

Politecnico di Torino

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Sviluppo di catalizzatori SCR per motori a combustione di idrogeno



Autore:
Sara Kicja

Relatore: Fabio Alessandro Deorsola

Correlatore: Nicola Blangetti

Dicembre 2024

Abstract

La tesi esamina il problema delle emissioni di ossidi di azoto (NO_x) nei motori a combustione interna a idrogeno ($\text{H}_2\text{-ICE}$), evidenziando come, nonostante l'assenza di emissioni di anidride carbonica essendo idrogeno il carburante utilizzato, questi motori generino NO_x dannosi. Per affrontare questa criticità, è stato studiato il metodo di riduzione catalitica selettiva (SCR) usando una zeolite SSZ-13 scambiata con cationi di rame, data la sua stabilità termica ed efficacia a temperature elevate. La preparazione del catalizzatore ha incluso una impregnazione a umido e vari test di caratterizzazione (BET, XRPD, $\text{NH}_3\text{-TPD}$, ICP), tramite i quali si è potuto determinare l'efficacia dell'impregnazione. Sono stati condotti esperimenti con $\text{H}_2\text{-SCR}$ e $\text{NH}_3\text{-SCR}$ per valutare la capacità di riduzione degli ossidi di azoto in diverse condizioni operative utilizzando i due agenti riducenti. I risultati indicano che il catalizzatore è efficace nell'abbattimento a basse temperature e in assenza di ossigeno utilizzando l'idrogeno come riducente ($\text{H}_2\text{-SCR}$), mentre è efficace ad alte temperature utilizzando l'ammoniaca ($\text{NH}_3\text{-SCR}$).

Indice

Abstract	i
1 Introduzione	1
1.1 Motori a combustione interna di H_2	3
1.2 Caratteristiche dell'idrogeno	5
1.3 Tipi di motori H_2 -ICE	6
1.4 Inquinanti H_2 -ICE	8
1.5 Meccanismo di formazione NO_x	9
1.6 Tecnologie Den NO_x	11
1.6.1 Controllo delle emissioni tramite le condizioni operative	11
1.6.2 Tecnologie Denox post-combustione	13
1.7 Obiettivi della ricerca	20
2 Preparazione e caratterizzazione del catalizzatore	21
2.1 Preparazione catalizzatore	21
2.2 BET Fisisorbimento di azoto	22
2.2.1 Procedimento per la caratterizzazione BET	25
2.3 XRPD (X-Ray Powder Diffraction)	26
2.3.1 Il diffrattometro	27
2.4 NH_3 -TPD (Temperature Programmed Desorption)	28
2.4.1 Procedimento caratterizzazione NH_3 -TPD	28
2.5 ICP – MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spettrometry)	30
2.5.1 Procedimento ICP-MS	30
2.6 Descrizione del setup catalitico di laboratorio	32
2.6.1 Parametri	34
3 Risultati prove sperimentali	37
3.1 Risultati caratterizzazioni	37
3.1.1 BET Fisisorbimento di azoto	37
3.1.2 XRPD (X-Ray Powder Diffraction)	38
3.1.3 NH_3 -TPD (Temperature Programmed Desorption)	39
3.1.4 ICP (Inductively Coupled Plasma – Mass Spettrometry)	39
3.2 Risultati H_2 -SCR	40
3.2.1 Prova 1 H_2 -SCR	40
3.2.2 Prova 2 H_2 -SCR	41
3.2.3 Prova 3 H_2 -SCR	42
3.2.4 Prova 4 H_2 -SCR	44
3.2.5 Prova 5 H_2 -SCR	45
3.2.6 Prova 6 H_2 -SCR	46

3.2.7	Confronto Prove H ₂ -SCR	48
3.3	Risultati NH ₃ -SCR	49
3.3.1	Prova 1 NH ₃ -SCR	49
3.3.2	Prova 2 NH ₃ -SCR	50
3.3.3	Prova 3 NH ₃ -SCR	52
3.3.4	Prova 4 NH ₃ -SCR	53
3.3.5	Prova 5 NH ₃ -SCR	54
3.3.6	Prova 6 NH ₃ -SCR	56
3.3.7	Prova 7 NH ₃ -SCR	57
3.3.8	Prova 8 Ossidazione NH ₃	58
3.3.9	Confronto Prove NH ₃ -SCR	59
4	Conclusioni	61
5	Ringraziamenti	63
A	Appendice	64
	Lista di Simboli	65

Elenco delle figure

1.1	Effetti dell'inquinamento sulla salute dell'essere umano	1
1.2	H ₂ -ICE accensione a scintilla con iniezione nel collettore	6
1.3	H ₂ -ICE ad iniezione diretta	7
1.4	Composizione dei gas di scarico degli H ₂ -ICE	9
1.5	Stabilità termodinamica degli ossidi di azoto	10
1.6	Relazione tra il rapporto aria-carburante e emissione dei NO _x	11
1.7	Variatione delle emissioni al variare del rapporto di compressione	12
1.8	Variatione delle emissioni al variare dell'EGR	13
1.9	Profilo concentrazione NO _x in un NSC	14
1.10	Meccanismi reazione catalizzatore vanadio	15
1.11	Unità di cella delle zeoliti: (a) FAU, (b) LTA, (c) MFI, (d) CHA	18
1.12	Possibili organizzazioni degli atomi di Al nel Si nel SSZ-13: (a) Isolati, (b) 2 connessi a 4 anelli, (c) esempi di strutture ramificate, (d) strutture a 6 anelli	18
1.13	Due possibili cicli di reazione (cicli I e II) per NH ₃ -SCR a bassa temperatura su Cu-CHA	19
2.1	Processo di adsorbimento di un gas su una superficie porosa	22
2.2	Classificazione delle isoterme di fisisorbimento	23
2.3	Classificazione dei loop di isteresi	24
2.4	Strumento per l'analisi BET Micromeritics Tristar II 3020	25
2.5	Diffrazione dei raggi X sul piano cristallino	26
2.6	Schema di un diffrattometro	27
2.7	Struttura molecolare ammoniacca	28
2.8	Schema base dei componenti di uno spettrometro di massa ICP	30
2.9	Schema impianto prove catalitiche H ₂ -SCR	32
2.10	Schema impianto prove catalitiche NH ₃ -SCR	33
2.11	Flussimetro a bolle	34
3.1	Isoterme di adsorbimento prova BET campioni SSZ-13 e Cu-SSZ-13	37
3.2	Risultati Raggi X	38
3.3	Risultati NH ₃ -TPD dei campioni SSZ-13 e Cu-SSZ-13	39
3.4	Prova 1 H ₂ -SCR concentrazioni: (a) NO e NO ₂ (b) N ₂ O e NH ₃	41
3.5	Prova 1 H ₂ -SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N ₂	41
3.6	Prova 2 H ₂ -SCR Concentrazioni: (a) NO e NO ₂ (b) N ₂ O e NH ₃	42
3.7	Prova 2 H ₂ -SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N ₂	42
3.8	Prova 3 H ₂ concentrazioni: (a) NO e NO ₂ (b) N ₂ O e NH ₃	43
3.9	Prova 3 H ₂ -SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N ₂	44
3.10	Prova 4 H ₂ -SCR concentrazioni: (a) NO e NO ₂ (b) N ₂ O e NH ₃	45

3.11	Prova 4 H ₂ -SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N ₂	45
3.12	Prova 5 H ₂ -SCR concentrazioni: (a) NO e NO ₂ (b) N ₂ O e NH ₃	46
3.13	Prova 5 H ₂ -SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N ₂	46
3.14	Prova 6 H ₂ -SCR concentrazioni: (a) NO e NO ₂ (b) N ₂ O e NH ₃	47
3.15	Prova 6 H ₂ -SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N ₂	47
3.16	Conversione :(a) Alta concentrazione di H ₂ (b) Bassa concentrazione di H ₂	48
3.17	Prova 1 NH ₃ -SCR concentrazioni: (a) NO e NO ₂ (b) N ₂ O e NH ₃	50
3.18	Prova 1 NH ₃ -SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N ₂	50
3.19	Prova 2 NH ₃ -SCR concentrazioni: (a) NO e NO ₂ (b) N ₂ O e NH ₃	51
3.20	Prova 2 NH ₃ -SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N ₂	52
3.21	Prova 3 NH ₃ -SCR concentrazioni: (a) NO e NO ₂ (b) N ₂ O	53
3.22	Prova 3 NH ₃ -SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N ₂	53
3.23	Prova 4 NH ₃ -SCR concentrazioni: (a) NO e NO ₂ (b) N ₂ O	54
3.24	Prova 4 NH ₃ -SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N ₂	54
3.25	Prova 5 NH ₃ -SCR concentrazioni: (a) NO e NO ₂ (b) N ₂ O e NH ₃	55
3.26	Prova 5 NH ₃ -SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N ₂	56
3.27	Prova 6 NH ₃ -SCR concentrazioni: (a) NO e NO ₂ (b) N ₂ O e NH ₃	57
3.28	Prova 6 NH ₃ -SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N ₂	57
3.29	Prova 7 NH ₃ -SCR Conversione	58
3.30	Prova 8 NH ₃ -SCR concentrazioni: (a) NO e NO ₂ (b) N ₂ O e NH ₃	59
3.31	Confronto prove NH ₃ -SCR	60
A.1	Forno verticale	64
A.2	Centralina mass flow	64
A.3	Mass flow	64
A.4	Analizzatori	64

Elenco delle tabelle

1.1	Confronto tra H ₂ -ICE e H ₂ -FC	3
1.2	Proprietà dell'idrogeno comparate al metano, benzina e diesel	5
1.3	Range di temperatura catalizzatori SCR	16
3.1	Risultati BET dell'area superficiale e del volume dei pori di SSZ-13 e del Cu-SSZ-13	38
3.2	Risultati prova ICP	39
3.3	Condizioni operative H ₂ -SCR	40
3.4	Composizione Prova 1 H ₂ -SCR	40
3.5	Composizione Prova 2 H ₂ -SCR	41
3.6	Composizione Prova 3 H ₂ -SCR	43
3.7	Composizione Prova 4 H ₂ -SCR	44
3.8	Composizione Prova 5 H ₂ -SCR	45
3.9	Composizione Prova 6 H ₂ -SCR	47
3.10	Condizioni Operative NH ₃ -SCR per le prove 1, 2, 3, 4.	49
3.11	Condizioni Operative NH ₃ -SCR per le prove 5, 6, 7, 8	49
3.12	Composizione prova 1 NH ₃ -SCR	49
3.13	Composizione prova 2 NH ₃ -SCR	51
3.14	Composizione prova 3 NH ₃ -SCR	52
3.15	Composizione prova 4 NH ₃ -SCR	53
3.16	Composizione prova 5 NH ₃ -SCR	55
3.17	Composizione prova 6 NH ₃ -SCR	56
3.18	Composizione prova 7 NH ₃ -SCR	58
3.19	Composizione prova 8	59

Capitolo 1

Introduzione

L'inquinamento atmosferico sulla ha un effetto sulla salute sia a breve che a lungo termine. I problemi a breve termine sono meno gravi e temporanei (mal di testa, irritazione battito cardiaco accelerato) invece quelli a lungo termine (cancro, riduzione della funzionalità polmonare, malattie cardiache) come si può anche osservare in figura. 1.1. L'inquinamento atmosferico dipende fortemente dal tipo di combustibile che viene utilizzato nei motori a combustione interna essendo che la combustione non è mai perfetta, utilizzando i combustibili fossili, rimane una percentuale di composti che sono inquinanti che devono essere trattati. [1]

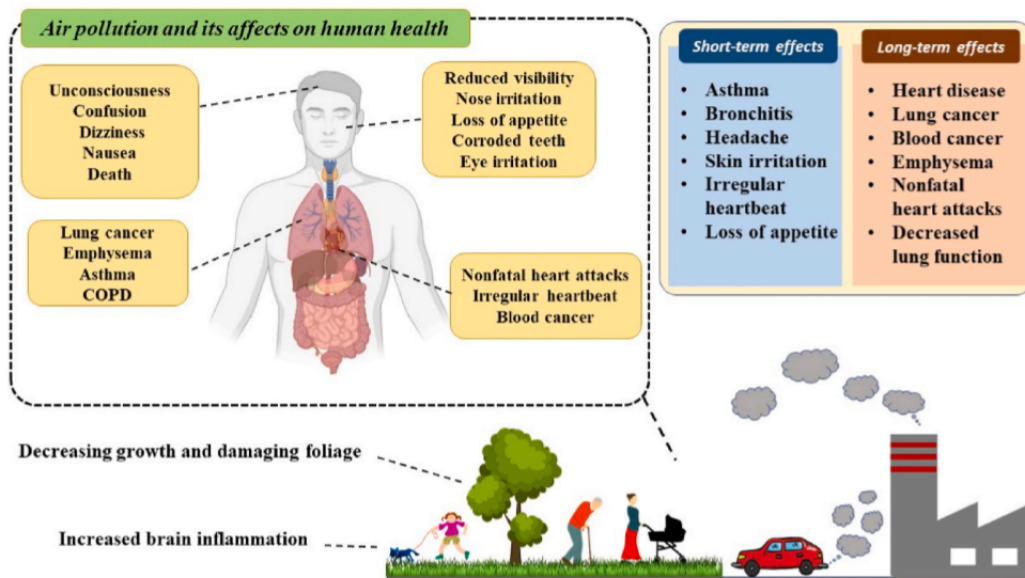


Figura 1.1: Effetti dell'inquinamento sulla salute dell'essere umano[1]

I principali inquinanti che si formano durante la combustione:

- **Anidride carbonica (CO₂)** è uno dei principali gas serra, non è tossica ma contribuisce al riscaldamento globale. La quantità di CO₂ dipende dal tipo di combustibile utilizzato in particolare i veicoli a benzina emettono più CO₂ rispetto ai veicoli diesel.
- **Monossido di carbonio (CO)** è tossico e proviene dalla combustione incompleta dei carburanti; quindi, ha effetti pericolosi per la salute soprattutto se si accumula nelle zone urbane.

- **Ossidi di azoto (NO_x)** sono sia inquinanti che pericolosi per la salute umana. I motori a diesel emettono una quantità maggiore di NO_x rispetto ai motori a benzina.
- **Idrocarburi incombusti (HC)** sono dannosi per la salute molti sono classificati come cancerogeni.
- **Anidride solforosa (SO_2)** presente in piccole quantità se il carburante utilizzato presenta tracce di zolfo.
- **Particolato (PM)** microparticelle dalle dimensioni inferiori ai 10 micrometri che si generano con i motori a diesel. Il PM è particolarmente pericoloso per la salute poiché queste particelle possono penetrare nei polmoni e nel sistema circolatorio.

Per ridurre la produzione di questi inquinanti si stanno esplorando molte opzioni, come l'alimentazione elettrica, le fuel cell (FC) e i motori a combustione interna ad idrogeno. Una questione fondamentale sono veicoli ad alta richiesta energetica essendo che sono responsabili del circa 6% di tutta la CO_2 prodotta nell'Unione Europea e contribuiscono al 25% delle le emissioni di CO_2 dovute al trasporto su strada. [2]

Si prevede che entro al 2030 questa percentuale aumenterà fino a raggiungere il 10% si è quindi rivelato di fondamentale importanza cercare delle valide alternative. [2]

1.1 Motori a combustione interna di H₂

Una possibile alternativa per sostituire i motori a combustione interna alimentati a combustibili fossili è rappresentata dagli ICE (Internal Combustion Engine) ad idrogeno (H₂).

L'uso dell'idrogeno consente di ridurre le emissioni di CO₂ quasi a zero, con emissioni inferiori a 1 gCO₂/KWh. [2]

Le caratteristiche dell'idrogeno lo rendono adatto non solo all'utilizzo in un ICE ma anche per altre applicazioni come le celle a combustibile (fuel cell). Tuttavia, quest'ultime richiedono che l'idrogeno sia di un'elevata purezza e non sono in grado di gestire i picchi di richiesta energetica, quindi non sono adatti a veicoli che necessitano tali carichi come invece possono fare gli ICE che risultano essere molto più appropriati per veicoli di grosse dimensioni.

Come si può osservare in tabella 1.1 gli H₂-ICE risultano essere più robusti rispetto le fuel cell e non comportano grossi problemi per quanto riguarda al sistema di raffreddamento. Un altro vantaggio che si può osservare negli H₂-ICE è il consumo inferiore di metalli nobili rispetto le H₂-FC.

In tabella 1.1 viene presentato un confronto tra gli H₂-ICE e le H₂-FC evidenziando in verde i principali vantaggi.

Tabella 1.1: Confronto tra H₂-ICE e H₂-FC [3]

Characteristic	H ₂ -ICE	H ₂ -FC
Cooling needs	Good: mid – high load	Excellent: low – mid load
Efficiency	Intermediate	High, critical for stationary and slow-moving application
Emissions	NO _x (and minor CO ₂) low with aftertreatment	None
Durability	High	Improving with new R&D
Robustness	High	Sensitive to vibration
Noble metal consumption	Low – intermediate (after-treatment)	High
Fuel purity	Tolerant to contaminants	High-purity H ₂ required
Fuel flexibility	Diesel/NG backup	Can be flexible, efficiency penalty
Upfront cost	Low	High
Cold start	No issues	Temperature conditioning
Resale value	Depending on infrastructure	Unclear

Un altro vantaggio dell'idrogeno è che può essere recuperato da varie fonti poiché presente in acqua, metano e altri materiali organici ed esistono svariati metodi per la sua produzione:

- Il reforming del metano, un processo che offre un'elevata efficienza (65%-75%) e costi relativamente bassi. Tuttavia questo metodo comporta la produzione di elevate quantità di CO₂, poiché il metano è un combustibile fossile, e quindi non può essere considerato ecologico.[4]

- La gassificazione del carbone, ma anche in questo caso le emissioni di CO₂ sono molto elevate e l'efficienza è inferiore (circa 45%) rispetto al reforming del metano.[4]
- L'elettrolisi dell'acqua, un processo in cui le emissioni di CO₂ dipendono esclusivamente dalla fonte di elettricità usata.
Questo metodo presenta però lo svantaggio di avere costi elevati, poiché richiede grandi quantità di elettricità.
Uno dei vantaggi principali dell'elettrolisi è la possibilità di abbattere completamente le emissioni di CO₂ a condizione che si utilizzino fonti rinnovabili per la produzione di energia elettrica necessaria, come pannelli solari o l'energia eolica.[4]

1.2 Caratteristiche dell'idrogeno

Le proprietà fisiche e chimiche uniche dell'idrogeno offrono opportunità per progettare motori a combustione interna altamente efficienti, in particolare grazie alla sua velocità di diffusione e all'ampio intervallo di infiammabilità, che permettono di operare con miscele magre, migliorando così l'efficienza termica.

L'idrogeno essendo privo di carbonio, la sua combustione non produce anidride carbonica, le uniche emissioni che devono essere monitorate sono quelle di NO_x , generate dall'alta temperatura.

Un alto vantaggio dell'idrogeno è la sua alta densità energetica specifica e può produrre fino al triplo dell'energia prendendo come riferimento la stessa quantità di massa dei combustibili tradizionali.[5]

Come si può anche osservare in tabella 1.2 ha un alto valore del potere calorifico inferiore paragonato a metano, benzina e diesel.

Tuttavia, sono presenti svariati svantaggi legati alla sua densità molto bassa, l'idrogeno ha un basso contenuto energetico volumetrico come si può vedere in 1.2.

Sempre a causa della densità molto bassa si rivela di fondamentale importanza incrementare la pressione di stoccaggio essendo lo spazio sui veicoli limitato, questo è tutt'oggi uno dei principali problemi per gli H_2 -ICE.

Un altro problema che non si può trascurare è il valore di accensione minima che risulta essere molto basso, rendendolo facilmente infiammabile da punti caldi o residui nella camera di combustione, e ciò comporta il rischio di preaccensioni con il risultato di avere knocking e potenziali danni al motore.

L'idrogeno presenta anche un'alta velocità di propagazione della fiamma e una breve distanza di quenching, il che può causare perdite di calore e retrofiamma nel collettore di aspirazione.

Per affrontare queste problematiche, è necessario modificare il design del motore rispetto ai classici ICE che utilizzano combustibili fossili.[5]

In tabella 1.2 vengono presentate le proprietà fisiche chimiche comparate a combustibili tradizionali come diesel, metano e benzina.

Tabella 1.2: Proprietà dell'idrogeno comparate al metano, benzina e diesel [5]

Property	Hydrogen	CNG	Gasoline	Diesel
Carbon content (mass%)	0	75	84	86
Lower heating value (MJ/kg)	119.7	45.8	44.8	42.5
Density (kg/m^3) ^{a,b}	0.089	0.72	730–780	830
Volumetric energy content (MJ/m^3) ^{a,b}	10.7	33.0	33×10^3	35×10^3
Molecular weight	2.016	16.043 ^e	~110	~170
Boiling point (K) ^a	20	111 ^e	298–488	453–633
Auto-ignition temperature (K)	858	813 ^e	~623	~523
Minimum ignition energy in air (mJ) ^{a,d}	0.02	0.29	0.24	0.24
Stoichiometric air/fuel mass ratio	34.5	17.2 ^e	14.7	14.5
Stoichiometric volume fraction in air (%)	29.53	9.48	~2 ^f	-
Quenching distance (mm) ^{a,c,d}	0.64	2.1 ^e	~2	-
Laminar flame speed in air (m/s) ^{a,c,d}	1.85	0.38	0.37–0.43	0.37–0.43 ^g
Diffusion coefficient in air (m^2/s) ^{a,b}	8.5×10^{-6}	1.9×10^{-6}	-	-
Flammability limits in air (vol%)	4–76	5.3–15	1–7.6	0.6–5.5
Adiabatic flame temperature (K) ^{a,c,d}	2480	2214	2580	~2300

^a 1 bar, ^b 273 K, ^c 298 K, ^d stechiometria, ^e metano, ^f vapore, ^g n-eptano

1.3 Tipi di motori H₂-ICE

Le due principali categorie in cui si dividono H₂-ICE sono i **Port Fuel Injection** e i **Direct injection**.

- **Port Fuel Injection (PFI)** con questo sistema il carburante viene iniettato in fase di aspirazione nel collettore.

I PFI sono sistemi già utilizzati con i motori a combustione interna a combustibili fossili e sono impianti quindi già studiati e abbastanza semplici che devono essere riadattati all'idrogeno.

