

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

Abbattimento di particolato carbonioso nei motori Diesel



Relatori

Prof. Samir Bensaid
Prof. Marco Piumetti
Prof.ssa Debora Fino

Candidato

Lucrezia Sarti

INDICE

1.	Introduzione	1
1.1	Generalità e contesto applicativo	1
1.2	Stato dell'arte	4
1.2.1	Natura del particolato carbonioso	4
1.2.2	Fisica alla base della formazione del particolato	6
1.2.3	Contesto applicativo	8
1.2.4	Formazione degli NO _x	11
1.2.5	Abbattimento degli NO _x	13
1.3	Catalizzatori ossidativi	15
1.3.1	Ceria e proprietà	16
1.3.2	Ceria e materiali a base di ceria come catalizzatori per automotive	18
1.3.3	Ossidazione del monossido di azoto	19
1.3.4	Attività catalitica per l'ossidazione del particolato	20
1.3.5	Meccanismi di ossidazione del <i>soot</i>	21
1.3.6	Obiettivi	24
2.	Sintesi	27
2.1	Sintesi catalizzatori in polvere	27
2.1.1	<i>Solution Combustion Synthesis</i>	27
2.1.2	Sintesi idrotermale	28
2.2	Sintesi catalizzatori strutturati	29
2.2.1	Impregnazione del monolita	29
2.2.2	Impregnazione <i>soot</i>	31
2.2.3	Preparazione monolita e incanestramento	32
3.	Caratterizzazione	33
3.1	Fisisorbimento con N ₂	33
3.1.1	Introduzione al fisisorbimento	33
3.1.2	Risultati	36
3.2	X-ray Diffraction (XRD)	38
3.2.1	Introduzione all'XRD	38
3.2.2	Risultati	39
3.3	Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)	42
3.3.1	Introduzione al FESEM	42

3.3.2 Risultati.....	43
3.4 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	47
3.4.1 Introduzione all'XPS.....	47
3.4.2 Risultati.....	47
3.5 Temperature-Programmed Reduction (TPR)	52
3.5.1 H ₂ -TPR.....	52
3.5.2 Risultati.....	52
4. Attività catalitica.....	57
4.1 Attività catalitica catalizzatori strutturati	57
4.1.1 Preparazione reattore	57
4.1.2 Test catalitici.....	58
4.1.3 Risultati.....	61
4.2 Attività catalitica catalizzatori in polvere.....	72
4.2.1 Preparazione reattore	72
4.2.2 Test catalitici.....	73
4.2.3 Risultati.....	75
5. Conclusioni	91
Bibliografia.....	93
Lista simboli.....	i
APPENDICI	iii
APPENDICE A	iii
Ringraziamenti.....	v

1 INTRODUZIONE

1.1 GENERALITÀ E CONTESTO APPLICATIVO

Negli ultimi anni l'inquinamento atmosferico ha riscosso sempre più interesse sia dal punto di vista ambientale che sociale. Infatti, in particolar modo nelle aree urbane, quest'ultimo ha un notevole impatto sulla salute umana e può danneggiare la vegetazione e degradare l'ecosistema. Si è quindi reso necessario sviluppare nuove tecnologie per la gestione e mitigazione degli inquinanti emessi da fonti antropogeniche.

Tra tutte le sorgenti inquinanti, quella dovuta alle emissioni del traffico veicolare è di notevole importanza e ricopre una notevole fetta di quella totale, dal momento che solo nel 2017 sono state prodotte più di 70 milioni di automobili e più di 700 milioni di auto sono state usate in tutto il mondo. Queste stime sono in costante aumento e si prevede che nel 2030 ci saranno almeno 1300 milioni di automobili in circolazione[1]. La maggior parte di questi veicoli sfruttano la combustione di Benzina e Gasolio i quali si differenziano per il loro funzionamento e per la tipologia di combustibile utilizzato. Nei motori a benzina infatti un sistema di accensione, costituito da una o più candele, innesca la combustione di una miscela omogenea combustibile-comburente. Per avere adeguate velocità di propagazione del fronte di fiamma generato, e quindi della reazione, è necessario che la miscela sia prossima al valore stechiometrico. Ciò è garantito da una misurazione, effettuata dalla sonda λ , della differenza tra la pressione parziale dell'ossigeno in due camere, una esposta ai gas di scarico e l'altra all'atmosfera. Nei motori Diesel, invece, l'aria viene compressa nel cilindro con produzione di calore tramite l'effetto Joule-Thomson. Il combustibile viene iniettato nel gas caldo auto accendendosi spontaneamente. Dal momento che la miscela combustibile-comburente è caratterizzata da disomogeneità, dovuta alla scarsa miscelazione, non è possibile sfruttare elevate quantità di combustibile e il motore lavora in condizioni inferiori a quelle stechiometriche (condizioni *Lean*).

I motori Diesel sono stati a lungo utilizzati in veicoli pesanti e camion che dovessero sostenere lunghi viaggi e, dal momento che presentano efficienze elevate e risultano in un maggiore risparmio di combustibile rispetto ai motori a benzina, il loro uso si è esteso anche al mercato delle autovetture.

Le sostanze inquinanti primarie prodotte da un motore Diesel si differenziano da quelle di un motore a benzina proprio per il tipo di funzionamento: lavorando in condizioni di miscela magra, allo scarico sarà presente un ambiente altamente ossidativo risultante in minori emissioni di composti ridotti, quali idrocarburi incombusti, ma in una maggior concentrazione di quelli ossidati. Contenendo più particolato ed ossidi di azoto allo scarico, le emissioni di un veicolo Diesel sono significativamente più dannose di quelle di un motore a benzina. In figura 1.1 viene mostrata la composizione tipica dei gas esausti di un motore Diesel.

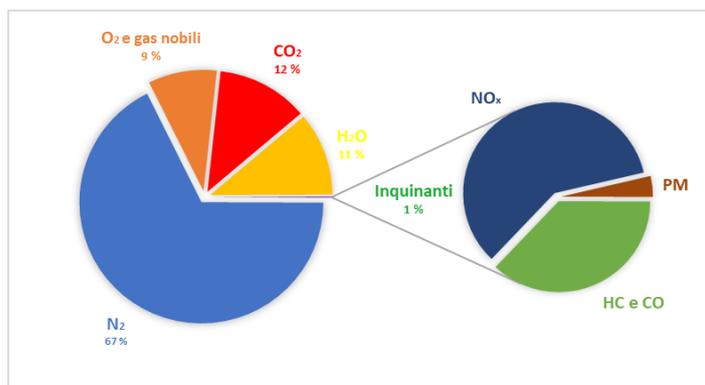


Figura 1.1 Composizione tipica percentuale dei gas esausti di un motore Diesel adattata da ref [2]

Come si può vedere l'azoto è presente in grande quantità e ciò è dovuto alla combustione con miscela magra caratterizzata da un elevato valore del rapporto aria-combustibile. La quantità di inquinanti emessi sono presenti all'1% circa e i maggiori costituenti sono:

- Monossido di carbonio (CO): si può formare dalla combustione di sostanze organiche, o comunque contenenti atomi di carbonio, in condizioni di difetto di ossigeno. In condizioni normali è un gas incolore e inodore, altamente tossico per l'uomo; infatti, se respirato, si combina con l'emoglobina del sangue dando origine ad un complesso irreversibile: la carbossiemoglobina (COHb). Quest'ultima ha un'elevata affinità con l'emoglobina (circa 240 volte maggiore rispetto all'ossigeno) e impedisce l'assorbimento dell'ossigeno da parte di quest'ultima[2], [3].
- Ossidi di Zolfo (SO_x): derivano dalla combustione di composti solforati presenti nel carburante. L'SO₂ e l'SO₃ sono i principali imputati dell'inquinamento atmosferico da ossidi di zolfo in quanto, in presenza di umidità e radiazione solare, generano le "piogge acide", che provocano l'acidificazione di laghi, danneggiano la vegetazione e accelerano il decadimento dei materiali da costruzione e delle vernici[3].
- Ossidi di azoto (NO_x): termine generico per indicare il monossido di azoto (NO), il diossido di azoto (NO₂) e il protossido di azoto (N₂O). La maggior parte degli NO_x presenti nei gas esausti sono dovuti all'ossidazione dell'N₂ atmosferico secondo il meccanismo a catena radicalica di Zeldovich:



Questo meccanismo avviene nel corso di qualsiasi reazione di combustione che coinvolga temperature superiori ai 1600°C[1]. L'NO formato reagisce quindi con ossigeno atmosferico o con specie organiche parzialmente ossidate dando origine al biossido di azoto, il quale è caratterizzato da elevata tossicità. Infatti, è un gas irritante per l'apparato visivo e respiratorio e può provocare bronchiti ed edemi polmonari. Gli NO_x possono reagire con composti organici volatili (VOC), in presenza di radiazioni ultraviolette presenti nella luce solare, dando luogo alla formazione di ozono e altre sostanze inquinanti indicate con il termine generico di "smog fotochimico". Possono inoltre reagire con acqua, ammoniaca e altri composti generando acido nitrico che contribuisce al fenomeno delle "piogge acide"[3], [4].

- Idrocarburi incombusti o i prodotti di parziale ossidazione (HC): Molti di questi composti (quali carbonili e fenoli) danneggiano l'ambiente e l'uomo in quanto sono responsabili dello smog fotochimico e sono irritanti per occhi e apparato respiratorio[3], [5].
- Particolato (PM da *particulate matter*): materiale multi-fase complesso, i cui tre principali componenti sono: una frazione solida (*soot*), costituita da polvere e particelle di carbonio, una frazione organica solubile (SOF), e solfati. La dimensione del particolato è strettamente correlata al potenziale danno che può provocare. Influiscono negativamente, oltre che sul sistema cardiovascolare, provocando battiti irregolari e attacchi di cuore, soprattutto sul sistema respiratorio provocando asma, irritazione delle vie aeree, tosse e cancro ai polmoni[3].

La gestione e mitigazione di questi inquinanti rappresenta una grande sfida e negli ultimi decenni sono state sviluppate e migliorate tecnologie adibite al loro abbattimento. Allo scopo sono state istituite delle normative che, a partire dalla seconda metà del 900, prima negli Stati Uniti e poi in Europa, sono diventate di anno in anno sempre più stringenti. Attualmente in Europa è in vigore la normativa EURO VI, nella quale i due principali inquinanti di un motore Diesel, ossidi di azoto (NO_x) e particolato (PM), sono stati ridotti, rispettivamente, fino a 0,08 e 0,005 g km⁻¹ [6]. Il limite di emissione del particolato è diminuito considerevolmente fino ad essere ridotto di oltre un ordine di grandezza rispetto alle prime normative entrate in vigore. La figura 1.2 seguente mostra gli standard europei sulle emissioni degli inquinanti per i motori a benzina e Diesel, a partire dal 1992[6].

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

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

Figura 1.2 European emission standards per autoveicoli da ref. [7]

Affinché non ci sia discrepanza tra le emissioni vere e proprie e ciò che viene monitorato vengono eseguiti dei test di omologazione, le cui procedure vengono regolarmente revisionate. Il veicolo viene montato su un banco a rulli, in grado di riprodurre l'inerzia e la resistenza al rotolamento, e sottoposto a cicli guida che rispettano determinati percorsi di velocità. In Europa la procedura attualmente in vigore è la WTLP (*Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedure*) affiancata dal

test su strada RDE (*Real Driving Emission*). Il corrispettivo test di laboratorio WTLC (*Worldwide harmonized Light vehicles Test Cycles*) prevede una sessione di prova di durata 1800 secondi (30 minuti), suddivisa in quattro parti a bassa, media, alta ed estremamente alta velocità, fino ad un massimo di circa 130 km h⁻¹. La distanza totale percorsa è di 23,266 km e il test prevede 242 secondi totali di stop. Il test WTLC ha sostituito, a partire dal 2017, la procedura NEDC (*New European Driving Cycle*), effettiva dal 2000, che prevedeva una durata di 20 minuti, notevolmente inferiore, e dei limiti di velocità ridotti[6]. I gas di scarico vengono prelevati, diluiti con aria e raccolti per poi essere analizzati. La quantità di particolato emessa viene misurata per via gravimetrica: il flusso viene inviato attraverso un filtro di peso noto su cui il particolato si deposita. Attraverso la misura dell'aumento di peso del filtro si arriva a definire la quantità di particolato emessa.

Dal momento che le condizioni di test sono molto simili a quelle reali e che, di conseguenza, le emissioni di inquinanti misurate non sono più falsate dalla metodologia utilizzata, sono diventate obsolete le tecnologie che comportano una modifica del motore a combustione interna e se sono rese necessarie altre, più avanzate, per soddisfare gli standard richiesti.

1.2 STATO DELL'ARTE

1.2.1 Natura del particolato carbonioso

Il particolato carbonioso emesso dai motori a combustione interna, a differenza delle emissioni gassose, non è una specie chimica ben definita. Può essere scomposto in due frazioni con differenti caratteristiche di solubilità in solventi organici come Benzene e Diclorometano. Una frazione, insolubile in essi, costituisce circa il 50% del particolato ed è costituita da particelle solide carboniose o cenere (soot). La cenere è un sottoprodotto della reazione di combustione dovuto alla presenza nella miscela combustibile-comburente di zone ad alta temperatura, compresa tra i 1000 e i 2800 °K, che operano in condizioni di miscela ricca (condizioni Rich)[7]. La restante frazione è composta da materiali in fase liquida ed idrocarburi adsorbiti superficialmente. La frazione organica solubile (SOF) comprende specie chimiche quali aldeidi, alcani, idrocarburi alifatici, idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e suoi derivati; un contributo minore è rappresentato da olio lubrificante e combustibile parzialmente ossidato. La frazione organica solubile deriva dal combustibile tramite due meccanismi distinti, uno diretto, quando il combustibile attraversa senza bruciare la zona di combustione, e l'altro indiretto, che avviene, invece, quando la reazione di ossidazione del combustibile si interrompe prima di arrivare alla formazione di cenere. Il particolato contiene anche una piccola quantità di solfati, presenti maggiormente sotto forma di acido solforico. La concentrazione di solfati è proporzionale al contenuto in zolfo nel combustibile. Dalla figura 1.3 seguente è possibile osservare schematicamente la composizione del particolato appena descritta[7].

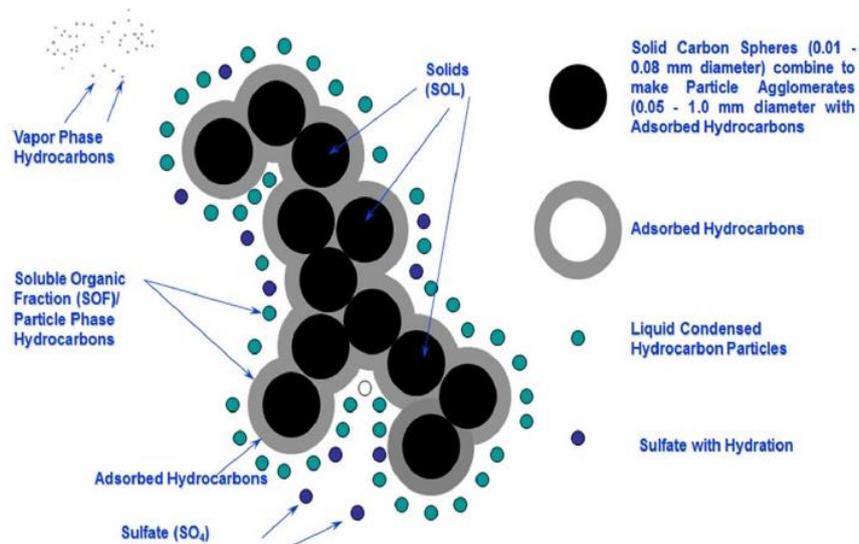


Figura 1.3 *Rappresentazione schematica del particolato da ref. [8]*

La composizione del combustibile gioca quindi un ruolo importante nella formazione del particolato. Il combustibile è costituito principalmente da carbonio, idrogeno, ossigeno e zolfo. Un combustibile con elevato contenuto in carbonio ha una tendenza maggiore a formare particolato durante la combustione, mentre un aumento del contenuto in ossigeno ha un andamento opposto. Anche la quantità di idrogeno influenza la velocità di formazione del particolato: un combustibile con meno idrogeno produce più particolato. Lo zolfo non è direttamente coinvolto nel processo di formazione del particolato, ma ossidandosi e adsorbendosi sulle particelle carboniose è responsabile del suo aumento di dimensione e di peso.

La dimensione del particolato è un parametro importante per quanto riguarda gli effetti per la salute. La maggior parte del particolato che si forma in un motore Diesel ha dimensioni comprese tra i 7,5 e 1 μm . Le particelle più piccole vengono inalate facilmente dagli esseri umani e vengono intrappolate nei bronchi e negli alveoli dei polmoni. Circa il 90% del particolato emesso ha dimensioni inferiori ai 50 nm, ma la maggior parte della massa è concentrata in un range di dimensioni superiori, compreso tra i 50 e i 1000 nm. La dimensione del particolato carbonioso, emesso da un motore Diesel, è caratterizzata da una propria distribuzione in numero e in massa[8], [9] (Figura 1.4).

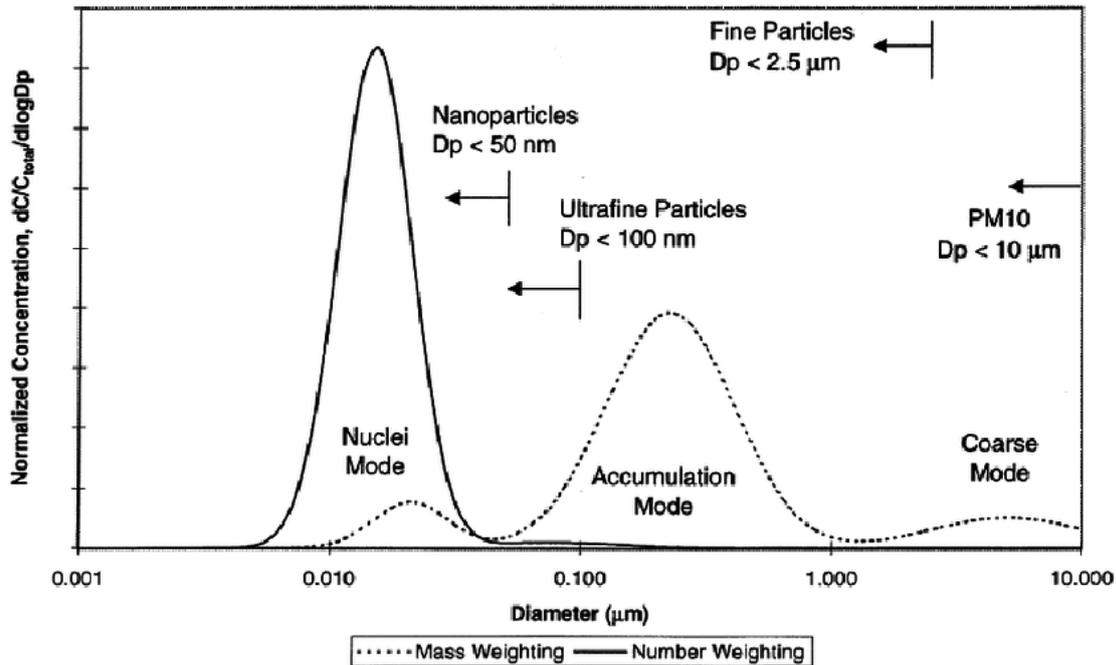


Figura 1.4 Tipica distribuzione in numero e in massa del particolato emesso da un motore a combustione interna da ref. [10]

Si possono osservare tre picchi che corrispondono a diverse mode[9], [10]:

- *Nuclei Mode*: picco relativo alla distribuzione del numero di particelle con diametro compreso tra i 5 e i 50 nm e mostra il suo massimo intorno ai 20 nm; contiene dall'1 al 20% della massa totale e il 90% del numero delle particelle. Le particelle rappresentate in questa moda vengono definite come nanoparticelle.
- *Accumulation Mode*: picco relativo alla distribuzione in massa che rappresenta particelle fini ed ultrafini (anche chiamate $PM_{2.5}$) di diametro compreso tra i 100 e i 1000 nm. Il massimo contributo in peso è dato dalle particelle con diametro prossimo ai 5 µm.
- *Coarse Mode*: picco relativo alla distribuzione in massa che comprende particelle grossolane con diametro compreso tra 1 e 10 µm. Le particelle comprese in questo range vengono spesso indicate con PM_{10} .

1.2.2 Fisica alla base della formazione del particolato

La cenere o *soot* rappresenta dunque il passaggio finale della combustione del combustibile e il processo fisico che sta alla base della sua formazione dipende da diversi fattori, quali pressione, temperatura e struttura del combustibile. La conversione di idrocarburi in particelle solide e infine in fase gassosa avviene in sei step, chiamati pirolisi, nucleazione, crescita superficiale, coalescenza, agglomerazione e ossidazione[7]. Le varie fasi di formazione del soot e ossidazione, precedentemente nominate, possono avvenire in sequenza o possono verificarsi simultaneamente. L'intero processo di formazione, che comprende i primi 5 step, è rappresentato schematicamente in Figura 1.5.

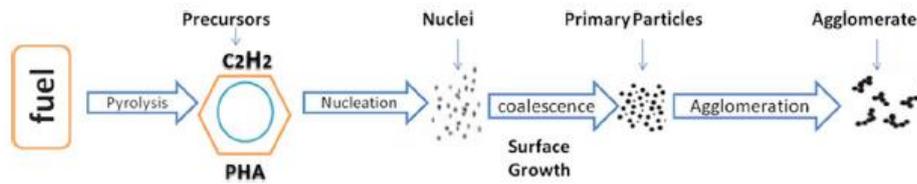


Figura 1.5 Meccanismi di formazione del particolato da ref. [8]

La pirolisi è il processo per cui composti organici, come il combustibile, alterano la loro struttura molecolare in condizioni di elevata temperatura senza un'ossidazione significativa. La reazione è generalmente endotermica e, per questo motivo, la sua velocità è fortemente dipendente dalla temperatura. La velocità di pirolisi del combustibile è anche funzione della concentrazione. Questa fase risulta quindi nella produzione di specie che rappresentano i precursori o *building blocks* del *soot*. Entrambe le velocità delle reazioni di ossidazione e di pirolisi aumentano all'aumentare della temperatura, ma la velocità di ossidazione aumenta più velocemente. Questo spiega perché all'aumentare della temperatura le fiamme premiscelate, dove è presente ossigeno, non portano alla formazione di cenere, mentre quelle diffusive, dove non è presente ossigeno, portano alla formazione di particolato.

La nucleazione è la formazione di particelle di dimensioni comprese tra 1,5 e 2 nm, chiamate nuclei. Queste particelle non contribuiscono significativamente alla massa totale del particolato emesso in quanto tali, ma hanno un'influenza significativa dal momento che rappresentano dei siti iniziatori per la crescita superficiale. Il processo di formazione dei nuclei avviene a temperature tra i 1300 e i 1600 K e consiste dell'addizione radicalica di idrocarburi di piccole dimensioni, che si combinano per formare molecole aromatiche di dimensioni maggiori. Spazialmente la formazione dei nuclei è limitata in una regione prossima alla zona di reazione primaria dove le temperature e le concentrazioni sono le più alte in entrambe le fiamme premiscelata e di diffusione.

La crescita superficiale è il processo di addizione di massa alla superficie di un nucleo. Non c'è una netta distinzione tra la fine della nucleazione e l'inizio della crescita superficiale e in realtà i due fenomeni sono concomitanti. Durante la crescita superficiale le superfici reattive delle particelle di *soot* accettano idrocarburi in fase gas e aumentano la propria massa. La crescita continua fino a che le particelle non si allontanano dalla regione di reazione primaria e non entrano in una zona con temperature e concentrazione di idrocarburi minori. La maggior parte della massa del *soot* è raggiunta durante questa fase di crescita e quindi il tempo di residenza ha una notevole influenza sulle dimensioni e sul peso delle particelle.

La coalescenza e l'agglomerazione sono entrambi processi attraverso i quali le particelle si combinano portando ad una diminuzione del loro numero, ma ad un aumento delle loro dimensioni. In questi due processi, particelle sferiche collideranno l'una con l'altra, formando degli agglomerati fino ad arrivare alla loro coagulazione in un singolo sferoide.

L'ossidazione è il processo nel quale le molecole idrocarburiche o di carbonio si ossidano nei prodotti CO, CO₂ e H₂O. Questo processo può avvenire in qualsiasi fase di formazione del particolato, dalla pirolisi all'agglomerazione, e avviene quando le temperature superano i 1300 K [7].

1.2.3 Contesto applicativo

Le emissioni di particolato carbonioso, come premesso, non possono essere ridotte come richiesto dalla legislazione corrente solamente attraverso interventi motoristici, per questo motivo sono state introdotte negli ultimi anni nuove tecnologie adibite al post-trattamento dei gas di scarico. La rimozione fisica del particolato Diesel tramite filtrazione è stata d'interesse fin dal 1980 e da allora sono state vagliate diverse opzioni tra cui si sono distinti i filtri antiparticolato Diesel (DPF), strutture monolitiche porose con elevate efficienze di filtrazione (spesso superiori al 90%). Questi sistemi di filtrazione, anche chiamati trappole per particolato Diesel, differiscono tra loro per quanto riguarda la configurazione geometrica e i materiali utilizzati. I materiali devono garantire una sufficiente resistenza meccanica, bassa densità, buona resistenza agli shock termici e basso costo. Tra tutti quelli in commercio si sono distinti per elevate prestazioni materiali metallici, come le leghe metalliche refrattarie Fe-Cr-Al (FeCrAlloy), e materiali ceramici, come la Cordierite ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) e il Carburo di Silicio (SiC). Il carburo di silicio è il materiale più utilizzato in questa tipologia di applicazioni in quanto presenta un'elevata resistenza ad alte temperature (ha un'eccellente conduttività termica), inerzia chimica ed elevata porosità. Tra le principali configurazioni si possono avere, invece, monoliti a schiuma ceramica, monoliti a canali ciechi assemblati, monoliti estrusi a nido d'ape con canali ciechi alternati o ancora cartucce cilindriche a fibre.

La tipologia di filtro più utilizzato negli ultimi anni ha una struttura monolitica ceramica a nido d'ape (*honeycomb-like structure*) con canali ciechi alternati (*wall-flow*). Grazie alla configurazione dei canali si forza il moto del flusso gassoso attraverso la parete filtrante, in modo tale da garantire l'accumulo del particolato nella porosità della parete. Il cammino del flusso gassoso attraverso il filtro è mostrato schematicamente in figura 1.6.

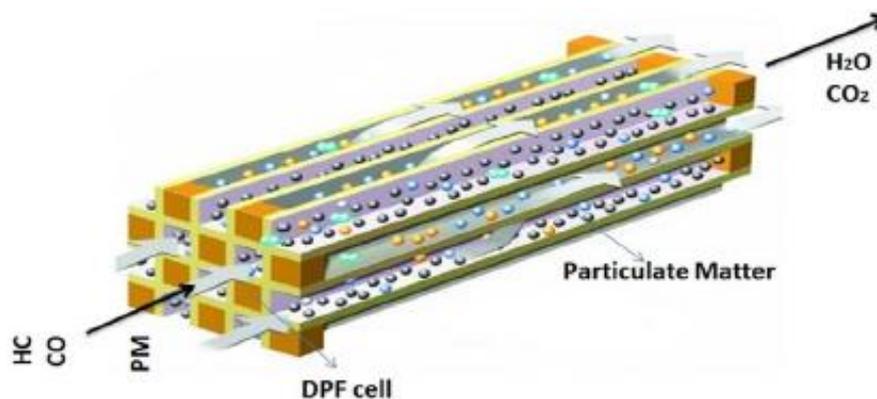


Figura 1.6 Rappresentazione schematica delle celle di un DPF da ref. [8]

Perciò, l'abbattimento del particolato carbonioso avviene in primo luogo tramite filtrazione meccanica. Quest'ultima viene normalmente distinta in due step[11]:

- *Depth filtration*: In questo step le particelle di soot si depositano all'interno della porosità del filtro. Questa fase è caratterizzata da un aumento non lineare delle perdite di carico, dovuto alla variazione apparente della porosità e della permeabilità del mezzo poroso e all'aumento dell'efficienza di filtrazione. La figura mostra il tipico andamento delle perdite di carico durante la fase di filtrazione: questa prima fase di filtrazione si può osservare nel primo tratto di curva

sigmoidale, nell'intervallo di tempo da 0 a 2 h, durante il quale l'efficienza di filtrazione aumenta drasticamente.

- *Cake formation*: in questa fase le particelle con dimensioni maggiori della porosità si depositano sulla superficie filtrante. Lo strato di *soot* depositato sulla superficie del canale filtrante va a formare la cosiddetta "torta" o "*cake*". Le perdite di carico aumentano linearmente nel tempo, in funzione dello spessore dello strato filtrante. L'efficienza di filtrazione raggiunge, invece, il suo massimo valore pari ad 1. L'andamento delle perdite di carico e dell'efficienza di filtrazione è rappresentato in figura 1.7, nell'intervallo di tempo successivo alle 2 ore[11].

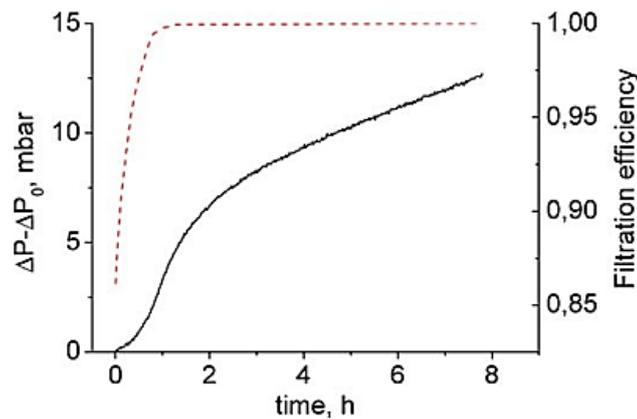


Figura 1.7 Tipico profilo delle perdite di carico in un DPF durante la filtrazione del particolato da ref. [2]

Il maggior ostacolo nell'abbattimento del particolato è legato alla difficoltà della rigenerazione del filtro. Per evitare l'intasamento del filtro e l'aumento eccessivo delle perdite di carico, il particolato deve essere ossidato. Quest'ultima operazione dev'essere effettuata quando la quantità di cenere accumulata sul filtro raggiunge livelli non accettabili per il funzionamento regolare del motore, infatti, l'effetto di un aumento della contropressione allo scarico è quello di un incremento proporzionale dei consumi. La rigenerazione è inoltre un passaggio fondamentale dal momento che un accumulo eccessivo di particolato provoca una degradazione del substrato per effetto di un repentino rialzo locale della temperatura (*hot-spot*). La combustione del *soot* tramite ossigeno richiede temperature superiori ai 550 °C, difficilmente raggiungibili nelle normali condizioni di guida; infatti la temperatura dei gas esausti di un motore Diesel ha valori che vanno dai 150 ai 200°C e che non superano, di norma, i 450 °C. Per questo motivo il particolato deve raggiungere una temperatura minima di 600-650 °C per sostenere la combustione. La rigenerazione del filtro antiparticolato può essere "attiva" o "passiva"[7], [11].

Convenzionalmente la rigenerazione è "attiva", dal momento che richiede l'attiva partecipazione di alta temperatura e di ossigeno, anche in presenza di un catalizzatore. Periodicamente un sistema di controllo monitora la quantità di particolato accumulata e, quando questa diventa proibitiva, invia un segnale ai sistemi che forniscono energia in modo da provocare l'innalzamento della temperatura nel filtro. Il calore da fornire può essere generato tramite bruciatori, riscaldatori elettrici o post iniezioni di gasolio. Normalmente per la rigenerazione attiva del filtro antiparticolato, si utilizza il

calore derivante dall'esotermicità delle reazioni che avvengono nel DOC (*Diesel oxidation catalyst*). Per questo motivo il DOC e il DPF vengono installati in serie.

Alternativamente, si può effettuare una rigenerazione "passiva", che non richiede energia addizionale per l'ossidazione del particolato. Di solito si impiegano catalizzatori che possono essere aggiunti direttamente nel combustibile o depositati nei canali del filtro attraverso svariate tecniche, come l'impregnazione.

I catalizzatori utilizzati come rivestimento delle pareti dei filtri antiparticolato furono introdotti fin dagli anni '80. I DPF di tipo *washcoated* sono principalmente costituiti da ossidi metallici o metalli nobili. Questi ultimi sono caratterizzati da elevate efficienze di abbattimento, ma sono molto costosi, motivo per cui con il passare degli anni l'attenzione si è sempre più spostata verso l'utilizzo di materiali alternativi. L'ossido di Cerio viene normalmente usato come catalizzatore per i DPF, grazie al successo riscontrato nella sua commercializzazione nei TWC (*Two way catalyst*). Le proprietà redox della Ceria permettono al materiale di accumulare ossigeno rapidamente per poi rilasciarlo, quando necessario, per esempio quando l'alimentazione è povera di ossigeno. Questa proprietà è chiamata *oxygen storage capacity* (OSC) e può essere migliorata introducendo metalli estranei al suo reticolo cristallino, quali zirconio e praseodimio. Il problema connesso a questa tipologia di filtro è legato alla natura solida del particolato e al contatto *soot*-catalizzatore: i punti di contatto tra principio attivo e particolato sono limitati, perciò lo è anche l'attività catalitica. Si sono studiati anche rivestimenti con sali fusi, eutettici bassobollenti, che garantissero un miglior contatto con il particolato; tuttavia questi sistemi sono poco adottati dal momento che presentavano perdite ingenti di catalizzatore.

Il primo sistema commerciale che prevedeva l'utilizzo di un additivo è stato sviluppato dalla casa automobilistica PSA Peugeot-Citroën. Questo sistema di basa su post-iniezioni di carburante contenente degli additivi, composti organometallici che si ossidano a cuore del particolato garantendo una riduzione della temperatura di ossidazione del *soot* fino ai 400°C. Si tratta perciò di una rigenerazione periodica e il filtro è noto anche come FAP (filtro antiparticolato). Sistema complesso e costoso, con l'ulteriore problema legato alla deposizione di ceneri sul filtro derivante dalla frazione metallica degli additivi. Questi ultimi rimangono nel filtro e richiedono frequenti rigenerazioni. Si è ovviato a questo inconveniente con un sovradimensionamento del filtro, che però è risultato in costi maggiori.

Un altro sistema di rigenerazione "passiva" coinvolge gli ossidi di azoto come reagenti. Questi ultimi, infatti, sono presenti in quantità nei gas esausti di un motore Diesel e il biossido di azoto è caratterizzato da un elevato potere ossidante. Questa tecnologia, che prende il nome di CRT (*continuously regeneration trap*), è stata proposta da Johnson & Matthey. I gas esausti arrivano inizialmente al DOC, dove avviene l'ossidazione, oltre che degli idrocarburi incombusti e del CO, anche del NO a NO₂. L'NO₂, dunque, andrà nel DPF dove è impiegato come agente comburente. Il grande vantaggio di questo sistema è la possibilità di rigenerare la trappola in continuo e di poter operare alle normali temperature dei gas esausti, dal momento che la reazione di ossidazione con NO₂ è caratterizzata da una temperatura di attivazione più bassa di quella con l'ossigeno, come si può vedere in figura 1.8 [7], [11], [12].

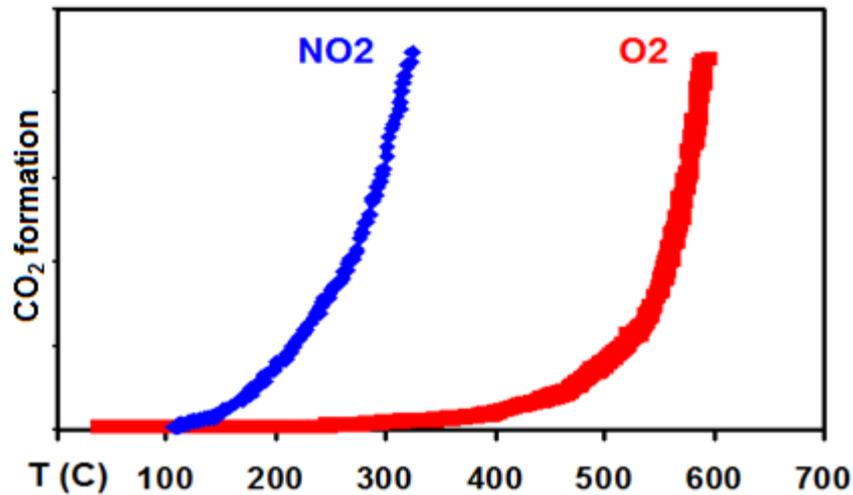


Figura 1.8 Conversione del soot a CO₂ in funzione della temperatura con O₂ e NO₂ da ref. [12]

1.2.4 Formazione degli NO_x

Per NO_x si intende, generalmente, una miscela costituita dal 95% da NO e dal 5% da NO₂[1]. Le concentrazioni di NO e NO₂ tendono a variare a seconda delle condizioni di reazione, ma la concentrazione totale rimane all'incirca costante. A seconda delle condizioni operative, quali temperatura, rapporto stechiometrico e natura delle specie contenenti azoto all'alimentazione, è possibile avere una stima delle reazioni coinvolte nella formazione degli NO_x.

La reazione tra azoto molecolare ed ossigeno, in condizioni normali, procede ad una velocità trascurabile a causa dell'elevata energia di attivazione. Inoltre, la rottura del triplo legame, estremamente stabile, dell'azoto molecolare non avviene se non ad opera di radicali in condizioni drastiche di temperatura.

Esistono tre diversi meccanismi di reazione che portano alla formazione del monossido di azoto[1]:

- NO_x termici
- NO_x veloci (o *prompt*)
- NO_x da combustibile

In figura 1.9 è rappresentata la dipendenza dalla temperatura di fiamma che mostrano i tre diversi meccanismi di formazione degli NO_x. Gli NO_x da combustibile prevalgono in condizioni di temperature limitate, mentre quelli termici hanno un forte impatto ad alte temperature.

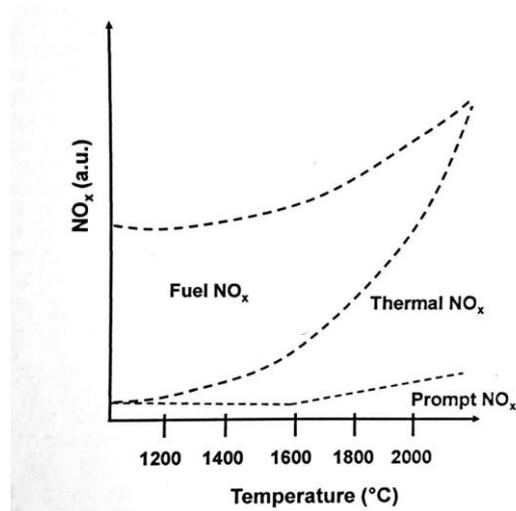
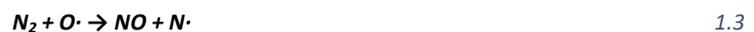


Figura 1.9 Relazione tra i meccanismi di formazione degli NO_x e la temperatura di combustione da ref. [1]

Con il termine “NO_x Termici” ci si riferisce agli ossidi di azoto formati tramite l’ossidazione dell’N₂ atmosferico ad alte temperature. Ad elevate temperature, normalmente superiori ai 1600 °C, l’azoto molecolare (N₂) e l’ossigeno (O₂), presenti nell’aria di combustione, si dissociano al loro stato atomico e partecipano ad una serie di reazioni. Le reazioni principali che governano la formazione degli NO_x termici sono le seguenti:



Perciò la reazione 1.3 è iniziata dalla dissociazione dell’ossigeno molecolare, che risulta nella formazione di radicali O· molto reattivi che vanno a destabilizzare il triplo legame della molecola di azoto. Il ciclo di reazioni è controllato dalla cinetica, che a seconda della temperatura può richiedere da pochi ms a 1 s per il raggiungimento dell’equilibrio. Una terza reazione può contribuire alla formazione degli NO_x quando si è in condizioni prossime a quella stechiometrica o in una miscela ricca di combustibile:



Zeldovich propose nel 1946 le prime due reazioni, mentre la terza, che coinvolge l’interazione tra azoto atomico e radicale idrossilico, fu aggiunta da Lavoie, Heywood e Keck. Queste tre reazioni sono anche note come il meccanismo di Zeldovich esteso. Dal momento che i fattori che influenzano la produzione di questa tipologia di ossidi di azoto sono le elevate temperature e l’eccesso di aria, il miglior modo per ridurre la formazione degli NO_x termici risulta essere quello di ridurre i tempi di permanenza nelle zone ad alta temperatura ed elevato tenore di ossigeno.

