non solo ne promuove l'ossidazione in tempi più brevi, ma rende il sistema già più attivo a più bassa temperatura.

Tale fatto può essere meglio osservato nel seguente grafico, in cui viene valutata la conversione nella seconda e nella terza fase della prova, relativa all'ossidazione del particolato condotta in isoterma a 400°C, prima della linea tratteggiata, e fino a 650°C dopo la linea tratteggiata:

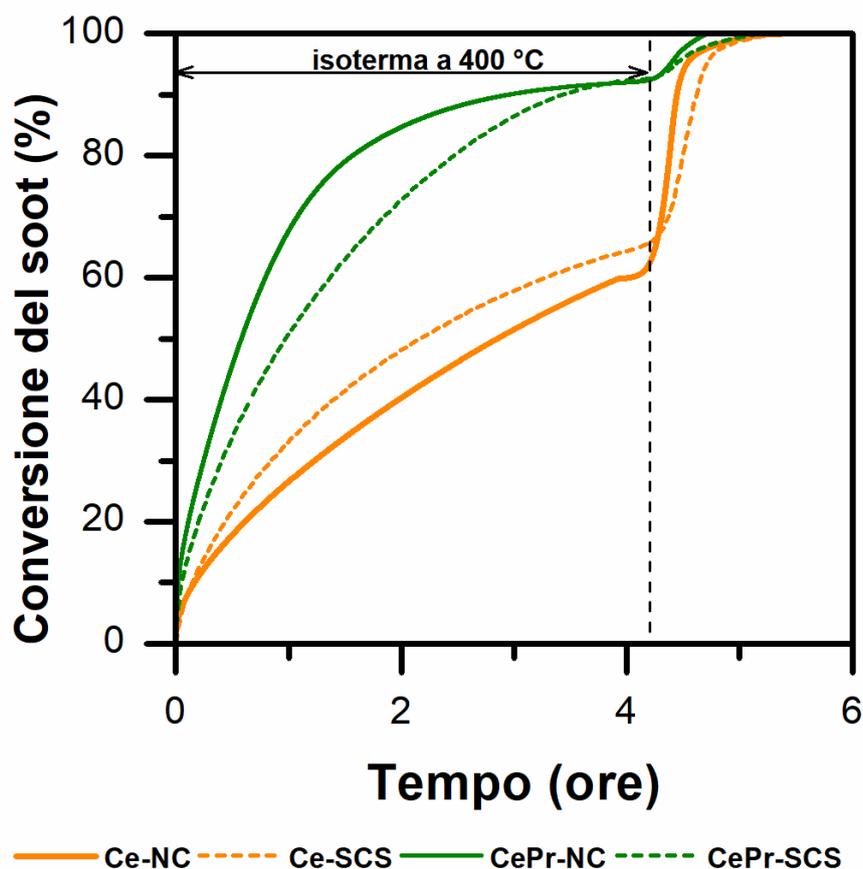


Figura 4.18: Andamento complessivo conversioni durante il primo test catalitico

I valori di conversione raggiunti dai catalizzatori a base di ceria e praseodimia (maggiore dell'80% al termine delle 4 ore) risultano notevolmente maggiori rispetto a quelli contenenti solo Ceria (valori di conversione attorno al 60%), come già anticipato nei grafici precedenti di CO e CO₂.

I sistemi con il praseodimio, sia che essi siano preparati con sintesi SCS sia con sintesi idrotermale, sono risultati molto più attivi in termini di ossidazione del soot: guardando la figura sovrastante, si nota come si sia avuto un raggiungimento del plateau per tempi ben più brevi delle 4 ore, cosa assolutamente non riscontrabile nei campioni di sola ceria. Ulteriormente, il catalizzatore ceria-praseodimia nanocubi, presenta le migliori prestazioni in assoluto in questo contesto, poiché raggiunge valori di conversione elevatissimi già dopo 2 ore, dopo le quali arriva al plateau.

Ciò è dovuto all'azione del praseodimio, che come previsto da studi precedenti, agevola l'ossidazione del soot facilitando la mobilità dell'ossigeno all'interno della struttura della ceria, rendendolo quindi più facilmente disponibile in superficie. Tale ossigeno manifesta quindi una maggiore reattività non solo nei confronti dell'ossidazione del particolato, ma anche promuovendo la conversione di NO a NO₂, che può essere a sua volta sfruttato nell'ossidazione del particolato.

Nella terza parte della prova, viene bruciato il soot rimasto salendo fino a 650°C, e ovviamente essendo che la ceria ne ha bruciato di meno nella fase precedente, dal grafico risulta che questa abbia un andamento più spiccato, in realtà non è così: questo andamento è semplicemente dovuto al fatto che vi è un quantitativo molto maggiore di soot ancora da

bruciare rispetto ai campioni con praseodimio, che hanno lavorato meglio nella fase precedente.

Molto interessante risulta a questo punto andare a valutare l'andamento degli NO_x durante questo primo test catalitico.

L'andamento della concentrazione degli NO_x è mostrato nei seguenti grafici, in cui, per motivi di chiarezza, si è lasciata la variazione della temperatura della prova, in modo da potersi riferire a questa per spiegare le variazioni riportate dalle concentrazioni degli ossidi di azoto.

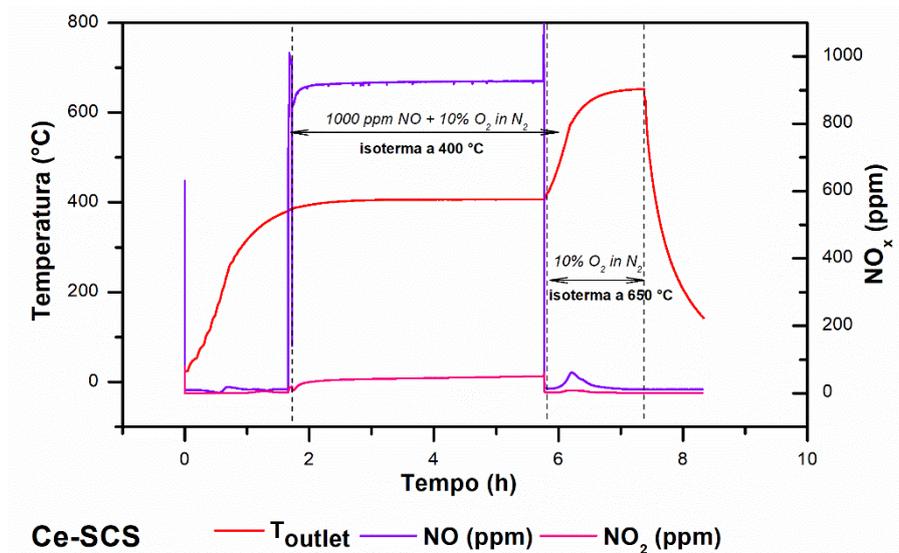


Figura 4.19: Andamento concentrazioni NO_x durante il primo test catalitico per il campione Ceria-SCS