Tuttavia, con un'alimentazione ad idrogeno si presentano diversi problemi come preaccensione, detonazione e ritorno di fiamma a causa della bassa energia di accensione minima.

Per controllare il ritorno di fiamma e dell'accensione una possibilità è controllare con molta precisione i tempi di iniezione, che devono essere sufficienti per consentire un adeguato raffreddamento dell'aria nelle prime fasi di aspirazione e per garantire che tutto l'idrogeno entri nel cilindro. Questo comporta ad una minore potenza e ad una minore efficienza riportata essere al 37%. [4]

I vantaggi di questo sistema sono la bassa quantità di NO_x emessi, la possibilità di affiancare a questo sistema di iniezione ad altri più avanzati. [3]

Inoltre, per l'alto coefficiente di diffusione dell'idrogeno, una miscela omogenea di idrogeno e aria può formarsi più facilmente rispetto ad altri carburanti convenzionali. [4]

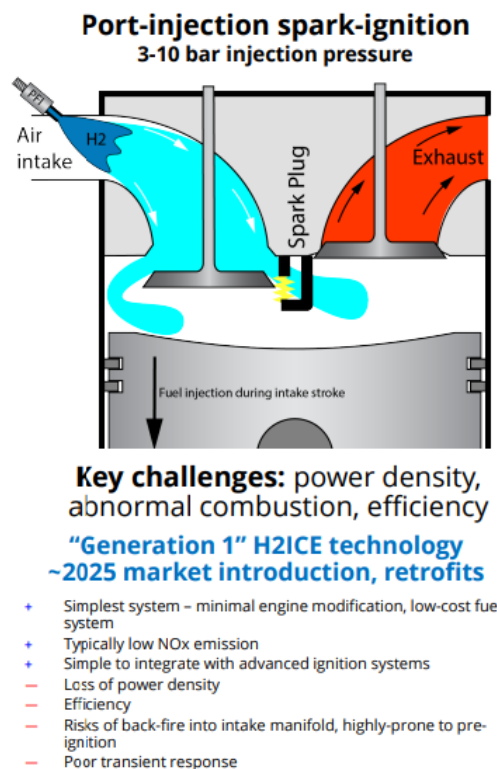


Figura 1.2: H₂-ICE accensione a scintilla con iniezione nel collettore [3]

- **Direct injection (DI)** in questo sistema l'idrogeno viene iniettato direttamente nel cilindro questo approccio può evitare il problema del ritorno di fiamma tipica

dei PFI essendo che il carburante viene iniettato quando le valvole sono totalmente chiuse.

Inoltre, riducendo il tempo di esposizione ai punti caldi si può anche evitare la preaccensione.

I DI necessitano di una pressione elevata (superiore a 100 bar) per vincere la pressione nel cilindro, questo comporta che gli iniettori debbano avere una certa resistenza.

La possibilità di regolare il momento, la durata, la pressione e l'orientamento dell'iniezione consente di avere una buona flessibilità nel regolare le condizioni operative del motore.

Questa elasticità operativa permette di raggiungere le condizioni ottimali portando ad un'efficienza paragonabile a quella dei tradizionali motori a diesel.[5]

Tuttavia, questo sistema comporta una maggior quantità di emissioni di NO_x e anche particolare attenzione agli iniettori utilizzati nel motore.[3]

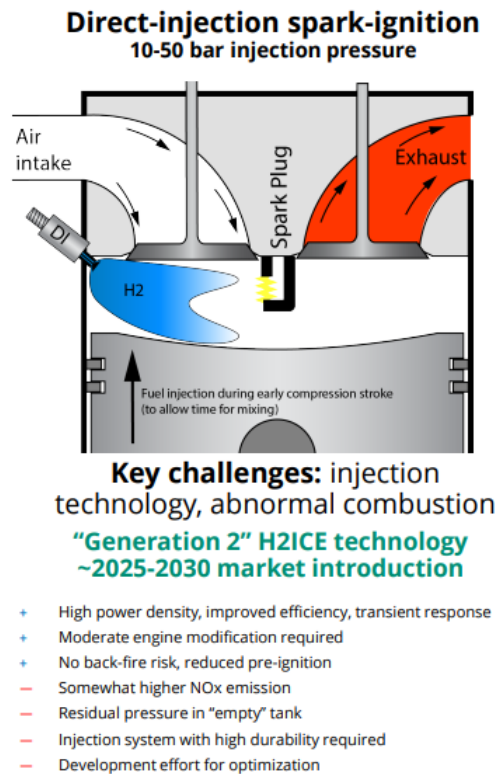


Figura 1.3: H_2 -ICE ad iniezione diretta [3]

1.4 Inquinanti H₂-ICE

La combustione dell'idrogeno, anche se priva di emissioni di carbonio, può formare come sottoprodotto degli inquinanti, gli ossidi di azoto che, se non trattati a dovere possono causare svariati problemi.

Questa classe di inquinanti fa riferimento alle diverse combinazioni dell'azoto con l'ossigeno, ed essendo che l'azoto costituisce il 78% dell'aria che viene utilizzata come comburente durante la combustione con l'idrogeno è inevitabile la formazione di una certa quantità di NO_x.

Tra i sette ossidi di azoto possibili quelli più rilevanti per quanto riguarda sia la quantità che la tossicità sono:

- Il monossido di azoto (NO) può portare alla formazione di smog poiché reagisce con altri composti e contribuisce alla formazione di ozono troposferico.
Può anche causare l'effetto serra anche se non è esso stesso un gas serra primario; tuttavia, per cammini di reazione che può seguire i suoi composti hanno un effetto sul riscaldamento globale.
Inoltre, ad alte concentrazioni può causare svariati problemi di salute come problemi respiratori o malattie cardiovascolari.
- Il diossido di azoto (NO₂) può essere causa delle piogge acide poiché una volta in atmosfera reagendo con l'acqua può portare alla formazione dell'acido nitrico avendo un grosso impatto sul suolo e le piante. Può anche causare la formazione di smog ed è anch'esso tossico per l'essere umano.
- Il protossido di azoto (N₂O) è la principale sostanza tra gli ossidi di azoto che causa la distruzione dell'ozono nella stratosfera per i composti che si formano che reagiscono con l'ozono.
Ha un effetto molto tossico per l'essere umano può causare gravi danni al sistema nervoso.

A causa del loro particolare effetto nocivo verso l'ambiente e verso gli esseri umani è necessario ridurre al minimo le emissioni di NO_x.

1.5 Meccanismo di formazione NO_x

I principali componenti del gas esausto post combustione sono acqua, azoto, ossidi di azoto, ossigeno. Nei gas esausti si possono anche trovare tracce di idrogeno la quantità presente dipende dall'efficienza della combustione. Tra gli inquinanti come è stato illustrato nel capitolo 1.4 i principali composti che si formano sono gli ossidi di azoto.

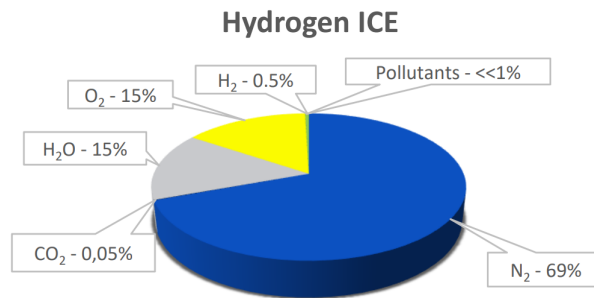


Figura 1.4: Composizione dei gas di scarico degli H_2 -ICE [6]

Esistono più meccanismi per la formazione degli ossidi di azoto:

- **Thermal NO_x** si formano ad alte temperature e con eccessi d'aria.
- **Prompt NO_x** hanno una cinetica di reazione molto veloce e dipendono dalla stechiometria della reazione.
- **Fuel NO_x** si formano a causa dell'azoto già presente nel combustibile.

Reazione di combustione di idrogeno in un'atmosfera di solo ossigeno:



Le condizioni di un H_2 -ICE coinvolgono una miscela con $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$. L'idrogeno brucia con una fiamma molto calda che porta alla decomposizione di molecole normalmente stabili.[7]

La formazione degli NO_x (meccanismo di Zeldovitch).



Durante la combustione, gli ossidi di azoto si formano attraverso la fissazione termica dell'azoto a temperature elevate. L'ossido di azoto NO è il principale prodotto, anche se il biossido di azoto NO_2 è termodinamicamente favorito a temperature più basse.

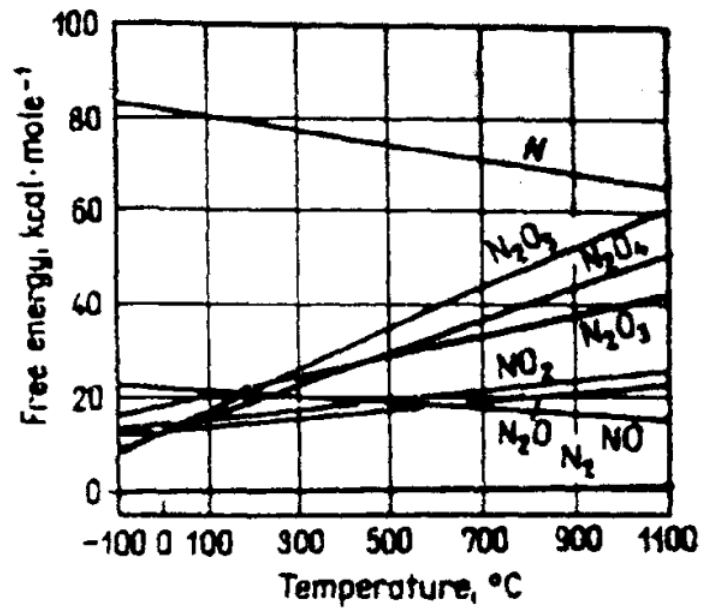


Figura 1.5: Stabilità termodinamica degli ossidi di azoto [8]

1.6 Tecnologie DenNOx

Gli H₂-ICE come è già stato illustrato nella sezione 1.4 anche se hanno emissioni prive di anidride carbonica producono comunque degli inquinanti gli ossidi di azoto. Tramite la manipolazione delle condizioni operative e all'aggiunta di post trattamenti le emissioni risultano essere tollerabili.

1.6.1 Controllo delle emissioni tramite le condizioni operative

Le condizioni operative che si possono controllare sono diverse per la riduzione della produzione dei NO_x emessi: il rapporto tra *aria/carburante*, il numero di giri, il rapporto di compressione, controllare l'iniezione del carburante.

- Controllando il rapporto tra *aria/carburante* si può operare in condizioni definite magre, ovvero una condizione in cui il rapporto è superiore rispetto allo stechiometrico.

Questa condizione potrebbe sembrare sfavorevole essendo che si introduce più aria e quindi una maggior quantità di azoto e si potrebbero formare una maggior quantità di NO_x tuttavia, essendo la miscela povera di carburante, la temperatura raggiunta durante la combustione è più bassa sfavorendo la formazione degli ossidi di azoto come si può anche vedere in figura 1.6.[9]

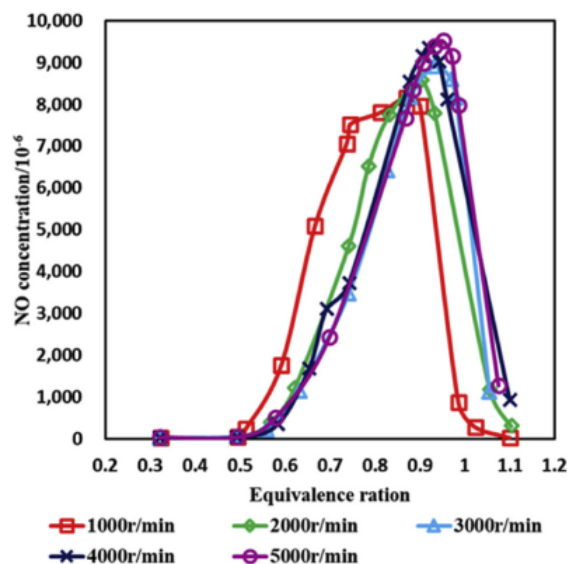


Figura 1.6: Relazione tra il rapporto aria-carburante e emissione dei NO_x[9]

- Il numero di giri influenza la temperatura, quindi un numero di giri maggiore può comportare un aumento della formazione di ossidi di azoto come si può vedere in figura 1.6, tuttavia non si può ridurre eccessivamente perchè influenzerebbe la potenza.

- Il rapporto di compressione è definito come rapporto tra il volume totale del cilindro quando il pistone è nella parte inferiore (punto morto inferiore, PMI) e il volume del cilindro quando il pistone è nella parte superiore (punto morto superiore, PMS). Un alto rapporto di compressione può comportare una maggiore efficienza del motore però anche un aumento della temperatura e quindi favorire la formazione dei NO_x . [9]

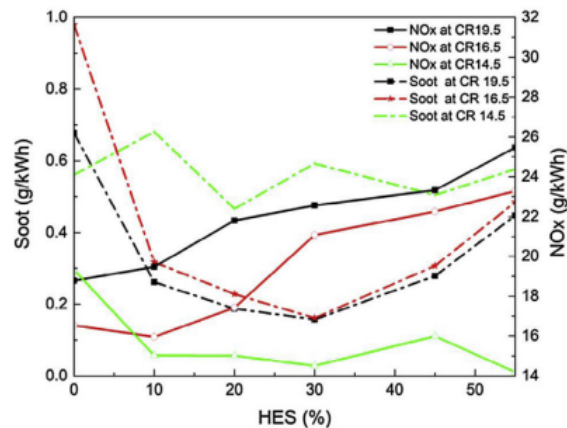


Figura 1.7: Variazione delle emissioni al variare del rapporto di compressione [9]

- Il punto di iniezione si riferisce al momento esatto in cui il carburante viene iniettato. Un'iniezione ottimale garantisce una corretta distribuzione della miscela aria-carburante. Se il carburante non è misto uniformemente con l'aria, ci saranno aree con rapporti aria-carburante non ottimali, il che può portare a combustione incompleta e a un aumento delle temperature, favorendo la formazione di NO_x . L'iniezione del carburante deve essere sincronizzata con il ciclo di compressione per garantire una combustione efficiente. Se il carburante viene iniettato troppo presto o troppo tardi, può influenzare la temperatura e la pressione all'interno della camera di combustione. [9]
- Exhaust Gas Recirculation (EGR) è un metodo utilizzato per la riduzione dei NO_x nella quale una parte dei gas di scarico vengono riciclati nella corrente di aspirazione che si miscela con l'aria fresca, così da poter avere un abbassamento della temperatura del cilindro e quindi un'inferiore emissione di ossidi di azoto. [9]

$$R_{EGR} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \times 100\% \quad (1.5)$$

V_1 volume gas esausto

V_2 volume aria fresca

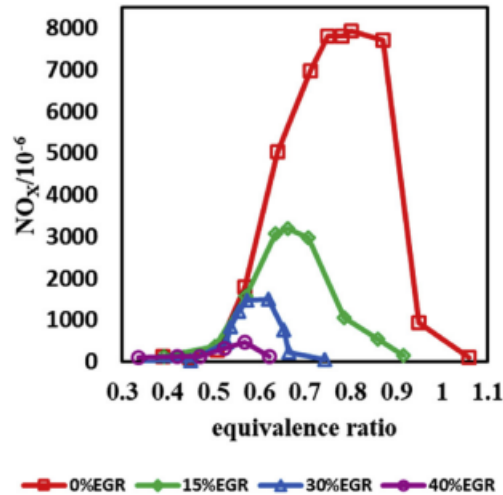


Figura 1.8: Variazione delle emissioni al variare dell'EGR [9]

1.6.2 Tecnologie Denox post-combustione

Un alto mezzo per abbattere le emissioni di ossidi di azoto è quello di utilizzare dei catalizzatori nella fase di post combustione.

- **NSC (NO_x storage catalyst)** questa tecnologia utilizza due fasi per l'abbattimento degli ossidi di azoto. La prima fase è una fase definita magra in cui il rapporto (aria/combustibile maggiore rispetto allo stechiometrico) in cui il catalizzatore adsorbe gli NO_x. La seconda fase inizia quando il catalizzatore raggiunge il limite di stoccaggio, questa fase invece avviene tramite una combustione ricca (aria/combustibile inferiore rispetto allo stechiometrico) ed inizia il desorbimento permesso dall'alta temperatura, in questa fase abbiamo la riduzione a N₂. [10]

Nella fase povera del motore:

1. Ossidazione del NO a NO₂.
2. Adsorbimento dei NO e NO₂ sulla superficie.

Nella seconda fase del motore definita ricca si ha:

3. NO_x rilasciati dai siti
4. NO_x vengono ridotti a N₂

Uno dei vantaggi del NSC è la bassa produzione di sottoprodotti quando il desorbimento è effettuato a temperature sufficientemente alte ($T > 300$ °C).

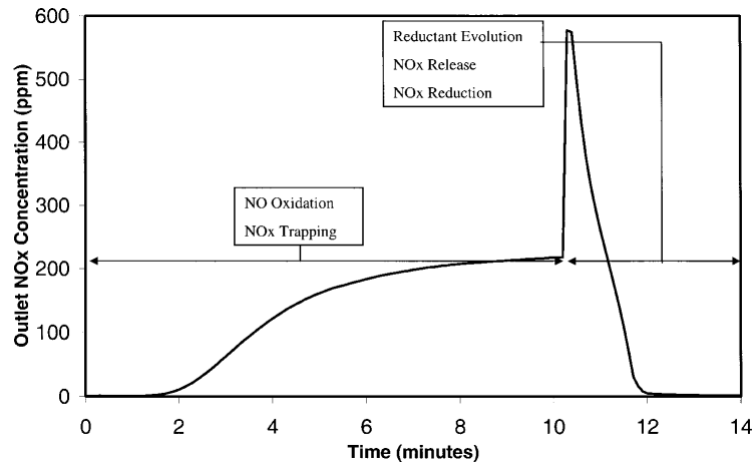


Figura 1.9: Profilo concentrazione NO_x in un NSC [10]

Il funzionamento di questo tipo di catalizzatore richiede una combinazione di forti proprietà basiche per realizzare lo stoccaggio di NO e NO_2 (fase 2) e di proprietà catalitiche red-ox. Pertanto, gli NSC sono tipicamente composti da almeno un componente alcalino o alcalino-terroso e da almeno un componente di metalli preziosi, supportati da un ossido refrattario ad alta superficie. Ad esempio, la formulazione più comune studiata in letteratura comprende Pt e Ba supportati su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, comunemente indicati come Pt/Ba/ Al_2O_3 .

- **SCR (Selective Catalytic Reduction)** è una delle principali tecnologie per il trattamento dei gas di scarico, la reazione è selettiva permettendo di abbattere gli ossidi di azoto, riducendoli tramite il catalizzatore e l'agente riducente scelto, ottenendo in uscita come composti principali azoto e acqua. Esistono svariati tipi di SCR che si differenziano per il tipo di catalizzatore utilizzato (platino, base-vanadio, base-zeolite) e per l'agente riducente (idrogeno, ammoniaca). La scelta sul tipo di catalizzatore dipende principalmente dal tipo di carburante utilizzato (essendo che influenza la composizione del gas esausto e possono esserci componenti che portano alla disattivazione di alcuni catalizzatori ed altri no) e dalla temperatura (dipendente dal tipo di motore e alla posizione in cui viene messo il catalizzatore per SCR).

Le principali alternative dei materiali utilizzati sono:

- **Platino (Pt)** utilizzato a basse temperature.
- **Base-Vanadio** in questo caso la fase attiva è il pentossido di vanadio (V_2O_5), come stabilizzatore il tungsteno o il molibdeno come triossidi (WO_3), come supporto il biossido di titanio (TiO_2). I vantaggi di questo catalizzatore sono: che ha una buona conversione degli ossidi, in particolare tra i 300-450 °C, è stabile termicamente fino ai 700 °C, ha una buona resistenza all'avvelenamento da zolfo (anche per questo molto utilizzato per i motori a diesel). Uno dei principali svantaggi è che a temperature superiori a 550 °C rilascia composti tossici. [11]

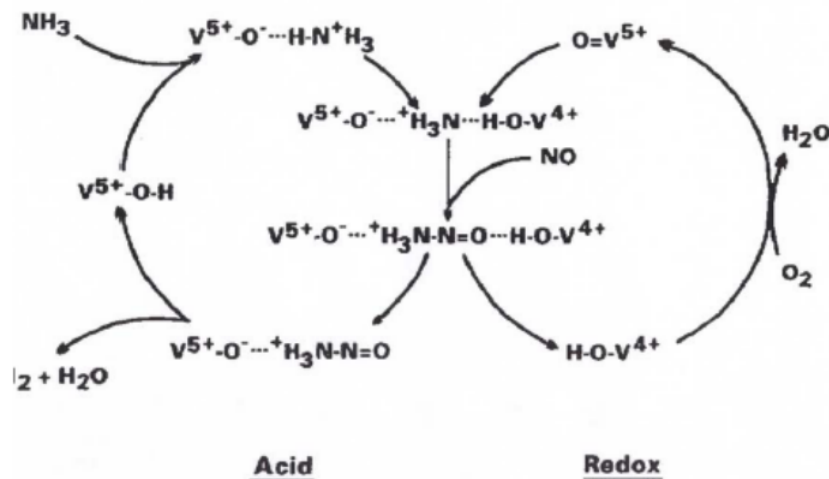


Figura 1.10: Meccanismi reazione catalizzatore vanadio [11]

– **Base-Zeolite** in questo catalizzatore abbiamo che il supporto è la zeolite invece la parte attiva sono gli ioni metallici (rame, ferro).

Le zeoliti dal punto di vista chimico sono alluminosilicati cristallini e possono essere visualizzati come una struttura perfettamente ordinata e porosa composte da due unità principali $[\text{SiO}_{2/4}]$ e $[\text{AlO}_{2/4}]^+$ che ripetendosi portano alla formazione di diversi reticoli cristallini. Il rapporto Si/Al influenza moltissimo le proprietà catalitiche del catalizzatore essendo che al variare di questo rapporto cambia molto la distribuzione dei siti acidi.

I siti acidi delle zeoliti presentano acidità di Brønsted e acidità di Lewis.

L'acidità di Brønsted si esprime quando l'alluminio sostituisce il silicio sulla struttura formando così cariche negative bilanciate con i protoni H^+ , che si prestano da acidi di Brønsted. Questi protoni si trovano solitamente su gruppi ossidrilici, OH^+ .