Per NO_x Veloci (o *prompt*) si intende la quota di ossidi di azoto prodotti derivanti dalla reazione tra azoto atmosferico e radicali idrocarburici. Il triplo legame della molecola di azoto viene, in questo meccanismo, destabilizzato da radicali di natura organica (frammenti di C, CH e CH₂) derivanti dal combustibile. Nella fase iniziale della combustione, quindi, si ha la formazione di diversi intermedi contenenti azoto, tra cui l’acido cianidrico HCN. La produzione di NO_x avviene perciò attraverso la formazione di acido cianidrico:

Gli NO_x veloci sono responsabili di un livello di fondo nelle emissioni totali da ossidi di azoto compreso approssimativamente nell'intervallo dai 15 ai 30 ppm. Possono essere una fonte rilevante di ossidi di azoto nelle combustioni a basse temperature di combustibili ossigenati, come il biodiesel.

Gli NO_x da combustibile si formano, invece, per ossidazione dell'azoto contenuto nel combustibile. Si tratta perciò dell'unico meccanismo proposto che non coinvolge l'azoto atmosferico. L'azoto legato agli atomi di carbonio e idrogeno del combustibile viene ossidato molto più facilmente rispetto a quello atmosferico dal momento che non è presente il triplo legame. Durante la combustione, perciò, l'azoto legato al combustibile può essere rilasciato come radicale libero e portare alla formazione di NO o N_2 . Gli NO_x da combustibile contribuiscono per il 50% alle emissioni totali di ossidi di azoto nel caso di combustione di olio, fino ad arrivare all'80% con il carbone. Dal momento che nel gas naturale non sono presenti specie contenenti azoto non si avrà alcuna emissione di questa tipologia di NO_x . Si possono distinguere due cammini di reazione. Il primo coinvolge l'ossidazione di specie volatili contenenti azoto durante la prima fase di combustione: l'azoto reagisce formando intermedi che si andranno poi ad ossidare a NO . Se le specie volatili si trovano in un'atmosfera riducente sarà favorita la formazione di N_2 piuttosto che di NO . Il secondo cammino di reazione, invece, consiste nella combustione dell'azoto contenuto nella matrice carboniosa del combustibile ed avviene più lentamente rispetto all'ossidazione della fase volatile. L'azoto legato al combustibile è destinato ad ossidarsi in percentuali dal 2 all'80%; l'elevata temperatura e disponibilità di ossigeno favoriscono l'ossidazione[1].

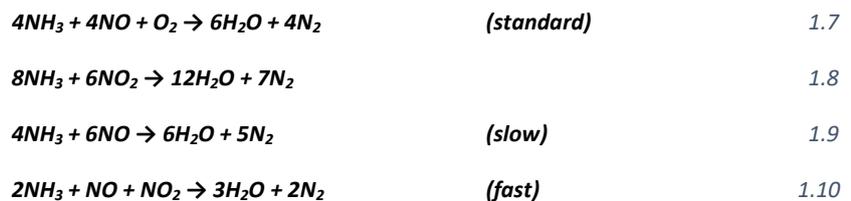
1.2.5 Abbattimento degli NO_x

La formazione degli NO_x è perciò regolata dalle condizioni di temperatura e dalla tipologia di miscela, magra, presente in camera di combustione. Alte temperature e disomogeneità della miscela portano ad elevate emissioni, oltre che di particolato, anche di NO_x . Per abbattere le emissioni di ossidi di azoto si sono quindi sviluppate diverse tecnologie che si differenziano tra loro a seconda che operino direttamente sul processo di combustione o a valle di esso. Le tecnologie primarie di abbattimento modificano il processo di combustione, andando quindi a ridurre le temperature e a modificare i tempi di permanenza in camera. Il metodo primario più utilizzato in campo automobilistico è, senza alcun dubbio, rappresentato dalla tecnologia EGR (*Exhaust Gas Recirculation*). Riciclando una porzione dei gas esausti, relativamente freddi, in camera di combustione si riesce a contenere la temperatura di fiamma in camera di combustione e ad evitare eccessi di ossigeno. Questa tecnologia, tuttavia, non riesce più a soddisfare le normative vigenti (a partire da EURO VI) ed è perciò stata sostituita da altre tecnologie, secondarie, che prevedessero la rimozione degli NO_x a valle della combustione. Due sono, ad oggi, le tecnologie secondarie più utilizzate di abbattimento degli NO_x : trappole LNT e riduzione catalitica selettiva (SCR). Entrambe prevedono l'adozione di catalizzatori o trappole per l'abbattimento degli ossidi di azoto[1], [11].

La prima tecnologia prevede l'utilizzo di catalizzatori "ad assorbimento" e prende il nome di *Lean NO_x Trap* (LNT) o di *Storage and Reduction Catalyst* (NSR). Opera in maniera discontinua e consiste nell'accumulo degli ossidi di azoto, quando ci si trova in condizioni di miscela *lean*, e nella loro rimozione, quando si opera in condizioni *rich*. Perciò, in condizioni di miscela magra, grazie all'impiego di Lantanio o Bario nel *washcoat*, il monossido di azoto, precedentemente ossidato a NO_2 ,

viene accumulato nella trappola sotto forma di nitrato. La capacità di accumulo è limitata dalla quantità di catalizzatore ed è perciò necessaria una rigenerazione della trappola: quest'ultima avviene andando a modificare la modalità di combustione da *lean* a *rich*. Così facendo si produrranno più monossido di carbonio e idrocarburi incombusti che andranno a ossidarsi nella trappola grazie all'azione catalitica di metallo nobile e alla presenza degli NO_x. In questo modo si ottiene la riduzione degli ossidi di azoto ad azoto molecolare. La formulazione tipica di un catalizzatore LNT è: Pt/BaO/Al₂O₃. Il platino fornisce siti attivi per la reazione di ossidazione, l'ossido di Ba (o di La) conferisce le proprietà di adsorbimento necessarie per la cattura degli NO_x e l'allumina agisce come supporto con elevata area superficiale. Queste trappole presentano elevate efficienze di conversione ma sono fortemente sensibili allo zolfo: esso, infatti, tende a formare solfati che, essendo più stabili dei nitrati, possono essere eliminati soltanto ad elevate temperature, superiori ai 600°C, in condizioni di miscela ricca[1], [11].

La tecnologia SCR (*Selective Catalytic Reduction*) consiste, invece, nell'iniezione di un agente riducente: ammoniaca o urea. L'urea è un precursore dell'ammoniaca e, dal momento che è meno tossica risulta di più larga applicazione. Commercialmente si utilizza l'additivo AdBlue, soluzione acquosa di urea al 32,5%, che viene quindi iniettato nei gas di scarico in quantità proporzionale agli ossidi di azoto presenti a valle del reattore SCR. Questo sistema è molto efficiente ed arriva a efficienze di conversione degli ossidi di azoto prossime all'80%. I catalizzatori convenzionalmente utilizzati sono a base di V₂O₅/TiO₂, supportati da un monolita a nido d'ape. Grazie all'attività catalitica del *washcoat* e all'azione dell'ammoniaca, gli ossidi di azoto si convertono ad N₂ e acqua secondo le seguenti reazioni:



Il sistema SCR viene quindi posto a valle del DOC ed è costituito da una sezione di idrolisi dell'additivo precedentemente iniettato, da una sezione di riduzione degli ossidi di azoto e da una sezione di ossidazione dell'ammoniaca di slip non reagita[1], [11].

1.3 CATALIZZATORI OSSIDATIVI

È chiaro perciò quanto sia necessario utilizzare dei catalizzatori per l'abbattimento degli inquinanti nei motori Diesel per sottostare ai limiti imposti dalle normative a partire da EURO 0. Sono stati studiati numerosi catalizzatori per la combustione del particolato sin dai primi anni '80 e l'obiettivo primario è quello di trovarne di nuovi che vadano a sostituire i metalli nobili. Nel settore automotive, infatti, i metalli nobili sono i più utilizzati grazie alle loro elevate prestazioni, ma sono rari e per questo motivo caratterizzati da costi elevati. Dalla figura 1.10 seguente si può osservare come la quota di impiego di platino, palladio e rodio nel settore automobilistico sul totale della produzione annuale sia elevata[1].

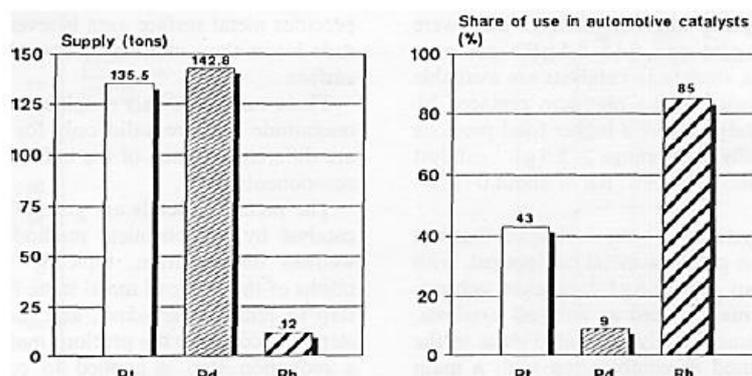


Figura 1.10 *Produzione annuale mondiale e quota di impiego nel settore automobilistico di platino, palladio e rodio da ref. [1]*

Come esempio caratteristico si può prendere il rodio che viene utilizzato in campo automobilistico per l'85% del totale prodotto. Esso, infatti, è fortemente attivo verso la riduzione degli ossidi di azoto, ma è molto costoso dal momento che è un sottoprodotto della metallurgia del platino: viene prodotto per un rapporto 1:20 rispetto al platino, ma utilizzato nelle marmitte catalitiche in rapporti maggiori (generalmente 1:5).

Perciò il loro continuo utilizzo nei processi catalitici, insieme alla loro scarsità in natura, porta a considerevoli fluttuazioni di prezzo e a costi elevati. Nelle figure 1.11 e 1.12 seguenti si può vedere come il prezzo dei tre metalli nobili per eccellenza abbia subito delle variazioni durante gli anni[1].

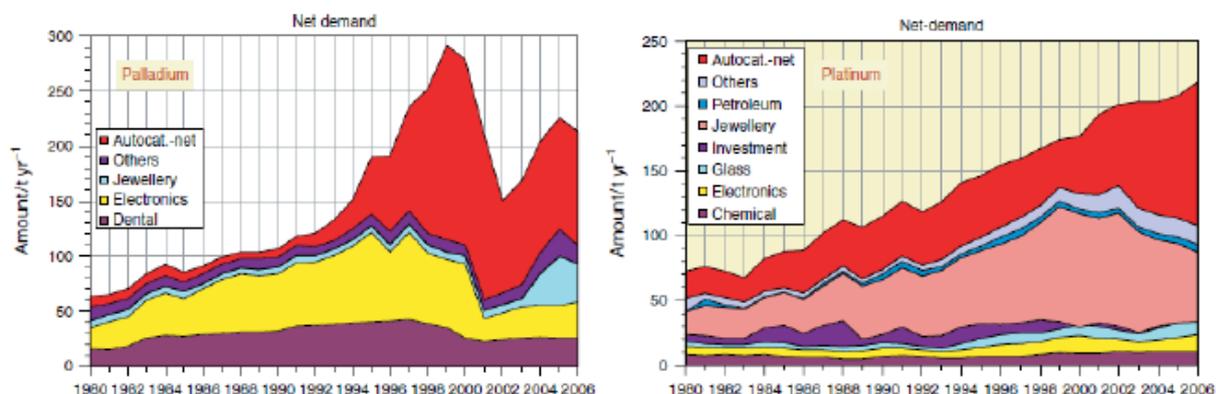


Figura 1.11 *Variazione della domanda di platino e palladio da ref. [1]*

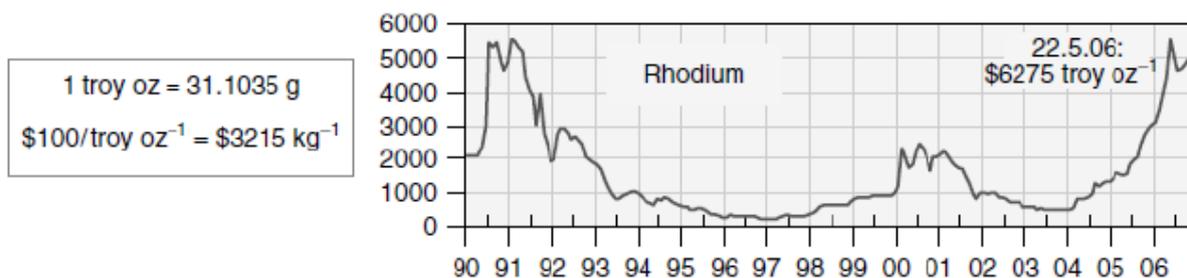


Figura 1.12 *Variazione del prezzo del rodio da ref. [1]*

Tra tutti i catalizzatori sviluppati dal 1980, i catalizzatori a base di Ceria appaiono come i più promettenti candidati per i DPF, dal momento che esibiscono eccellenti proprietà redox e che sono meno costosi rispetto ai metalli nobili. Inoltre, sia l'attività che la stabilità della Ceria può essere migliorata aggiungendo altri metalli (metalli di transizione, metalli delle terre rare, metalli alcalini e alcalino-terrosi) alla sua struttura cristallina. Negli ultimi anni le proprietà fisico-chimiche della Ceria e dei relativi materiali sono state largamente studiate grazie al loro ruolo essenziale nell'attività catalitica (ossidativa). Molti studi hanno confermato che andando a modificare le proprietà strutturali dei catalizzatori a base di Ceria, in particolare nel dominio nanometrico, si va a migliorare l'attività catalitica nei confronti di numerosi processi, compresa l'ossidazione del particolato[13].

1.3.1 Ceria e proprietà

Il cerio, con la configurazione elettronica $4f^2 5d^0 6s^2$, può esibire entrambi gli stati di ossidazione +3 e +4. Di conseguenza, combinando il cerio con l'ossigeno si possono ottenere ossidi di cerio la cui composizione vari da quella in CeO_2 (Ceria completamente ossidata) a Ce_2O_3 (Ceria ridotta). La stechiometria finale ottenuta dipende fortemente dalle condizioni di temperatura e di pressione parziale dell'ossigeno. CeO_2 cristallizza nella struttura tipica della fluorite, caratterizzata da celle cubiche a facce centrate (f.c.c.) e gruppo spaziale $Fm\bar{3}m$ (parametro di cella $a=0,541134$ nm). In questa struttura ciascun catione di cerio è coordinato da otto anioni di ossigeno equivalenti posizionati agli angoli del cubo e, perciò, ciascun anione è coordinato da quattro cationi andando a formare un tetraedro. La struttura è rappresentata in figura 1.13.

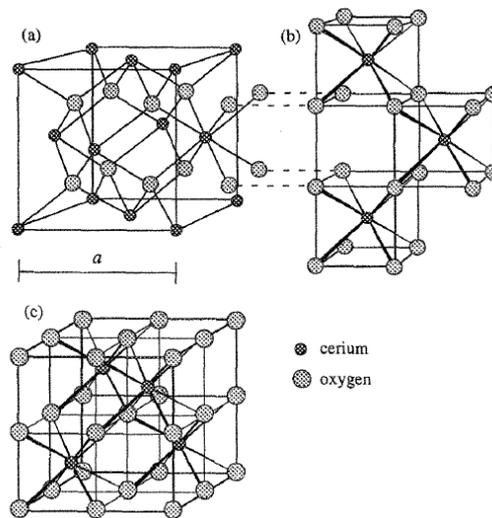


Figura 1.13 struttura cristallina della ceria da ref. [14]

Ad elevate temperature e a pressioni parziali di ossigeno ridotte, la composizione di cerio ed ossigeno devia dalle condizioni ideali stechiometriche andando a formare un composto ossigeno deficiente. Questa deficienza può essere causata dal disordine sia nel sottoreticolo cationico, dal cerio interstiziale, sia nel sottoreticolo anionico, da vacanze di ossigeno. La struttura fluorite rimane intatta anche a seguito di un'incorporazione superiore al 14% di vacanze di ossigeno[14]. Questa caratteristica di rimanere stabile anche in condizioni sub-stechiometriche conferisce alla ceria proprietà uniche che fanno sì che si qualifichi sia come catalizzatore sia come promotore elettronico e strutturale delle reazioni della catalisi eterogenea. La ceria viene perciò riconosciuta come un promettente materiale grazie alla caratteristica dello ione Ce di andare incontro a cicli redox tra gli stati di ossidazione trivalente e tetravalente, ma anche grazie alla sua buona stabilità termica, alla sua facilità di impregnazione sull'allumina, alla sua compatibilità con i metalli nobili e in particolar modo grazie alla sua disponibilità e convenienza.

Le proprietà redox della ceria dipendono dalla disposizione delle superfici e dalla forma e dimensione dei suoi cristalli e per questo motivo possono essere migliorate andando a controllare la nanostruttura, oltre che aggiungendo materiali estranei. Per questo durante gli ultimi anni, sono stati effettuati numerosi studi sulle nanoparticelle di ceria e sono state sviluppate diverse metodologie di sintesi di ceria nanostrutturata (nanotubi, nanocubi, nanopoliedri, etc.)[15]. È inoltre emerso che gli atomi superficiali con un minore numero di coordinazione (CN) esibiscono elevata reattività chimica e, quindi, rappresentano ottimi siti attivi per le reazioni catalitiche[14], [15]. Grazie alle loro dimensioni ridotte, i nanomateriali sono caratterizzati da un elevato rapporto superficie-volume (dimensioni ridotte massimizzano i siti attivi superficiali). La reattività delle nanoparticelle non dipende soltanto dalle dimensioni, ma anche dalla superficie cristallina e quindi dai piani esposti. Ogni piano possiede una specifica energia superficiale che determina la stabilità della superficie nei confronti di una reazione. Una bassa energia superficiale è indice di una bassa instabilità superficiale e favorisce la reattività del corrispondente piano cristallino[11]. Nanoparticelle di ceria con piani a basso indice (110) e (100) sono caratterizzate da elevato OSC rispetto a quelle aventi piani (111): infatti, la densità di energia superficiale (γ_{hkl}) per i tre piani può essere ordinata come $\gamma_{(111)} < \gamma_{(100)} <$

$\Upsilon_{(110)}$. La ceria nanostrutturata con piani superficiali esposti di tipo (100) ha mostrato promettenti attività catalitiche per svariate reazioni, inclusa la combustione del particolato[11], [16].

1.3.2 Ceria e materiali a base di ceria come catalizzatori per automotive

Il diossido di cerio e i materiali a base di ceria, negli ultimi anni, sono stati usati in numerosi processi industriali e ricoprono un'elevata porzione del mercato degli ossidi delle terre rare. Indubbiamente la loro maggiore applicazione commerciale è il trattamento delle emissioni dei motori a combustione interna[17].

La domanda crescente di un catalizzatore ad elevata attività che provocasse una riduzione della temperatura di reazioni di ossidazione di inquinanti, in particolar modo del particolato, ha portato a numerosi sforzi per migliorare le proprietà fisico-chimiche della Ceria classica. Infatti, l'ossido di cerio ha la capacità di incorporare più o meno ossigeno nella sua struttura cristallina al variare di parametri quali temperatura, pressione e atmosfera gassosa con la quale è a contatto. La ceria è in grado di rilasciare ossigeno anche in assenza di un agente riducente, semplicemente variando la pressione parziale dell'ossigeno o la temperatura. In ogni caso il rilascio dell'ossigeno è favorito da agenti riducenti, come particolato, CO, H₂ o idrocarburi che nel processo vanno incontro ad ossidazione.

La ceria è per questo motivo diventata molto popolare tra i ricercatori sin dalla sua prima applicazione come supporto nei TWC (*three way catalyst*). Infatti, la ceria è in grado di ridursi in maniera facile, veloce e reversibile a fasi sub-stechiometriche. In questo modo essa è in grado di accumulare e rilasciare ossigeno in modo da compensare le oscillazioni nella composizione stechiometrica della corrente dei gas esausti. Perciò inizialmente il ruolo principale della ceria era quello di estendere la finestra di lavoro anche alle condizioni operative *lean*, durante le quali l'assenza di ossigeno avrebbe provocato un malfunzionamento del catalizzatore. In questo modo la ceria è continuamente e rapidamente soggetta a cicli di ossidazione e riduzione con la composizione in ossigeno che si alterna da CeO₂ a CeO_{2-x}. Questa caratteristica viene chiamata *Oxygen storage capacity* (OSC) o più genericamente *redox behaviour*[17], [18].

Le capacità della coppia redox Ce³⁺-Ce⁴⁺ sono intensificate se altri elementi sono introdotti nella struttura cristallina della ceria andando a formare soluzioni solide. Materiali estranei possono essere depositati sulla superficie della ceria o inseriti direttamente nel lattice, attraverso co-sintesi, per soddisfare i requisiti di elevate prestazioni catalitiche. I primi materiali conosciuti nella catalisi per automotive sono i metalli del gruppo platino (PGM), come già detto molto attivi per catalizzare le reazioni di ossidazione. Oltre alla loro notevole attività i PGM sono inoltre preferiti per l'elevata resistenza alla corrosione. Tuttavia, dal momento che la catalisi in campo automotive avviene ad elevate temperature con atmosfera ossidativa, questi materiali spesso soffrono di sinterizzazione, fenomeno per il quale si ha diffusione e successiva agglomerazione delle particelle con conseguente perdita in siti attivi[11].

La deficienza di ossigeno come prerequisito per avere elevate proprietà redox può essere migliorata introducendo metalli estranei non nobili in grande quantità[18]. L'inserimento di questi materiali nel reticolo crea una perturbazione della struttura cristallina della ceria con formazione di difetti interstiziali o vacanze. In generale questo può portare ad avere più anioni cerio nello stato ridotto (Ce^{3+}) con conseguente miglioramento dell'OSC del catalizzatore. Gli effetti possono essere diversi a seconda del tipo di metallo inserito. Bueno-López ha riassunto in un grafico (Figura 1.14) le attività catalitiche della combustione del particolato in presenza di NO di diversi catalizzatori inclusi quelli a base di ceria.

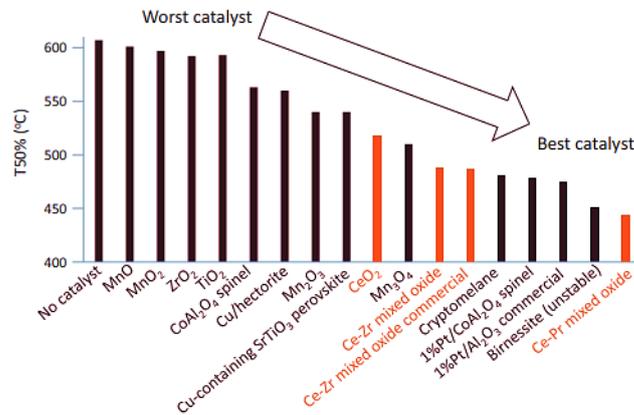


Figura 1.14 **Potenziati catalizzatori per l'abbattimento del particolato in presenza di NO da ref. [19]**

Nella figura sono dunque rappresentate le prestazioni dei catalizzatori come le temperature a cui si raggiunge il 50% della conversione del particolato ($T_{50\%}$); quelli a base di ceria sono rappresentati in arancione. La ceria pura è caratterizzata da prestazioni intermedie tra tutti i catalizzatori testati nei confronti della reazione di ossidazione, presenta infatti una $T_{50\%}$ pari a 520°C. La ceria drogata con praseodimio, invece, ha l'attività catalitica maggiore con una $T_{50\%}$ prossima ai 450°C[19].

L'ossido di praseodimio, analogamente all'ossido di cerio, ha la struttura tipica della fluorite con dimensioni cristalline simili. L'aliovalenza della praseodimia nelle sue forme Pr^{3+} e Pr^{4+} è riscontrabile oltre che nella sua forma pura anche nella sua soluzione solida con la ceria. Perciò gli ossidi misti di ceria-praseodimia promuovono una maggiore mobilità degli ioni ossigeno e per questo motivo sono caratterizzati da prestazioni maggiori rispetto ad altri catalizzatori a base di ceria.

Grazie alle caratteristiche precedentemente descritte, la ceria pura o drogata con il praseodimio risultano essere tra i più performanti catalizzatori per le reazioni di combustione degli inquinanti prodotti da un motore Diesel, in particolar modo per quanto riguarda l'abbattimento del particolato.

1.3.3 Ossidazione del monossido di azoto

Sebbene presente in minor quantità l' NO_2 è molto più importante rispetto all' NO : basti pensare al sistema LNT in cui il catalizzatore adsorbe NO_2 e non NO . Con il suo unico elettrone, l' NO_2 è un composto a radicale libero che è altamente reattivo ed ossidante, molto più potente dell'ossigeno. Questa caratteristica può essere utilizzata in un sistema CRT dove, grazie alla presenza degli NO_x , l'ossidazione del particolato avviene a temperature minori. Per questo motivo la reazione di

ossidazione del NO a NO₂ è di fondamentale importanza. La stechiometria della reazione è la seguente:



L'ossidazione del monossido di azoto è termodinamicamente favorevole a temperatura ambiente, ma non è favorita dal punto di vista della cinetica. Una volta che l'NO è sottoposto ad un'atmosfera contenente ossigeno, si forma immediatamente NO₂ ma in estremamente piccole quantità. All'aumentare della temperatura l'equilibrio si sposta e favorisce la reazione inversa di decomposizione dell'NO₂. Solo in presenza di un catalizzatore la reazione di ossidazione dell'NO diventa cineticamente attiva. La figura 1.15 seguente mostra il profilo tipico della percentuale dell'NO₂ durante la reazione di ossidazione dell'NO in funzione della temperatura[19].

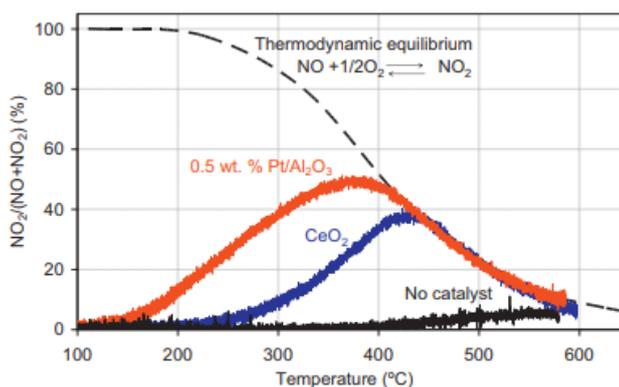


Figura 1.15 Tipico profilo della percentuale molare dell'NO₂ in funzione della temperatura durante la reazione di ossidazione dell'NO da ref. [19]

Come si può vedere la percentuale nell'NO₂ segue il classico profilo a campana: a basse temperature la reazione è a cinetica controllante e all'aumentare della temperatura aumenta gradualmente la produzione di NO₂ fino ad arrivare ad un massimo per temperature prossime ai 300-500°C[11]. Oltre questo picco la reazione diventa termodinamicamente limitata e si sposta verso la produzione di NO. La reazione di ossidazione dell'NO, come si vede in figura, può essere catalizzata dalla ceria, anche se la sua conversione è minore rispetto alla reazione catalizzata da metalli nobili, in questo caso il platino.

1.3.4 Attività catalitica per l'ossidazione del particolato

La reazione di ossidazione del particolato presenta caratteristiche particolari che devono essere tenute in conto per effettuare un'attenta analisi dei meccanismi che entrano in gioco. In generale, le principali variabili che influenzano le performance catalitiche di un catalizzatore nell'ossidazione del particolato sono la composizione del soot, il rapporto soot-catalizzatore, il tipo di contatto tra soot e catalizzatore e il contenuto di ossigeno nei gas esausti. Il primo aspetto da prendere in considerazione, perciò, è il tipo di particolato adottato. Il particolato reale è eterogeneo e la sua composizione varia a seconda dell'età e del tipo di motore e del tipo di carburante utilizzato. A causa della sua natura variabile sono, a livello di laboratorio, preferiti *carbon black* commerciali di cui il Printex-U è un materiale di riferimento popolare. Questi ultimi e il particolato reale differiscono per diversi aspetti, come la quantità e natura delle polveri dal momento che quello reale contiene metalli

presenti in origine nel carburante e nell'olio lubrificante. D'altro canto, il particolato commerciale contiene maggiori quantità carbonio e una minor percentuale di componenti volatili e polvere. Per questo motivo la combustione del particolato reale avviene a temperature minori rispetto al *soot* commerciale per entrambi i casi di reazione catalizzata e non catalizzata; infatti, si possono ottenere differenze da dieci a cento gradi Celsius nell'ossidazione delle due tipologie di particolato. Questa è la ragione principale per cui è conveniente usare il Printex-U come sostituto del particolato Diesel: i risultati ottenuti sono di tipo conservativo[20].

La quantità di catalizzatore influenza notevolmente la temperatura a cui avviene l'ossidazione del particolato: per rapporti *soot*-catalizzatore oltre un certo valore (in letteratura si riportano valori pari a 1/5[21]) il catalizzatore non è più disponibile ad entrare in contatto con le particelle di *soot* e si osserva un aumento della temperatura a cui avviene l'ossidazione; rapporti limitati (inferiori a 1/10[21]), invece, non influenzano significativamente la velocità della reazione di ossidazione.

Il contatto esistente tra particelle di *soot* e catalizzatore è inoltre di fondamentale importanza. Quest'ultimo, infatti, ha un ruolo rilevante nelle reazioni solido-solido dal momento che l'attività catalitica dipende dall'interazione tra i due solidi e il gas. Due tipologie di contatto *soot*-catalizzatore sono state riportate in letteratura per studi in scala di laboratorio[20]:

- Condizioni di contatto "*Loose*", ottenute miscelando gentilmente con una spatola la miscela di particolato e catalizzatore. In questo modo si ottiene una miscela omogenea, ma consente di ottenere un contatto blando tra le due fasi solide. Neef et al.[22] osserva che il contatto in un DPF è blando come quello ottenuto miscelando gentilmente con una spatola.
- Condizioni di contatto "*Tight*", ottenute attraverso *ball milling* o con un mortaio. In questo modo si ottiene un contatto stretto tra le particelle di *soot* e di catalizzatore. Questo metodo massimizza il numero di punti di contatto ma, tuttavia, è meno rappresentativo per le condizioni reali rispetto al tipo di contatto *loose* descritto precedentemente.

Un altro aspetto da tenere in considerazione è la composizione dei gas esausti. L'ossigeno è il gas reattivo normalmente utilizzato per l'ossidazione del particolato Diesel anche se l' NO_2 è un agente ossidante molto più potente. Si ottengono attività di ossidazione maggiori utilizzando un'atmosfera contenente entrambi NO_x e O_2 .

1.3.5 Meccanismi di ossidazione del *soot*

L'ossidazione del *soot* non catalitica raggiunge elevate conversioni a temperature elevate. Infatti, solo per temperature superiori ai 550°C , l'ossigeno inizia ad attaccare attivamente la superficie esterna del particolato formando i così detti *surface oxygenated carbon complexes* (SOC_s), estremamente instabili. La presenza di un catalizzatore nella reazione è indispensabile affinché si formino questi composti a temperature inferiori. Un buon catalizzatore per l'ossidazione del particolato dovrebbe favorire la formazione dei SOC_s , rilasciando ossigeno a basse temperature; questa caratteristica è nota come riducibilità del catalizzatore ed indica la facilità con cui l'ossigeno superficiale viene rilasciato in funzione della temperatura. Il catalizzatore dovrebbe inoltre essere caratterizzato da un elevato valore di OSC, ovvero, una volta che l'ossigeno superficiale sia stato consumato, dovrebbe essere favorito un ulteriore accumulo per assicurare una continuità di applicazione. Ci si aspetta perciò che sulla superficie del catalizzatore avvengano cicli reversibili di

rilascio e accumulo di ossigeno con un meccanismo di tipo Mars van Krevelen. La ceria e i materiali a base di ceria sono noti in quanto sono in grado di soddisfare questa necessità.

In modo semplificato, una normale reazione di combustione del particolato non catalitica può essere rappresentata come la reazione tra carbonio e ossigeno:



Dove A rappresenta il coefficiente stechiometrico del CO [11]. L'ossidazione del carbonio non catalizzata coinvolge il chemisorbimento dissociativo di ossigeno molecolare su siti di carbonio libero. Il chemisorbimento dissociativo è limitato alla superficie delle particelle di particolato e, di conseguenza, l'ordine di reazione rispetto all'ossigeno dipende dal numero di siti di carbonio disponibili[23].

In presenza di un catalizzatore, invece, la velocità di ossidazione del particolato dipende dalle specie di ossigeno presenti sulla superficie della ceria. Di conseguenza, le fasi della reazione di ossidazione del carbonio in presenza di ossido di cerio sono le seguenti[23]:

- Chemisorbimento dissociativo di ossigeno molecolare sulla superficie del catalizzatore;
- Attivazione dell'ossigeno sulla superficie del catalizzatore;
- Trasferimento di specie di ossigeno attivo dal catalizzatore ai siti attivi di carbonio a stretto contatto con la ceria.

Pertanto, le specie di ossigeno coinvolte nella reazione catalitica hanno due origini: ossigeno derivante dal flusso gassoso e specie di ossigeno rilasciate dal CeO₂.

È stato proposto in letteratura che la reazione catalizzata di ossidazione del particolato in presenza di solo ossigeno avvenga secondo un meccanismo chiamato "active oxygen mechanism" mostrato di seguito[19]:



Dove la 'x' a pedice rappresenta la perdita di ossigeno dovuta al rilascio. Il rilascio dell'ossigeno "attivo", sotto forma di superossidi (O₂⁻), nella prima reazione (1.13) dipende dalla riducibilità del catalizzatore, mentre la riossidazione della ceria ridotta nella seconda reazione (1.14) dipende sia dalle proprietà redox sia dal OSC del catalizzatore, ma anche dall'ossigeno contenuto nella fase gassosa. Le ultime due reazioni (1.15 e 1.16) sono reazioni a catena consecutive che avvengono a seguito della formazione dei SOC_s: si ha una prima decomposizione del SOC a CO, CO₂ e siti di carbonio liberi estremamente reattivi (C_f); questi ultimi reagiscono nuovamente con il gas contenente ossigeno andando a formare SOC. In figura 1.16 è rappresentato lo schema con cui avviene l'ossidazione del particolato catalizzata dalla ceria.

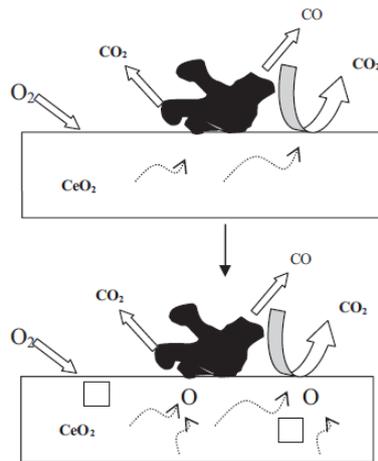


Figura 1.16 Schema dell'ossidazione del particolato catalizzata dalla ceria da ref. [23]

La presenza di ossigeno nella fase gassosa è essenziale per promuovere la riossidazione della ceria ridotta, e quindi per far avvenire il ciclo redox Ce^{4+}/Ce^{3+} [23]. Le proprietà redox della ceria sono dunque di fondamentale importanza al fine di ottenere specie di ossigeno attive come perossidi o superossidi e possono essere migliorate aggiungendo praseodimio al reticolo cristallino.

Per quanto riguarda correnti gassose contenenti entrambi NO_x e O_2 è stato proposto un'ulteriore meccanismo di reazione chiamato "*NO₂-assisted mechanism*". Se la temperatura è sufficientemente elevata ($>300^\circ C$), la ceria è in grado di catalizzare l'ossidazione dell' NO a NO_2 , il quale è un agente ossidante molto più attivo rispetto a O_2 e NO ed è quindi in grado di iniziare la reazione di combustione del particolato. Una volta che l' NO_2 reagisce con il soot si ha la formazione dei SOC che si decompongono a CO , CO_2 e siti di carbonio reattivi, esattamente come nel meccanismo precedentemente descritto con solo ossigeno. Tenendo in considerazione il fatto che l'ossigeno è la specie ossidante più abbondante, ci si aspetta che contribuisca in modo significativo alla combustione del particolato anche in questa tipologia di meccanismo assistita da NO_2 . Il meccanismo appena descritto può essere schematizzato nel modo seguente[19]:



L'ossidazione del particolato può anche avvenire attraverso la formazione di nitrati. A basse temperature l'interazione della ceria con l' NO_2 origina ossigeno attivo che gioca un ruolo importante nell'accelerazione della reazione di ossidazione del particolato. Infatti, l'adsorbimento dell' NO_2 porta alla formazione di nitriti e nitrati che si decompongono ad NO_2 e ossigeno sotto forma di perossido di cerio o superossido. Le reazioni descritte possono essere rappresentate dalle equazioni seguenti[18]:



Utilizzare un'atmosfera contenente NO_x ha il grande vantaggio di ridurre la temperatura a cui avviene l'ossidazione del particolato grazie soprattutto al fatto che non si ha più la limitazione dovuta al contatto *soot*-catalizzatore. Questa, come descritto precedentemente, è la base della tecnologia CRT sviluppata da Johnson Matthey.

Andando a dopare la ceria con il praseodimio si ottengono migliori proprietà redox; infatti, il praseodimio può essere più facilmente ridotto e porta ad avere una superficie catalitica molto più riducibile, rispetto al caso della ceria pura, che si traduce in un'accelerazione della formazione di NO_2 e quindi della reazione di combustione del particolato. Inoltre, nell'ossido misto di Ce e Pr, il sinergismo tra Ce^{4+} e Pr^{4+} porta ad avere ossigeno attivo ($Ce^{4+} - O - Pr^{4+}$) che favorisce l'ossidazione del NO.

1.3.6 Obiettivi

Il presente lavoro di tesi ha come obiettivo quello di andare a valutare l'attività catalitica della ceria, pura o in soluzione solida con il praseodimio, rispetto all'ossidazione del particolato emesso da un motore Diesel. Si sono quindi sintetizzati, attraverso sintesi idrotermale e *solution combustion synthesis* (SCS), catalizzatori nanostrutturati a base di ceria e ceria-praseodimia.

In una prima fase del lavoro si è effettuata la sintesi dei quattro catalizzatori per impregnazione di un monolita in carburo di silicio. Le performance si sono valutate effettuando prove di ossidazione del *soot* sia in presenza di ossigeno sia in presenza di entrambi ossigeno e NO_x e dell'NO. Le prove di ossidazione del particolato sono state condotte portando il sistema a due isoterme di temperatura, pari a 400 °C e a 650°C. Quelle di ossidazione di NO, invece, prevedono un'analisi a diverse isoterme di temperatura con gradino pari a 50 °C.

In una seconda fase del lavoro si è voluto approfondire il comportamento dei catalizzatori a base di ceria dopati con praseodimio in polvere nei confronti dell'ossidazione del particolato, con e senza la presenza degli NO_x , e del monossido di azoto. In aggiunta si sono testati entrambi i catalizzatori di Ce-Pr, in polvere, per le reazioni di ossidazione del particolato in assenza di ossigeno, con solo NO_2 . Nonostante queste condizioni si discostino dalle normali condizioni operative di un motore Diesel ci forniscono comunque un'idea dei diversi meccanismi con cui operano i catalizzatori in funzione della tipologia di sintesi con cui sono stati prodotti. Per dare un'interpretazione corretta ai dati ottenuti si sono inoltre effettuate delle prove di *soot*-TPR e di decomposizione di NO_2 .

Gli studi sull'attività catalitica dei catalizzatori in polvere sono stati effettuati attraverso una classica *temperature-programmed combustion* (TPC), nella quale le reazioni avvengono con un incremento costante di temperatura dalle condizioni ambiente alla massima temperatura desiderata. Per i test di ossidazione del monossido di azoto sono state effettuate anche delle prove in isoterma. La concentrazione dei gas è stata continuamente monitorata tramite degli analizzatori.