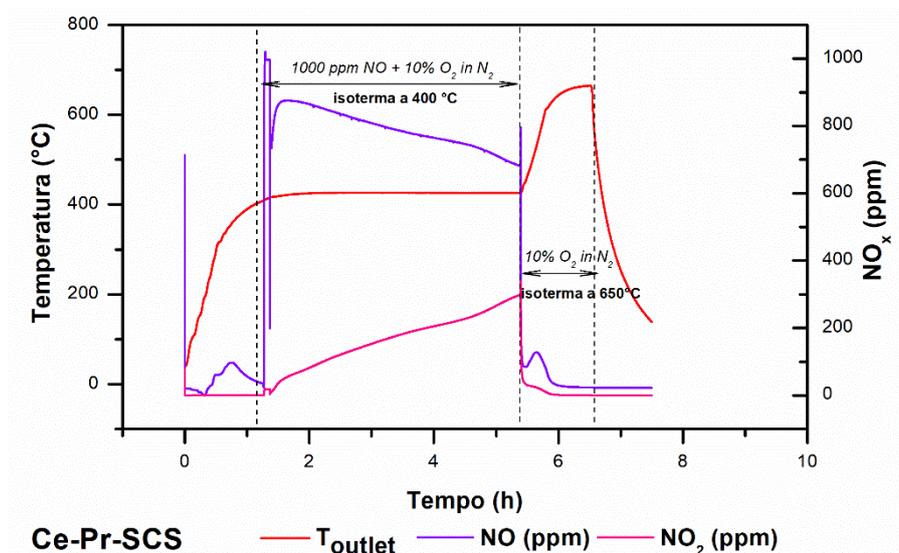


Figura 4.20: Andamento concentrazioni NO_x durante il primo test catalitico per il campione Ceria-Praseodimia-SCS

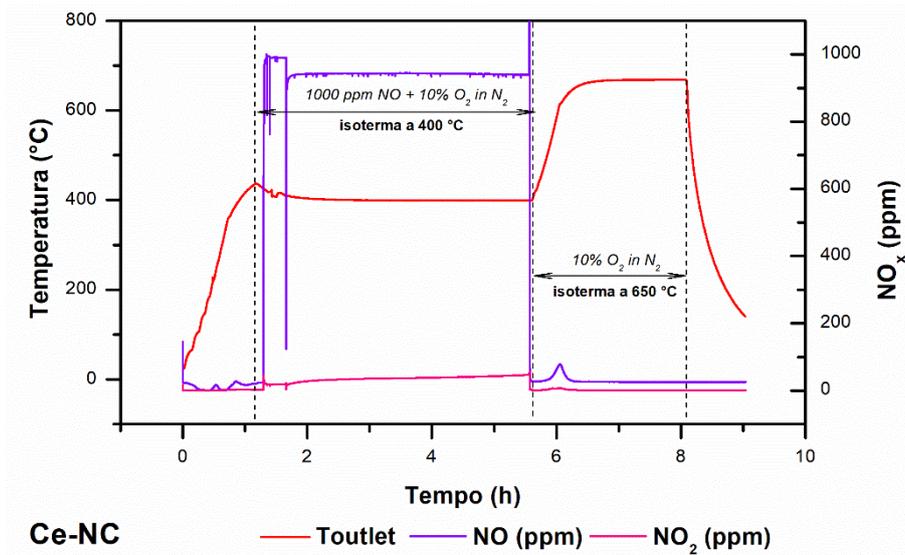


Figura 4.21: Andamento concentrazioni NO_x durante il primo test catalitico per il campione Ceria-Nanocubica

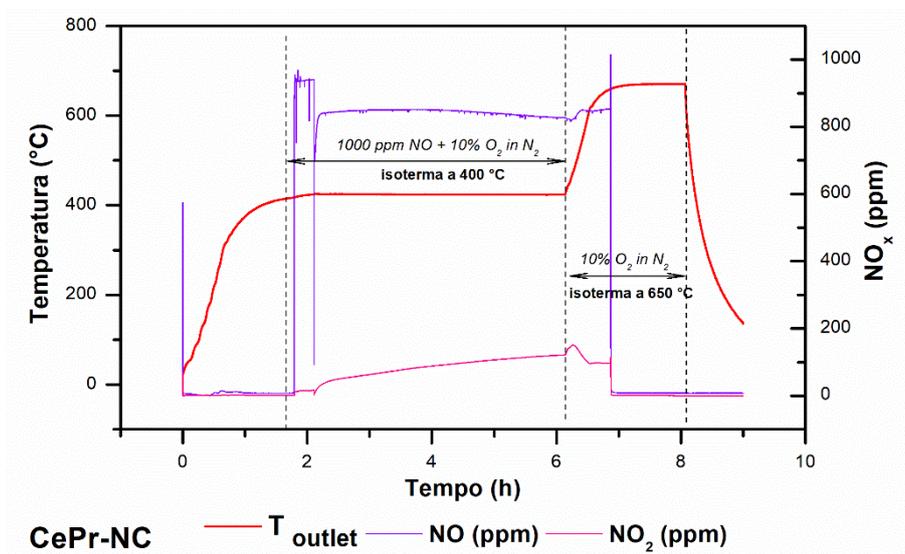


Figura 4.22: Andamento concentrazioni NO_x durante il primo test catalitico per il campione Ceria-Praseodimia-Nanocubica

Monitorando tali concentrazioni si nota che, nel caso di utilizzo della sola ceria come catalizzatore, la conversione dell'NO a NO_2 è irrilevante; per cui si può pensare che il meccanismo di conversione del particolato sia attribuibile essenzialmente alla ceria, la quale esplica la sua funzione di pompa di ossigeno, fornendolo laddove esso sia in difetto e inglobandolo quando è in eccesso. L'ossigeno fornito dalla ceria ridotta, viene quindi utilizzato nell'ossidazione del particolato, secondo il meccanismo noto a livello teorico. Nel caso dei catalizzatori a base di Ceria e Praseodimia invece si nota come la conversione di NO a NO_2 sia tutto meno che trascurabile. Ciò lascia intendere che il praseodimio manifesta una buona attività nei confronti dell'ossidazione del monossido di azoto, il quale viene sfruttato nella reazione di conversione del soot, consentendo l'ottenimento di conversioni maggiori e in tempi minori, come già dimostrato nella figura precedente relativa alla conversione.