L'acidità di Lewis è invece associata ad atomi di alluminio con carenza elettronica o ai cationi metallici presenti sulla zeolite, questi siti accettano elettroni e quindi soddisfano la caratteristica dei siti di Lewis.

La combinazione di siti di Brønsted e di Lewis rende le zeoliti estremamente versatili e adatte a molteplici processi catalitici.

I catalizzatori a base-zeolite hanno il vantaggio che sono selettivi, più stabili termicamente rispetto ai catalizzatori base-vanadio e hanno una buona efficienza nell'abbattimento degli ossidi azoto. Gli svantaggi sono la loro sensibilità all'avvelenamento da zolfo e la possibilità che le zeoliti si disattivino per: dealluminazione, sinterizzazione, collasso termico. La dealluminazione è un processo chimico che porta alla rimozione di alcuni atomi di alluminio può accadere ad alte temperature e questo comporta ad una riduzione dei siti acidi e alla conseguente riduzione delle proprietà catalitiche.

La sinterizzazione è un fenomeno fisico che porta all'aggregazione e alla crescita dei cristalli perchè più cristalli della zeolite si uniscono, come conseguenza si ha una riduzione dei pori e quindi dell'area specifica utilizzabile per la catalisi. Il collasso termico invece comporta la perdita della struttura del reticolo a

causa delle alte temperature, portando la zeolite a perdere la sua porosità ed integrità riducendo la capacità adsorbente.

In tabella vengono mostrati i range di temperatura a cui i diversi catalizzatori possono operare

Tabella 1.3: Range di temperatura catalizzatori SCR

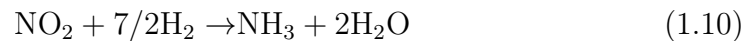
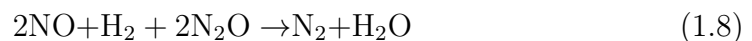
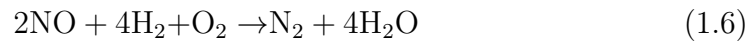
Tecnologia Catalizzatore	Range di Temperatura
Platino (<i>Pt</i>)	175-250 °C
Vanadio (V_2O_5)	300-400 °C
Fe-Zeolite	350-600 °C
Cu-Zeolite	150-450 °C

Un altro fattore determinante nei catalizzatori SCR è la scelta dell'agente riducente, uno dei reagenti che permette la riduzione degli ossidi di azoto.

I principali agenti utilizzati sono:

- **H₂-SCR** in questo caso l'agente riducente utilizzato è l'idrogeno ha una buona efficienza a basse temperature in particolare modo se abbinato a metalli come il platino. Presenta alcuni vantaggi come una maggior compattezza del sistema essendo che non si dovrebbe aggiungere un serbatoio per l'agente riducente essendo l'idrogeno già utilizzato come combustibile con gli H₂-ICE. Questa risulta comunque ancora una tecnologia meno utilizzata rispetto NH₃-SCR.

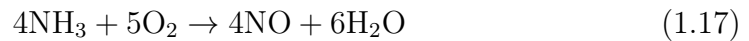
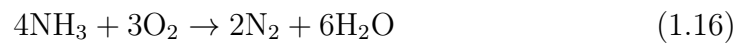
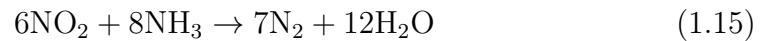
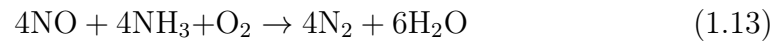
Le principali reazioni che coinvolgono H₂-SCR sono:



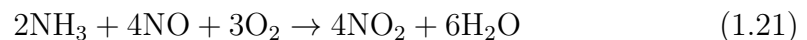
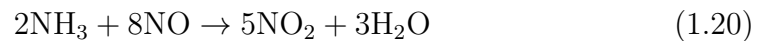
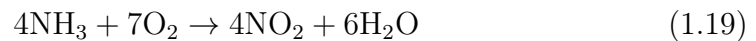
Le reazioni che si predilige sono quella mostrata in equazione 1.6 essendo che si converte il monossido di azoto e idrogeno ad azoto e acqua. Le reazioni parallele mostrate in equazioni 1.7, 1.9 sono indesiderate e formano sottoprodotti che possono interferire nella reazione principali creando competizione sui siti del catalizzatore, inoltre sono sottoprodotti tossici.[12]

- **NH₃-SCR** questo tipo di tecnologia è attivo ha temperature più alte, utilizza l'ammoniaca come agente riducente abbinata a diversi tipi di catalizzatori, è già molto utilizzato con i motori a diesel per l'abbattimento degli ossidi di azoto. L'ammoniaca, solitamente, non viene iniettata direttamente nel sistema per motivi di sicurezza si utilizza urea diluita in una soluzione acquosa. Alcuni degli svantaggi di questo sistema sono: dover associare un'altra parte di impianto per evitare che ci sia un rilascio di ammoniaca (Ammonia slip) e il dover aggiungere un serbatoio che possa contenere l'agente riducente.

Le reazioni possibili in questo sistema sono molteplici:



La reazione in equazione 1.13 è la reazione standard che si desidera per ottenere la riduzione del monossido di azoto ad azoto. In presenza di diossido di azoto avviene la reazione in equazione 1.14 definita come fast poiché più rapida. La reazione in equazione 1.15 è definita come slow SCR più lenta rispetto le altre. Possono avvenire anche delle reazioni indesiderate come l'ossidazione dell'ammoniaca reazione in equazione 1.16 e 1.17. Altre possibili reazioni indesiderate sono:



Queste reazioni portano alla formazione di protossido di azoto, sottoprodotto che si vuole evitare si formi essendo tossico per l'ambiente e per gli esseri umani come illustrato nella sezione 1.4.

Nella tesi ci si concentrerà in particolare sul SCR che utilizza un catalizzatore con una zeolite un supporto e cationi metallici scambiati come fase attiva. In particolare, la zeolite scelta è la **SSZ-13** del gruppo delle zeoliti Chabaziti (CHA) è sintetica, quindi non può essere ottenuta tramite un processo naturale, la struttura della cella unitaria

può essere osservata in figura 1.11.

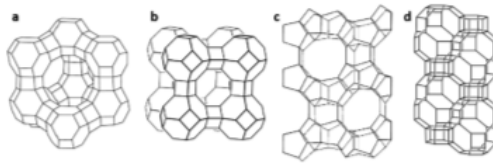


Figura 1.11: Unità di cella delle zeoliti: (a) FAU, (b) LTA, (c) MFI, (d) CHA[13]

La SSZ-13 è caratterizzata da una struttura microporosa uniforme (un vantaggio per un catalizzatore), inoltre grazie alla sua struttura può selezionare ed adsorbire le molecole in base alle loro dimensioni. Un altro vantaggio importante è la sua resistenza termica ad alte temperature, ha anche una elevata capacità di scambio ionico il che permette di regolare la sua acidità tramite i cationi metallici che possono essere scambiati sulla superficie. Il rapporto Si/Al è fondamentale nell'attività di una zeolite in figura 1.12

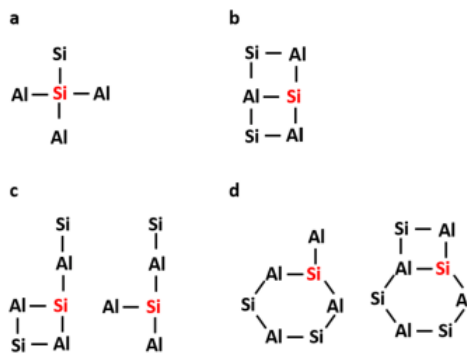


Figura 1.12: Possibili organizzazioni degli atomi di Al nel Si nel SSZ-13:(a) Isolati, (b) 2 connessi a 4 anelli, (c) esempi di strutture ramificate, (d) strutture a 6 anelli [13]

Come fase attiva si è scelto di utilizzare il rame essendo meno influenzato dal rapporto tra il monossido e il diossido di azoto nella composizione dei gas esausti ed è efficace a temperature più basse tra i 150-450 °C.

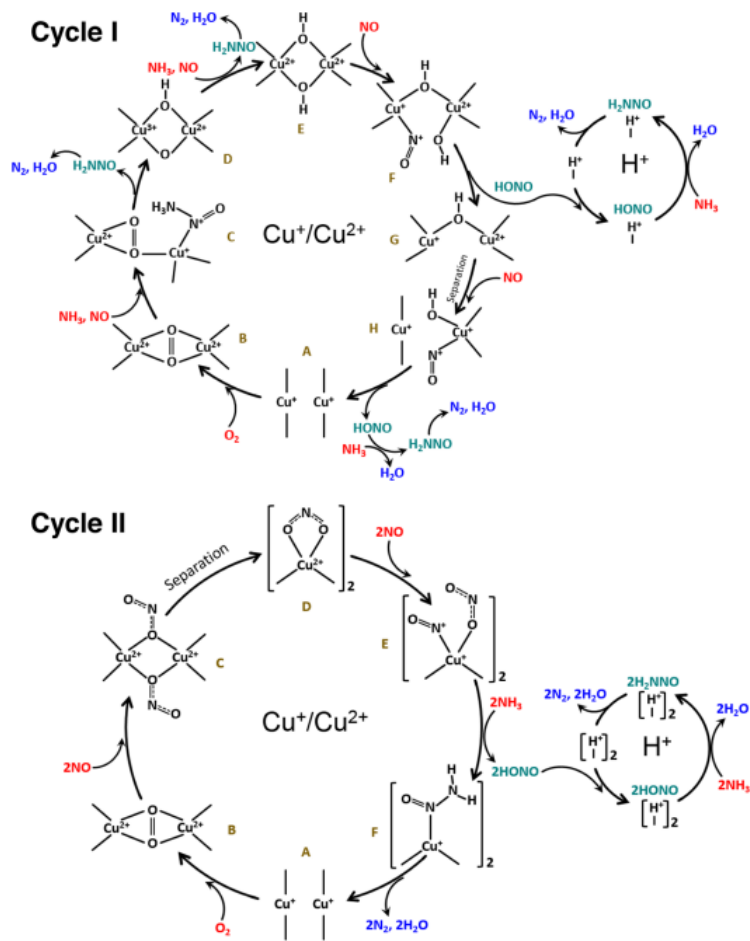


Figura 1.13: Due possibili cicli di reazione (cicli I e II) per NH_3 -SCR a bassa temperatura su Cu-CHA [14]

1.7 Obbiettivi della ricerca

L'obbiettivo della ricerca è la definizione di un sistema per l'abbattimento dei NO_x presenti nei gas di scarico dei motori a combustione interna ad idrogeno.

In particolar modo si vuole analizzare la tecnologia '**Selective catalytic Reaction**' (**SCR**) che viene già utilizzato in motori a diesel.

Viene impiegato un agente riducente solitamente ammoniacca o idrogeno, la reazione è selettiva perchè riduce in modo specifico gli ossidi di azoto.

Le prove verranno effettuate sia con gli **H₂-SCR** che **NH₃-SCR**.

La struttura di supporto scelta per le prove è la zeolite **SSZ-13** caratterizzato da una struttura chabazite (CHA) con porosità simil sferiche di diametro di circa 3,8 Å (amstrong) e come catione metallico si è scelto il catione di rame ritenuto più adatto per le condizioni operative indagate nei test essendo il rame adatto a basse temperature (150-450 °C).

L'obbiettivo sperimentale sarà valutare l'efficienza di riduzione degli NO_x e valutare l'utilizzo dell'idrogeno e dell'ammoniaca come agenti riducenti nel contesto motori a combustione interna alimentati ad idrogeno. L'idrogeno presente proviene dal combustibile incombusto invece l'ammoniaca viene aggiunta a posteriori per essere utilizzato come agente riducente.

Capitolo 2

Preparazione e caratterizzazione del catalizzatore

2.1 Preparazione catalizzatore

Il metodo utilizzato per la preparazione del catalizzatore è fondamentale sulla sua efficacia essendo che influenza la morfologia, la distribuzione dei siti attivi, avere una distribuzione uniforme permette di avere una maggiore efficacia. Ci sono svariati parametri che possono influenzare l'efficacia della sintesi catalitica: precursore salino, temperatura, tempo di scambio, pH.

Il metodo utilizzato per la sintesi del catalizzatore utilizzato nelle prove è lo scambio ionico in soluzione acquosa che ha come vantaggio una distribuzione uniforme dei siti attivi. Gli step che sono stati seguiti nel procedimento sono: [15]

- I reagenti sono disciolti in una soluzione acquosa 50 mM, è stato utilizzato acetato di rame.
- La zeolite viene inserita nella soluzione acquosa e miscelata tramite una piastra magnetica per 24 ore.
- Il campione è stato lavato dal precursore superfluo effettuando più centrifugazioni e lavaggi (2 centrifughe effettuate a 8000 rpm e una terza centrifuga effettuata a 10000 rpm).
- L'asciugatura è avvenuta a 100 °C per una notte.
- Calcinazione a 700 °C per 5 ore con una rampa termica di 10 °C/min.

Dopo la preparazione del catalizzatore SCR, per poter avere una granulometria uniforme si è compattata la polvere in delle pastiglie che poi sono state frantumate e passate al setaccio in modo tale che la granulometria fosse tra i 250 e i 500 μm quindi le dimensioni dei pellet.

La granulometria uniforme permette una miglior efficienza del catalizzatore diminuendo la riduzione della portata.

2.2 BET Fisisorbimento di azoto

L'analisi BET, sviluppata da Brunauer, Emmett e Teller, è una teoria che permette di utilizzare il fenomeno del fisisorbimento di molecole gassose su una superficie solida (come quella di un catalizzatore) per ottenere informazioni fondamentali sulla porosità e sull'area superficiale specifica di un campione. Questo approccio fornisce dati cruciali sulla quantità di superficie esposta, risultando essenziale per caratterizzare e comprendere le proprietà fisiche dei materiali, specialmente in ambito catalitico.

Si preferisce il processo di fisisorbimento poiché è reversibile. Tuttavia, il metodo BET è un approccio indiretto: per ottenere informazioni sulle caratteristiche superficiali del campione analizzato, per descriverlo si utilizzano modelli teorici ed empirici. La complessità fisica di molte superfici solide può rendere difficile l'interpretazione univoca delle quantità derivate, complicando l'analisi e la valutazione complessiva dei risultati.[16]

La teoria sull'adsorbimento di Langmuir per il mono-layer (strato singolo) si basa su tre assunzioni:

- Possono formarsi una serie di strati infinita di molecole sopra la superficie del solido.
- Le interazioni degli strati sovrapposti è nulla.
- L'interazione tra le molecole di un singolo strato è nulla (teoria di Langmuir)

Durante il processo, a pressioni relative elevate, le molecole del gas si possono adsorbire in più strati sulla superficie solida. Inoltre, le molecole di gas, una volta desorbite, ritornano alla situazione iniziale.

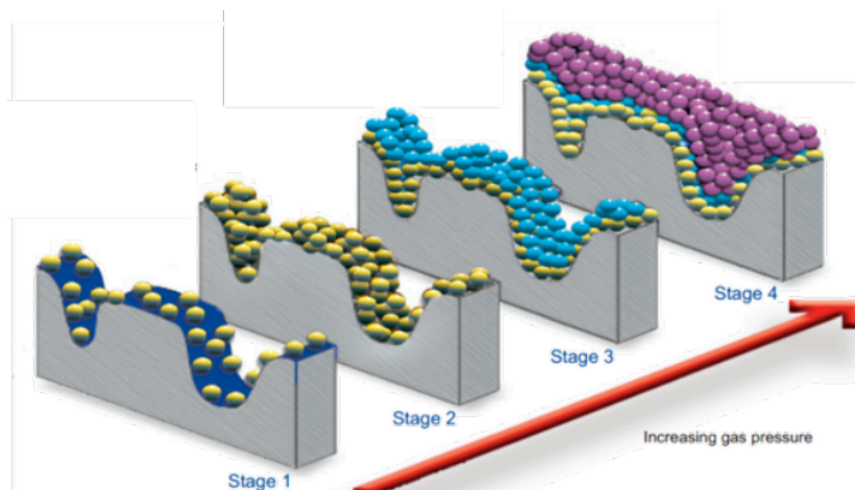


Figura 2.1: Processo di adsorbimento di un gas su una superficie porosa [16]

La misurazione del volume di azoto (N_2) adsorbito sulla superficie delle particelle avviene a una temperatura di 77 K, corrispondente al punto di ebollizione dell'azoto. A questa temperatura, inferiore alla temperatura critica dell' N_2 , il gas può condensare, formando uno strato sulla superficie del solido.

Il gas forma un singolo strato uniforme, chiamato monostrato, conoscendo la dimensione delle molecole di azoto, è possibile calcolare la quantità di gas che forma questo monostrato, da cui si può stimare l'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:

$$\frac{p/p_0}{n_a(1 - p/p_0)} S_{tot} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C - 1)p/p_0}{n_m C} \quad (2.1)$$

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 quantità di gas adsorbito [m^3]

n_m è la capacità del monostato

C è la costante di BET

S_{tot} è l'area superficiale totale [m^2/g]

La forma dell'isoterma fornisce informazioni sulla porosità del materiale e, secondo l'IUPAC, può essere classificata in sei tipi. La figura mostra la classificazione aggiornata proposta delle isoterme di fisisorbimento.[17]

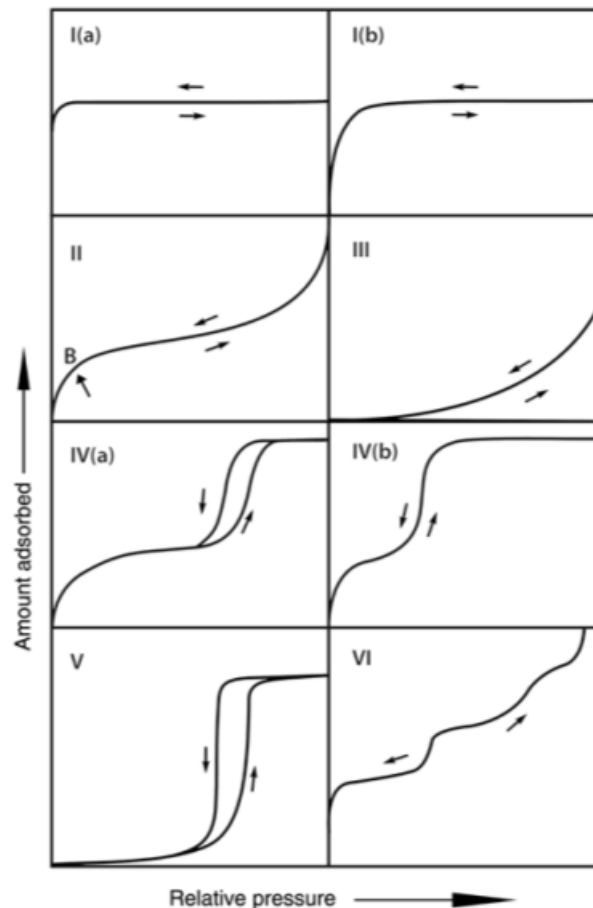


Figura 2.2: Classificazione delle isoterme di fisisorbimento[17]

- Isotherme di tipo I caratterizzano i materiali microporosi. Quelle di tipo I(a) Presenti nei materiali con micropori stretti (ampiezza < 1 nm). Quelle di tipo I(b) riguardano materiali con distribuzioni di pori più ampie, includendo micropori larghi e piccoli mesopori (< 2.5 nm).

- Isoterme di tipo II tipiche dell'adsorbimento fisico su materiali non porosi o con macropori. Presentano un adsorbimento a strato multiplo senza limiti fino a pressioni elevate (p/p_0 vicino a 1). Il punto B rappresenta il completamento dello strato monomolecolare; se la curvatura è graduale, si ha sovrapposizione tra la formazione del monostrato e degli strati multipli.
- Isoterme di tipo III si osservano quando le interazioni adsorbente-adsorbato sono deboli. Non si forma un monostrato definito, e le molecole adsorbite si raggruppano nei siti più favorevoli su una superficie non porosa o macroporosa.
- Isoterme di tipo IV associate ad adsorbenti mesoporosi (gel ossidi, setacci molecolari mesoporosi). Il tipo IV(a) mostra isteresi (fenomeno di condensazione capillare), tipica per pori più larghi di 4 nm. Il tipo IV(b) Per mesopori più piccoli, l'isoterma è completamente reversibile, osservabile anche con pori conici o cilindrici chiusi a un'estremità.
- Isoterme di tipo V simili al tipo III a basse pressioni per interazioni deboli; con l'aumento di p/p_0 , si verifica il riempimento dei pori. Questo tipo di isoterma è tipico, ad esempio, dell'adsorbimento di acqua su materiali microporosi e mesoporosi idrofobici.
- Isoterme di tipo VI caratterizzano l'adsorbimento a strati successivi su superfici non porose uniformi. Presentano "gradini" che indicano la capacità di ogni strato adsorbito.

Un altro risultato di cui si può tenere conto nel fisisorbimento è la forma dei loop di isteresi nelle isoterme di adsorbimento, associate in generale alla condensazione capillare.[17]

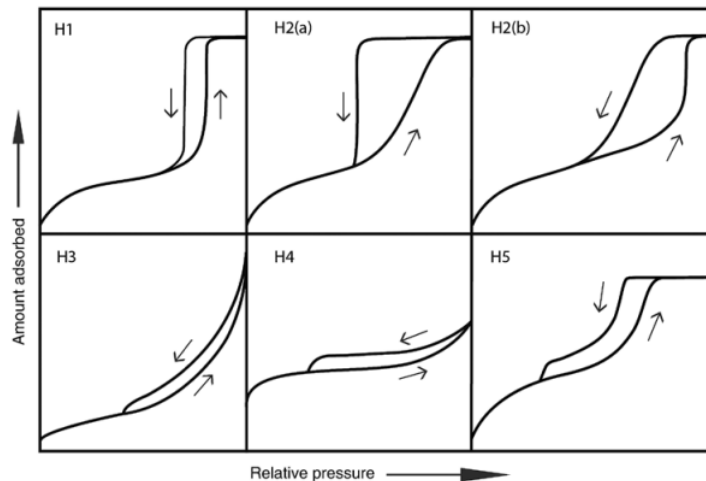


Figura 2.3: Classificazione dei loop di isteresi [17]

- Isteresi di tipo H1 si osserva nei materiali con mesopori uniformi. Questo tipo di curva è caratterizzato da un ciclo stretto e ripido, segno di una condensazione ritardata durante l'adsorbimento. Talvolta si trova anche in strutture complesse di tipo "a collo di bottiglia" con distribuzioni di dimensioni di colli e pori simili.