Dal momento che l'attività del catalizzatore è strettamente correlata alla sua struttura e composizione è importante fornire un'analisi delle caratteristiche chimico-fisiche dei campioni sintetizzati. Allo scopo si sono effettuate delle analisi di fisisorbimento con N_2 , per avere informazioni sull'area superficiale e sulla dimensione dei pori, delle analisi XRD (*X-Ray Diffraction*), per ottenere informazioni sulle fasi cristalline e stimare le dimensioni delle particelle, e delle analisi XPS (*X-ray*

Photoelectron Spectroscopy), per caratterizzare gli stati di ossidazione degli elementi. Si sono inoltre ottenute delle immagini della topografia superficiale dei campioni ad alta risoluzione attraverso la microscopia ottica a scansione FE-SEM (*Field-Emission Scanning Electron Microscopy*) e si sono effettuate delle valutazioni sulla riducibilità dei catalizzatori attraverso H₂-TPR (*Temperature-Programmed Reduction*).

2 SINTESI

2.1 SINTESI CATALIZZATORI IN POLVERE

Sono stati sintetizzati quattro diversi catalizzatori in polvere, i quali si differenziano, oltre che per il contenuto di sola ceria o di ceria dopata con praseodimia, per la diversa metodologia di sintesi. Due sono state le tecniche utilizzate:

- *Solution Combustion Synthesis (SCS)*
- Sintesi idrotermale

La prima tecnica ci permette di ottenere particelle di ceria o ceria-praseodimia ad elevata area superficiale. La polvere ottenuta è spugnosa e composta da agglomerati fini in scala nanometrica. Durante la sintesi si originano cavità con diverse dimensioni, dovute al rilascio di gas dovuto alle condizioni di temperatura e pressione[11]. I campioni di ceria e ceria-praseodimia sintetizzati con questa metodologia verranno denominati Ce-SCS e Ce₅₀Pr₅₀-SCS.

La seconda tecnica, invece, consente di ottenere nanoparticelle di ceria o ceria-praseodimia con morfologia, struttura e proprietà strutturali differenti, a seconda delle condizioni di sintesi. La combinazione di temperatura, pH e tempo durante il trattamento termico determina la forma e dimensione finale delle particelle di ceria. La temperatura influenza notevolmente la geometria delle particelle ottenute: differenze nell'energia fornita durante il trattamento termico genera diversi piani cristallini. Diversi studi hanno dimostrato che variando la temperatura del trattamento di invecchiamento si possono ottenere tre diverse forme cristalline: nanopoliedri, nanoasticelle (*nanorods*) e nanocubi[18], [24]. I nanopoliedri di ceria si formano spontaneamente a temperatura ambiente e la forma si mantiene pressoché invariata anche sotto trattamento termico fino a 150°C. La sua superficie contiene piani (111). La ceria sottoforma di *nanorods* è metastabile e il range di temperatura in cui si ha la sua formazione è limitato da 150°C a 170°C. In questo caso predominano piani con indici di Miller (110) e (100) agli estremi delle asticelle. Infine, la ceria nanocubica è la forma più stabile tra quelle descritte e viene prodotta con trattamento termico ad elevata temperatura (>180°C). È caratterizzata da sei piani (100) perfettamente definiti e da particelle di elevate dimensioni (100-300 nm) [25].

Tra tutte le morfologie esistenti, si è deciso di sintetizzare ceria e ceria-praseodimia con struttura nanocubica ben definita. I campioni con morfologia nanocubica verranno denominati sinteticamente come Ce-NC e Ce₅₀Pr₅₀-NC.

2.1.1 *Solution Combustion Synthesis*

Per sintetizzare la polvere di Ce-SCS si utilizza come precursore un sale di cerio, normalmente nella sua forma idrata, e come combustibile carbammidi o amminoacidi, tipicamente urea. La sintesi inizia miscelando i due reagenti in acqua deionizzata: si otterrà una soluzione costituita da 1,9 grammi di nitrato di cerio, Ce(NO₃)₃·6H₂O (Sigma-Aldrich), 0,8 grammi di urea, CO(NH₂)₂ (Sigma-Aldrich), e 60 ml di acqua deionizzata. La soluzione ottenuta verrà quindi posta in un crogiuolo e riscaldata in un forno a 600-650 °C per 20 minuti in modo tale da garantire la completa conversione del precursore. Si ottiene così la polvere di Ce-SCS, del tipico colore giallo. Il procedimento può essere schematicamente rappresentato dalle seguenti reazioni:

ossidazione dell'urea:



Riduzione/decomposizione del precursore del cerio:



Reazione totale:



Dove la variabile M rappresenta il rapporto molare tra urea e precursore salino di cerio.

Per quanto riguarda la sintesi della Ce₅₀Pr₅₀-SCS il procedimento utilizzato è lo stesso, ma si utilizzano 0,95 grammi di nitrato di cerio, Ce(NO₃)₃·6H₂O (Sigma-Aldrich), 0,95 grammi di nitrato di praseodimio, Pr(NO₃)₃·6H₂O (Sigma-Aldrich), 0,8 grammi di urea, CO(NH₂)₂ (Sigma-Aldrich), e 60 ml di acqua deionizzata. In questo modo si ottiene una soluzione equimolare di ceria e praseodimia.

2.1.2 Sintesi idrotermale

La sintesi idrotermale inizia con la precipitazione dei precursori salini di cerio in un agente precipitante basico, normalmente idrossido di sodio o ammoniaca. Per la sintesi della Ce-NC, si preparano dunque due soluzioni distinte: la prima contenente 70 ml di acqua distillata e 48g di pellets di NaOH (8 M, pH=14,6, Sigma-Aldrich) e la seconda contenente 4,4 grammi del precursore salino della ceria, Ce(NO₃)₃·6H₂O (Sigma-Aldrich), e 10 ml di acqua deionizzata. La seconda soluzione viene dunque aggiunta, goccia a goccia, alla prima soluzione che verrà quindi lasciata per 1 h a miscelare per ottenere omogeneità della miscela. Perciò, la soluzione contenente il precipitato, teoricamente Ce(OH)₃, viene sottoposta a trattamento termico (invecchiamento) per 24 h a 180°C in un'autoclave. Il precipitato di ceria viene dunque separato tramite centrifugazione e lavato, con etanolo e acqua distillata, in modo da eliminare la soda residua. Il campione viene quindi lasciato essiccare a 60°C per tutta la notte. Come passaggio finale è necessario pestare la polvere essiccata in un mortaio, in modo da ridurre la dimensione dei granuli più grossi e ottenere una granulometria omogenea, ed effettuare una calcinazione del solido a 650°C per 4h.

Per quanto riguarda la sintesi della Ce₅₀Pr₅₀-NC il procedimento utilizzato è analogo, ma, per la preparazione della seconda soluzione, si utilizzano 2,2 grammi di nitrato di cerio, Ce(NO₃)₃·6H₂O (Sigma-Aldrich), e 2,2 grammi di nitrato di praseodimio, Pr(NO₃)₃·6H₂O (Sigma-Aldrich), in 10 ml di acqua deionizzata. In questo modo si ottiene una soluzione equimolare di ceria e praseodimia.

2.2 SINTESI CATALIZZATORI STRUTTURATI

Gli stessi catalizzatori di ceria e ceria dopata con praseodimia sono stati sintetizzati con una metodologia diversa, ovvero effettuando un'impregnazione dei precursori in un *carrier*.

2.2.1 Impregnazione del monolita

Il supporto utilizzato allo scopo di simulare le performance di un sistema catalitico in un filtro anti particolato di un motore Diesel è un monolita in carburo di silicio (Ibden). È caratterizzato da forma cilindrica con dimensioni pari a circa 3 cm per lunghezza e 2 cm di diametro ed ha la tipica configurazione a nido d'ape con 200 cpsi (*cells per square inch*). In figura 2.1 è mostrato il monolita in carburo di silicio utilizzato.



Figura 2.1 *monolita in carburo di silicio*

Il monolita in SiC viene perciò utilizzato come supporto strutturale su cui effettuare la deposizione del catalizzatore, previa pulizia in acqua distillata e successiva essiccazione in stufa a 100°C per almeno 1h. La tecnica utilizzata allo scopo è quella dell'impregnazione, che insieme alla precipitazione, è una delle procedure tipicamente utilizzate per la preparazione di catalizzatori solidi. Rappresenta un semplice e comune metodo per la preparazione di precursori per catalizzatori strutturati. Consiste essenzialmente nell'impregnare il *carrier*, nel nostro caso il monolita in SiC, con i precursori della fase attiva. Il supporto impregnato verrà quindi calcinato a 500-800°C. Si possono usare essenzialmente due metodi di impregnazione: se si utilizza un eccesso di soluzione si parla di "*wet impregnation*", altrimenti, se si utilizza una soluzione con un volume che non supera il volume dei pori del supporto, si parla di "*incipient wetness impregnation*" o "*dry impregnation*".

Generalmente si effettua un'impregnazione di tipo *wet*, immergendo il monolita nella soluzione contenente i precursori del catalizzatore. Così facendo, tuttavia, la deposizione del materiale catalitico avveniva anche sulla superficie esterna del monolita, superficie non attiva dal punto di vista della catalisi. Per questo motivo si è scelto di effettuare un'impregnazione di tipo *dry*: si preleva una frazione della soluzione tramite pipetta e si effettua l'impregnazione depositando la soluzione, goccia a goccia, nei canali interni del monolita. Successivamente il monolita viene posto in forno a 650°C per 5 minuti, in modo tale da fare avvenire la reazione di conversione dei precursori. L'impregnazione e la successiva calcinazione vengono ripetute fino a che non si è raggiunto il *loading* desiderato di

catalizzatore, pari al 15% del peso del monolita. Qui di seguito si entrerà nel dettaglio per quanto riguarda la soluzione dei precursori necessaria per l'impregnazione del monolita.

Ce-SCS

È stata preparata una soluzione contenente 5,7 grammi di nitrato di cerio, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), 2,4 grammi di urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Sigma-Aldrich), e 180 ml di acqua deionizzata. Le reazioni che avvengono durante la sintesi sono le medesime di quelle viste precedentemente per il catalizzatore in polvere (2.1, 2.2 e 2.3).

Ce₅₀Pr₅₀-SCS

È stata preparata una soluzione contenente 2,85 grammi di nitrato di cerio, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), 2,85 grammi di nitrato di praseodimio, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), 2,4 grammi di urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Sigma-Aldrich), e 180 ml di acqua deionizzata.

Ce-NC

È stata preparata una soluzione contenente 2,16 grammi di Ce-NC in polvere precedentemente sintetizzata, 1,35 grammi di nitrato di cerio, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) e 210 ml di acqua deionizzata. L'obiettivo era quello di ottenere un catalizzatore costituito per l'80% in peso da Ce-NC e la restante frazione di Ce-SCS.

Ce₅₀Pr₅₀-NC

È stata preparata una soluzione contenente 2,16 grammi di Ce₅₀Pr₅₀-NC in polvere precedentemente sintetizzata, 0,675 grammi di nitrato di cerio, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), 0,675 grammi di nitrato di praseodimio, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), e 210 ml di acqua deionizzata. L'obiettivo era quello di ottenere un catalizzatore costituito per l'80% in peso da Ce₅₀Pr₅₀-NC e la restante frazione di Ce₅₀Pr₅₀-SCS. Nella tabella 2.1 sono riportati i pesi iniziali dei monoliti e il loro peso finale dopo l'impregnazione con il catalizzatore.

Tabella 2.1 confronto dei pesi del monolita prima e dopo l'impregnazione

	Peso iniziale monolita (g)	Peso finale monolita + catalizzatore (g)
Ce-SCS	13,18	15,15
Ce₅₀Pr₅₀-SCS	13,07	15,03
Ce-NC	10,82	12,45
Ce₅₀Pr₅₀-NC	11,59	13,34

In figura 2.2 è rappresentato un monolita catalizzato da Ce₅₀Pr₅₀-NC, da cui il colore marroncino tipico di questo catalizzatore.

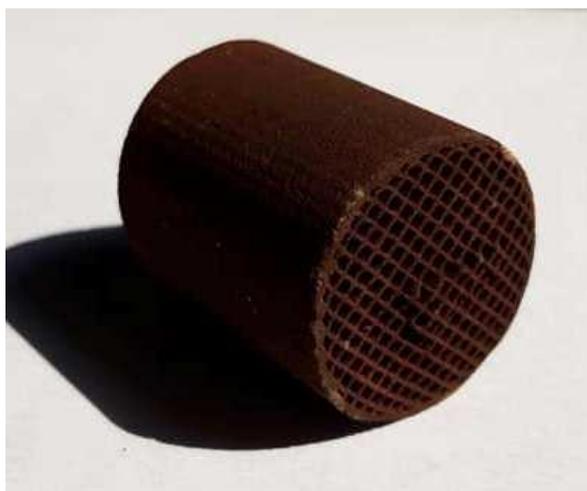


Figura 2.2 monolita impregnato con ceria-praseodimia nanocubica

2.2.2 Impregnazione soot

Allo scopo di riprodurre le condizioni operative reali di un DPF si è reso necessario effettuare un'ulteriore deposizione nel monolita di particolato. Per la deposizione si è utilizzata, come per il catalizzatore, la tecnica di impregnazione. Allo scopo si è preparata una soluzione contenente 0,12 g di particolato commerciale Printex-U e 150 ml di Propanolo. Successivamente è stata prelevata la soluzione, tramite una pipetta, e depositata, goccia a goccia, nei canali del monolita. Il monolita così impregnato è stato dunque posto in stufa ad una temperatura compresa tra 60°C e 100°C, in modo da far evaporare il propanolo. Il procedimento viene ripetuto fino a che non si è raggiunto il peso del monolita tale da avere un rapporto soot-catalizzatore di 1:20. In tabella 2.2 sono riportati i pesi del monolita prima e dopo l'impregnazione e il *loading* di soot.

Tabella 2.2 confronto dei pesi del monolita prima e dopo l'impregnazione con il soot e loading di soot

	Peso monolita + catalizzatore (g)	Loading di soot (g)	Peso monolita + catalizzatore + soot (g)
Ce-SCS	15,15	0,099	15,25
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -SCS	15,03	0,098	15,13
Ce-NC	12,45	0,082	12,53
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -NC	13,34	0,088	13,43

2.2.3 Preparazione monolita e incanestramento

Dopo aver impregnato il monolita di catalizzatore e di soot si è passati alla sua preparazione per la reazione. È stato quindi necessario renderlo a canali ciechi alternati, tappando con del cemento (base + attivatore: Rescor™ 780, Cotronics) i canali di ingresso e di uscita in modo alternato. Grazie all'utilizzo di un ago è stato quindi possibile ottenere una configurazione il più fedele possibile a quella di un DPF. In figura 2.3 a) è rappresentato il risultato di questa fase di preparazione.

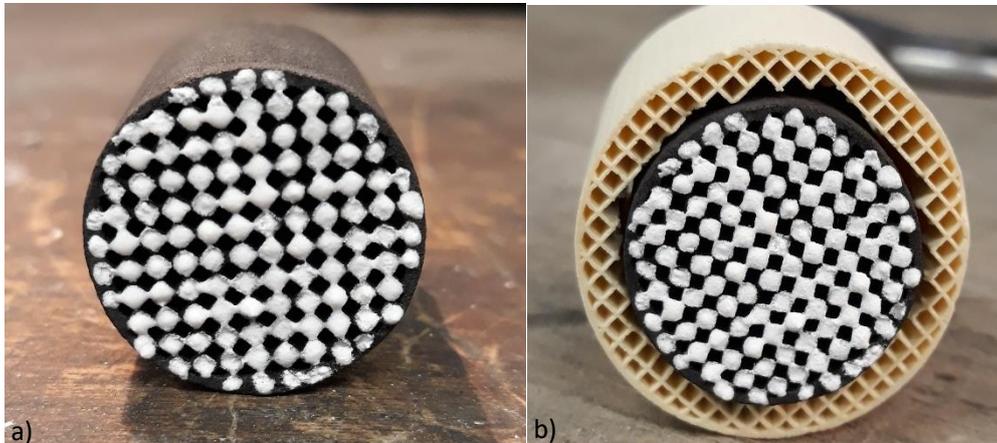


Figura 2.3 a) monolita con i canali tappati in modo alternato. b) monolita a canali ciechi alternati incanestrato in un monolita in cordierite

Successivamente si è utilizzato un ulteriore monolita, in cordierite, dentro il quale è stato incanestrato il monolita precedentemente tappato (vedi figura 2.3 b)). Questo passaggio è fondamentale per l'inserimento del filtro all'interno del *canning* con cui andrà a formare il reattore vero e proprio.

I due monoliti incanestrati verranno dunque fissati l'uno all'altro con della malta e a loro volta fissati ad un'estremità del *canning*. I due passaggi appena descritti sono rappresentati in figura 2.4 a) e b) rispettivamente.

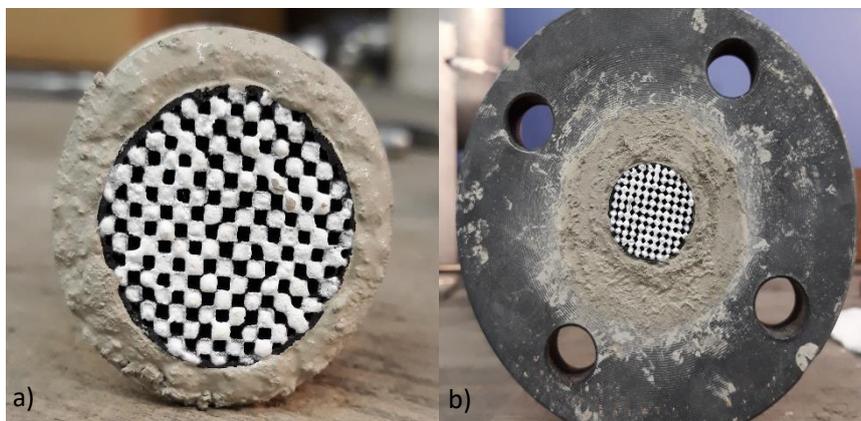


Figura 2.4 a) monolita a canali ciechi e monolita in cordierite legati con cemento b) gli stessi due monoliti fissati al canning

3 CARATTERIZZAZIONE

Per i quattro catalizzatori sintetizzati sono state effettuate delle prove di caratterizzazione: conoscere la struttura fisica e chimica di un catalizzatore ci permette di correlare tra loro struttura, attività, selettività e stabilità. In questo modo è stato anche possibile valutare se la sintesi fosse stata effettuata correttamente. Nei prossimi paragrafi saranno dunque riportate le tecniche di caratterizzazione effettuate e i risultati ottenuti.

3.1 FISISORBIMENTO CON N₂

3.1.1 Introduzione al fisisorbimento

Il fisisorbimento è un fenomeno superficiale con il quale è possibile effettuare la caratterizzazione di un catalizzatore, in quanto fornisce l'area superficiale specifica (SSA da *specific surface area*) e il volume dei pori. Si ha adsorbimento fisico quando una molecola sonda entra in contatto con una superficie solida instaurando dei legami deboli (Van del Waals). Dal momento che non si formano veri e propri legami chimici questo tipo di interazione non è specifica e il processo non è attivato, motivo per il quale avviene a basse temperature. Prima di effettuare la prova di fisisorbimento vera e propria, il catalizzatore deve essere sottoposto ad un pretrattamento: dopo essere stato inserito in un'apposita buretta viene quindi trattato per 2 h in condizioni di vuoto a 200 °C in modo da eliminare eventuali impurezze. Successivamente, tramite l'apparecchiatura Micromeritics TriStar II ASAP 3020, viene inviato sul campione azoto a pressioni crescenti e registrata la quantità della molecola sonda rimasta adsorbita. La prova, di norma, viene condotta ad una temperatura prossima a quella di liquefazione dell'adsorbato: la molecola sonda più comune è l'azoto e perciò la prova viene effettuata ad una temperatura pari a -196 °C (-77 °K). L'apparecchiatura fornisce la rappresentazione grafica dell'isoterma di adsorbimento caratteristica del materiale, ovvero la relazione che sussiste tra la quantità adsorbita e la pressione relativa ad una data temperatura. Infatti, la quantità di gas adsorbita per unità di massa (o superficie) è funzione della pressione di equilibrio, della temperatura e della natura del sistema. Se il sistema si trova al di sotto della temperatura di liquefazione del gas e tale temperatura è mantenuta costante, l'isoterma di adsorbimento per un sistema solido-gas è data da:

$$n = f\left(\frac{p}{p^0}\right)_T \quad 3.1$$

Dove n è la quantità di gas adsorbita per unità di massa, p la pressione e p^0 la tensione di vapore alla temperatura T . L'analisi dell'isoterma di adsorbimento è fondamentale per valutare la porosità del campione e la sua SSA. IUPAC ha proposto una classificazione delle isoterme di adsorbimento, rappresentate in figura 3.1.1, che sono state suddivise in sei tipologie[1]:

- Isoterma di tipo I o isoterma di Langmuir: è l'isoterma tipica di solidi microporosi (dimensione dei pori < 2 nm) come le zeoliti. Per pressioni relative prossime all'unità la quantità adsorbita rimane costante, ovvero si arriva al ricoprimento di un monostrato in accordo con la teoria di Langmuir. Quest'ultima di basa su tre assunti secondo i quali i siti superficiali di un catalizzatore si equivalgono dal punto di vista energetico, l'adsorbimento non può procedere oltre il ricoprimento di un monostrato e tra le molecole adsorbite non sussistono interazioni.
- Isoterme di tipo II e III: caratteristiche di materiali non porosi o macroporosi (dimensione dei pori > 50 nm) con legami tra adsorbato e adsorbente forti e deboli, rispettivamente. Nel primo

caso si ha il raggiungimento di un *plateau* corrispondente al ricoprimento di un monostrato, seguito dal riempimento dei pori. Nel secondo caso, invece, si ha direttamente l'allagamento a causa dei legami deboli che sussistono tra le molecole superficiali e quelle del fluido.

- Isoterme di tipo IV e V: caratteristiche di materiali mesoporosi (dimensione dei pori comprese tra 2 e 50 nm) con legami superficie-fluido forti e deboli, rispettivamente. Nel caso di interazioni forti tra adsorbato e adsorbente è evidente un primo *plateau* caratteristico del ricoprimento di un monostrato. Il secondo asintoto orizzontale, presente in entrambe le isoterme, indica invece la presenza di condensazione capillare.
- Isoterma di tipo VI: caratteristica di alcuni materiali con forze di interazione tra adsorbato e adsorbente relativamente forti. Normalmente si osserva quando le condizioni di esercizio sono prossime a quelle di liquefazione del gas adsorbente.

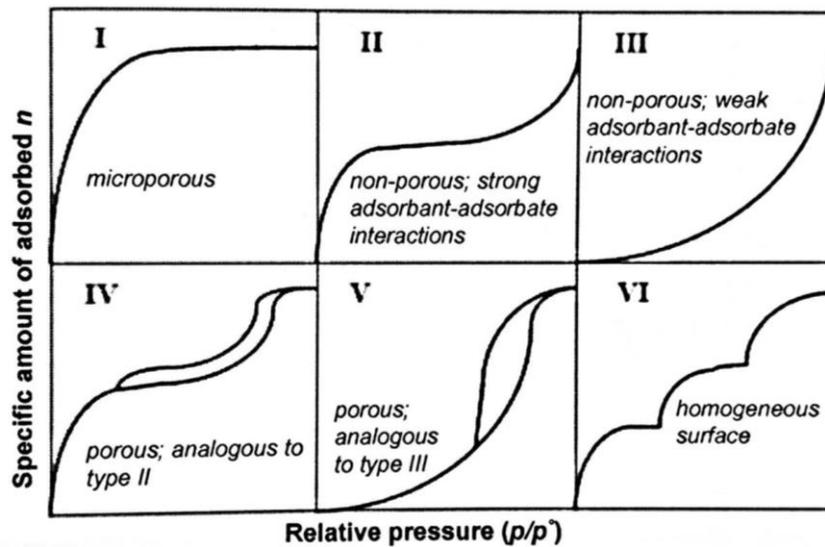


Figura 3.1 classificazione IUPAC delle isoterme di adsorbimento da ref. [1]

Sono di particolare interesse le isoterme di materiali mesoporosi: il loro andamento è caratterizzato da un loop di isteresi che ci fornisce indicazioni sulla forma dei pori. I pori, infatti, possono avere diverse forme, come cilindrica, a collo di bottiglia e a cuneo. Similmente alla classificazione delle isoterme, IUPAC ha classificato anche le tipologie di isteresi in quattro gruppi, da H1 ad H2 (Figura 3.1.2).

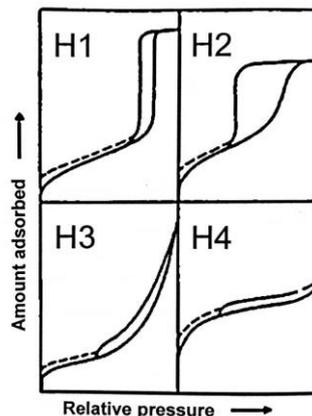


Figura 3.2 classificazione dei loop di isteresi secondo IUPAC da ref. [1]

Il primo gruppo è caratteristico di materiali porosi con distribuzione dei pori relativamente uniforme e di tipo cilindrico, il secondo si riferisce ad una struttura dei pori complessa (es. a collo di bottiglia), il terzo è dato da aggregati o materiali con porosità lamellare e, infine, l'ultima categoria si osserva per materiali complessi contenenti sia micropori che macropori.

L'area superficiale specifica di un solido può essere determinata misurando il volume di gas necessario a formare un *monolayer* sulla superficie del catalizzatore in accordo con il metodo BET (Brunauer-Emmett-Teller). La teoria BET è un'estensione della teoria di Langmuir all'adsorbimento *multilayer* e risulta nell'equazione:

$$\frac{p}{v_t(p^0-p)} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{p}{p^0}\right) + \frac{1}{v_m c} \quad 3.2$$

Dove p e p^0 sono la pressione di equilibrio e di saturazione del gas alla temperatura di adsorbimento, v_t è la quantità di gas adsorbita, v_m è la quantità di gas adsorbita nel monostrato e infine c è la costante BET, data da:

$$c = e^{(E_1-E_L)/RT} \quad 3.3$$

Dove E_1 ed E_L sono i calori di adsorbimento rispettivamente del primo strato e degli strati successivi ed R è la costante universale dei gas. Il modello BET può essere ricondotto a forma grafica (figura 3.1.3): l'intercetta e la pendenza della retta ottenuta sono utilizzate per calcolare la quantità di gas adsorbita nel *monolayer*, v_m , e la costante BET, c .

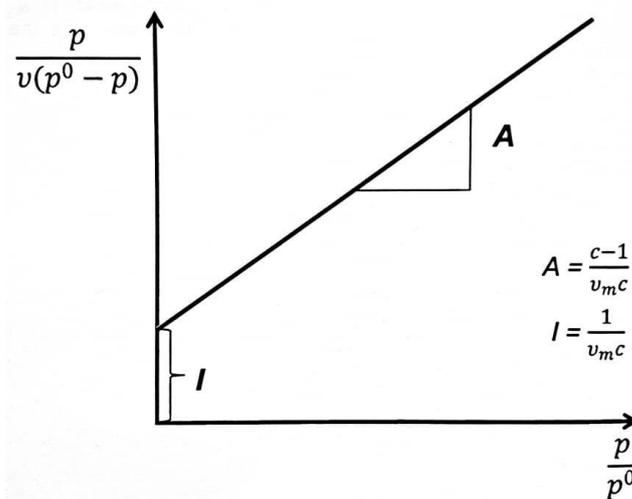


Figura 3.3 grafico BET da ref. [1]

L' SSA può essere dunque calcolata a partire dal volume adsorbito dal monostrato con la seguente formula:

$$S_{BET} = \frac{v_m N s}{m V} \quad 3.4$$

Dove N è il numero di Avogadro, s è la superficie occupata da una molecola, V è il volume molare del gas e m è la massa del solido.

Nei pori di un materiale solido, un gas condensa a pressioni inferiori alla sua tensione di vapore. A partire dall'equazione di Kelvin è possibile ottenere la distribuzione del volume dei pori rispetto alla loro dimensione:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{2 \gamma V}{r R T} \quad 3.5$$

Dove γ è la tensione superficiale del fluido e r il raggio dei pori (per semplicità assunti cilindrici). Le procedure di derivazione della distribuzione della dimensione dei pori si basano, per la maggior parte, sul metodo BJH (Barett, Joyner e Halenda). Il volume dei pori, invece, viene determinato a partire dalla quantità di gas adsorbito[1].

3.1.2 Risultati

Grazie alla prova di fisisorbimento effettuata è stato possibile ottenere i valori dell'area superficiale specifica, calcolata con il metodo BET, il volume dei pori e il diametro dei pori dei quattro campioni sintetizzati. In tabella 3.1 sono riportati brevemente i valori trovati.

Tabella 3.1 *riepilogo dati ottenuti con il metodo BET*

Componenti	S_{BET} (m²/g)	V_{pori} (cm³/g)	D_{pori} (nm)
Ce-NC	8	0,07	42,1
Ce-SCS	38	0,04	4,5
Ce₅₀Pr₅₀-NC	15	0,05	12,8
Ce₅₀Pr₅₀-SCS	8	0,03	12,3

Per quanto riguarda i campioni sintetizzati con il metodo idrotermale, si può osservare come inserendo nel reticolo cristallino della ceria impurezze di praseodimia si ottenga un aumento dell'area superficiale specifica. Dal momento che questo incremento è accompagnato da diminuzione del volume e del diametro medio dei pori, lo si potrebbe giustificare affermando che l'aggiunta del praseodimio vada a modificare il processo di maturazione dei cristalli[26]. Infatti, dalle immagini FESEM presenti nel paragrafo successivo, si osserva la presenza di due fasi cristalline distinte: nanocubi e nanorods.

D'altro canto, per quanto riguarda i campioni realizzati con la sintesi SCS, l'aggiunta del praseodimio nel reticolo provoca una diminuzione dell'area superficiale specifica. Questo può essere provocato dalla diversa decomposizione a cui vanno incontro il nitrato di praseodimio rispetto a quello di cerio. Nelle figure 3.4 e 3.5 sono invece riportate le isoterme di adsorbimento e desorbimento dei quattro catalizzatori analizzati. Confrontando i grafici ottenuti con la classificazione proposta da IUPAC si può osservare come quello rappresentante il campione di Ce-SCS sia paragonabile ad un'isoterma di tipo II, mentre i restati ad un'isoterma di tipo III. Tutti i campioni presentano un loop di isteresi. Il campione di Ceria preparato con la sintesi SCS mostra un loop di isteresi molto più pronunciato rispetto agli altri campioni: il suo andamento può essere assimilabile alla categoria IUPAC H4. La metodologia di sintesi porta ad avere un materiale molto spugnoso caratterizzato da micropori e mesopori derivanti dalla liberazione di specie gassose durante la sintesi. Per l'altro campione preparato con la sintesi SCS, la Ce₅₀Pr₅₀-SCS, l'andamento non è il medesimo a causa della presenza del praseodimio nel reticolo. Infatti, il suo loop di isteresi, come quello dei restanti campioni, è assimilabile alla categoria IUPAC H3. Quest'ultima è caratteristica di materiali che presentano una porosità extra particellare, ovvero dovuta principalmente agli spazi tra i grani e non alla porosità intrinseca del materiale.

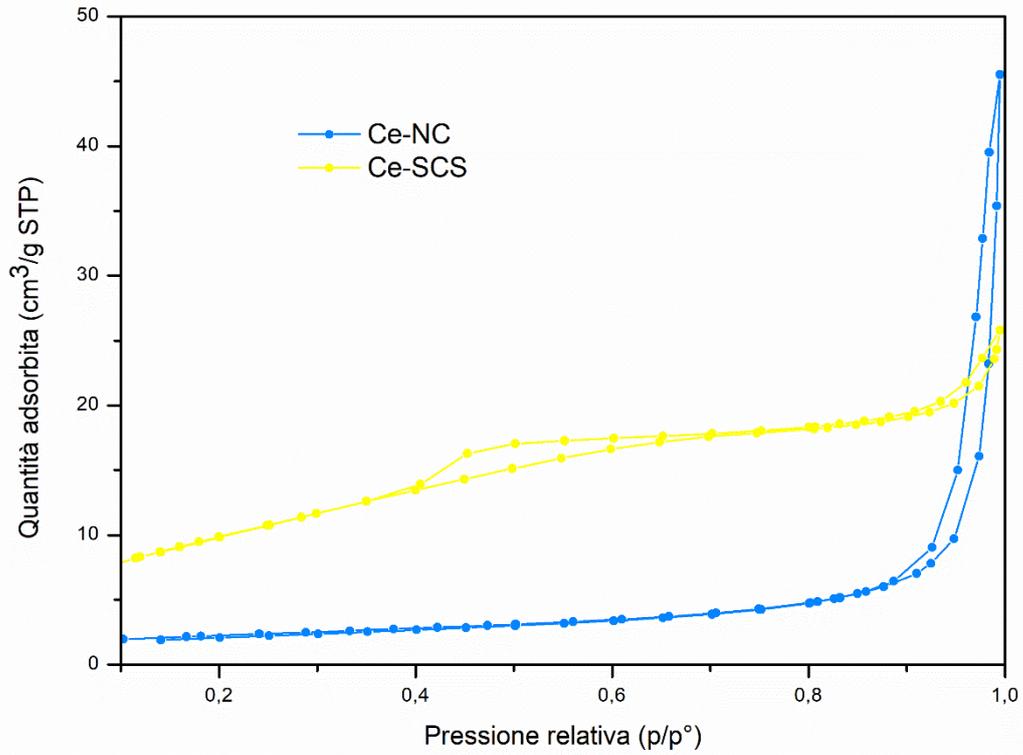


Figura 3.4 isoterme di adsorbimento e desorbimento dei campioni a base di ceria

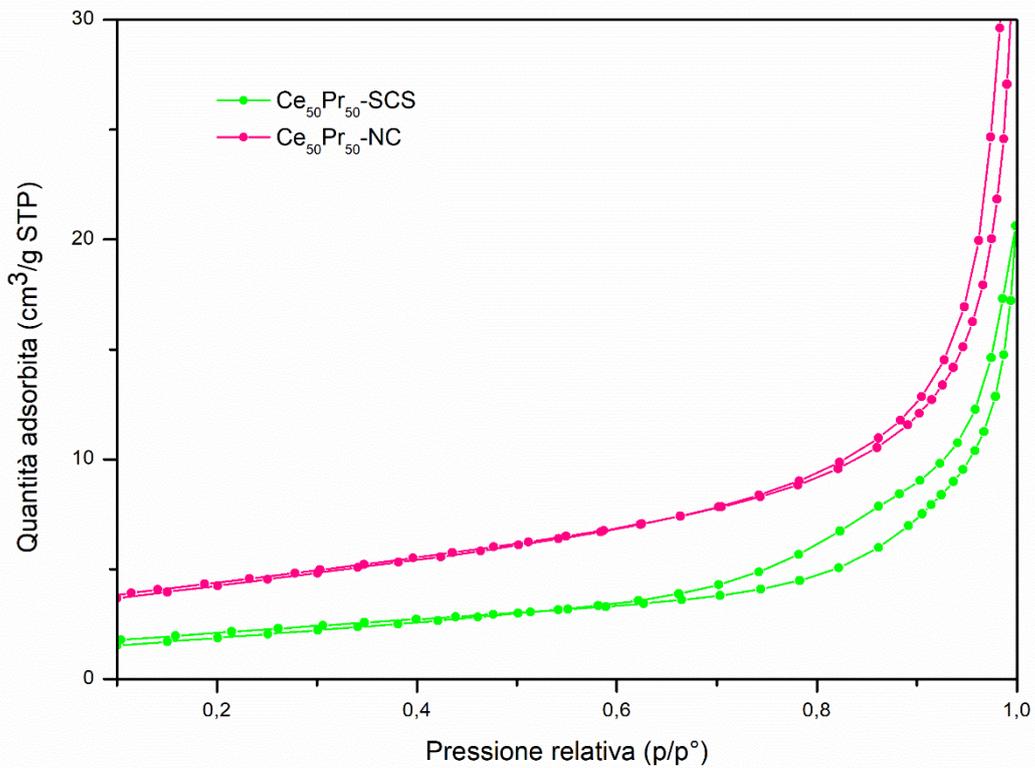


Figura 3.5 isoterme di adsorbimento e desorbimento campioni a base di ceria e praseodimia

3.2 X-RAY DIFFRACTION (XRD)

3.2.1 Introduzione all'XRD

L'analisi XRD è un'ulteriore tecnica di caratterizzazione di bulk comunemente usata per caratterizzare una polvere di un catalizzatore dal momento che permette di identificare le fasi cristalline presenti e può essere utilizzata per determinare le dimensioni di cella. Consiste nel sottoporre il campione ad un fascio di raggi X: questi hanno lunghezza d'onda dell'ordine di grandezza degli Å e perciò sono sufficientemente energetici per penetrare il solido. I raggi X verranno diffratti dalla struttura cristallina (figura 3.6) secondo la legge di Bragg[1]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad 3.6$$

Dove n è un numero intero > 0 , d lo spazio tra i piani atomici della fase cristallina, λ la lunghezza d'onda del fascio e θ l'angolo di diffrazione[27].

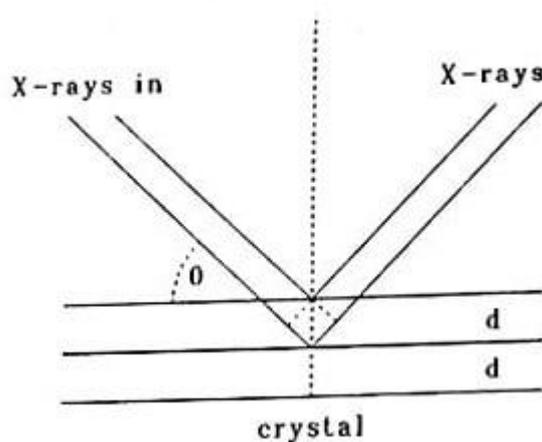


Figura 3.6 raggi x riflessi dagli atomi in un reticolo cristallino da ref. [27]

Il profilo XRD di un campione, che correla l'intensità del raggio diffratto in funzione dell'angolo di diffrazione, viene registrato da un diffrattometro X'Pert Philips PW3040 che sfrutta radiazioni Cu K α . I dati di intensità sono raccolti in un range 2θ da 20° a 80° , ad intervalli di $0,013^\circ$ per $0,2$ secondi. Dai dati ottenuti è possibile ottenere informazioni sia di tipo qualitativo sia di tipo quantitativo.

Informazioni qualitative

Dal momento che si ottiene un picco di diffrazione quando i piani cristallini irradiati (indici di Miller hkl) sono orientati in modo tale da avere interferenza costruttiva, dalla posizione dei picchi si può risalire alla struttura cristallina. I picchi ottenuti vengono infatti confrontati con quelli di riferimento, presenti nei *powder diffraction files* forniti dal Centro Internazionale per i Dati di Diffrazione (ICDD), e in questo modo è possibile risalire alle fasi cristalline presenti.

Informazioni quantitative

Conoscendo la lunghezza d'onda dei raggi X incidenti e l'angolo di diffrazione, tramite la legge di Bragg, si può ricavare la distanza media tra i piani cristallini. Inoltre, a partire dall'ampiezza dei picchi di diffrazione è possibile risalire alla dimensione media dei cristalliti D tramite l'equazione di Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{FWHM \cos \theta} \quad 3.7$$

Dove λ è la lunghezza d'onda dei raggi X, FWHM è l'ampiezza del picco a metà altezza (*full width at half maximum*) in radianti, 0,9 è il fattore di forma per particelle sferiche e θ è l'angolo del picco di diffrazione[1].

3.2.2 Risultati

La figura 3.8 mostra gli spettri XRD dei quattro campioni sintetizzati con la tecnica idrotermale e quella SCS, a base di ceria e di ceria dopata con praseodimia. L'analisi conferma, per tutti i catalizzatori, la formazione della struttura fluoritica della CeO_2 con piani esposti (111), (200), (220), (311), (222), (400) e (331)[26]. Dal confronto degli spettri è evidente come per quanto riguarda i campioni sintetizzati con la tecnica SCS si osservi una diminuzione del grado di cristallinità. La maggiore ampiezza dei picchi è dovuta alla velocità della sintesi SCS che permette di ottenere una morfologia spugnosa. È evidente, inoltre, come aggiungendo il praseodimio al reticolo cristallino della ceria non si abbia l'alterazione della struttura cristallina. L'effetto di includere impurezze di praseodimio nel reticolo cristallino si traduce, piuttosto, in uno *shift* del piano cristallino principale (111), come si può vedere in figura 3.7.

