

# 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

Studio di un sistema catalitico di abbattimento  
di  $\text{NO}_x$  da motori ad idrogeno mediante NSC



## **Relatori**

prof. Samir Bensaid

prof. Fabio Alessandro Deorsola

**Candidato**

Claudio Mura

Novembre 2023

# Sommario

<b>1. Introduzione</b> .....	1
1.1. Idrogeno e motori a combustione interna (H <sub>2</sub> ICEs) .....	2
1.2. NO <sub>x</sub> e meccanismi di formazione .....	6
1.3 Tecnologie di DeNO <sub>x</sub> .....	8
1.4 Obbiettivi della ricerca .....	18
<b>2. Sezione sperimentale</b> .....	19
2.1 Descrizione setup laboratorio e prove svolte .....	19
2.2 Catalizzatori utilizzati.....	23
2.2.1 Sintesi catalizzatori.....	23
2.2.2 Funzionalità metalli .....	24
2.3 Caratterizzazione.....	26
2.3.1. BET .....	26
2.3.2. XRD (X-Ray Diffraction).....	29
2.3.3. TPR.....	30
<b>3. Risultati</b> .....	33
3.1 Caratterizzazione.....	33
3.1.1 Risultati caratterizzazione del campione 1 (1Pt16BaAl2O3).....	33
3.1.2 Risultati caratterizzazione campione 2 (1Pt0,3Rh16BaAl2O3).....	36
3.1.3 Risultati caratterizzazione del campione 3 (1Pt16Ba/CeO2Al2O3).....	39
3.2. Prove.....	41
3.2.1 Fase di adsorbimento prove 1, 2, 3, catalizzatore 1.....	43
3.2.2 Fase di adsorbimento prove 1,2,3 catalizzatore 2.....	47
3.2.3 Fase di adsorbimento prove 1,2,3 catalizzatore 3.....	49
3.2.4 Fase di desorbimento catalizzatore 1,2,3.....	51
3.2.5 Prova 4, adsorbimento e desorbimento svolti con Catalizzatore 1,2 e 3. ....	54
3.2.6 Prova 5, catalizzatori 1 e 2, $T = 315^{\circ}C$ . ....	57
3.2.7 Prova 6, catalizzatore 1 e catalizzatore 2, $T = 315^{\circ}C$ . ....	59
3.2.8 Prova 7 e 8 del catalizzatore 1 e prova 7 del catalizzatore 2, $T = 315^{\circ}C$ . ....	60
3.2.9 Prova 10 e Prova 11, catalizzatore 1, $T = 315^{\circ}C$ . ....	63
<b>4. Conclusioni</b> .....	65
<b>5. Bibliografia</b> .....	67

## Elenco delle figure

<b>Figura 1.1</b> Consumo energetico mondiale per fonte energetica (milioni di tonnellate di petrolio equivalenti vs anni). <sup>[21]</sup>	1
<b>Figura 1.2</b> Confronto fonti di energia in termini di potenza specifica e densità energetica. <sup>[4]</sup>	4
<b>Figura 1.3</b> Confronto potenza fra motore elettrico (a sinistra) e H <sub>2</sub> ICE (a destra). <sup>[4]</sup>	4
<b>Figura 1.4</b> Principali vie di ossidazione dell'H <sub>2</sub> . <sup>[7]</sup>	7
<b>Figura 1.5</b> Principali vie di ossidazione dell'N <sub>2</sub> . <sup>[7]</sup>	7
<b>Figura 1.6</b> Relazione fra rapporto combustibile/aria e emissioni di NO <sub>x</sub> , a differenti giri del motore. <sup>[2]</sup>	9
<b>Figura 1.7</b> Variazione delle emissioni di NO <sub>x</sub> : con differenti rapporti EGR (a destra) e con diverse velocità di rotazione (a sinistra). <sup>[2]</sup>	10
<b>Figura 1.8</b> Conversione di NO <sub>x</sub> , su un catalizzatore commerciale Fe-zeolite, in funzione della velocità spaziale e a diverse temperature. <sup>[10]</sup>	12
<b>Figura 1.9</b> Profilo tipico degli NO <sub>x</sub> durante il funzionamento del sistema NSC. <sup>[10]</sup>	15
<b>Figura 1.10</b> Meccanismo di adsorbimento e desorbimento di un catalizzatore Pt/Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . <sup>[10]</sup>	16
<b>Figura 1.11</b> Esempio di diversi layout applicabili ai sistemi NSC, SCR e combinati. <sup>[10]</sup>	17
<b>Figura 2.1</b> <i>Strumentazione laboratorio</i>	20
<b>Figura 2.2</b> Rappresentazione grafica dell'equazione linearizzata. <sup>[13]</sup>	27
<b>Figura 2.3</b> Classificazione delle isoterme di fisisorbimento. <sup>[12]</sup>	28
<b>Figura 2.4</b> Rappresentazione incidenza del raggio sul piano cristallino. <sup>[15]</sup>	29
<b>Figura 3.1</b> diffattogrammi ottenuti per il campione 1 (1Pt16BaAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) prima dello svolgimento del set di prove (diffattogramma blu), dopo il set di prove (diffattogramma nero). L'allumina commerciale è il supporto (verde)	33
<b>Figura 3.2</b> Isotherme di adsorbimento e desorbimento di azoto a -196°C ottenute con il campione 1 pre-prove (curve blu) e post prove (curve nere)	34
<b>Figura 3.3</b> Curva ottenuta dall'analisi H <sub>2</sub> -TPR del campione 1 post prove	35
<b>Figura 3.4</b> diffattogrammi ottenuti per il campione 2 (1Pt0,3Rh16BaAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) prima dello svolgimento del set di prove (diffattogramma blu), dopo il set di prove (diffattogramma nero). L'allumina commerciale è il supporto (verde)	36
<b>Figura 3.5</b> Isotherme di adsorbimento e desorbimento di azoto a -196°C ottenute con il campione 2 pre-prove (curve blu) e post prove (curve nere)	37
<b>Figura 3.6</b> Curva ottenuta dall'analisi H <sub>2</sub> -TPR del campione 2 post prove. In arancione è riportata l'andamento della temperatura.	38
<b>Figura 3.7</b> Diffattogramma ottenuto con il campione 3 dalla analisi ai raggi X. Il diffattogramma della allumina e ceria (verde) è proposto come confronto.	39
<b>Figura 3.8</b> Isotherme di adsorbimento e desorbimento di azoto a -196°C ottenute con il campione 2 pre-prove (curve blu) e post prove (curve nere)	40
<b>Figura 3.9</b> Esempio grafico fase di adsorbimento.	42
<b>Figura 3.10</b> Adsorbimento prove 1,2,3; quantità NO <sub>x</sub> adsorbiti vs tempo (a sinistra); Rapporto NO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> vs tempo (a destra), catalizzatore 1 a T = 315°C.	43
<b>Figura 3.11</b> Adsorbimento prove 1,2,3; quantità NO <sub>x</sub> adsorbiti vs tempo (a sinistra); Rapporto NO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> vs tempo (a destra), catalizzatore 1 a T = 150 °C.	45
<b>Figura 3.12</b> Adsorbimento prove 1,2,3; quantità NO <sub>x</sub> adsorbiti vs tempo (a sinistra); Rapporto NO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> vs tempo (a destra), catalizzatore 2 a T = 315 °C.	47
<b>Figura 3.13</b> Adsorbimento prove 1,2,3; quantità NO <sub>x</sub> adsorbiti vs tempo (a sinistra); Rapporto NO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub> vs tempo (a destra), catalizzatore 3 a T = 315 °C.	49
<b>Figura 3.14</b> Desorbimento catalizzatore 1, a) prova 1 ,b) prova 2,c) prova 3, T = 315°C	51
<b>Figura 3.15</b> Desorbimento catalizzatore 1, a) prova 1 ,b) prova 2,c) prova 3, T = 150°C	52

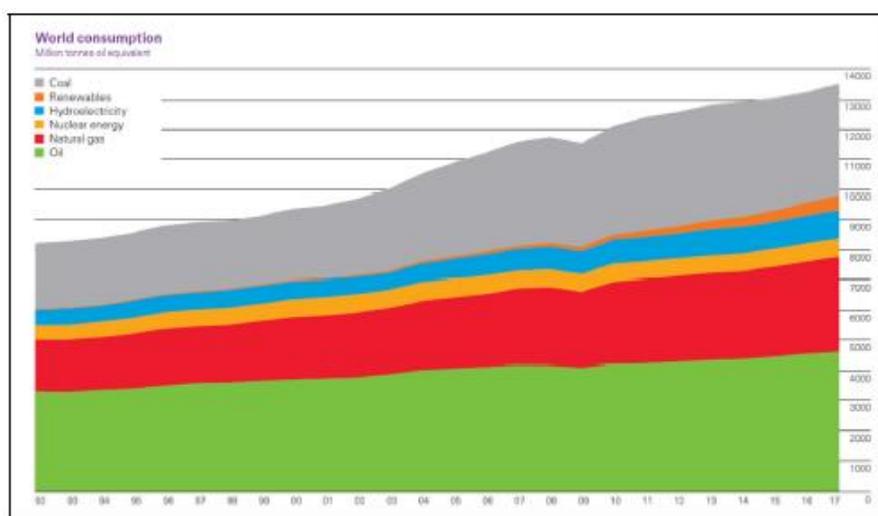
<b>Figura 3.16</b> Desorbimento catalizzatore 2, a) prova 1 ,b) prova 2,c) prova 3, T = 315°C	52
<b>Figura 3.17</b> Desorbimento catalizzatore 3, a) prova 1 ,b) prova 2,c) prova 3, T = 315°C	53
<b>Figura 3.18</b> Adsorbimento (a sinistra) e desorbimento (a destra), per il catalizzatore 1, T=315°C.	54
<b>Figura 3.19</b> Adsorbimento (a sinistra) e desorbimento (a destra), per il catalizzatore 1, T=150°C.	55
<b>Figura 3.20</b> Adsorbimento (a sinistra) e desorbimento (a destra), per il catalizzatore 2, T=315°C.	55
<b>Figura 3.21</b> Adsorbimento (a sinistra) e desorbimento (a destra), per il catalizzatore 3, T=315°C.	56
<b>Figura 3.22</b> Desorbimento catalizzatore 1, prova 5, T = 315°C	57
<b>Figura 3.23</b> Desorbimento catalizzatore 2, prova 5, T = 315°C	58
<b>Figura 3.24</b> Desorbimento catalizzatore 1, prova 6, T = 315°C	59
<b>Figura 3.25</b> Desorbimento catalizzatore 2, prova 6, T = 315°C	60
<b>Figura 3.26</b> Desorbimento catalizzatore 1, prova 7, T = 315°C	61
<b>Figura 3.27</b> Desorbimento catalizzatore 2, prova 7, T = 315°C	61
<b>Figura 3.28</b> Desorbimento catalizzatore 1, prova 8, T = 315°C	62
<b>Figura 3.29</b> Desorbimento catalizzatore 1, prova 10, T = 315°C	63
<b>Figura 3.30</b> Desorbimento catalizzatore 1, prova 11, T = 315°C	64

### Elenco delle tabelle

<b>Tabella 1.1</b> Principali inquinanti gassosi prodotti da motori a combustione interna. <sup>[2]</sup>	1
<b>Tabella 1.2</b> Proprietà fisico-chimiche di idrogeno e benzina. <sup>[1]</sup>	3
<b>Tabella 1.3</b> Confronto di vari ossidi metallici utilizzati in catalizzatori NH <sub>3</sub> -SCR. <sup>[10]</sup>	11
<b>Tabella 1.4</b> Confronto caratteristiche delle tecnologie SCR. <sup>[10]</sup>	13
<b>Tabella 2.1</b> Condizioni operative del trattamento termico ossidativo	20
<b>Tabella 2.2</b> Condizioni operative della fase principale di adsorbimento	21
<b>Tabella 2.3</b> Condizioni operative della fase principale di desorbimento	21
<b>Tabella 2.4</b> Composizione in peso dei catalizzatori sintetizzati	23
<b>Tabella 3.1</b> Valori sperimentali di area superficiale specifiche e volume totale ottenuti dall'analisi del campione 1	35
<b>Tabella 3.2</b> Valori sperimentali di area superficiale specifiche e volume totale ottenuti dall'analisi del campione 2	37
<b>Tabella 3.3</b> Capacità di adsorbimento, catalizzatore 1 per le prove 1, 2, 3.	44
<b>Tabella 3.4</b> Capacità di adsorbimento, catalizzatore 1 per le prove 1, 2, 3 con T= 150°C.	46
<b>Tabella 3.5</b> Capacità di adsorbimento, catalizzatore 2 per le prove 1, 2, 3.	48
<b>Tabella 3.6</b> Capacità di adsorbimento, catalizzatore 3 per le prove 1, 2, 3.	50
<b>Tabella 3.7</b> Temperatura di picco di desorbimento per i 3 catalizzatori nelle prove 1,2,3	54
<b>Tabella 3.8</b> Capacità di adsorbimenti ottenute dai vari catalizzatori durante la prova 4	56

# 1. Introduzione

Oggi i motori a combustione interna che utilizzano combustibili fossili generano circa il 25% della potenza mondiale e sono responsabili di circa il 17% delle emissioni mondiali di gas serra. [1] Queste emissioni hanno un forte impatto ambientale e portano problematiche quali il riscaldamento globale e il peggioramento della qualità dell'aria. Per questo motivo la tecnologia si sta muovendo verso l'utilizzo di fonti rinnovabili. Queste però non hanno efficienze elevate e, come si può vedere nella figura 1.1, non riuscirebbero, nel breve periodo, a coprire il sostentamento energetico globale, perciò è necessario sviluppare in contemporanea, nuove tecnologie che permettano di ridurre le emissioni inquinanti nonostante l'utilizzo di combustibili fossili. [1]



**Figura 1.1** Consumo energetico mondiale per fonte energetica (milioni di tonnellate di petrolio equivalenti vs anni). [21]

Nella tabella 1 vengono riportati i principali composti inquinanti che vengono prodotti in seguito alla combustione nei motori a combustione interna. Si parla di anidride carbonica, ossidi di azoto, ossidi di zolfo, e particolato. Ognuno di questi composti ha un forte impatto ambientale e in concentrazioni elevate può essere nocivo anche per l'uomo. [5]

**Tabella 1.1** Principali inquinanti gassosi prodotti da motori a combustione interna. [2]

Gaseous pollutant	Environmental problems
CO <sub>2</sub>	Climate warming
HC	photochemical pollution
NO <sub>x</sub>	Acid rain & photochemical pollution
SO <sub>x</sub>	Acid rain
PM	Biological hazards

### *1.1. Idrogeno e motori a combustione interna (H<sub>2</sub>ICEs)*

Una possibile soluzione per ridurre le emissioni inquinanti proposta dal progresso tecnologico è basata sull' utilizzo di idrogeno come combustibile. [3]

L'idrogeno può essere prodotto con diversi metodi [23]: il più diffuso è lo steam metane reforming, dove gas naturale o metano vengono fatti reagire con vapore, per ottenere idrogeno e CO<sub>2</sub>. Questo metodo possiede un'efficienza di produzione di idrogeno molto elevata (65%–75%) e il costo di produzione è relativamente basso. Tuttavia, siccome viene utilizzato metano e si ha una produzione di CO<sub>2</sub>, non rende questo metodo classificabile come 'green' e sostenibile. Un altro metodo ampiamente utilizzato per la produzione di idrogeno è la gassificazione del carbone. In questo caso, l'efficienza di produzione dell'idrogeno è bassa (45%) mentre le emissioni di CO<sub>2</sub> sono ancora elevate soprattutto se questo componente non viene abbattuto nel sito di produzione.

L'elettrolisi dell'acqua è un altro metodo per la produzione di idrogeno, ma richiede l'uso di grandi quantità di elettricità e che lo rendono molto costoso, anche se in questa ottica potrebbero essere usate energie rinnovabili durante le fasi di non utilizzo dell'energia elettrica prodotta. [23]

Il livello di emissioni di CO<sub>2</sub> dipende dalla fonte di energia elettrica che viene utilizzata, poiché se l'elettricità venisse fornita da un sistema eolico o solare si avrebbe un enorme riduzione del componente in questione. Per produrre idrogeno possono essere utilizzati anche metodi meno comuni, come la gassificazione della biomassa, reforming liquido derivato da biomassa o conversione di biomassa microbica. [1]

L'idrogeno presenta proprietà fisico-chimiche e termiche che lo rendono superiore ai combustibili fossili comuni, tuttavia lo rendono di difficile implementazione nel caso pratico. L'idrogeno possiede un elevato intervallo di infiammabilità che consente di creare diverse miscele idrogeno-aria. Tipicamente si cerca di lavorare in condizioni magre per ottenere bassi livelli di NO<sub>x</sub>. L'idrogeno inoltre presenta una maggiore velocità di fiamma, una maggiore temperatura di autoaccensione e un elevato RON (octane number) che permettono un vantaggio in termini di sicurezza rispetto ai combustibili fossili. Il basso valore di RON costituisce un vantaggio poiché il rischio di detonazione è minore rispetto a quello dei combustibili fossili. Il rapporto di compressione del motore a idrogeno è maggiore e questo induce una migliore efficienza termica. Tuttavia l'utilizzo di idrogeno, dato l'ampio range di infiammabilità del combustibile e la bassa energia di accensione dello stesso possono causare ritorni di fiamma nell'aspirazione. Inoltre la bassa distanza di raffreddamento contribuisce ad aumentare le perdite termiche alla parete. L'idrogeno infine presenta una più bassa densità energetica volumetrica, come si può vedere nella tabella 1.2, questo comporta un maggiore volume di idrogeno consumato in breve tempo per raggiungere un carico elevato. [1]

*Tabella 1.2 Proprietà fisico-chimiche di idrogeno e benzina. <sup>[1]</sup>*

	Hydrogen	Gasoline
Formula	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>1,87n</sub>
Density (kg/m <sup>3</sup> )	0.09 @ 0°C, 1 bar	720–780
Energy content (MJ/kg)	120.0	44.0
Energy content (MJ/l)	8	32.0
Octane number (RON)	≥ 120	92–98
Latent heat of vaporisation (kJ/kg)	461	305
Boiling point (°C)	–252.9@ 1 bar	27–225
Flame speed (m/s)	1.85	0.37–0.43
Lean equivalence ratio	0.1	0.6
Ad. flame temp. at 1 atm (K)	2380	2300
Ad. flame temp. at 100 atm (K)	2490	2405
Auto-ignition temp. (K)	858	550
Stoichiometric A/F ratio (by mass)	34.3	14.8
Quenching distance at stoich. (mm)	0.64	2.84
Min. ignition energy (J)	2 × 10 <sup>-5</sup>	5.5 × 10 <sup>-4</sup>

Un aspetto fondamentale dell'utilizzo di idrogeno come combustibile è la quasi assenza di emissioni inquinanti. Tuttavia è necessario che le sostanze inquinanti emesse durante il processo di produzione siano prossime allo zero, per far sì che questa innovazione sia realmente sostenibile dal punto di vista ambientale. Per questo motivo si cerca di utilizzare delle fonti rinnovabili per produrre H<sub>2</sub>, così da ottenere la massima resa energetica possibile con delle emissioni praticamente nulle, tuttavia con un ingente investimento iniziale. <sup>[1]</sup>

L'idrogeno rappresenta la fonte di energia alternativa più promettente rispetto a tutte le altre, in termini di potenza, infatti le sue caratteristiche di potenza specifica sono addirittura paragonabili a quelle dei combustibili fossili, come benzina e gasolio. Come si può vedere nella figura 1.2, in cui si confronta l'energia e le caratteristiche di potenza delle varie fonti rinnovabili e non, l'ICE (Internal Combustion Engine) a benzina e gasolio hanno la capacità di generare circa 3,61 MJ/m<sup>3</sup>. Nel caso dell'idrogeno tale valore dipende dalla tecnologia utilizzata per la formazione della miscela in camera di combustione. In caso di formazione di miscela esterna, un H<sub>2</sub>ICE può generare 2,98 MJ/m<sup>3</sup>, mentre con formazione di miscela interna, essendo l'aria immessa il 30% in più, tale valore può raggiungere i 4,23 MJ/m<sup>3</sup>. Un H<sub>2</sub>ICE con formazione di miscela interna può quindi generare una quantità di energia anche 1,17 volte superiore a quella di un motore tradizionale. <sup>[4]</sup>

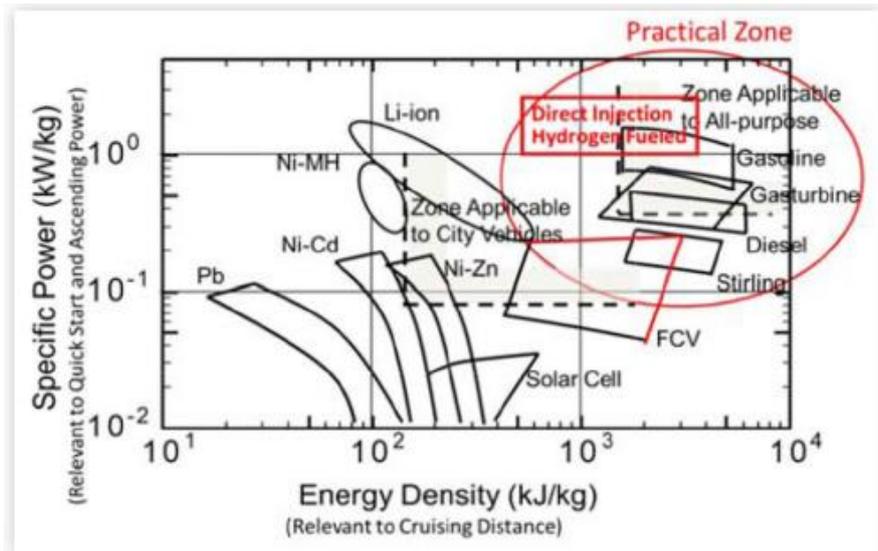


Figura 1.2 Confronto fonti di energia in termini di potenza specifica e densità energetica. <sup>[4]</sup>

Il settore della ricerca sull'idrogeno come combustibile, ad oggi, è direzionato principalmente nell'utilizzo di motori a combustione interna ( $H_2ICE$ ) e nelle celle a combustibile (FC) che alimentano un motore elettrico.

Come mostrato in figura 1.3, in cui viene presentata un'applicazione nel settore automotive dove vengono confrontate le caratteristiche di coppia e potenza di un ICEV e di un FCV. Si può notare come la linea di uscita della potenza di un motore elettrico è piatta, poiché i motori elettrici presentano una potenza nominale costante per evitare il surriscaldamento dello stesso che porterebbe a problematiche tecniche. Mentre un  $H_2ICE$  può produrre una potenza maggiore a velocità del motore più elevate e la sua coppia è quasi costante con l'aumento del numero di giri del motore. Quindi in linea teorica si possono raggiungere potenze più elevate e il motore risulta essere più versatile nelle diverse condizioni di lavoro.

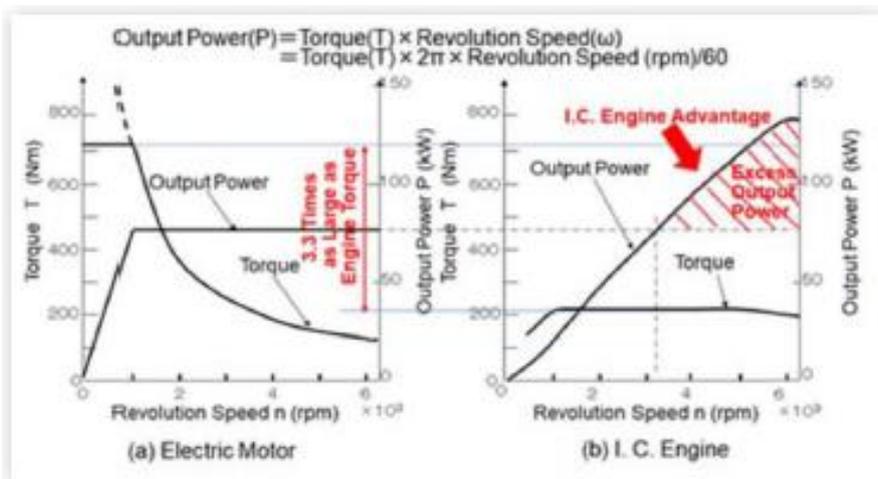


Figura 1.3 Confronto potenza fra motore elettrico (a sinistra) e  $H_2ICE$  (a destra). <sup>[4]</sup>

I principali svantaggi dell'utilizzo delle celle a combustibile sono: la bassa potenza in uscita, l'utilizzo di materiali costosi (come il platino) per la produzione a livello industriale, il meccanismo delicato può portare a maggiori costi di affidabilità e manutenzione, inoltre essendo una tecnologia relativamente nuova necessità di molto lavoro in termini di tempo e di ricerca.

D'altra parte, gli H<sub>2</sub>ICE seguono i ben noti concetti degli ICE tradizionali, questi sono il prodotto di una combinazione di caratteristiche provenienti sia dai motori diesel che da quelli a benzina. Gli H<sub>2</sub>ICE sono più adatti per alti livelli di produzione di massa poiché l'intero processo di produzione insieme alle infrastrutture necessarie sono già presenti e ben funzionanti con piccoli adattamenti. I motori a idrogeno sono, inoltre, più attraenti per il consumatore medio a causa della loro capacità di produrre uscite di potenza più elevate, del loro costo inferiore e della loro qualità elevata e robusta.