- Isteresi di tipo H2 appare in strutture porose più complesse dove gli effetti di rete sono importanti. H2(a) si caratterizza per un ramo di desorbimento molto ripido, associato al blocco dei pori e alla percolazione, oppure all'evaporazione indotta da cavitazione. H2(b) anch'esso legato al blocco dei pori, ma con una distribuzione di dimensioni dei colli molto più ampia.
- Isteresi di tipo H3 si riconosce per un ramo di adsorbimento simile a un'isoterma di tipo II e per un ramo di desorbimento che scende bruscamente alla pressione relativa p/p_0 indotta da cavitazione. Si trova in aggregati non rigidi di particelle piatte o in reti di macropori che non si riempiono completamente di condensato.
- Isteresi di tipo H4 simile a H3, ma con un ramo di adsorbimento composto dei tipi I e II; il maggiore assorbimento a bassa pressione è dovuto al riempimento di micropori.
- Isteresi di tipo H5 è raro e mostra una forma particolare legata a strutture porose con mesopori sia aperti che parzialmente bloccati.

2.2.1 Procedimento per la caratterizzazione BET



Figura 2.4: Strumento per l'analisi BET Micromeritics Tristar II 3020

Completato il setup dell'analizzatore le fasi di preparazione sono:

- Pesatura del catalizzatore da inserire nel matraccio in vetro.
- Pretrattamento del campione di 2 h a 200 °C (per la pulizia da eventuali molecole estranee che potrebbero alterare i risultati). Fase di raffreddamento e ripesatura del campione.
- Collocazione del campione nell'apposita sede mettendo intorno a ciascuna buretta una camicia esterna. Assicurarsi che la buretta sia serrata correttamente allo strumento.
- Alloggiamento del recipiente contenente azoto liquido nel basamento
- chiusura dell'apparecchio ed inizio dell'analisi.

2.3 XRPD (X-Ray Powder Diffraction)

La diffrazione a raggi X (XRPD) è una tecnica utilizzata per determinare la struttura atomica e molecolare di una fase cristallina. Questa tecnica permette di individuare: la composizione di fase, la dimensione dei cristalliti, le trasformazioni di fase, la struttura cristallina (compresa la cella elementare e i parametri di cella).

Un altro vantaggio dei XRPD è la possibilità di individuare eventuali difetti nel materiale. La XRPD è nata principalmente per identificare le tipologie di fasi cristalline. [18]

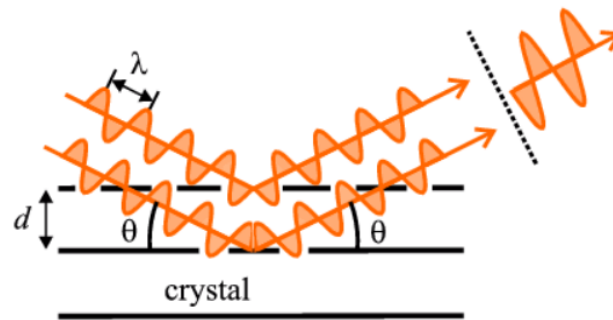


Figura 2.5: Diffrazione dei raggi X sul piano cristallino

Il principio su cui si basa la tecnica è la diffrazione dei raggi X. Un fascio di raggi X, che ha una lunghezza d'onda nell'ordine di 0,5-2 Å, viene indirizzato verso il campione. Questi raggi, che sono radiazioni elettromagnetiche ad alta energia, interagiscono con i piani cristallini del materiale, producendo un fenomeno di diffrazione. La diffrazione è costruttiva, ovvero si verifica quando la legge di Bragg è soddisfatta:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.2)$$

n è un numero intero

λ è la lunghezza d'onda dei raggi X [nm]

d è la distanza tra i piani cristallini [nm]

θ è l'angolo di incidenza [°]

Questa interazione tra i raggi X e i piani cristallini fa sì che gli atomi della struttura cristallina vengano eccitati, portando alla dispersione degli elettroni. Il raggio incidente cambia quindi direzione e il segnale risultante viene misurato. La strumentazione in grado di misurare gli angoli (quelli di nostro interesse sono tra i 5-50 °) e le intensità dei raggi diffratti permette di ricostruire la struttura cristallina del campione.

Tramite questa tecnica è possibile definire con precisione gli elementi che sono presenti nel reticolo cristallino poiché ogni elemento reagisce in modo diverso ai raggi X.

Un'altra equazione fondamentale è l'equazione di Scherrer tramite la quale si può risalire al diametro medio delle particelle:

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (2.3)$$

D è la dimensione dei cristalli [nm]

K è la costante legata alla fase cristallina

b è la larghezza a metà altezza del picco del segnale

2.3.1 Il diffrattometro

Tipicamente i diffrattometri a raggi X hanno la sorgente tenuta fissa che genera il fascio di raggi X solitamente consiste in un tubo a raggi X, in cui un elettrone ad alta energia colpisce un materiale bersaglio. Mentre il detector (dispositivo che rileva i raggi X in modo da poterli misurare) e il campione ruotano. Per controllare l'angolo di incidenza è necessario un dispositivo che controlli gli angoli, il goniometro.

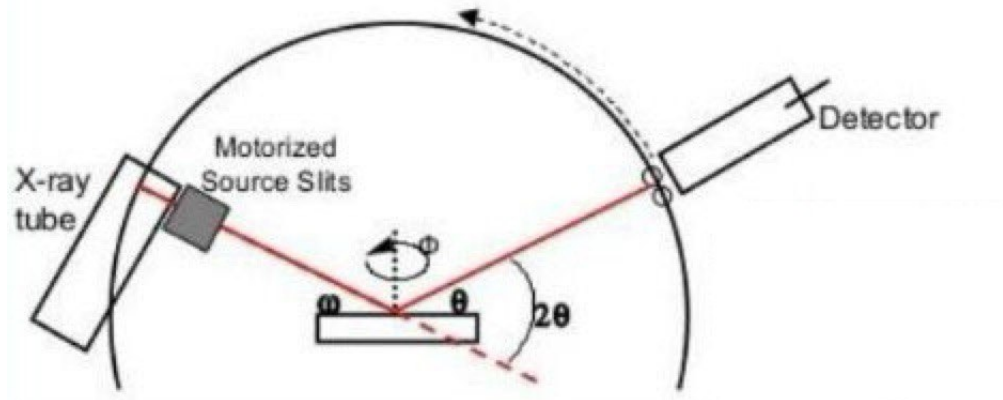


Figura 2.6: Schema di un diffrattometro

2.4 NH₃-TPD (Temperature Programmed Desorption)

L'analisi TPD è una tecnica che può essere utilizzata per indagare le proprietà di adsorbimento e desorbimento dei gas sulla superficie di materiali come le zeoliti. Per fare questa analisi è necessario scegliere una molecola che si comporti da "molecola sonda" in questo caso viene utilizzata l'ammoniaca che si lega ai siti acidi sulla superficie.

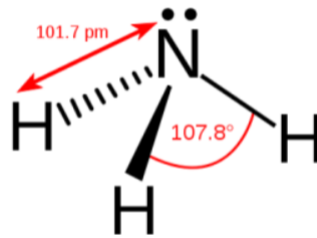


Figura 2.7: Struttura molecolare ammoniaca

Questo test permette di ottenere informazioni su:

- Quantità di siti acidi di Brønsted
- Quantità dei siti acidi di Lewis
- Capacità totale adsorbente per unità di volume di catalizzatore
- La TPD fornisce informazioni sulla natura chimica delle interazioni tra la zeolite e le molecole adsorbite, migliorando la comprensione dei meccanismi di reazione alla base delle applicazioni catalitiche.

La presenza di due tipologie di siti acidi, che interagiscono con la molecola di ammoniaca (debolmente basica), è esaminato dalla presenza dei caratteristici picchi di desorbimento.

2.4.1 Procedimento caratterizzazione NH₃-TPD

Il procedimento per l'analisi NH₃-TPD segue i seguenti passaggi:

- Fase di degas a 250 °C per circa 1 h, viene mandato azoto per pulire la superficie del catalizzatore analizzato
- Fase di raffreddamento continuando a mandare azoto, il reattore viene lasciato raffreddare fino a raggiungere i 100 °C.
- Fase dell'invio dell'ammoniaca con una concentrazione di 2000 ppm per 1 h con una portata di 450 mL/min a temperatura costante. (100 °C).
In questa fase l'ammoniaca viene adsorbita sulla superficie della zeolite.
- Per rimuovere l'ammoniaca fisisorbita sulla superficie è necessario un ulteriore step nel quale viene mandato azoto sempre a temperatura costante in modo tale che tutte le molecole di ammoniaca non chemisorbite siano rimosse.

- Nell'ultima fase, si imposta un programma di temperatura con una rampa di riscaldamento pari a 5 °C/min dai 100 °C fino a una temperatura di 500 °C. A temperature superiori a circa 100 °C, si rompono i legami chimici tra l'ammoniaca e i siti acidi della zeolite, liberando l'ammoniaca adsorbito chimicamente. Questo tipo di adsorbimento coinvolge legami chimici veri e propri, più forti e difficili da rompere rispetto alle interazioni fisiche di Van der Waals.

2.5 ICP – MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry)

L'analisi ICP – MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) è una tecnica analitica avanzata utilizzata per determinare in modo quantitativo e qualitativo la presenza di elementi chimici, inclusi gli isotopi, in un campione.

Sebbene sia in grado di determinare ampiamente lo stesso gruppo di elementi di altre tecniche spettroscopiche atomiche, come l'assorbimento atomico alla fiamma (FAA), l'atomizzazione elettrotermica (ETA) e la spettroscopia di emissione ottica a plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES), ICP-MS presenta vantaggi evidenti nelle caratteristiche multi-elemento, nella velocità di analisi, nei limiti di rilevamento e nella capacità isotopica (efficacia del sistema di distinguere e misurare la concentrazione di diversi isotopi di un elemento).

L'ICP-MS permette di rilevare elementi in concentrazioni molto basse, fino al livello delle parti per miliardo (ppb). Questa tecnica può essere utilizzata per la caratterizzazione dei catalizzatori essendo che consente di identificare sia il contenuto elementare totale sia la concentrazione di diversi isotopi. Tuttavia, non è in grado di rilevare elementi come l'idrogeno, l'azoto, o l'ossigeno, poiché questi non formano facilmente ioni stabili nella sorgente di plasma.[19]

2.5.1 Procedimento ICP-MS

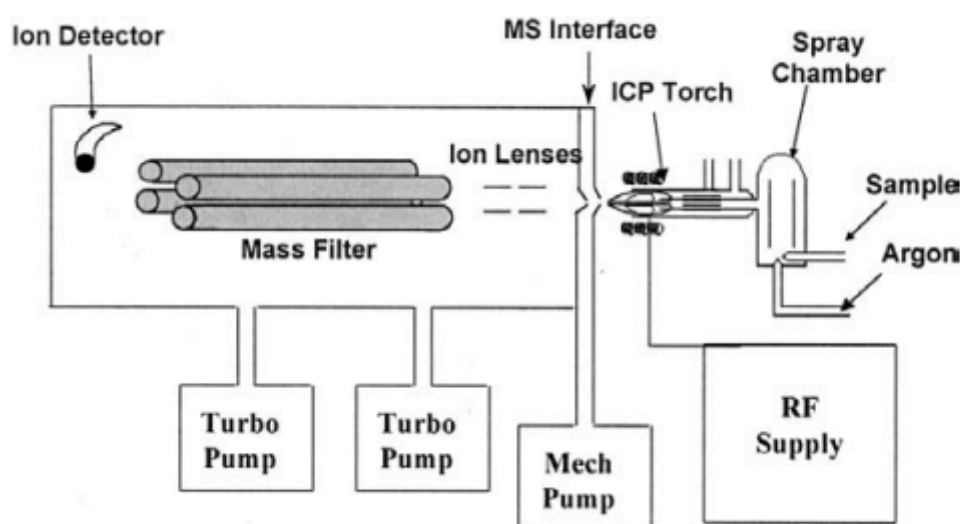


Figura 2.8: Schema base dei componenti di uno spettrometro di massa ICP [19]

Il campione, solitamente in forma liquida, viene nebulizzato in un aerosol fine, che viene poi introdotto in una torcia al plasma, dove il gas argon è ionizzato a temperature estremamente elevate (circa 10 000 K).

Gli ioni prodotti nel plasma vengono estratti attraverso una regione di interfaccia, dove vengono separati da fotoni e particelle indesiderate prima di entrare in una camera del vuoto.

Gli ioni vengono quindi focalizzati da lenti elettrostatiche verso un dispositivo di separazione delle masse, che seleziona gli ioni in base al loro rapporto massa/carica.

Infine, gli ioni vengono rilevati da un sistema di rivelazione, come il dinodo discreto una superficie metallica sensibile, che moltiplica il segnale elettronico generato dalla collisioni nello strumento. I dati risultanti vengono poi elaborati per determinare la concentrazione nel campione.

2.6 Descrizione del setup catalitico di laboratorio

Per poter effettuare le prove catalitiche necessarie viene prima ricreata la miscela che si avrebbe in uscita da un motore a combustione di idrogeno, quindi con NO, NO₂, H₂, H₂O, O₂, N₂.

Per creare la miscela con la composizione corretta e mandare la giusta quantità di agente riducente necessario per la prova catalitica SCR le portate dei vari gas della composizione, diluiti in azoto, vengono controllati tramite dei "mass flow controller".

Nelle prove H₂-SCR dove non è necessario introdurre l'ammoniaca nel sistema, i mass flow controller (MSC) che controllano il flusso di ossigeno, ossidi di azoto e azoto vengono gestiti tramite il software DDE, mentre per il MFC dell'idrogeno viene utilizzata una centralina esterna come si è riportato in figura 2.9.

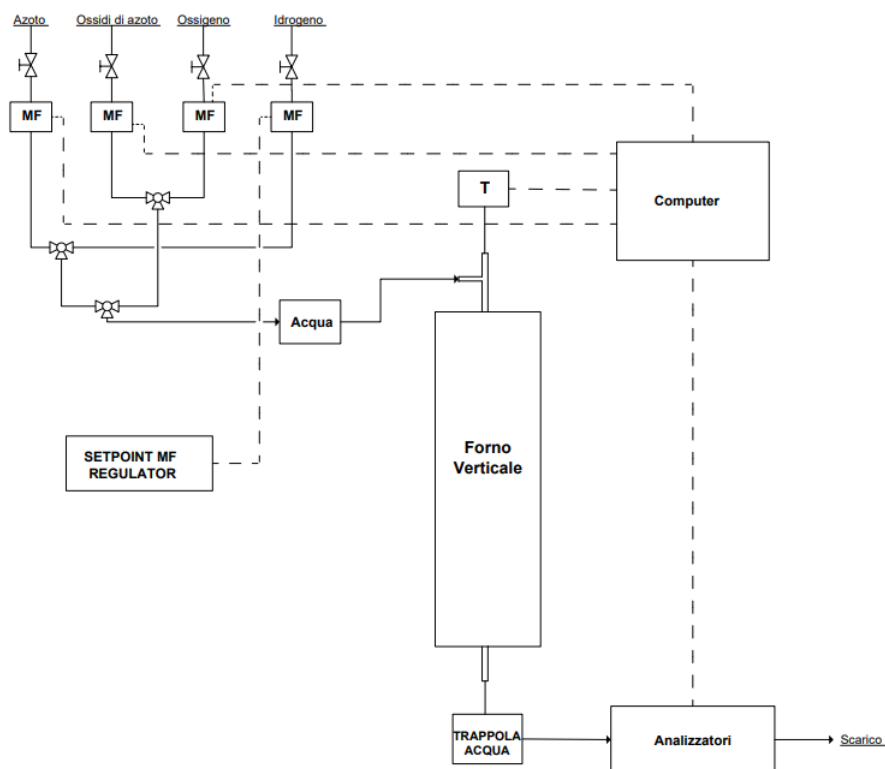


Figura 2.9: Schema impianto prove catalitiche H₂-SCR

Nelle prove NH₃-SCR dove è necessario introdurre cinque portate l'impianto è leggermente diverso come si può vedere in figura 3.3.

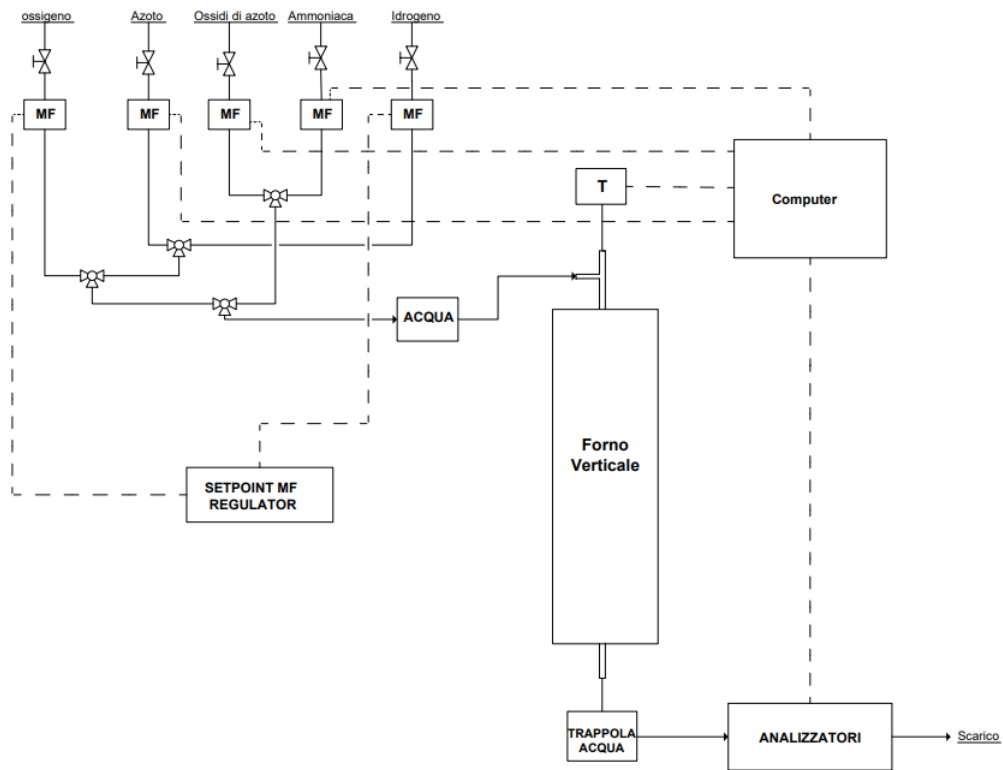


Figura 2.10: Schema impianto prove catalitiche NH_3 -SCR

Il reattore utilizzato è un tubo di quarzo con sezione anulare interna pari a 10 mm e lungo 73 cm, dotato di un setto poroso in mezzaria dove viene posizionato il catalizzatore. Il reattore presenta tre aperture: due che permettono rispettivamente l'ingresso e l'uscita dei gas che devono essere soggetti alla prova catalitica, ed una per alloggiare la termocoppia. La termocoppia collegata al computer e manda il segnale rilevato ogni secondo. Per avere delle misure accurate, è prolungata fino a pochi millimetri dal letto tramite un filamento metallico.

Per assicurarsi che l'acqua non interferisca nelle misurazioni effettuate dagli analizzatori viene posta una trappola all'uscita del reattore prima che i gas arrivino agli analizzatori.

Per assicurarsi che i MFC fossero tarati correttamente è stato utilizzato un flussimetro a bolle come si può vedere in figura 2.11. Questo strumento funziona sfruttando il movimento di una bolla attraverso un tubo graduato.

Procedimento:

- Il cilindro del flussimetro viene riempito con un liquido (solitamente acqua saponata) in modo tale che si possano formare delle bolle.
- Viene creata una bolla manualmente (possibile con altri tipi di flussimetri che vengano create automaticamente).
- Si misura il tempo che la bolla impiega per spostarsi tra due marcatori o graduazioni sul tubo, che rappresentano un volume noto.

- Prendendo il volume tra le due graduazioni e il tempo impiegato dalla bolla, si calcola la portata volumetrica con la formula:

$$Q = \frac{V}{t} \quad (2.4)$$

Q è la portata volumetrica

V è il volume

t è il tempo

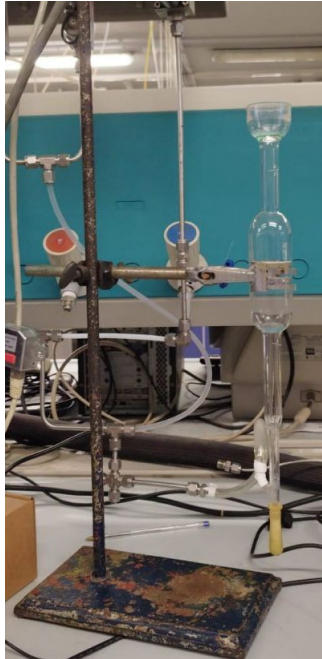


Figura 2.11: Flussimetro a bolle

2.6.1 Parametri

Per analizzare i dati delle prove eseguite sono stati calcolati alcuni parametri:

- La conversione, parametro che indica quanto reagente si è convertito durante la reazione, è stata calcolata con la seguente formula:

$$X = \frac{[NO_x]_{in} - [NO_x]_{out}}{[NO_x]_{in}} 100 \quad (2.5)$$

- Essendo che nel processo sono possibili più reazioni competitive, tra cui anche la formazione di N_2O un parametro che permette di valutare la reazione che prevale è la selettività.

Per il calcolo della selettività nel caso del H_2 -SCR si è utilizzata:

$$S_{N_2} = \left[1 - \frac{2[N_2O] + [NH_3]}{[NO_x]_{in} - [NO_x]_{out}} \right] 100 \quad (2.6)$$

Per il calcolo della selettività nel caso del H₂-SCR si è utilizzata:

$$S_{N_2} = \left[1 - \frac{2[N_2O] + [NH_3]}{[NO_x]_{in} - [NO_x]_{out} + [NH_3]_{in} - [NH_3]_{out}} \right] 100 \quad (2.7)$$

- Un altro parametro di cui si è tenuto conto durante le prove è il GHSV (Gas Hourly Space Velocity) viene utilizzato specialmente nei processi di catalisi essendo che permette di avere un valore quantitativo del tempo di contatto (il GHSV è inversamente proporzionale al tempo di contatto). Esso rappresenta il rapporto tra il volume del gas alimentato a un reattore e il volume del catalizzatore presente nel reattore. Si misura solitamente in unità come h⁻¹.