In particolare, l'attività manifestata nei confronti della conversione di NO a NO_2 dalla Ceria-praseodimia SCS risulta davvero notevole anche rispetto al campione con i nanocubi. Si può

notare come, anche dopo le 4 ore a 400°C, questo catalizzatore sia ancora molto attivo nei confronti di questa reazione: la curva infatti non raggiunge un plateau ma sembra continuare ancora con una buona pendenza.

Tale risultato è un buon punto di partenza per i successivi sviluppi, in quanto non solo l'aggiunta di praseodimio facilita l'abbattimento degli inquinanti, quanto si è visto da studi presenti in letteratura, che è in grado di abbassare la temperatura necessaria all'abbattimento del soot. Ciò è confermato dalla presenza di picchi significativamente più piccoli nel grafico che monitora le concentrazioni di CO e CO₂ nel tempo, e dal raggiungimento di livelli di conversione molto maggiori.

Si è reso a questo punto necessario proseguire con delle prove catalitiche che andassero ad investigare quanto effettivamente la formazione di NO₂ incidesse nell'ossidazione del particolato; in quanto, dai risultati di questo primo test, è emerso che sicuramente i campioni con praseodimio danno risultati estremamente migliori sia sul fronte di conversione, sia in termini di tempo per la conversione del soot ma risultano anche più attivi nella conversione dell'NO a NO₂.

- *Secondo test catalitico:*

In questo secondo test si è andati ad analizzare l'ossidazione dei soli NO_x. Questa prova è stata eseguita in serie al primo test catalitico, per i motivi suddetti.

La prova consiste nel variare la Temperatura a cui si trova la miscela contenente sempre il 10% di O₂ e 1000 ppm di NO_x in N₂, partendo dalla temperatura ambiente e proseguendo con una variazione a gradino ogni 50°C. Ogni gradino è stato monitorato per circa 20 minuti dopo il raggiungimento dello stazionario della temperatura, al fine di ricavare valori realistici e dare al sistema il tempo di reagire ed eliminare eventuali inerzie.

A titolo di esempio sono riportati i grafici relativi alle variazioni di Temperatura, in questi le variazioni nei tempi di durata di ciascuna isoterma, ovvero di ciascun gradino, sono dipesi dal monitoraggio della conversione degli NO_x a quella temperatura, per cui in alcuni casi è stato necessario soffermarsi più tempo in modo da dare al sistema il tempo di convertire quanto più possibile e arrivare allo stazionario delle concentrazioni.

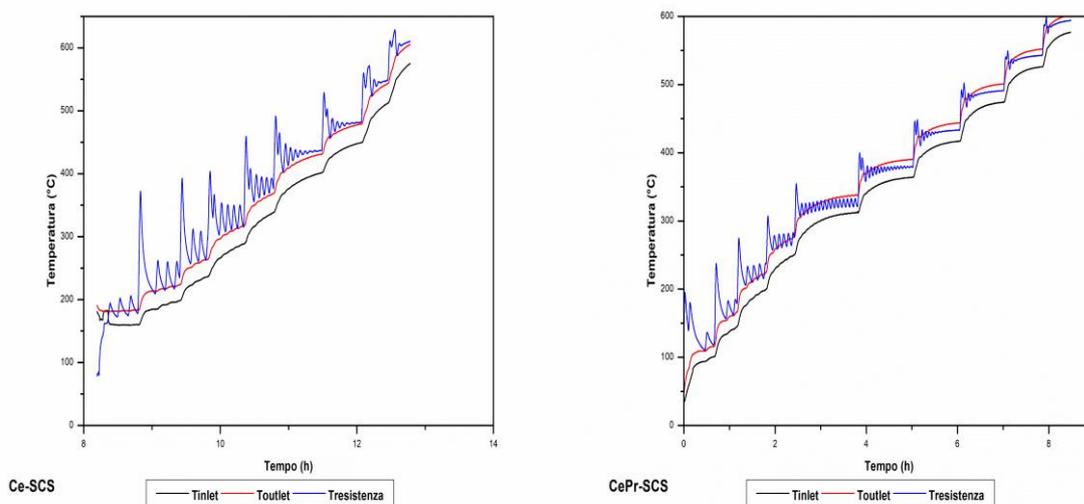


Figura 4.23:andamento Temperatura durante il secondo test catalitico per i campioni Ceria-SCS e Ceria-Praseodimia-SCS rispettivamente

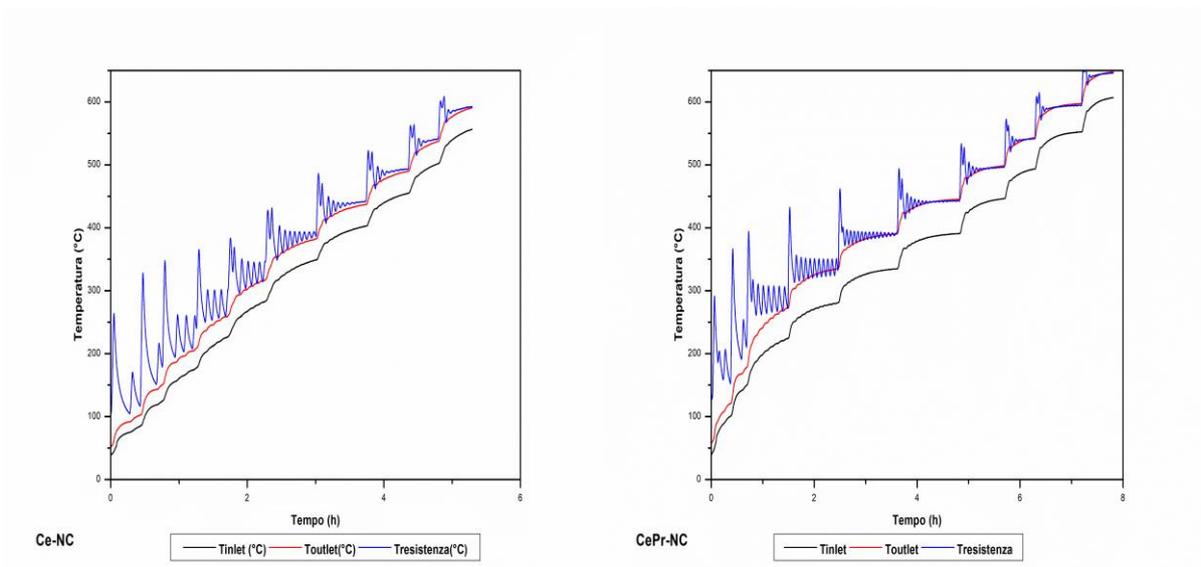


Figura 4.24:andamento Temperatura durante il secondo test catalitico per i campioni Ceria-nanocubica e Ceria-Praseodimia-nanocubica rispettivamente