Tuttavia sono presenti delle sfide che vanno superate per l'ottimizzazione di questa tecnologia, infatti è necessario lo sviluppo di pompe in grado di fornire idrogeno liquido (LH<sub>2</sub>) ad alta pressione, sistemi efficaci di lubrificazione, risoluzione dei problemi di ritorno di fiamma e un sistema efficace di after-treatment per via della produzione di elevate emissioni di NO<sub>x</sub> con un carico elevato del motore.<sup>[4]</sup> Questi i principali motivi per cui la maggior parte dei governi, ad esempio Stati Uniti, Europa, Giappone e India, ha formulato piani di sicurezza energetica a lungo e breve termine e stanziato fondi per la ricerca sull'idrogeno nei motori a combustione interna.

## 1.2. $NO_x$ e meccanismi di formazione

La reazione di combustione fra  $H_2$  e  $O_2$  produce solo  $H_2O$ , ma nel motore a combustione viene utilizzata aria ( $O_2 + N_2$ ) e per via dell'elevata temperatura si ha la reazione: <sup>[2]</sup>



tuttavia senza emissioni convenzionali di carbonio (CO,  $CO_2$ , HC e fuliggine). Qualche traccia di questi composti può essere rilevata in seguito alla combustione dell'olio di lubrificazione.

Gli ossidi di azoto ( $NO_x$ ) sono una classe di gas molto reattivi costituiti principalmente da ossido nitrico (NO), biossido di azoto ( $NO_2$ ) e protossido di azoto ( $N_2O$ ). Di questi, l'NO è il più abbondante, rappresentando oltre il 90% del totale delle emissioni di  $NO_x$  derivanti dai processi di combustione.

Sebbene l' $NO_2$  rappresenti una percentuale minore delle emissioni totali di  $NO_x$  (0,5–10%), è un inquinante atmosferico più potente associato a vari impatti negativi sulla salute e sull'ambiente. L'esposizione a  $NO_x$  è stata collegata a vari effetti avversi sulla salute, tra cui malattie respiratorie, malattie cardiovascolari e cancro. L'emissione di  $NO_x$  contribuisce in modo significativo all'inquinamento ambientale, con conseguenti conseguenze dannose come la produzione di smog fotochimico, la formazione di piogge acide e la riduzione dello strato di ozono. Inoltre, è stato dimostrato che gli ossidi di azoto entrano nel flusso sanguigno e formano complessi con l'emoglobina, che riduce la capacità dei globuli rossi di trasportare ossigeno ai tessuti del corpo. <sup>[5]</sup> Durante la combustione, gli  $NO_x$  vengono classificati in 3 classi principali a seconda della loro origine di formazione:

- Thermal  $NO_x$ : la formazione dipende dalle concentrazioni di azoto e ossigeno e dalla temperatura, quest'ultima tipicamente si aggira intorno ai 1300 °C.
- Fuel  $NO_x$ : si formano quando nei combustibili è presente azoto, che viene ossidato in seguito alla combustione.
- Prompt  $NO_x$ : sono formati dall'azoto molecolare presente nell'aria che si combina con il carburante.

Negli ultimi anni, i ricercatori, tramite esperimenti e simulazioni numeriche, hanno focalizzato la ricerca per comprendere al meglio le variazioni dei parametri (pressione, temperatura e composizioni) durante la combustione e quindi come venissero prodotti gli  $NO_x$ . Tuttavia nonostante l'ottenimento di questi parametri oggettivi, non è del tutto chiaro quale sia il meccanismo di formazione di questi composti negli  $H_2ICE$ . <sup>[6]</sup>

Duan et al. <sup>[7]</sup>, tramite il software CHEMKIN-Pro e il modello di pre-miscelazione dello stesso, hanno analizzato il percorso di produzione di  $H_2O$  (ossidazione di  $H_2$ , vedi figura 1.4) e  $NO_x$  (ossidazione di  $N_2$ , vedi figura 1.5), valutando il coefficiente di sensibilità delle reazioni per capire quali fossero le vie più importanti.

Dagli studi è risultato che la via preferenziali per la produzione di H<sub>2</sub>O sono tre:

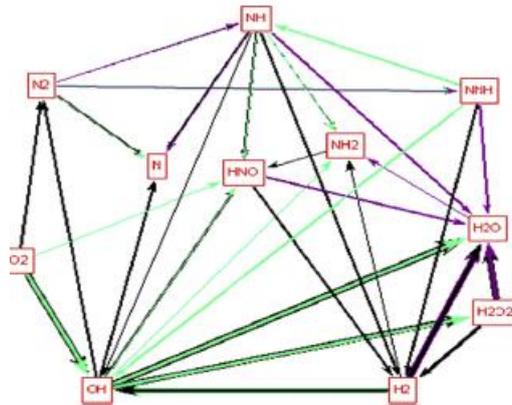


Figura 1.4 Principali vie di ossidazione dell'H<sub>2</sub>.<sup>[7]</sup>

Mentre per la produzione di NO<sub>x</sub> è risultato che le reazioni più importanti includono principalmente 3 vie:

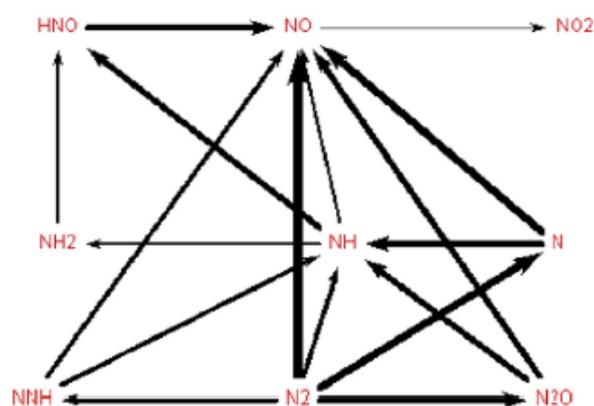


Figura 1.5 Principali vie di ossidazione dell'N<sub>2</sub>.<sup>[7]</sup>

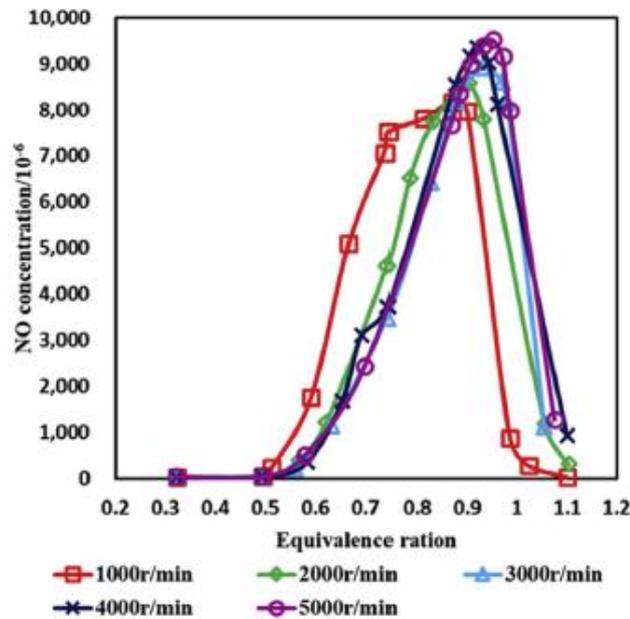
Tuttavia sono presenti reazioni secondarie che possono intervenire nella formazione di NO, come si può vedere in figura 1.5.

### 1.3 Tecnologie di DeNO<sub>x</sub>

Per il controllo delle emissioni di NO<sub>x</sub> sono state studiate diverse tecnologie, riguardanti caratteristiche tecniche dei motori, quindi si applica un controllo diretto sulla combustione, oppure post-trattamenti a valle del motore, quindi sul flusso gassoso in uscita. [2]

Fra le tecnologie applicate alla combustione possiamo trovare:

- Iniezione di H<sub>2</sub>O nella miscela.  
Younkins et al [8] hanno testato un motore a iniezione diretta da 592 cc per diverse strategie di riduzione delle emissioni di NO<sub>x</sub>. Una delle strategie era quella di utilizzare l'acqua nel collettore di aspirazione. Il test è stato condotto con un rapporto di equivalenza 0,6 con e senza iniezione di acqua. La strategia dell'iniezione d'acqua si è rivelata un modo efficace per ridurre le emissioni di NO<sub>x</sub>. È stata ottenuta una riduzione dell'87% delle emissioni di NO<sub>x</sub> con un aumento del consumo di carburante solo del 2%. [9] Tuttavia, come verrà spiegato in seguito, l'acqua non è un componente desiderato nelle tecniche di after-treatment degli NO<sub>x</sub>, poiché questa entra in competizione nella fase adsorbimento sul catalizzatore, portando alla formazione di prodotti indesiderati (come l'N<sub>2</sub>O) e si ha inoltre, perdita di attività catalitica.
- Rapporto di equivalenza combustibile/aria.  
Un aspetto importante da tenere in considerazione è la quantità di combustibile e comburente che vengono utilizzate nella miscela in entrata al motore. Tipicamente si tende a lavorare in condizioni magre, ovvero con poco ossigeno rispetto all'idrogeno. Questo poiché si ha una minore produzione di NO<sub>x</sub> dovuta alla temperatura di combustione. Infatti minore il rapporto equivalenza, minore è la temperatura massima di combustione, che può portare a un'insufficiente quantità di energia per la formazione degli ossidi di azoto. [2]



**Figura 1.6** Relazione fra rapporto combustibile/aria e emissioni di NO<sub>x</sub>, a differenti giri del motore. [2]

Come si può vedere nella figura 1.6, è stata misurata la produzione di NO<sub>x</sub> con diversi giri del motore e a differenti rapporti equivalenti. La variazione dei giri del motore influisce sul picco di produzione di NO<sub>x</sub>, ma il trend dipende dal rapporto equivalente. In particolare, all'aumentare di quest'ultimo, la concentrazione di NO<sub>x</sub> prima aumenta, raggiunge un picco e poi diminuisce rapidamente. Ciò è dovuto al fatto che, quando il rapporto equivalente è inferiore a 1, l'attività dell'azoto è superiore a quella dell'idrogeno e viene favorita la sua reazione con l'ossigeno, determinando un rapido aumento della concentrazione di NO<sub>x</sub>. Successivamente, quando il rapporto di equivalenza è vicino a 1, l'attività dell'idrogeno ad alta concentrazione è superiore a quella dell'azoto e l'ossigeno reagisce preferenzialmente con l'idrogeno per far sì che la concentrazione di NO<sub>x</sub> scenda rapidamente. Questa variazione nell'attività reattiva dei composti è dovuta alla variazione di temperatura, infatti all'aumentare del rapporto di equivalenza si ha un corrispondente aumento della temperatura, con uno spostamento delle reazioni verso la formazione degli NO<sub>x</sub>. Successivamente al picco, nonostante la temperatura elevata, la quantità di aria è limitante per la crescita degli NO<sub>x</sub>. [2]

- EGR (Exhaust Gas Recirculation).

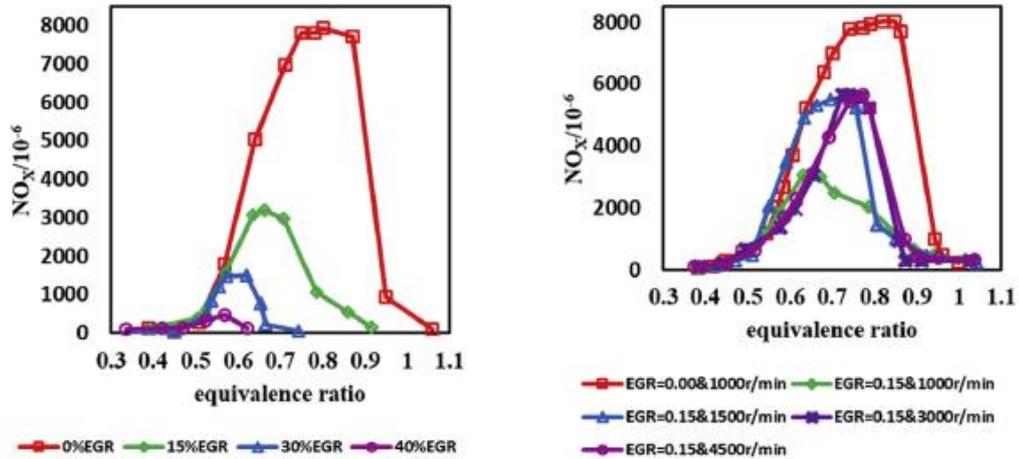
È una tecnologia per cui parte dei gas di scarico vengono ricircolati nella corrente di aspirazione, in modo tale da ottenere una diminuzione della temperatura nel cilindro, che comporta un ulteriore abbattimento dei gas inquinanti.

Il rapporto EGR è definito come:

$$R_{EGR} = \frac{V_1}{V_2 + V_1} * 100\% \quad (1.8)$$

dove  $V_1$  è il volume dei gas di scarico nella fase di aspirazione e  $V_2$  è il volume dell'aria fresca nella fase di aspirazione.

Come viene presentato in figura 1.7, aumentando il rapporto EGR, si ottiene una diminuzione dell'area di formazione degli NO<sub>x</sub> (vedi fig. 1.7 a sinistra). Inoltre lavorando con uno stesso rapporto, si ottengono risultati migliori a basse velocità.



**Figura 1.7** Variazione delle emissioni di NO<sub>x</sub>: con differenti rapporti EGR (a destra) e con diverse velocità di rotazione (a sinistra).<sup>[2]</sup>

Tuttavia questa tecnica può influenzare il risparmio di carburante e l'efficienza termica del motore, perciò sarebbe opportuno utilizzarla con altre tecniche di post-trattamento per aumentare la riduzione complessiva degli NO<sub>x</sub> senza influenzare le prestazioni del motore.<sup>[2]</sup>

Fra le tecnologie post-combustione, dette anche di 'after-treatment', si possono identificare:

- NH<sub>3</sub>-SCR.

Questa tecnica utilizza l'NH<sub>3</sub> per convertire gli NO<sub>x</sub> in N<sub>2</sub>, tramite utilizzo di appositi catalizzatori e permette di ottenere elevati valori di conversione. Per motivi di sicurezza, si preferisce utilizzare urea diluita in soluzione acquosa, poiché non è tossica rispetto all'ammoniaca pura, la quale viene iniettata lungo la linea dei gas di scarico prima del contatto col catalizzatore. Tuttavia si ha la formazione di CO<sub>2</sub>, composto che, com'è stato detto, si vuole ridurre alla concentrazione tendente allo zero e non presente nell'utilizzo dei motori a idrogeno. Inoltre si vuole evitare l'utilizzo di questa tecnica per non avere il serbatoio aggiuntivo dell'urea, quindi semplificare la linea dei gas di scarico e ottenere un vantaggio economico.<sup>[10]</sup>

La tecnologia SCR si basa sull'utilizzo di catalizzatori specifici, che permettono lo sviluppo delle reazioni:



Ad oggi vengono studiati molti catalizzatori, la ricerca è direzionata soprattutto sul risparmio di combustibile, quindi all'utilizzo di temperature inferiori durante la combustione, perciò è necessario avere dei catalizzatori che siano in grado di avere un'elevata attività anche in queste condizioni.

Tipicamente vengono utilizzati catalizzatori con metalli nobili (quali Rh, Pt, Pd...) poiché presentano resistenza alla corrosione, all'ossidazione e alle temperature elevate, mantenendo un'elevata attività anche a basse temperature. Tuttavia presentano scarsa selettività verso l' $N_2$  e hanno un costo elevato. Per questi motivi vengono sostituiti con catalizzatori a base di ossidi metallici, i quali sono meno costosi. V, Mn, Cu, Ce e Fe vengono solitamente selezionati come componenti attivi di questi catalizzatori, con buona capacità di cambiamento di valenza ed elevata capacità di dispersione. Come supporti vengono generalmente selezionati ossidi di  $TiO_2$  e  $Al_2O_3$  con stabilità relativamente elevata e ampia area superficiale specifica. <sup>[11]</sup>

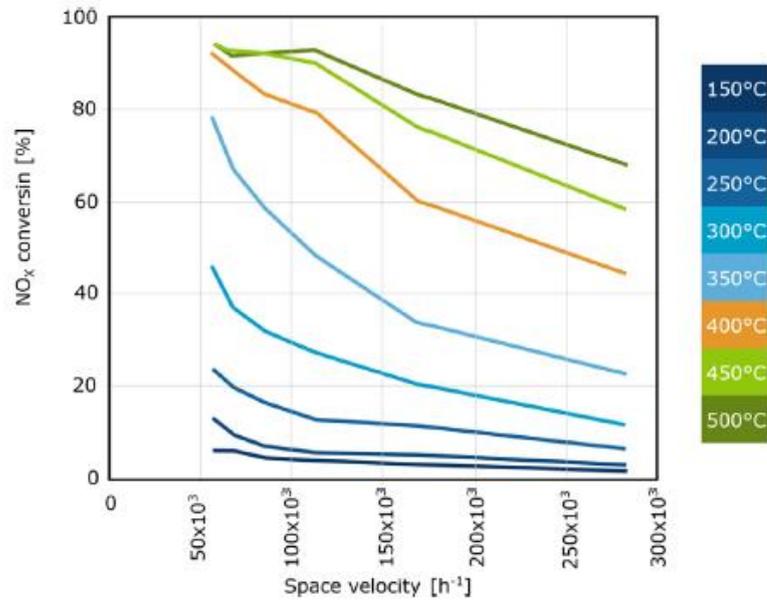
**Tabella 1.3** Confronto di vari ossidi metallici utilizzati in catalizzatori  $NH_3$ -SCR. <sup>[10]</sup>

	Vanadium-based	Iron-based	Copper-based	MMO-based
Performance at low temperature	+	-	++	0
Performance at high temperature	0	++	+	-
High temp durability	-	+	++	0
Performance with low $NO_2$	0	-	++	+
Performance with high $NO_2$	-	++	0	+
$NH_3$ storage ability	-	++	0	+
Selectivity ( $N_2O$ )	++	-	0	+
Sulfur tolerance	++	+	-	0
SCR cost	++	+	0	-

++, very good; +, good; 0, average; -, poor; --, very poor.

Un'altra categoria di catalizzatori sono quelli zeolitici, che possiedono un'elevata area superficiale che permette una distribuzione uniforme del metallo attivo, inoltre possiedono elevata capacità di adsorbimento, forte selettività e resistenza alle alte temperature. Tra questi, i catalizzatori zeolitici Fe e Cu con struttura CHA ottengono le migliori prestazioni catalitiche. I catalizzatori zeolitici a base di rame raggiungono una maggiore stabilità idrotermale e un'attività a bassa temperatura, mentre i catalizzatori zeolitici a base di Fe ricevono una migliore resistenza alla  $SO_2$  e un'attività alle alte temperature.

Le normative sulle emissioni risultano sempre più rigorose, perciò è necessario che questi catalizzatori vengano migliorati. Sono state proposte molte tipologie di modifiche come l'introduzione di un secondo metallo, la sostituzione del supporto, l'ottimizzazione del metodo di sintesi e della struttura, l'adozione di pretrattamento e post-trattamento. L'attività e la stabilità del catalizzatore vengono migliorate regolando la capacità redox e capacità di adsorbimento del catalizzatore.



**Figura 1.8** Conversione di NO<sub>x</sub>, su un catalizzatore commerciale Fe-zeolite, in funzione della velocità spaziale e a diverse temperature. <sup>[10]</sup>

Le performance di un sistema SCR dipendono principalmente da le condizioni termodinamiche (temperatura, velocità spaziale), la quantità precisa di ammoniaca e la sua dispersione uniforme sul catalizzatore, la composizione del gas di scarico e il carattere del catalizzatore, in particolare il suo rivestimento. La temperatura è importante in termini di fornitura di energia per la reazione coinvolta, mentre la velocità del flusso influenza il tempo a disposizione affinché la reazione abbia luogo.

La figura 1.8 dimostra che le basse temperature dei gas di scarico hanno una grave influenza sull'efficienza di conversione, così come sulla velocità spaziale. È necessario tenere presente che molti altri fattori d'influenza, come il rapporto NO<sub>2</sub>/NO e il contenuto di acqua nei gas di scarico, che possono favorire o ridurre l'efficienza di conversione, soprattutto a basse temperature. <sup>[11]</sup>

- H<sub>2</sub>-SCR.

Il principio di funzionamento è il medesimo dell'NH<sub>3</sub>-SCR, però viene utilizzato direttamente l'idrogeno come agente riducente, con produzione di N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Tuttavia è stato dimostrato che la presenza di vapore acqueo tende a far diminuire l'attività catalitica, per via della competizione nella fase di adsorbimento sulla superficie di catalizzatore, ma permette di lavorare a temperature inferiori. La presenza di una maggiore quantità di idrogeno comporta un aumento della selettività a N<sub>2</sub>, ma si potrebbe produrre una quantità elevata di NH<sub>3</sub>, la quale potrebbe reagire come in una tecnica NH<sub>3</sub>-SCR oppure emessa nell'ambiente. A differenza dell'NH<sub>3</sub>-SCR permette di lavorare a temperature inferiori, quindi una riduzione a monte della quantità di NO<sub>x</sub>, ma per ottenere conversioni elevate è necessario l'utilizzo di catalizzatori differenti che possano avere un'elevata attività a queste temperature, questa è la sfida principale che i ricercatori stanno cercando di superare. Inoltre permette di eliminare l'utilizzo di NH<sub>3</sub>

e i problemi legati alla sua tossicità e l'avvelenamento del catalizzatore, consente di ottenere una minor produzione di sottoprodotti quali N<sub>2</sub>O e NO<sub>x</sub>.<sup>[5]</sup>  
 Nella tabella 1.4 vengono riportati alcuni vantaggi e svantaggi delle tecniche citate sopra.

*Tabella 1.4 Confronto caratteristiche delle tecnologie SCR.*<sup>[10]</sup>

Parameters	H <sub>2</sub> -SCR	NH <sub>3</sub> -SCR	HC-SCR
Reducing agent	Hydrogen	Ammonia	Hydrocarbons
Emission of CO <sub>2</sub>	No	Yes	Yes
Light-off temperature	Low (<200 °C)	Medium (200–300 °C)	High (>300 °C)
Maximum NO <sub>x</sub> conversion efficiency	High (>90%)	High (>90%)	Lower (<90%)
Maximum N <sub>2</sub> selectivity	High (>95%)	High (>95%)	Lower (<95%)
Catalyst stability	Good	Good	Fair
Catalyst type	Noble metals, non-noble metals, metals oxides, bimetallic based	Metals, metals oxides, bimetallic based	Metals, non-metals, metals oxides, (Under research)
Operating Temperature	150–400 °C	200–500 °C	200–500 °C
Start-up Time	Fast	Moderate	Moderate
System Complexity	Simple	Complex	Complex
Emissions Reduction	NO <sub>x</sub> , PM, CO, VOCs	NO <sub>x</sub> , PM, CO	NO <sub>x</sub> , CO, HC, PM
Catalyst Poisoning	Low risk	High risk	High risk
Storage System	Easy	Easy	Difficult
Efficiency	High	Moderate	Moderate
Safety	Safe	Safe	Hazardous
Practical Application	Yes	Yes	No
Research Development	Ongoing	Ongoing	Ongoing
Stability	Stable	Stable	Stable
Transport	Easy	Easy	Difficult
Cost	Low	High	Medium
References	[66–68]	[69–73]	[74–77]

Le reazioni principali che intervengono nell'H<sub>2</sub>-SCR sono le seguenti:





La prima reazione è quella desiderata poiché porta alla formazione di N<sub>2</sub>, tuttavia sono presenti reazioni secondarie che producono componenti non desiderati come N<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub>, perciò è necessario che queste reazioni vengano sfavorite o limitate.

I catalizzatori utilizzati sono simili a quelli dell'NH<sub>3</sub>-SCR, tipicamente vengono utilizzati catalizzatori basati su diversi metalli nobili come Pt, Pd, Rh e Au, che facilitano l'adsorbimento delle molecole reagenti, inoltre sono noti per la loro elevata attività catalitica, stabilità e selettività verso la riduzione degli NO<sub>x</sub>.

Sono stati studiati anche catalizzatori basati su metalli non nobili, come ossidi metallici, perovskite e strutture metallo-organiche (MOF). Questi sono meno costosi e sono più abbondanti in natura. Hanno suscitato interesse anche i catalizzatori bifunzionali, che integrano molti siti o funzioni attivi in un'unica struttura. Questi catalizzatori migliorano le prestazioni incoraggiando diverse fasi di reazione e favorendo la sinergia tra vari processi catalitici. Questi catalizzatori possono aiutare a ridurre al minimo la dipendenza dai metalli nobili, incoraggiare la conservazione delle risorse e risolvere i problemi relativi al loro costo e alla loro disponibilità.

Le prestazioni catalitiche dei catalizzatori a base di metalli nobili e non nobili nell'H<sub>2</sub>-SCR sono influenzate da vari fattori, come le proprietà redox, la struttura del supporto e altre proprietà microstrutturali. La funzione del supporto si estende oltre la distribuzione dei componenti attivi, infatti questo è vitale nel modificare i percorsi di reazione e influenza le prestazioni del processo. Il materiale di supporto presenta notevoli proprietà redox che facilitano le reazioni di riduzione e ossidazione.