La formula è:

$$GHSV = \frac{Portata\ volumetrica\ [m^3/h]}{Volume\ letto\ catalitico\ [m^3]} \quad (2.8)$$

- Un altro parametro fondamentale per la valutazione di un catalizzatore è il W/F essendo che ci da informazioni sul tempo di contatto dei reagenti con il catalizzatore. La formula che viene utilizzata per il calcolo è:

$$\frac{W}{F} = \frac{Massa\ catalizzatore\ [g]}{Portata\ volumetrica\ [cm^3/s]} \quad (2.9)$$

Capitolo 3

Risultati prove sperimentali

3.1 Risultati caratterizzazioni

In questa sezione vengono riportati tutti i risultati delle caratterizzazioni effettuati sui campioni SSZ-13 (zeolite non scambiata) e Cu-SSZ-13 (zeolite scambiata con cationi di rame).

3.1.1 BET Fisorbimento di azoto

Nella figura 3.1 sono presentate le isoterme di adsorbimento dei campioni. In entrambi i campioni la forma rispecchia le isoterme di tipo II come si può verificare confrontando i risultati con la classificazione presentata in figura 2.2.

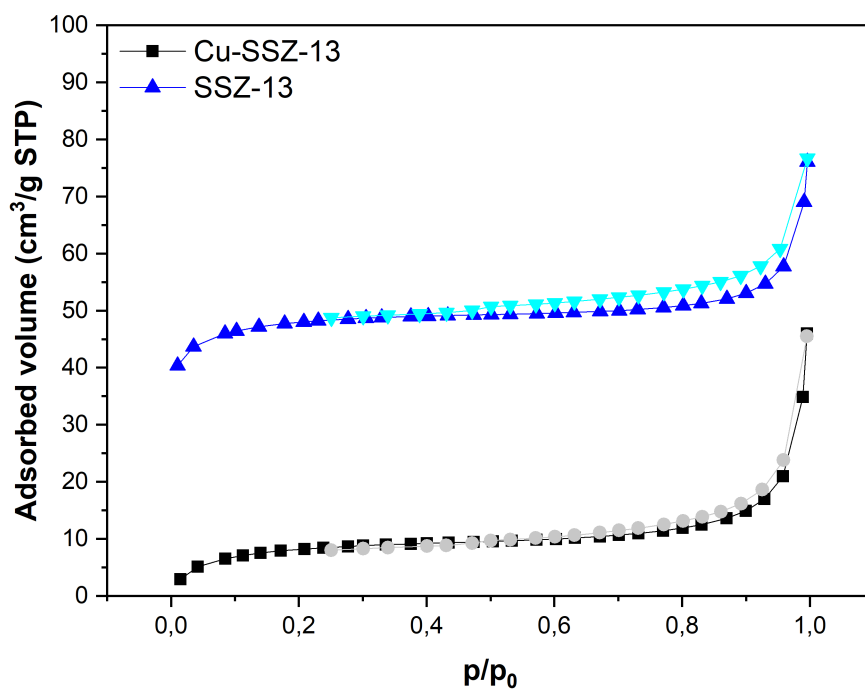


Figura 3.1: Isotherme di adsorbimento prova BET campioni SSZ-13 e Cu-SSZ-13

I risultati dell'area superficiale e del volume dei pori sono riportati in tabella 3.1. Si può osservare che il trattamento termico servito per il procedimento di scambio ionico illustrato nella sezione 2.1 per la preparazione del catalizzatore ha comportato una diminuzione dell'area superficiale e del volume dei pori.

Tabella 3.1: Risultati BET dell'area superficiale e del volume dei pori di SSZ-13 e del Cu-SSZ-13

	SSZ-13	Cu-SSZ-13
Area superficiale (m^2/g)	629.01	505.84
Volume pori (cm^3/g)	0.33346	0.29408

3.1.2 XRPD (X-Ray Powder Diffraction)

In figura 3.2 sono mostrati i risultati dell'analisi XRPD. I due spettri sono molto simili questo può significare che dopo lo scambio ionico sulla superficie della zeolite la quantità di ossidi di rame che si è formata è così piccola che lo strumento non la rileva. Un'altra possibilità è che i picchi che si dovrebbero vedere per la presenza dell'ossido di rame sono sovrapposti a quelli della zeolite e per questo non sono visibili sullo spettro.

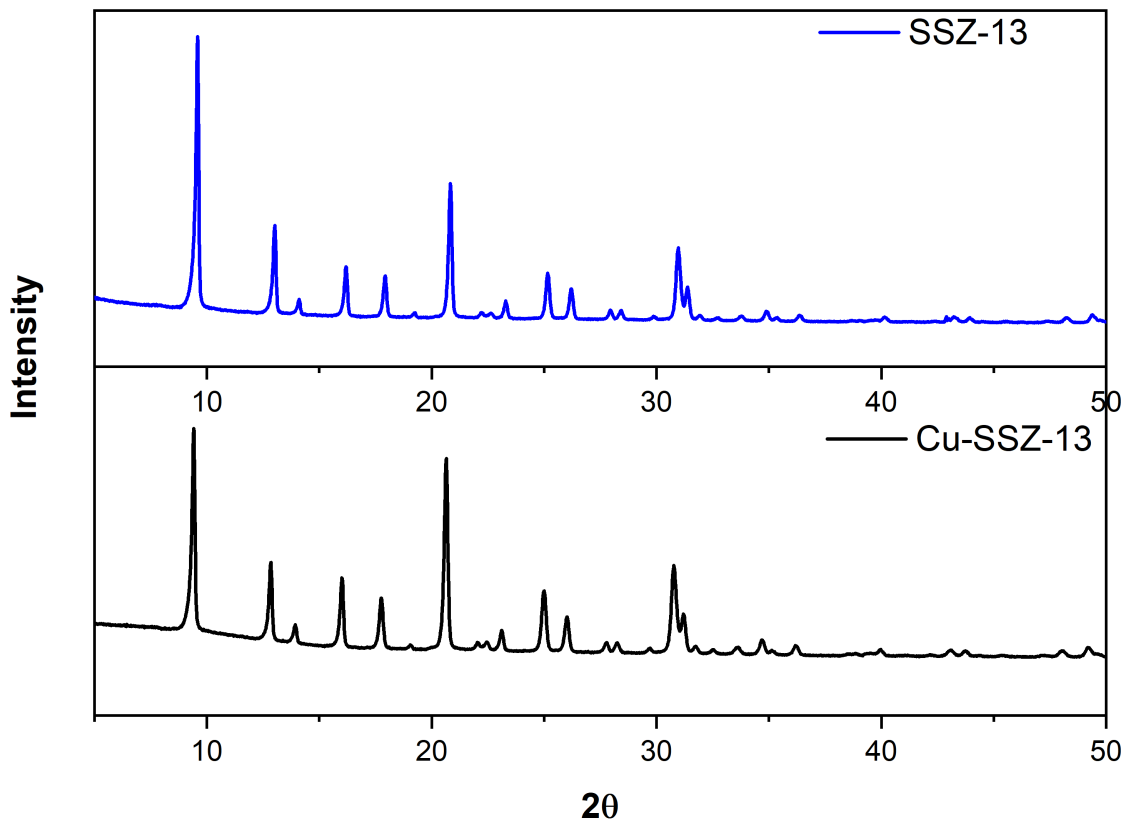


Figura 3.2: Risultati Raggi X

3.1.3 NH₃-TPD (Temperature Programmed Desorption)

Nella figura 3.3 sono presentati i risultati della NH₃-TPD, nell'asse delle ordinate viene riportata la concentrazione di ammoniaca durante il desorbimento e nell'asse delle ascisse viene riportata la temperatura (100-500 °C). Confrontando i risultati dei due campioni si possono osservare alcune differenze. Nel campione di solo zeolite SSZ-13 il picco massimo (quindi la massima concentrazione di ammoniaca rilevata) viene riscontrata a temperature più basse (150 °C) rispetto al campione scambiato con il rame (250 °C) questo significa che i legami chimici instaurati nella Cu-SSZ-13 sono più forti. Altre differenze nelle curve sono: l'ampiezza del picco più ampio nella Cu-SSZ-13 e la presenza di un secondo picco nel SSZ-13 (assente nel campione con il rame).

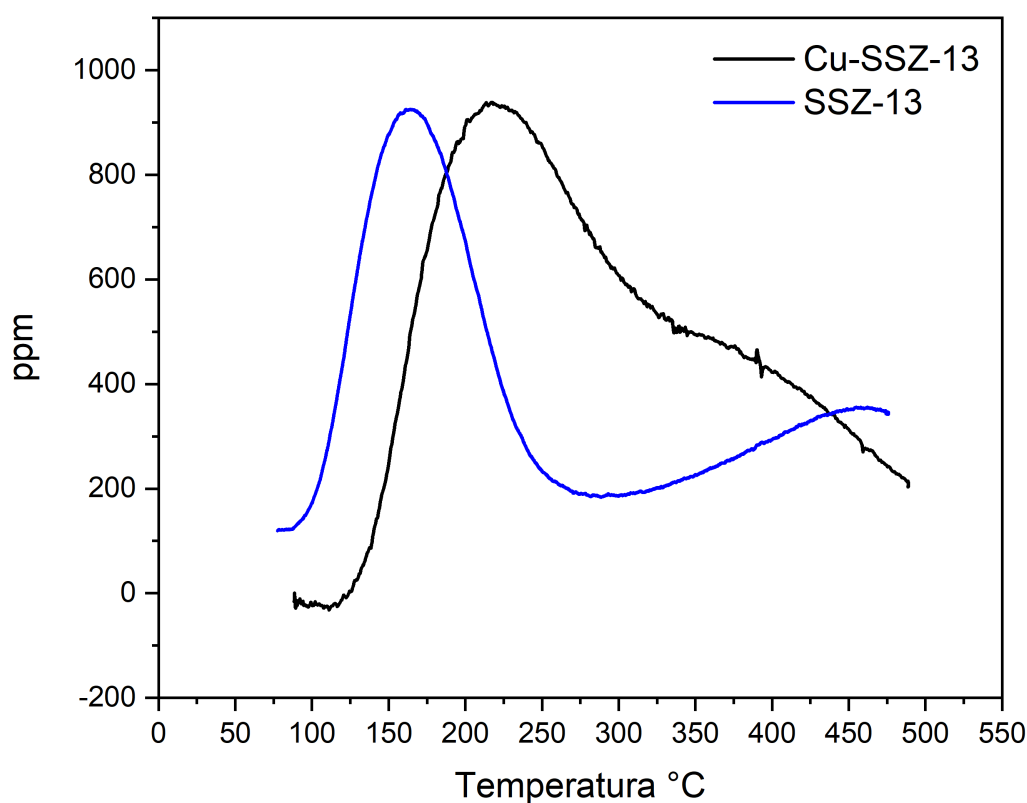


Figura 3.3: Risultati NH₃-TPD dei campioni SSZ-13 e Cu-SSZ-13

3.1.4 ICP (Inductively Coupled Plasma – Mass Spettrometry)

In tabella 3.2 vengono riportati i risultati della prova ICP.

Tabella 3.2: Risultati prova ICP

Analisi ICP	
Cu-SSZ-13	12.1 % m/m Cu

3.2 Risultati H₂-SCR

In questa sezione vengono presentati i risultati ottenuti del catalizzatore SCR che utilizza come agente riducente l'idrogeno. Le diverse condizioni operative che sono state indagate riguardano:

- La diversa concentrazione di idrogeno fornito per la reazione di riduzione.
- La presenza o l'assenza dell'acqua nel sistema e quindi la sua influenza.
- La presenza e l'assenza dell'ossigeno nel sistema.

In tabella 3.3 sono riportate le condizioni operative riguardanti il catalizzatore a cui sono state effettuate le prove il range di temperatura analizzato va dai 200-600 °C. La portata volumetrica della miscela dei gas è durante le prove è pari a 450 mL/min.

Tabella 3.3: Condizioni operative H₂-SCR

Condizioni Operative H ₂ -SCR		
Peso catalizzatore	0.297	g
Altezza letto	0.5	cm
GHSV	68789	h ⁻¹
W/F	0.04	g s/cm ³

3.2.1 Prova 1 H₂-SCR

In tabella 3.4 sono stati riportati i dati della composizione di ingresso nel sistema. La prova è stata eseguita con le condizioni operative mostrate in tabella 3.3.

Tabella 3.4: Composizione Prova 1 H₂-SCR

Prova 1 H ₂ -SCR		
H ₂	10 000	ppm
O ₂	10 000	ppm
NO	530	ppm
NO ₂	25	ppm
H ₂ O	NO	

Come mostrato in figura 3.4a, il catalizzatore è particolarmente efficace nell'abbattimento degli ossidi di azoto a basse temperature. In particolare, a 250 °C si raggiunge una conversione molto elevata, pari al 97%. Tuttavia, come evidenziato in figura 3.5a, si osserva una reazione secondaria indesiderata che porta alla formazione di N₂O, il cui andamento della concentrazione è riportato in figura 3.4b.

Alle temperature più elevate, l'efficacia del catalizzatore diminuisce drasticamente, come dimostrato dall'andamento della concentrazione degli ossidi di azoto, che rimane sostanzialmente invariata. Questo comportamento è in linea con la letteratura, secondo cui il processo H₂-SCR è efficace principalmente in un intervallo di temperature più basse. La concentrazione di NO₂ rimane bassa per tutta la durata della prova (figura 3.4a), così come quella di NH₃, come riportato in figura 3.4b.

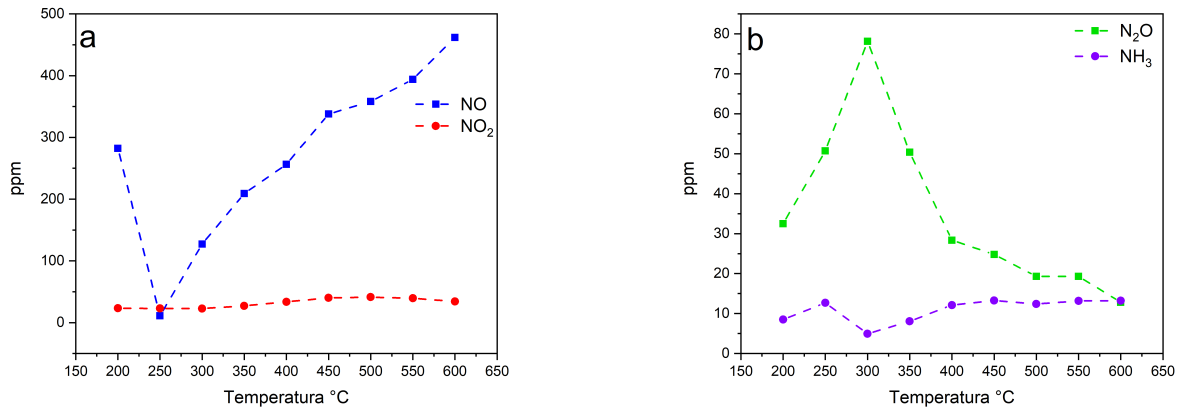


Figura 3.4: Prova 1 H₂-SCR concentrazioni: (a) NO e NO₂ (b) N₂O e NH₃

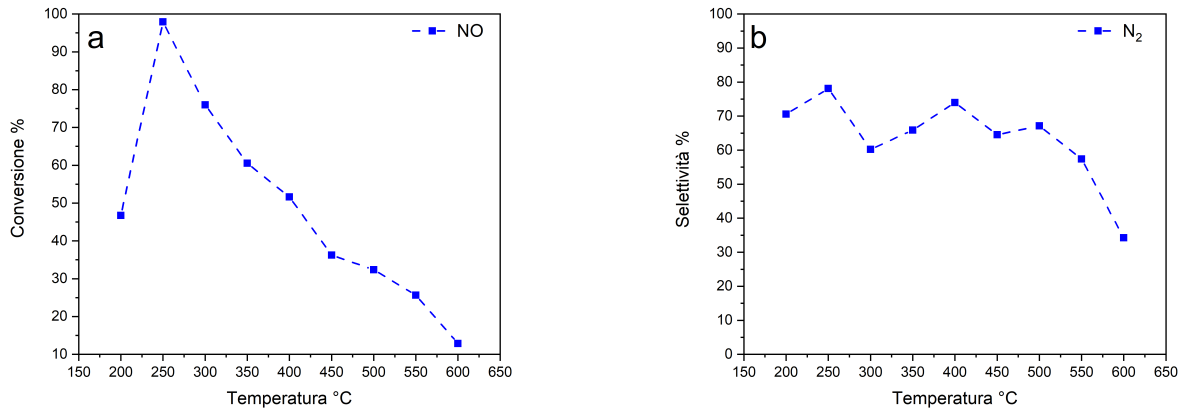


Figura 3.5: Prova 1 H₂-SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N₂

3.2.2 Prova 2 H₂-SCR

In tabella 3.5 sono stati riportati i dati della composizione di ingresso nel sistema. La prova è stata eseguita con le condizioni operative mostrate in tabella 3.3.

Tabella 3.5: Composizione Prova 2 H₂-SCR

Prova 2 H ₂ -SCR		
H ₂	10 000	ppm
O ₂	10 000	ppm
NO _x	540	ppm
NO ₂	40	ppm
H ₂ O	SI	

Nella prova 2 si può osservare un'efficacia nell'abbattimento degli ossidi di azoto tra i 250-300 °C nella quale si raggiunge il valore massimo di conversione 76-78%, come viene

mostrato in figura 3.7a in questo caso la presenza dell'acqua nel sistema porta a valori di conversione più bassi (rispetto la prova 1 che è stata effettuata in assenza di acqua) questo può essere dovuto al fatto che l'acqua risulta essere competitiva sui siti attivi del catalizzatore.

Tuttavia, il range di temperatura in cui c'è una riduzione degli NO_x è più ampio (250-300 °C) rispetto alla prova 1 nella quale la conversione risulta essere considerevole solo alla temperatura di 250 °C.

La selettività verso la reazione desiderata è più bassa figura 3.7b rispetto alla prova 1 figura 3.5b questo può dipendere dal fatto che in queste condizioni si ha non solo la produzione di N_2O ma anche la produzione di NH_3 come mostrato in figura 3.6b.

Ad alte temperature si ha anche in questo caso un effetto del catalizzatore quasi nullo.

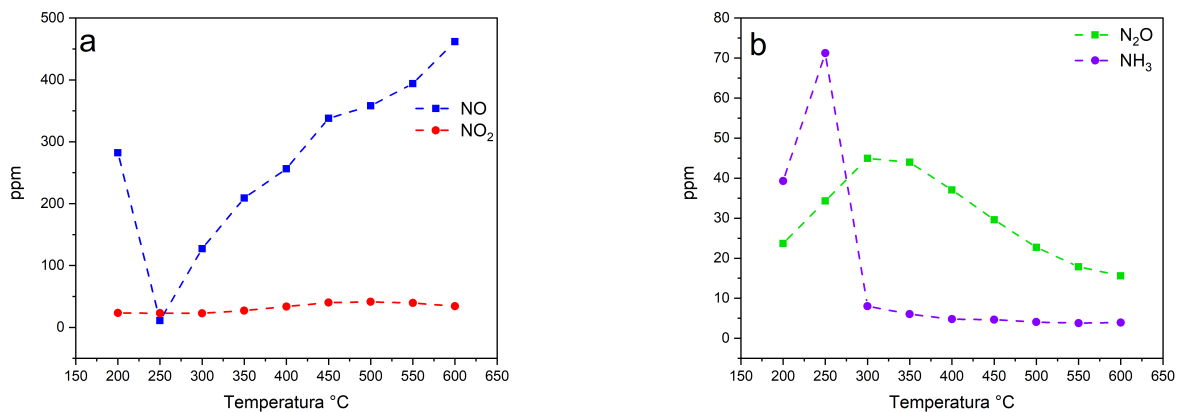


Figura 3.6: Prova 2 H₂-SCR Concentrazioni: (a) NO e NO₂ (b) N₂O e NH₃

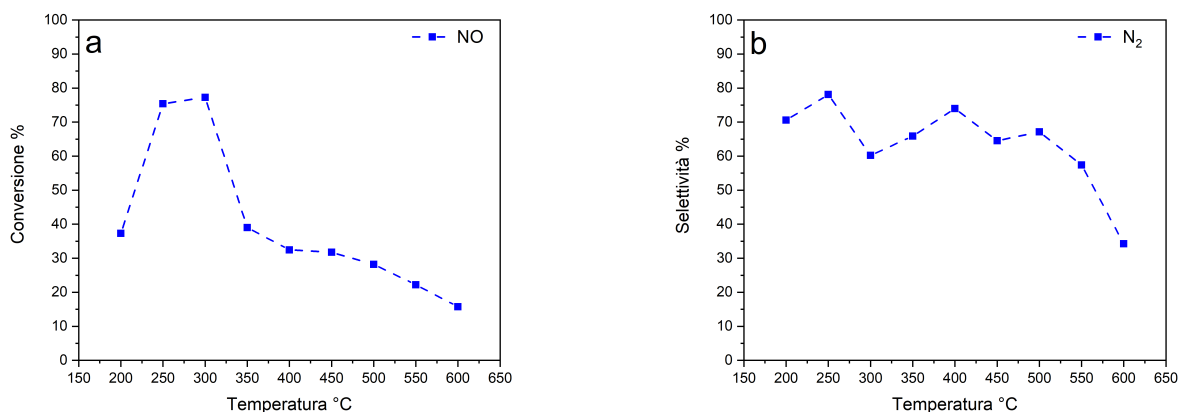


Figura 3.7: Prova 2 H₂-SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N₂

3.2.3 Prova 3 H₂-SCR

In tabella 3.6 sono stati riportati i dati della composizione di ingresso nel sistema. La prova è stata eseguita con le condizioni operative mostrate in tabella 3.3.

Tabella 3.6: Composizione Prova 3 H₂-SCR

Prova 3 H ₂ -SCR		
H ₂	10 000	ppm
O ₂	NO	
NO _x	517	ppm
NO ₂	60	ppm
H ₂ O	SI	

In questa prova, condotta in assenza di ossigeno, il catalizzatore mostra una bassa efficacia a temperature inferiori. Tuttavia, al superamento dei 450 °C, la conversione aumenta significativamente, raggiungendo valori superiori al 97%, come illustrato in figura 3.9a. Nonostante l'aumento della conversione, la selettività verso N₂ risulta limitata, come evidenziato in figura 3.9b.