Ciò che è stato interessante monitorare in questa prova è stata la conversione degli NO_x , che viene riportata in modo dettagliato nelle figure successive, ottenute prendendo dei valori discreti, corrispondenti alla temperatura finale del gradino e alle relative concentrazioni di NO e NO_2 .

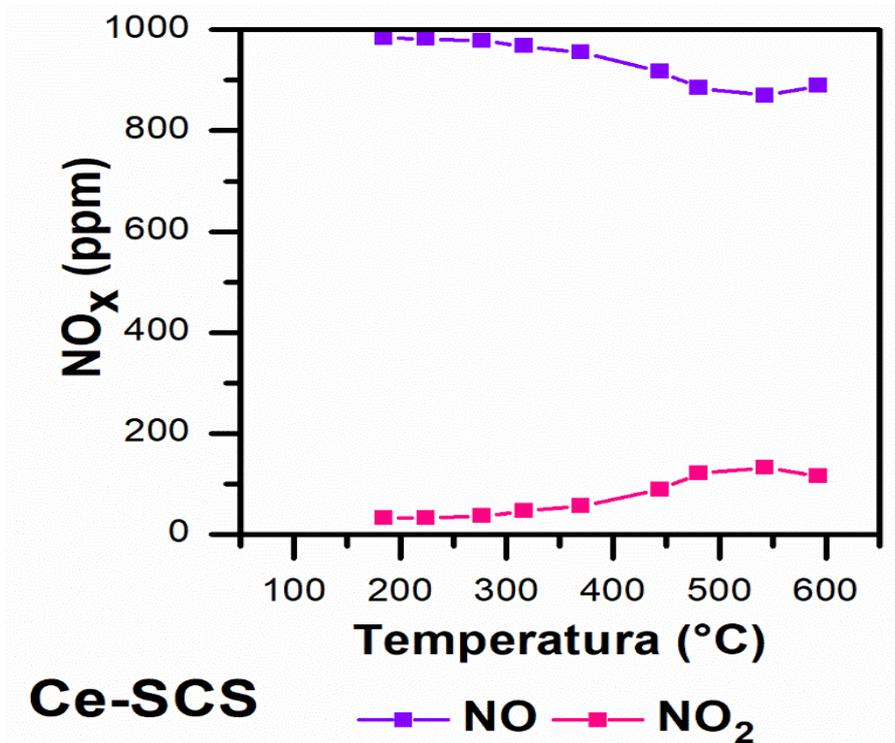


Figura 4.25: andamento concentrazione NO_x durante il secondo test catalitico per il campione Ceria-SCS

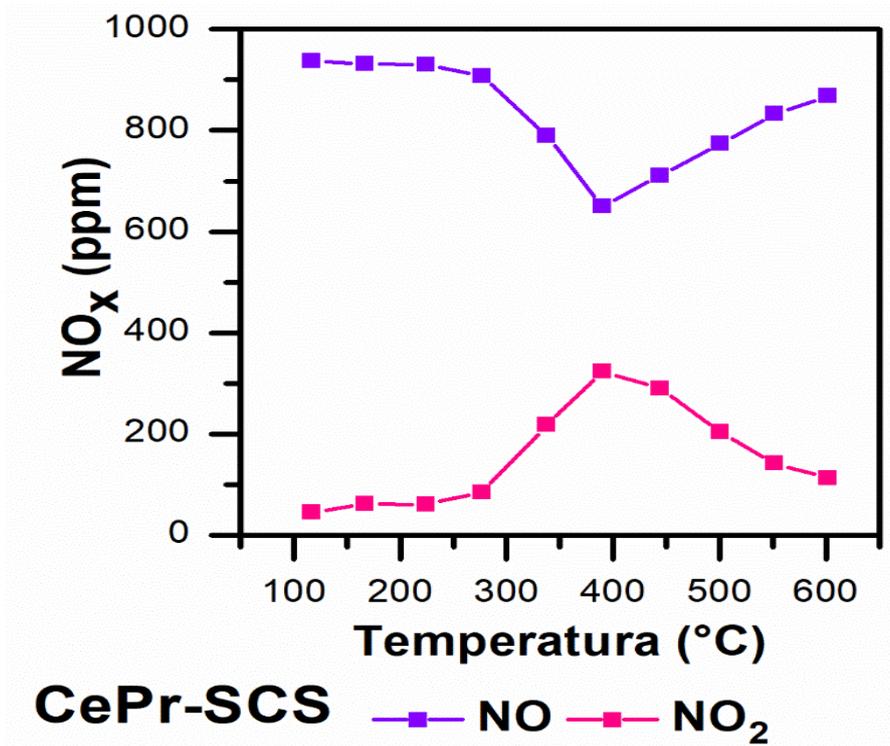


Figura 4.26: andamento concentrazione NO_x durante il secondo test catalitico per il campione Ceria-Praseodimia-SCS