Inoltre, le sue caratteristiche acide consentono la donazione o l'accettazione di protoni, migliorando ulteriormente le sue capacità catalitiche. I supporti comunemente utilizzati nei catalizzatori per H<sub>2</sub>-SCR possono essere classificati in diversi tipi, tra cui ossidi metallici, zeoliti, materiali a base di perovskite, ossidi di tipo 'spinelli', ossidi metallici compositi e strutture metallo-organiche (MOF).<sup>[5]</sup>

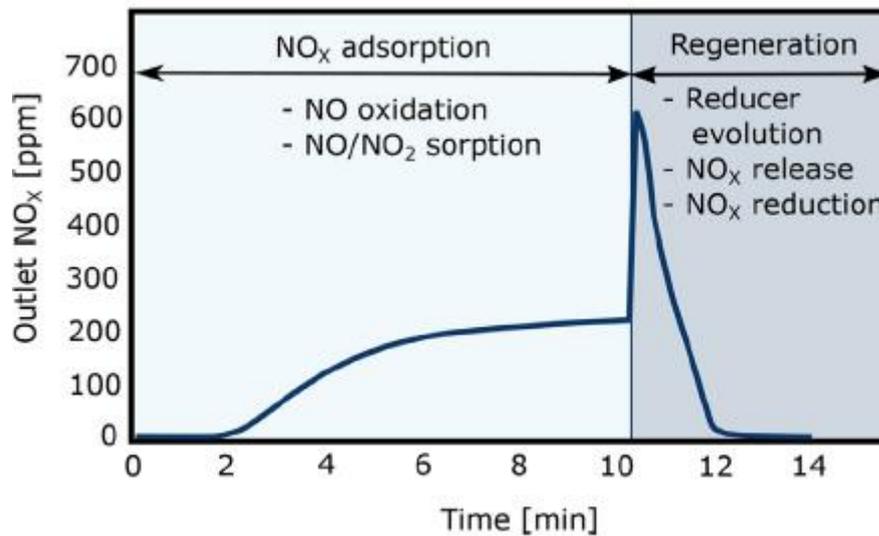
- NSC (NO<sub>x</sub> storage catalyst).

Questa tecnica sfrutta i fenomeni di adsorbimento e desorbimento per convertire le molecole di NO in N<sub>2</sub>, tramite cicli di combustione magra e ricca e successivamente viene seguita da tecniche di post trattamento, come SCR, per completare la conversione dei composti.

Adsorbitori di NO<sub>x</sub> vengono chiamati con diverse sigle: NSC, LNT (lean NO<sub>x</sub> trap), NAC (NO<sub>x</sub> adsorber catalyst), DNT (De NO<sub>x</sub> trap), NSR (NO<sub>x</sub> storage/reduction catalyst). Si differenziano per il loro funzionamento i PNA (passive NO<sub>x</sub> adsorber).

Il principio di funzionamento si divide in due fasi: una prima fase di adsorbimento di NO<sub>x</sub> in condizioni magre (rapporto aria/combustibile >1), successivamente una volta che il catalizzatore raggiunge la sua capacità di stoccaggio limite, inizia la seconda fase, quella di desorbimento, che avviene tramite una combustione ricca (rapporto aria/combustibile <1).<sup>[10]</sup>

Il processo viene schematizzato nella figura 1.9.



**Figura 1.9** Profilo tipico degli NO<sub>x</sub> durante il funzionamento del sistema NSC. <sup>[10]</sup>

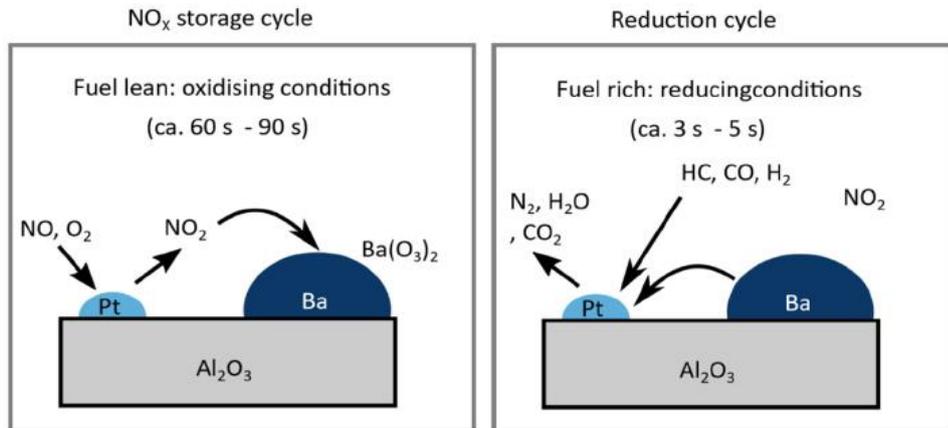
L'adsorbitore passivo (PNA) comprende solo l'adsorbimento e nessuna conversione. Il desorbimento viene innescato dalla temperatura dei gas di scarico, rilasciando nuovamente gli ossidi di azoto adsorbiti. Si suppone che il PNA adsorba gli ossidi nitrici in modalità in cui non può avvenire alcuna denitrificazione, perciò è necessario utilizzare un sistema di DeNO<sub>x</sub> a valle dell'adsorbitore.

I catalizzatori utilizzati per questa tecnologia devono possedere dei componenti che siano in grado di svolgere tre funzioni principali: un componente per l'ossidazione di NO per generare NO<sub>2</sub> durante lo stato magro, un componente di assorbimento per immagazzinare gli ossidi di azoto durante lo stato magro, un componente di riduzione per generare N<sub>2</sub> durante lo stato di rigenerazione.

Gli adsorbitori passivi sono comunemente costituiti da materiali come allumina e ceria per immagazzinare NO<sub>x</sub> ed evitare l'uso di bario o altri metalli alcalino-terrosi, poiché questi materiali formano nitrati più stabili che richiedono temperature elevate o un ambiente ricco di gas di scarico per la rigenerazione.

Per le applicazioni attive, si desidera formare nitrati stabili invece di composti di nitriti, rilasciando gli ossidi nitrici su richiesta. La maggior parte dei materiali che intrappolano l'NO<sub>x</sub> possono adsorbire l'NO<sub>2</sub> in modo più efficace rispetto all'NO. Pertanto, il primo passo è ossidare l'NO in NO<sub>2</sub> tramite un metallo nobile come il palladio (Pd) o il platino (Pt), con il platino che attualmente è la scelta primaria per gli adsorbitori attivi e il palladio per gli adsorbitori passivi. Per formare molecole di azoto durante la fase ricca, il rodio ha mostrato la più alta attività di riduzione fra Pt, Pd e Rh.

Il principio di funzionamento di un catalizzatore  $Pt/Ba/Al_2O_3$  viene sintetizzato nella figura 1.10.



**Figura 1.10** Meccanismo di adsorbimento e desorbimento di un catalizzatore  $Pt/Ba/Al_2O_3$ . <sup>[10]</sup>

Le prestazioni di un sistema di adsorbimento possono essere ridotte a quattro fattori essenziali: le condizioni termodinamiche (temperatura, velocità spaziale), la composizione del gas di scarico (presenza o assenza di specie), il carattere del catalizzatore, la quantità precisa di riducenti e la loro fornitura uniforme al catalizzatore. L'attività degli adsorbitori attivi di  $NO_x$  copre un intervallo di temperature da circa 150 °C a 450 °C, mentre la prestazione massima si trova tipicamente ad una temperatura di circa 350 °C. Il limite di prestazione a bassa temperatura è dovuto a una cinetica bassa per l'ossidazione di  $NO$  in  $NO_2$ , mentre la decomposizione dei nitrati e l'equilibrio  $NO/NO_2$  limitano la conversione di  $NO_x$  ad alte temperature. L'aumento della portata massica dei gas di scarico riduce il tempo di reazione per ossidare gli  $NO_x$  in  $NO_2$ . <sup>[10]</sup>

Le precedenti tecnologie possono essere combinate per compensare i difetti delle singole configurazioni. Viene riportato in Fig 1.11, a titolo esemplificativo, uno schema delle possibili soluzioni.

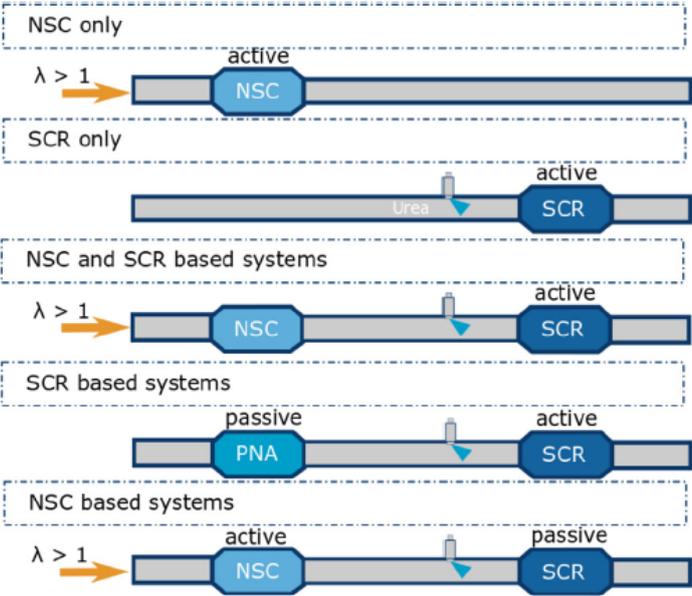


Figura 1.11 Esempio di diversi layout applicabili ai sistemi NSC, SCR e combinati. [10]

#### *1.4 Obiettivi della ricerca*

In questa tesi vengono presentate e discusse le prestazioni di catalizzatori per l'abbattimento degli NO<sub>x</sub> dai gas di scarico di un motore a idrogeno. L'obiettivo è la costruzione di un sistema di post-trattamento, quindi successivo alla combustione, in cui vengono utilizzate in combinazione una tecnologia 'NO<sub>x</sub> storage catalyst' e successivamente una tecnologia 'Selective Catalytic Reaction'.

Come è stato descritto precedentemente, la tecnica NSC prevede l'adsorbimento degli NO<sub>x</sub> in una fase magra e successivamente il loro desorbimento in una fase ricca. In questa fase, a differenza della comune applicazione della tecnologia in questione, si vuole produrre NH<sub>3</sub>, per poi indirizzare i gas verso il catalizzatore SCR che convertirà la rimanente aliquota di NO<sub>x</sub> in N<sub>2</sub>.

I componenti dei catalizzatori sono stati scelti in base alla letteratura scientifica, selezionando quelli con le migliori prestazioni, in termini di capacità di adsorbimento e conversione di NO<sub>x</sub>.

In particolare verranno presentate le prestazioni dei catalizzatori in merito alla fase NSC, ovvero verranno presentate le caratteristiche di adsorbimento e desorbimento dei catalizzatori. Nei capitoli successivi vengono presentati il processo di preparazione e sintesi, le tecniche di caratterizzazione, per arrivare in seguito ai test svolti. In questi test sono stati esaminati l'efficienza di ossidazione da NO a NO<sub>2</sub>, l'effetto della presenza di H<sub>2</sub>O nella miscela, l'effetto della presenza dell'agente riducente (H<sub>2</sub>), nelle fasi di adsorbimento. Successivamente, nella fase di desorbimento, vengono valutate le prestazioni, variando la quantità di O<sub>2</sub>. Inoltre verranno presentate delle ottimizzazioni al catalizzatore base, tramite l'aggiunta di metalli nobili come il rodio o l'introduzione di un nuovo supporto, combinando l'allumina e l'opportuna percentuale in peso di ceria.

## 2. Sezione sperimentale

### 2.1 Descrizione setup laboratorio e prove svolte

Il processo sperimentale svolto in laboratorio consiste nel ricreare la miscela in uscita da un motore a idrogeno, dove i componenti risultano essere: NO, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. Questi secondo la composizione desiderata, sono stati flussati tramite mass flow Brooks e Bronkhorst, all'interno di un reattore tubolare a letto fisso con un diametro di 1 cm. Sul letto fisso è depositato il catalizzatore in forma di pellet con dimensione dei grani pari a 250-500 μm. Tra i mass flow e il reattore, il flusso è stato fatto passare, qualora necessario, in un recipiente contenente acqua, per ottenere una saturazione della miscela.

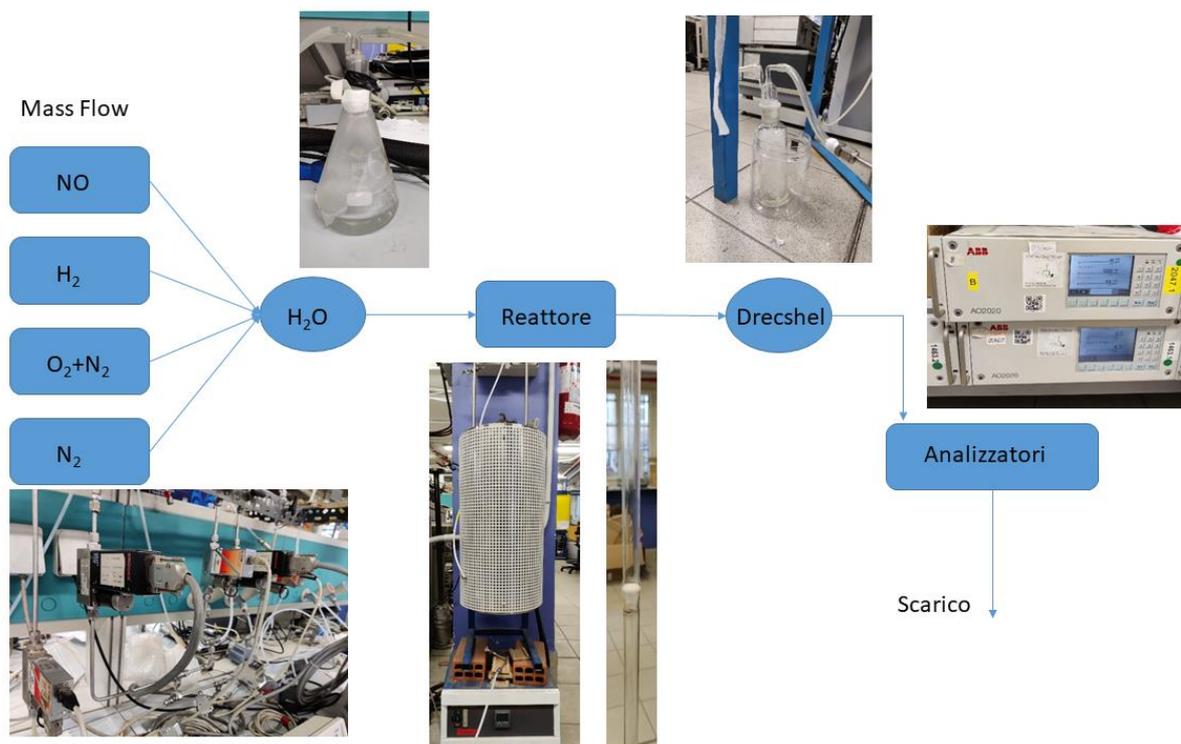
È stata utilizzata una portata pari a 500-600 ml/min e una massa del catalizzatore intorno ai 400 mg, in modo tale da ottenere un GHSV compreso fra 60-75 l/kh. Quest'ultimo è definito come:

$$GHSV = \frac{\text{Portata volumetrica (fase gas)} \left[ \frac{m^3}{h} \right]}{\text{Volume letto catalitico} [m^3]} \quad (2.1)$$

Il valore di GHSV rappresenta la velocità spaziale dei gas in contatto con il catalizzatore. Questo valore è inversamente proporzionale al tempo di contatto. Infatti con un valore troppo elevato di GHSV le condizioni vengono considerate sfavorevoli, in quanto il gas essendo troppo veloce potrebbe non adsorbire in maniera efficiente sul catalizzatore. Questo valore è stato scelto sulla base della letteratura scientifica.<sup>[19]</sup>

Il reattore è immerso in un forno in grado di regolare la temperatura. Questa viene misurata tramite una termocoppia situata nella parte superiore del reattore, in contatto con il catalizzatore. Successivamente il flusso in uscita passa in una drecshel immersa nel ghiaccio, per condensare l'acqua presente nella miscela gassosa. Successivamente si passa negli analizzatori ABB AO2020, in cui vengono misurate le concentrazioni di NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub>.

Uno schema dell'impianto con la strumentazione utilizzata è presentato in figura 2.1.



**Figura 2.1** Strumentazione laboratorio

I test per valutare l'attività catalitica sono stati eseguiti secondo la procedura riportata in seguito, le cui condizioni operative sono riportate nelle tabelle 2.1, 2.2 e 2.3. Inizialmente è stato effettuato un pre-trattamento ossidativo sui campioni di catalizzatore in seguito alla calcinazione, per eliminare eventuali composti formati in seguito al contatto con l'aria, come ad esempio il carbonato di bario ( $BaCO_3$ ).

**Tabella 2.1** Condizioni operative del trattamento termico ossidativo

Pre-trattamento ossidativo	
Temperatura	500 °C
Tempo	1 h
Composizione alimentazione	3% O <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> O sat.
	Resto N <sub>2</sub>

Successivamente si è proseguito con le condizioni di adsorbimento (tabella 2.2) e desorbimento (tabella 2.3):

**Tabella 2.2** Condizioni operative della fase principale di adsorbimento

Adsorbimento	
Temperatura	315 °C
Composizione alimentazione	50 ppm NO
	0,1% H <sub>2</sub>
	13% O <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> O sat.
	Resto N <sub>2</sub>

**Tabella 2.3** Condizioni operative della fase principale di desorbimento

Desorbimento	
Temperatura	315-700 °C
Composizione alimentazione	100 ppm NO
	1% H <sub>2</sub>
	1% O <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> O sat.
	Resto N <sub>2</sub>

Come si può vedere dalle tabelle 2.2 e 2.3, nella fase di adsorbimento si ha un'ambiente ossidante dovuto alla gran quantità di ossigeno e alla poca quantità di idrogeno, in seguito alla combustione nel motore. Nella fase di desorbimento viene aumentata la quantità di idrogeno che permette di ottenere un'ambiente riducente.

La fase di adsorbimento avviene a temperatura costante sino al raggiungimento della massima capacità di adsorbimento del catalizzatore. La fase di desorbimento è stata condotta con un aumento di temperatura sino a 700 °C, tramite una rampa termica di 5 °C/min. Le due fasi sperimentali non sono state svolte in continuo, ma finita la prima fase, si è isolato il reattore mediante il passaggio nel by-pass al fine di verificare la composizione inviata utile al desorbimento. Una volta ottenuta la composizione della miscela per la seconda fase, si è inviata la miscela nel reattore.

Per valutare i diversi fenomeni che entrano in gioco nel processo e il contributo dei singoli componenti, sono state svolte diverse prove, in cui sono state modificate le composizioni delle tabelle di cui sopra.

- Prova 1: nella fase di adsorbimento è stata eliminato l'idrogeno e l'acqua, il desorbimento è avvenuto con un flusso di azoto. Questa prova è stata svolta per valutare la reazione di ossidazione da NO a NO<sub>2</sub>, per il catalizzatore specifico.
- Prova 2: nella fase di adsorbimento è stata eliminata l'acqua, mentre la fase di desorbimento è avvenuta senza presenza di NO<sub>x</sub> e acqua. Per valutare l'effetto della presenza di idrogeno nella miscela.

- Prova 3: nella fase di adsorbimento è stato eliminato l'idrogeno, nella fase di desorbimento sono stati eliminati idrogeno e  $\text{NO}_x$ . Per valutare l'effetto dell'acqua nella miscela.
- Prova 4: composizioni invariate rispetto alle tabelle.
- Prova 5: adsorbimento invariato rispetto alle tabelle, desorbimento senza NO e ossigeno.
- Prova 6: adsorbimento invariato rispetto alle tabelle, desorbimento senza ossigeno.
- Prova 7: adsorbimento invariato rispetto alle tabelle, desorbimento con lo 0,6% di ossigeno.
- Prova 8: adsorbimento invariato rispetto alle tabelle, desorbimento con lo 0,8% di ossigeno.
- Prova 9: adsorbimento invariato rispetto alle tabelle, desorbimento con lo 0,7% di ossigeno.
- Prove 10-11: fase di adsorbimento uguale alla prova 3, fase di desorbimento senza  $\text{H}_2$  che viene sostituito dall' $\text{NH}_3$ . È stata utilizzata una quantità inferiore rispetto a quella introdotta in precedenza di  $\text{H}_2$  per questioni strumentali. Nel caso in cui vengano introdotti 500ppm di ammoniaca la stechiometria delle reazioni riportate dalle equazioni 1.9, 1.10 e 1.11 viene rispettata. La differenza fra le prove 10 e 11 risiede nell'eliminazione dell'ossigeno nella prova 10 e il suo utilizzo nella prova 11.

Le prove 5, 6, 7, 8, 9, sono state svolte per verificare l'effettiva formazione di ammoniaca.

I risultati ottenuti vengono discussi nel capitolo 3. Nella presentazione dei risultati delle prove, per  $\text{NO}_x$ , si intende la somma di NO e  $\text{NO}_2$ .

## 2.2 Catalizzatori utilizzati

Si è partiti dallo studio di un catalizzatore ‘standard’ [10] per un sistema NSC, ovvero un  $Pt/Ba/\gamma Al_2O_3$ . Successivamente è stato aggiunto il rodio, per le sue proprietà altamente riducenti, nell’ottica di migliorare la formazione di ammoniaca durante la fase ricca. Inoltre è stato sintetizzato un catalizzatore con supporto misto ceria-allumina, per migliorare la capacità di adsorbimento durante la fase povera. La ceria, infatti, ( $CeO_2$ ) è considerata uno dei supporti più efficienti anche durante le reazioni di ossidazione dal momento che questo ossido è riducibile e ha una buona capacità di immagazzinamento e rilascio di ossigeno. La ceria inoltre favorisce lo stoccaggio degli  $NO_x$ , facilita le reazioni di steam reforming e si stabilizza su un’elevata dispersione di metalli nobili. [22]

**Tabella 2.4** Composizione in peso dei catalizzatori sintetizzati

	Composizione	
	Metalli attivi	Supporto
Catalizzatore 1	1%wt Pt 16%wt Ba	$\gamma Al_2O_3$
Catalizzatore 2	1%wt Pt 0.3%wt Rh 16%wt Ba	$\gamma Al_2O_3$
Catalizzatore 3	1%wt Pt 16%wt Ba	$CeO_2 - \gamma Al_2O_3$

### 2.2.1 Sintesi catalizzatori

La deposizione dei metalli attivi sul supporto è stata svolta tramite la ‘wet incipient impregnation’.

Si è partiti dall’utilizzo di una allumina commerciale in polvere, le cui proprietà vengono descritte nella sezione di caratterizzazione.

Come precursore del bario, è stato utilizzato del nitrato di bario ( $Ba(NO_3)_2$ ) puro, il quale è stato disciolto in acqua deionizzata e successivamente depositato tramite una pipetta sulla  $\gamma Al_2O_3$  in polvere. Tramite l’utilizzo di una piastra riscaldata è stato fornito il calore necessario per l’evaporazione dell’acqua in eccesso. Una volta terminato il processo, la polvere ottenuta è stata lasciata in stufa a 60-80 °C per una notte. Allo stesso modo si è proceduto per la deposizione del platino e del rodio. Come precursori sono stati utilizzati rispettivamente, del platino (IV) nitrato ( $N_4O_{12}Pt$ ) al 15%wt di platino e del tricloruro di rodio ( $RhCl_3$ ) idrato puro.

Il supporto del catalizzatore 3 è stato ottenuto mediante la tecnica ‘SCS’ (*Solution Combustion Synthesis*). Tramite la quale è possibile ottenere dei campioni mesoporosi ad alta area superficiale. In un crogiolo sono state miscelate la polvere di allumina e il nitrato di cerio esaidrato ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) in forma cristallina, con una quantità sufficiente di acqua per la reazione con il nitrato.

Tramite una piastra riscaldata, è stato fornito il calore per sciogliere i cristalli nella soluzione. Una volta miscelati i vari componenti, il crogiolo è stato messo in forno, a cui è stata applicata una rampa termica di 10 °C/min, fino a 500 °C. Tipicamente si arriva a temperature di 650 °C, ma è stata scelta una temperatura inferiore per evitare che l'allumina commerciale perdesse una quantità eccessiva di area superficiale. Una volta lasciata riposare la polvere, sono stati depositati il platino e il bario con la tecnica descritta precedentemente.

I tre catalizzatori sono stati ottenuti separatamente l'uno dall'altro.

Una volta ottenuta la polvere completa dei vari materiali, si è proceduto con una calcinazione a 500 °C per 2 h per il catalizzatore 1 e per il catalizzatore 3, per decomporre le sostanze presenti nei precursori e attivare il catalizzatore. Per il catalizzatore 2 invece è stata attuata una 'flash calcination', ovvero il campione è stato messo nel forno a una temperatura di partenza di 250 °C, sino a 600 °C per 90 min, con una rampa di 10 °/min. Si è visto che calcinando a partire da una temperatura più elevata l'evaporazione dell'acqua avviene più rapidamente e il rodio viene disperso in maniera più efficace, aumentando così l'attività catalitica. <sup>[17]</sup>

### 2.2.2 Funzionalità metalli

Come spiegato nel capitolo precedente, il Pt ha una funzione ossidativa per convertire gli NO in NO<sub>2</sub>, secondo la reazione:



Successivamente interviene il bario, con la funzione di stoccaggio degli NO<sub>x</sub>:



Una volta raggiunta la capacità di adsorbimento massima da parte del catalizzatore, si passa alla fase ricca, con una quantità inferiore di ossigeno e una quantità maggiore di idrogeno (nel caso degli H<sub>2</sub>ICEs). Si forma quindi un ambiente riducente, per cui si ottiene la reazione:



In questo modo si ottiene la rigenerazione di siti liberi di bario, pronti per il nuovo ciclo di adsorbimento. Questa reazione viene svolta sia dal platino che dal rodio, il secondo presenta un'attività maggiore. Tuttavia possono competere altre reazioni quali: <sup>[10]</sup>



## 2.3 Caratterizzazione

In questo capitolo vengono prese in esame le tecniche di caratterizzazione utilizzate.