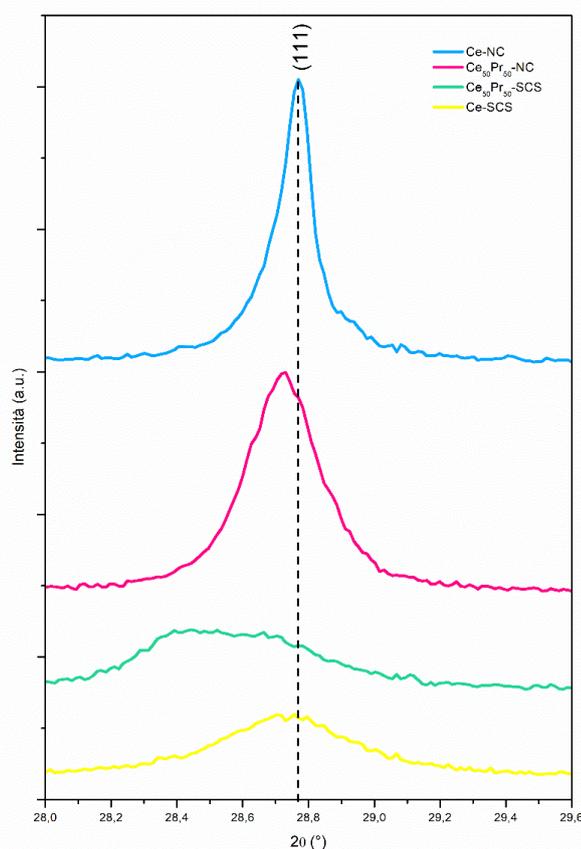


Figura 3.7 ingrandimento sui picchi del piano (111)

Questo spostamento è dovuto alla distorsione che gli atomi di praseodimio generano nel reticolo: infatti il cerio e la praseodimia pur comportandosi in maniera analoga sono caratterizzati da raggio atomico differente.

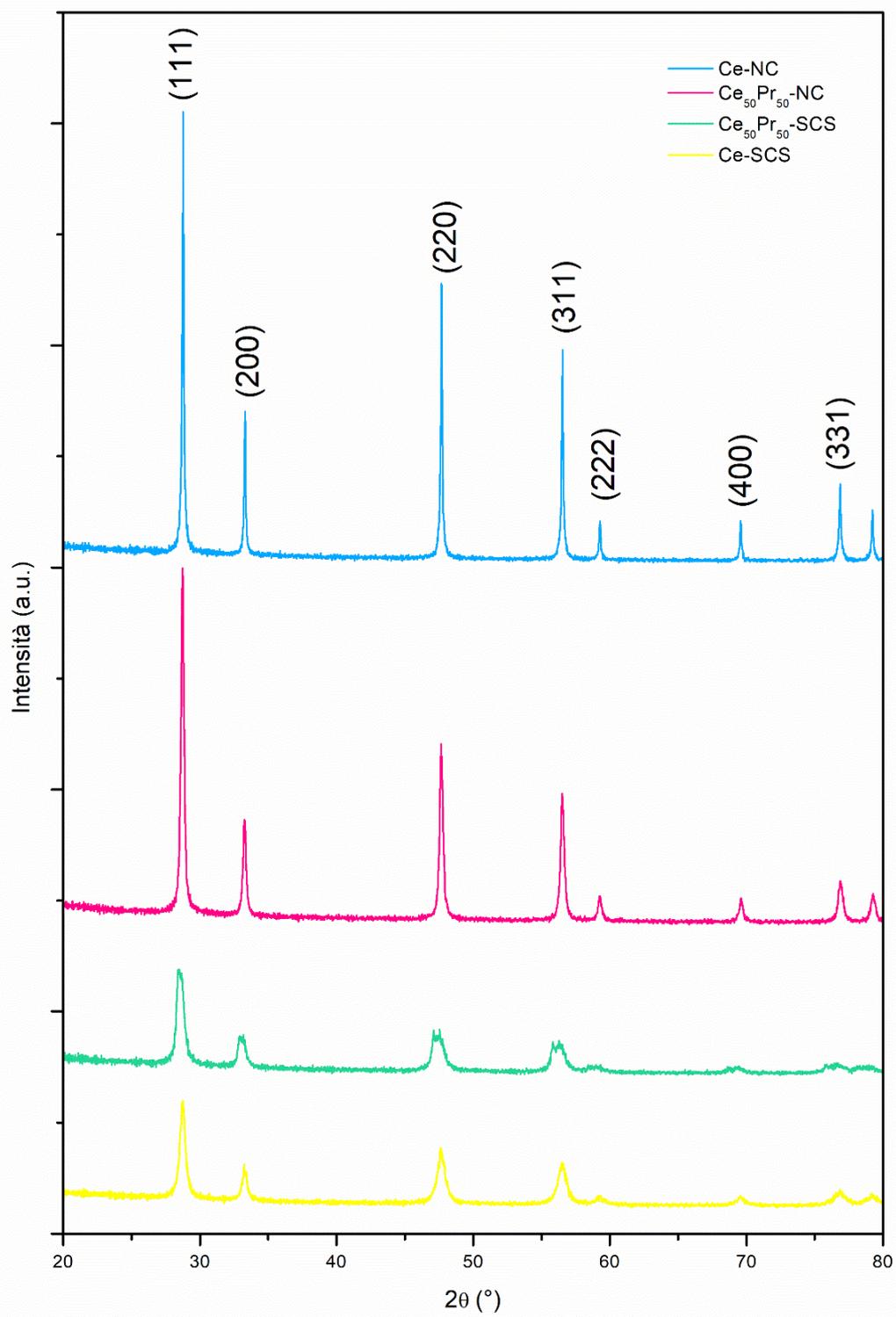


Figura 3.8 spettri XRD

Per quanto riguarda lo spettro XRD della $Ce_{50}Pr_{50}$ -SCS si è manifestato uno sdoppiamento dei picchi, visibile in particolar modo nei piani (220), (311) e (222), come si può vedere dalla figura 3.9. Questo fenomeno non è da attribuire ai picchi di K-alpha2 che sono stati opportunamente rimossi, ma potrebbe essere dovuto alla segregazione delle fasi di ceria e praseodimia.

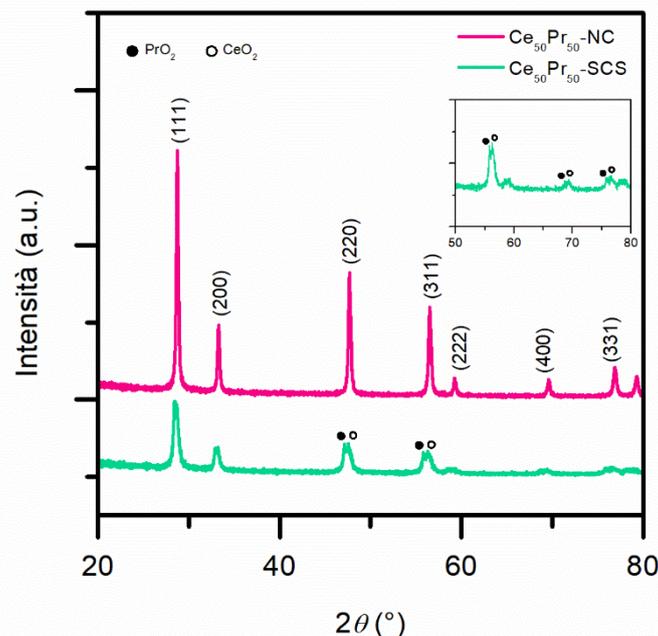


Figura 3.9 spettri XRD campioni con ceria e praseodimia

Tramite l'equazione di Scherrer è stato possibile calcolare la dimensione media dei cristalliti riportate in tabella 3.2.

Tabella 3.2 dimensione media dei cristalliti calcolata con l'equazione di scherrer

Campione	Dimensione cristallita (nm)	Parametro di reticolo a (Å)
Ce-NC	96,1	5,412
$Ce_{50}Pr_{50}$ -NC	38,6	5,407
Ce-SCS	14,3	5,411
$Ce_{50}Pr_{50}$ -SCS	8,6	5,421

I campioni contenenti praseodimio nel reticolo cristallino esibiscono dimensione dei cristalliti minori rispetto a quelle dei campioni a base di sola ceria preparati adottando la stessa metodologia di sintesi. Questo può essere dovuto alle diverse cinetiche di idrolisi e decomposizione durante la sintesi. Perciò, a parità di superficie, i catalizzatori di ceria dopati con praseodimio, sono caratterizzati da un numero maggiore di cristalliti. Infine, si può ulteriormente affermare che i catalizzatori sintetizzati con la tecnica SCS hanno dimensione dei grani inferiore rispetto ai campioni prodotti tramite la sintesi idrotermale.

Sono stati inoltre calcolati i parametri di reticolo, a, sapendo che:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad 3.8$$

Dove d è la distanza che intercorre tra i piani cristallini e h , k ed l sono gli indici di Miller. I valori ottenuti sono riportati in tabella 3.2. Sapendo che i valori del parametro di reticolo per la ceria e la praseodimia pura sono, rispettivamente, 5,411 e 5,469 Å, si può osservare come i due campioni a base di ceria sintetizzati con le due tipologie mostrino parametri che si avvicinano a questo valore.

È noto che la presenza del praseodimio genera una distorsione del reticolo cristallino e altera, di conseguenza, le distanze tra gli atomi. Teoricamente ci si aspetta che la costante di cella del materiale distorto sia compresa tra i valori dei parametri delle sostanze pure, e ciò è quello che accade per il campione sintetizzato tramite SCS. Per quanto riguarda il campione di ceria e praseodimia sintetizzato con la sintesi idrotermale, invece, il valore ottenuto è inferiore al minore tra i due (quello della ceria). Questo scostamento dall'idealità può essere dovuto al fatto che nel reticolo ci sia una predominanza di specie Ce^{4+} con numero di coordinazione inferiore a quello della struttura fluoritica tipica della ceria. Per i calcoli relativi all'ottenimento dei parametri di reticolo vedi Appendice A.

3.3 FIELD EMISSION SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (FESEM)

3.3.1 Introduzione al FESEM

L'analisi FESEM è una tecnica di microscopia elettronica a scansione utilizzata per lo studio delle superfici di un materiale. Questa tecnica sfrutta un fascio di elettroni (primario), ad energia compresa tra 0,5 e 30 kV, che viene altamente focalizzato e scandito sulla superficie del campione. L'interazione degli elettroni primari con la superficie genera una serie di risposte, tra cui elettroni secondari, elettroni retrodiffusi (*Back-scattered electrons*) e raggi-X (Figura 3.10). Infatti, il fascio di elettroni primari, nel colpire la superficie del campione, può provocare la liberazione di elettroni interni (secondari) causando una ricaduta di elettroni ad energia maggiore che vanno ad occupare la lacuna rilasciando energia. Misurando l'intensità degli elettroni secondari, in funzione della posizione del fascio primario nel suo movimento di scansione, si può ottenere un'immagine tridimensionale della topografia superficiale del campione ad alta risoluzione e con un'eccellente profondità di campo. Grazie al fatto, infatti, che il fascio di elettroni è altamente focalizzato i micrografi FESEM hanno un'elevata profondità di campo. I raggi-X emessi, invece, possono essere correlati al numero atomico degli elementi presenti nel campione e perciò è possibile ricavare anche informazioni qualitative sulla composizione elementare e chimica. Rispetto alle altre tecniche di microscopia elettronica a scansione, per cui si ha generazione di elettroni tramite riscaldamento di un filamento di tungsteno per passaggio di corrente elettrica fino ad una temperatura di 2800°C, la FESEM utilizza una fonte "fredda", ovvero sfrutta l'applicazione di un elevato potenziale elettrico[1]. L'apparecchiatura utilizzata è la FESEM Zeiss MERLIN, Gemini-II column.

Electron-beam sample interactions

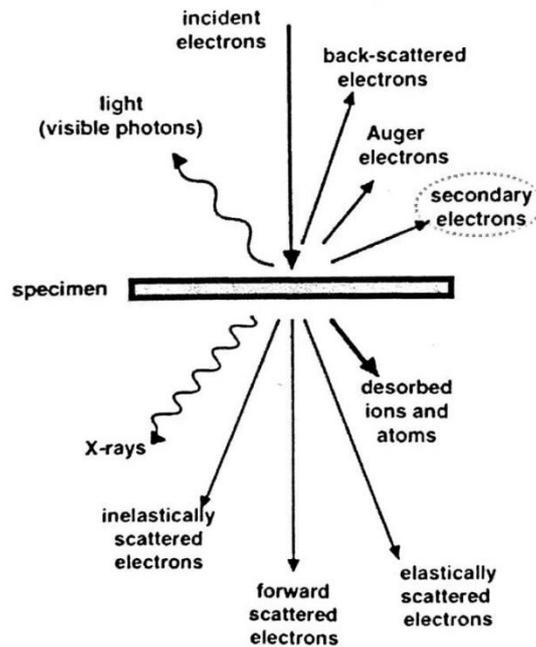


Figura 3.10 rappresentazione schematica delle interazioni generate dall'impatto del fascio di elettroni sul campione da ref. [1]

3.3.2 Risultati

Nelle figure da 3.11 e 3.14 sono riportate le immagini FESEM ottenute da un taglio assiale dei monoliti impregnati con i quattro catalizzatori a base di ceria e ceria dopata con praseodimio. Ogni immagine è provvista di un ingrandimento 50000 x.

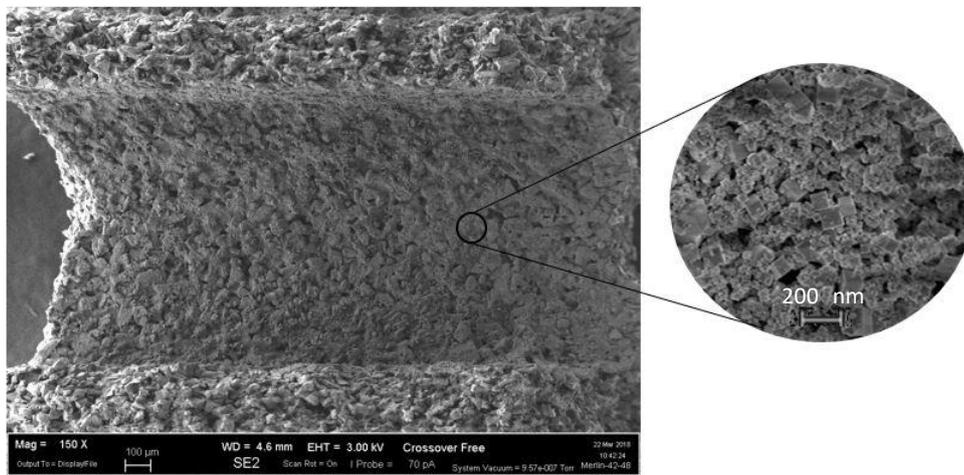


Figura 3.11 Immagine FESEM 150X con vista assiale del monolite impregnato con Ce-NC e dettaglio ingrandimento 50 K X

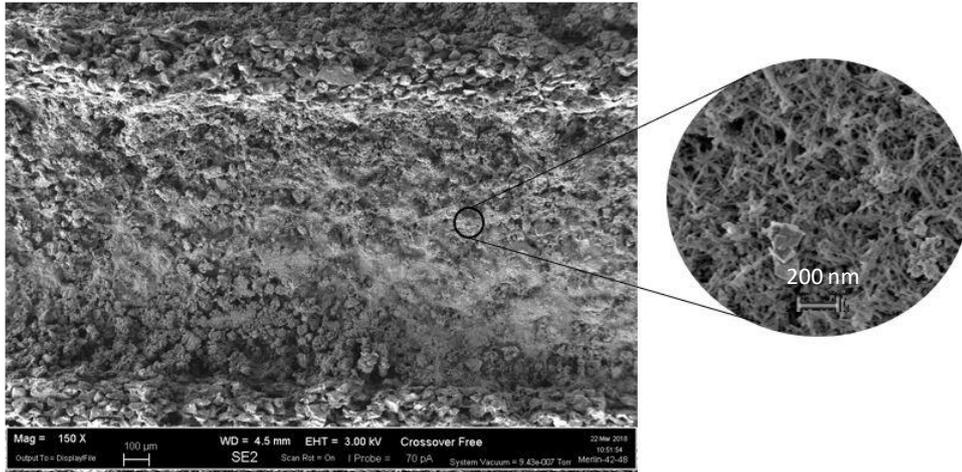


Figura 3.12 Immagine FESEM 150X con vista assiale del monolita impregnato con $Ce_{50}Pr_{50}\text{-NC}$ e dettaglio ingrandimento 50 k X

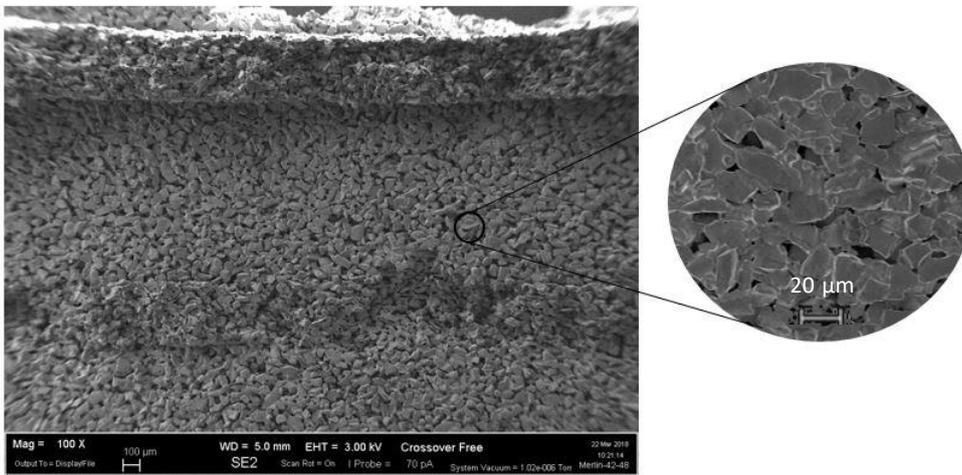


Figura 3.13 Immagine FESEM 150X con vista assiale del monolita impregnato con Ce-SCS e dettaglio ingrandimento 500 X

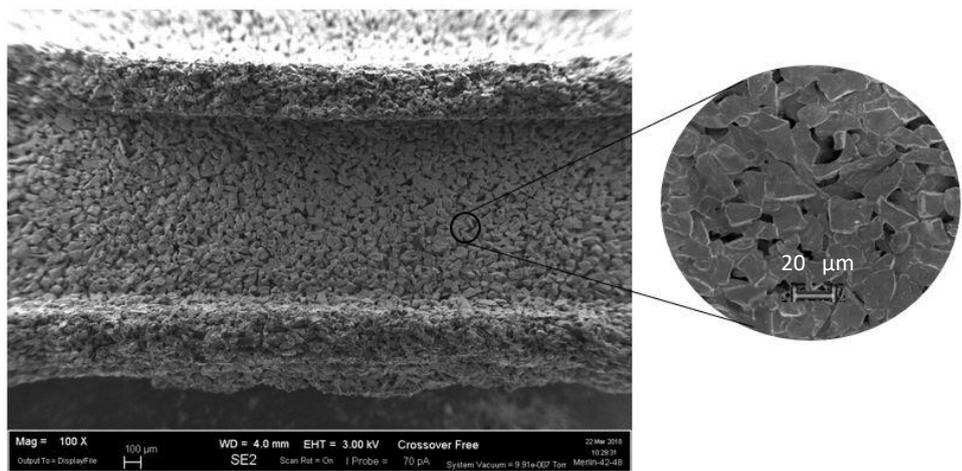


Figura 3.14 Immagine FESEM 150X con vista assiale del monolita impregnato con $Ce_{50}Pr_{50}\text{-SCS}$ e dettaglio ingrandimento 500 X

Come si può vedere dalle immagini FESEM dei campioni nanostrutturati (Figura 3.11 e 3.12), la sintesi idrotermale dei catalizzatori a base di ceria risulta in particelle con struttura ben definita. La morfologia del campione Ce-NC (Figura 3.11) è caratterizzata da nanocubi perfetti caratterizzati da sei piani con indici 100. Il campione equimolare di ceria e praseodimia è caratterizzato dalla presenza di nanocubi, ma, come si nota dalla figura 3.12, la crescita dei cristalli ha orientazione preferenziale verso la formazione di *nanorods*, probabilmente originati dall'allungamento dei nanocubi. La predominanza dei *nanorods* suggerisce l'effetto del praseodimio nel variare l'orientazione dei piani cristallini. Dagli ingrandimenti riportati è evidente come il campione di ceria pura nanostrutturato sia caratterizzato da nanocubi di dimensioni maggiori rispetto a quelli presenti del catalizzatore $Ce_{50}Pr_{50}$ -NC. Nel primo, infatti, i nanocubi hanno dimensioni che variano dai 300 ai 400 nm; nel secondo campione, invece, la dimensione media delle particelle è di circa 200-300 nm. Questo è un aspetto importante per la comprensione e giustificazione dei risultati ottenuti dai test catalitici con i due campioni nanostrutturati.

I materiali preparati con la sintesi SCS (figure 3.13 e 3.14), invece, esibiscono struttura spugnosa costituita da agglomerati di piccole particelle. La struttura porosa evidenziata dalla micrografia FESEM è dovuta alla procedura di sintesi: i precursori reagendo rilasciano una grande quantità di prodotti gassosi in un breve periodo di tempo generando catalizzatori con morfologia spugnosa. A differenza dei campioni nanostrutturati, i catalizzatori Ce-SCS e $Ce_{50}Pr_{50}$ -SCS mostrano delle cavità interparticellari che spiegano l'elevata area superficiale ottenuta tramite l'analisi BET.

In figura 3.15 è riportata la micrografia FESEM assiale del monolita impregnato con il campione $Ce_{50}Pr_{50}$ -SCS con ingrandimento 100000 x.

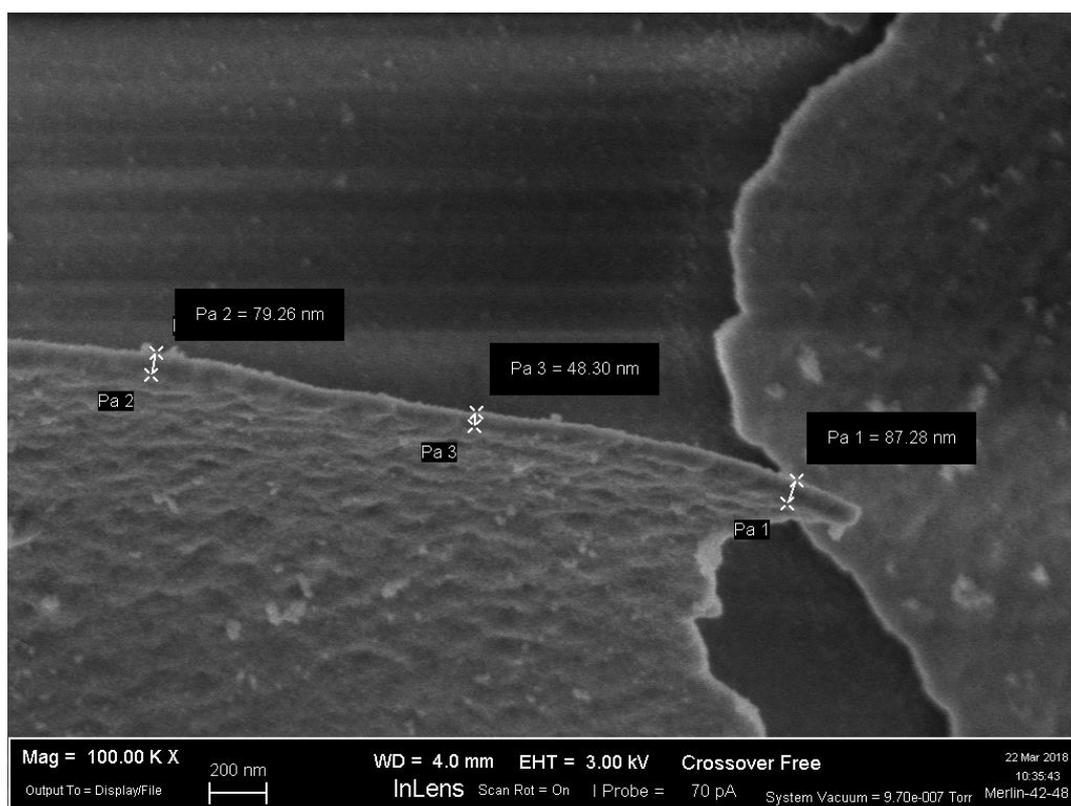


Figura 3.15 Micrografia FESEM 100 K X del catalizzatore $Ce_{50}Pr_{50}$ -SCS

È possibile visualizzare chiaramente la superficie del monolita in carburo di silicio (sfondo scuro) e le particelle di catalizzatore depositate su di esso. Lo spessore della particella varia dai 48,3 nm agli 87,28 nm.

Nelle figure 3.16 e 3.17 sono inoltre riportate le micrografie FESEM con ingrandimento 150x ottenute con vista frontale per i monoliti impregnati dei quattro catalizzatori a base di ceria.

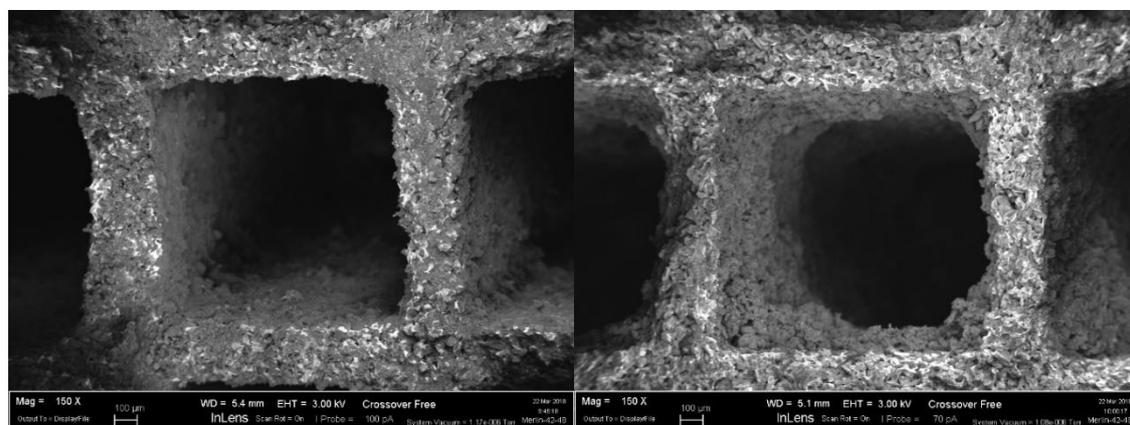


Figura 3.16 Immagini FESEM 150X con vista frontale dei monoliti impregnati con Ce-NC (sinistra) e Ce₅₀Pr₅₀-NC (destra)

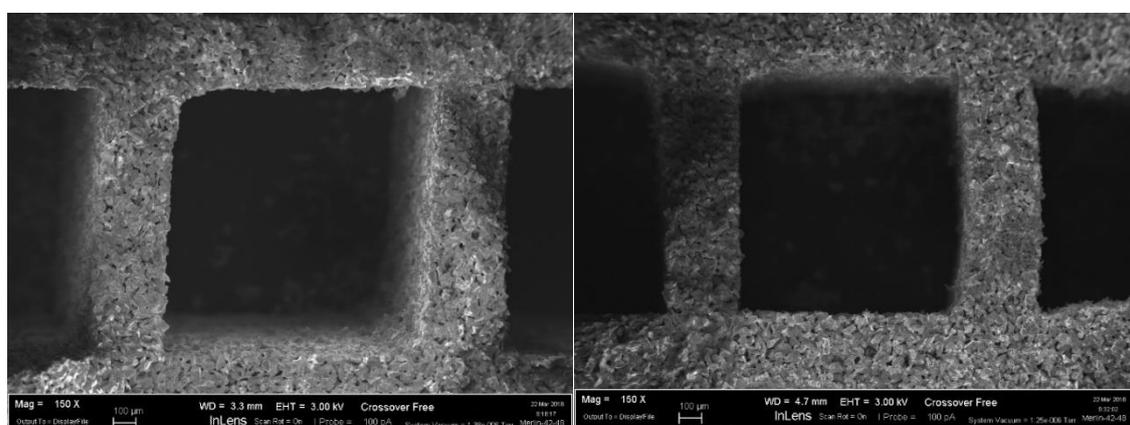


Figura 3.17 Immagini FESEM 150X con vista frontale dei monoliti impregnati con Ce-SCS (sinistra) e Ce₅₀Pr₅₀-SCS (destra)

Dalle immagini FESEM che rappresentano la vista frontale del monolita è evidente come i campioni a base di ceria e ceria-praseodimia nanostrutturati, mostrati in figura 3.16, presentino un grado di sporco maggiore rispetto ai monoliti impregnati con i catalizzatori sintetizzati con il metodo SCS, mostrati in figura 3.17. Questo è dovuto alla diversa tipologia di soluzione dei precursori utilizzata: per i catalizzatori SCS la soluzione dei precursori reagisce in situ, al contrario di quelli nanostrutturati la cui sintesi viene effettuata sulla superficie del catalizzatore solo in parte. Nel secondo caso, perciò, la soluzione con cui viene impregnato il monolita contiene i precursori la cui funzione primaria è quella di aiutare i nanocubi, precedentemente sintetizzati, ad aderire alla superficie.

3.4 X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS)

3.4.1 Introduzione all'XPS

La tecnica XPS è una tecnica di spettroscopia elettronica superficiale utilizzata per determinare la composizione chimica di una superficie solida: può fornire informazioni sullo stato di ossidazione degli elementi, sui legami chimici e sulla dispersione di fase. Le misurazioni XPS sono state ottenute sull'apparecchiatura XPS PHI 5000 Versa, utilizzando un'energia di *band-pass* di 187,85 mV e un angolo di *take-off* di 45°. Questa tecnica spettroscopica si basa sull'effetto fotoelettrico: quando un fascio di fotoni (raggi-X), di energia $h\nu$, irradia una superficie, gli atomi superficiali assorbono energia. Se l'energia assorbita è superiore ad una certa soglia, pari all'energia di legame, si ha la liberazione di un elettrone con energia cinetica data da:

$$E_k = h\nu - E_b \quad 3.9$$

Dove h è la costante di Planck e ν la frequenza della radiazione.

Si ottiene quindi l'andamento dell'intensità dei fotoelettroni emessi in funzione della loro energia di legame. I picchi dei fotoelettroni sono correlati, oltre che all'energia di legame, anche all'intorno atomico e molecolare dal quale sono stati emessi e, perciò, dalla loro analisi, è possibile identificare la composizione elementare di un campione. Una delle proprietà più importanti della tecnica XPS, inoltre, è la sua abilità nel distinguere le diverse configurazioni dei legami chimici. Le energie di legame degli elettroni in un atomo sono infatti influenzate dall'intorno chimico in cui si trova: si osserveranno quindi *chemical shifts* dei picchi nel diagramma ottenuto.

Nonostante l'XPS venga principalmente usata per studiare la composizione e lo stato di ossidazione degli atomi superficiale, la tecnica fornisce indicazioni anche sulla dispersione degli atomi e quindi consente di effettuare un'analisi semi-quantitativa: dal numero degli elettroni emessi si può ottenere la concentrazione degli atomi nel campione[1].

3.4.2 Risultati

La figura 3.18 riporta gli spettri XPS dei quattro catalizzatori sintetizzati a base di ceria nell'orbitale interno Ce 3d. I picchi "u" e "v" sono relativi agli stati $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$, rispettivamente. I doppietti (v_0, u_0) , (v_2, u_2) e (v_3, u_3) sono attribuiti allo stato ossidato Ce^{4+} del cerio, mentre il doppietto (v_1, u_1) si riferisce allo stato ridotto Ce^{3+} [11]. Nelle tabelle 3.3 e 3.4 sono riportate le abbondanze relative degli ioni Ce^{3+} e Ce^{4+} (in percentuali atomiche, %) stimate dalla deconvoluzione dei picchi dello spettro Ce 3d. In tabella 3.5 sono invece riportate le concentrazioni (%) degli ioni Ce^{3+} superficiali dei quattro catalizzatori sintetizzati.

Tabella 3.3 percentuali atomiche degli ioni Ce^{3+} e Ce^{4+} e relative energie di legame ottenute dalla deconvoluzione dei picchi dello spettro XPS Ce 3d_{5/2}

Campione	$v_0 Ce^{4+}$		$v_1 Ce^{3+}$		$v_2 Ce^{4+}$		$v_3 Ce^{4+}$	
	% at.	BE (eV)						
Ce-NC	13,43	881,33	9,79	883,08	11,89	887,8	21,09	897,33
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -NC	15,99	880,59	7,18	882,31	14,03	886,99	22,28	896,44
Ce-SCS	8,39	881,26	17,46	882,21	16,45	887,78	21,18	897,27
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -SCS	15,39	881,98	12,63	885,55	11,28	889,61	18,34	897,8

Tabella 3.4 percentuali atomiche degli ioni Ce^{3+} e Ce^{4+} e relative energie di legame ottenute dalla deconvoluzione dei picchi dello spettro XPS Ce 3d_{3/2}

Campione	$u_0 Ce^{4+}$		$u_1 Ce^{3+}$		$u_2 Ce^{4+}$		$u_3 Ce^{4+}$	
	% at.	BE (eV)						
Ce-NC	7,19	899,89	6,08	901,02	12,17	906,69	18,35	915,62
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -NC	10,12	899,05	3,69	900,46	9,37	906,22	17,33	914,8
Ce-SCS	7,47	899,85	5,2	901,26	9,56	906,47	14,29	915,64
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -SCS	12,18	900,52	-	-	11,74	906,87	18,43	916,32

Tabella 3.5 concentrazione Ce^{3+} (%) stimata dalla deconvoluzione degli spettri XPS Ce 3d

Campione	$Ce^{3+} (u_1+v_1)$ (%)
Ce-NC	15,87
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -NC	10,87
Ce-SCS	22,66
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -SCS	12,63

L'analisi della superficie tramite XPS suggerisce che, sulla superficie dei quattro campioni, il cerio sia presente in entrambi gli stati di ossidazione 3+ e 4+ e che lo stato di ossidazione principale sia quello ossidato Ce^{4+} . L'aggiunta del praseodimio al reticolo cristallino della ceria risulta in una quantità superficiale del cerio ridotto minore rispetto a quella ottenuta per i campioni di ceria pura. Questo andamento è in contrasto con le migliori proprietà redox ottenute per i catalizzatori di ceria e praseodimia: questi dati sono relativi alla sola superficie dei catalizzatori e perciò non sono del tutto rappresentativi dell'attività catalitica. I campioni SCS mostrano una concentrazione di Ce^{3+} (%) superiore rispetto ai rispettivi campioni nanostrutturati. L'elevata temperatura e l'esotermicità della reazione di sintesi SCS rispetto a quella idrotermale giustifica questo risultato.

In figura 3.19 sono rappresentati gli spettri XPS dei livelli energetici interni O 1s. Per tutti i campioni si osservano due picchi distinti relativi a due tipologie di ossigeno:

- Specie " O_α ": ossigeno chemisorbito superficialmente generalmente sotto forma di carbonati (CO_3^{2-}), ioni ossidrili (OH^-) e altri possibili anioni.

- Specie “O_β”: ossigeno di “*bulk*”, ossia direttamente legato al cerio nella classica struttura fluoritica CeO₂.

L’ossigeno chemisorbito (O_α) è più reattivo rispetto a quello di “*bulk*” (O_β): quest’ultimo, infatti, è legato più fortemente al reticolo cristallino della ceria e, infatti, ha energie di legame superiori. L’attività ossidativa di un catalizzatore dipenderà perciò dalla quantità relativa dell’ossigeno chemisorbito rispetto a quello di “*bulk*”.

La tabella 3.6 riassume le percentuali atomiche di queste due specie di ossigeno per ogni campione ottenuti dalla deconvoluzione degli spettri XPS O 1s.

Tabella 3.6 percentuali atomiche (%) e rapporto delle specie di ossigeno presenti sulla superficie dei quattro catalizzatori ottenute dalla deconvoluzione degli spettri XPS O 1s

Campione	O_α (% at.)	O_β (% at.)	O_α / O_β
Ce-NC	26,85	73,15	0,37
Ce₅₀Pr₅₀-NC	44,22	55,78	0,79
Ce-SCS	27,23	72,77	0,37
Ce₅₀Pr₅₀-SCS	70,65	29,35	2,41

I catalizzatori dopati con praseodimio mostrano una ricca popolazione di specie O_α: l’attività ossidativa di questi catalizzatori è superiore rispetto a quelli di ceria pura dal momento che è favorito lo spillover di ossigeno sulla superficie del catalizzatore. La caratteristica dei catalizzatori a base di ceria pura di esibire il minore rapporto O_α/O_β suggerisce che le reazioni di ossidazione siano mediate principalmente dall’ossigeno di “*bulk*”. La presenza superiore di specie O_β si traduce in un meccanismo di reazione di Mars-van Krevelen che richiede un’elevata mobilità degli ioni ossigeno attraverso il catalizzatore solido.