Questo comportamento è attribuibile alla formazione di reazioni indesiderate, in particolare alla produzione di ammoniaca. La concentrazione di NH₃ raggiunge valori elevati, con un picco massimo di 352 ppm a 500 °C, come riportato in figura 3.8b.

L'aumento dell'efficacia del catalizzatore ad alte temperature e la contemporanea formazione di ammoniaca potrebbero essere correlati, poiché l'ammoniaca stessa agisce come riducente per gli ossidi di azoto. Per quanto riguarda il sottoprodotto N₂O, la sua produzione è trascurabile, con concentrazioni rilevate estremamente basse, come mostrato in figura 3.8b.

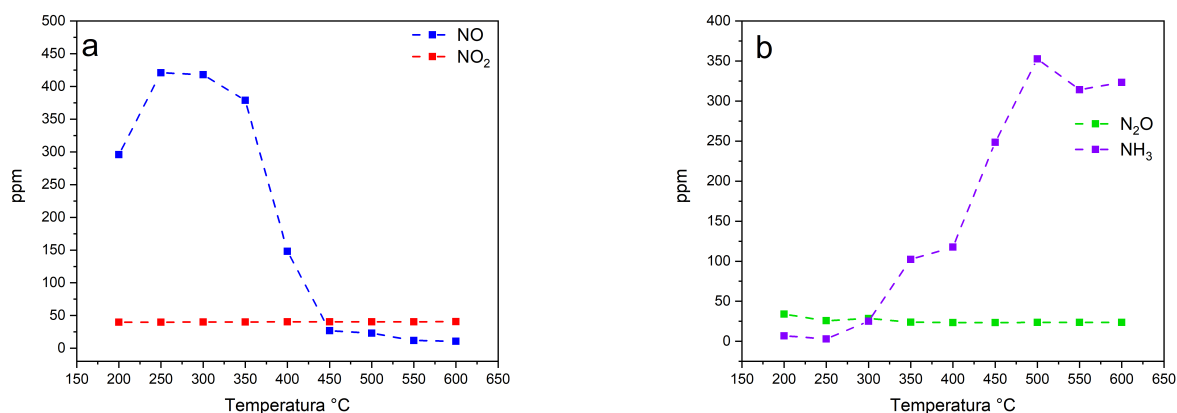


Figura 3.8: Prova 3 H₂ concentrazioni: (a) NO e NO₂ (b) N₂O e NH₃

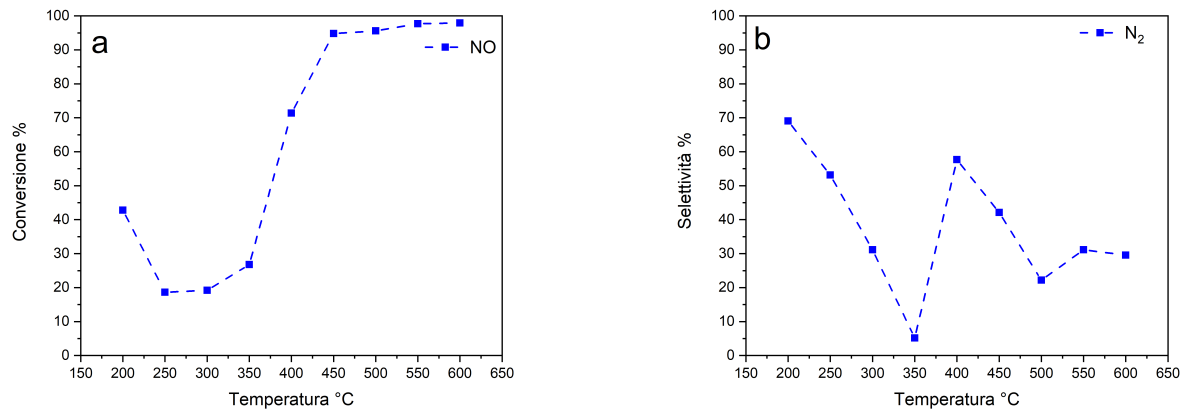


Figura 3.9: Prova 3 H₂-SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N₂

3.2.4 Prova 4 H₂-SCR

In tabella 3.7 sono stati riportati i dati della composizione di ingresso nel sistema. La prova è stata eseguita con le condizioni operative mostrate in tabella 3.3.

Tabella 3.7: Composizione Prova 4 H₂-SCR

Prova 4 H ₂ -SCR		
H ₂	1000	ppm
O ₂	SI	
NO _x	525	ppm
NO ₂	55	ppm
H ₂ O	NO	

In questa prova, la concentrazione di idrogeno nel sistema è ridotta; di conseguenza, la quantità di agente riducente disponibile è insufficiente per favorire efficacemente la reazione di riduzione degli ossidi di azoto. Come mostrato in figura 3.11a, i valori di conversione risultano bassi.

Sia la concentrazione di NH₃ che quella di N₂O sono trascurabili, rimanendo inferiori ai 10 ppm, come illustrato in figura 3.10b.

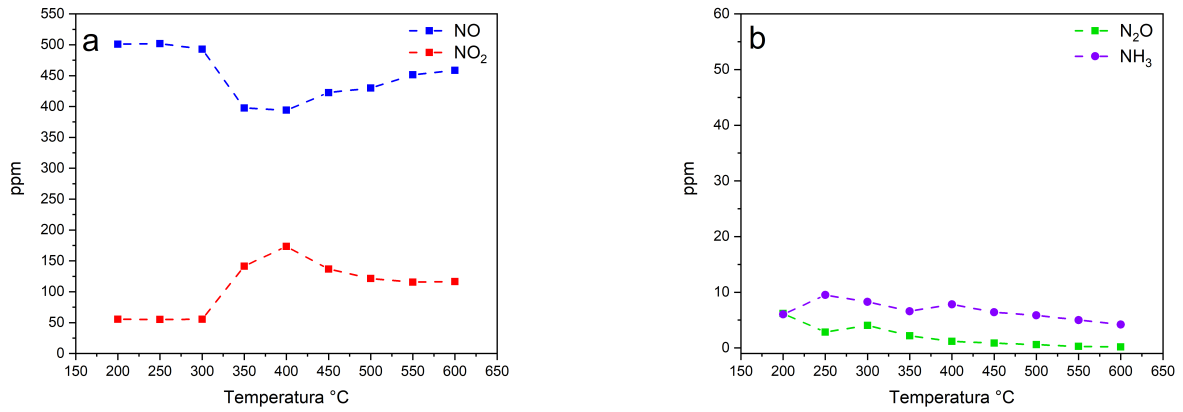


Figura 3.10: Prova 4 H₂-SCR concentrazioni: (a) NO e NO₂ (b) N₂O e NH₃

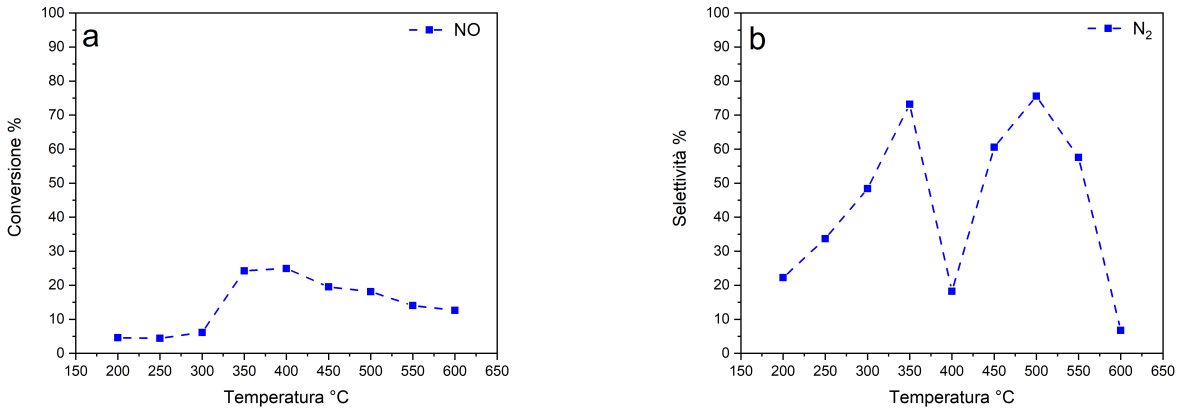


Figura 3.11: Prova 4 H₂-SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N₂

3.2.5 Prova 5 H₂-SCR

In tabella 3.8 sono stati riportati i dati della composizione di ingresso nel sistema. La prova è stata eseguita con le condizioni operative mostrate in tabella 3.3.

Tabella 3.8: Composizione Prova 5 H₂-SCR

Prova 5 H ₂ -SCR		
H ₂	1000	ppm
O ₂	SI	
NO _x	517	ppm
NO ₂	60	ppm
H ₂ O	SI	

Anche questa prova è stata condotta con una bassa concentrazione di idrogeno, che comporta una ridotta efficacia del catalizzatore. La massima conversione, registrata a 400 °C, risulta inferiore al 40%, come mostrato in figura 3.13a.

Analogamente alla prova 4, la produzione dei sottoprodotti indesiderati NH_3 e N_2O rimane inferiore a 20 ppm, come evidenziato in figura 3.12b. Questo fenomeno è attribuibile alla bassa conversione degli ossidi di azoto.

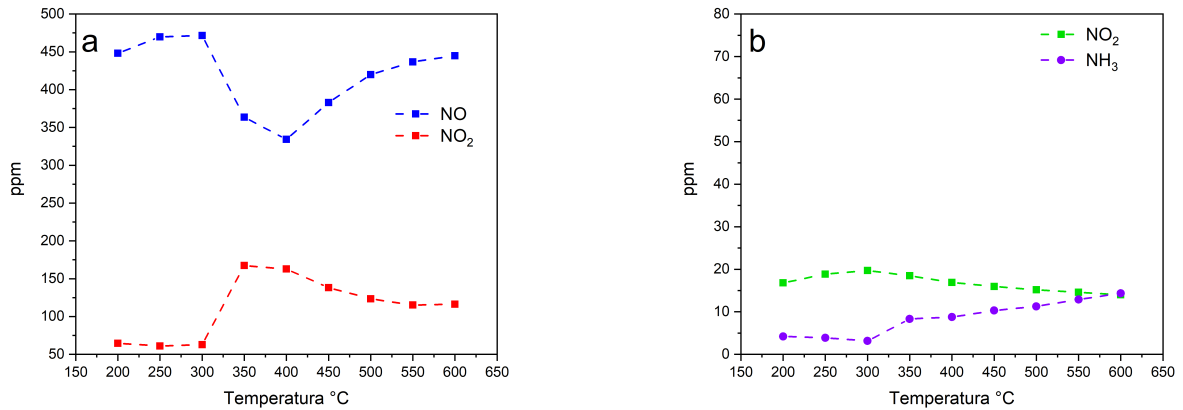


Figura 3.12: Prova 5 H₂-SCR concentrazioni: (a) NO e NO₂ (b) N₂O e NH₃

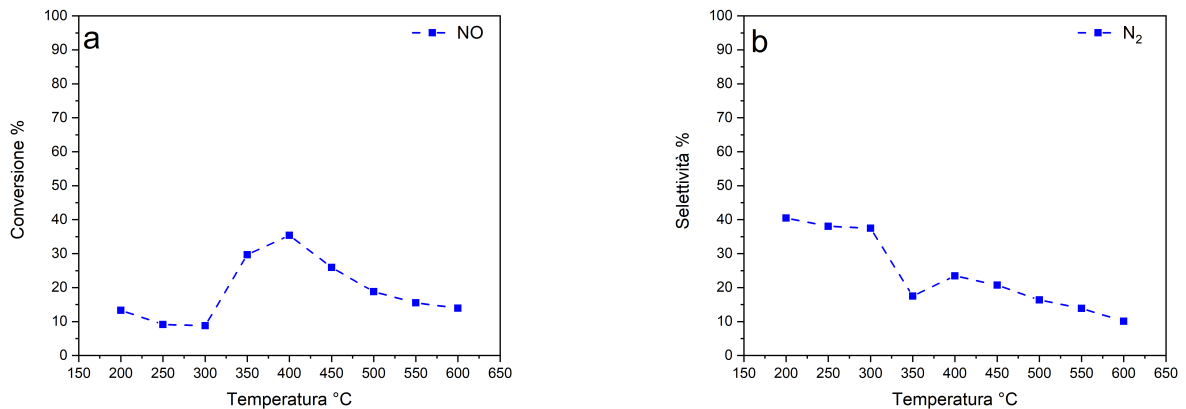


Figura 3.13: Prova 5 H₂-SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N₂

3.2.6 Prova 6 H₂-SCR

In tabella 3.9 sono stati riportati i dati della composizione di ingresso nel sistema. La prova è stata eseguita con le condizioni operative mostrate in tabella 3.3.

Tabella 3.9: Composizione Prova 6 H₂-SCR

Prova 6 H ₂ -SCR		
H ₂	1000	ppm
O ₂	NO	
NO _x	515	ppm
NO ₂	65	ppm
H ₂ O	SI	

La prova è stata condotta in assenza di ossigeno e con una bassa concentrazione di idrogeno. Ad alte temperature, si osserva un'elevata efficacia nell'abbattimento degli ossidi di azoto. La conversione raggiunge il suo valore massimo a 600 °C, pari al 96%, come mostrato in figura 3.15a. Inoltre, si nota che l'andamento della conversione è crescente, con valori significativi che si manifestano a temperature superiori ai 400 °C.

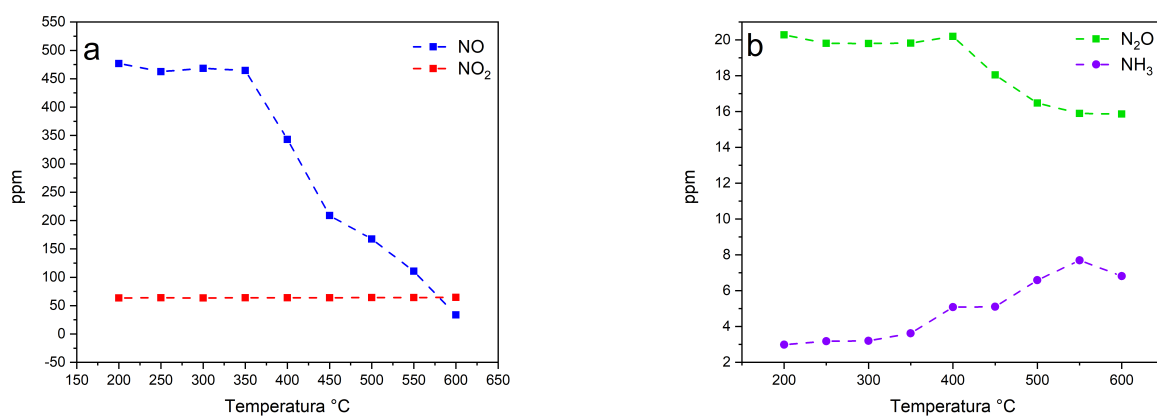


Figura 3.14: Prova 6 H₂-SCR concentrazioni: (a) NO e NO₂ (b) N₂O e NH₃

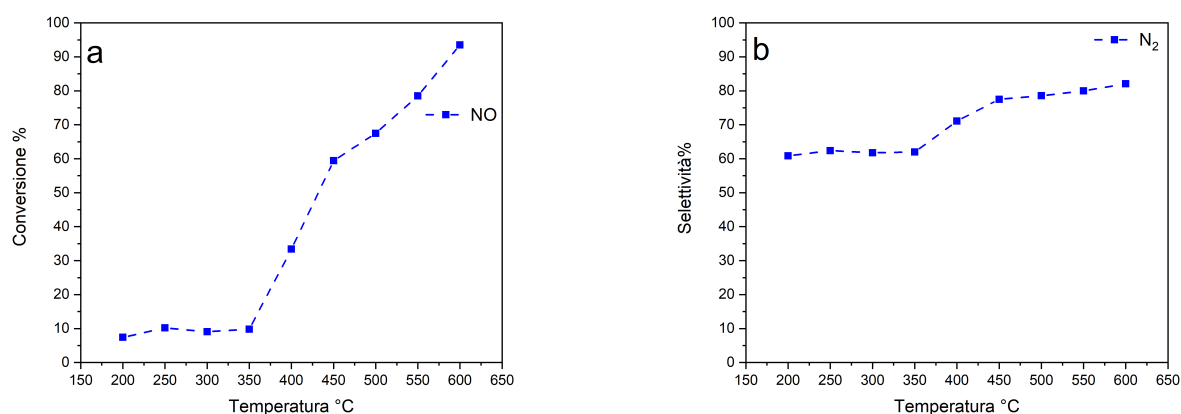


Figura 3.15: Prova 6 H₂-SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N₂

3.2.7 Confronto Prove H₂-SCR

Facendo un confronto tra le prove effettuate, si può osservare che, nel caso con un'alta concentrazione di idrogeno (prove mostrate in figura 3.16a), la presenza dell'acqua ha un effetto leggermente negativo sulla conversione. Infatti, la conversione massima raggiunta è inferiore nella prova effettuata con acqua (prova 2) rispetto a quella senza acqua (prova 1). Questo comportamento potrebbe essere attribuito all'effetto competitivo dell'acqua sui siti attivi del catalizzatore.

Per quanto riguarda l'ossigeno, l'assenza di ossigeno nelle prove favorisce la formazione di ammoniaca, con un effetto DeNO_x evidente a temperature elevate.

Nel caso delle prove effettuate con una bassa concentrazione di idrogeno (figure 3.16b), si osserva un comportamento analogo nella prova senza ossigeno (prova 6). Tuttavia, considerando le prove in presenza (prova 5) e in assenza (prova 4) di acqua, emerge che, in queste condizioni, l'acqua ha un effetto promotore. Si registra una maggiore conversione degli ossidi di azoto, con un valore massimo raggiunto a 400 °C in entrambe le prove. Il valore massimo di conversione è pari al 35% nella prova con acqua, mentre nella prova senza acqua il valore massimo raggiunto è del 25%. Tuttavia, la conversione complessiva risulta limitata a causa della bassa concentrazione di idrogeno, che rappresenta il riducente fondamentale per l'abbattimento degli ossidi di azoto.

Gli effetti della presenza di acqua che possono promuovere la reazione includono:

- L'acqua dissociata sui siti di Lewis può agire come sito acido di Brønsted, migliorando l'adsorbimento dei reagenti.
- Può ridurre la capacità ossidativa del catalizzatore, favorendo la reazione di riduzione.

Tuttavia, la presenza di acqua può avere anche effetti negativi, a seconda delle condizioni operative e della sua concentrazione. Essendo altamente competitiva sui siti attivi, l'acqua può ridurre l'efficienza catalitica e, in alcuni casi, portare alla disattivazione del catalizzatore [20].

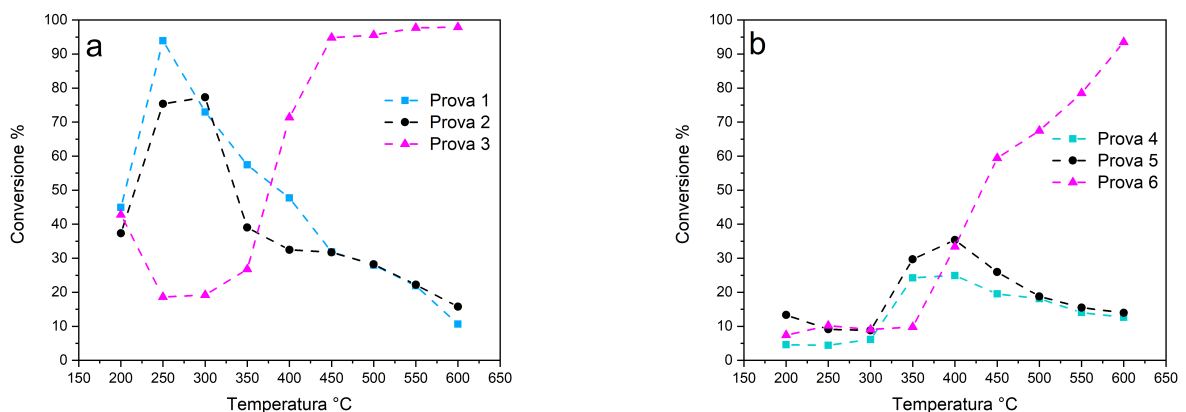


Figura 3.16: Conversione : (a) Alta concentrazione di H₂ (b) Bassa concentrazione di H₂

3.3 Risultati NH₃-SCR

In questa sezione vengono presentati i risultati ottenuti del catalizzatore SCR che utilizza come agente riducente l'ammoniaca. Le diverse condizioni indagate riguardano:

- La diversa concentrazione di idrogeno presente nel sistema come residuo della combustione del carburante.
- La presenza o l'assenza dell'acqua nel sistema e quindi la sua influenza.
- Diverse concentrazioni di ossigeno.
- Diversi valori di GHSV.

In tabella 3.10 vengono riportate le condizioni operative utilizzate per la prova: 1, 2, 3, 4. Presentano un alto valore di GHSV.

Tabella 3.10: Condizioni Operative NH₃-SCR per le prove 1, 2, 3, 4.

Condizioni Operative NH ₃ -SCR		
Peso catalizzatore	0.297	g
Altezza letto	0.5	cm
GHSV	68789	h ⁻¹
W/F	0.04	g s/cm ³

In tabella 3.11 vengono riportate le condizioni operative utilizzate per la prova: 5, 6, 7, 8. Presentano un valore di GHSV inferiore.

Tabella 3.11: Condizioni Operative NH₃-SCR per le prove 5, 6, 7, 8

Condizioni Operative NH ₃ -SCR		
Peso catalizzatore	0.497	g
Altezza letto	1	cm
GHSV	34 394	h ⁻¹
W/F	0.0663	g s/cm ³

3.3.1 Prova 1 NH₃-SCR

In tabella 3.12 sono stati riportati i dati della composizione di ingresso nel sistema. La prova è stata eseguita con le condizioni operative mostrate in tabella 3.10.

Tabella 3.12: Composizione prova 1 NH₃-SCR

Prova 1 NH ₃ -SCR		
H ₂	100	ppm
O ₂	4 000	ppm
NO	250	ppm
NO ₂	95	ppm
NH ₃	240	ppm
H ₂ O	NO	

La prova è stata condotta in assenza di acqua, al fine di valutare l'influenza di quest'ultima sul sistema. Come illustrato in figura 3.18a, la massima conversione di NO si ottiene a 300 °C. Nella stessa figura si può osservare che l'ammoniaca introdotta nel sistema reagisce quasi completamente durante tutta la durata della prova.