### 2.3.1. BET

Prende il nome dagli scienziati che l'hanno sviluppata, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller. Questa teoria permette di misurare la superficie specifica di un materiale poroso tramite adsorbimento, specificamente il fisisorbimento, di un gas sul materiale solido d'interesse. Tipicamente viene utilizzato  $N_2$  come fase gas adsorbita, mentre il materiale in questo caso è il catalizzatore.

La teoria BET si basa sul modello di adsorbimento di Langmuir, il quale definisce l'adsorbimento molecolare monostrato, ma cerca di rappresentare il caso di un multi-strato. Infatti oltre la validità delle ipotesi del modello di Langmuir, ne vengono introdotte altre, ovvero: le molecole di gas si adsorbono fisicamente su un solido in strati infiniti e le molecole di gas interagiscono solamente con gli strati adiacenti.

Il volume di gas ( $N_2$ ) adsorbito sulla superficie delle particelle viene misurato al punto di ebollizione dell'azoto (77 K). A questa temperatura il gas è al di sotto della temperatura critica e quindi condensa sulla superficie delle particelle. Si suppone che il gas condensi sulla superficie in un monostrato e quindi, conoscendo la dimensione dell'atomo/molecola di gas, la quantità di gas adsorbito (condensato) è correlata all'area superficiale totale delle particelle.

In questo modo la teoria BET permette di valutare la correlazione volume adsorbito rispetto alla superficie.

L'equazione che rappresenta la teoria è la seguente:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_a(1-\frac{p}{p_0})} S_{tot} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C-1)\frac{p}{p_0}}{n_m C} \quad (2.10)$$

Dove:

$p$  è la pressione di equilibrio del gas adsorbito alla temperatura di adsorbimento.

$p_0$  è la pressione di saturazione del gas adsorbito alla temperatura di adsorbimento.

$n_a$  è la quantità di gas adsorbito [ $m^3$ ].

$n_m$  è la capacità del monostrato [ $m^3$ ].

$C$  è la costante di BET.

$S_{tot}$  è l'area superficiale totale [ $\frac{m^2}{g}$ ].

Linearizzando l'equazione si può rappresentare sul piano cartesiano:

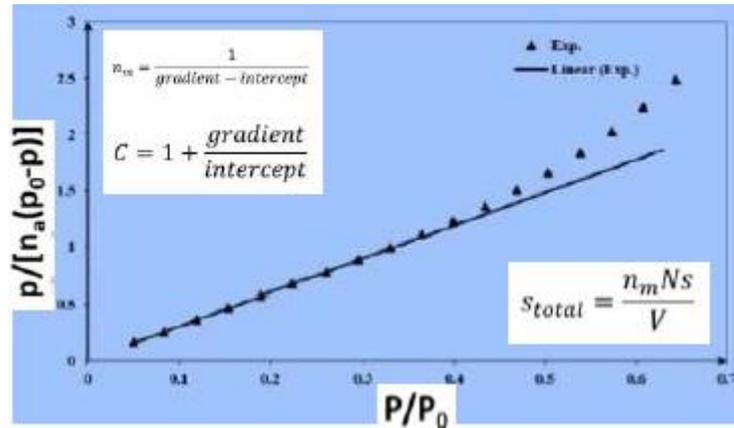


Figura 2.2 Rappresentazione grafica dell'equazione linearizzata. [13]

Da cui è possibile valutare tramite il gradiente e l'intercetta,  $n_m$  e  $C$ . Successivamente  $S_{tot}$  si ottiene tramite la formula riportata in figura, dove  $N$  è il numero di Avogadro,  $s$  la sezione trasversale di adsorbimento delle specie adsorbenti e  $V$  il volume molare dell'adsorbato in fase gas.

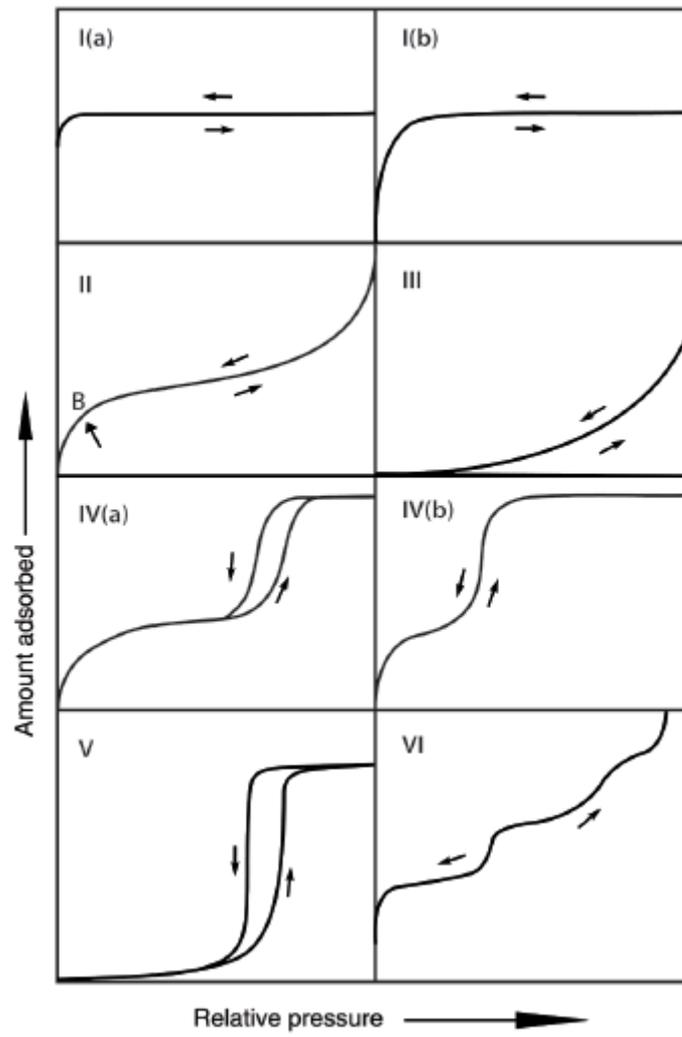
Infine otteniamo l'area superficiale specifica del materiale come:

$$S_{BET} = \frac{S_{tot}}{\text{massa campione}} \left[ \frac{m^2}{g} \right] \quad (2.11)$$

Come si vede in figura, la teoria BET è lineare solamente in un range del valore  $\frac{p}{p_0}$ , ovvero compreso fra 0.05-0.35, per altri valori la teoria non è applicabile. [13]

La IUPAC, definisce sei tipi di isoterme di fisisorbimento, le quali identificano i materiali in base alla loro porosità. Il metodo BET è applicabile solo alle isoterme di adsorbimento di tipo II e di tipo IV. Le quali indicano rispettivamente, i solidi dispersi non porosi o macroporosi, e i solidi mesoporosi con diametro compreso fra 2-50 nm. [12]

A titolo esemplificativo, la figura 2.3 raccoglie le tipologie di isoterme di adsorbimento per i vari materiali porosi. [12]

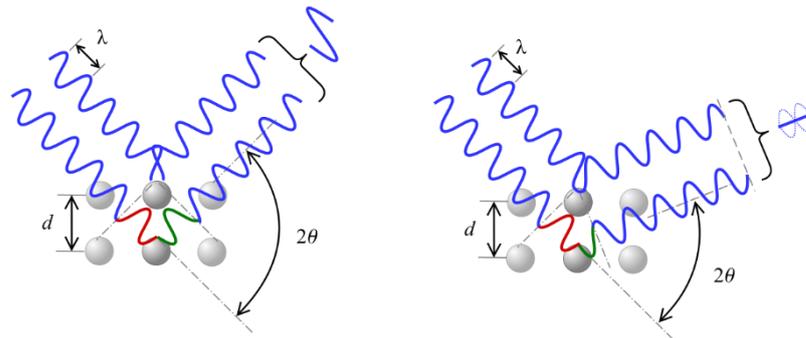


**Figura 2.3** Classificazione delle isoterme di fisisorbimento. <sup>[12]</sup>

### 2.3.2. XRD (X-Ray Diffraction)

Questa tecnica permette di determinare la struttura atomica e molecolare di una fase cristallina. Specificamente è possibile identificare la composizione di fase, la dimensione dei cristalliti, le trasformazioni di fase, la struttura (cella elementare e parametri di cella) ed eventuali difetti.

La tecnica si basa sullo scattering di raggi X degli atomi in una matrice. Tramite un fascio di raggi X (lunghezza d'onda di circa 0.5-2 Å) incidenti sul campione, si eccitano gli atomi della struttura cristallina che generano una dispersione degli elettroni. In questo modo il raggio cambia direzione e viene misurato dall'apparecchiatura. La quale permette di misurare angoli e intensità dei vari raggi diffratti. Grazie a queste misure è possibile capire gli elementi presenti nel reticolo, poiché ogni elemento reagisce a questi raggi in maniera differente. <sup>[14]</sup>



**Figura 2.4** Rappresentazione incidenza del raggio sul piano cristallino. <sup>[15]</sup>

Per spiegare questo principio viene utilizzata la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.12)$$

Dove:

$n$  è un numero intero positivo.

$\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione [ $nm$ ].

$d$  è la distanza presente fra due piani atomici [ $nm$ ].

$\theta$  è l'angolo di diffrazione del raggio [ $^\circ$ ].

Tramite la quale è possibile calcolare la distanza fra due piani cristallografici. In seguito tramite l'equazione di Scherrer si può risalire alla dimensione delle particelle:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.13)$$

Dove:

D è la dimensione delle particelle [nm].

$\beta$  è la larghezza a metà altezza del picco del segnale.

K è una costante legata alla fase cristallina.

L'intensità dei raggi X diffratti viene plottata in funzione dell'angolo di diffrazione e l'orientazione del campione. Una volta ottenuto il diagramma, viene confrontato con le banche dati di composti già analizzati ed identificati, in questo modo è possibile risalire alla composizione dei campioni sconosciuti o quelli che si stanno analizzando.

### 2.3.3. TPR

Le tecniche TP (temperature programmed), misurano la reattività di un solido in funzione della temperatura sotto condizioni controllate. La temperatura alla quale le specie reagiscono, riflette la loro forza, infatti differenti specie chimiche reagiscono a differenti temperature. Quelle più reattive reagiscono a temperature più basse, mentre quelle meno reattive necessitano di temperature più elevate. Sono presenti veri tipologie di tecniche TP quali: TPD (temperature programmed desorption), TPR (temperature programmed reduction), TPS (temperature programmed sulfiding), TPO (temperature programmed oxidation). Queste tecniche risultano di facile applicazione e danno informazioni sul tipo di legami e sui gruppi funzionali presenti sulla superficie del solido. <sup>[14]</sup>

Nel caso specifico è stata attuata una TPR, dove il catalizzatore solido ossidato viene sottoposto ad un aumento della temperatura in modo programmato e al contempo, viene flussata una miscela di gas riducente (in questo caso H<sub>2</sub>). Viene misurata la velocità di riduzione misurando la composizione di gas riducente all'uscita del reattore. Specificamente viene misurata la quantità di idrogeno consumato (tramite rivelatore di conducibilità termica, spettrometro di massa), da cui è possibile valutare il grado di riduzione e quindi lo stato di ossidazione medio del solido. <sup>[16]</sup>

È stato utilizzato il 'Thermoquest CE instrument TPDRO 1100' e l'analisi TPR è stata svolta sui campioni del catalizzatore 1 e 2 sia freschi che post prove. È stato utilizzato un flusso di 20 ml/min al 5% di H<sub>2</sub> in Ar, la temperatura è stata fatta variare da 50 a 800 °C con una rampa termica di 10 °C/min e mantenuta a 800 °C per 30 min.

Questo strumento misura la variazione della conducibilità termica tra il gas in entrata e quello in uscita. È presente un ponte di Wheatstone che viene attraversato dai gas in uscita. Una volta

stabilizzata la differenza di potenziale nel ponte, parte l'analisi, quindi si flussa il gas riducente nel reattore. Il gas in uscita, in seguito alla reazione sul catalizzatore possiede una conducibilità differente che viene rilevata dal ponte come differenza di potenziale. Tramite un fattore di conversione si confronta questa variazione di potenziale con il consumo di idrogeno. A seconda della temperatura vengono promosse reazioni differenti sul catalizzatore, da cui si ottengono informazioni sulle specie presenti nello stesso.

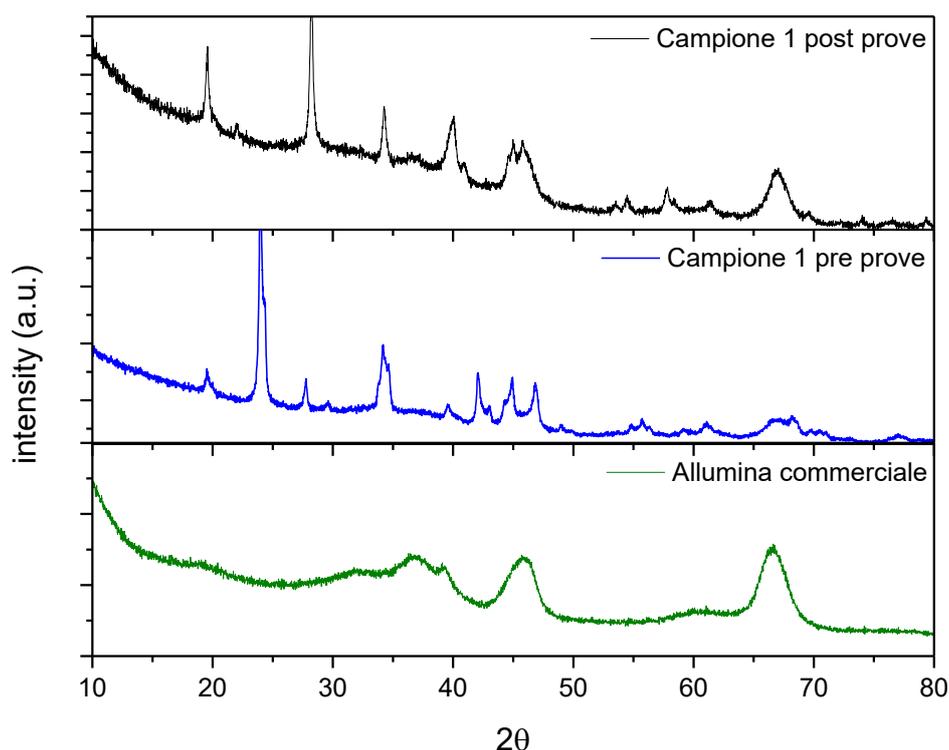


### 3. Risultati

#### 3.1 Caratterizzazione

##### 3.1.1 Risultati caratterizzazione del campione 1 ( $1Pt16BaAl_2O_3$ )

In fig. 3.1 sono stati riportati i diffrattogrammi ottenuti con il campione 1 prima e dopo le prove. Il diffrattogramma ottenuto con l'allumina commerciale usata come supporto viene presentato per confronto.

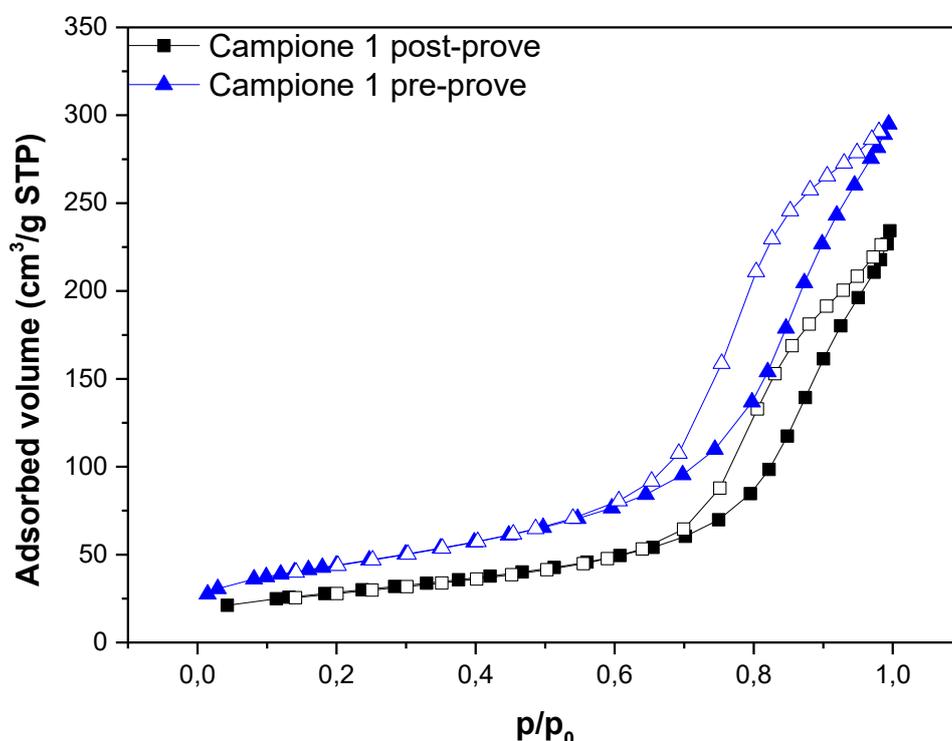


**Figura 3.1** diffrattogrammi ottenuti per il campione 1 ( $1Pt16BaAl_2O_3$ ) prima dello svolgimento del set di prove (diffrattogramma blu), dopo il set di prove (diffrattogramma nero). L'allumina commerciale è il supporto (verde)

Confrontando i diffrattogrammi pre e post prove ottenuti con il campione 1 è stata notata la comparsa di alcuni picchi in particolare a circa  $28^\circ 2\theta$  nel diffrattogramma ottenuto post prove. Questi picchi sono assegnati in letteratura alla presenza dell'ossido misto  $BaAl_2O_4$ . Questo composto, in letteratura <sup>[25]</sup>, è stato dimostrato che tende a formarsi durante trattamenti termici a temperature fra  $550-850^\circ C$  con ingresso di atomi di Ba all'interno della struttura dell'allumina. Tipicamente questo composto si forma a circa  $850^\circ C$ , tuttavia osservando la caratterizzazione pre e post prove del catalizzatore 1, si può notare come questo componente sia stato rilevato anche in questo lavoro.

Un fattore importante che influenza la capacità di storage dei catalizzatori in esame è la sinterizzazione del platino. [25] Questa risulta avvenire preferibilmente in condizioni ossidanti e durante l'invecchiamento termico, si ipotizza che sia dovuto alla formazione di ossido di platino ( $PtO_x$ ) volatile. Tuttavia le atmosfere riducenti tendono a ridurre questo effetto negativo per il catalizzatore. Inoltre essendo un fenomeno irreversibile, ne comprometterebbe le caratteristiche catalitiche. È stato visto che la sinterizzazione porta a una diminuzione dell'interazione fra Pt e Ba, quindi una degradazione della capacità di stoccaggio degli ossidi di azoto. Tuttavia mediante l'analisi ai raggi X non è stato possibile osservare variazioni del Pt che è presente in bassa percentuale in peso.

In fig. 3.2 sono state riportate isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto a  $-196^\circ\text{C}$  ottenute con il campione 1 pre-prove (curve blu) e post prove (curve nere).



*Figura 3.2* Isotherme di adsorbimento e desorbimento di azoto a  $-196^\circ\text{C}$  ottenute con il campione 1 pre-prove (curve blu) e post prove (curve nere)

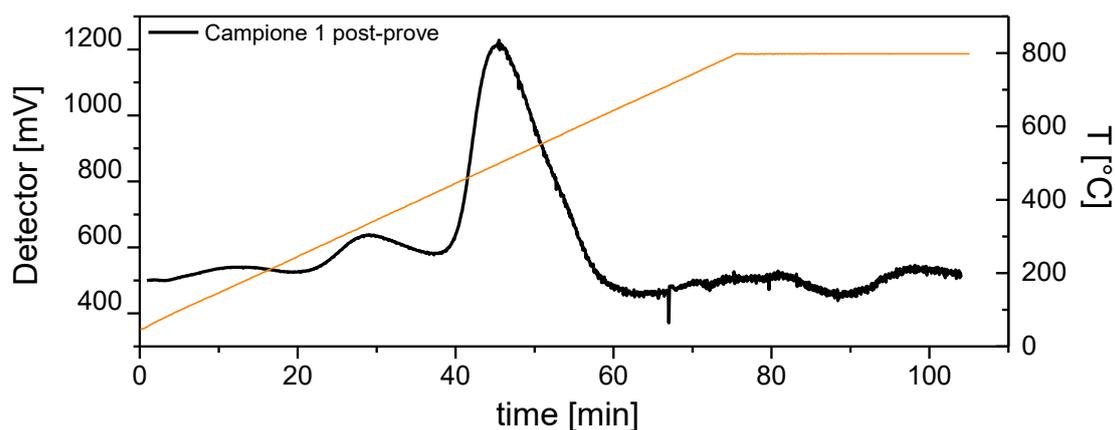
Entrambe le prove hanno portato ad isoterme di tipo IV ma la forma delle isoterme mostra un decremento del volume totale adsorbito sulla superficie come anche riportato dai dati riassunti in tabella 3.1.

**Tabella 3.1** Valori sperimentali di area superficiale specifiche e volume totale ottenuti dall'analisi del campione 1

Campione 1	BET area [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>tot</sub> [cm <sup>3</sup> /g]
Pre-prove	153.3	0.42
Post-prove	99.72	0.32

Dai dati riportati in tabella 3.1 si nota un decremento dell'area superficiale specifica dopo le prove catalitiche svolte.

In fig. 3.3 è stata riportata la curva ottenuta mediante l'analisi H<sub>2</sub>-TPR del campione 1 dopo lo svolgimento delle prove catalitiche.

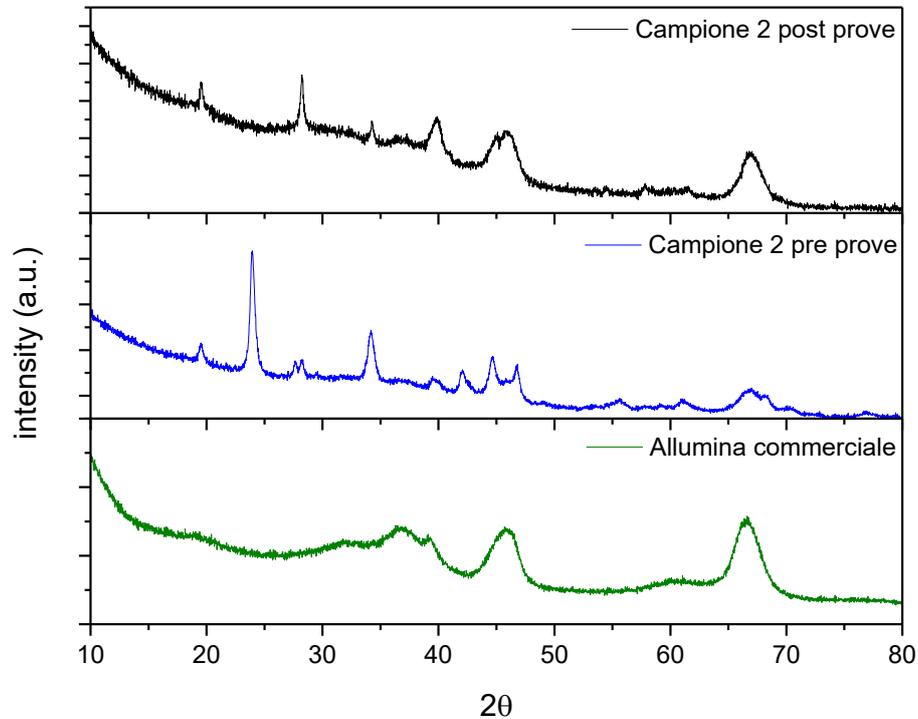


**Figura 3.3** Curva ottenuta dall'analisi H<sub>2</sub>-TPR del campione 1 post prove

In figura 3.3 si possono notare diversi picchi corrispondenti al rilascio di H<sub>2</sub> dalla superficie in seguito a reazioni che avvengono a temperature diverse. La presenza di diversi picchi testimonia la presenza di un range di siti attivi disponibili sulla superficie.

### 3.1.2 Risultati caratterizzazione campione 2 ( $1Pt0,3Rh16BaAl_2O_3$ )

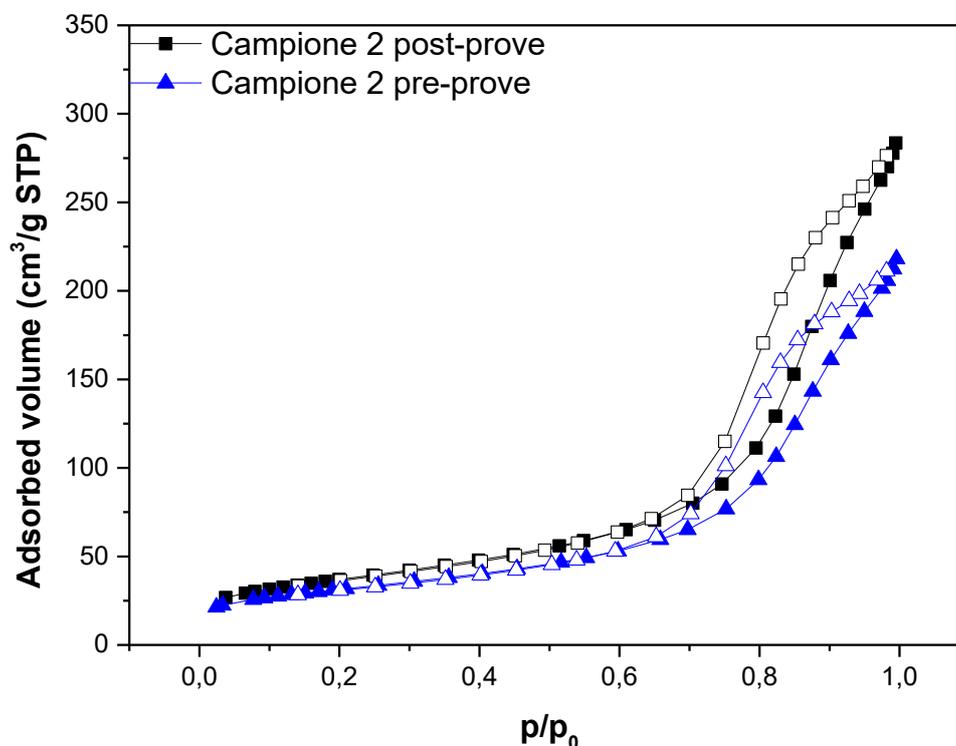
La figura 3.4 riporta i diffrattogrammi ottenuti con il campione 2 prima e dopo le prove. Il diffrattogramma ottenuto con l'allumina commerciale usata come supporto viene presentato per confronto.