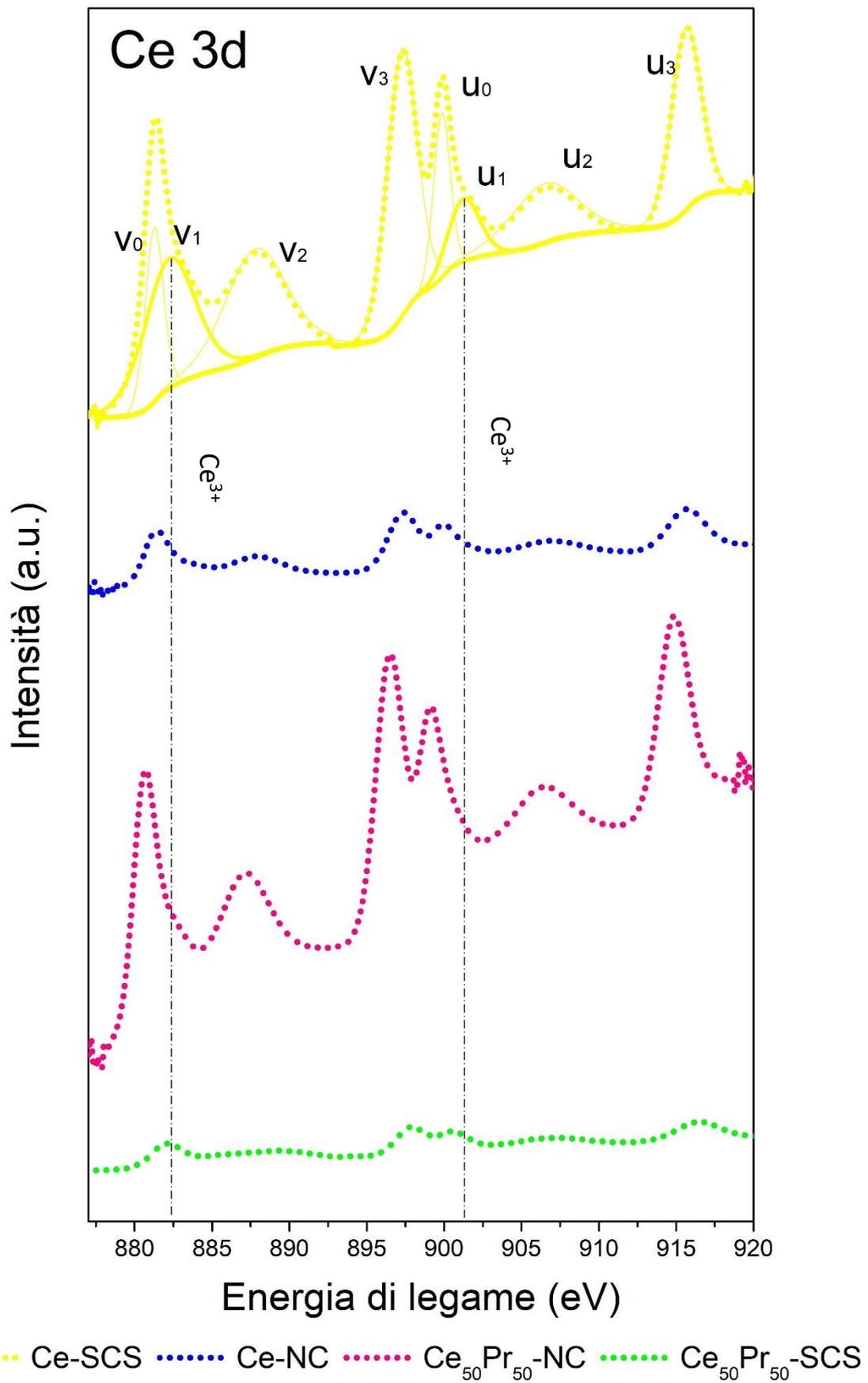


Figura 3.18 Spettri XPS orbitale Ce 3d per i quattro catalizzatori sintetizzati a base di ceria

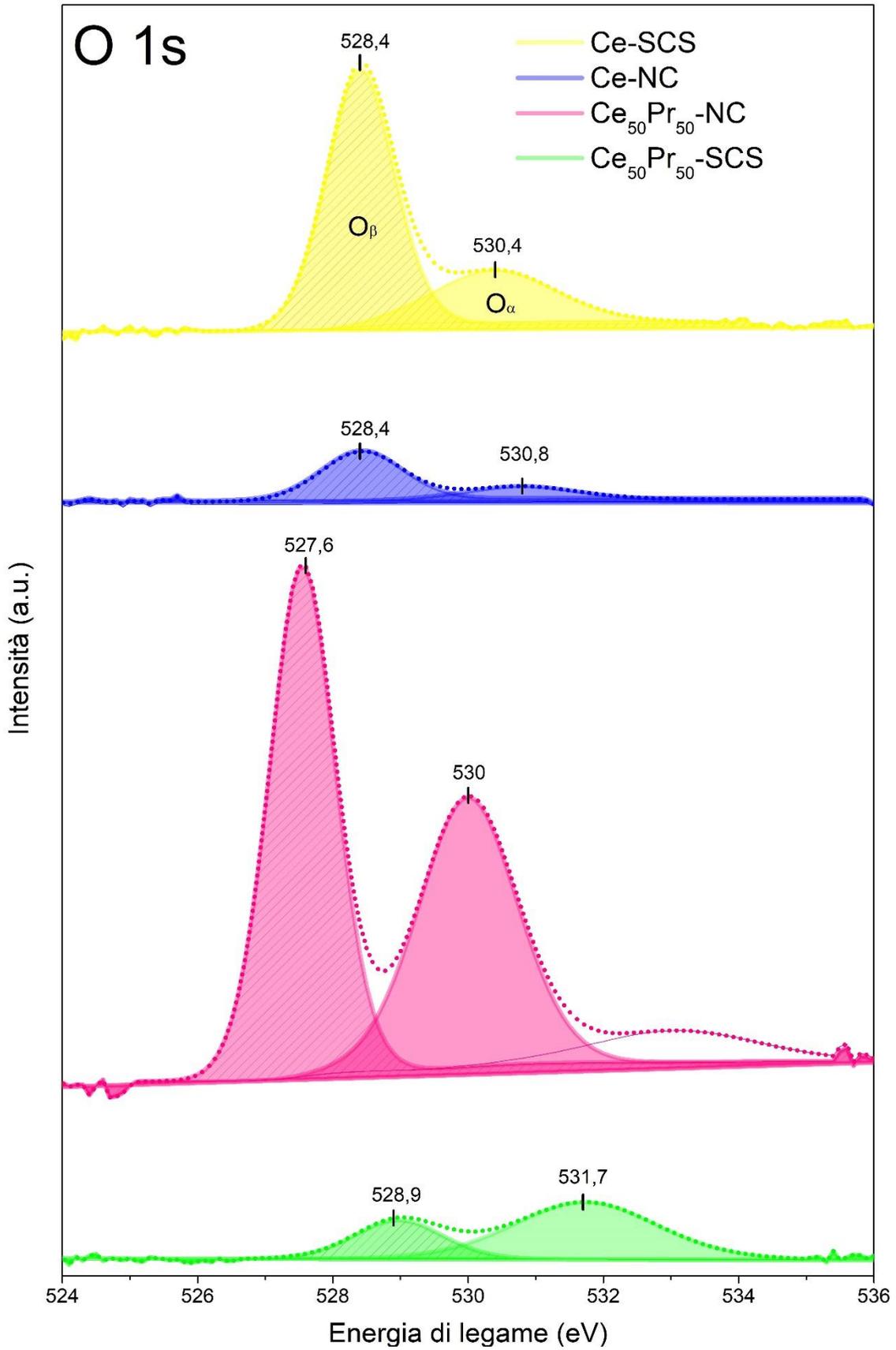


Figura 3.19 Spettri XPS orbitale O 1s per i quattro catalizzatori a base di ceria

3.5 TEMPERATURE-PROGRAMMED REDUCTION (TPR)

3.5.1 H₂-TPR

La *Temperature-programmed reduction* (TPR) fa parte delle tecniche a temperatura programmata (TP) che prevedono l'analisi del comportamento del materiale al variare della temperatura sotto condizioni controllate. Viene utilizzata per valutare la reattività di un catalizzatore in funzione della temperatura: infatti, la temperatura a cui una specie contenuta o adsorbita nel campione reagisce riflette la forza di legame. Le specie più reattive reagiscono a minor temperatura e viceversa. La TPR consente quindi di ottenere informazioni sulle fasi presenti e sul loro grado di riduzione. Durante l'analisi il gas riducente, generalmente argon o azoto contenente H₂, reagisce con gli atomi di ossigeno, derivanti esclusivamente dal catalizzatore solido, e si forma acqua come prodotto di reazione. Perciò, all'aumentare della temperatura, si monitora il consumo di H₂ e/o la formazione di un determinato prodotto. Questa misura viene effettuata attraverso un'analisi di conducibilità termica del gas utilizzando un TCD (*thermal conductivity detector*)[1].

L'analisi TPR è composta da due fasi principali. La prima consiste in un pretrattamento del campione, con aria a 150°C per un'ora, per eliminare acqua e altri contaminanti. Dopo aver raffreddato il campione a 25°C ha inizio la seconda fase dell'analisi. Si riscalda il campione fino ad 800°C con una rampa di 5 °C/min mentre si invia idrogeno (4,95% molare in Ar).

3.5.2 Risultati

La riducibilità dei catalizzatori a base di ceria è stata perciò valutata sulla base di un'analisi TPR. Questo tipo di analisi ha permesso di ottenere indicazioni sulla riducibilità e sul comportamento redox della ceria e dei materiali a base di ceria.

I profili H₂-TPR dei quattro catalizzatori, come si può vedere dalla figura 3.21, sono caratterizzati da un picco a bassa temperatura, compreso tra i 400 °C e i 600°C, e da un picco ad elevata temperatura, che avviene a temperature superiori ai 700°C. L'ultimo picco, dal momento che la prova è stata effettuata fino ad una temperatura di 800°C, non è visibile per tutti i catalizzatori.

I due campioni a base di ceria pura, prodotti tramite sintesi SCS uno (curva gialla) e sintesi idrotermale l'altro (curva azzurra), hanno un andamento pressoché analogo ed esibiscono il tipico trend H₂-TPR della ceria pura: presentano un primo picco di riduzione ad alta temperatura e, per temperature superiori ai 600°C, una riduzione continua del catalizzatore. Il primo picco è dovuto al processo di riduzione superficiale della ceria, mentre il secondo, non osservabile nel range di temperatura mostrato, è dovuto alla riduzione di *bulk*. Nella figura 3.20 sono riportati gli ingrandimenti dei profili TPR dei quattro campioni: il primo picco di riduzione dei due campioni di ceria pura si presentano a 543 °C per il campione di ceria nanostrutturata e a 566 °C per il campione SCS. La differenza osservata nella temperatura del picco di riduzione potrebbe risiedere nella diversa area superficiale dei due campioni: il campione di Ce-SCS ha un'area superficiale circa cinque volte maggiore rispetto a quella del campione di Ce-NC. La maggior quantità di siti attivi, per il campione Ce-SCS, si traduce in uno spostamento di qualche grado Celsius del picco.

Per entrambi i campioni contenente praseodimio è possibile distinguere (figura 3.20) due picchi di riduzione. Dal momento che il praseodimio genera una distorsione della struttura cristallina della ceria, un suo utilizzo come dopante potrebbe provocare un indebolimento del legame Ce-O con

conseguente rilascio di ossigeno a temperature inferiori rispetto a quelle della ceria pura. A causa di questa distorsione, perciò, ha origine il primo picco di riduzione. Dalla figura 3.20, si può osservare che per il campione SCS questo picco avviene ad una temperatura di 445 °C, mentre per il campione nanostrutturato ad una temperatura di 464 °C.

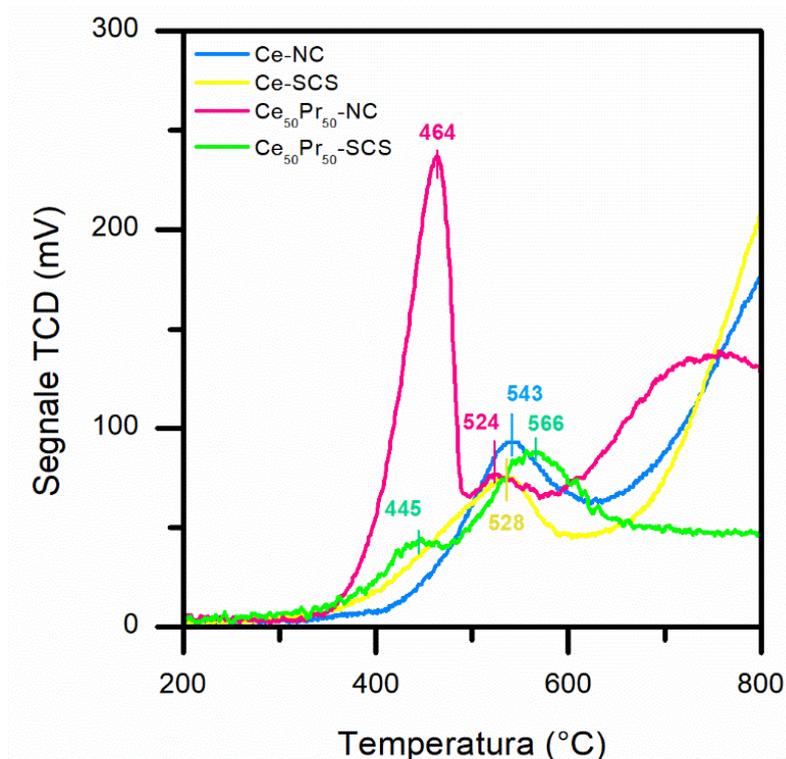


Figura 3.20 Ingrandimento primo picco di riduzione curve TPR dei quattro campioni sintetizzati a base di ceria

Le temperature osservate sono minori rispetto a quelle dei rispettivi campioni di ceria pura e perciò la riduzione è favorita dall'aggiunta di praseodimio. Il secondo picco, invece, potrebbe essere dovuto alla riduzione della ceria. La vicinanza, in termini di temperatura, al picco della ceria pura confermerebbe questa ipotesi. Per la Ce₅₀Pr₅₀-SCS il secondo picco avviene a 566 °C, mentre per la Ce₅₀Pr₅₀-NC a 524 °C. Anche per i campioni di ceria dopata con praseodimio la riduzione continua oltre i 600 °C.

Effettuando una deconvoluzione dei picchi di riduzione superficiale della ceria è stato possibile calcolare per ogni campione la quantità di idrogeno consumata per grammo di catalizzatore. In tabella 3.3 sono riportati la quantità dei quattro catalizzatori utilizzata e il consumo di idrogeno per unità di peso del campione.

Confrontando i valori ottenuti dai due campioni di ceria pura è evidente come la sintesi SCS porti ad avere un consumo di idrogeno maggiore. Questa differenza è attribuibile alla diversa area superficiale e giustifica l'ipotesi effettuata per giustificare la differente temperatura del picco di riduzione superficiale. La Ce-SCS, infatti, è caratterizzata da una maggiore area superficiale: il consumo di idrogeno, correlato alla quantità di siti attivi superficiali, sarà, di conseguenza, maggiore.

Per entrambe le tipologie di sintesi si osserva un aumento della quantità di idrogeno reagita introducendo il praseodimio nel reticolo cristallino. La maggior quantità di idrogeno consumata nel

caso della Ce₅₀Pr₅₀-NC rispecchia il comportamento del profilo TPR: il primo picco di riduzione osservato è due volte quello osservato per la Ce₅₀Pr₅₀-SCS.

Nella tabella 3.7 sono inoltre riportate le percentuali di riduzione del *monolayer* ottenute. Conoscendo, infatti, i parametri di cella e il numero di coordinazione è stato possibile calcolare la densità di ossigeno superficiale per grammo di catalizzatore.

Tabella 3.7 quantità di idrogeno consumata per la riduzione superficiale e percentuale di riduzione del monolayer dei quattro catalizzatori sintetizzati

Campione	g_{catalizzatore}	mmolH₂/g_{catalizzatore}
Ce-NC	0,0537	0,364
Ce₅₀Pr₅₀-NC	0,0533	0,541
Ce-SCS	0,0546	0,383
Ce₅₀Pr₅₀-SCS	0,0552	0,460

È evidente che i campioni di ceria drogati con praseodimio presentino una quantità di idrogeno consumata maggiore rispetto ai rispettivi campioni di ceria pura. La distorsione del reticolo cristallino dovuta alla presenza del praseodimio favorisce la riduzione superficiale della ceria.

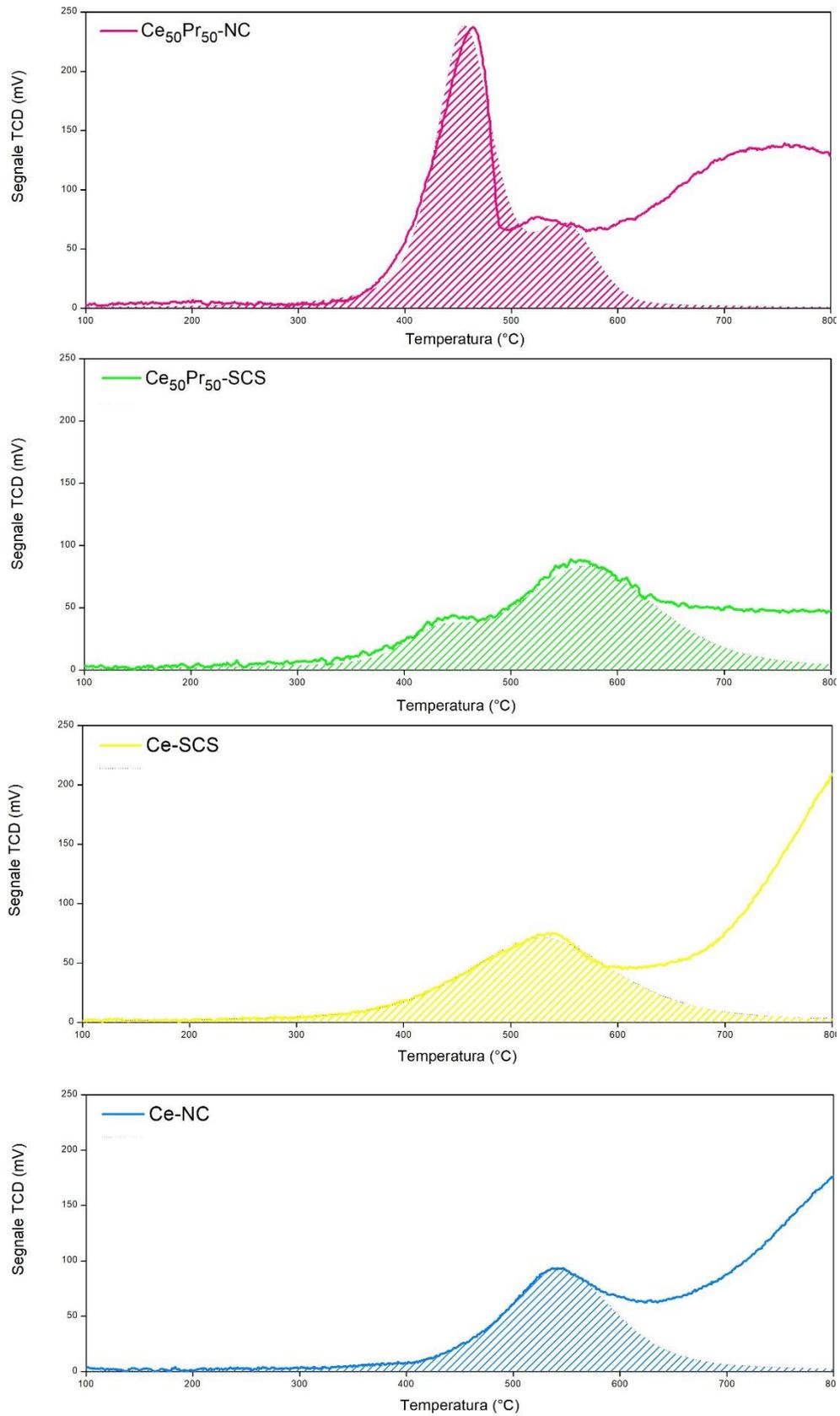


Figura 3.201 Curve TPR e loro deconvoluzioni per i quattro catalizzatori sintetizzati a base di ceria

4 ATTIVITÀ CATALITICA

Allo scopo di valutare l'attività catalitica dei catalizzatori sintetizzati nei confronti dell'abbattimento degli inquinanti NO_x e particolato sono state effettuati diversi test catalitici. Nei successivi paragrafi si andranno a descrivere le diverse tipologie di prove effettuate, le configurazioni reattoristiche e i risultati ottenuti.

4.1 ATTIVITÀ CATALITICA CATALIZZATORI STRUTTURATI

4.1.1 Preparazione reattore

Una volta incanestrato il monolita all'interno del *canning*, come mostrato nel paragrafo 2.2.3, il reattore viene chiuso alle due estremità, le quali consentiranno il passaggio della corrente gassosa, e inserito in un forno con controllore PID (Figura 4.1). La tenuta del reattore è garantita da guarnizioni in vermiculite e il forno è isolato accuratamente dall'ambiente esterno con della lana di vetro.



Figura 4.1 reattore e forno per test con monoliti

Vengono effettuate delle misure di temperatura attraverso tre termocoppie: la prima è posizionata nel forno a contatto con le resistenze elettriche e le altre due all'interno del reattore. Le due termocoppie del reattore sono posizionate una prima del monolita, dove si ha l'ingresso del fluido fresco, e l'altra dopo il monolita, dove si ha l'uscita dei gas esausti. La seconda termocoppia è posizionata in modo tale da fornire la reale temperatura di reazione essendo posizionata il più vicina possibile al catalizzatore strutturato. È inoltre presente un sistema di misurazione di pressione che fornisce i dati delle perdite di carico tra ingresso e uscita al reattore. Le portate dei flussi gassosi, che vanno a costituire l'alimentazione, sono regolate tramite *mass flow*, opportunamente e regolarmente tarati prima di effettuare le prove catalitiche. I gas esausti vengono dapprima inviati ad un flussimetro, poi a due analizzatori e infine allo scarico. I due analizzatori utilizzati sono: Emerson XStream X2GP, che misura le concentrazioni di O_2 , NO_2 e NO , e un analizzatore continuo ad infrarossi

(NDIR) ABB Uras 14, per la misura di CO e CO₂. Il reattore è inoltre fornito di una linea di *by-pass*, nel quale fluisce inizialmente la miscela fluida in modo da raggiungere i valori desiderati di concentrazione dei gas principali. In figura 4.2 è mostrato lo schema esplicativo dell'impianto pilota appena descritto.

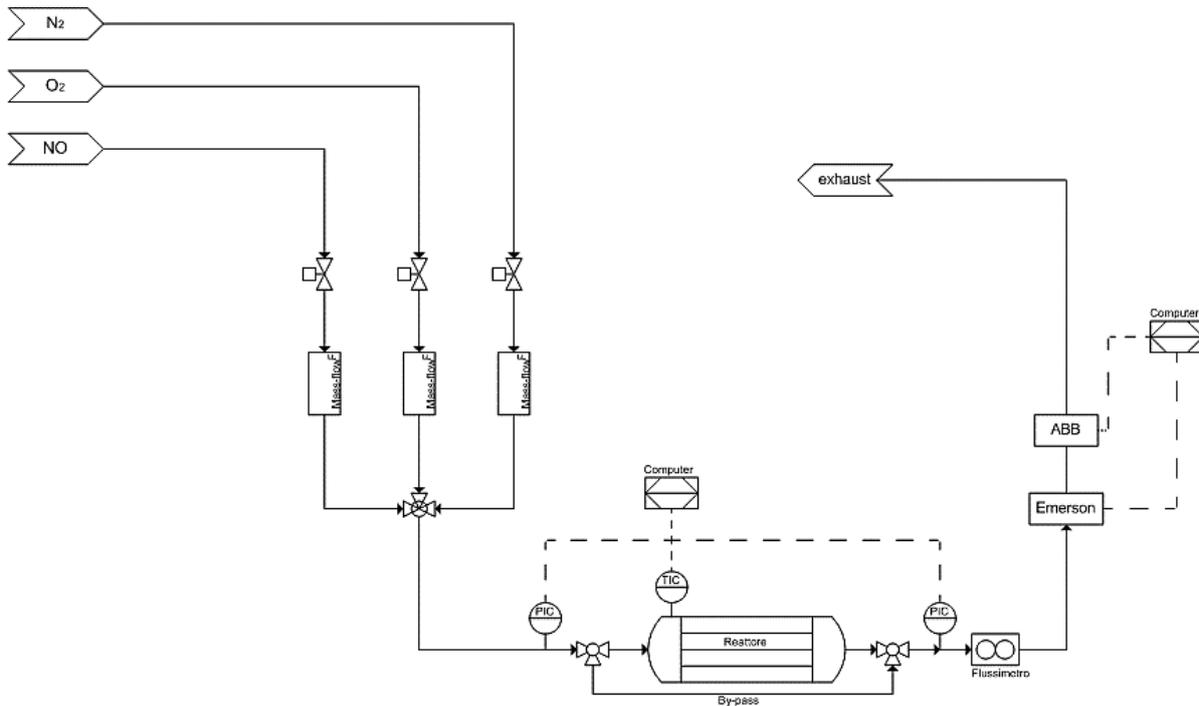


Figura 4.2 Schema impianto pilota monoliti

4.1.2 Test catalitici

Sono state effettuate tre tipologie di test catalitici per valutare l'attività dei quattro catalizzatori strutturati:

a) Ossidazione soot

Questo test consiste nel valutare le performance dei catalizzatori per quanto riguarda l'abbattimento del particolato. Può essere scomposto in diverse fasi. Prima del vero e proprio test catalitico si effettua un primo pretrattamento con azoto: si invia una corrente di azoto di rete e si effettua il riscaldamento del reattore fino ad una temperatura di 400 °C con una rampa di 10 °C/min. Raggiunto il set-point di temperatura si continua ad inviare azoto per almeno 1 h. Questa prima fase è necessaria per effettuare una pulizia del sistema filtrante che potrebbe essere contaminato da eventuali impurezze. La temperatura finale è stata scelta sulla base delle condizioni operative a cui lavorano gli analoghi sistemi commerciali. Finita la prima fase si effettua la prima ossidazione del particolato. Si invia nel *by-pass* una miscela di azoto e ossigeno da bombola in modo tale da stabilizzare il valore di concentrazione desiderato pari al 10% vol. di O₂. Una volta effettuata la stabilizzazione si invia la corrente al reattore per dare inizio all'ossidazione del *soot*. Dopo 4 h si riscalda il reattore fino ad una temperatura di 650°C, con rampa di 10 °C/min. Raggiunto questo valore di temperatura, al quale si ha la combustione spontanea del particolato, si aspetta il tempo necessario perché si bruci tutto il *soot* rimasto. Una volta, perciò, che le concentrazioni di CO e CO₂ rilevate dall'analizzatore ABB hanno

raggiunto un valore minimo stazionario la prova è terminata. Si effettua, infine, un raffreddamento del reattore fino a temperatura ambiente: in questo step viene comunque inviato ossigeno al reattore in modo tale da riossidare il principio attivo. Nella figura 4.3 è rappresentato l'andamento delle temperature, rilevate dalle tre termocoppie, caratteristiche di questo test catalitico. Di particolare importanza è la temperatura di uscita (T_{outlet} in rosso in figura 4.3) che rappresenta la temperatura di reazione.

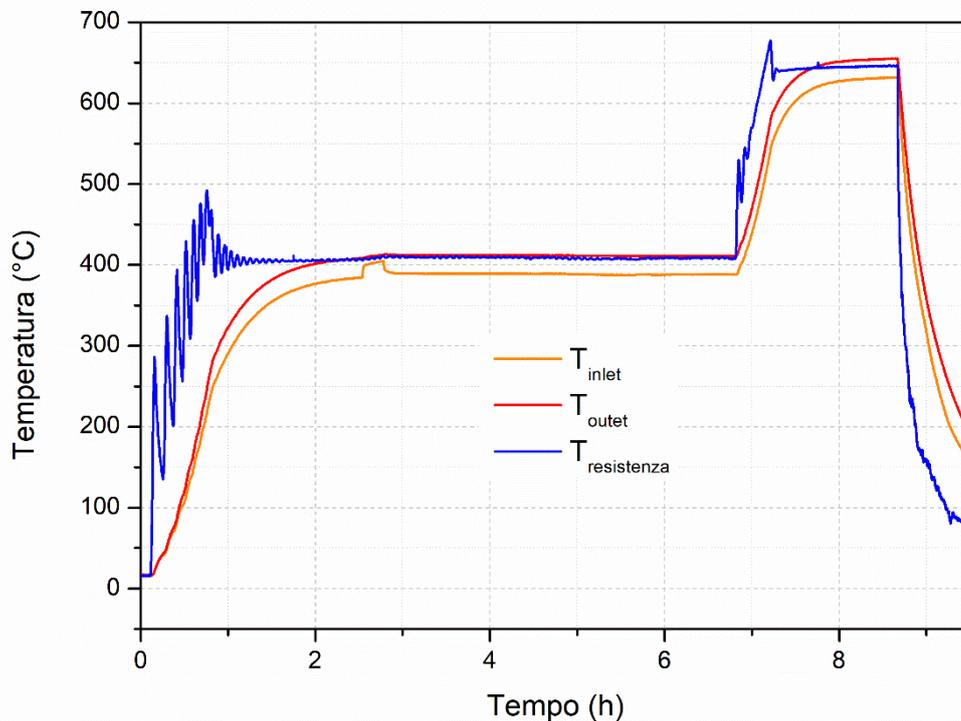


Figura 4.3 Andamento della temperatura per il test catalitico di ossidazione del soot con monoliti

b) *Ossidazione assistita del soot con NO_x*

La prova di ossidazione del particolato viene ripetuta in presenza di NO_x . Il metodo di test è analogo a quello della prova precedente di ossidazione del particolato in assenza degli ossidi di azoto. Le uniche differenze risiedono nelle due fasi di ossidazione a diversa temperatura. Una volta effettuato il pretrattamento, infatti, la corrente da inviare al reattore per effettuare la prima ossidazione è composta da O_2 , N_2 e NO da bombola. La portata e le concentrazioni sono analoghe a quelle della prova di ossidazione dell' NO : 1,5 L/min con 10 %vol. di O_2 e 1000 ppm di NO . Dopo le 4 h della prima fase di ossidazione si effettua il riscaldamento a 650 °C, ma inviando solo ossigeno al 10 %vol. in azoto. La prova prosegue infine allo stesso modo della precedente.

c) *Ossidazione NO*

In questa tipologia di test viene valutata l'attività dei catalizzatori nei confronti dell'ossidazione dell' NO a NO_2 . Si alimentano 1,5 L/min e la composizione della corrente è la seguente: 10 %vol. di O_2 e 1000 ppm di NO_x (a causa dell'equilibrio termodinamico della reazione di ossidazione dell' NO si avrà una miscela di NO e NO_2 che dipenderà dalle condizioni operative). Si effettua inizialmente un pretrattamento in azoto a 100°C per circa 30 min, seguito da un riscaldamento a gradino di temperatura fino a 650 °C. Ogni gradino incrementa la temperatura di 50°C la quale

viene mantenuta per almeno 20 minuti in modo da raggiungere l'equilibrio termodinamico della reazione di ossidazione dell'NO a NO₂.

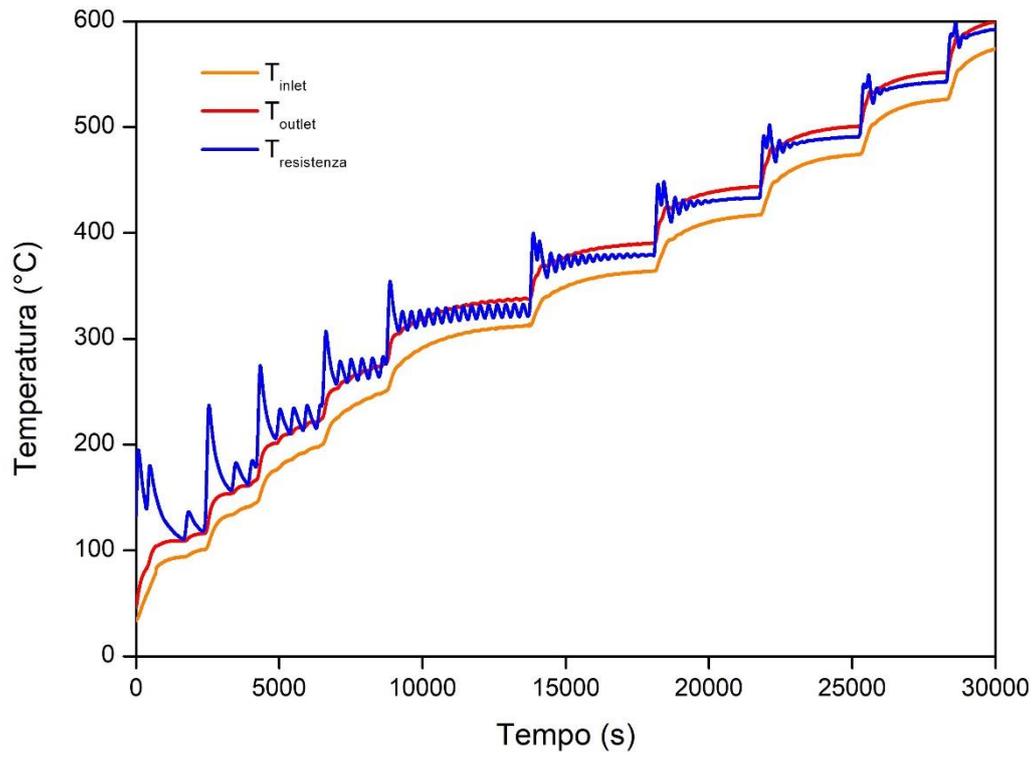


Figura 4.4 Andamento della temperatura per il test catalitico di ossidazione dell'NO con monoliti

4.1.3 Risultati

4.1.3.1 Ossidazione soot

In figura 4.5 è riportato l'andamento della conversione del particolato per i quattro catalizzatori scelti a base di ceria. Per un'opportuna valutazione dell'attività catalitica è riportata anche la conversione ottenuta per la prova in "bianco", ovvero per la prova non catalitica.

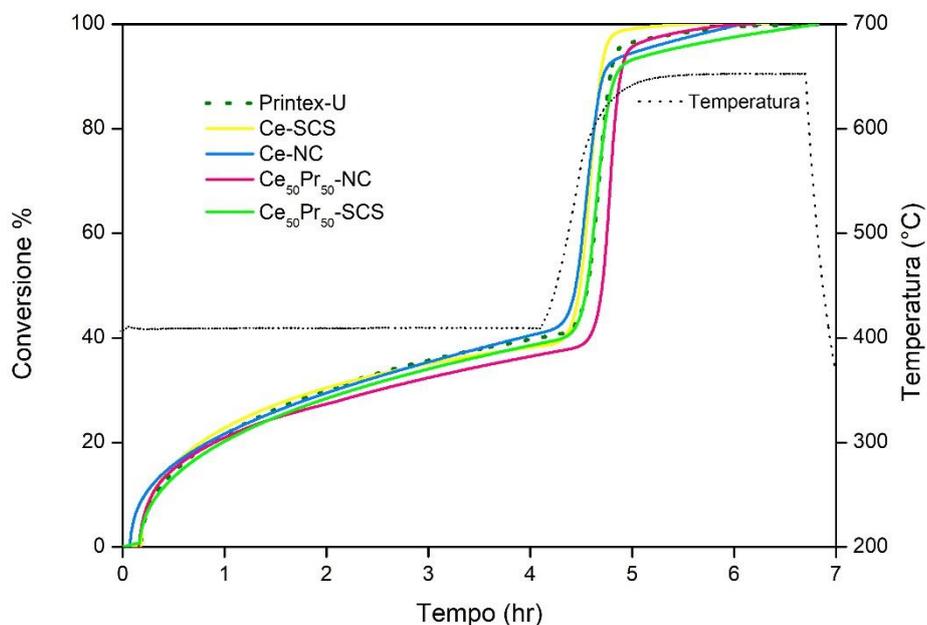


Figura 4.5 Conversione % del particolato in funzione del tempo dei quattro catalizzatori in atmosfera con 10% O₂

Come si può osservare dalla figura è evidente come la presenza dei catalizzatori non abbia favorito la reazione di ossidazione del soot: l'andamento della conversione è analogo a quello della prova non catalitica. Le lievi differenze riscontrate negli andamenti sono dovute al differente *loading* di particolato necessario per rispettare il rapporto soot-catalizzatore di 1:20 scelto. In tabella 4.1 sono riportate le quantità di particolato ossidate durante le prove catalitiche; queste dipendono dalla quantità di soot depositata nel monolita durante l'impregnazione.

Tabella 4.1 quantità di soot ossidato per ogni prova di ossidazione in atmosfera di 10% O₂

Campione	Soot ossidato (mg)
bianco	164
Ce-NC	155
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -NC	150
Ce-SCS	170
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -SCS	153

È importante, tuttavia, andare comunque a valutare se i catalizzatori siano andati a modificare la selettività della reazione di ossidazione del particolato. Sono perciò riportati nelle figure 4.6 e 4.7 le concentrazioni di CO e CO₂ per la reazione di ossidazione del soot in presenza dei quattro catalizzatori sintetizzati e per la reazione non catalizzata.

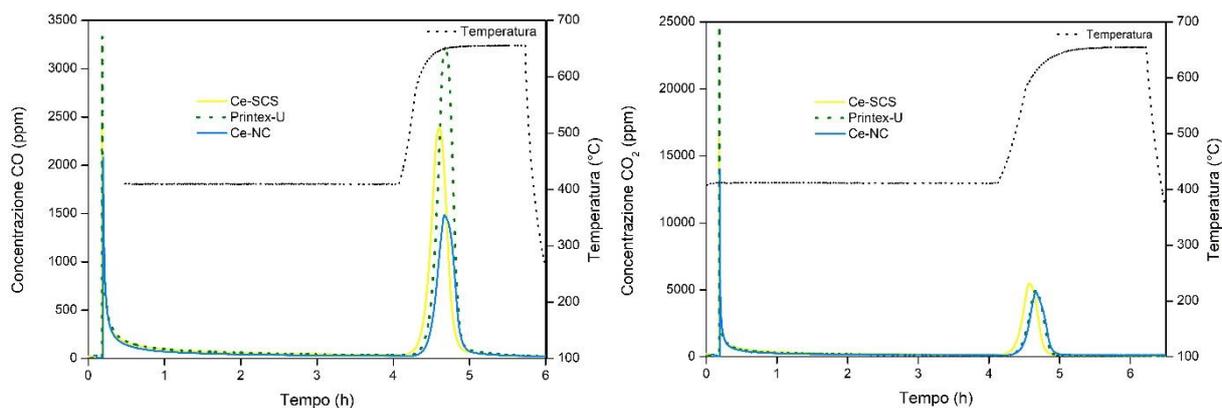


Figura 4.6 Concentrazione CO in funzione del tempo per i campioni Ce-SCS e Ce-NC per le prove in atmosfera di azoto con 10% di O₂

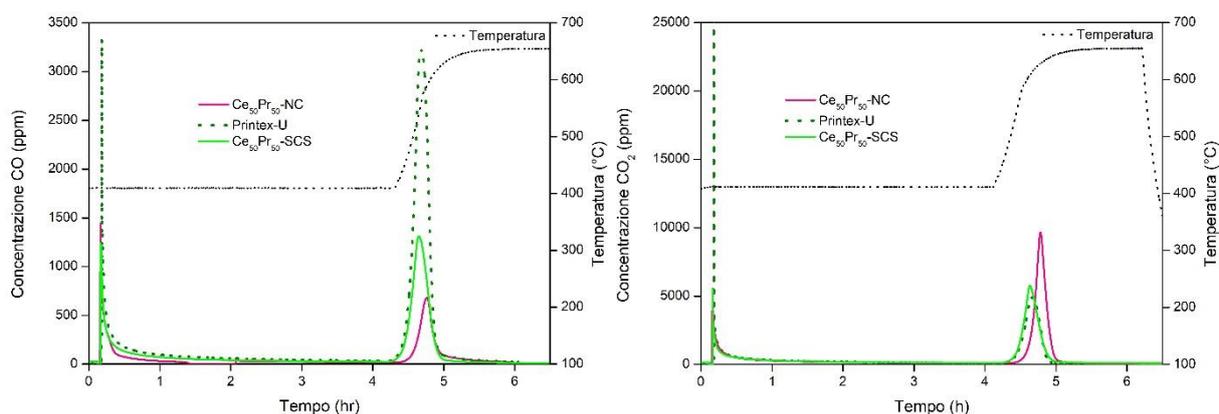


Figura 4.7 Concentrazione di CO e CO₂ in funzione del tempo per i campioni Ce₅₀Pr₅₀-SCS e Ce₅₀Pr₅₀-NC per le prove in atmosfera di azoto con 10% di O₂

È di fondamentale importanza in questo tipo di analisi l'andamento del CO; infatti, il filtro antiparticolato è l'ultimo ostacolo a cui vanno incontro gli inquinanti emessi da un motore Diesel e per questo motivo le emissioni di CO devono essere ridotte il più possibile e deve essere favorita la formazione di CO₂. È subito evidente dagli andamenti dei grafici che i catalizzatori a base di sola ceria promuovano la reazione di ossidazione del particolato con una maggiore formazione del prodotto indesiderato, il monossido di carbonio, rispetto ai catalizzatori dopati con praseodimio. Le emissioni di CO per i catalizzatori Ce-NC e Ce-SCS, infatti, sono superiori di 1000 ppm rispetto ai campioni Ce₅₀Pr₅₀-NC e Ce₅₀Pr₅₀-SCS, rispettivamente. I catalizzatori contenenti praseodimio nel reticolo, pur non modificando la cinetica della reazione di ossidazione del soot sembrano modificare la selettività della reazione, favorendo la formazione di anidride carbonica. Tra i campioni contenenti praseodimio, infine, la Ce₅₀Pr₅₀-NC mostra una variazione di selettività superiore rispetto alla Ce₅₀Pr₅₀-SCS.

4.1.3.2 Ossidazione del soot assistita con NO_x

La prova di ossidazione del particolato è stata dunque ripetuta in presenza di NO_x . In questo caso l'andamento della conversione del particolato in funzione del tempo è rappresentato in figura 4.8.