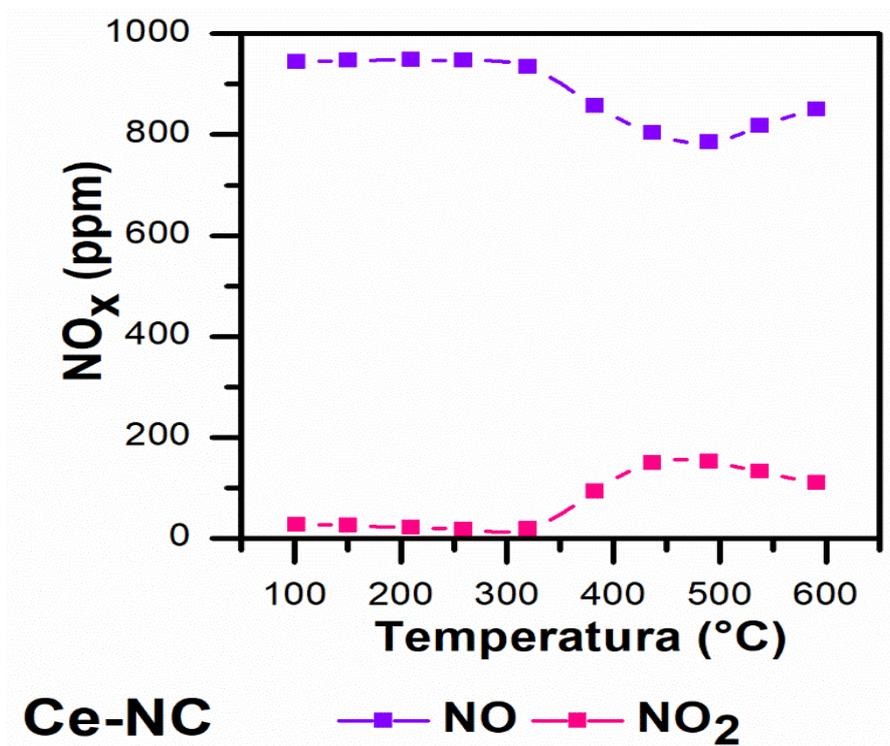


Figura 4.27: andamento concentrazione NO_x durante il secondo test catalitico per il campione Ceria-nanocubica

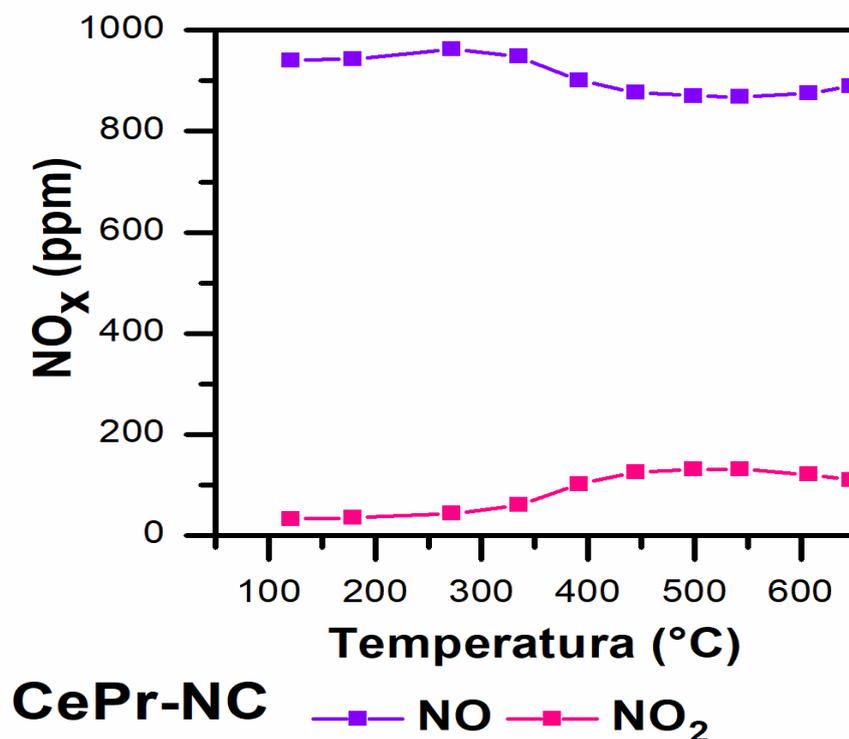


Figura 4.28: andamento concentrazione NO_x durante il secondo test catalitico per il campione Ceria-Praseodimia-Nanocubica

Da questi andamenti è risultato che i catalizzatori preparati con il metodo SCS risultano avere prestazioni migliori rispetto a quelli realizzati con una struttura nanocubica.

Ciò è spiegato dal fatto che questi presentano aree superficiali molto maggiori ai corrispettivi nanocubi, e di conseguenza manifestano un'attività molto più elevata nei confronti dell'ossidazione del monossido di azoto.

Anche in questo caso, confrontando i due campioni preparati con SCS, è confermata una maggiore attività del sistema realizzato con il praseodimio rispetto alla sola ceria. Tale andamento, ritornando alle prove precedenti, era già stato riscontrato nel corso della prima prova, in cui era stata registrata una conversione di NO a NO₂ elevatissima per i campioni SCS ceria e praseodimia equimolari. Di seguito viene riportato un grafico riepilogativo dell'andamento delle conversioni degli NO_x:

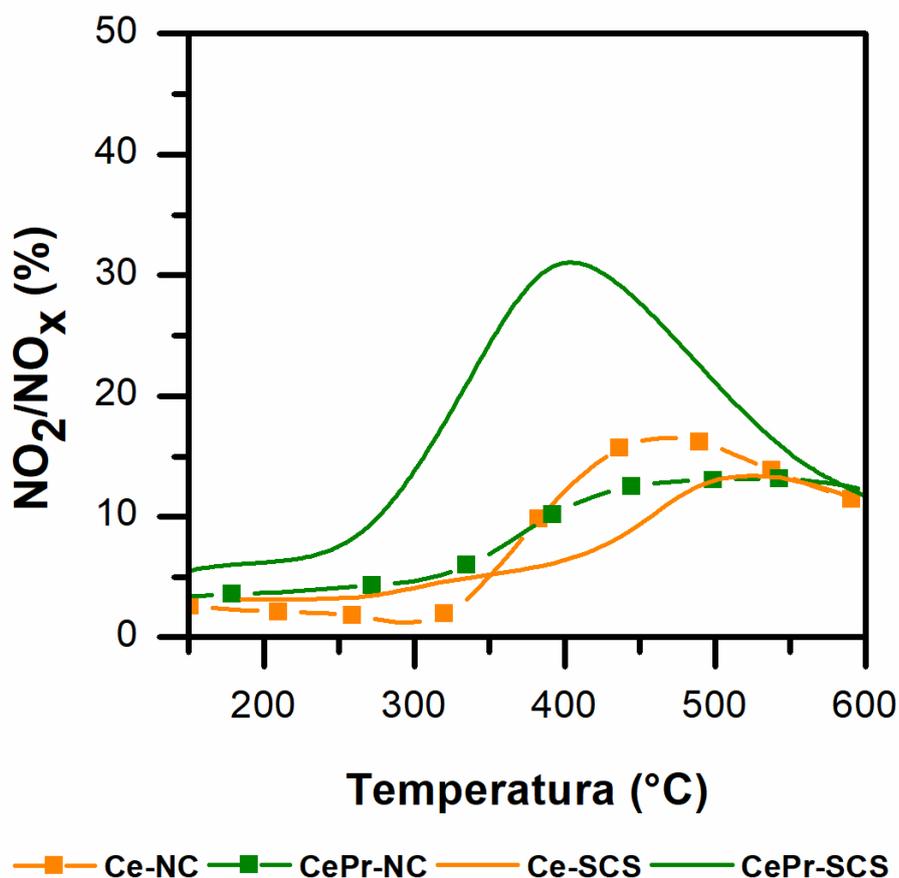


Figura 4.29: Andamento globale conversioni degli NO_x per ogni campione

I campioni con solo ceria, manifestano scarsa attività catalitica nei confronti dell'ossidazione degli NO_x, raggiungendo dei picchi di massima conversione a 550°C e 450°C per ceria-SCS e ceria Nanocubica rispettivamente. I valori ottenuti con la ceria-praseodimia risultano essere confrontabili con quelli ottenuti dalla sola ceria nanocubica. Ciò implica che i buoni risultati riscontrati da questo campione (ceria-praseodimia nanocubica) precedentemente nella prova di ossidazione del soot in presenza di NO_x, sono attribuibili al solo meccanismo di ossidazione del catalizzatore e non alla presenza degli NO_x, per cui è deducibile che il meccanismo di reazione proposto sia del tipo *O₂ assisted*.

Valutando invece l'andamento del campione ceria-praseodimio SCS in questa prova di ossidazione degli NO_x e confrontandolo con quello ottenuto nella prova precedente, si può affermare che senza dubbio è quello più attivo nell'ossidazione del monossido di azoto, e allo stesso tempo essendo tale conversione elevata sia in un caso che nell'altro è opportuno pensare che l'NO₂ che si forma nella prima prova, non viene in realtà usato nell'ossidazione del soot, di questo infatti se ne sfrutta solo una piccola parte, pari a circa un terzo del totale prodotto, per l'ossidazione del particolato.

Questo è un ulteriore riprova del fatto che i catalizzatori a base di praseodimio manifestano delle proprietà ottime nei confronti dell'ossidazione del soot a prescindere dal fatto che siano in presenza di NO_x. Quest'ultimo fatto trova conferma nel campione di ceria-praseodimio nanocubico, il quale presenta la migliore attività catalitica nei confronti dell'ossidazione del particolato, nonostante, durante il test per la sola ossidazione degli NO_x, non ha riportato particolari risultati. Quest'ultimo fatto può essere così schematizzato:

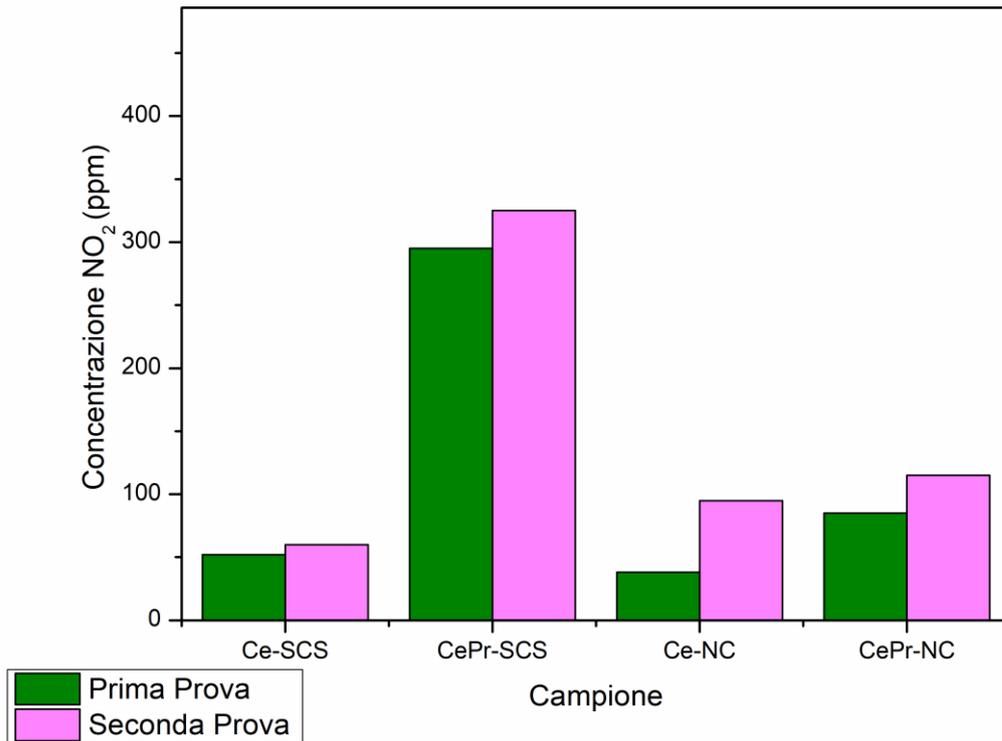


Figura 4.30: Istogramma relativo alla concentrazione di NO₂ in ciascuna prova e per ogni campione

E infine riportiamo i dati relativi quindi al consumo di NO_x, confrontando i valori di NO₂ fra la prova di sola ossidazione di NO_x e quella di ossidazione del particolato in presenza di NO_x, in modo da mettere in evidenza quanto NO₂ è stato sfruttato nell'ossidazione del soot:

Tabella 4.8: Riepilogo concentrazione di NO₂ per ogni prova e campione

Campione	1a prova	2a prova	Differenza (%)
Ce-SCS	52	60	14
CePr-SCS	295	325	9
Ce-NC	38	95	60
CePr-NC	85	115	26

Dalla lettura di tali dati, si può affermare che, confrontando i risultati dei campioni preparati con lo stesso metodo di sintesi, quelli in cui è presente il Praseodimio manifestano un consumo di NO₂ in favore dell'ossidazione del particolato minore dei corrispettivi campioni con la sola ceria. Tale differenza risulta notevole nel caso dei nanocubi, in cui notiamo che la ceria necessita di un elevato quantitativo di NO₂ per ossidare il soot.

Ulteriormente appare chiaro quanto il catalizzatore Ceria-Praseodimia SCS abbia attività catalitica elevatissima nei confronti dell'ossidazione degli NO_x a paragone degli altri campioni testati.