**Figura 3.4** diffrattogrammi ottenuti per il campione 2 ( $1Pt0,3Rh16BaAl_2O_3$ ) prima dello svolgimento del set di prove (diffrattogramma blu), dopo il set di prove (diffrattogramma nero). L'allumina commerciale è il supporto (verde)

Anche nel caso del campione 2 mediante l'analisi ai raggi X sono stati evidenziati picchi diversi tra il diffrattogramma corrispondente al campione 2 pre-prove e quello relativo al campione dopo le prove catalitiche. Prima delle prove sono stati notati i picchi assegnati in letteratura a carbonati e nitrati di Ba formati durante la calcinazione. Dopo lo svolgimento del set di prove si è di nuovo evidenziata la presenza dei picchi caratteristici dell'ossido misto  $BaAl_2O_4$ .

In fig. 3.5 sono state riportate isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  ottenute con il campione 2 pre-prove (curve blu) e post prove (curve nere).



**Figura 3.5** *Isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto a  $-196^{\circ}\text{C}$  ottenute con il campione 2 pre-prove (curve blu) e post prove (curve nere)*

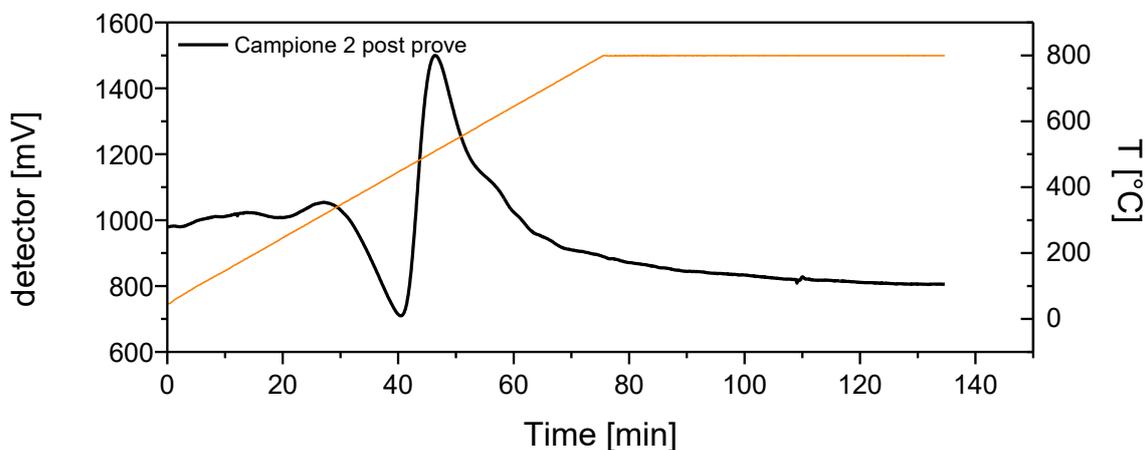
Dalla analisi delle isoterme di adsorbimento e desorbimento ottenute per il campione 2 pre e post prove catalitiche si può notare la forma del coppia di isteresi che anche in questo caso corrisponde al tipo IV sia prima che dopo le prove catalitiche. La peculiarità di queste prove è l'incremento di area superficiale per il campione 2 post prove come riportato in tabella 3.2.

**Tabella 3.2** *Valori sperimentali di area superficiale specifiche e volume totale ottenuti dall'analisi del campione 2*

Campione 2	BET area [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$V_{\text{tot}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
Pre-prove	110.2	0.31
Post-prove	131.5	0.41

Entrambi i valori di area superficiale specifica sono inferiori ai valori ottenuti sul campione 1 pre-prova.

In fig. 3.6 è stata riportata la curva ottenuta mediante l'analisi  $H_2$ -TPR del campione 2 dopo lo svolgimento delle prove catalitiche.

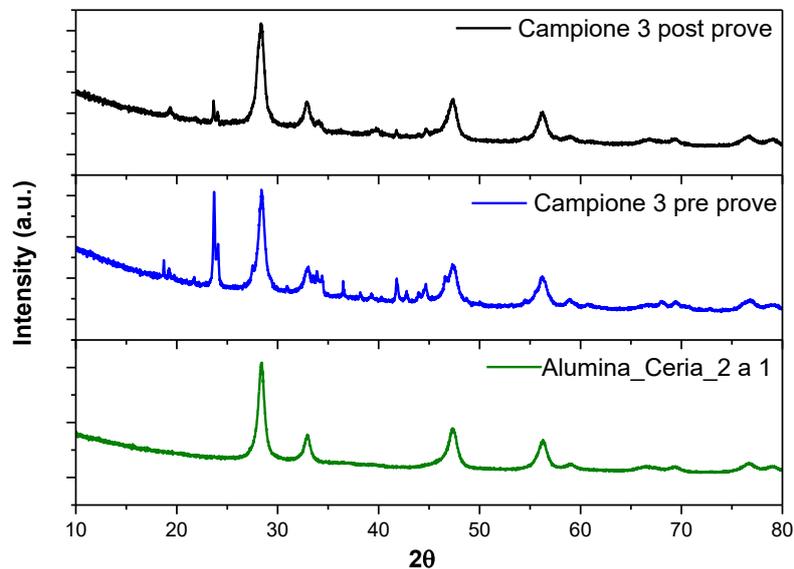


**Figura 3.6** Curva ottenuta dall'analisi  $H_2$ -TPR del campione 2 post prove. In arancione è riportata l'andamento della temperatura.

In figura 3.6 si possono notare diversi picchi corrispondenti al rilascio di  $H_2$  dalla superficie in seguito a reazioni che avvengono a temperature diverse. La presenza di diversi picchi testimonia la presenza di un range di siti attivi disponibili sulla superficie. La differenza con la curva ottenuta con il campione 1 data dalla presenza di un picco negativo attorno a 400 °C. Questo picco potrebbe essere associato alla formazione di idruri di Pt o Rh. La possibilità di avere la formazione di idruri è legata alla presenza di questi elementi in forma non ossidata. L'eventuale riduzione delle specie metalliche potrebbe essere testimoniata dalla presenza del picco a circa 300 °C.

### 3.1.3 Risultati caratterizzazione del campione 3 ( $1Pt16Ba/CeO_2Al_2O_3$ )

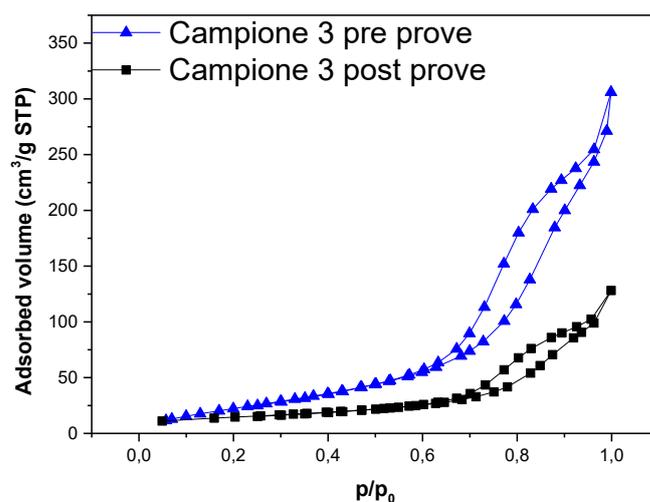
La figura 3.7 riporta i diffrattogrammi ottenuti con il campione 3 prima e dopo le prove. Il diffrattogramma ottenuto con l'allumina commerciale sulla quale è stata sintetizzata la ceria viene riportato per confronto.



**Figura 3.7** Diffrattogramma ottenuto con il campione 3 dalla analisi ai raggi X. Il diffrattogramma della allumina e ceria (verde) è proposto come confronto.

I diffrattogrammi riportati in fig. 3.7 permettono di notare che il campione pre-prove presenta picchi assegnabili a nitrati e carbonati formati durante la calcinazione. I restanti picchi possono essere assegnati in base alla letteratura e corrispondono alla presenza della ceria la quale presenta bassa cristallinità o cristalli di piccole dimensioni. Il diffrattogramma ottenuto sul campione post prove (nero) mostra picchi molto simili al supporto allumina-ceria studiato pre impregnazione.

In fig. 3.8 sono state riportate isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  ottenute con il campione 3 pre-prove (curve blu) e post prove (curve nere).



**Figura 3.8** Isotherme di adsorbimento e desorbimento di azoto a  $-196^{\circ}\text{C}$  ottenute con il campione 2 pre-prove (curve blu) e post prove (curve nere)

Le isoterme riportate in fig. 3.8 mostrano una grande differenza nelle proprietà texturali prima e dopo le prove. Questa differenza è mostrata anche dalla diversa area superficiale specifica misurata con il metodo BET che si assesta attorno a  $161\text{ m}^2/\text{g}$  per il campione pre prove mentre il campione post prove mostra un valore di  $51\text{ m}^2/\text{g}$ . Il grande decremento di area superficiale specifica può essere imputato a importanti cambiamenti della superficie del supporto dovuta ai ripetuti processi termici a cui è stato sottoposto il catalizzatore durante le prove sperimentali.

### 3.2. Prove

Un parametro da valutare per i sistemi NO<sub>x</sub> storage, è l' 'NO<sub>x</sub> storage capacity'. [22] Questo parametro ci dà informazioni sull'attività del catalizzatore durante le fasi di miscela ricca e povera e sulla quantità di materiale adsorbito e desorbito.

Viene valutato come:

$$NSC = \frac{\int_0^{t_L} (f_{NOx,in} - f_{NOx,out}) dt}{m_{cat}} \left[ \frac{mol_{NOx}}{g_{cat}} \right] \quad (3.1)$$

Dove:

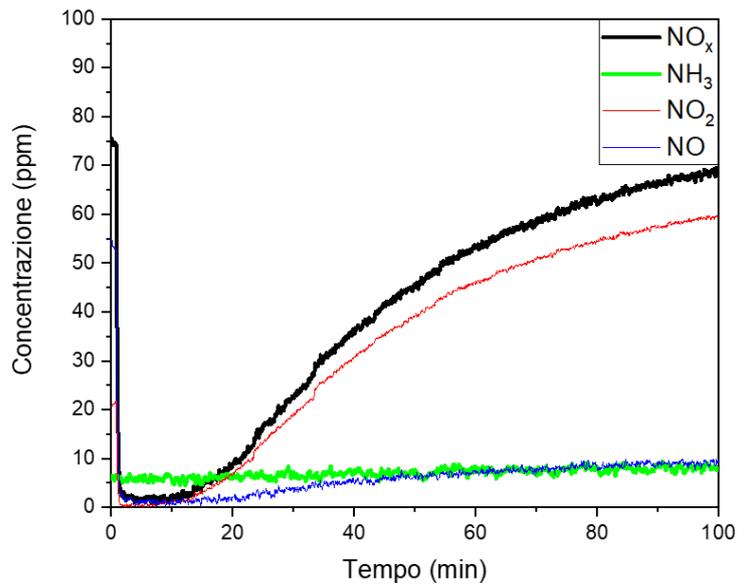
$f_{NOx,in}$ ;  $f_{NOx,out}$ , indicano rispettivamente il flusso molare di NO<sub>x</sub> all'ingresso e all'uscita del reattore [ $mol/min$ ].

$t_L$  è la durata della fase lean (povera) [ $min$ ].

$m_{cat}$  è la massa del campione di catalizzatore immessa nel reattore [ $g$ ].

Una prova completa di un processo NSR prevede nella fase di adsorbimento che il catalizzatore raggiunga la saturazione. Ovvero si può definire conclusa la fase, quando il valore degli NO<sub>x</sub> in uscita dal reattore raggiunge il valore in ingresso. Tutti i siti attivi disponibili di bario sono legati con i nitrati (o nitriti) e gli NO<sub>x</sub> che arrivano con la miscela in ingresso vengono ossidati dal platino ma non stoccati. Un esempio viene proposto nella figura 3.9.

A questo punto si può procedere con la seconda fase. Questa si conclude quando la quantità di NO<sub>x</sub> in uscita sarà prossima agli 0 ppm, ovvero il catalizzatore avrà desorbito gli NO<sub>x</sub>. Durante questa fase si ha un effetto di riduzione degli ossidi di azoto, verso diversi composti, secondo le reazioni 2.7, 2.8 e 2.9. [18]



*Figura 3.9 Esempio grafico fase di adsorbimento.*

Come condizioni di integrazione per ottenere il valore NSC si è partiti dal momento in cui si è passati dal by-pass al reattore. Corrispondente al crollo degli NO<sub>x</sub> visibile nel grafico, questo punto viene identificato come momento iniziale della prova ( $t = 0$  min). Successivamente si traccia una linea orizzontale finché non si raggiunge la composizione in uscita, uguale a quella in entrata ( $t = t_L$ ). Valutando l'area del rettangolo che si viene a formare, si sottrae l'area sottesa alla curva. L'area rimanente corrisponde alla quantità di NO<sub>x</sub> adsorbiti dal catalizzatore. Mentre nella fase di desorbimento è sufficiente valutare l'area sottesa alla curva, che indica la quantità di NO<sub>x</sub> desorbiti. Successivamente tramite la legge dei gas perfetti si ottiene la quantità di NO<sub>x</sub> in moli. Per la valutazione sono state utilizzate le seguenti condizioni:

$$T = 298 \text{ K}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$R = 0,0821 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}$$

### 3.2.1 Fase di adsorbimento prove 1, 2, 3, catalizzatore 1

Durante questo set di prove è stato utilizzato il catalizzatore 1 e la temperatura del reattore è stata mantenuta pari a 315 °C.

Nella figura 3.10 è riportata la fase di desorbimento per le prove 1, 2 e 3. Il grafico presenta in ascissa il tempo di prova, di cui è stata rappresentata la frazione iniziale e non la completa saturazione per avere un focus sul comportamento nei primi minuti di test. In ordinata la quantità adsorbita percentuale di NO<sub>x</sub>, che viene valutata secondo l'equazione 3.2.

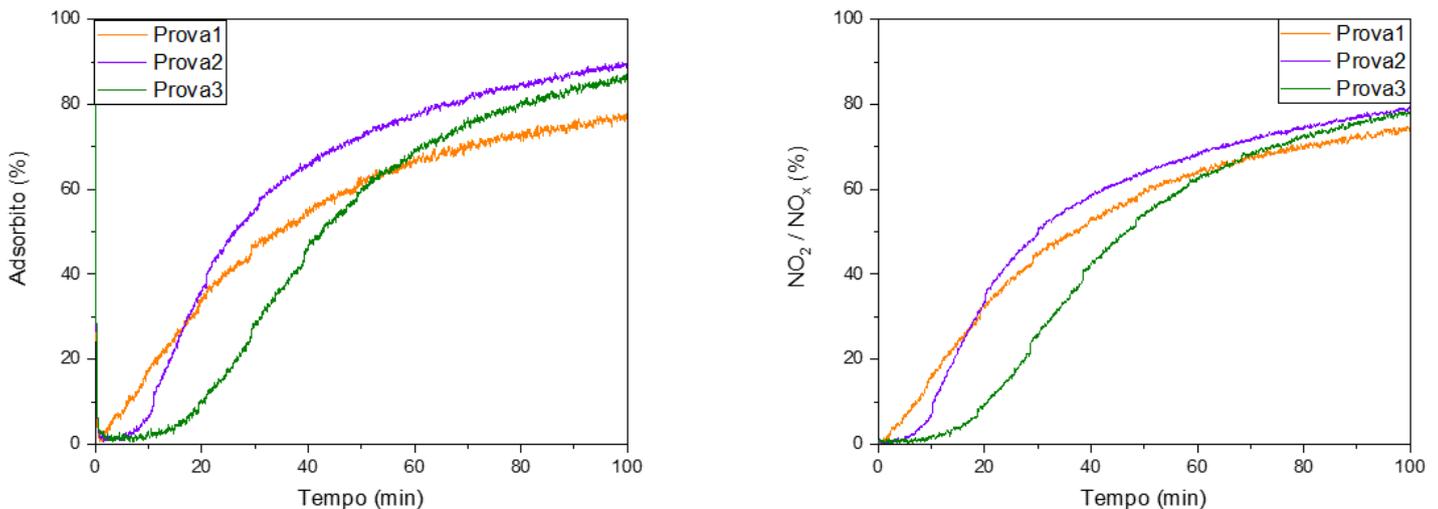
$$\text{Quantità adsorbita} = \frac{NO_{x,t=0} - NO_{x,t=n}}{NO_{x,t=0}} * 100 \quad (3.2)$$

Dove:

$NO_{x,t=0}$  rappresenta la quantità in ppm, di NO<sub>x</sub> all'ingresso del reattore.

$NO_{x,t=n}$  rappresenta la quantità in ppm, di NO<sub>x</sub> all'uscita del reattore.

$0 < n \leq t_f$ , rappresenta i punti di campionamento durante la prova.



**Figura 3.10** Adsorbimento prove 1,2,3; quantità NO<sub>x</sub> adsorbiti vs tempo (a sinistra); Rapporto NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> vs tempo (a destra), catalizzatore 1 a T = 315°C.

La prova 1 indica il comportamento del catalizzatore rispetto alla reazione di ossidazione dell'NO. Si può notare come il contatto del gas con la superficie del solido porti in maniera repentina alla formazione di NO<sub>2</sub> per poi rallentare e favorire maggiormente lo storage di questo composto.

Successivamente con l'aggiunta di H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (rispettivamente prova 2 e prova 3), in fig. 3.10 si nota come si ottiene un rallentamento della reazione di ossidazione. Infatti soprattutto nella prova 3, il rilascio di NO<sub>x</sub> nella corrente in uscita viene rilevato con un ritardo molto evidente rispetto ai due casi precedenti.

Come visto in letteratura, l'acqua ha un'influenza maggiore sulla reazione di ossidazione a temperature inferiori e inoltre risulta una minor conversione a NO<sub>2</sub>. Nei test svolti nell'articolo di riferimento [19], è stata utilizzata una quantità di acqua decisamente superiore rispetto a quella utilizzata in questo lavoro. È stato rilevato il comportamento opposto, in quanto nella prova 3 si ottiene una quantità maggiore di NO<sub>2</sub> nel flusso in uscita rispetto alla prova 1, rispettivamente l'86,8% contro l'84,7%.

L'acqua tende a competere sui siti attivi del catalizzatore, riducendo l'attività catalitica dello stesso, ma al contempo ha un effetto positivo dal punto di vista dello storage. Questo è stato visto anche nella letteratura nel caso specifico a 350°C con una quantità di acqua leggermente inferiore (circa 1%). [19]

Mentre la presenza di idrogeno nella corrente gassosa, influenza il comportamento del Pt, in quanto questo metallo può comportarsi da agente ossidante o riducente a seconda dell'ambiente in cui si trova. Quindi è possibile che sulla superficie del catalizzatore si crei un microambiente che modifichi le condizioni di funzionamento rispetto alla prova 1. Valutando la quantità di NO<sub>2</sub> rispetto agli NO<sub>x</sub> a fine prova, si trova infatti che la presenza di idrogeno va a diminuire la conversione in NO<sub>2</sub> di circa il 2,7%, un valore comunque trascurabile.

Valutando la Capacità di adsorbimento in queste prove, si ottengono i valori riportati in tabella 3.3.

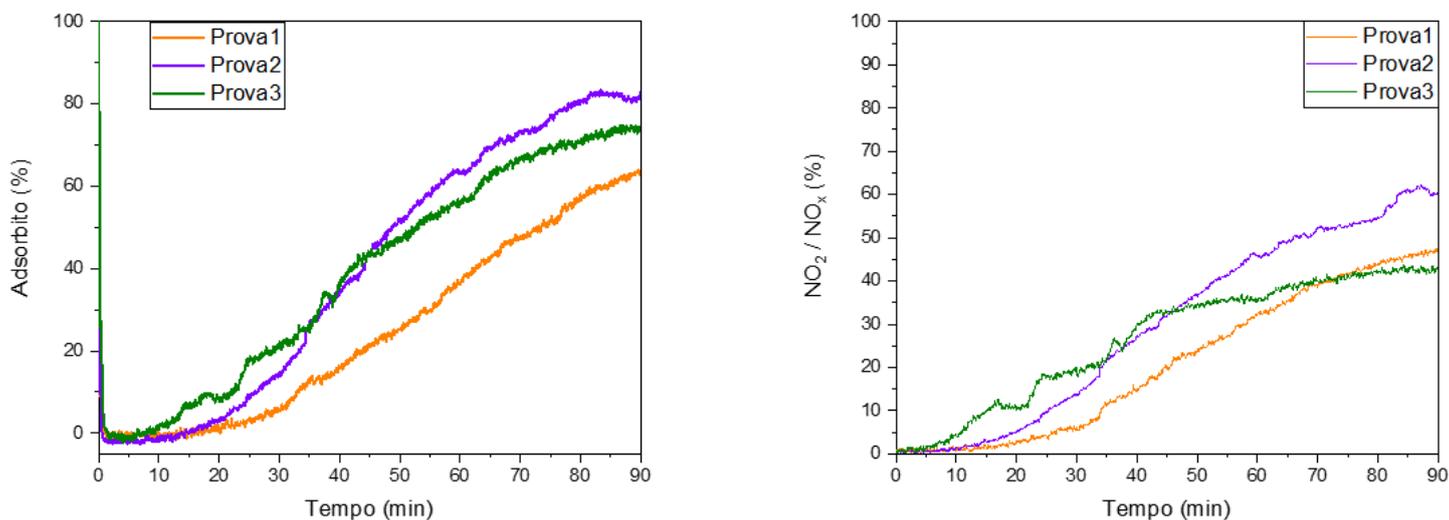
**Tabella 3.3** Capacità di adsorbimento, catalizzatore 1 per le prove 1, 2, 3.

1Pt16BaAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 315°C	
Prova 1	
	Capacità NO <sub>x</sub> [mmol/g <sub>cat</sub> ]
adsorbimento	0,200
Prova 2	
	Capacità NO <sub>x</sub> [mmol/ g <sub>cat</sub> ]
adsorbimento	0,201
Prova 3	
	Capacità NO <sub>x</sub> : [mmol/ g <sub>cat</sub> ]
adsorbimento	0,220

Questo parametro risulta praticamente uguale per tutte e tre le condizioni di prova, con un leggero miglioramento per la prova in cui è presente l'acqua. Quindi si può affermare che il materiale, a questa temperatura, raggiunge un valore limite, non influenzato eccessivamente dai componenti aggiuntivi nella miscela in ingresso.

È da notare che il campione utilizzato è rimasto sempre lo stesso nonostante le diverse prove. Non è stato sostituito, quindi si nota un leggero peggioramento della capacità di adsorbimento rispetto alle prove iniziali.

Un altro set di prove è stato svolto con il catalizzatore 1 ma in questo caso è stata mantenuta una temperatura del reattore pari a 150 °C durante l'adsorbimento. Nella figura 3.11 sono riportati i risultati delle prove 1, 2 e 3 con composizione riportate nel capitolo 2.1.



**Figura 3.11** Adsorbimento prove 1,2,3; quantità  $NO_x$  adsorbiti vs tempo (a sinistra); Rapporto  $NO_2/NO_x$  vs tempo (a destra), catalizzatore 1 a  $T = 150$  °C.

Il catalizzatore 1 appena ottenuto dalla calcinazione è stato testato con una temperatura di 150 °C. Questo set di prove aveva lo scopo di valutare quale fosse l'effetto della temperatura principalmente sulla fase di adsorbimento. Poiché il sistema di abbattimento SCR degli  $NO_x$ , a valle del sistema NSC, potrebbe includere sia l'utilizzo di un  $NH_3$ -SCR o di un  $H_2$ -SCR, infatti quest'ultimo lavora a temperature più basse rispetto al primo. [5]

Osservando il grafico 3.11 e comparandolo ai test avvenuti a 315 °C (fig. 3.10), risulta che a temperatura più bassa la cinetica della reazione di ossidazione è più lenta. Nella prova 1, la prima parte del grafico il profilo risulta piatto, mentre nel test a temperatura maggiore tendeva a reagire istantaneamente. Inoltre un altro dato che risulta a favore di questa ipotesi è il rapporto  $\frac{NO_2}{NO_x}$ . In tutte e tre le prove si è ottenuto un valore medio del 48,9%, poco superiore alla metà del caso precedente.

Nella prova 1 e 2 lo storage avviene inizialmente alla stessa velocità, dopo circa 25 min inizia la saturazione del campione. In questo caso, l'acqua tende a competere sui siti attivi del catalizzatore portando a uno stoccaggio inferiore.

Questo comportamento viene confermato attraverso l'analisi della capacità di storage e riportato in tabella 3.4.