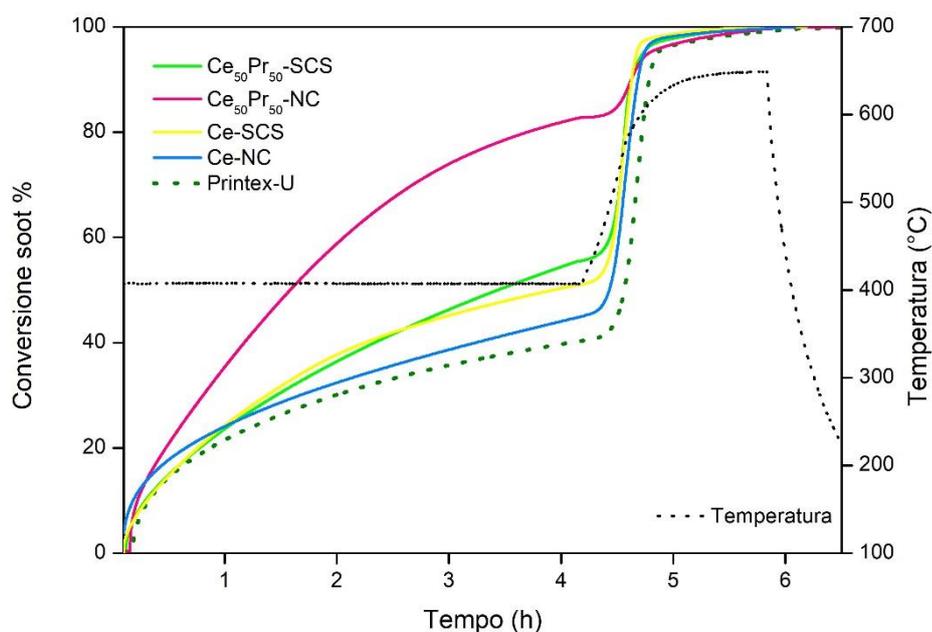


Figura 4.8 Conversione % del particolato in funzione del tempo dei quattro catalizzatori in atmosfera di 10% O_2 e 1000 ppm NO_x

Osservando la figura è evidente come gli NO_x abbiano influito positivamente sull'ossidazione del particolato. Le conversioni, in effetti, sono superiori rispetto a quelle ottenute utilizzando come comburente solo ossigeno e il trend di reattività è: $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-NC} > \text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-SCS} > \text{Ce-SCS} > \text{Ce-NC}$. Solo il catalizzatore a base di ceria nanostrutturata non mostra attività catalitica superiore rispetto all'ossidazione del soot non catalitica: consente il raggiungimento di una conversione pari a 45% contro il 40% circa del test con solo Printex-U. Il campione di Ce-SCS, invece, raggiunge una conversione massima a 400 °C pari a circa il 50%. L'elevata area superficiale della ceria SCS giustifica l'elevata attività riscontrata a relativamente basse temperature rispetto al campione nanostrutturato. Altri studi [28] hanno suggerito che a basse temperature (250°C-400°C) la reazione di ossidazione del soot fosse controllata dalla presenza del NO_2 : l'elevata attività mostrata dal campione Ce-SCS conferma il ruolo dell' NO_2 nell'iniziare la reazione. I campioni di ceria pura SCS, invero, sono quelli che hanno mostrato miglior attività nell'ossidazione dell' NO . I catalizzatori a base di ceria dopata con praseodimia mostrano attività catalitica superiore rispetto ai campioni di ceria pura nonostante questi ultimi abbiano area superficiale simile (Ce-NC) o superiore (Ce-SCS). La morfologia e perciò i piani superficiali esposti sono, appunto, un altro fattore rilevante nel determinare l'attività di un catalizzatore. Si osserva quindi il raggiungimento di una conversione pari al 57% per il catalizzatore SCS e pari all'83% per quello nanostrutturato a 400 °C. L'aggiunta del praseodimio al reticolo cristallino migliora le proprietà redox e l'OSC del catalizzatore sintetizzato sia attraverso la sintesi SCS sia con la sintesi idrotermale. La sostituzione, infatti, dei cationi cerio con cationi $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ nella struttura aumenta il numero di siti redox superficiali (Ce^{3+} e Pr^{4+}) e quindi di vacanze di ossigeno le quali giocano un ruolo fondamentale nel promuovere l'attività catalitica di un catalizzatore. Il catalizzatore nanostrutturato di ceria e praseodimia mostra attività catalitica di molto

superiore rispetto a tutti gli altri catalizzatori. Dal momento che questa attività non è stata riscontrata nell'ossidazione del particolato con solo ossigeno, si ipotizza che questo catalizzatore sia caratterizzato da una migliore capacità di ossidazione nei confronti del monossido di azoto.

In tabella 4.2 sono riportate le quantità di particolato ossidate nelle prove catalitiche e in quella in presenza di solo Printex-U.

Tabella 4.2 quantità di soot ossidato per ogni prova di ossidazione in atmosfera di 10% O₂ e 1000 ppm di NO

Campione	Soot ossidato (mg)
bianco	130
Ce-NC	135
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -NC	142
Ce-SCS	130
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -SCS	158

Le quantità di particolato ossidato sono simili tra loro e perciò le attività dei catalizzatori possono essere confrontate tra loro senza incorrere in errori. Infatti, la presenza di un maggiore *loading* di soot comporterebbe una maggiore ossidazione dovuta agli *hot-spots* generati localmente e non alla maggior attività del catalizzatore. In figura 4.9 e 4.10 sono riportate le concentrazioni di CO e CO₂ in uscita.

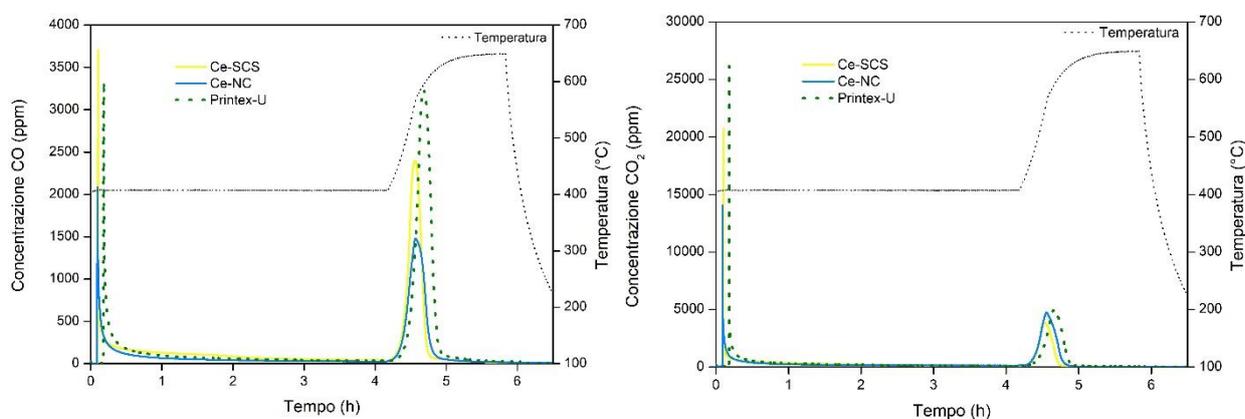


Figura 4.9 Concentrazione CO in funzione del tempo per i campioni Ce-SCS e Ce-NC per le prove in atmosfera di azoto con 10% di O₂ e 1000 ppm di NO

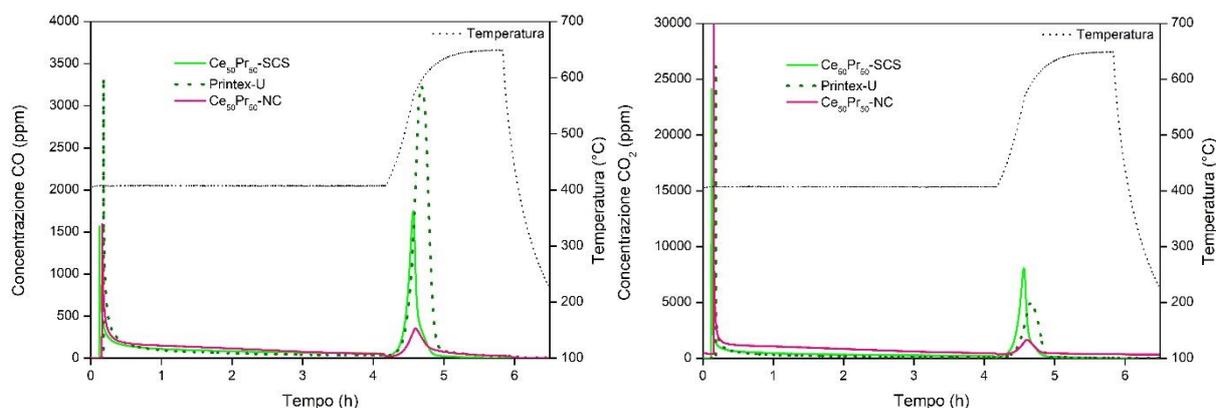


Figura 4.10 Concentrazione CO in funzione del tempo per i campioni Ce₅₀Pr₅₀-SCS e Ce₅₀Pr₅₀-NC per le prove in atmosfera di azoto con 10% di O₂ e 1000 ppm di NO

Come si può osservare dai grafici precedenti la presenza del catalizzatore sposta la selettività della reazione verso la produzione di CO₂ dal momento che i picchi di CO, in corrispondenza di entrambe le temperature di set-point scelte di 400°C e 650°C, sono inferiori rispetto a quelli della reazione non catalizzata. Tra tutti i catalizzatori testati, quello a base di ceria e praseodimia nanostrutturata è quello che mostra il picco più intenso di emissioni di CO₂ a basse temperature, 400°C, mentre a 650°C presenta le emissioni minori di entrambi gli inquinanti. La Ce₅₀Pr₅₀-NC, perciò, mostra promettente selettività e attività catalitica a minori temperature per l'abbattimento del particolato in presenza di NO_x rispetto agli altri catalizzatori testati.

Per meglio comprendere il comportamento degli ossidi di azoto durante le prove catalitiche si riportano nelle figure seguenti (figure da 4.11 a 4.14) gli andamenti delle concentrazioni di NO e NO₂ ottenute.

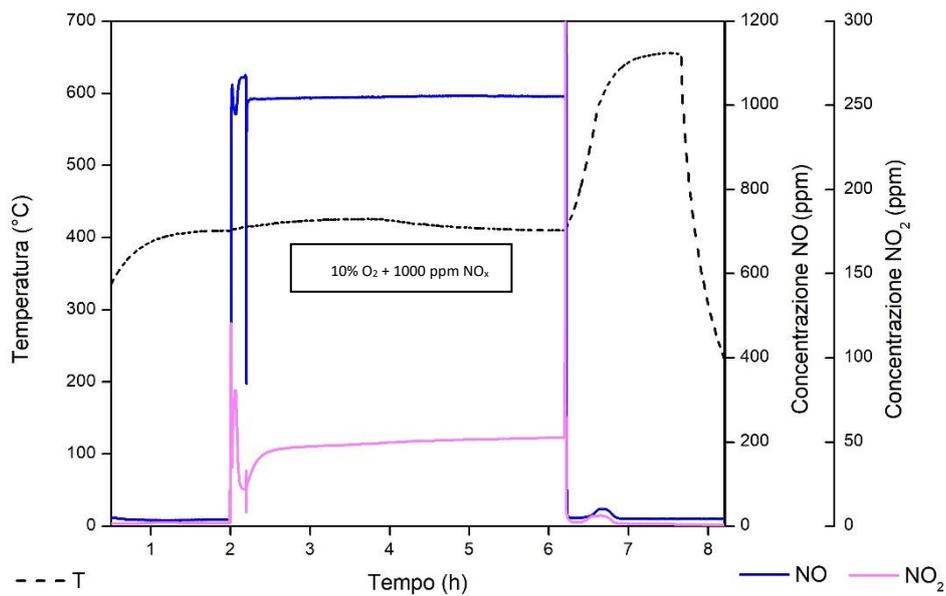


Figura 4.11 Concentrazioni NO_x e Temperatura del test catalizzato da Ce-SCS

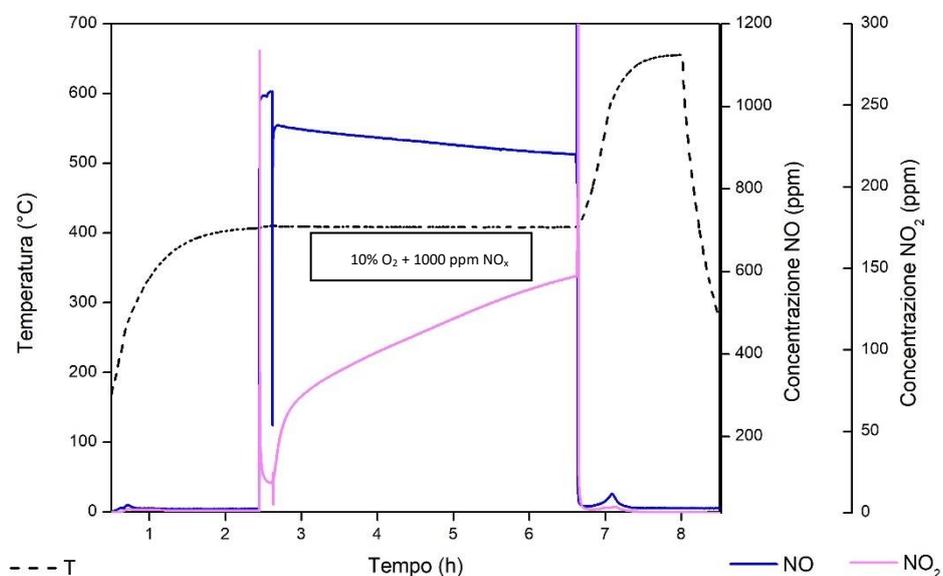


Figura 4.12 Concentrazioni NO_x e Temperatura del test catalizzato da Ce₅₀Pr₅₀-SCS

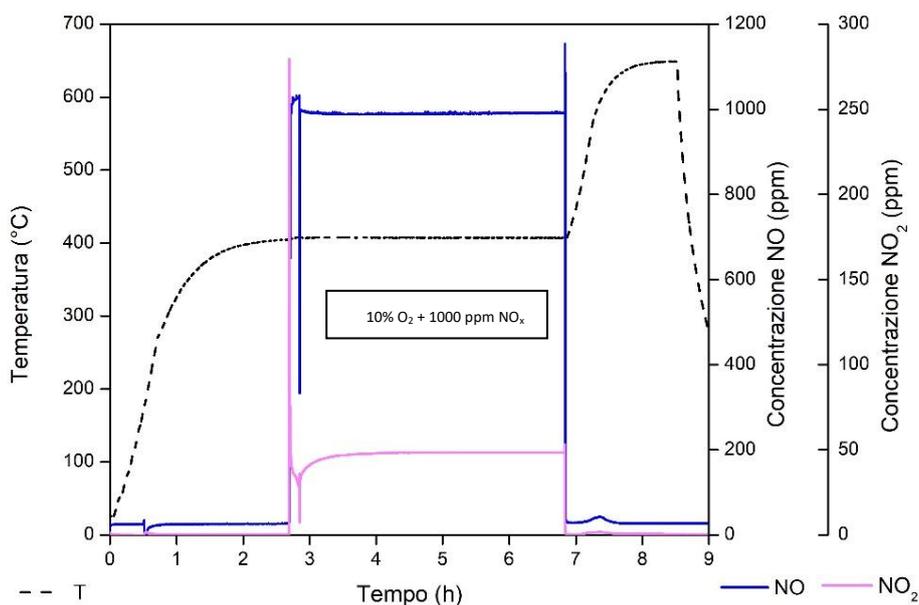


Figura 4.13 Concentrazioni NO_x e Temperatura del test catalizzato da Ce-NC

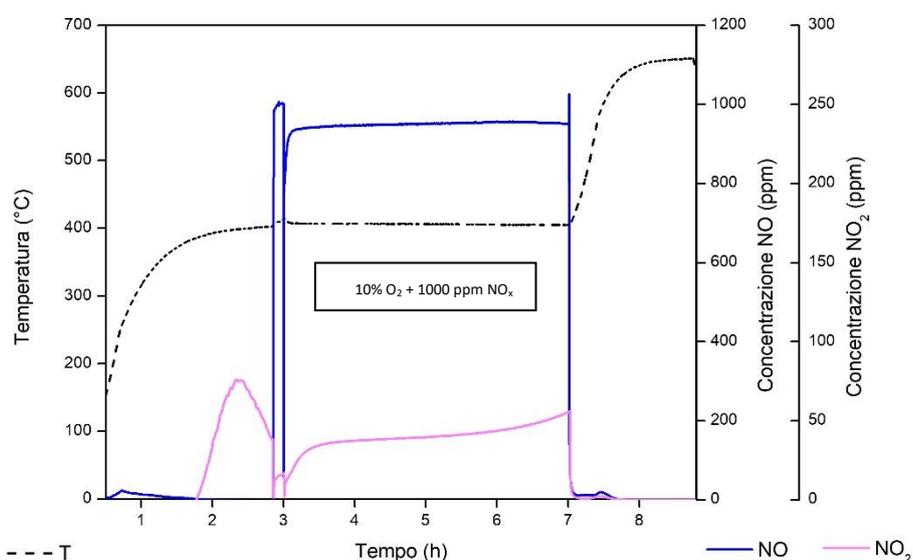


Figura 4.14 Concentrazioni NO_x e Temperatura del test catalizzato da $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}$ -NC

Dall'andamento degli NO_x ottenuto per le quattro prove catalitiche è evidente come utilizzando i campioni di ceria pura la conversione di NO a NO_2 non sia stata elevata come per i campioni dopati con praseodimia. Questo giustifica le minori attività catalitiche ottenute dai catalizzatori Ce-NC e Ce-SCS nei confronti dell'abbattimento del particolato. Le elevate performance ottenute dal campione $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}$ -SCS e in minor quantità dalla $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}$ -NC possono essere dovute alla superiore attività di questi catalizzatori nei confronti dell'ossidazione dell'NO. Per confermare questa ipotesi sono state effettuate anche delle prove catalitiche (i cui risultati sono descritti nel paragrafo 4.1.3.3) di ossidazione di NO.

4.1.3.3 Ossidazione NO

Dai dati ottenuti per le prove di ossidazione del monossido di carbonio è stato possibile ottenere l'andamento delle concentrazioni di NO e NO₂ in funzione della temperatura. Le figure 4.15 e 4.16 sono il risultato della discretizzazione di questi andamenti: raffigurano, perciò, le concentrazioni degli inquinanti raggiunto uno stazionario in funzione della temperatura di set-point.

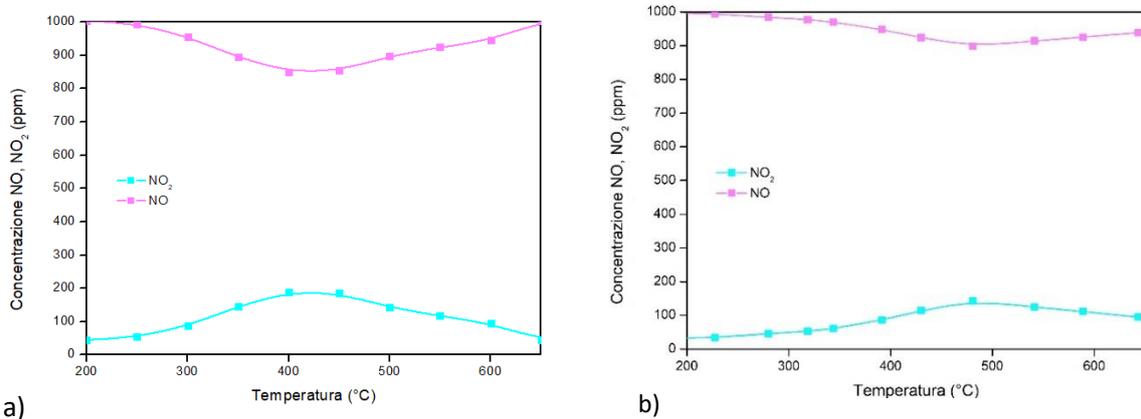


Figura 4.15 Concentrazioni NO_x in funzione della temperatura per la prova di ossidazione di NO con Ce-SCS a) e Ce-NC b)

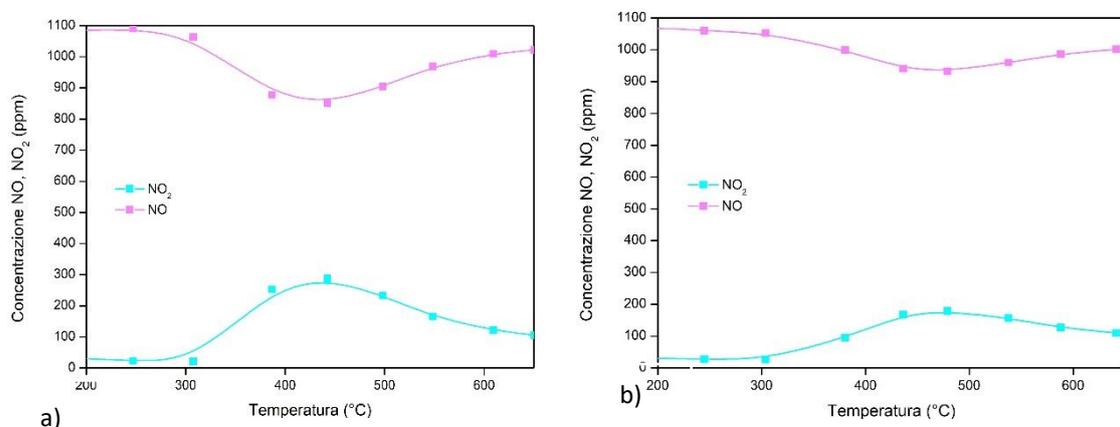


Figura 4.16 Concentrazioni NO_x in funzione della temperatura per la prova di ossidazione di NO con Ce₅₀Pr₅₀-SCS a) e Ce₅₀Pr₅₀-NC b)

Nella figura 4.15 a) e b) sono rappresentati gli andamenti degli NO_x per i campioni di Ce-SCS e Ce-NC, rispettivamente. Tra i due catalizzatori di ceria pura quello sintetizzato con il metodo SCS mostra un'attività superiore rispetto a quello nanostrutturato. Il picco di conversione di NO a NO₂ avviene per il primo catalizzatore ad una temperatura prossima ai 400°C, mentre per il secondo a circa 500°C. L'attività superiore è dovuta all'elevata area superficiale del campione sintetizzato con la sintesi SCS. Il campione SCS dopato con praseodimio mostra attività superiori rispetto al corrispondente campione puro: il picco di conversione è sempre prossimo ai 400°C ma mostra una formazione di NO₂ a scapito dell'NO maggiore. La presenza del praseodimio, perciò, oltre a favorire la reazione di ossidazione del particolato ha anche un effetto benefico sulla cinetica della reazione di ossidazione del monossido di carbonio. Il Praseodimio infatti, se aggiunto come dopante nella ceria, aumenta i difetti reticolari e quindi le vacanze anioniche responsabili dell'ossidazione. Il catalizzatore nanostrutturato dopato con praseodimia, invece, non mostra performance superiori rispetto agli altri campioni nonostante l'elevata attività catalitica nei confronti della reazione di ossidazione del particolato assistita con NO_x.

Nelle figure seguenti (figura 4.17 e 4.18) è riportato l'andamento delle concentrazioni relative di NO_2 in funzione della temperatura ottenute per i quattro catalizzatori sintetizzati. È inoltre rappresentata la curva di equilibrio termodinamico dell'ossidazione dell'NO (curva a punti arancione) in modo tale da poter effettuare un confronto più accurato tra le selettività della reazione in presenza dei quattro catalizzatori.

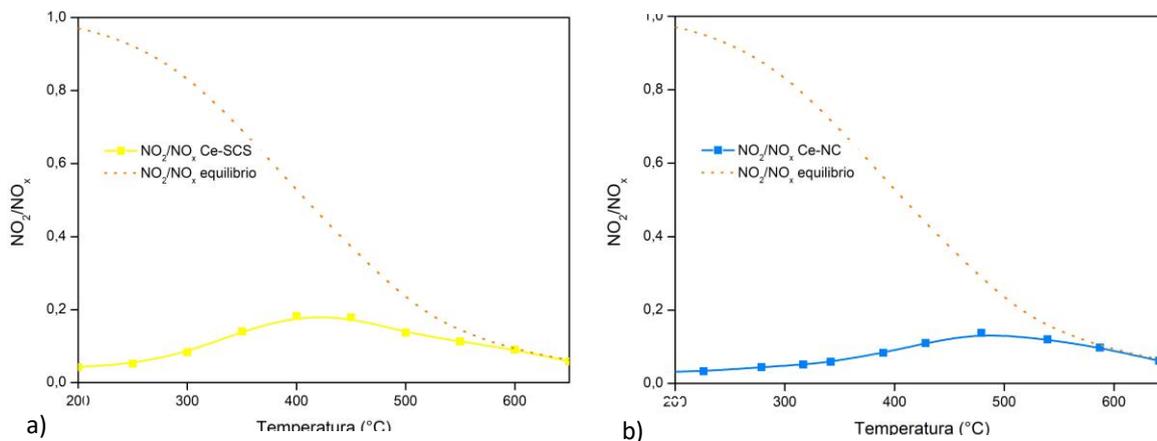


Figura 4.17 Confronto tra le concentrazioni relative di NO_2 in funzione della temperatura per la prova di ossidazione di NO, con Ce-SCS a) e Ce-NC b), e all'equilibrio termodinamico

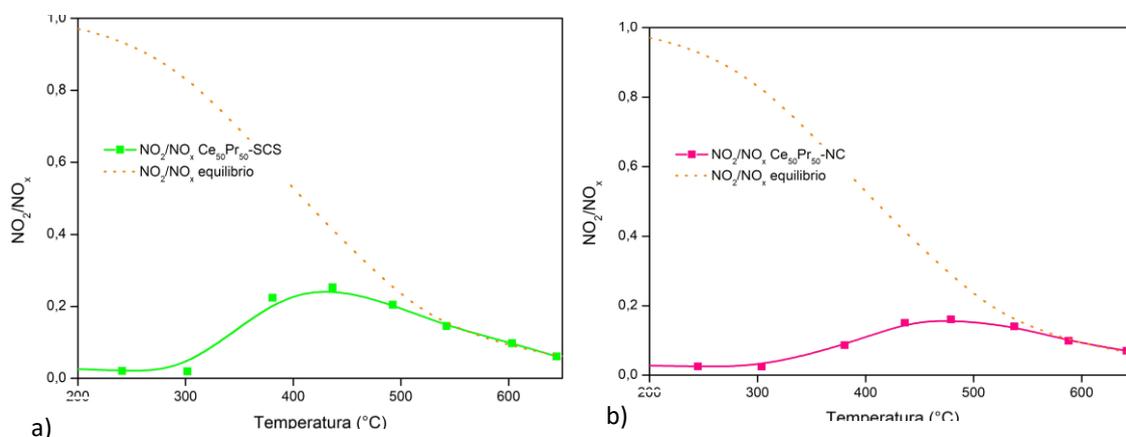


Figura 4.18 Confronto tra le concentrazioni relative di NO_2 in funzione della temperatura per la prova di ossidazione di NO, con $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}$ -SCS a) e $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}$ -NC b), e all'equilibrio termodinamico

In generale, si ottiene una curva asimmetrica a campana, la prima metà della quale ha trend ascendente e rappresenta la regione a controllo cinetico, mentre la seconda metà, discendente, rappresenta la regione a controllo termodinamico. Il picco, perciò, rappresenta la massima quantità relativa di NO_2 ottenibile durante la reazione. Da questi grafici è evidente che, aggiungendo il praseodimio al reticolo cristallino della ceria sintetizzata con il metodo SCS, non si ha uno spostamento del picco di conversione dell'NO a temperature inferiori rispetto a quello della ceria pura SCS. Viene tuttavia favorita la cinetica di reazione per quanto riguarda il campione dal momento che il picco ha un'altezza quasi due volte superiore rispetto al corrispondente campione non dopato. Il campione $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}$ -NC ha attività analoga a quella della Ce-NC ed entrambe presentano il picco di conversione dell'NO a NO_2 a temperature superiori rispetto ai campioni SCS. L'elevata attività nei confronti dell'ossidazione del particolato del campione $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}$ -NC non è giustificata dall'andamento della conversione del monossido di azoto: potrebbe quindi entrare in gioco una diversa interazione tra il catalizzatore e l' NO_2 . Quest'ultimo non ossiderebbe il particolato in fase gas ma parteciperebbe

alla reazione dopo essere stato adsorbito sulla superficie del catalizzatore. La reazione tra soot e NO₂ avverrebbe quindi in condizioni di pseudo-omogeneità. Per verificare questa ipotesi è stato calcolato il rapporto tra le quantità di carbonio ossidato e di NO₂ partecipante alla reazione: in questo modo è possibile risalire alla stechiometria della reazione.

Per valutare quanto gli NO_x abbiano partecipato alla reazione di ossidazione del particolato, si è effettuata la differenza tra le due concentrazioni di NO₂ ottenute dai due test catalitici di ossidazione di NO e di soot. La prima è stata selezionata dal valore di equilibrio raggiunto a 400°C, mentre la seconda corrisponde al valore di concentrazione raggiunto alla fine del test di ossidazione del particolato sempre a 400 °C. In figura 4.19 sono rappresentate graficamente le due misure effettuate.

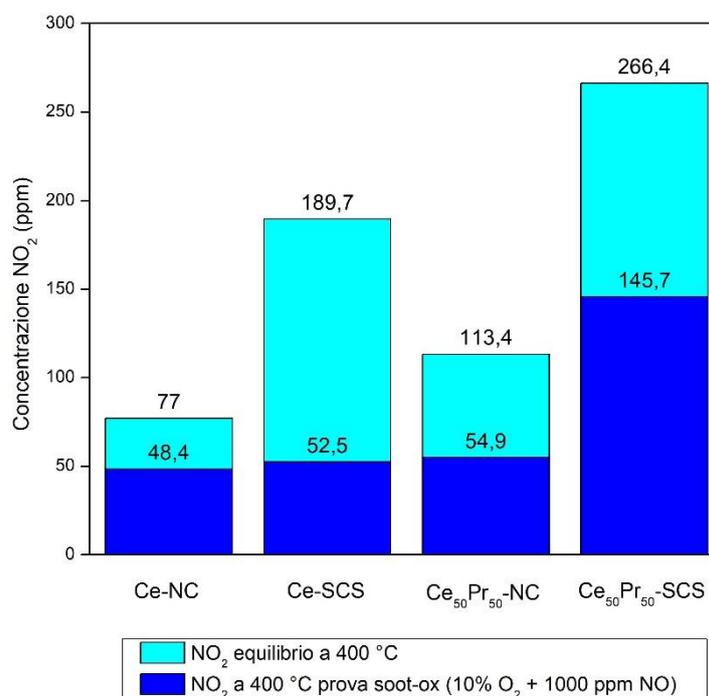


Figura 4.19 Istogramma relativo alle concentrazioni di NO₂ ottenute dai test catalitici di ossidazione di NO e ossidazione del soot assistita da NO_x

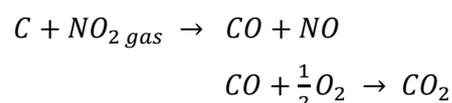
In tabella 4.3 è dunque riportata la quantità di NO₂, in termini di concentrazione, che ha partecipato all'ossidazione del particolato.

Tabella 4.3 Concentrazione di NO₂ partecipante all'ossidazione del soot per i quattro catalizzatori

Campione	NO ₂ (ppm)
Ce-NC	28,6
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -NC	58,5
Ce-SCS	137,2
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -SCS	179,7

Nelle prove con i catalizzatori sintetizzati con il metodo SCS più della metà del valore di equilibrio della concentrazione di NO₂ ha partecipato alla reazione di ossidazione del particolato. I catalizzatori nanostrutturati, invece, mostrano un consumo minore inferiore al 50%. Questa differenza è in linea con la diversa attività mostrata dai quattro campioni nei confronti dell'ossidazione dell'NO, ma non spiega le performance ottenute per l'abbattimento del particolato. È stata quindi calcolata, per ogni test catalitico di ossidazione del particolato, la quantità di carbonio ossidata durante l'isoterma a 400°C. Confrontando i valori ottenuti con l'NO₂ che ha partecipato all'ossidazione si può stimare se la reazione sia avvenuta sfruttando l'NO₂ in fase gassosa o in fase adsorbita.

Se la reazione di ossidazione avviene sfruttando NO₂ in fase gassosa, gli step di reazione sarebbero i seguenti:



Perciò ogni atomo di carbonio reagisce con una sola molecola di NO₂ e il rapporto tra la quantità di soot ossidata e l'NO₂ partecipante alla reazione è unitario.

In tabella 4.4 sono riassunte le quantità in mg di soot ossidate durante l'isoterma a 400 °C per le prove di ossidazione del particolato in presenza e in assenza di NO_x, rispettivamente. È inoltre riportata la differenza tra i due valori ottenuti corrispondente alla quantità di particolato ossidata per effetto del solo ossidante NO₂.

Tabella 4.4 Quantità totale di soot in mg ossidata durante le isoterme a 400°C con i quattro catalizzatori dei test catalitici di ossidazione del particolato in presenza e in assenza di NO_x. Differenza tra i due valori ottenuti.

Campione	Soot ossidato con O ₂ e NO ₂ a 400°C (mg)	Soot ossidato con solo O ₂ a 400 °C (mg)	Soot ossidato con solo NO ₂ a 400 °C (mg)
Ce-NC	71,9	65,1	6,8
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -NC	117,4	57	60,4
Ce-SCS	79	65	14
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -SCS	86,7	61,2	25,5

In tabella 4.5 sono infine riportate le quantità, in mmoli, di particolato "C" ossidato durante l'isoterma a 400°C per effetto del solo agente ossidante NO₂ e le quantità, in mmoli, di NO₂ partecipanti all'ossidazione del particolato. La terza colonna corrisponde al rapporto adimensionale tra queste due quantità.

Tabella 4.5 Quantità totale di soot in mmoli ossidata durante l'isoterma a 400°C per effetto del solo NO₂ con i quattro catalizzatori e quantità in mmoli di NO₂ partecipante all'ossidazione. Rapporto tra i due valori ottenuti.

Campione	Soot ossidato con solo NO ₂ a 400 °C (mmol)	NO ₂ partecipante all'ossidazione del soot (mmol)	C/NO ₂
Ce-NC	0,57	0,43	1,3
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -NC	5	1,08	5
Ce-SCS	1,2	2	0,6
Ce ₅₀ Pr ₅₀ -SCS	2,12	2,3	1

Come si osserva dalla tabella 4.5 il rapporto C/NO₂ è un valore unitario, trascurando errori dovuti al differente carico di particolato tra le due prove di *soot-oxidation* da cui sono stati ricavati i valori di carbonio ossidato, per i catalizzatori a base di ceria pura e per il catalizzatore Ce₅₀Pr₅₀-SCS. Per il campione Ce₅₀Pr₅₀-NC, invece, il valore ottenuto effettuando il rapporto C/NO₂ è superiore all'unità e pari a 5. Questo potrebbe confermare l'ipotesi effettuata dell'esistenza di un meccanismo pseudo-omogeneo di reazione tra il particolato e l'NO₂ in presenza del catalizzatore nanostrutturato di ceria e praseodimia. Tuttavia, il fatto che per ogni molecola di NO₂ si ossidino 5 atomi di carbonio potrebbe essere dovuto semplicemente a cicli di ossidazione e riduzione della molecola azotata.

Perciò, per avere un'ulteriore conferma o chiarimento sul differente comportamento di reazione della Ce₅₀Pr₅₀-NC rispetto agli altri campioni sono stati effettuati dei test catalitici con i due catalizzatori di ceria e praseodimia in polvere.

4.2 ATTIVITÀ CATALITICA CATALIZZATORI IN POLVERE

4.2.1 Preparazione reattore

L'attività catalitica dei catalizzatori in polvere è stata testata utilizzando un micro reattore tubolare ad U di quarzo con diametro interno di diametro pari a 6 mm, il quale viene inserito in un forno regolato da un controllore PID. Sono inoltre presenti due termocoppie: la prima in prossimità del letto catalitico, che fornisce perciò la temperatura di reazione, e la seconda che fornisce la temperatura delle resistenze. Il letto catalitico del reattore varia a seconda della prova effettuata e perciò i vari componenti e la rispettiva composizione verrà illustrata nel dettaglio nei prossimi paragrafi. Il letto viene sostenuto da della lana di quarzo appositamente modellata.

Analogamente all'impianto utilizzato per i monoliti le portate alimentate sono regolate tramite *mass flow* e i gas esausti vengono inviati ai due analizzatori, Emerson XStream X2GP e NDIR ABB Uras 14), e infine allo scarico. Il reattore è inoltre fornito di una linea di *by-pass*, nel quale fluisce inizialmente la miscela fluida in modo da raggiungere i valori desiderati di concentrazione dei gas principali. In figura 4.20 è mostrato lo schema esplicativo dell'impianto pilota appena descritto.

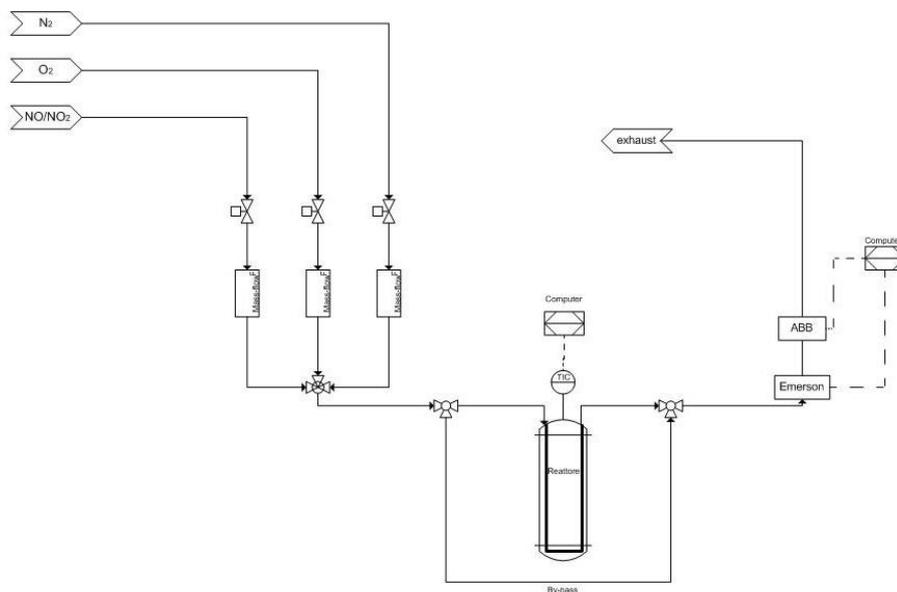


Figura 4.20 *Impianto pilota per i test catalitici con le polveri*

4.2.2 Test catalitici

Per valutare l'attività dei catalizzatori a base di ceria e praseodimia in polvere sono stati effettuati sei tipologie di prove differenti:

a) Ossidazione NO

In questa tipologia di test viene valutata l'attività dei catalizzatori in polvere nei confronti dell'ossidazione dell'NO a NO₂. Il letto catalitico è composto da 45 mg di catalizzatore e da 150 mg di silice amorfa, la cui funzione è quella di diluente in modo da uniformare la temperatura. Si alimenta al reattore una portata pari a 100 mL/min costituita dal 10 %vol. di O₂ e da 550 ppm di NO in N₂. In figura 4.21 è rappresentata l'alimentazione e la composizione del letto catalitico.

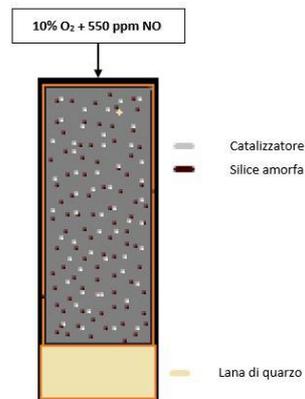


Figura 4.21 Alimentazione e configurazione letto catalitico per la prova catalitica di ossidazione di NO

Prima di iniziare il vero test catalitico è stato effettuato un primo pretrattamento con aria a 100 °C per 30 minuti in modo da eliminare eventuali impurezze presenti nel letto catalitico. La stessa prova di ossidazione è stata quindi ripetuta variando il metodo di raggiungimento della temperatura finale scelta pari a 650°C. La prima tipologia di prova è stata effettuata con un innalzamento costante di temperatura con rampa di 5 °C/min secondo la classica *Temperature programmed combustion* (TPC); la seconda, invece, è stata realizzata con incrementi a gradino di temperatura pari a 50°C. Le varie temperature di set-point sono state mantenute costanti il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio termodinamico della reazione di ossidazione dell'NO a NO₂.

b) Ossidazione soot

Le performance dei due catalizzatori di ceria dopata con praseodimio sono state valutate anche nei confronti dell'ossidazione del particolato sotto diverse condizioni di reazione. Il letto catalitico è composto da 45 mg di catalizzatore, 5 mg di Printex-U e da 150 mg di silice amorfa ed è stato preparato in due modi al fine di simulare le condizioni di contatto soot-catalizzatore "loose" e "tight". La prima è stata realizzata miscelando gentilmente i componenti del letto catalitico con una spatola per 3 minuti; la seconda, invece, è stata ottenuta macinando la miscela con un mulino operante a 250 rpm per 10 minuti. Si alimenta al reattore una portata pari a 100 mL/min costituita dal 10 %vol. di O₂ in N₂. In figura 4.22 è rappresentata l'alimentazione e la composizione del letto catalitico.