5. Conclusioni

Nel presente lavoro ci si è posti l'obiettivo di studiare dei sistemi catalitici e le loro performance nei confronti dell'abbattimento degli inquinanti emessi dai motori diesel. Si è fatto particolare riferimento quindi alle emissioni di particolato e degli ossidi di azoto, oggi oggetto di continue restrizioni.

Queste sostanze infatti, essendo particolarmente dannose per la salute umana e per l'ambiente devono necessariamente essere tenute sotto controllo. A tale scopo, la ricerca sta investendo molto in studi volti all'adozione di misure contenitive di tali emissioni.

Attualmente, le soluzioni commerciali trovate, in cui i metalli nobili fanno da padroni, non risultano idonee a contenere entro i futuri limiti di legge le emissioni di queste sostanze, se non introducendo dei costi notevoli che andrebbero ad impattare notevolmente sul prezzo dei veicoli stessi.

In tale contesto, si è scelto di andare ad investigare materiali alternativi ai comuni catalizzatori, ponendo maggiore attenzione ai catalizzatori nano strutturati a base di ceria.

La ceria, come già detto, esplica le sue proprietà di catalizzatore fungendo da pompa di ossigeno, e favorendo la reazione di ossidazione del soot e degli NO_x.

Nel presente lavoro, sono stati investigati 4 diverse tipologie di campioni:

- 1)Ceria sintetizzata con metodo Solution Combustion Synthesis (SCS);
- 2)Ceria-Praseodimia in quantità equimolari sintetizzate con metodo Solution Combustion Synthesis (SCS) ;
- 3)Ceria sintetizzata con metodo idrotermale;
- 4)Ceri -Praseodimia in quantità equimolari sintetizzate con metodo idrotermale.

A livello strutturale, le proprietà sono state investigate mediante le tecniche di fisisorbimento di azoto, XRD XPS e FESEM.

I risultati ottenuti hanno mostrato che i campioni sintetizzati con sintesi SCS presentano maggiore area superficiale e maggiore porosità: ciò è dovuto al metodo di preparazione, in cui durante la reazione di combustione si ha sviluppo di fasi gassose che agevolano la formazione di una struttura spugnosa.

Nel caso di sintesi idrotermale, si sono ottenuti valori più bassi di area superficiale e porosità dovuti alla struttura nanocubica.

Tuttavia nei test catalitici, si è visto che i sistemi preparati con sintesi idrotermale funzionano meglio di quelli preparati con sintesi SCS almeno per quanto riguarda l'ossidazione del particolato.

Da ciò si può pensare che l'attività del catalizzatore sia influenzata proprio dalla struttura, che perciò facilita la mobilità dell'ossigeno. Questo arrivando più facilmente in superficie, e avendo perciò una binding energy maggiore, risulta essere più attivo e quindi ossida più facilmente gli inquinanti. Per cui la struttura nanocubica agevola l'ossidazione del soot in quanto agevola il moto dell'ossigeno nel reticolo.

Altro risultato da mettere in evidenza, a prescindere dalla struttura e quindi dal metodo di preparazione della stessa, è che la presenza del Praseodimio ha in ogni caso prodotto migliori risultati rispetto all'uso della sola ceria.

Si è notato che l'aggiunta del praseodimio nella struttura di tipo fluoritico della ceria non altera la forma, se non per una piccola deformazione dovuta alla differenza nel raggio atomico, che produce uno shift dei picchi registrato mediante XRD.

Per il resto, l'aggiunta di tale sostanza, ha contribuito notevolmente a migliorare le prestazioni di base della sola ceria.

Nel primo test catalitico, l'azione del praseodimio è risultata molto evidente in entrambi i campioni analizzati. Questo non solo ha ossidato un quantitativo di soot maggiore alla temperatura di 400°C, ma ha anche presentato un valore di conversione maggiore di circa il 20% rispetto ai corrispettivi campioni con sola ceria.

Ulteriormente, è un dato evidente il fatto che il praseodimio abbia notevolmente ridotto il tempo di ossidazione del soot, rendendolo di circa 2 ore nelle condizioni operative testate, contro le 4 ore dei campioni di sola ceria.

Gli straordinari risultati ottenuti sull'ossidazione del soot, sono spiegabili dal fatto che il praseodimio presenta anche esso due stati di ossidazione quando inserito nella ceria: Pr^{4+} e Pr^{3+} . Quest'ultimo stato ridotto è preferibile al primo, in quanto attira l'ossigeno favorendone la mobilità e rendendolo più attivo nei confronti del particolato. Ciò è stato dimostrato anche valutando l'ossidazione dei soli NO_x , che infatti partecipano in minima parte all'ossidazione del particolato per i campioni contenenti il praseodimio.

Stessa cosa non si può dire per i campioni di sola ceria, che invece sfruttano molto di più il meccanismo di tipo NO_x -assisted per l'ossidazione del particolato.

Questi risultati potrebbero essere un buon punto di partenza per i successivi studi riguardanti il GPF (Gasoline Particulate Filter), che diventerà necessario a partire dall'entrata in vigore della prossima normativa EURO. Infatti, il sistema dopato con Praseodimio funziona bene anche in carenza di NO_x , situazione tipica dei motori a benzina, in cui invece il principale problema è costituito dalla presenza di idrocarburi incombusti e monossido di azoto.

Durante il secondo test catalitico, si è andati ad investigare l'ossidazione dei soli NO_x . In questo caso però i risultati ottenuti hanno evidenziato una forte dipendenza dalla struttura del catalizzatore. Infatti i risultati migliori si sono riscontrati per quelli sintetizzati mediante SCS, i quali presentano aree superficiali e quindi porosità molto più elevate dei catalizzatori nanocubici.

Tuttavia, anche per questo caso confrontando l'ossidazione della sola ceria e della ceria-praseodimia, si rileva un notevole distacco nuovamente a vantaggio del sistema dopato.

Si può concludere, quindi, che i difetti introdotti dal praseodimio nella struttura della ceria, seppur non influenzandone particolarmente la tipologia di struttura che rimane sempre di tipo fluoritico, ne agevolano notevolmente le proprietà catalitiche, favorendo la mobilità dell'ossigeno e aumentando il numero di siti attivi disponibili per le reazioni di ossidazione.