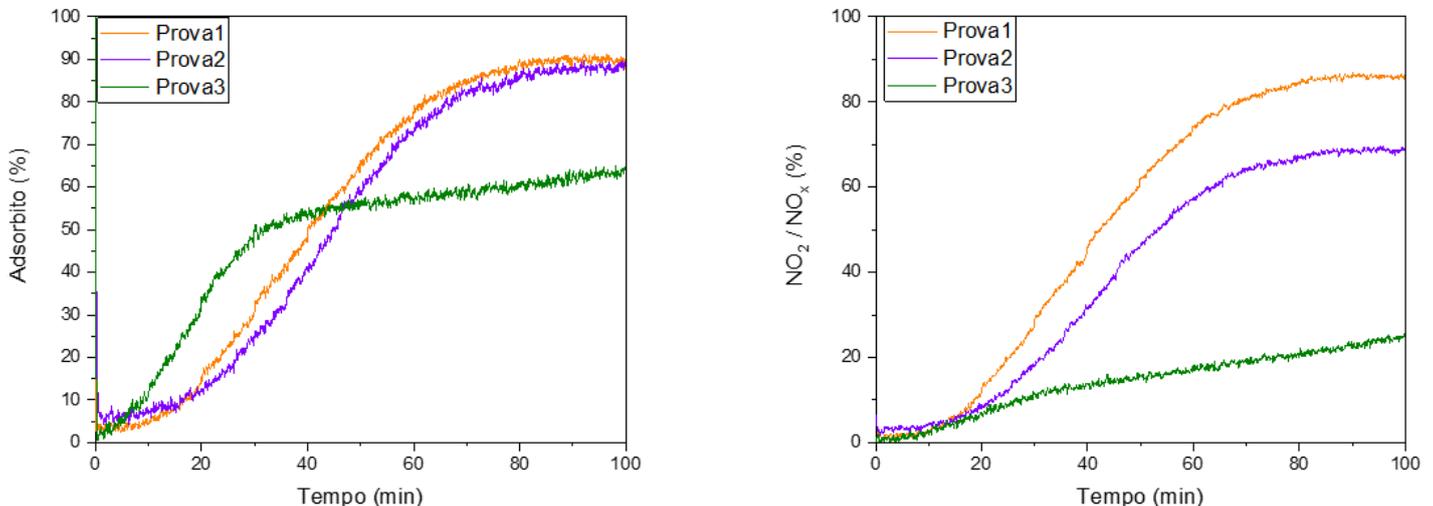
**Tabella 3.4** Capacità di adsorbimento, catalizzatore 1 per le prove 1, 2, 3 con  $T= 150^{\circ}\text{C}$ .

$1\text{Pt}16\text{BaAl}_2\text{O}_3 - 150^{\circ}\text{C}$	
Prova 1	
	Capacità $\text{NO}_x$ [mmol/g <sub>cat</sub> ]
adsorbimento	0,365
Prova 2	
	Capacità $\text{NO}_x$ [mmol/g <sub>cat</sub> ]
adsorbimento	0,314
Prova 3	
	Capacità $\text{NO}_x$ [mmol/g <sub>cat</sub> ]
adsorbimento	0,192

Come si vede dalla tabella 3.4, i valori di NSC nelle prime due prove risultano molto più elevati delle prove successive. Questo avviene sia per l'utilizzo di un catalizzatore fresco che, come si vede nella prima prova ha avuto delle performance ottimali, sia per una la bassa temperatura a cui è stato testato il campione. Questo lo si può affermare perché alla temperatura di  $315^{\circ}\text{C}$ , nella corrente in uscita a seguito della fase di adsorbimento si aveva circa un 80% di  $\text{NO}_2$ , mentre nelle prove a temperatura più bassa viene riscontrata una composizione media di circa il 50%. Questo aspetto, dunque, può essere spiegato con il fatto che a basse temperature vengano stoccati sia nitriti che nitrati, senza una via preferenziale.

### 3.2.2 Fase di adsorbimento prove 1,2,3 catalizzatore 2

Questo set di prove è stato svolto con l'utilizzo del catalizzatore 2 e con il mantenimento di una temperatura pari a 315 °C.



**Figura 3.12** Adsorbimento prove 1,2,3; quantità  $\text{NO}_x$  adsorbiti vs tempo (a sinistra); Rapporto  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  vs tempo (a destra), catalizzatore 2 a  $T = 315$  °C.

Il catalizzatore 2 durante le prove 1, 2 e 3 si comporta diversamente in base alla miscela di gas utilizzata durante l'adsorbimento. I profili di conversione degli  $\text{NO}_x$  per le prove 1 e 2, risultano praticamente uguali. Anche in questo caso è presente un leggero ritardo nel rilascio degli  $\text{NO}_x$  nella prova 2 (in presenza di  $\text{H}_2$ ). Inoltre la differenza di conversione di  $\text{NO}$  in  $\text{NO}_2$  risulta molto più accentuata: nella prova 1 è stato riscontrato l'84,3% di  $\text{NO}_2$  nella miscela in uscita, nella prova 2 la percentuale di  $\text{NO}_2$  osservata nella miscela in uscita si assesta attorno ad un valore del 78,8%. La reazione di ossidazione, in riferimento alla prova 1, avviene più lentamente rispetto al catalizzatore 1, poiché la curva ha una pendenza meno accentuata.

Risultati simili sono prevedibili in quanto è stato aggiunto il Rh sul catalizzatore. Il quale ha un comportamento altamente riducente, quindi contro-tendenza rispetto alla reazione proposta. Inoltre avendo depositato una quantità maggiore di materiale su questo catalizzatore, si ha una diminuzione dell'area superficiale disponibile per la reazione.

Ciò che risulta anomalo rispetto al caso precedente, è la prova 3. Infatti l'acqua sembra migliorare la reattività del catalizzatore, ma questo viene smentito osservando gli andamenti di  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$  all'uscita del reattore (grafico non presentato per brevità). Durante la prova 3, infatti, si è verificato un rilascio di  $\text{NO}$  maggiore. Questo risultato può essere spiegato ipotizzando che la reazione di ossidazione non ha avuto luogo in maniera efficiente come negli altri casi. I dati sperimentali dimostrano infatti che la miscela gassosa in uscita dal reattore presenta una quantità di  $\text{NO}_2$  del 45,6% rispetto al totale. Un comportamento simile è stato ottenuto nelle prove catalitiche con una temperatura di 150 °C.

Tuttavia dall'analisi della capacità di storage si è notato, anche in questo caso, che l'acqua abbia un effetto benefico sulla capacità di storage, come riportato dai dati ottenuti dalle curve e riportati nella tabella 3.5.

*Tabella 3.5 Capacità di adsorbimento, catalizzatore 2 per le prove 1, 2, 3.*

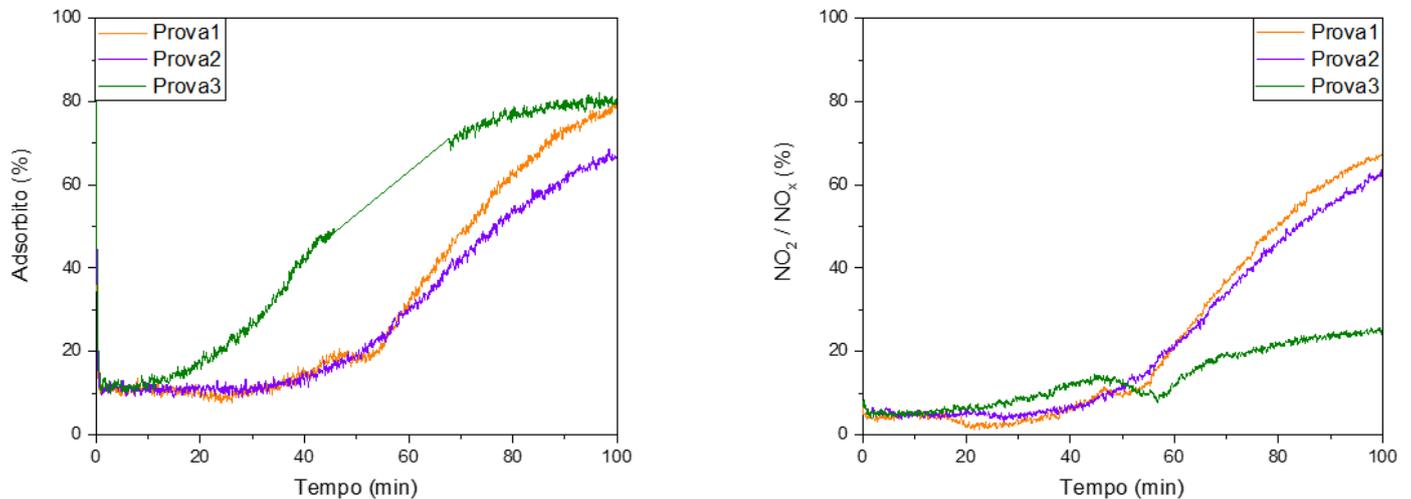
1Pt0.3Rh16BaAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 315°C	
Prova 1	
	Capacità NO <sub>x</sub> [mmol/g <sub>cat</sub> ]
adsorbimento	0,173
Prova 2	
	Capacità NO <sub>x</sub> [mmol/g <sub>cat</sub> ]
adsorbimento	0,163
Prova 3	
	Capacità NO <sub>x</sub> [mmol/g <sub>cat</sub> ]
adsorbimento	0,290

Dai valori riportati in tabella 3.5 risulta che nelle prime due prove il valore sia il medesimo, nella terza prova (in presenza di H<sub>2</sub>O nella miscela gassosa) si ottiene una capacità molto maggiore. Anche in questo contesto, si può motivare questa differenza importante con il fatto che per la prova 3 è stato usato un catalizzatore appena ottenuto dopo la calcinazione. Infatti come nel primo test con il catalizzatore 1, quando il catalizzatore è appena ottenuto dalla calcinazione (fresco), si trovano valori molto più alti di capacità di adsorbimento. Questi valori, in seguito, tendono a stabilizzarsi. Tuttavia la capacità di adsorbimento per il catalizzatore 1 fresco risultava essere pari a 0,365 mmol/g<sub>cat</sub>, notevolmente superiore al caso con l'aggiunta del rodio (catalizzatore 2).

Le differenze tra catalizzatore 1 e 2 sono state evidenziate dal risultato che nel primo caso si ha una media della capacità di adsorbimento a 315 °C, di circa 0,2 mmol/g<sub>cat</sub>, mentre per il catalizzatore 2 si ha un valore medio di circa 0,17 mmol/g<sub>cat</sub>. Una riduzione che può essere imputata dall'aggiunta del Rh sulla superficie. La possibile spiegazione la si ritrova nel fatto che il catalizzatore 1 ha subito un minor numero di trattamenti termici. Questi trattamenti vengono utilizzati tra una deposizione e l'altra. Risulta, infatti, difficile ipotizzare che le differenze siano dovute a variazioni della morfologia della struttura del catalizzatore.

### 3.2.3 Fase di adsorbimento prove 1,2,3 catalizzatore 3

Il catalizzatore 3 presenta un supporto misto ceria-allumina in rapporto in peso 1 a 2, con lo scopo di migliorare la capacità di adsorbimento. La temperatura utilizzata durante questo set di prove è stata di 315 °C.



**Figura 3.13** Adsorbimento prove 1,2,3; quantità  $NO_x$  adsorbiti vs tempo (a sinistra); Rapporto  $NO_2/NO_x$  vs tempo (a destra), catalizzatore 3 a  $T = 315$  °C.

Si può notare nel grafico 3.13, come inizialmente il profilo sia quasi piatto per un tempo di circa 40 min, rispetto ai circa 15 min ottenuti con il catalizzatore 1 nella prova 3 a 315 °C. Il profilo della curva indica, dunque, un elevato adsorbimento sulla superficie. Tuttavia dopo un tempo di circa 60 min, si è notato un incremento repentino della pendenza della curva. Si ha infatti la reazione di ossidazione da NO a NO<sub>2</sub>, dovuta alla saturazione dei siti attivi di bario. Si ricorda che la ceria sintetizzata sulla superficie della allumina commerciale era inferiore in peso ma l'effetto di incremento dello storage nei primi minuti della prova risulta ben visibile.

In tabella 3.6 è riportata la capacità di adsorbimento ottenuti dalle prove 1, 2 e 3 con il catalizzatore 3 ad una temperatura di 315 °C.

**Tabella 3.6** Capacità di adsorbimento, catalizzatore 3 per le prove 1, 2, 3.

1Pt16Ba/CeO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 315°C	
Prova 1	
	Capacità NO <sub>x</sub> [mmol/g <sub>cat</sub> ]
adsorbimento	0,211
Prova 2	
	Capacità NO <sub>x</sub> [mmol/g <sub>cat</sub> ]
adsorbimento	0,239
Prova 3	
	Capacità NO <sub>x</sub> [mmol/g <sub>cat</sub> ]
adsorbimento	0,184

I valori riportati in tabella 3.6 risultano in linea con il valore medio ottenuto per il catalizzatore 1. Un leggero aumento si ottiene con la prova 2 in cui è presente idrogeno nella miscela.

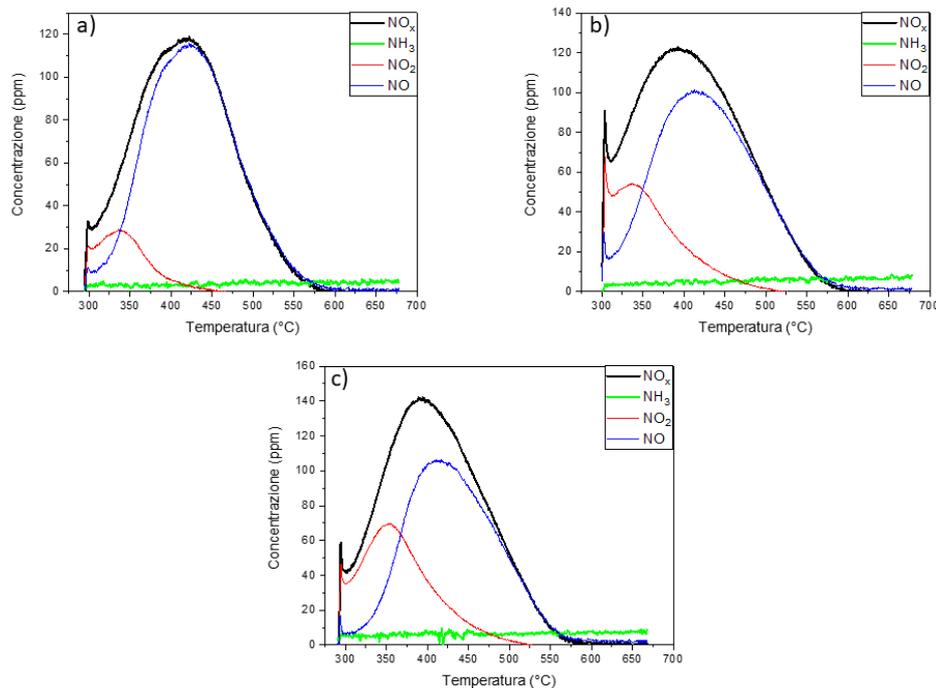
La reazione di ossidazione per la prova 1 e la prova 2 avviene con un rapporto  $\frac{NO_2}{NO_x}$ , rispettivamente del 78,9% e del 75,6%. Anche in questo caso l'idrogeno tende ad avere un effetto peggiorativo per la reazione di ossidazione anche se il catalizzatore, durante la prova 2, mostra una NSC maggiore. Questo risultato dimostra che, nonostante la presenza di H<sub>2</sub> nella miscela, il catalizzatore tende comunque ad adsorbire meglio gli ossidi di azoto.

Si rileva anche in questo caso un comportamento anomalo a causa della presenza di acqua. Come nei test precedentemente descritti, infatti, non è avvenuta la reazione di ossidazione, con una percentuale di NO in uscita osservata durante la prova 3 molto più elevata degli NO<sub>2</sub>. La percentuale di NO rispetto agli NO<sub>x</sub> totali misurata si è assestata attorno a circa il 70%.

### 3.2.4 Fase di desorbimento catalizzatore 1,2,3

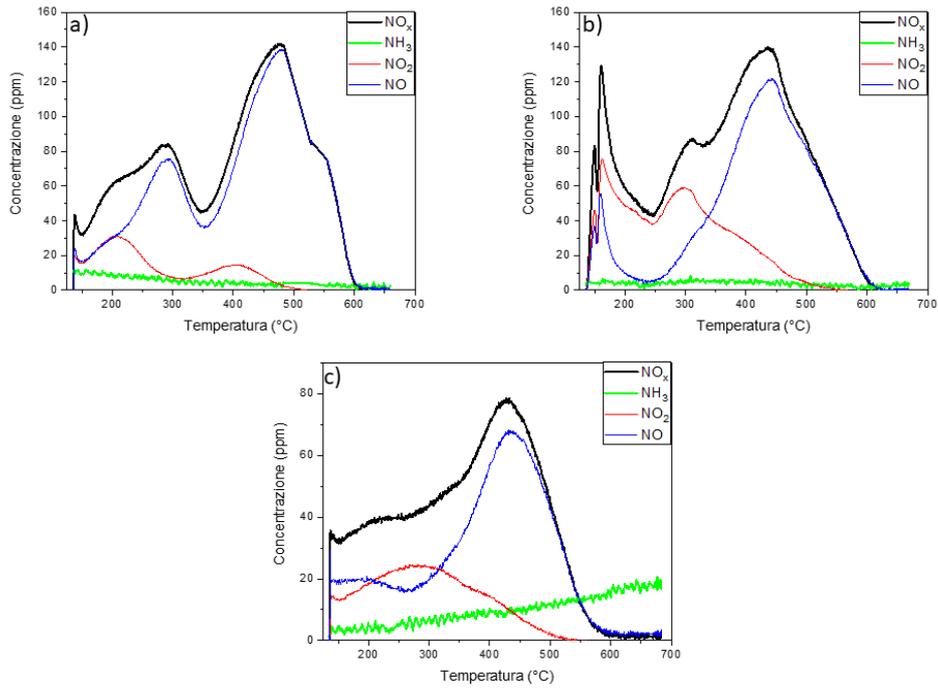
Come si può notare nelle figure riportate in seguito, durante il desorbimento i dati vengono presi partendo da un valore di  $\text{NO}_x$  prossimo allo zero. Questo è stato possibile in quanto la miscela per il desorbimento è stata flussata inizialmente nel by-pass per ottimizzare la composizione. Il punto iniziale del desorbimento corrisponde al punto finale della prova di adsorbimento, se si volessero unire i profili delle due fasi in unico grafico, si otterrebbe un grafico come in figura 1.9, tuttavia si è scelto di interrompere le prove per poter ricreare la miscela d'interesse prima dell'ingresso nel reattore, per evitare ritardi nella misurazione.

Fig. 3.14 mostra i risultati sperimentali ottenuti durante il desorbimento conseguente all'adsorbimento delle prove 1,2,3 svolte con il catalizzatore 1 a  $315^\circ\text{C}$ .



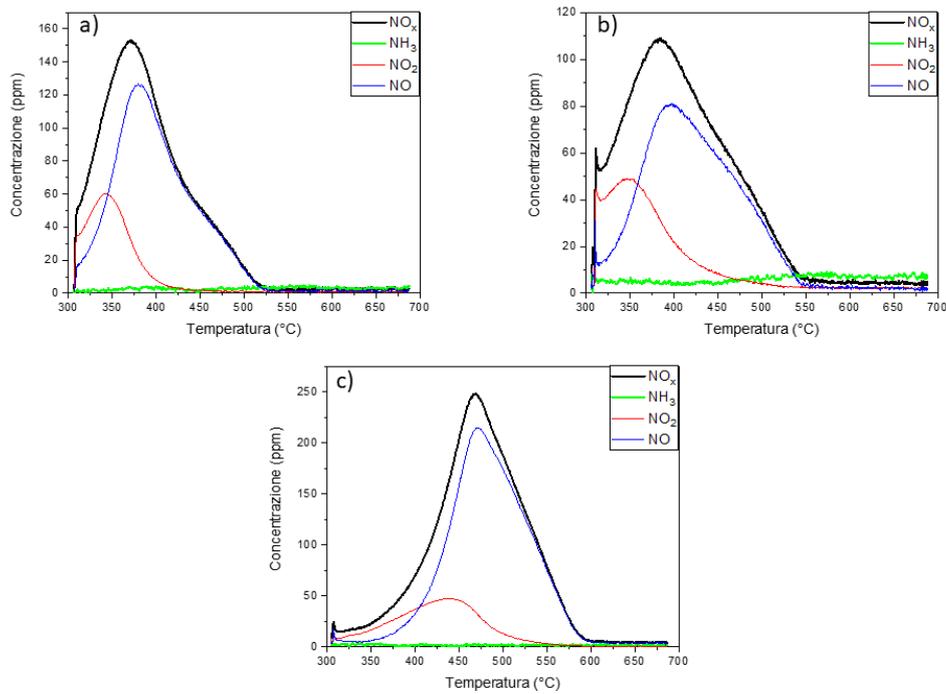
**Figura 3.14** Desorbimento catalizzatore 1, a) prova 1 ,b) prova 2,c) prova 3,  $T = 315^\circ\text{C}$

Fig. 3.15 mostra i risultati sperimentali ottenuti durante il desorbimento conseguente all'adsorbimento delle prove 1,2,3 svolte con il catalizzatore 1 a  $150^\circ\text{C}$ .



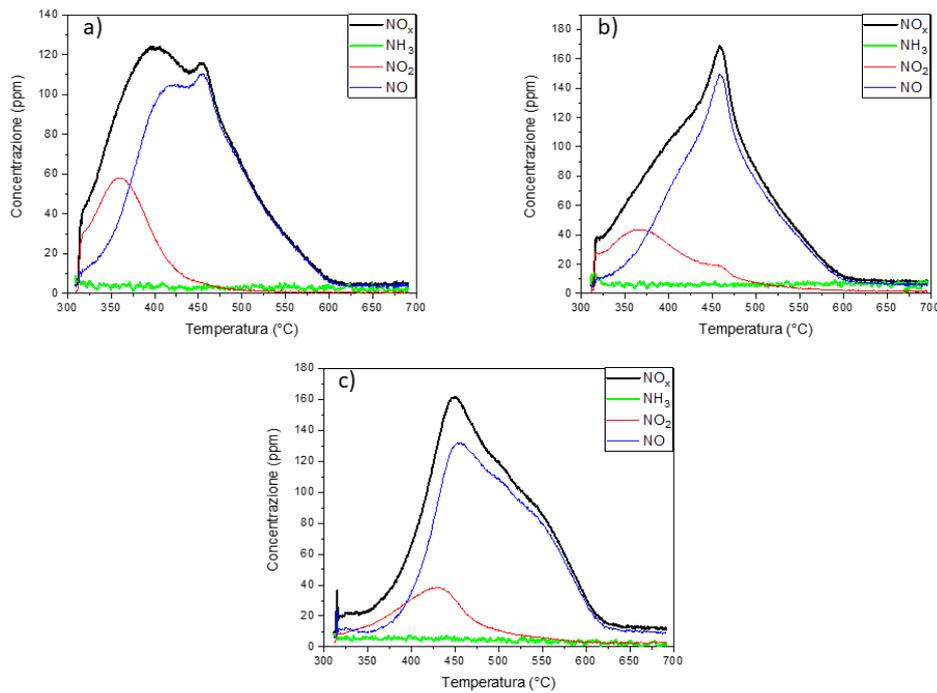
**Figura 3.15** Desorbimento catalizzatore 1, a) prova 1 ,b) prova 2,c) prova 3,  $T = 150^{\circ}\text{C}$

Fig. 3.16 mostra i risultati sperimentali ottenuti durante il desorbimento conseguente all'adsorbimento delle prove 1,2,3 svolte con il catalizzatore 2 a  $315^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 3.16** Desorbimento catalizzatore 2, a) prova 1 ,b) prova 2,c) prova 3,  $T = 315^{\circ}\text{C}$

Fig. 3.17 mostra i risultati sperimentali ottenuti durante il desorbimento conseguente all'adsorbimento delle prove 1,2,3 svolte con il catalizzatore 3 a 315 °C.



**Figura 3.17** Desorbimento catalizzatore 3, a) prova 1 ,b) prova 2,c) prova 3,  $T = 315^{\circ}\text{C}$

Nei primi minuti, in tutte le figure mostrate, si ha un picco iniziale dovuto allo spostamento dei gas residui all'interno del reattore e nelle tubazioni. Successivamente si può notare come il materiale tenda a desorbire e a ridurre gli ossidi di azoto presenti in superficie, grazie all'effetto dell'aumento di temperatura. Viene raggiunto un picco massimo, per poi desorbire la quota rimanente di NO<sub>x</sub> sino ad arrivare a valori prossimi allo 0. Se si osserva il rapporto fra NO e NO<sub>2</sub>, si nota come, venga sfavorita la reazione di ossidazione e avvenga una reazione di riduzione che porta alla formazione di NO. Infatti i nitrati legati con gli ossidi di bario, subiscono il processo inverso, rispetto alla fase di adsorbimento e vengono rilasciati sotto forma di NO. In tutti i casi questo fenomeno è avvenuto senza particolari anomalie.

La differenza fra i vari casi sperimentali si presenta rispetto al picco massimo di desorbimento. I dati vengono presentati nella tabella 3.7.