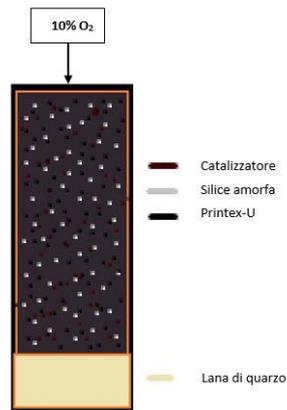


Figura 4.22 Alimentazione e configurazione letto catalitico per la prova catalitica di ossidazione del particolato

Prima della classica TPC si preriscalda il letto catalitico ad una temperatura di 100°C per 30 minuti inviando 100 mL/min di aria. Previo raffreddamento a 50°C, si invia inizialmente la miscela da alimentare al by-pass e, dopo la completa saturazione, si devia il flusso al reattore. Si riscalda quindi gradualmente, con rampa di 5 °C/min, fino a che la temperatura del letto non raggiunge i 700°C.

c) *Ossidazione soot assistita con NO_x*

La prova di ossidazione del soot è stata ripetuta in presenza di NO_x. Come letto catalitico si utilizza una miscela di 45 mg di catalizzatore, 5 mg di Printex-U e 150 mg di silice amorfa come nella prova precedente e si ricerca il contatto soot-catalizzatore “loose”. L'alimentazione è analoga a quella utilizzata per l'ossidazione dell'NO: 10 %vol. di O₂ e 550 ppm di NO in N₂ per una portata complessiva pari a 100 mL/min. In figura 4.23 è raffigurata la composizione del letto catalitico e l'alimentazione.

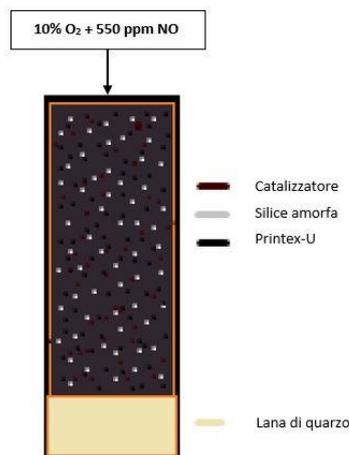


Figura 4.23 Alimentazione e configurazione letto catalitico per la prova catalitica di ossidazione del particolato in presenza di NO_x

Prima della reazione principale si preriscalda il letto catalitico ad una temperatura di 100°C per 30 minuti inviando 100 mL/min di aria. Previo raffreddamento a 50°C, si invia inizialmente la miscela da alimentare al by-pass e, dopo la completa saturazione, si devia il flusso al reattore. Si riscalda quindi gradualmente, con rampa di 5 °C/min, fino a che la temperatura del letto non raggiunge i 700°C.

d) *Ossidazione soot con NO₂*

La prova di ossidazione del soot è stata ripetuta utilizzando NO₂ come comburente invece che O₂. La corrente alimentata è quindi costituita da 550 ppm di NO₂ in N₂ per una portata di 100 mL/min. La composizione del letto è la modalità di test è analoga al caso di ossidazione del particolato con ossigeno descritta precedentemente.

e) *Soot-TPR*

Questa prova è stata effettuata inviando una corrente di 100 mL/min di solo N₂. Il letto catalitico è composto da 5 mg di Printex-U, 150 mg di silice amorfa e 45 mg di catalizzatore. È stata eseguita anche una prova in "bianco" per meglio comprendere l'attività del catalizzatore. Dal momento che si invia solo azoto non è necessario lo step di saturazione della miscela nel by-pass: si avvia direttamente il test con una rampa di temperatura di 5 °C/min.

f) *Decomposizione NO₂*

La condizione di test per la decomposizione dell'NO₂ è analoga a quella della soot-TPR. Varia tuttavia la composizione del letto: quest'ultimo è costituito da 150 mg di silice amorfa e 5 mg di Printex-U.

4.2.3 Risultati

4.2.3.1 Ossidazione NO

Le figure 4.24 e 4.25 mostrano gli andamenti delle concentrazioni dell'NO e NO₂ in funzione della temperatura per le prove eseguite, rispettivamente, in isoterma e in rampa di temperatura.

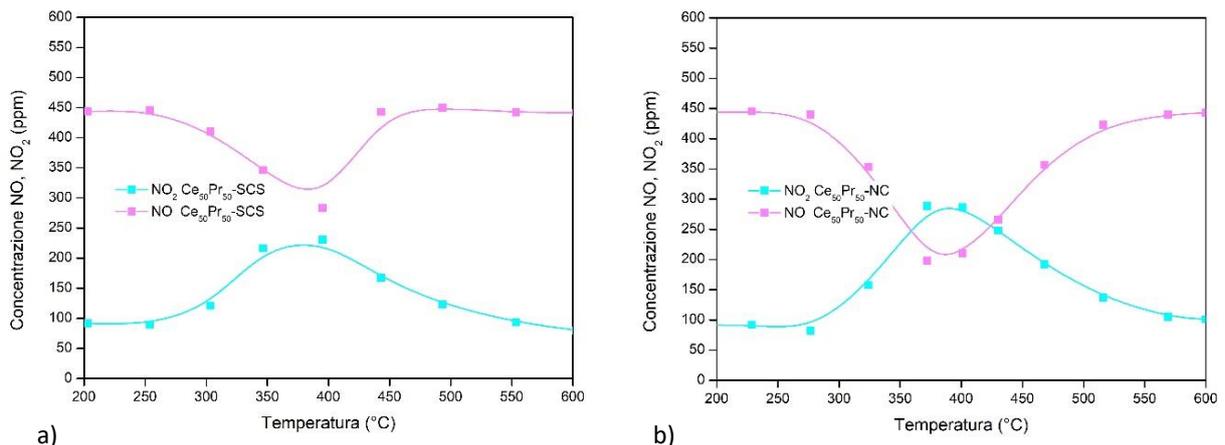


Figura 4.24 Concentrazioni NO_x in funzione della temperatura per la prova di ossidazione di NO in isoterma con Ce₅₀Pr₅₀-SCS a) e Ce₅₀Pr₅₀-NC b)

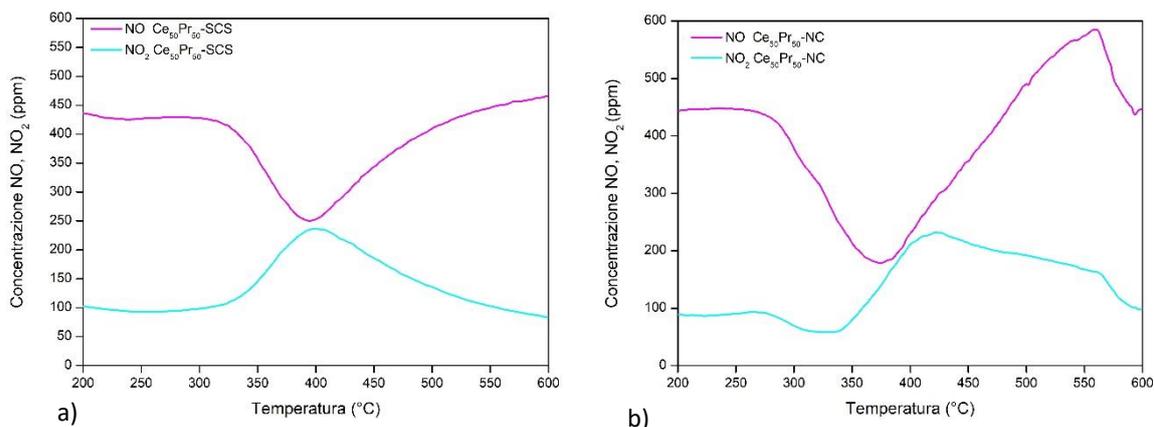


Figura 4.25 Concentrazioni NO_x in funzione della temperatura per la prova di ossidazione di NO in rampa con $Ce_{50}Pr_{50}$ -SCS a) e $Ce_{50}Pr_{50}$ -NC b)

La figura 4.24 mostra perciò le concentrazioni di NO e NO_2 ottenute per i due catalizzatori, $Ce_{50}Pr_{50}$ -SCS (a) e $Ce_{50}Pr_{50}$ -NC (b)), durante il test eseguito in isoterma. Questi test consentono alla reazione di avvicinarsi il più possibile all'equilibrio termodinamico: forniscono perciò risultati più rappresentativi in termini di attività catalitica. Il picco per entrambi i catalizzatori si trova in prossimità tra i 350 °C e i 400 °C e la differenza risiede nella quantità ossidata di NO. Il catalizzatore nanostrutturato, infatti, ha una conversione maggiore ad NO_2 rispetto al campione SCS. L'elevata area superficiale del campione SCS, perciò, non sembra favorire l'attività catalitica nei confronti dell'ossidazione dell'NO. Il campione nanostrutturato adsorbe superficialmente NO_2 e lo rilascia a temperature superiori come si può osservare dall'andamento di NO ed NO_2 ottenuto nel test eseguito in rampa. Come si può osservare dalla figura 4.25 b), infatti, a circa 300°C le quantità di NO ed NO_2 diminuiscono per un totale di circa 250-300 ppm, contro i 550 ppm alimentati. Incrementando la temperatura si osserva un aumento degli inquinanti emessi per un totale di circa 700-800 ppm: dal momento che non vengono alimentati più NO_x in questa fase della reazione, questo andamento conferma il rilascio dell' NO_2 adsorbito, convertito ad NO a causa delle elevate temperature.

In figura 4.26 sono riportati i profili della frazione di NO₂ nella miscela di NO_x in funzione della temperatura ottenuti per la prova in isoterma.

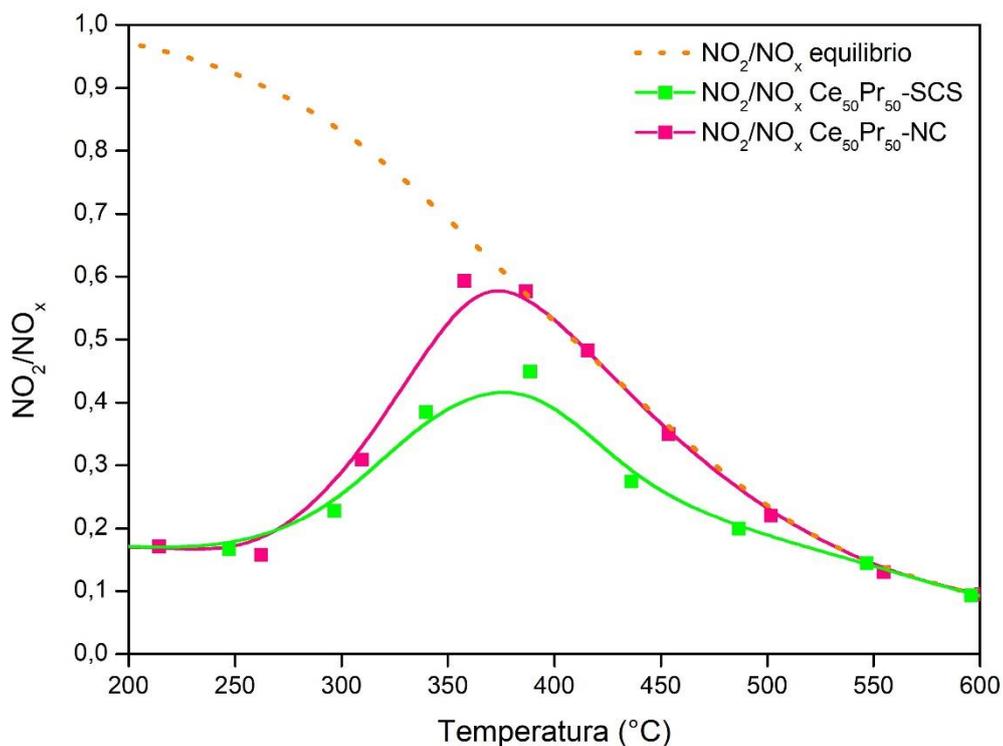


Figura 4.26 Confronto tra le concentrazioni relative di NO₂ in funzione della temperatura per la prova di ossidazione di NO con Ce₅₀Pr₅₀-SCS e Ce₅₀Pr₅₀-NC in isoterma.

L'andamento delle due curve per il campione SCS e per quello nanostrutturato conferma la maggior attività di quest'ultimo per la conversione dell'NO. La curva per la Ce₅₀Pr₅₀-NC, infatti, supera di almeno 15 punti percentuali quella del campione Ce₅₀Pr₅₀-SCS.

4.2.3.2 Ossidazione soot

In figura 4.27 sono mostrate le conversioni del particolato a CO_x in funzione della temperatura ottenute per le TPO catalitiche con $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-SCS}$ e $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-NC}$ e per la prova non catalitica di ossidazione del Printex-U in condizioni "loose" (a) e "tight" (b).

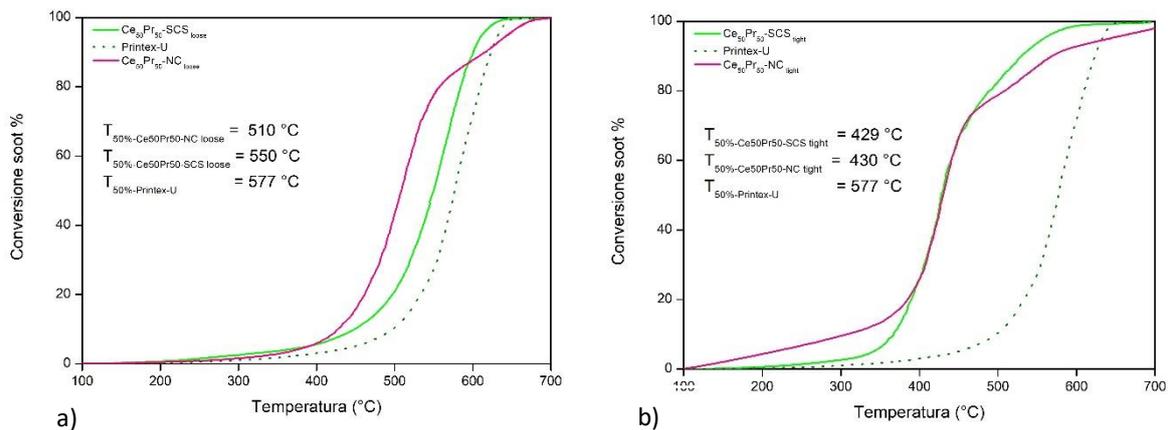


Figura 4.27 Conversione del particolato ottenuta per i test catalitici con $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-NC}$ e $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-SCS}$ in condizioni "loose" a) e "tight" b)

Nelle figure 4.27 a) e b) è inoltre raffigurata l'evoluzione della conversione del soot ottenuta per la prova in "bianco". Entrambi i catalizzatori mostrano elevata attività catalitica nel test di ossidazione del particolato: la $T_{50\%}$ è inferiore rispetto a quella ottenuta nel caso di ossidazione del Printex-U. In condizioni di contatto "loose" si ha, infatti, la conversione del 50% del particolato a 510 °C per la $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-NC}$ e a 550 °C per la $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-SCS}$, contro i 557 °C caratteristici del Printex-U. Dal momento che è caratterizzata da una $T_{50\%}$ minore, il catalizzatore $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-NC}$ risulta essere il catalizzatore più attivo per l'ossidazione del soot. Queste temperature sono rappresentative per l'attività del catalizzatore, ma è da tenere in considerazione il fatto che localmente potrebbero esserci aumenti di temperatura dovuti alla combustione del particolato. È noto, infatti, che il particolato si auto accende spontaneamente per temperature superiori ai 600 °C: la temperatura di 557 °C ottenuta per l'ossidazione del Printex-U è inferiore rispetto a tale valore. Perciò nel letto catalitico saranno presenti delle zone in cui la temperatura è superiore rispetto a quella rilevata dalla termocoppia e per questo motivo si ottengono conversioni elevate a temperature rilevate inferiori ai 600 °C per il test non catalitico.

Le conversioni ottenute per i due catalizzatori nel test con contatto "tight" (figura 4.27 b)) appaiono superiori in confronto a quelle ottenute con contatto "loose" (figura 4.27 a)). Entrambi i catalizzatori ossidano il 50% del particolato a 430 °C, ovvero ad una temperatura inferiore di circa 140 °C inferiore rispetto al test non catalizzato. Questo è dovuto alla maggiore interazione tra soot e catalizzatore e alla maggiore efficacia dei fenomeni di trasporto di materia caratteristiche del "tight contact".

È importante andare a valutare, oltre che l'attività catalitica, anche la selettività ottenuta per la reazione di ossidazione del particolato. Nelle figure 4.28 e 4.29 sono rappresentati i profili delle concentrazioni di CO e CO_2 in funzione della temperatura per la reazione di ossidazione del particolato con contatto "loose" e "tight".

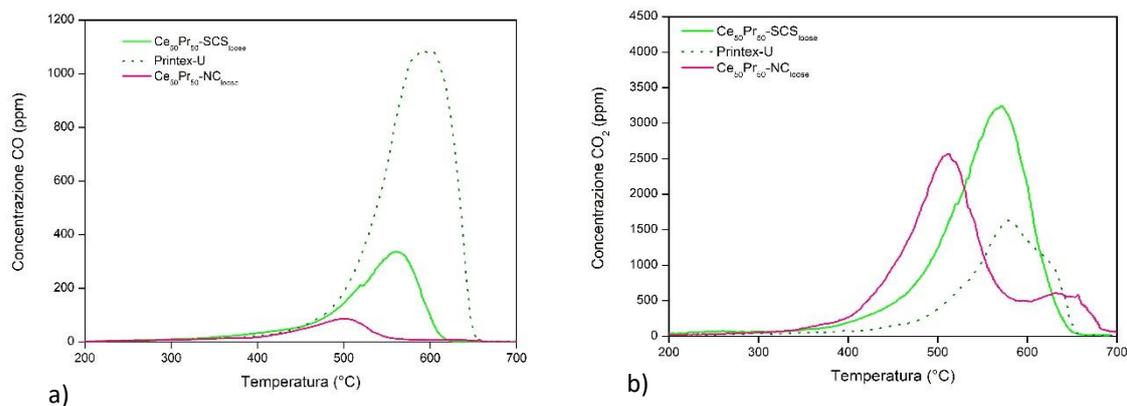


Figura 4.28 concentrazione CO a) e CO₂ b) per i test catalitici con Ce₅₀Pr₅₀-NC e Ce₅₀Pr₅₀-SCS in condizioni "loose"

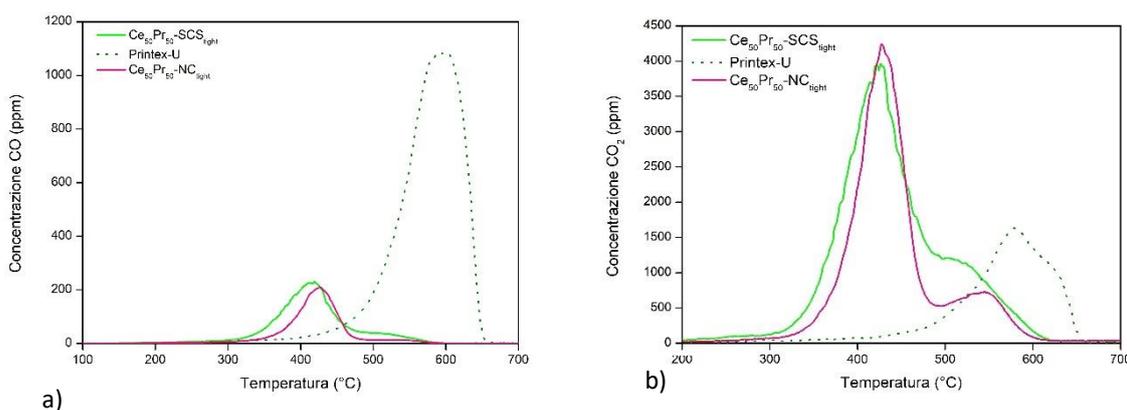


Figura 4.29 concentrazione CO a) e CO₂ b) per i test catalitici con Ce₅₀Pr₅₀-NC e Ce₅₀Pr₅₀-SCS in condizioni "tight"

La presenza dei catalizzatori favorisce lo spostamento della selettività verso la formazione dell'anidride carbonica e riduce, perciò, la formazione di CO. Si osserva, inoltre, uno spostamento del picco di emissione a temperature inferiori rispetto a quella caratteristica dell'ossidazione non catalitica del particolato, in particolare modo per il campione nanostrutturato. L'effetto si manifesta in modo più accentuato nelle condizioni di contatto "tight": il picco di emissioni per CO e CO₂ avviene intorno ai 400 °C, circa di 200 °C inferiore rispetto all'ossidazione non catalizzata. Nel caso di contatto "tight" i due catalizzatori, Ce₅₀Pr₅₀-NC e Ce₅₀Pr₅₀-SCS, non mostrano particolari differenze tra loro nella promozione dell'attività catalitica e della selettività (figura 4.27 b) e 4.29). Nelle condizioni di contatto loose, invece, lo scarto tra i picchi di emissioni del catalizzatore SCS e di quello nanostrutturato è evidente. Nonostante la minore area superficiale, il campione nanostrutturato mostra performance maggiori rispetto a quello sintetizzato tramite SCS. Questa differenza è dovuta alla presenza di differenti piani esposti: la struttura spugnosa del campione Ce₅₀Pr₅₀-SCS è caratterizzata da una predominanza di piani cristallini di tipo (111) con energia superficiale minore rispetto a quella dei piani a basso indice (100) e (110) peculiari di catalizzatori nanostrutturati.

La presenza di un profilo bimodale, osservabile soprattutto per le emissioni di CO₂ dei campioni nanostrutturati (figura 4.28 b) e 4.29 b)) è dovuto al diverso meccanismo di reazione. Il primo picco, prossimo ai 400 °C, è dovuto alla reazione di ossidazione del particolato catalizzata. Il secondo, invece, si trova nel range di temperatura in cui il particolato brucia spontaneamente. Questo andamento bimodale è riscontrabile anche nel profilo della conversione del particolato catalizzata

da $Ce_{50}Pr_{50}$ -NC rappresentato in figura 4.27: la velocità di reazione diminuisce prima di giungere a completa conversione a causa del controllo diffusivo della reazione di ossidazione spontanea del soot che avviene ad elevate temperature ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$).

4.2.3.3 Ossidazione del soot assistita con NO_x

In figura 4.30 sono riportati i profili sigmoidali di conversione del particolato della reazione catalitica, con $Ce_{50}Pr_{50}$ -NC e $Ce_{50}Pr_{50}$ -SCS, e in presenza del solo Printex-U.

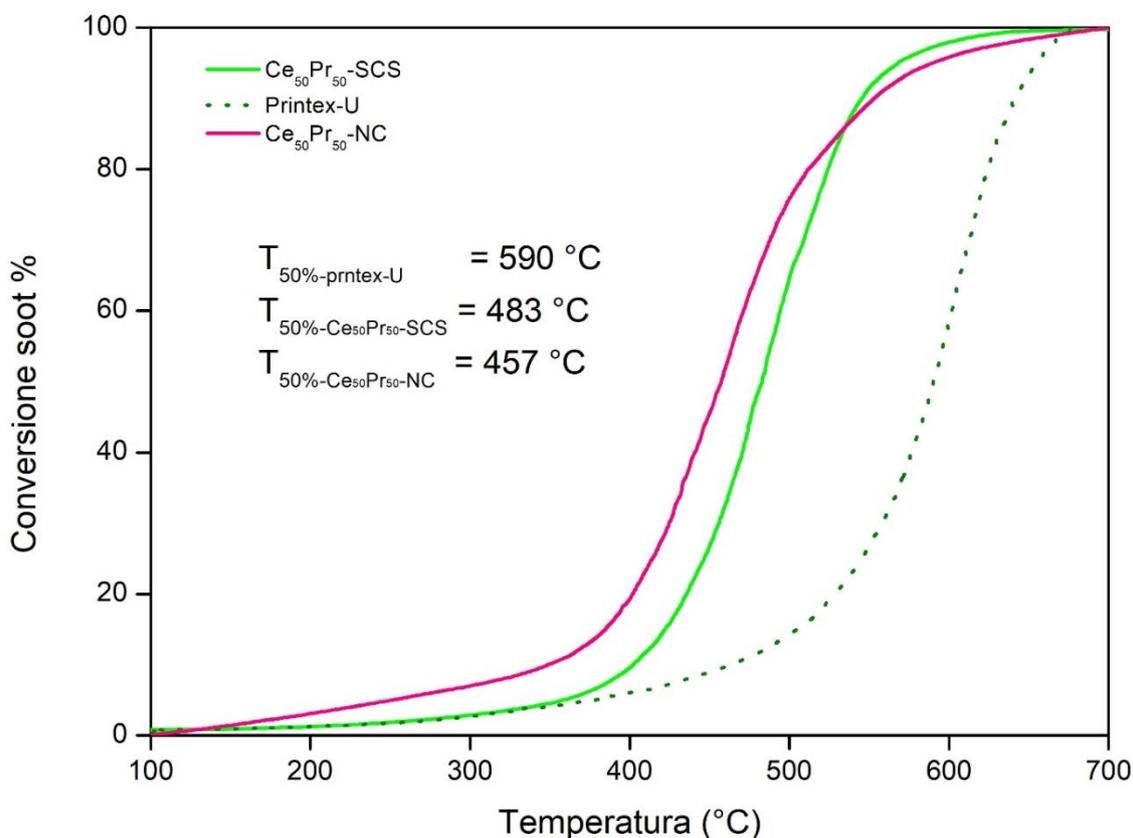


Figura 4.30 Conversione del particolato ottenuta per i test catalitici con $Ce_{50}Pr_{50}$ -NC e $Ce_{50}Pr_{50}$ -SCS e per la prova in "bianco"

Come si può osservare dall'andamento della conversione la presenza dei catalizzatori, sia $Ce_{50}Pr_{50}$ -SCS che $Ce_{50}Pr_{50}$ -NC, promuove la conversione del particolato. Il raggiungimento del 50% di conversione avviene, infatti, a $483\text{ }^{\circ}\text{C}$ per il campione SCS e a $457\text{ }^{\circ}\text{C}$ per il campione nanostrutturato. Entrambe le temperature si discostano perciò di almeno $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ da quella ottenuta per l'ossidazione del Printex-U non catalizzata, pari a $590\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il campione SCS, tuttavia, mostra attività inferiore rispetto a quello nanostrutturato: la morfologia di quest'ultimo catalizzatore è di fondamentale importanza nella promozione dell'attività catalitica. La stabilità superficiale dei piani (100) e (110) è minore rispetto a quella dei piani (111) caratteristici del catalizzatore SCS e risulta in una reattività superiore nei confronti dell'ossidazione del particolato. In entrambi i casi la temperatura necessaria per raggiungere il 50% di conversione è inferiore rispetto a quella ottenuta per il test di ossidazione in assenza di NO_x . La presenza degli ossidi di azoto e in particolar modo dell' NO_2 favorisce l'ossidazione del particolato.

In figura 4.31 sono riportati gli andamenti delle concentrazioni dei prodotti di reazione CO e CO₂ ottenuti dai test di ossidazione catalitici e dalla prova in “bianco”.

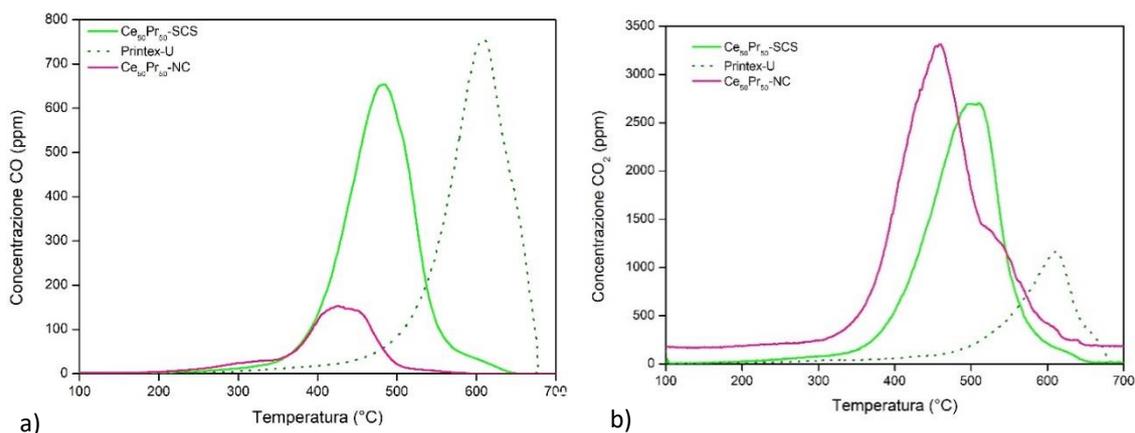


Figura 4.31 concentrazione CO a) e CO₂ b) per i test catalitici con Ce₅₀Pr₅₀-NC e Ce₅₀Pr₅₀-SCS

La presenza dei catalizzatori si traduce in un’elevata selettività di reazione rispetto all’emissione di CO₂ piuttosto che verso il monossido di carbonio. I picchi di emissione, inoltre, sono traslati nel range di temperatura inferiore, tra i 350 e i 500 °C. Tra i due catalizzatori, quello nanostrutturato mostra selettività superiore verso CO₂ rispetto al campione SCS: il picco di emissione di CO è inferiore di almeno 400 ppm rispetto a quello relativo a alla Ce₅₀Pr₅₀-SCS. Il campione nanostrutturato, perciò, oltre ad essere caratterizzato da attività catalitica superiore, promuove maggiormente lo spostamento della selettività di reazione verso il prodotto preferito, la CO₂, rispetto al catalizzatore sintetizzato tramite il metodo SCS.

Effettuando un confronto con i risultati ottenuti tramite i catalizzatori strutturati, è evidente come in questo caso le migliori performance del catalizzatore nanocubico nei confronti dell’ossidazione del particolato in presenza degli NO_x siano giustificate dall’elevata attività mostrata rispetto all’ossidazione dell’NO. Rimane, tuttavia, da chiarire se il meccanismo di reazione tra particolato e NO₂ preveda che quest’ultimo reagisca in fase gas o in fase adsorbita. Allo scopo sono state effettuate delle prove di ossidazione del particolato utilizzando come agente ossidante sono NO₂.

4.2.3.4 Ossidazione di soot con NO_2

In figura 4.32 a) e b) sono riportati gli andamenti della conversione del particolato in funzione del tempo e della temperatura per le prove catalitiche con $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-NC}$ e $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-SCS}$ e per la prova in "bianco".

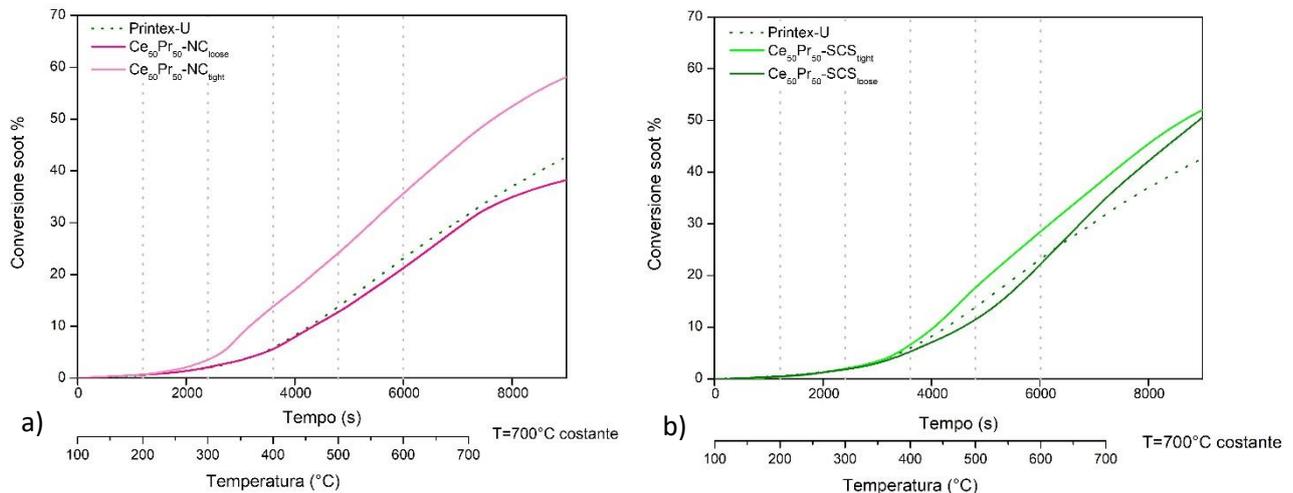


Figura 4.32 Conversioni per le prove di ossidazione del particolato con NO_2 in "bianco" e catalizzate da: a) $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-NC}$ e b) $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-SCS}$

Come si osserva dalla figura precedente, nessuno dei catalizzatori, sia con contatto *loose* sia *tight* con il Printex-U, permette il raggiungimento della conversione completa del particolato caricato nel letto catalitico. In generale la presenza del catalizzatore non consente il raggiungimento di conversioni superiori rispetto all'ossidazione non catalitica del Printex-U a basse temperature, quelle di interesse per le applicazioni a cui andrebbero sottoposti entrambi i catalizzatori. Solo per quanto riguarda il catalizzatore nanocubico, è evidente che il contatto "tight" tra catalizzatore e particolato promuove maggiormente la conversione del particolato rispetto al contatto "loose". Questo comportamento potrebbe perciò giustificare un meccanismo di ossidazione del particolato con NO_2 che dipenda dalla presenza del catalizzatore e dal contatto con cui quest'ultimo è legato al particolato.

Nelle figure 4.33 e 4.34 sono riportate le concentrazioni di CO e CO_2 in funzione del tempo e della temperatura ottenute per le prove catalitiche e per la prova in "bianco".

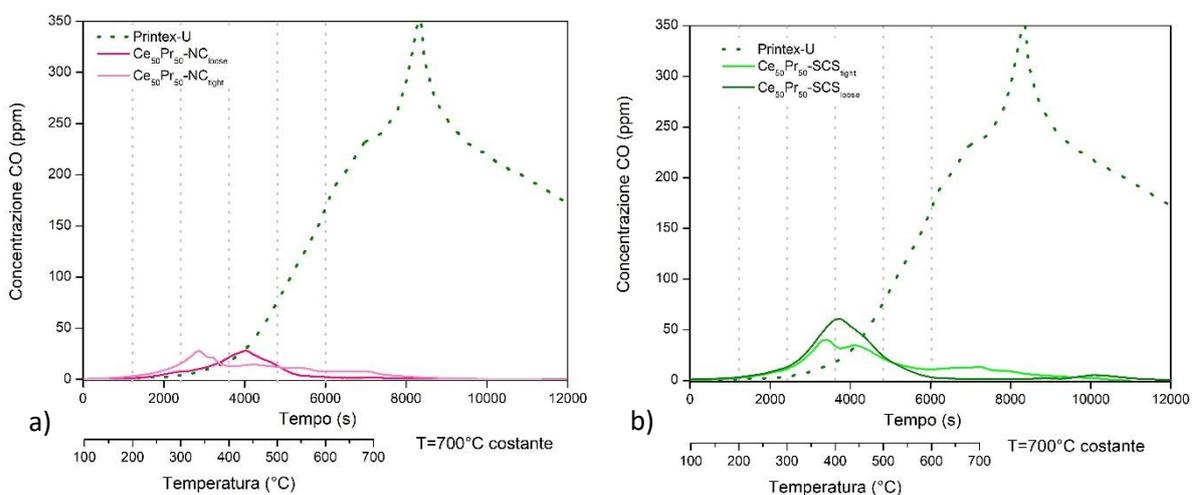


Figura 4.33 Concentrazioni CO per le prove di ossidazione del particolato con NO_2 in "bianco" e catalizzate da: a) $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-NC}$ e b) $\text{Ce}_{50}\text{Pr}_{50}\text{-SCS}$

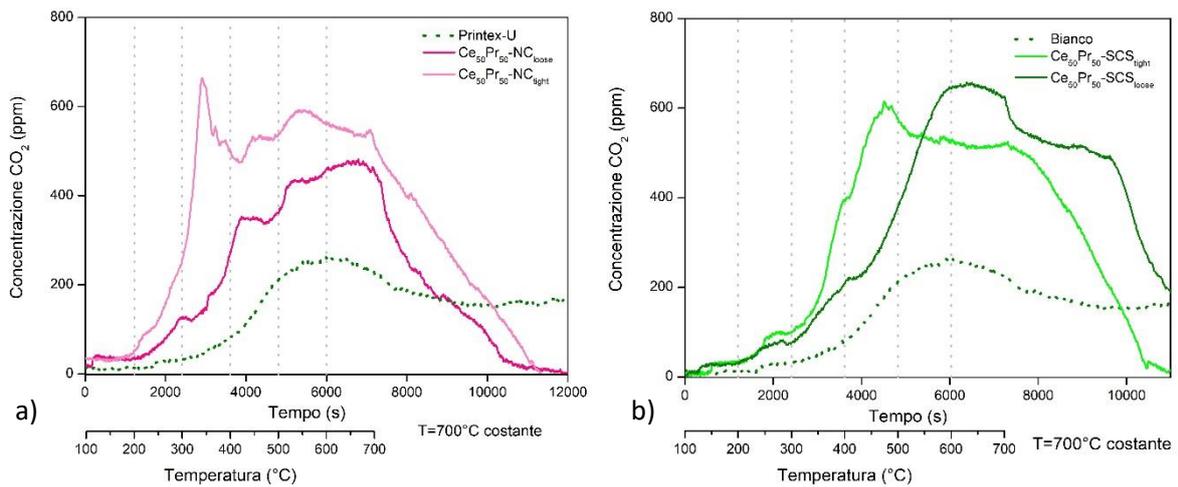


Figura 4.34 Concentrazioni CO₂ per le prove di ossidazione del particolato con NO₂ in "bianco" e catalizzate da: a) Ce₅₀Pr₅₀-NC e b) Ce₅₀Pr₅₀-SCS

Dalle figure è possibile osservare come la presenza del catalizzatore sposti la selettività della reazione di ossidazione del particolato verso la produzione di anidride carbonica, a scapito del monossido di carbonio. Rispetto alla prova di ossidazione non catalitica, inoltre, la presenza dei due catalizzatori a base di ceria e praseodimia genera uno spostamento dei picchi di emissione a temperatura inferiore: si ha il picco di CO nel range di temperatura compreso tra i 250 °C e 450 °C per il campione nanostrutturato e tra i 300 °C e i 500 °C per quello SCS. Il picco di CO₂, invece, ricade a temperature maggiori per entrambi i catalizzatori, ovvero tra i 450 °C e i 650 °C. La caratteristica che accomuna entrambe le emissioni di CO e CO₂ per i due catalizzatori è che, raggiunta la temperatura di 700 °C, si osserva una completa, o quasi, chiusura delle curve. Questo comportamento non è analogo a quello che accade per l'ossidazione del Printex-U non catalizzata. Infatti, si continua ad osservare un'emissione non trascurabile e non tendente allo zero di CO e CO₂. È inoltre evidente, dal confronto dei due grafici, come il comportamento dei due catalizzatori nei confronti dell'ossidazione del particolato sia completamente diverso a basse temperature, dove si ha controllo cinetico della reazione. È opportuno confrontare questi andamenti, e in particolar modo il picco mostrato dal campione nanostrutturato a 300 °C, con le emissioni di NO_x.

Nelle figure 4.35 e 4.36 sono riportati gli andamenti delle concentrazioni di NO ed NO₂ per le prove di ossidazione del particolato con Ce₅₀Pr₅₀-NC e Ce₅₀Pr₅₀-SCS rispettivamente.