Fonti bibliografiche e sitografia

- [1] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, 'Potential rare earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation I. Characterisation and catalytic activity with O₂', *Applied Catalysis B: Environmental* 75 (2007) 189–200.
- [1] S. Mohankumara, P. Senthilkumar, 'Particulate matter formation and its control methodologies for diesel engine: A comprehensive review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- [2] Il Fatto Quotidiano, URL: <https://www.ilfattoquotidiano.it/2017/07/18/motori-diesel-inuovi-inquinano-meno-dei-benzina-il-problema-sono-i-vecchi/3736994/>
- [3] Prof. Vittorio Rocco, 'Sistemi di filtrazione del particolato emesso da motori diesel', Università di Roma "Tor Vergata" - Dipartimento di Ingegneria Meccanica.
- [4] Andrew P. Morriss, Bruce Yandle and Andrew Dorchak, 'Regulating by Litigation: The EPA's Regulation of Heavy-Duty Diesel Engines'.
- [5] T. Andana, 'Roles of morphology and foreign metals of ceria-based catalysts in improving oxidations of diesel vehicle pollutants', Politecnico di Torino, 2016
- [6] URL: <https://www.ngk.de/it/dettagli-tecnici/sonde-lambda/nozioni-di-base-sui-gas-di-scarico/gas-di-scarico-e-sostanze-nocive/>
- [7] A. Ernst and J. D. Zibrak, 'Carbon Monoxide Poisoning'. [Online]. Available: http://www.nejm.org/na101/home/literatum/publisher/mms/journals/content/nejm/1998/nejm_1998.339.issue-22/nejm199811263392206/production/nejm199811263392206.fp.png_v03. [Accessed: 31-Oct-2017].
- [8] A. O. Hasan et al., 'Control of harmful hydrocarbon species in the exhaust of modern advanced GDI engines', *Atmos. Environ.*, vol. 129, no. Supplement C, pp. 210–217, Mar. 2016.
- [9] S. Roy, M. S. Hegde, and G. Madras, 'Catalysis for NO_x abatement', *Appl. Energy*, vol. 86, no. 11, pp. 2283–2297, 2009.
- [10] G. Busca, M. A. Larubbia, L. Arrighi, and G. Ramis, 'Catalytic abatement of NO_x: Chemical and mechanistic aspects', *Catal. Today*, vol. 107–108, pp. 139–148, Oct. 2005.
- [11] D. Fino and V. Specchia, 'Compositional and structural optimal design of a nanostructured diesel-soot combustion catalyst for a fast-regenerating trap', *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, no. 22, pp. 4825–4831, Nov. 2004.
- [12] T. Boger, D. Rose, P. Nicolin, N. Gunasekaran, and T. Glasson, 'Oxidation of Soot (Printex® U) in Particulate Filters Operated on Gasoline Engines', *Emiss. Control Sci. Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 49–63, Jan. 2015.
- [13] URL: <http://www.omniauto.it/magazine/33001/cicli-di-omologazione-dieselgate>
- [14] URL: <https://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php#stds>
- [15] A. Bueno-López, 'Diesel soot combustion ceria catalysts', *Applied Catalysis B: Environmental* 146 (2014) 1–11.
- [16] N. Guillén-Hurtado, A. García-García, and A. Bueno-López, 'Active oxygen by Ce-Pr mixed oxide nanoparticles outperform diesel soot combustion Pt catalysts', *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 174–175, no. Supplement C, pp. 60–66, Sep. 2015.

- [17] D.B. Kittelson, 'Engines and Nanoparticles: a review', *J. Aerosol Sci.* Vol.29, No 5/6 pp. 575-588, 1998
- [18] A. Bueno-López, 'Diesel soot combustion ceria catalysts', *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 146, no. Supplement C, pp. 1–11, Mar. 2014.
- [19] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, and J. A. Moulijn, 'Potential rare-earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation', *Top. Catal.*, vol. 42–43, no. 1–4, pp. 221–228, May 2007.
- [20] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, and J. A. Moulijn, 'Potential rare earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation: I. Characterisation and catalytic activity with O₂', *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 75, no. 3, pp. 189–200, Sep. 2007.
- [21] M. Pelosato, 'Le emissioni dei motori a combustione interna e il loro abbattimento', *Università di Padova*, Dipartimento di ingegneria meccatronica, 2010-2011
- [22] URL <http://www.autosupermarket.it/magazine/ossidi-dazoto-nox-cosa-sono-quando-si-generano-e-come-si-contrastano/>
- [23] Eleonora Aneggi, Carla de Leitenburg and Alessandro Trovarelli, 'Ceria-based formulations for catalysts for diesel soot combustion', Chapter 11.
- [24] LIU Shuang (刘爽), WU Xiaodong (吴晓东), WENG Duan (翁端), RAN Rui (冉锐), 'Ceria-based catalysts for soot oxidation: a review', *JOURNAL OF RARE EARTHS*, Vol. 33, P. 567, No. 6, Jun. 2015.
- [25] T. Andana, S. Bensaid, D. Fino, M. Piumetti, N. Russo et al., 'Nanostructured equimolar ceria-praseodymia for NO_x-assisted soot oxidation: insight into Pr dominants over Pt-nanoparticles and metal-support interaction' *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, 2017.
- [26] E. Aneggi, D. Wiater, C. de Leitenburg, J. Llorca, and A. Trovarelli, 'Shape-Dependent Activity of Ceria in Soot Combustion', *ACS Catal.*, vol. 4, no. 1, pp. 172–181, Jan. 2014.
- [27] M. Piumetti *et al.*, 'Nanostructured Ceria-Based Materials: Effect of the Hydrothermal Synthesis Conditions on the Structural Properties and Catalytic Activity', *Catalysts*, vol. 7, no. 6, p. 174, Jun. 2017.
- [28] G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp, 'Handbook of Heterogeneous Catalysis', Wiley-VCH, volume 2, 2008.
- [29] M. Piumetti, N. Russo, 'Notes on catalysis for environment and energy' CLUT, 2017
- [30] S. Bensaid, N. Russo and D. Fino, 'CeO₂ catalysts with fibrous morphology for soot oxidation: The importance of the soot – catalyst contact conditions', *Catalysis Today*, vol. 216, pp. 57-63, 2013.
- [31] D. Fino, N. Russo, G. Saracco and V. Specchia, 'Removal of NO_x and diesel soot over catalytic traps based on spinel-type oxides', *Powder Technology*, vol. 180, no. 1-2, pp. 74-78, 2008.
- [32] P. Kumar, M. Tanwar, S. Bensaid, N. Russo and D. Fino, 'Soot combustion improvement in diesel particulate filters catalyzed with ceria nanofibers', *Chemical Engineering Journal*, Vols. 207-208, pp. 258-266, 2012.