**Tabella 3.7** Temperatura di picco di desorbimento per i 3 catalizzatori nelle prove 1,2,3

	Temperatura [°C]			
	Catalizzatore 1 (315°C)	Catalizzatore 1 (150°C)	Catalizzatore 2	Catalizzatore 3
Prova 1	430	480	380	400
Prova 2	395	440	390	450
Prova 3	395	430	475	450

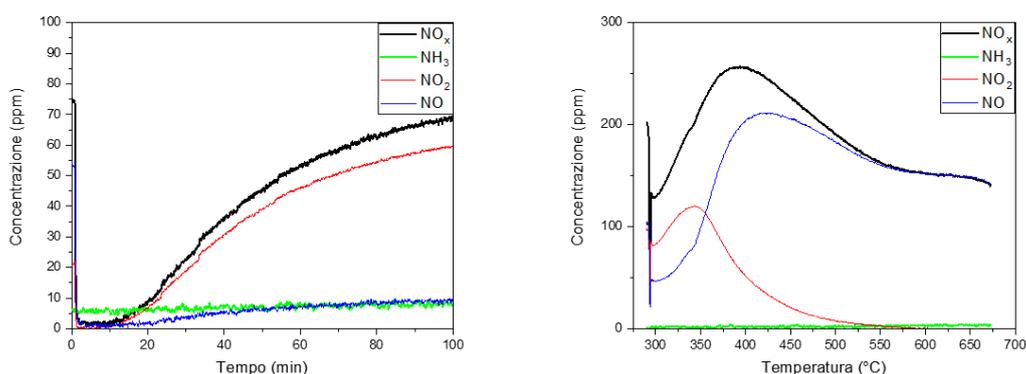
Il catalizzatore 1 risulta più reattivo a una temperatura maggiore nel momento in cui la miscela gassosa del desorbimento presenta solo azoto. L'utilizzo di altri componenti quali idrogeno e acqua, favoriscono il desorbimento a temperature inferiori per il catalizzatore 1. Lo stesso comportamento si ha per i test avvenuti a una temperatura di partenza inferiore sempre in presenza del catalizzatore 1.

Nelle prove svolte con il catalizzatore 2, si ha un effetto importante nella prova 3, in cui la presenza di acqua ostacola il processo di desorbimento, portando il picco massimo a una temperatura notevolmente superiore rispetto alla prova 1 e prova 2.

Il catalizzatore 3 presenta un comportamento simile nella fig. 3.17 (b) e nella fig. 3.17 (c), mentre nella fig. 3.17 (a) risulta un picco di desorbimento a 400 °C. Osservando quest'ultimo grafico, si nota come il desorbimento sia avvenuto in due step, in quanto intorno ai 460 °C si ha un altro picco leggermente inferiore.

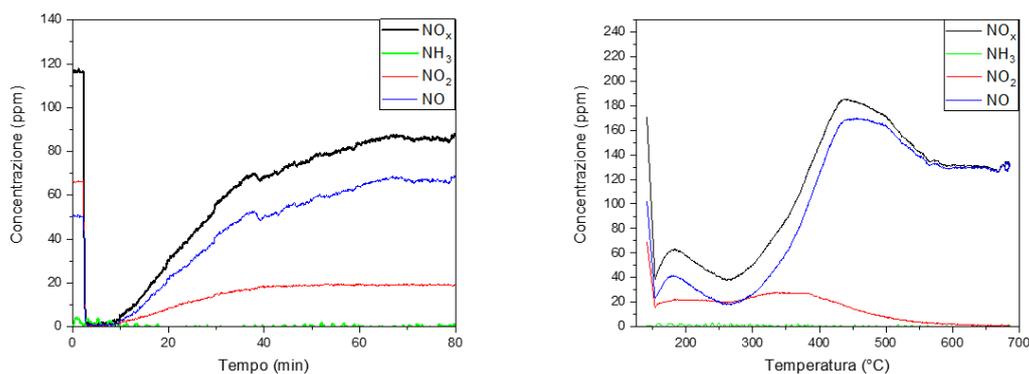
### 3.2.5 Prova 4, adsorbimento e desorbimento svolti con Catalizzatore 1,2 e 3.

In fig. 3.18 vengono riportate le curve relative all'adsorbimento e desorbimento ottenute con il catalizzatore 1 e la temperatura 315 °C. In questo caso la miscela in ingresso durante il desorbimento conteneva NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub>.



**Figura 3.18** Adsorbimento (a sinistra) e desorbimento (a destra), per il catalizzatore 1, T=315°C.

In fig. 3.19 vengono riportate le curve relative all'adsorbimento e desorbimento ottenute con il catalizzatore 1 ma ad una temperatura 150 °C. Anche in questo caso la miscela in ingresso durante il desorbimento conteneva NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub>.

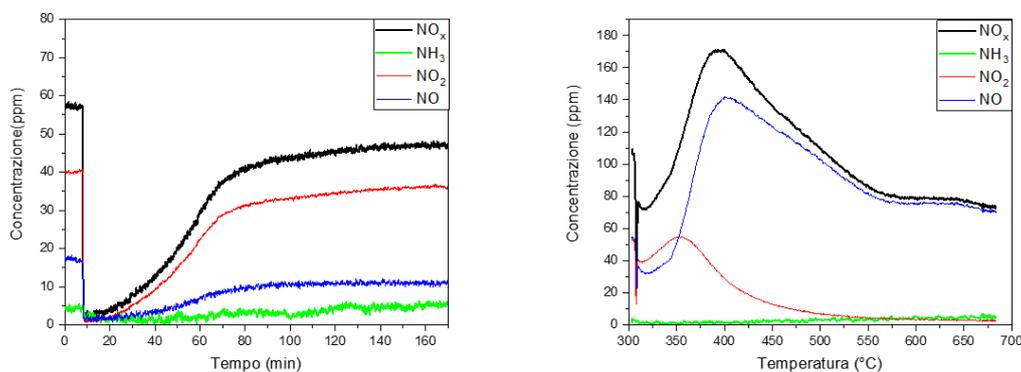


**Figura 3.19** Adsorbimento (a sinistra) e desorbimento (a destra), per il catalizzatore 1,  $T=150^{\circ}\text{C}$ .

In figura 3.19(destra) si nota che il catalizzatore non ha dato luogo in maniera efficiente alla reazione di ossidazione. L'ossidazione, durante il desorbimento, è stata ottenuta con il catalizzatore 1 alla temperatura di  $315^{\circ}\text{C}$  (fig. 3.18 destra).

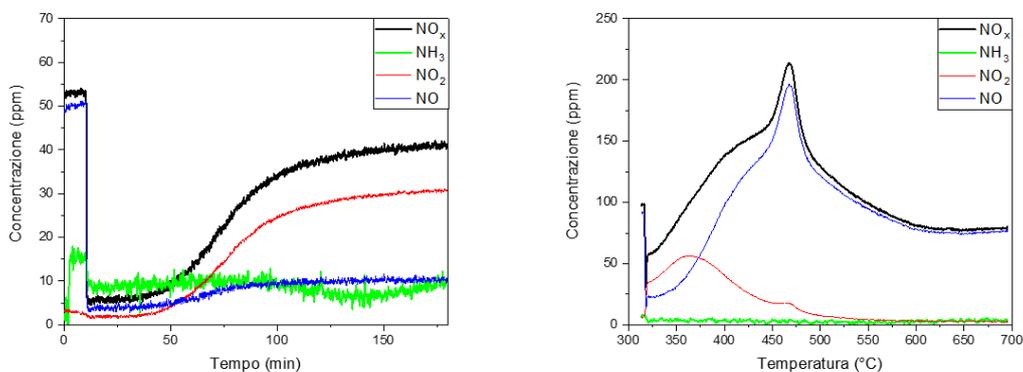
Nella figura 3.19, con una temperatura di adsorbimento a  $150^{\circ}\text{C}$ , si ottiene una bassa conversione degli NO a NO<sub>2</sub> nella prima fase (adsorbimento), si ipotizza quindi che a questa temperatura, venga rallentata la cinetica della reazione di ossidazione e venga preferito lo storage dei nitriti, in quanto presenti in quantità maggiore. Il catalizzatore, infatti, alla temperatura di  $315^{\circ}\text{C}$ , ha sempre favorito la reazione di ossidazione a NO<sub>2</sub> e non è mai stata rilevata alcuna anomalia, come avvenuto in altre condizioni. Successivamente come riportato in tabella 3.8, il valore della capacità di adsorbimento della prova 3 e della prova 4, risulta in linea con la capacità di adsorbimento del catalizzatore che ha subito diversi cicli operativi, raggiungendo il valore medio ottenuto nelle successive prove a temperatura maggiore.

In fig. 3.20 vengono riportate le curve relative all'adsorbimento e desorbimento ottenute con il catalizzatore 2 ma ad una temperatura  $315^{\circ}\text{C}$ . Anche in questo caso la miscela in ingresso durante il desorbimento conteneva NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub>.



**Figura 3.20** Adsorbimento (a sinistra) e desorbimento (a destra), per il catalizzatore 2,  $T=315^{\circ}\text{C}$ .

In fig. 3.21 vengono riportate le curve relative all'adsorbimento e desorbimento ottenute con il catalizzatore 3 ma ad una temperatura 315 °C. Anche in questo caso la miscela in ingresso durante il desorbimento conteneva NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub>.



**Figura 3.21** Adsorbimento (a sinistra) e desorbimento (a destra), per il catalizzatore 3, T=315°C.

Tabella 3.8 riporta i valori della capacità di adsorbimento ottenute durante le prove 4. I valori sono in linea con la capacità ottenute durante le prove 1,2 e 3.

**Tabella 3.8** Capacità di adsorbimenti ottenute dai vari catalizzatori durante la prova 4

<b>1Pt16BaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 315°C</b>	
Prova 4	
	Capacità NO <sub>x</sub> [mmol/g <sub>cat</sub> ]
adsorbimento	0,166
<b>1Pt16BaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 150°C</b>	
Prova 4	
	Capacità NO <sub>x</sub> [mmol/g <sub>cat</sub> ]
adsorbimento	0,200
<b>1Pt0.3Rh16BaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 315°C</b>	
Prova 4	
	Capacità NO <sub>x</sub> [mmol/g <sub>cat</sub> ]
adsorbimento	0,240
<b>1Pt16Ba/CeO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 315°C</b>	
Prova 4	
	Capacità NO <sub>x</sub> [mmol/g <sub>cat</sub> ]
adsorbimento	0.215

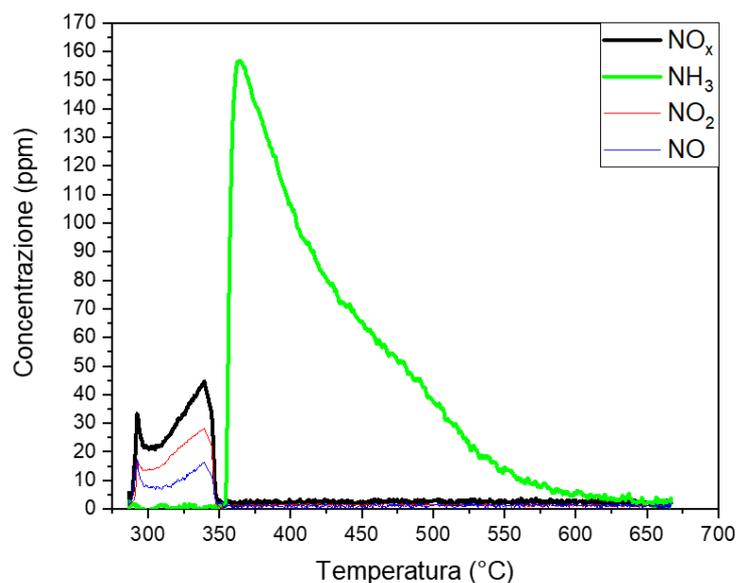
In questa prova, nella fase di desorbimento, si nota come gli NO<sub>x</sub> raggiungano un nuovo stazionario. Infatti questi vengono flussati anche nella miscela iniziale (vedere composizione nella tabella 2.3), comportando l'impossibilità di arrivare allo zero come negli altri desorbimenti.

Come nei casi precedenti, l'effetto dell'aumento della temperatura risulta evidente, in quanto si ha il desorbimento degli  $\text{NO}_x$  adsorbiti, con il raggiungimento di un picco massimo. Successivamente il valore tende a diminuire, fino ad arrivare a un valore stazionario, ma inferiore al valore in ingresso. Questo implica che sulla superficie del catalizzatore stiano avvenendo delle reazioni. Come spiegato nelle equazioni 2.7, 2.8, 2.9: le reazioni possono essere indirizzate verso la produzione di  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ . In tutti i casi descritti nelle figure 3.18, 3.19, 3.20 e 3.21, si rileva all'uscita del reattore una composizione della miscela contenente  $\text{NO}$ , senza tracce di  $\text{N}_2\text{O}$  e di  $\text{NH}_3$ , di conseguenza la parte rimanente risulta la riduzione a  $\text{N}_2$ . Se si confronta la percentuale di  $\text{NO}_x$  in uscita rispetto alla quantità in ingresso si può vedere che il catalizzatore 2 presenta un rapporto del 67%, ovvero molti più  $\text{NO}_x$  sono stati ridotti ad azoto, come ci si aspettava per via della presenza del rodio sulla superficie. Leggermente superiore è il rapporto per il catalizzatore 1, con un valore del 70%. Mentre il catalizzatore 3 presenta un valore del 86,6%, quindi una tendenza alla riduzione molto sfavorevole rispetto ai catalizzatori precedenti.

### 3.2.6 Prova 5, catalizzatori 1 e 2, $T = 315^\circ\text{C}$ .

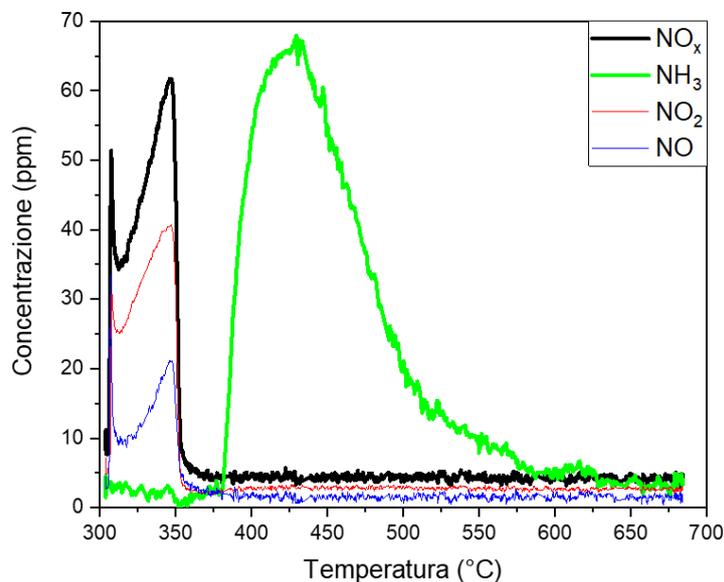
La valutazione ai fini della ricerca, successivamente alle prove descritte, è stata capire se effettivamente il catalizzatore fosse in grado, nelle condizioni operative, di produrre ammoniaca. Sono stati, dunque, rimossi dalla composizione del desorbimento della prova 4, il flusso di ossigeno e quello di  $\text{NO}$ . In questo modo, l'ambiente risulta essere altamente riducente e si sarebbero potute realizzare le reazioni elencate a pagina 29.

In fig. 3.22 vengono riportate le curve relative al desorbimento ottenute con il catalizzatore 1 ma ad una temperatura  $315^\circ\text{C}$ . In questo caso la miscela in ingresso durante il desorbimento conteneva solo  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 3.22** Desorbimento catalizzatore 1, prova 5,  $T = 315^\circ\text{C}$

In fig. 3.23 vengono riportate le curve relative al desorbimento ottenute con il catalizzatore 2 ad una temperatura 315 °C. Anche in questo caso la miscela in ingresso durante il desorbimento conteneva solo H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.



**Figura 3.23** Desorbimento catalizzatore 2, prova 5,  $T = 315^{\circ}\text{C}$

Come mostrato nelle figure 3.22 e 3.23, per entrambi i catalizzatori è stata rilevata la formazione di ammoniaca. Superata la temperatura di 350 °C, gli NO<sub>x</sub> desorbiti in assenza di ossigeno vengono ridotti ad ammoniaca, per via dell'elevata quantità di idrogeno.

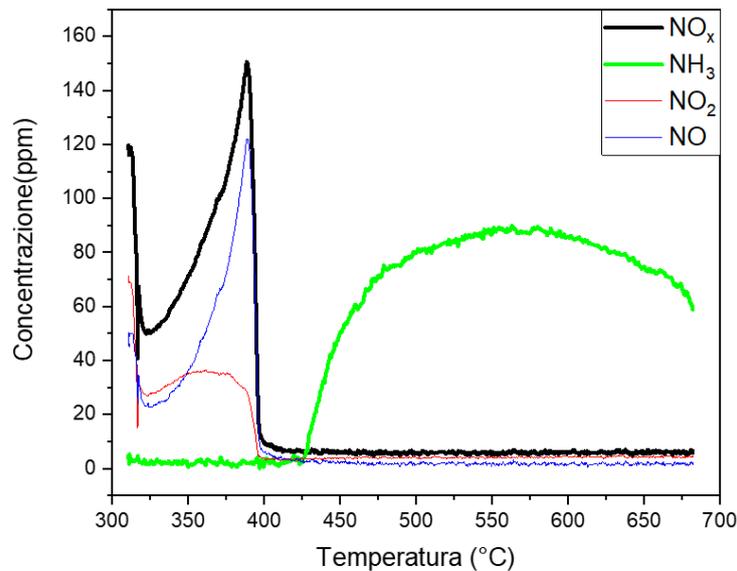
Comparando i due grafici si nota che il catalizzatore 2 ha dimostrato minore efficienza nella riduzione ad ammoniaca. Infatti il picco massimo di NH<sub>3</sub> raggiunto dal catalizzatore 1 (fig. 3.22) è molto superiore al picco massimo di desorbimento degli NO<sub>x</sub>. Questo può essere dovuto all'effetto dei cluster del Rh che presentano una selettività maggiore verso l'N<sub>2</sub>. In letteratura [20], questo particolare elemento è stato studiato a fondo. Il rodio tende ad aggregarsi durante la fase di deposizione e questo comporta un'attività catalitica differente. Risulta infatti che, i cluster di rodio sono meno reattivi se viene alimentata una miscela contenente acqua e si ha una formazione inferiore di NH<sub>3</sub>. Mentre, più il rodio risulta disperso atomicamente più la selettività aumenta verso la formazione di ammoniaca. Sulla base di questi studi infatti, è stato scelto di attuare un trattamento termico differente su questo catalizzatore (vedi capitolo 2.2.1), per ottenere una dispersione maggiore del rodio e portare alla formazione desiderata di ammoniaca. [20]

I risultati non sono stati soddisfacenti, in quanto parte degli NO<sub>x</sub> desorbiti sono stati ridotti ad azoto. Il catalizzatore 1, senza l'aggiunta del rodio ha una buona capacità di riduzione e sarebbe quindi preferibile evitare l'aggiunta di questo metallo, per evitare di aumentare eccessivamente i costi. In quanto il rodio risulta essere il metallo più costoso in commercio. [24]

### 3.2.7 Prova 6, catalizzatore 1 e catalizzatore 2, $T = 315^{\circ}\text{C}$ .

A questo punto, è stato valutato l'effetto del flusso di NO, sempre con un ambiente senza ossigeno.

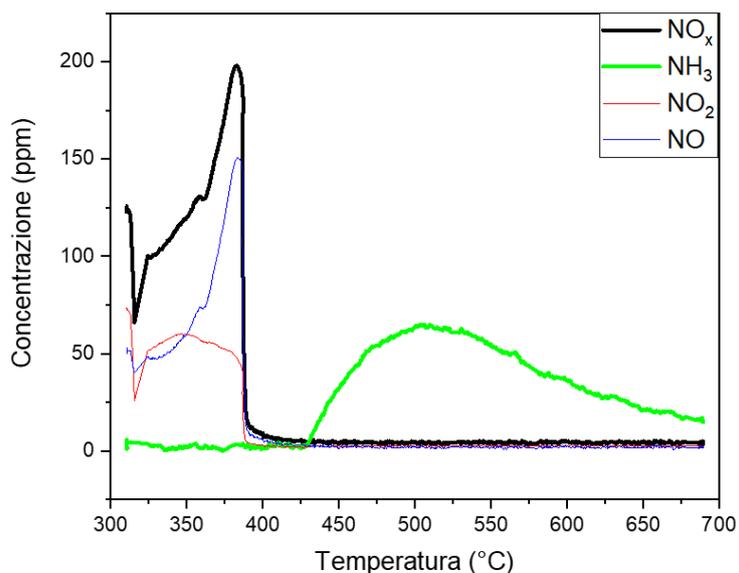
In fig. 3.24 vengono riportate le curve relative al desorbimento ottenute con il catalizzatore 1 ad una temperatura  $315^{\circ}\text{C}$ . In questo caso la miscela in ingresso durante il desorbimento conteneva solo  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NO}_x$ .



**Figura 3.24** Desorbimento catalizzatore 1, prova 6,  $T = 315^{\circ}\text{C}$

In figura 3.24, gli  $\text{NO}_x$  presentano il picco massimo di desorbimento a una temperatura di circa  $400^{\circ}\text{C}$ , simile quindi alle altre prove. Successivamente però questi vanno a 0 ppm e si ha un picco di formazione di  $\text{NH}_3$ , che perdura nonostante l'aumento di temperatura. Quindi si può affermare che senza ossigeno, il catalizzatore 1 converte gli  $\text{NO}_x$  in ammoniaca, come desiderato. Osservando il grafico si nota un profilo decrescente dell' $\text{NH}_3$ , tuttavia sostituendo l'unità di misura dell'ascissa con il tempo, si ha un valore costante intorno ai 50-60 ppm. Si può notare che il rapporto fra ammoniaca in uscita e NO in ingresso è circa  $\frac{1}{2}$ , quindi la quota rimanente è dovuta alla riduzione a  $\text{N}_2$ , poiché non vengono rilevati altri componenti quali  $\text{N}_2\text{O}$  e NO.

In fig. 3.25 vengono riportate le curve relative al desorbimento ottenute con il catalizzatore 2 ad una temperatura di  $315^{\circ}\text{C}$ . Anche in questo caso la miscela in ingresso durante il desorbimento conteneva solo  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NO}_x$ .



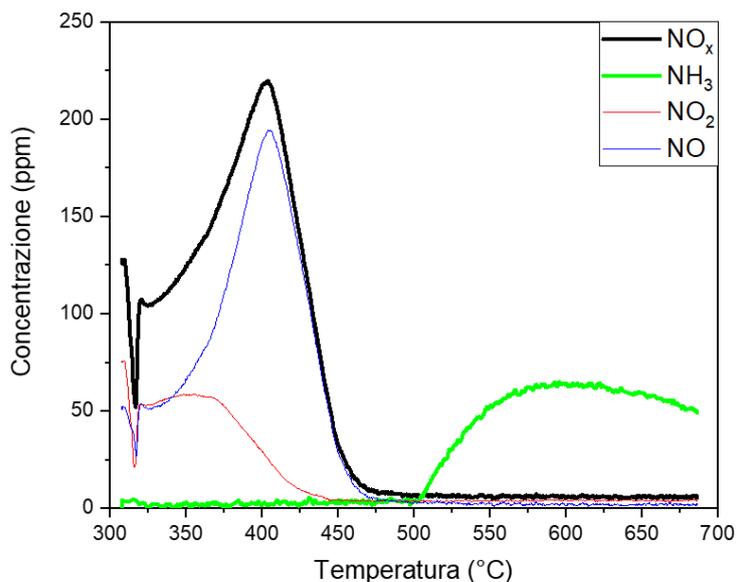
**Figura 3.25** Desorbimento catalizzatore 2, prova 6,  $T = 315^{\circ}\text{C}$

In figura 3.25 si nota un comportamento molto simile a quello ottenuto dal catalizzatore 1 e presentato in fig. 3.24. Tuttavia si nota che l'aumento della temperatura permetta lo spostamento delle reazioni di riduzione prima verso l'ammoniaca rispetto al catalizzatore 1. Successivamente la reazione di riduzione degli  $\text{NO}_x$  si sposta verso la formazione di azoto. La quantità residua di  $\text{NH}_3$  a  $700^{\circ}\text{C}$  nel caso del catalizzatore 2 risulta prossima a 10 ppm, circa l'8% degli  $\text{NO}_x$  in ingresso al reattore. Questa evidenza sperimentale mostra che non sia quindi da escludere che a questa temperatura e in queste condizioni, il catalizzatore abbia una selettività verso la produzione di ammoniaca. Tuttavia viene confermato quanto esposto precedentemente sui cluster di rodio, i quali prediligono una riduzione ad azoto.

### 3.2.8 Prova 7 e 8 del catalizzatore 1 e prova 7 del catalizzatore 2, $T = 315^{\circ}\text{C}$ .

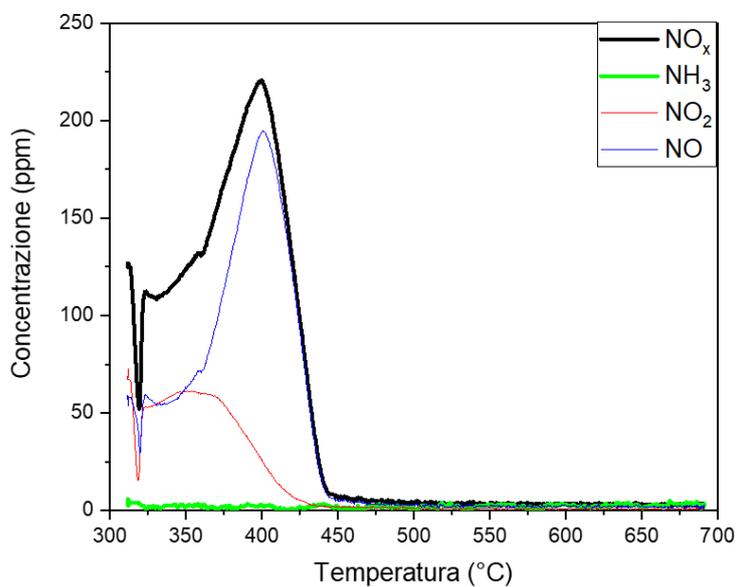
Successivamente sono state svolte diverse prove, per indagare sulla quantità di ossigeno che nelle condizioni in questione, creasse un ambiente riducente o ossidante, rispetto alla quantità di idrogeno, che è stata mantenuta fissa e pari all'1%.