D'altra parte, la figura 3.17b evidenzia un picco significativo del sottoprodotto N₂O, che raggiunge una concentrazione di 80 ppm a 300 °C. Questo risultato influenza negativamente la selettività verso l'azoto, come mostrato in figura 3.18b.

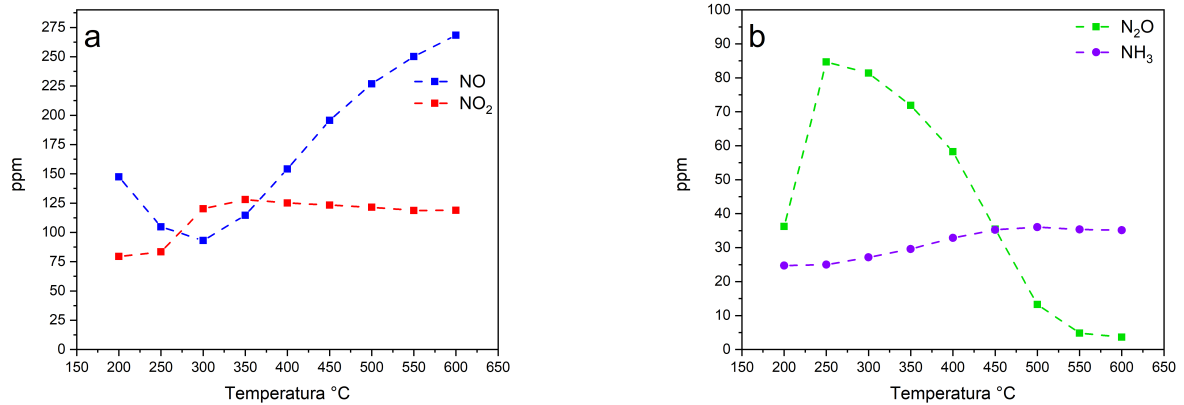


Figura 3.17: Prova 1 NH₃-SCR concentrazioni: (a) NO e NO₂ (b) N₂O e NH₃

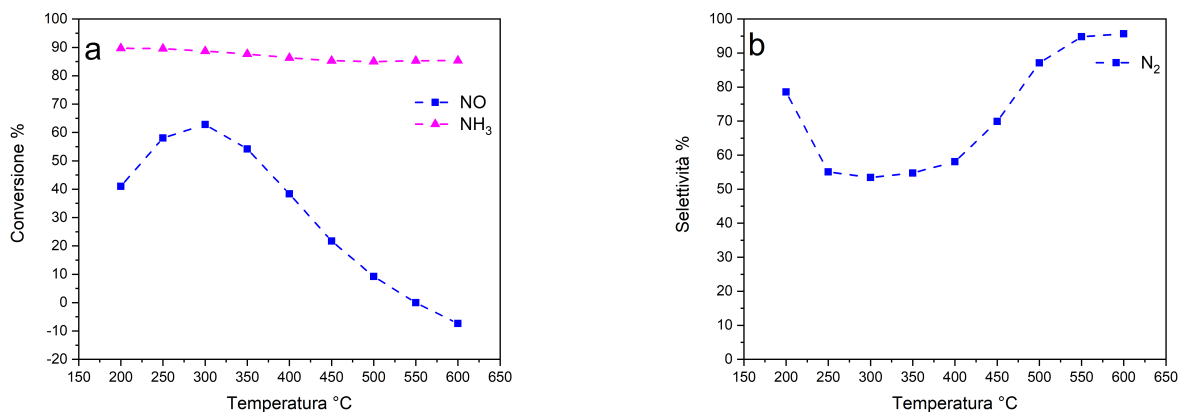


Figura 3.18: Prova 1 NH₃-SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N₂

3.3.2 Prova 2 NH₃-SCR

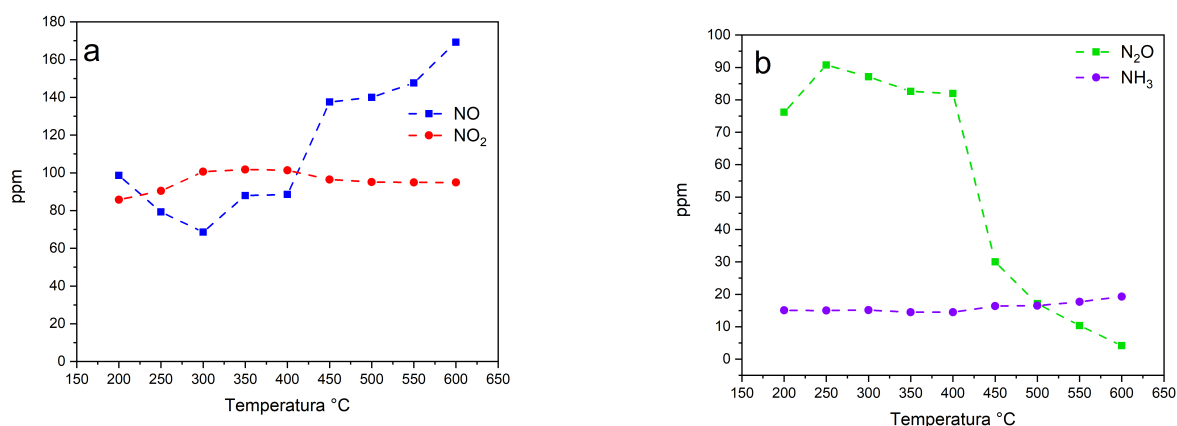
In tabella 3.13 sono stati riportati i dati della composizione di ingresso nel sistema. La prova è stata eseguita con le condizioni operative mostrate in tabella 3.10.

Tabella 3.13: Composizione prova 2 NH₃-SCR

Prova 2 NH ₃ -SCR		
H ₂	100	ppm
O ₂	4 000	ppm
NO	250	ppm
NO ₂	82	ppm
NH ₃	240	ppm
H ₂ O	SI	

La prova 2 è stata effettuata in presenza di acqua e non si osservano grosse differenze rispetto alla prova 1, che era stata condotta in assenza di acqua. Il valore massimo di conversione si riscontra a 300 °C, raggiungendo il 75%, come visibile in figura 3.20a. Durante la prova, l'ammoniaca viene quasi totalmente convertita.

In questa prova, tra 250 °C e 450 °C, si registrano alte concentrazioni di N₂O, con valori superiori ai 90 ppm, come mostrato in figura 3.19b. Questo comporta una bassa selettività verso N₂, evidenziata in figura 3.20b.



(a) Concentrazioni NO e NO₂

Figura 3.19: Prova 2 NH₃-SCR concentrazioni: (a) NO e NO₂ (b) N₂O e NH₃

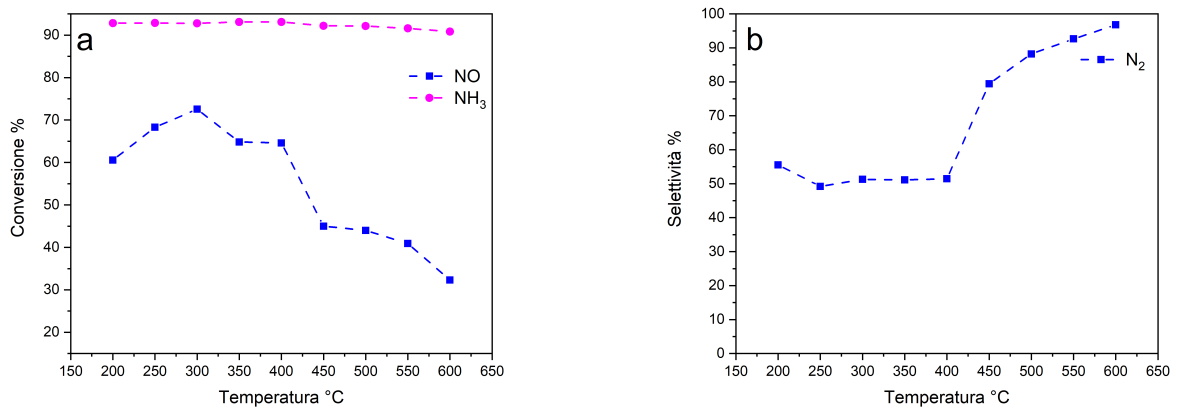


Figura 3.20: Prova 2 NH₃-SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N₂

3.3.3 Prova 3 NH₃-SCR

In tabella 3.14 sono stati riportati i dati della composizione di ingresso nel sistema. La prova è stata eseguita con le condizioni operative mostrate in tabella 3.10.

Tabella 3.14: Composizione prova 3 NH₃-SCR

Prova 3 NH ₃ -SCR		
H ₂	100	ppm
O ₂	12 000	ppm
NO	430	ppm
NO ₂	4	ppm
NH ₃	350	ppm
H ₂ O	SI	

Aumentando la quantità di ossigeno presente nel sistema da 4000 ppm (corrispondenti allo 0.4% della composizione) a 12 000 ppm (corrispondenti all'1.2% della composizione), si ottiene un'ottima efficacia del catalizzatore, che consente una riduzione superiore al 95% degli ossidi di azoto per temperature superiori a 400 °C, come mostrato in figura 3.22a.

Questa prova risulta vantaggiosa anche dal punto di vista della selettività, come illustrato in figura 3.9b. La selettività rimane elevata durante tutto il processo, senza scendere mai sotto l'83%, in linea con quanto osservato in figura 3.21b.

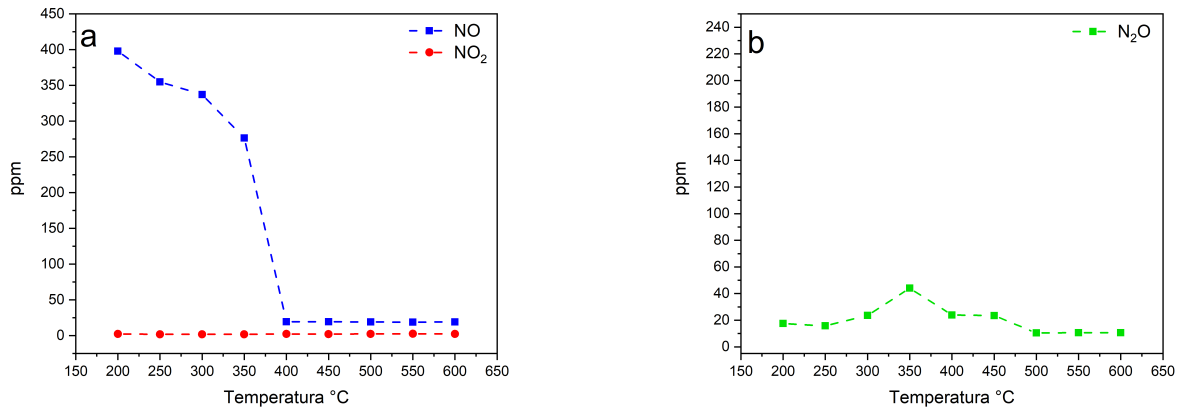


Figura 3.21: Prova 3 NH₃-SCR concentrazioni: (a) NO e NO₂ (b) N₂O

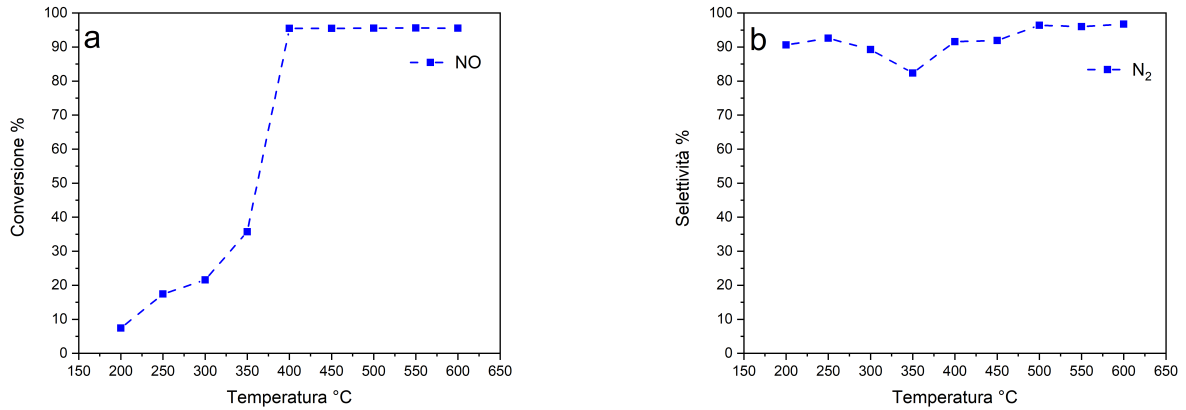


Figura 3.22: Prova 3 NH₃-SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N₂

3.3.4 Prova 4 NH₃-SCR

In tabella 3.15 sono stati riportati i dati della composizione di ingresso nel sistema. La prova è stata eseguita con le condizioni operative mostrate in tabella 3.11.

Tabella 3.15: Composizione prova 4 NH₃-SCR

Prova 4 NH ₃ -SCR		
H ₂	1000	ppm
O ₂	12 000	ppm
NO	500	ppm
NO ₂	5	ppm
NH ₃	380	ppm
H ₂ O	SI	

Anche in questa prova, come accade nella prova 3, l'alta concentrazione di ossigeno favorisce l'effetto DeNOx. In particolare, l'abbattimento degli ossidi di azoto, con conversioni superiori al 95%, si ottiene per temperature superiori ai 350 °C, come mostrato in figura 3.22a.

Inoltre, anche in questa prova si registrano ottimi valori di selettività, come evidenziato in figura 3.22b.

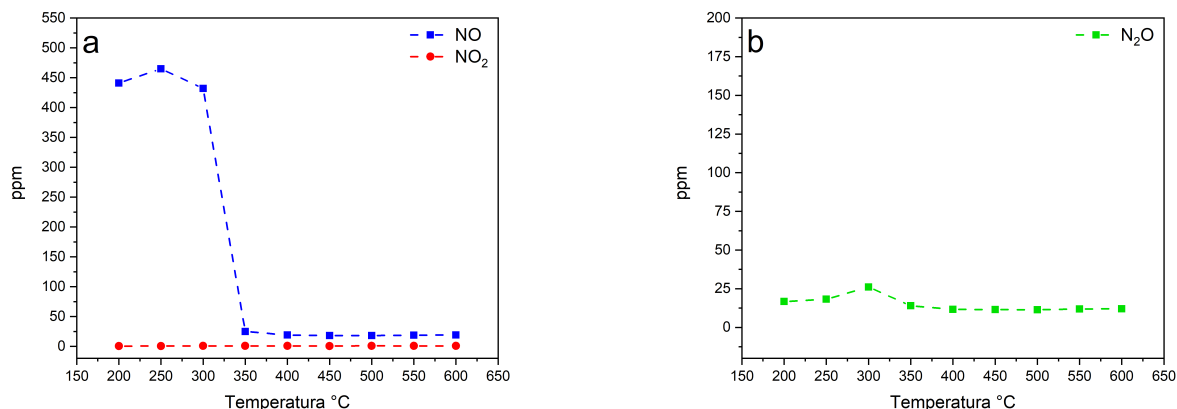
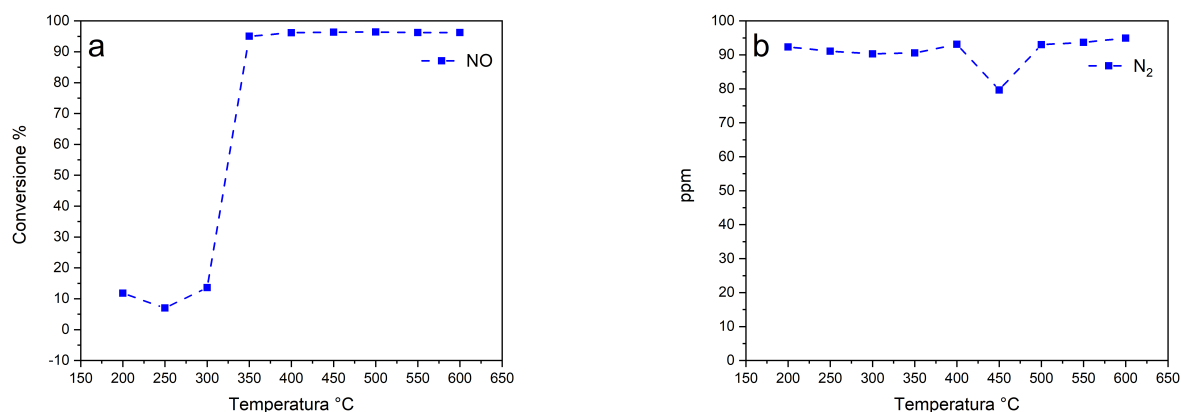


Figura 3.23: Prova 4 NH₃-SCR concentrazioni: (a) NO e NO₂ (b) N₂O



(a) Prova 4 NH₃-SCR Conversione

(b) Selettività verso N₂

Figura 3.24: Prova 4 NH₃-SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N₂

3.3.5 Prova 5 NH₃-SCR

In tabella 3.17 sono stati riportati i dati della composizione di ingresso nel sistema. La prova è stata eseguita con le condizioni operative mostrate in tabella 3.11.

Tabella 3.16: Composizione prova 5 NH₃-SCR

Prova 5 NH ₃ -SCR		
H ₂	1000	ppm
O ₂	12 000	ppm
NO	280	ppm
NO ₂	4	ppm
NH ₃	200	ppm
H ₂ O	SI	

Nella prova 5 si sono riscontrati problemi di impianto, in particolare difficoltà nella miscelazione delle correnti in ingresso. Questi problemi hanno portato a una composizione molto lontana da quella stechiometrica, influenzando fortemente il funzionamento del catalizzatore.

Nonostante ciò, si registrano buoni valori di conversione a 250 °C, con un valore massimo poco al di sotto dell'80%, come visibile in figura 3.26a, la conversione. Tuttavia, alle alte temperature si osserva un effetto negativo dovuto all'ossidazione dell'ammoniaca, che determina un aumento sia dei NO che dei NO₂, come mostrato in figura 3.25a.

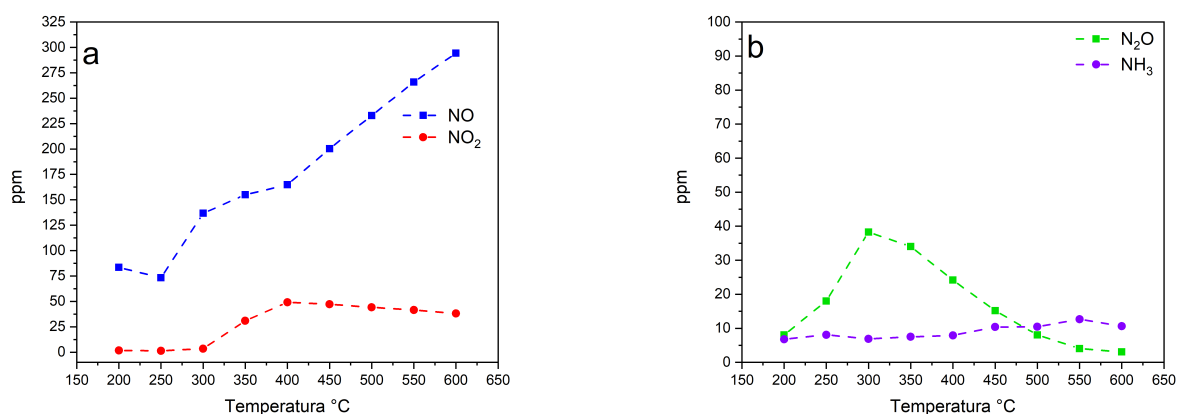


Figura 3.25: Prova 5 NH₃-SCR concentrazioni: (a) NO e NO₂ (b) N₂O e NH₃

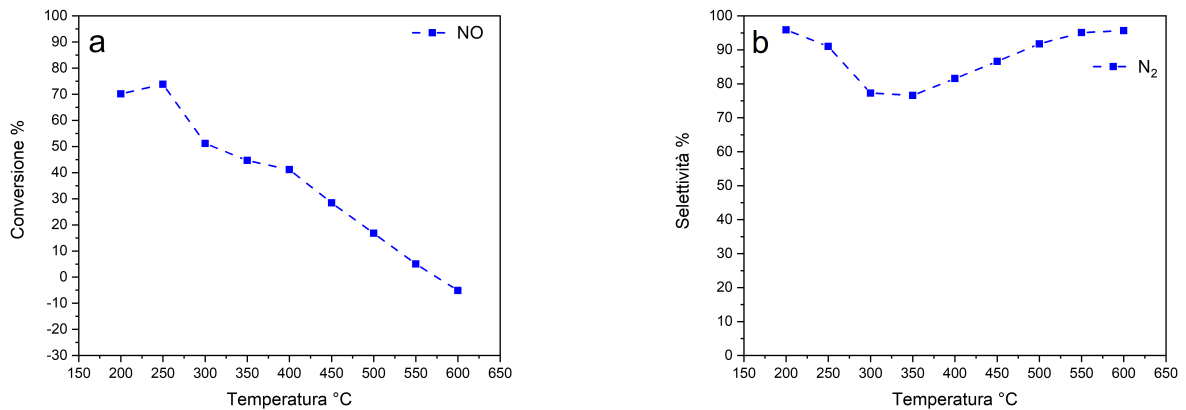


Figura 3.26: Prova 5 NH₃-SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N₂

3.3.6 Prova 6 NH₃-SCR

In tabella 3.17 sono stati riportati i dati della composizione di ingresso nel sistema. La prova è stata eseguita con le condizioni operative mostrate in tabella 3.11.

Tabella 3.17: Composizione prova 6 NH₃-SCR

Prova 6 NH ₃ -SCR		
H ₂	NO	
O ₂	12 000	ppm
NO	260	ppm
NO ₂	5	ppm
NH ₃	210	ppm
H ₂ O	SI	

La prova 6 è stata effettuata per osservare il comportamento del catalizzatore in assenza di idrogeno. Tuttavia, anche in questa prova si sono riscontrati problemi di miscelazione. L'andamento della prova risulta molto simile a quello della prova 5, con un valore massimo di conversione a 250 °C, come mostrato in figura 3.28a.