In fig. 3.26 vengono riportate le curve relative al desorbimento ottenute con il catalizzatore 1 ad una temperatura  $315^{\circ}\text{C}$ . In questo caso la miscela in ingresso durante il desorbimento conteneva  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  in percentuale pari a 0.6%.



**Figura 3.26** Desorbimento catalizzatore 1, prova 7,  $T = 315^{\circ}\text{C}$

In fig. 3.27 vengono riportate le curve relative al desorbimento ottenute con il catalizzatore 2 ad una temperatura  $315^{\circ}\text{C}$ . In questo caso la miscela in ingresso durante il desorbimento conteneva  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  in percentuale pari a 0.6%.

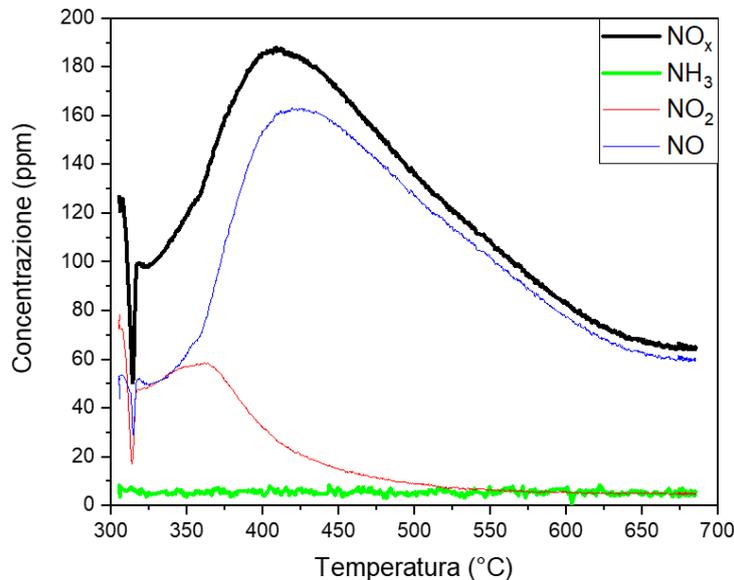


**Figura 3.27** Desorbimento catalizzatore 2, prova 7,  $T = 315^{\circ}\text{C}$

È stato rilevato nella prova 7 del catalizzatore 1, un comportamento simile alla prova 6. Si ha anche in questo caso la presenza di ammoniaca nella corrente in uscita, ma è circa il 18% degli  $\text{NO}_x$  che vengono flussati in ingresso al reattore. Mentre il catalizzatore 2, subisce l'effetto della

presenza dell'ossigeno anche se in quantità inferiori rispetto alla prova 4. Risulta infatti che all'uscita del reattore non siano presenti né  $\text{NO}_x$  né  $\text{NH}_3$ .

In fig. 3.28 vengono riportate le curve relative al desorbimento ottenute con il catalizzatore 1 ad una temperatura  $315^\circ\text{C}$ . In questo caso la miscela in ingresso durante il desorbimento conteneva  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  in percentuale pari a 0,8%.



**Figura 3.28** Desorbimento catalizzatore 1, prova 8,  $T = 315^\circ\text{C}$

Con la prova 8, le condizioni tornano simili alla prova 4. Attraverso una diminuzione della quantità di ossigeno, una quota maggiore di  $\text{NO}_x$  in ingresso vengono ridotti ad azoto. Si ha un rapporto  $\text{NO}_x$  in uscita rispetto a quelli in entrata del 53%. Una riduzione del 17% rispetto alla prova 4.

Come ci si aspettava, aumentando la quantità di ossigeno, si promuove l'ossidazione, per cui il catalizzatore tende a convertire meno  $\text{NO}_x$  in azoto. È stato trovato il limite di passaggio da una condizione all'altra corrispondente a 0,6-0,8% di  $\text{O}_2$ . L'ambiente passa da riducente a ossidante e non viene rilevata più ammoniaca per il catalizzatore 1. Mentre il catalizzatore 2 subisce maggiormente l'effetto dell' $\text{O}_2$  (vedi figura 3.19), per cui non è stato indagato oltre.

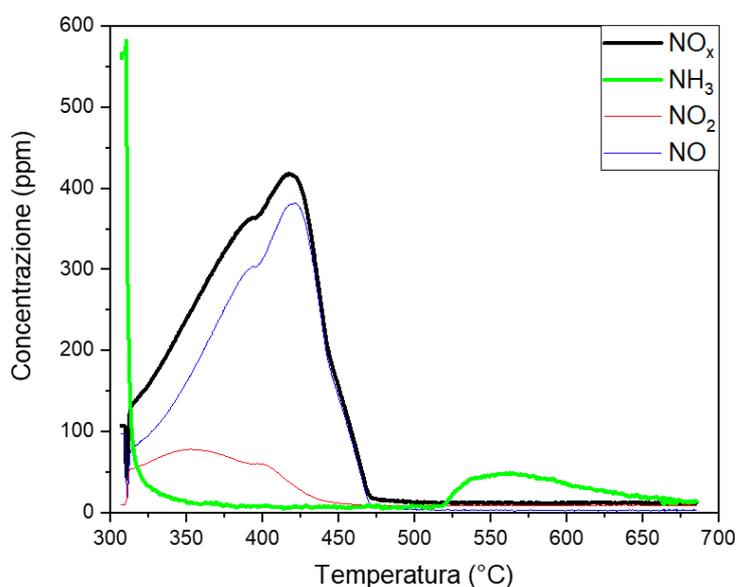
Le reazioni principali nella fase di desorbimento per le prove dalla 4 alla 8, risultano essere: la conversione a  $\text{N}_2$  e la conversione a  $\text{NO}$ .

La prova 9 è stata svolta con un catalizzatore fresco che ha avuto delle performance migliori rispetto ai catalizzatori precedenti, i quali hanno subito molti trattamenti e la morfologia degli stessi è variata rispetto a quello fresco. Nonostante ciò, risulta un comportamento paragonabile alla prova 8 (0,8%  $\text{O}_2$ ).

### 3.2.9 Prova 10 e Prova 11, catalizzatore 1, $T = 315^{\circ}\text{C}$ .

In seguito ai risultati ottenuti, ci si è posti il problema di capire se la presenza di ossigeno impedisse la formazione di ammoniaca, oppure, se questo componente si formasse e reagisse istantaneamente. Inoltre, nel caso in cui si formasse  $\text{NH}_3$  durante il processo si è indagata la possibilità del catalizzatore di svolgere una  $\text{NH}_3$ -SCR.

In fig. 3.29 vengono riportate le curve relative al desorbimento ottenute con il catalizzatore 1 ad una temperatura  $315^{\circ}\text{C}$ . In questo caso la miscela in ingresso durante il desorbimento conteneva  $\text{NH}_3$  invece che  $\text{H}_2$  oltre che  $\text{NO}_x$ .

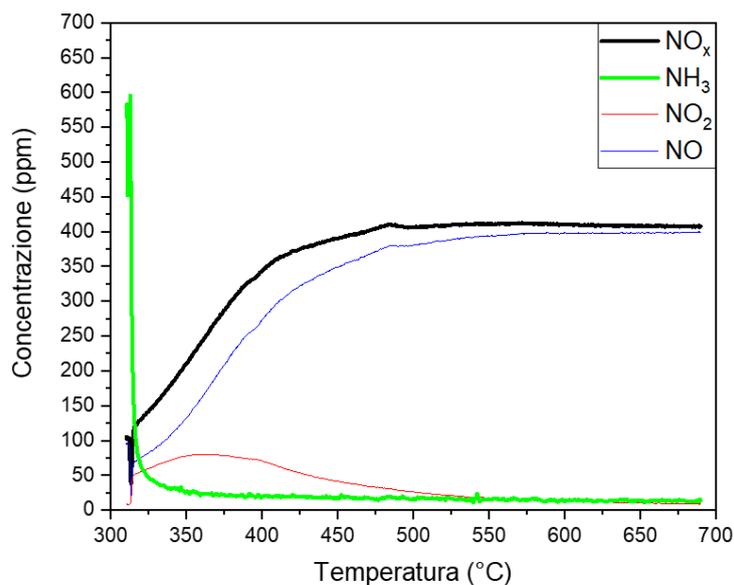


**Figura 3.29** Desorbimento catalizzatore 1, prova 10,  $T = 315^{\circ}\text{C}$

Osservando il grafico presentato in fig. 3.29 si nota il comune profilo della curva degli  $\text{NO}_x$  con un picco di desorbimento, tuttavia a differenza della prova 4 non raggiungono un nuovo stazionario ma rimangono a 0 ppm. L'ammoniaca invece, appena viene flussata dagli analizzatori al reattore, reagisce istantaneamente con gli  $\text{NO}_x$  abbattendoli. Ad alte temperature l'ammoniaca necessaria all'abbattimento degli  $\text{NO}_x$  è inferiore e quindi si ha l'evidenza di un picco della ammoniaca negli analizzatori.

Il picco di desorbimento viene raggiunto intorno ai  $430^{\circ}\text{C}$ , in seguito avviene un  $\text{NH}_3$ -SCR con gli  $\text{NO}_x$  di mandata, secondo le reazioni 1.9, 1.10, 1.11, in quanto non viene rilevato all'uscita del reattore nessun componente facente parte degli ossidi di azoto e non viene rilevata più ammoniaca.

Nella prova 11 (fig. 3.30) viene aggiunto l'1% di ossigeno alla composizione della prova 10 durante il desorbimento. Questa miscela di gas è stata utilizzata per ricreare un ambiente ossidativo e studiare il comportamento dell'ammoniaca. Considerando la composizione della miscela è importante notare che questa concentrazione di  $\text{O}_2$  risulta molto in eccesso rispetto alla quantità di  $\text{NH}_3$  e  $\text{NO}$  presenti nella miscela alimentata.



**Figura 3.30** Desorbimento catalizzatore 1, prova 11,  $T = 315^{\circ}\text{C}$

Come si può vedere nella figura 3.30, anche in questo caso l'ammoniaca reagisce immediatamente, passando dal valore iniziale a 0 ppm. Tuttavia si può notare un comportamento molto diverso nel profilo degli NO<sub>x</sub> rispetto alla prova 10. Infatti si nota un aumento degli NO<sub>x</sub> che raggiungono un valore stazionario, maggiore di quello in entrata. Se si valutano le composizioni delle correnti in entrata e in uscita, si ha che, secondo la reazione 1.9: 100 ppm di NO reagiscono con 100 ppm di NH<sub>3</sub> per formare N<sub>2</sub>. Risulta infatti che la quota rimanente di NH<sub>3</sub>, ovvero 400 ppm, eguaglia il valore finale di NO<sub>x</sub>.

Tramite questa prova si è dimostrato che il catalizzatore è in grado di utilizzare l'ammoniaca per ridurre gli NO<sub>x</sub>. Però si è ottenuta in questo caso un'elevata produzione di NO, in quanto la quantità di ossigeno è in eccesso rispetto alla quantità di NO e NH<sub>3</sub> in ingresso. È plausibile che si sia formato un ambiente eccessivamente ossidante per far sì che si abbiano le reazioni di riduzione desiderate.

Si esclude la possibilità di una H<sub>2</sub>-SCR, poiché tipicamente in questa tecnologia si lavora a temperature intorno ai 200 °C o inferiori [5], mentre l'ammoniaca e la fase di decadimento degli NO<sub>x</sub> durante le prove svolte risulta superiore ai 350 °C.

In seguito alle prove svolte, si ipotizza che l'ammoniaca durante l'intero processo della prova 4, si forma e viene immediatamente riutilizzata da questo catalizzatore specifico, riducendo gli NO<sub>x</sub>.

## 4. Conclusioni

In questo lavoro è stato presentato un sistema  $\text{NO}_x$  storage catalyst per l'abbattimento degli ossidi di azoto dai fumi di un motore a idrogeno. Questo sistema è di tipo catalitico e presenta, nei classici motori diesel, un catalizzatore formato da: un supporto di ceria o allumina, su cui vengono depositati metalli quali *Ba* (per la capacità di stoccaggio degli  $\text{NO}_x$ ) e *Pt* o *Pd* (per la capacità di ossidazione/riduzione degli  $\text{NO}_x$ ). Sono stati selezionati questi componenti per l'applicazione sui fumi del motore a idrogeno, in quanto gli unici inquinanti presenti risultano essere gli ossidi di azoto. Inoltre sono state proposte due ottimizzazioni dei catalizzatori, tramite l'aggiunta di rodio, per avere un effetto riduttivo maggiore, e tramite l'aggiunta di ceria in un supporto misto, per ottenere uno stoccaggio maggiore degli ossidi di azoto.

Si è proceduto con la sintesi del catalizzatore, tramite la 'wet incipient impregnation', per poi arrivare alla fase di test dell'attività catalitica. La prova 4, descritta nel lavoro viene considerata la principale, in quanto rappresenta le fasi reali del funzionamento del motore a idrogeno preso in esame contenente  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  durante sia il desorbimento che l'adsorbimento. Successivamente sono stati svolti diversi test, ognuno con specifiche variazioni nella composizione della corrente gassosa in ingresso al reattore. Queste variazioni sono state utili per comprendere al meglio l'effetto dei vari componenti della miscela sul catalizzatore.

I risultati esposti sono stati elaborati secondo specifiche caratteristiche del catalizzatore e sono: la capacità di adsorbimento degli  $\text{NO}_x$ , il rapporto  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ , la reazione di ossidazione da  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$ , per quanto riguarda la fase di adsorbimento. Mentre, nella fase di desorbimento, la temperatura di picco del rilascio degli  $\text{NO}_x$  adsorbiti e le reazioni di riduzione sono state considerate per confrontare il funzionamento dei catalizzatori.

Il catalizzatore base presenta una capacità di adsorbimento media di 0,200 mmol/g<sub>cat</sub> nelle varie prove effettuate, tuttavia è risultato che il catalizzatore fresco ha ottenuto una capacità di circa 0,365 mmol/g<sub>cat</sub>. Tramite l'analisi XRD è stata notata la formazione di  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , dopo le numerose prove svolte. Questa evidenza ha mostrato che il bario in seguito ai trattamenti termici subiti, tende a reagire con il supporto. Questo comportamento è stato riscontrato anche in altri articoli scientifici, i quali riportano che in seguito alla sua formazione risulta una diminuzione della capacità di adsorbimento del catalizzatore. Questa evidenza potrebbe spiegare la riduzione della capacità di storage <sup>[25]</sup> che è stata appunto rilevata durante il lavoro.

Nel lavoro di tesi si è utilizzata una temperatura di circa 500 °C per calcinare i catalizzatori mentre nella fase di test è stato portato il campione a una temperatura di 700 °C: Questa discrepanza potrebbe essere risolta con l'aumento della temperatura di calcinazione per rendere il materiale più resistente a questi trattamenti termici, tuttavia è importante che non venga meno l'area superficiale disponibile per le reazioni.

I valori della capacità di adsorbimento risultano inferiori per il catalizzatore su cui è stato depositato il Rh, ma è possibile che sia dovuto alla minore area superficiale. Mentre per il catalizzatore con il supporto misto ceria-allumina, i valori risultano alla pari del catalizzatore 1 basato sul sistema  $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , anche se si nota un notevole incremento nel tempo di adsorbimento per il catalizzatore contenente  $\text{CeO}_2$ . I risultati sperimentali, infatti, hanno mostrato che il profilo della curva degli  $\text{NO}_x$  rimane piatto (ovvero a 0 ppm di  $\text{NO}_x$ ) per circa 15 min con il catalizzatore 1 mentre per il catalizzatore 3 (contenente anche ceria) si ottiene un

tempo pari a 40 min circa. Questo dimostra che la capacità di adsorbire  $\text{NO}_x$  sia incrementata in presenza della ceria. Durante il lavoro di tesi è stato utilizzato un rapporto ceria-allumina di 1 a 2 in peso, sarebbe necessario valutare differenti rapporti per capire quale possa essere il migliore.

La reazione di ossidazione di NO è avvenuta in maniera efficace con tutti i catalizzatori utilizzati, portando a una concentrazione di  $\text{NO}_2$  nella corrente in uscita media a fine test dell'80% circa. Sono state rilevate delle anomalie, per i catalizzatori contenenti sia rodio che ceria, nella prova in cui viene utilizzata l'acqua. In entrambi i casi risulta una difficoltà nella reazione di ossidazione, con una quantità di  $\text{NO}_2$  decisamente inferiore. Nel caso del catalizzatore con il rodio, si ottiene tuttavia un aumento della capacità di adsorbimento, ma questo non avviene per il catalizzatore con il supporto misto. Sarebbe necessario valutare se è stata un'anomalia della fase di sperimentazione oppure provare differenti diluizioni della miscela per studiare meglio il problema riscontrato.

Successivamente nella prova 4 in fase di desorbimento, si ottiene una concentrazione finale di  $\text{NO}_x$  che arriva a un nuovo stazionario, rispetto a quello della corrente in ingresso. Per via dell'elevata quantità di idrogeno e la bassa quantità di ossigeno, si sviluppano delle reazioni di riduzione, in cui oltre la presenza di NO si ha la presenza di  $\text{N}_2$ . Ai fini degli obiettivi del lavoro, era importante ottenere una riduzione a  $\text{NH}_3$ , per questo motivo è stato aggiunto il rodio. Questo componente, infatti possiede le migliori caratteristiche riduttive. Tuttavia nei test eseguiti per valutare la formazione di ammoniaca, le prestazioni migliori sono state ottenute con il catalizzatore 1. È stato visto che la selettività del rodio verso l'ammoniaca o l'azoto dipende fortemente dal suo grado di dispersione sulla superficie del supporto. Più il rodio è disperso e più è selettivo verso l'ammoniaca, in caso contrario tende ad aggregarsi in cluster che possiedono una selettività maggiore verso l'azoto. Si è visto, inoltre, durante la prova 4 che il catalizzatore ottimizzato avesse una riduzione maggiore degli  $\text{NO}_x$ , in quanto lo stazionario finale risulta inferiore a parità di concentrazioni in ingresso. Tuttavia bisogna ricordare che il rodio è il metallo più costoso in commercio, quindi sarebbe opportuno attuare una valutazione economica sull'utilizzo o meno di questo materiale.

Una volta dimostrato che il catalizzatore fosse in grado di ridurre ad ammoniaca gli  $\text{NO}_x$  adsorbiti, si è proceduto con un ulteriore set di prove. È stata infatti valutato se l'ammoniaca fosse in grado di sviluppare le reazioni di  $\text{NH}_3\text{SCR}$ , quindi far reagire gli  $\text{NO}_x$  in ingresso o quelli adsorbiti, con una quantità di ammoniaca flussata in continuo nella corrente di alimentazione. I risultati sono stati positivi in quanto non risulta presente ammoniaca nella corrente in uscita a fine test. Questo ci porta a confermare le ipotesi sulla reazione selettiva catalitica e si ipotizza che se durante il processo completo descritto nella prova 4, si ha formazione di ammoniaca nella fase ricca, questa potrebbe essere utilizzata dal catalizzatore per ridurre  $\text{NO}_x$  in  $\text{N}_2$ .

## 5. Bibliografia

- [1] Onorati, A., Payri, R., Vaglieco, B. M., Agarwal, A. K., Bae, C., Bruneaux, G., Canakci, M., Gavaises, M., Günthner, M., Hasse, C., Kokjohn, S., Kong, S. C., Moriyoshi, Y., Novella, R., Pesyridis, A., Reitz, R., Ryan, T., Wagner, R., & Zhao, H. (2022). The role of hydrogen for future internal combustion engines. In *International Journal of Engine Research* (Vol. 23, Issue 4, pp. 529–540). SAGE Publications Ltd. <https://doi.org/10.1177/14680874221081947>
- [2] Ma, D. S., & Sun, Z. Y. (2020). Progress on the studies about NO<sub>x</sub> emission in PFI-H2ICE. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(17), 10580–10591. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.065>
- [3] Verhelst, S., & Wallner, T. (2009). Hydrogen-fueled internal combustion engines. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 35, Issue 6, pp. 490–527). <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.08.001>
- [4] Yamane, K. (2018). Hydrogen Fueled ICE, Successfully Overcoming Challenges through High Pressure Direct Injection Technologies: 40 Years of Japanese Hydrogen ICE Research and Development. *SAE Technical Papers, 2018-April*. <https://doi.org/10.4271/2018-01-1145>
- [5] Muhammad Farhan, S., Pan, W., Zhijian, C., & JianJun, Y. (2024). Innovative catalysts for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with H<sub>2</sub>: A systematic review. *Fuel*, 355, 129364. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129364>
- [6] *Nitrogen Oxides (NO<sub>x</sub>), Why and How They Are Controlled*. (1999). <http://www.epa.gov/ttn/catc>
- [7] Duan, J., Wu, P., Zhu, H., Qin, G., & Wei, W. (2019). Simplification and applicability studies of a hydrogen-air detailed reaction mechanism. *International Journal of Hydrogen Energy*, 5538–5542. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.173>
- [8] Younkings, M., Wooldridge, M. S., & Boyer, B. A. (2015). Port Injection of Water into a di Hydrogen Engine. *SAE Technical Papers, 2015-April*(April). <https://doi.org/10.4271/2015-01-0861>
- [9] Shinde, B. J., & Karunamurthy, K. (2022). Recent progress in hydrogen fuelled internal combustion engine (H2ICE) - A comprehensive outlook. *Materials Today: Proceedings*, 51, 1568–1579. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.378>
- [10] Maizak, D., Wilberforce, T., & Olabi, A. G. (2020). DeNO<sub>x</sub> removal techniques for automotive applications – A review. In *Environmental Advances* (Vol. 2). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100021>
- [11] Shi, Z., Peng, Q., E, J., Xie, B., Wei, J., Yin, R., & Fu, G. (2023). Mechanism, performance and modification methods for NH<sub>3</sub>-SCR catalysts: A review. In *Fuel* (Vol. 331). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125885>
- [12] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. v., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of

surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

[13] Stefania Specchia, 2022/2023, ‘Multiphase equipment design’, Politecnico di Torino.

[14] Nunzio Russo, 2022/2023, ‘Catalisi per l’ambiente e l’energia’, Politecnico di Torino.

[15] By *Loi\_de\_bragg.png*: User:Cdangderivative work: Gregors (talk) - *Loi\_de\_bragg.png*, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=14524146>

[16] S. Bhatia, J. Beltramini, D.D. Do, Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems, *Catalysis Today*, Volume 7, Issue 3, 1990, Pages 309-438, ISSN 0920-5861, [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)87001-J](https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)87001-J)

[17] Rico-Pérez, V., & Bueno-López, A. (2014). Effect of RhOx/CeO2 calcination on metal-support interaction and catalytic activity for N2O decomposition. *Applied Sciences (Switzerland)*, 4(3), 468–481. <https://doi.org/10.3390/app4030468>

[18] Wang, P., Yi, J., Sun, C., Luo, P., & Lei, L. (2019). Evaluation of H2 Influence on the Evolution Mechanism of NOx Storage and Reduction over Pt–Ba–Ce/γ-Al2O3 Catalysts. *Engineering*, 5(3), 568–575. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.02.005>

[19] Keller, K., Wan, S., Borchers, M., Lott, P., Suntz, R., & Deutschmann, O. (2023). Treating NOx emission of hydrogen fueled combustion engines by NOx storage and reduction catalysts: A transient kinetic study including PLIF measurements. *Proceedings of the Combustion Institute*, 39(4), 4247–4256. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.07.027>

[20] Asokan, C., Yang, Y., Dang, A., Getsoian, A., & Christopher, P. (2020). Low-Temperature Ammonia Production during NO Reduction by CO Is Due to Atomically Dispersed Rhodium Active Sites. *ACS Catalysis*, 10(9), 5217–5222. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01249>

[21] Reitz, R. D., Ogawa, H., Payri, R., Fansler, T., Kokjohn, S., Moriyoshi, Y., Agarwal, A. K., Arcoumanis, D., Assanis, D., Bae, C., Boulouchos, K., Canakci, M., Curran, S., Denbratt, I., Gavaises, M., Guenther, M., Hasse, C., Huang, Z., Ishiyama, T., ... Zhao, H. (2020). IJER editorial: The future of the internal combustion engine. In *International Journal of Engine Research* (Vol. 21, Issue 1, pp. 3–10). SAGE Publications Ltd. <https://doi.org/10.1177/1468087419877990>

[22] Wang, P., Yi, J., Sun, C., Luo, P., & Lei, L. (2019). Evaluation of H2 Influence on the Evolution Mechanism of NOx Storage and Reduction over Pt–Ba–Ce/γ-Al2O3 Catalysts. *Engineering*, 5(3), 568–575. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.02.005>

[23] Shiva Kumar, S., & Lim, H. (2022). An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. In *Energy Reports* (Vol. 8, pp. 13793–13813). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127>

[24] <https://www.tcaspa.com/quotazioni-metalli-preziosi>

[25] Ji, Y., Easterling, V., Graham, U., Fisk, C., Crocker, M., & Choi, J. S. (2011). Effect of aging on the NOx storage and regeneration characteristics of fully formulated lean NOx trap

catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103(3–4), 413–427.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.005>