Alle alte temperature, analogamente a quanto osservato nella prova 5, si verifica l'ossidazione dell'ammoniaca, che porta a un aumento della concentrazione degli ossidi di azoto. Di conseguenza, si ottengono quantità di NO_x superiori rispetto alla composizione in ingresso al sistema.

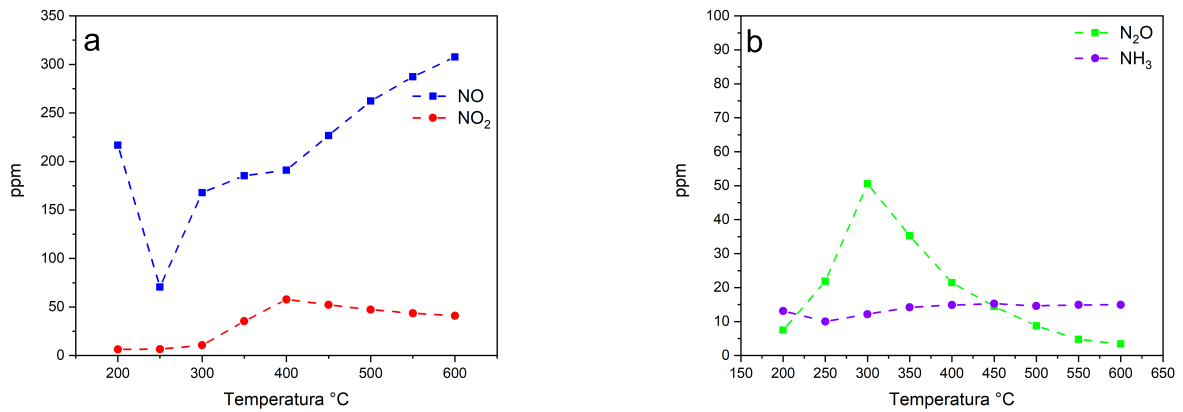


Figura 3.27: Prova 6 NH₃-SCR concentrazioni: (a) NO e NO₂ (b) N₂O e NH₃

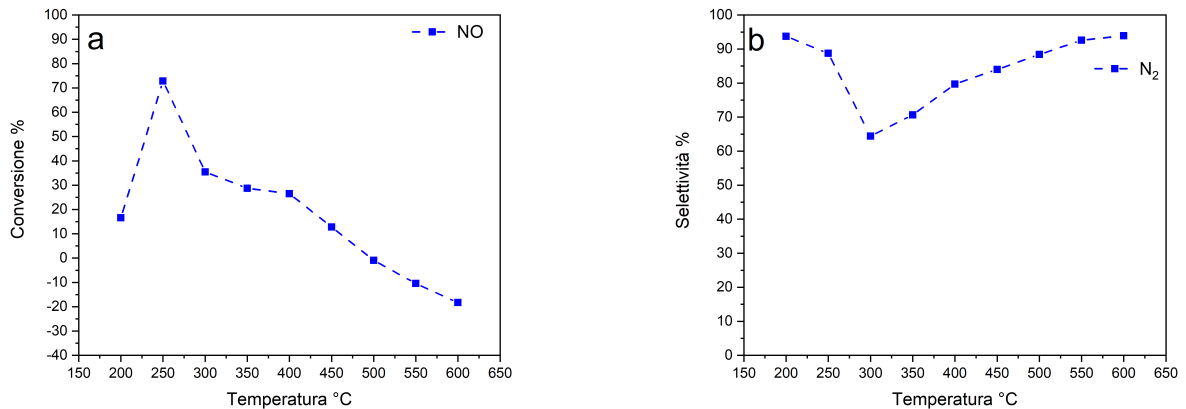


Figura 3.28: Prova 6 NH₃-SCR: (a) Conversione (b) Selettività verso N₂

3.3.7 Prova 7 NH₃-SCR

La prova 7 è stata effettuata per ovviare ai problemi di fluidodinamica che hanno impedito di avere una composizione in ingresso stechiometrica tra NO_x ed NH₃ per verificare il corretto funzionamento del catalizzatore.

La prova è stata condotta effettuando un preadsorbimento dell'ammoniaca sul catalizzatore che segue i seguenti passaggi:

- Pulizia della superficie del catalizzatore effettuando un degas con azoto a 250 °C per 1 h.
- Viene successivamente fatto raffreddare il reattore fino ad arrivare a 100 °C.
- Mantenendo la temperatura a 100 °C viene mandata ammoniaca fino a quando il catalizzatore non è saturo.
- Per eliminare le molecole fisisorbite viene mandato azoto.

- Viene infine mandata la composizione ed effettuata la prova variando la temperatura dai 200-600 °C.

In tabella 3.18 sono stati riportati i dati della composizione di ingresso nel sistema. La prova è stata eseguita con le condizioni operative mostrate in tabella 3.11.

Tabella 3.18: Composizione prova 7 NH₃-SCR

Prova 7 NH ₃ -SCR		
H ₂	1000	ppm
O ₂	12 000	ppm
NO	550	ppm
NO ₂	4	ppm
NH ₃	preadsorbita	
H ₂ O	SI	

Eliminando i problemi di miscelazione attraverso la preadsorbimento dell'ammoniaca e fornendo così una quantità sufficiente di agente riducente per la reazione desiderata, si ottiene un'ottima conversione degli ossidi di azoto. I valori di conversione raggiungono quasi il 100%, come visibile in figura 3.29.

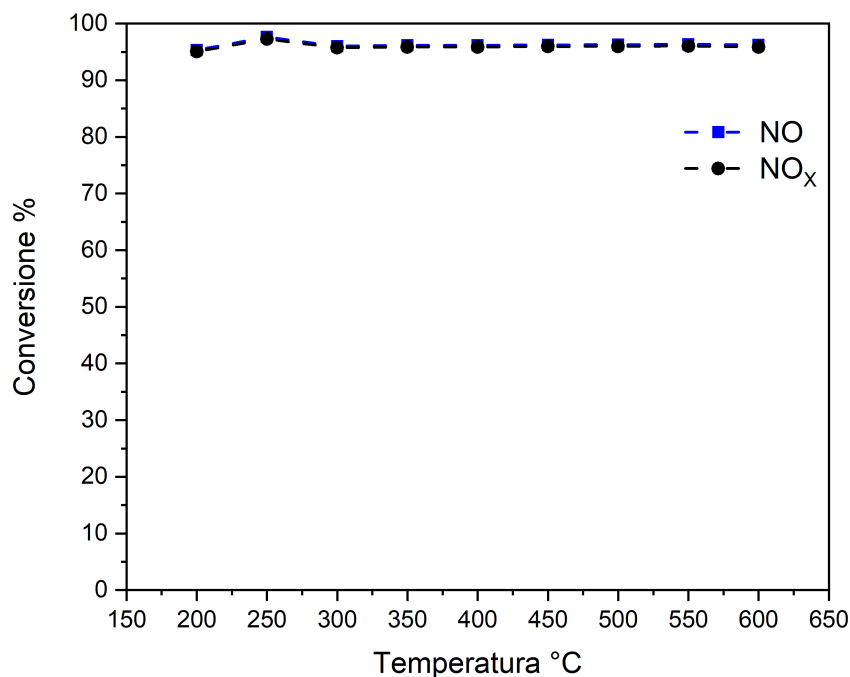


Figura 3.29: Prova 7 NH₃-SCR Conversione

3.3.8 Prova 8 Ossidazione NH₃

In tabella 3.19 sono stati riportati i dati della composizione di ingresso nel sistema. La prova è stata eseguita con le condizioni operative mostrate in tabella 3.11.

Tabella 3.19: Composizione prova 8

Prova 6 NH ₃ -SCR		
H ₂	0	ppm
O ₂	12 000	ppm
NO	0	ppm
NO ₂	0	ppm
NH ₃	235	ppm
H ₂ O	SI	

La prova 8 è stata effettuata per analizzare i risultati ottenuti nella prova 1, prova 5 e prova 6, in cui si era osservato un incremento degli ossidi di azoto rispetto alla portata entrante nel sistema, dovuto all'ossidazione dell'ammoniaca.

La prova ha evidenziato una produzione significativa di N₂O a basse temperature, come mostrato in figura 3.30b. Alle alte temperature, invece, si osserva la formazione di NO e NO₂, come visibile in figura 3.30a.

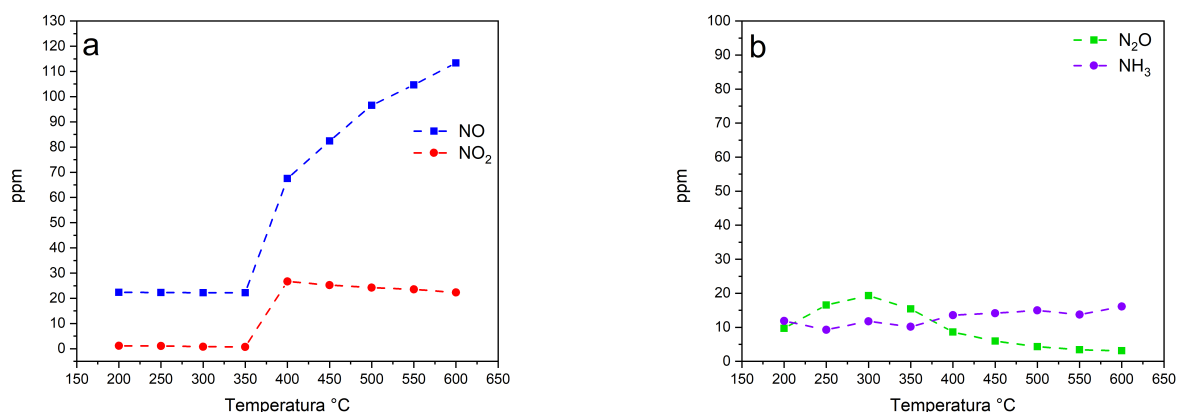


Figura 3.30: Prova 8 NH₃-SCR concentrazioni: (a) NO e NO₂ (b) N₂O e NH₃

3.3.9 Confronto Prove NH₃-SCR

Le prove mostrate in figura 3.31 sono: prova 2 (basso contenuto di ossigeno), prova 3 (alto contenuto di ossigeno e basso contenuto di idrogeno) e prova 4 (alto contenuto di ossigeno e alto contenuto di idrogeno).

Si può osservare che la presenza di un quantitativo sufficiente di ossigeno favorisce la conversione degli ossidi di azoto. Inoltre, anche un elevato quantitativo di idrogeno può promuovere la conversione. Infatti, si nota come la prova 4 mostri un effetto DeNOx significativo già a 350 °C, mentre nella prova 3 un effetto DeNOx rilevante si manifesta a partire dai 400 °C.

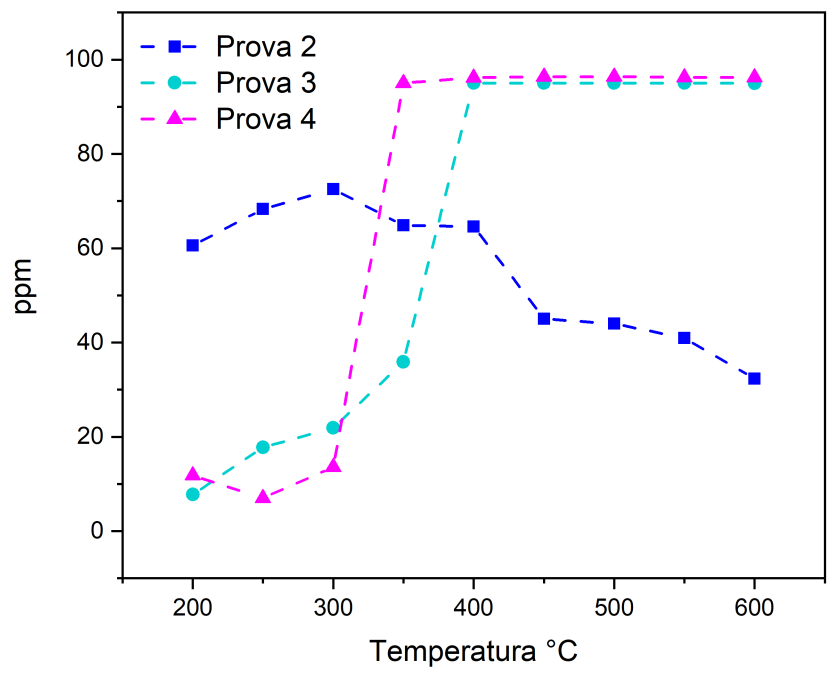


Figura 3.31: Confronto prove NH₃-SCR

Capitolo 4

Conclusioni

Lo studio svolto ha evidenziato come l'utilizzo di motori a combustione interna alimentati a idrogeno (H₂-ICE) rappresenti una valida alternativa per ridurre le emissioni di anidride carbonica, affrontando le sfide dell'inquinamento globale. Tuttavia, la formazione di ossidi di azoto (NO_x) resta un problema significativo, richiedendo lo sviluppo di tecnologie avanzate per ridurre le emissioni.

Il lavoro sperimentale ha analizzato l'efficacia di catalizzatori basati su zeoliti, in particolare Cu-SSZ-13 (zeolite del tipo chabazite scambiata con cationi di rame), in processi di riduzione selettiva catalitica (SCR) per la mitigazione degli ossidi di azoto (NO_x). Sono state investigate sia la reazione H₂-SCR, che utilizza idrogeno come agente riducente, sia la NH₃-SCR, basata sull'uso di ammoniaca.

Le analisi preliminari hanno evidenziato differenze strutturali significative tra SSZ-13 e Cu-SSZ-13. La riduzione dell'area superficiale e del volume dei pori in Cu-SSZ-13, rispetto alla zeolite non scambiata, è stata attribuita al trattamento termico durante il processo di scambio ionico. L'analisi XRPD ha rivelato che lo scambio con cationi di rame non altera significativamente la struttura cristallina della zeolite. Tuttavia, l'NH₃-TPD ha mostrato che Cu-SSZ-13 possiede una maggiore forza di interazione con l'ammoniaca, evidenziando legami più stabili sui siti catalitici.

Le prove condotte sulla tecnologia H₂-SCR evidenziano diversi comportamenti a seconda delle condizioni operative.

Nelle prove in assenza di acqua il catalizzatore ha raggiunto una conversione del 97% a 250 °C, ma con una importante produzione di N₂O, uno dei sottoprodotti indesiderati; inoltre, l'efficienza del processo diminuisce ad alte temperature in queste condizioni.

La presenza di acqua, invece, riduce la conversione massima al 78%, raggiunta tra i 250 e i 300 °C.

Questo effetto è attribuito alla competizione dell'acqua con i reagenti per i siti attivi del catalizzatore.

Quando l'ossigeno è assente, si registra un incremento della conversione a temperature superiori a 450 °C, accompagnato dalla produzione di NH₃ come sottoprodotto che essendo anch'esso un agente riducente favorisce l'abbattimento ad alte temperature degli ossidi di azoto.

Infine, con basse concentrazioni di idrogeno, l'efficacia del processo risulta limitata, con conversioni massime intorno al 40%. In queste condizioni, la presenza di acqua sembra

avere un effetto lievemente positivo, agendo potenzialmente come promotore.

Per quanto riguarda il catalizzatore NH_3 -SCR, la presenza dell'acqua non ha influito in modo significativo sulla conversione, che raggiunge un massimo del 75% a 300 °C. Tuttavia, anche in questo caso si è osservata una rilevante produzione di N_2O . Con alte concentrazioni di ossigeno, la conversione degli NO_x supera il 95% a temperature superiori ai 350 °C, mantenendo una buona selettività verso l'azoto, con una minore formazione di sottoprodotti indesiderati.

Alcune difficoltà tecniche, come i problemi di miscelazione delle correnti entranti nel sistema, ma tramite un preadsorbimento di ammoniaca che ha permesso di avere una quantità di ammoniaca sufficiente al processo ha dimostrato l'efficacia del catalizzatore con una conversione quasi totale degli ossidi di azoto.

Inoltre, è stato osservato che l'ammoniaca ad alte temperature può ossidarsi compromettendo l'efficacia complessiva del processo.

Capitolo 5

Ringraziamenti

Arrivare alla fine di questo percorso rappresenta un momento di grande felicità, ma anche di inevitabile malinconia. In questi cinque anni al Politecnico ho imparato tantissimo, non solo dal punto di vista accademico ma anche umano. Ogni esperienza, ogni sfida e ogni traguardo hanno contribuito a farmi crescere e a formarmi come persona.

Un ringraziamento speciale va al mio relatore, Fabio Deorsola, e al mio co-relatore, Nicola Blangetti, per avermi guidata con pazienza e competenza lungo tutto il lavoro di tesi, sostenendomi e aiutandomi a superare ogni difficoltà.

Da quando sono arrivata a Torino, ho avuto la fortuna di conoscere tantissime persone che hanno arricchito la mia vita e contribuito alla mia crescita. Un pensiero speciale va alla mia coinquilina Alessia, che è diventata ormai come una sorella, e a tutti i miei amici con cui ho condiviso momenti indimenticabili negli ultimi anni. A tutti loro va il mio più sentito ringraziamento.

Infine, il grazie più grande lo devo ai miei genitori, che mi hanno sostenuta con amore e costanza, dal primo giorno fino a oggi, accompagnandomi attraverso ogni alto e basso di questo percorso. A loro devo tutto.

Appendice A

Appendice

Apparecchiature utilizzate per le prove:



Figura A.1: Forno verticale

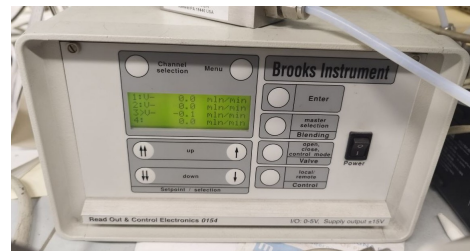


Figura A.2: Centralina mass flow



Figura A.3: Mass flow



Figura A.4: Analizzatori

Lista di Simboli

CHA Chabaziti

EGR Exhaust Gas Recirculation

FC Fuel Cell

GHSV Gas Hourly Space Velocity

H₂-FC Fuel Cell

H₂-ICE Hydrogen Internal Combustion Engine

ICE Internal Combustion Engine

ICP - MS Inductively Coupled Plasma – Mass Spettrometry

MSC Mass flow controller

NH₃-TPD Temperature Programmed Desorption

NSC NO_x storage catalyst

PFI Direct Injection

PFI Port Fuel Injection

SCR Selective Catalytic Reduction

XRPD (X-Ray Powder Diffraction)

Bibliografia

- [1] Ahmad Fayyazbakhsh, Michelle L. Bell, Xingbao Zhu, Xueyi Mei, Marek Koutný, Nima Hajinajaf, and Yexin Zhang. Engine emissions with air pollutants and greenhouse gases and their control technologies. *Journal of Cleaner Production*, 2022.
- [2] S.J. Mills CEng. Heavy duty hydrogen ice: Production realisation by 2025 and system operation efficiency assessment. 2022.
- [3] Aleš Srna. Overview of hydrogen internal combustion engine (h2-ice) technologies, 2023.
- [4] A. Onorati, R. Payri, B. M. Vaglieco, A. K. Agarwal, C. Bae, G. Bruneaux, M. Canakci, M. Gavaises, M. Guenther, C. Hasse, S. Kokjohn, S. C. Kong, R. Novella, A. Pesyridis, R. Reitz, T. Ryan, R. Wagner, and H. Zhao. The role of hydrogen for future internal combustion engines. *International Journal of Engine Research*, 2022.
- [5] Ho Lung Yip, Aleš Srna, Anthony Chun Yin Yuen, Sanghoon Kook, Robert A. Taylor, Guan Heng Yeoh, Paul R. Medwell, and Qing Nian Chan. A review of hydrogen direct injection for internal combustion engines: Towards carbon-free combustion. *Applied Sciences*, 2019.
- [6] Cecilia Zambelli. Exhaust system for hydrogen fuelled combustion engines: effect of high-water content on the scr vanadium catalyst. Master's thesis, KTH Royal Institute Of technology, 2023.
- [7] Alastair C. Lewis. Optimising air quality co-benefits in a hydrogen economy: a case for hydrogen-specific standards for nox emissions. *Environmental Science: Atmospheres*, 2021.
- [8] Raffaele Pirone. Acido nitrico. *Corso chimica industriale ingegneria chimica*, Politecnico di Torino.
- [9] Dong-Shuo Ma and Z.Y. Sun. Progress on the studies about nox emission in pfih2ice. *Hydrogen Energy*, 2019.
- [10] William S. Epling, Larry E. Campbell, Aleksey Yezerets, Neal W. Currier, and James E. Parks II. Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of nox storage/reduction catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 2004.
- [11] Fabio Alessandro Deorsola. Selective catalytic reduction (scr).
- [12] Sheikh Muhammad Farhan, Wang Pan, Chen Zhijian, and Yin JianJun. Innovative catalysts for the selective catalytic reduction of nox with h2: A systematic review. *Fuel*, 2024.

- [13] Kinga Mlekodaj, Milan Bernauer, Joanna E. Olszowka, Petr Klein, Veronika Pashkova, and Jiri Dedecek. Synthesis of the zeolites from sbu: An ssz-13 study. *Chemistry of Materials*, 2021.
- [14] Lin Chen, Ton V. W. Janssens, Peter N. R. Vennestrøm, Jonas Jansson, Magnus Skoglundh, and Henrik Gröbnebeck. A complete multisite reaction mechanism for low-temperature nh₃-scr over cu-cha. *ACS Catalysis*, 2020.
- [15] Ferenc Martinovic, Tahrizi Andana, Fabio Alessandro Deorsola, Samir Bensaid, and Rafaele Pirone. On-filter integration of soot oxidation and selective catalytic reduction of no_x with nh₃ by selective two component catalysts. *Springer Science*, 2019.
- [16] *Caratterizzazione di materiali porosi tramite l'adsorbimento di gas: evoluzione del composito nitruro di boro-grafite ottenuto tramite high energy ball milling*.
- [17] Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol, and Kenneth S. W. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report). Technical report, De Gruyter, 2015.
- [18] Alice M. W. Hunt. *The Oxford handbook Archeological Ceramic analysis*. Oxford University Press, 2019.
- [19] Robert Thomas. *Practical Guide to ICP-MS*. Marcel Dekker, INC, 2004.
- [20] Tianshan Xue Yanshan Gao Yuran Li Tingyu Zhu Qiang Wang Rongrong Gui, Qinghua Yan. The promoting/inhibiting effect of water vapor on the selective catalytic reduction of no_x. *Journal of Hazardous Materials*, 2022.