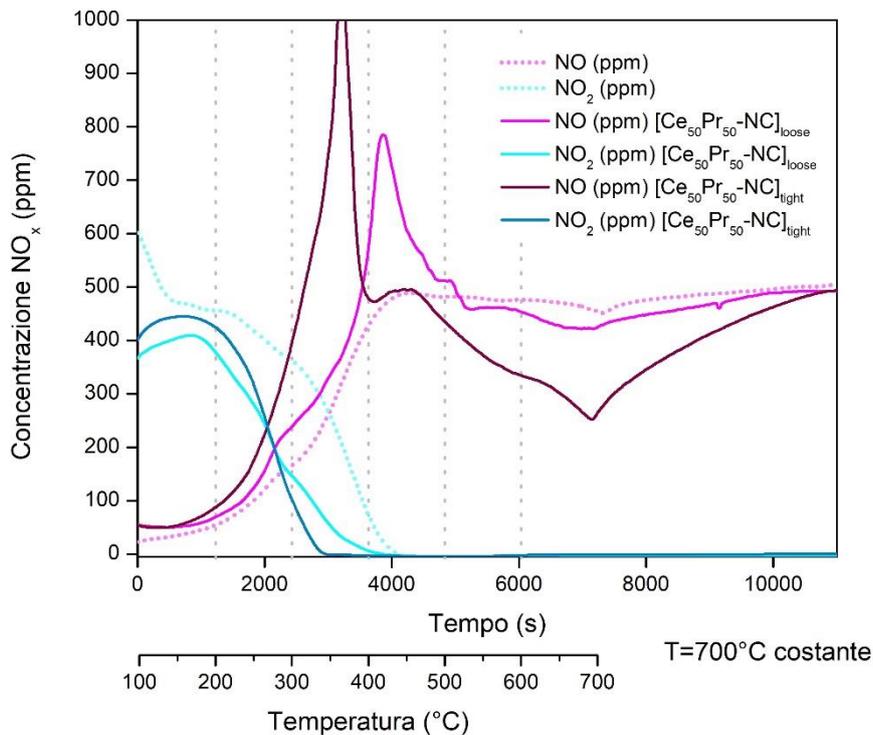


Figura 4.35 Concentrazioni NO e NO₂ per le prove di ossidazione del particolato con NO₂ in "bianco" e catalizzate Ce₅₀Pr₅₀-NC

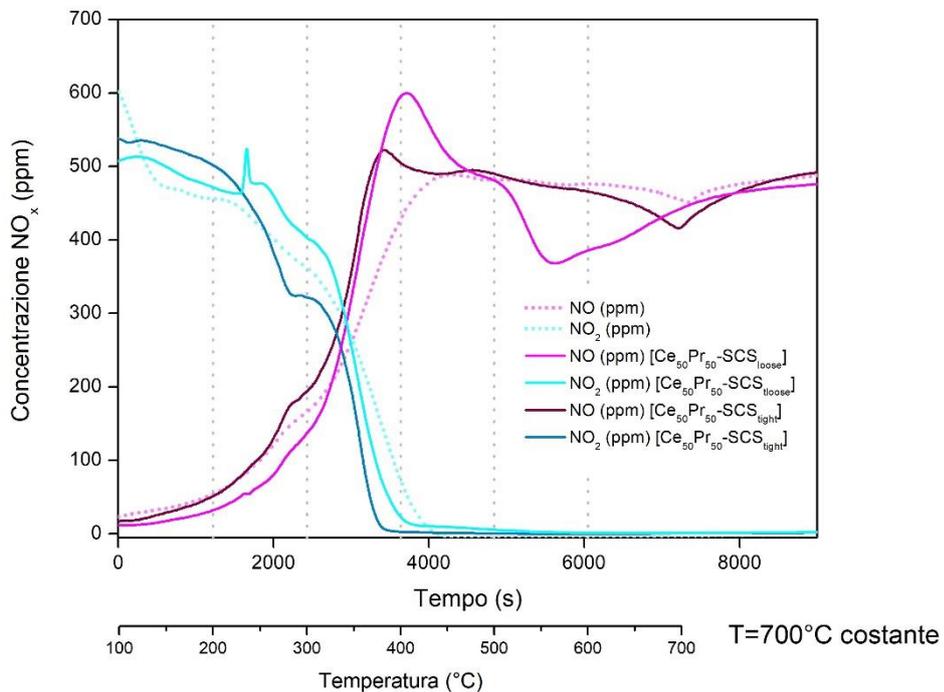


Figura 4.36 Concentrazioni NO e NO₂ per le prove di ossidazione del particolato con NO₂ in "bianco" e catalizzate da Ce₅₀Pr₅₀-SCS

La presenza del catalizzatore SCS, come si osserva dalla figura 4.36, non sposta il picco di conversione a temperature inferiori rispetto alla prova non catalitica. L'NO₂, infatti, si decompone ad NO tra i 300 °C e i 400 °C come avviene per la prova non catalitica. Il catalizzatore nanostrutturato, invece, sposta l'inizio della conversione dell'NO₂ a temperature inferiori, sia che il contatto tra catalizzatore e soot sia "loose" o "tight" (figura 4.35). Entrambi i catalizzatori, anche se quello nanostrutturato in modo

più marcato, mostrano un fenomeno di desorbimento di NO. Quest'ultimo viene rilasciato dal catalizzatore in ragione della reattività dell'NO₂ adsorbito nel catalizzatore. Sia il campione nanostrutturato sia quello SCS, infatti, adsorbono NO₂ a bassa temperatura, il quale, una volta rilasciato, è responsabile dell'ossidazione del particolato. Il picco mostrato dall'NO nella prova catalizzata dal campione nanostrutturato avviene a circa 350°C, temperatura alla quale avviene anche il picco di emissione di CO₂. L'obiettivo di queste prove era capire con che meccanismo l'NO₂ reagisse con il particolato in presenza del catalizzatore nanocubico: a causa della ridotta reattività di quest'ultimo nei confronti dell'ossidazione dell'NO non era possibile spiegare in termini convincenti le elevate performance mostrate nell'ossidazione del particolato in presenza di NO_x. Per comprendere, perciò, se questa attività sia legata ad un meccanismo di reazione tra NO₂ e particolato catalitico o se sia dovuta a cicli redox dell'ossido azotato sono state effettuate ulteriori prove di soot-TPR.

4.2.3.5 Soot-TPR

Sono state effettuate delle prove di soot-TPR catalitiche in modo tale da andare a valutare la temperatura alla quale i due catalizzatori rilasciano ossigeno. In questo modo sarà inoltre possibile scorporare dai risultati della prova precedente la quota di particolato ossidata grazie al contributo dell'ossigeno accumulato dal catalizzatore. Queste prove sono state, inoltre, utili per controllare eventuali infiltrazioni di ossigeno e sostanze adsorbite sulla silice.

In figura 4.37 è riportata la conversione del particolato in funzione della temperatura ottenuta per le prove catalizzate da Ce₅₀Pr₅₀-NC e Ce₅₀Pr₅₀-SCS.

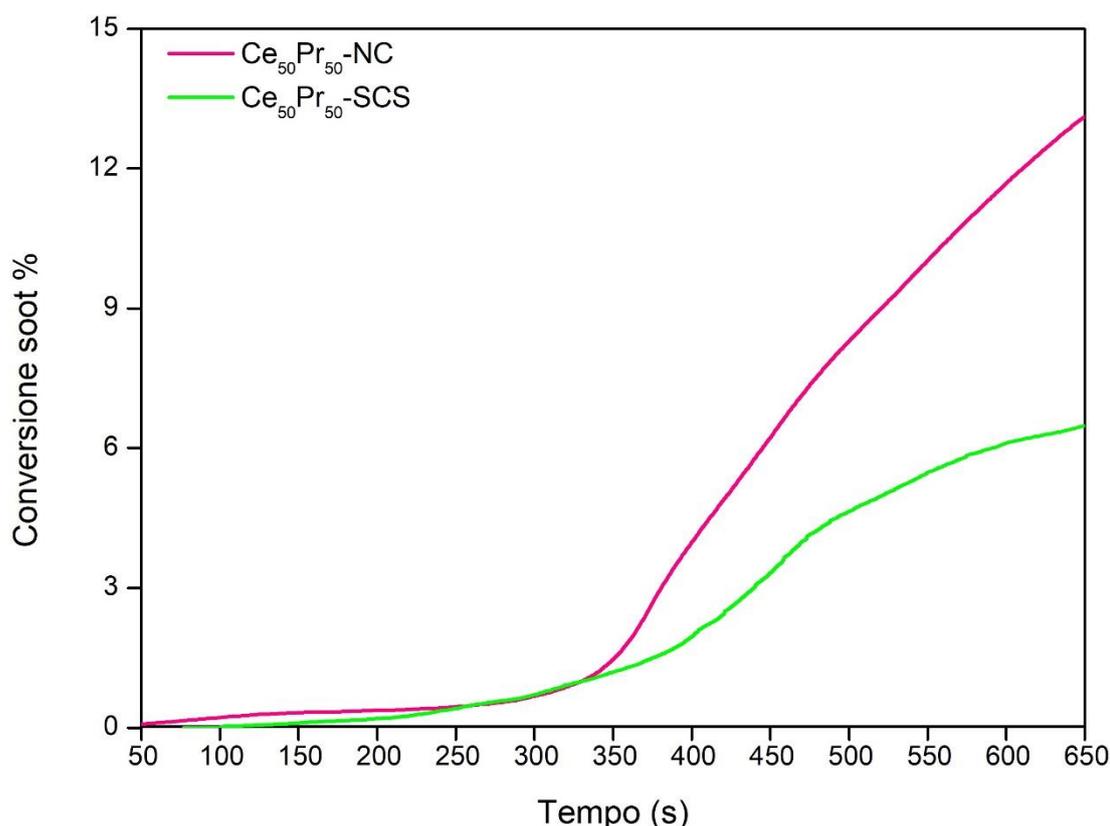


Figura 4.37 Conversioni per le prove di soot-TPR catalizzate da Ce₅₀Pr₅₀-NC e Ce₅₀Pr₅₀-SCS

Nessuno dei catalizzatori raggiunge la conversione completa del particolato alla fine della prova: l'ossigeno del catalizzatore, come ci si sarebbe aspettato, non è sufficiente per ossidare i 5 mg di Printex-U caricati nel letto catalitico. Il catalizzatore, nanostrutturato, tuttavia, raggiunge una conversione superiore rispetto al catalizzatore SCS pari al 13 % rispetto al 6% di quest'ultimo.

Nella figura 4.38 sono invece riportati gli andamenti dei prodotti della reazione di ossidazione: CO e CO₂.

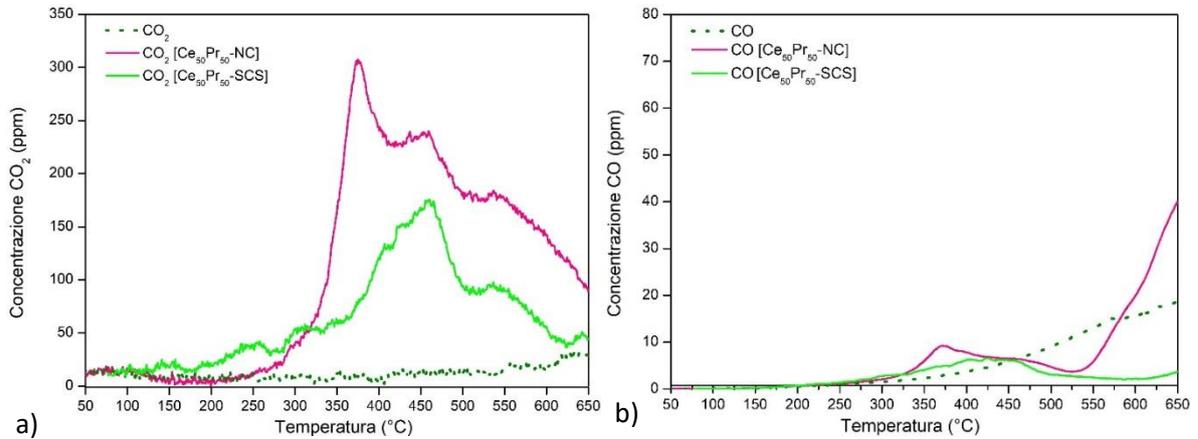


Figura 4.38 Concentrazioni di a) CO₂ e b) CO per le prove di soot-TPR in "bianco" e catalizzate da Ce₅₀Pr₅₀-NC e Ce₅₀Pr₅₀-SCS

Come ci si aspettava dall'andamento della conversione del particolato, le emissioni ottenute dalla prova catalizzata dal campione nanostrutturato sono superiori rispetto a quelle del campione SCS. Entrambi mostrano, inoltre, una produzione selettiva del CO₂ a scapito del monossido di carbonio. La quantità di CO_x, in termini di concentrazione, ottenuta dalla prova in bianco è di circa 35 ppm, valore quasi sicuramente dovuto ad infiltrazioni di ossigeno. Il carbonio ossidato da tale infiltrazione è in ogni caso trascurabile rispetto ai quantitativi di CO e CO₂ ottenuti dalle prove catalitiche..

Dai dati ottenuti dalle soot-TPR è stato quindi possibile andare a valutare la quantità di particolato, in termini di concentrazione, ossidato dal solo NO₂ delle prove precedenti. Si è infatti sottratto il contributo dell'ossigeno rilasciato dal catalizzatore. In figura 4.39 e 4.40 sono riportate le concentrazioni di CO e CO₂ per le prove di ossidazione del particolato con NO₂ e per le soot-TPR e la loro differenza.

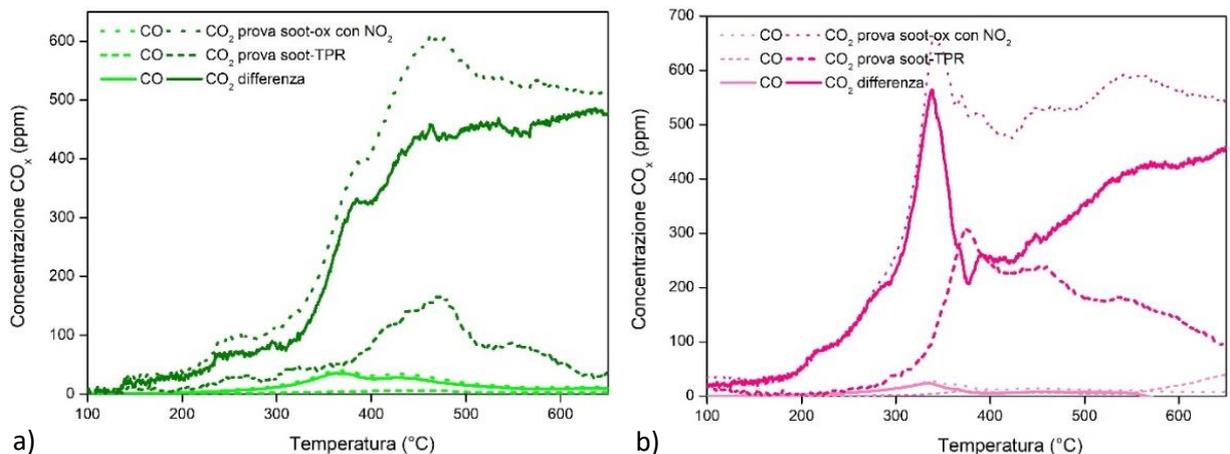


Figura 4.39 Concentrazioni di CO₂ e CO per le prove di soot-TPR, di ossidazione del particolato con NO₂ e loro differenza, catalizzate da a) Ce₅₀Pr₅₀-SCS e b) Ce₅₀Pr₅₀-NC

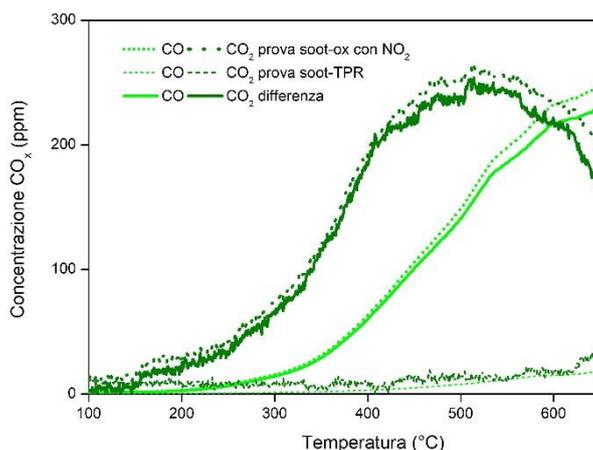


Figura 4.40 Concentrazioni di CO_2 e CO per le prove di soot-TPR, di ossidazione del particolato con NO_2 e loro differenza, per la prova in "bianco"

Sommando i diversi contributi di CO e CO_2 ottenuti da tale differenza per le prove catalitiche e in "bianco", si è ottenuto il grafico 4.41.

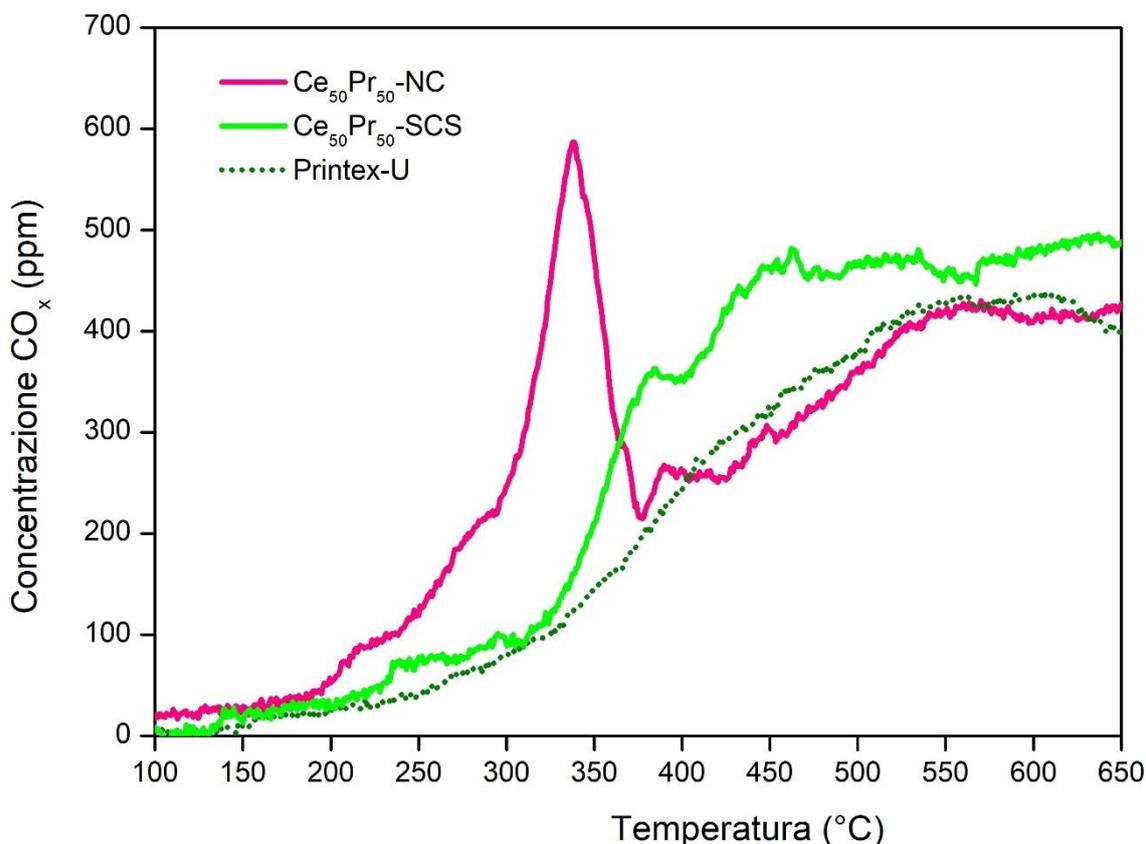


Figura 4.41 Contributo, in termini di concentrazioni di CO_x , per l'ossidazione del particolato con solo NO_2 per le prove catalizzate da $Ce_{50}Pr_{50}$ -SCS e $Ce_{50}Pr_{50}$ -NC e in "bianco"

Come già osservato, Il campione nanostrutturato mostra un andamento completamente diverso a basse temperature rispetto a quello ottenuto per il catalizzatore SCS e per il Printex-U. All'aumentare della temperatura ($T > 550^\circ C$) il comportamento delle tre curve diventa il medesimo. Ad alte temperature, infatti, il controllo della reazione di ossidazione dell' NO è dovuto alla termodinamica e questo spinge la reazione verso lo stato ridotto dell'ossido di azoto e non verso quello ossidato, necessario per l'ossidazione del particolato. Le emissioni del catalizzatore SCS sono molto simili a

quelle dovute all'ossidazione del particolato con NO_2 in assenza di catalizzatore anche a basse temperature. La differenza riscontrata potrebbe essere dovuta alla presenza del catalizzatore che, infatti, promuove l'ossidazione dell'NO. L' NO_2 prodotto potrebbe quindi ridursi nuovamente ad NO reagendo con il particolato. La possibilità che questo ciclo redox avvenga più volte comporterebbe un maggior quantitativo di CO_x prodotti per unità di NO_2 entrante.

Il picco mostrato dal campione nanocubico, invece, non trova giustificazione nella sola possibilità che avvengano più cicli redox della molecola di NO ed è quindi una conferma dell'ipotesi effettuata di un meccanismo catalitico che coinvolga l' NO_2 in fase adsorbita per l'ossidazione del particolato.

4.2.3.6 Decomposizione di NO_2

La prova di decomposizione dell' NO_2 è stata condotta in modo tale da osservare la temperatura alla quale quest'ultimo si decomponesse ad NO. In figura 4.42 sono riportati gli andamenti delle concentrazioni di NO e NO_2 e della temperatura durante la prova di riduzione dell' NO_2 .

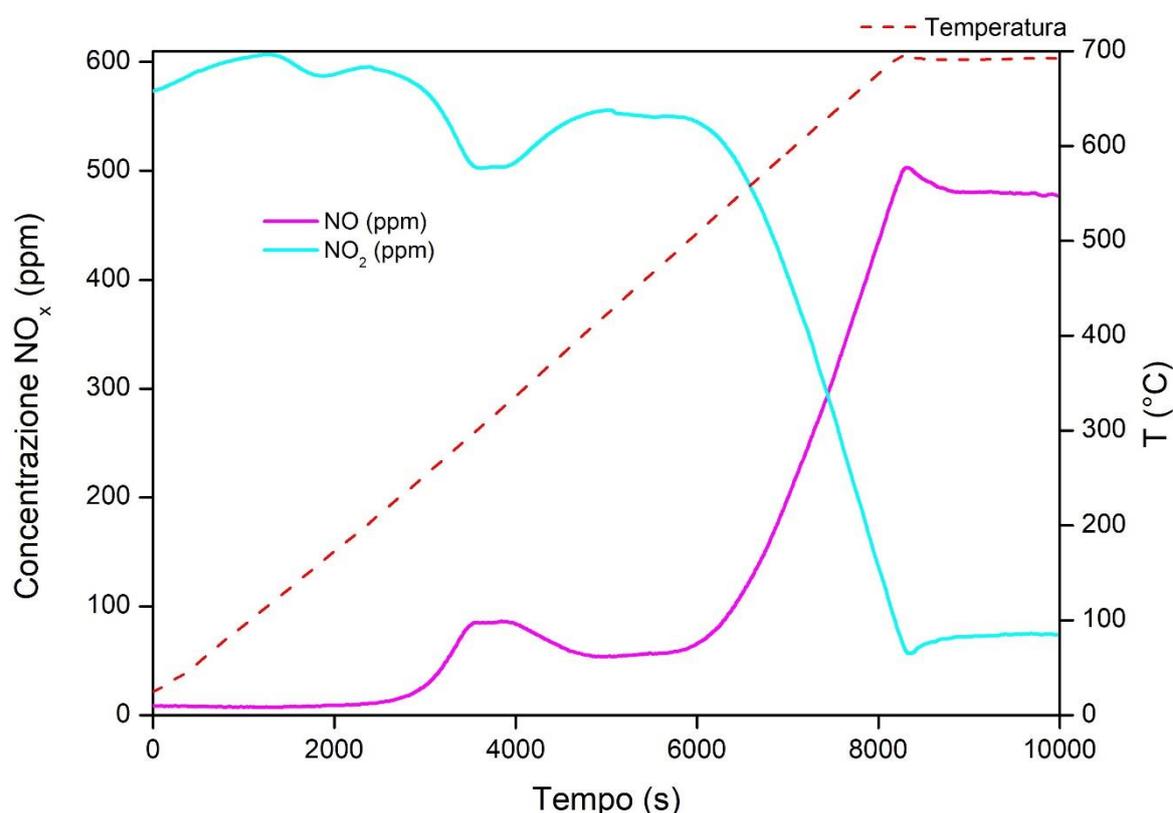


Figura 4.42 Concentrazioni NO ed NO_2 per la prova di decomposizione dell' NO_2

La conversione massima di NO_2 avviene nel range di temperatura tra i 550 e i 650 °C. Da questo risultato è possibile osservare come nella prova di ossidazione del particolato con NO_2 vista nella sezione 4.2.3.4 la decomposizione avvenga a temperature inferiori. La presenza del particolato influisce su tale andamento a causa del ruolo che l' NO_2 svolge nella sua ossidazione.

Nonostante l'equilibrio sia più spostato verso la produzione di NO a scapito del consumo dell' NO_2 a temperature inferiori a tale range, la cinetica della reazione di riduzione dell' NO_2 è molto lenta e perciò la conversione completa non avviene. Questo allontanamento dalle condizioni di equilibrio è

più chiaramente osservabile dalla figura 4.43 in cui è rappresentata la selettività della reazione nei confronti dell'NO₂ per il test effettuato. È inoltre riportata la curva di equilibrio della reazione di ossidazione dell'NO (curva arancione a punti).

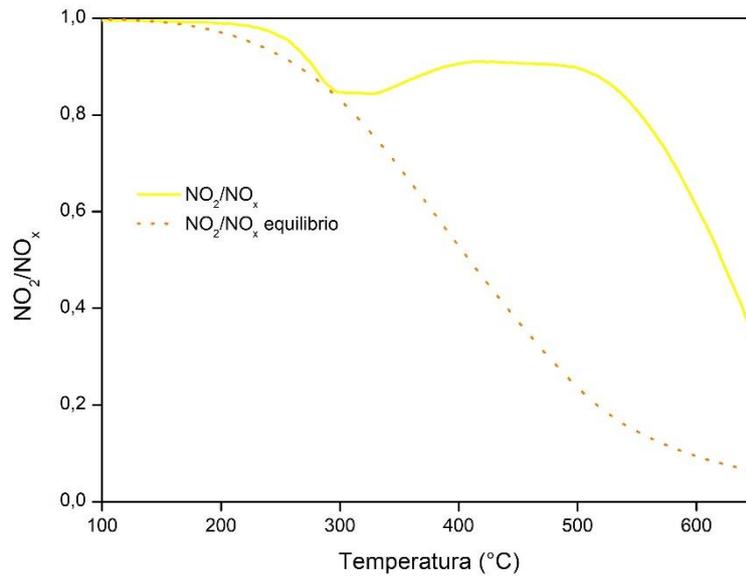


Figura 4.43 concentrazione relativa di NO₂ in funzione della temperatura per la prova di decomposizione dell'NO₂

L'andamento dell'ossigeno (figura 4.44) rispecchia la riduzione del biossido di azoto: nel range di temperatura compreso tra i 550 e i 650 °C si ha la massima produzione di ossigeno derivante dalla decomposizione del reagente. Si formano circa 250 ppm di O₂ coerentemente ai valori di concentrazione di NO formatosi, pari a 500 ppm circa.

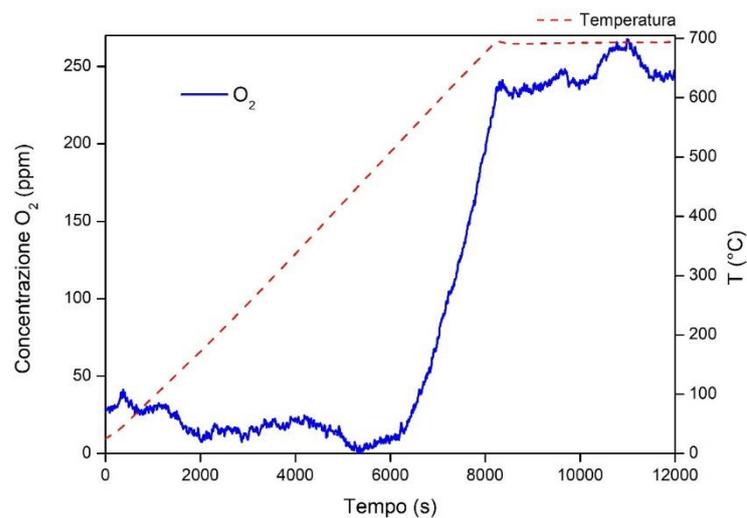


Figura 4.44 Concentrazione di O₂ ottenuta dalla prova di decomposizione dell'NO₂

5 CONCLUSIONI

In Europa, la gestione e mitigazione degli inquinanti emessi da un motore Diesel rappresenta una grande sfida da quando, a partire dalla normativa Euro 0, i limiti di emissioni da rispettare sono diventati sempre più stringenti e da quando i test di omologazione sono diventati sempre più fedeli alle reali condizioni di guida. Negli ultimi decenni sono state sviluppate e migliorate tecnologie adibite all'abbattimento di questi inquinanti. Presto, le tecnologie che prevedevano interventi motoristici sono diventate obsolete e sono state sostituite da sistemi di post-trattamento dei gas di scarico. La rimozione fisica del particolato Diesel tramite filtrazione è stata d'interesse fin dal 1980 e da allora i DPF sono risultati la miglior soluzione se rivestiti con catalizzatori ossidativi indispensabili per ridurre la temperatura di combustione del *soot*. I catalizzatori a base di Ceria appaiono come i più promettenti candidati per i DPF, dal momento che esibiscono eccellenti proprietà redox e che sono meno costosi rispetto ai metalli nobili. L'attività catalitica della ceria è intensificata se altri elementi vengono introdotti nella sua struttura cristallina.

Il presente lavoro di tesi si è posto come obiettivo quello di andare a valutare l'attività catalitica della ceria, pura o in soluzione solida con il praseodimio, rispetto all'ossidazione del particolato emesso da un motore Diesel. Si sono quindi sintetizzati, attraverso sintesi idrotermale e *solution combustion synthesis* (SCS), catalizzatori nanostrutturati a base di ceria e ceria-praseodimia.

Dal momento che l'attività del catalizzatore è strettamente correlata alla sua struttura e composizione è stata effettuata un'analisi delle caratteristiche chimico-fisiche dei campioni sintetizzati attraverso fisisorbimento con N₂, XRD, XPS, FESEM e H₂-TPR. In generale i catalizzatori SCS sono caratterizzati da maggiore area superficiale rispetto ai campioni nanocubici e da conformazione spugnosa dovuta all'elevata esotermicità e alla liberazione di specie gassose durante la reazione di sintesi. L'aggiunta del praseodimio, inoltre, genera una distorsione del reticolo cristallino e risulta in una dimensione dei cristalliti inferiore rispetto ai campioni di ceria pura.

In una prima fase del lavoro si è effettuata l'impregnazione di un monolita in carburo di silicio con la soluzione dei precursori dei quattro catalizzatori e del particolato. Le performance si sono valutate effettuando prove di ossidazione del *soot* sia in presenza di ossigeno sia in presenza di entrambi ossigeno e NO_x a 400°C. La presenza del catalizzatore non ha influito in alcun modo sull'ossidazione del particolato con il 10% di O₂ rispetto al caso non catalitico; al contrario, in presenza di NO_x si sono distinti per attività i due campioni dopati con praseodimio. Tramite delle prove di ossidazione di NO non è stato tuttavia possibile spiegare l'elevata reattività mostrata dal campione Ce₅₀Pr₅₀-NC nei confronti dell'ossidazione del particolato in presenza di NO_x. Si è quindi ipotizzata l'esistenza di un meccanismo catalitico della reazione tra NO₂ e particolato, piuttosto che di cicli redox a cui andasse incontro la molecola di NO a seguito dell'ossidazione di CO o C.

In una seconda fase della tesi si è voluto quindi indagare il comportamento dei due catalizzatori di ceria e praseodimia in polvere nell'ossidazione del particolato, con e senza la presenza degli NO_x, e nell'ossidazione del monossido di azoto. In aggiunta si sono testati entrambi i catalizzatori per le reazioni di ossidazione del particolato in assenza di ossigeno, con solo NO₂. Nonostante queste condizioni si discostino dalle normali condizioni operative di un motore Diesel ci forniscono comunque un'idea dei diversi meccanismi con cui operano i catalizzatori in funzione della tipologia di sintesi con cui sono stati prodotti. Per dare un'interpretazione corretta ai dati ottenuti si sono inoltre effettuate delle prove di *soot*-TPR. In questo modo è stato possibile isolare l'effetto del

catalizzatore nell'ossidazione del particolato in assenza di O₂ in fase gassosa. Da queste prove è emerso come i due catalizzatori, Ce₅₀Pr₅₀-NC e Ce₅₀Pr₅₀-SCS, mostrino comportamento estremamente diverso a basse temperature (< 550 °C). Grazie all'osservazione delle emissioni di CO e CO₂ è stato perciò possibile affermare che l'ossidazione del particolato in presenza di Ce₅₀Pr₅₀-NC prevede anche l'esistenza di un meccanismo catalitico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Piumetti M., Russo N., 2017, *Notes on Catalysis for Environment and Energy*, CLUT
- [2] Blumenthal I., 2001, *Carbon monoxide poisoning*, *J. Roy. Soc. Med.*, **94**(6), 270–272.
- [3] EEA European Environmental Agency, 2017, Available online at: <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2017>.
- [4] Roy S., Hegde M. S., Madras G., 2009, Catalysis for NO_x abatement, *Appl. Energy*, **86**(11), 2283–2297.
- [5] Hasan A. O. *et al.*, 2016, Control of harmful hydrocarbon species in the exhaust of modern advanced GDI engines, *Atmos. Environ.*, **129**, 210–217.
- [6] DieselNet: Diesel Emissions Online. Available online at: <https://www.dieselnet.com/>.
- [7] Mohankumar S., Senthilkumar P., 2017, Particulate matter formation and its control methodologies for diesel engine: A comprehensive review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **80**, 1227–1238.
- [8] Agarwal A., Gupta T., e Kothari A., 2011, Particulate emissions from biodiesel vs diesel fuelled compression ignition engine, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **15**, 3278–3300.
- [9] Kittelson D. B., 1998, Engines and nanoparticles: a review, *Journal of Aerosol Science*, **29**(5-6), 575–588.
- [10] Hussain J. *et al.*, 2012, Diesel engine emissions and after treatment techniques-a review, *Journal of Engineering Research and Studies*.
- [11] Andana T., 2017, *Roles of morphology and foreign metals of ceria-based catalysts in improving oxidations of Diesel vehicle pollutants*, Politecnico di Torino.
- [12] *JM Stationary Emissions Control*. Available online at: <https://www.jmsec.com/air-pollution-solutions/diesel-particulate-filters/>.
- [13] Piumetti M. *et al.*, 2017, Ceria-based nanomaterials as catalysts for CO oxidation and soot combustion: Effect of Zr-Pr doping and structural properties on the catalytic activity, *AIChE J.*, **63**(1), 216–225.
- [14] Trovarelli A., Fornasiero P., 2013, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press.
- [15] Rovira L. G. *et al.*, 2012, Synthesis of ceria-praseodimia nanotubes with high catalytic activity for CO oxidation, *Catal. Today*, **180**(1), 167–173.
- [16] Piumetti M. *et al.*, 2017, Nanostructured Ceria-Based Materials: Effect of the Hydrothermal Synthesis Conditions on the Structural Properties and Catalytic Activity, *Catalysts*, **7**(6), 174.
- [17] Aneggi E. *et al.*, 2006, Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis, *J. Alloys Compd.*, **408**, 1096–1102.
- [18] Aneggi E., de Leitenburg C., Trovarelli A., 2012, Ceria-based formulations for catalysts for diesel soot combustion, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, **12**, imperial college press, 565–621.
- [19] Bueno-López A., 2014, Diesel soot combustion ceria catalysts, *Appl. Catal. B Environ.*, **146**, 1–11.
- [20] Fino D., Bensaid S., Piumetti M., Russo N., 2016, A review on the catalytic combustion of soot in diesel particulate filters for automotive applications: from powder catalysts to structured reactors, *Appl. Catal. Gen.*, **509**, 75–96.
- [21] Atribak I., Bueno-López A., García A., 2010, Uncatalysed and catalysed soot combustion under NO_x + O₂: Real diesel versus model soots, *Combust. Flame*, **157**, 2086–2094.
- [22] Neeft J., Makkee M., Moulijn J., 1996, Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases. I. An exploratory study, *Appl. Catal. B Environ.*, **8**(1), 57–78.

- [23] Issa M., Mahzoul H., Brillard A., Brilhac J.F., 2009, Catalytic carbon oxidation in presence of cerium oxide: Experimental study and modelling of the effect of oxygen concentration, *Chem. Eng. Technol.*, **32**(12), 1859-1865.
- [24] Piumetti M. et al., 2016, Study on the CO Oxidation over Ceria-Based Nanocatalysts, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**:165.
- [25] Dosa M. et al., 2018, Novel Mn–Cu-Containing CeO₂ Nanopolyhedra for the Oxidation of CO and Diesel Soot: Effect of Dopants on the Nanostructure and Catalytic Activity, *Catal. Lett.*, **148**(1), 298–311.
- [26] Andana T. et al., 2016, Nanostructured ceria-praseodymia catalysts for diesel soot combustion, *Appl. Catal. B Environ.*, **197**, 125–137.
- [27] Brundle C. R., Evans C. A., Wilson S., 1992, *Encyclopedia of Materials Characterization.*, Elsevier, 300-400.
- [28] Andana T. et al., 2017, CuO nanoparticles supported by ceria for NO_x-assisted soot oxidation: insight into catalytic activity and sintering, *Appl. Catal. B Environ.*, **216**, 41–58.
- [29] Nelson J. B., Riley D. P., 1945, An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals, *Proc. Phys. Soc.*, **57**(3), 160–177.

LISTA SIMBOLI

γ_{hkl}	Energia superficiale (J/m^2)
n	Quantità di gas adsorbita per unità di massa (m^3/g)
p	Pressione (Pa)
p^0	Tensione di vapore (Pa)
T	Temperatura (K)
f	costante di proporzionalità isoterma di adsorbimento
v_t	Quantità di gas adsorbita (m^3)
v_m	Quantità di gas adsorbita nel monostrato (m^3)
c	Costate BET (-)
E_1	Calore di adsorbimento <i>monolayer</i> (J)
E_L	Calore di adsorbimento <i>multilayer</i> (J)
R	Costante universale dei gas ($m^3 \cdot Pa / K / mol$)
S_{BET}	Area superficiale specifica (m^2/g)
N	Numero di Avogadro (molecole/mol)
s	Superficie occupata da una molecola ($m^2/molecola$)
V	Volume molare del gas (m^3/mol)
m	Massa del solido (g)
γ	Tensione superficiale del fluido (N/m)
r	Raggio dei pori (m)
d	Spazio tra i piani atomici della fase cristallina (m)
λ	Lunghezza d'onda del fascio (m)
θ	Angolo di diffrazione (rad)
D	Dimensione media dei cristalliti (m)
FWHM	Ampiezza del picco a metà altezza (<i>full width at half maximum</i>) (rad)
h, k, l	Indici di Miller
h	Costante di Planck (J·s)
ν	Frequenza della radiazione (Hz)
E_k	Energia cinetica (J)
E_b	Energia di legame (J)

APPENDICI

APPENDICE A

Il cambiamento nei parametri di reticolo può essere determinato dalla misura della distanza tra i piani cristallini, d , tramite la legge di Bragg. La relazione che intercorre tra la variazione nella posizione angolare del raggio diffratto e la corrispondente variazione del parametro di reticolo, a , può essere determinata effettuando la derivata totale della legge di Bragg:

$$d(n\lambda) = d(2d \sin \theta) = 2(d \cos \theta \Delta\theta + \sin \theta \Delta d)$$

Sapendo che $n\lambda$ è costante, si ottiene quindi:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} = -\tan^{-1} \theta \Delta\theta$$

Per ogni campione, conoscendo l'intensità e la posizione di ogni picco e gli indici di Miller dei piani corrispondenti[26] è stato possibile calcolare il parametro di cella corrispondente sapendo che:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Dove d è la distanza che intercorre tra i piani cristallini e h , k ed l sono gli indici di Miller.

L'equazione che correla l'angolo di diffrazione al parametro di cella fornisce precisione sperimentale sono ad elevati valori di θ , perciò saranno i picchi ad elevato valore "angolare" ad avere un grosso peso sulla determinazione dei parametri di reticolo. Nelson e Riley[29] hanno determinato che la relazione:

$$\frac{\Delta a}{a} = K \left(\frac{\cos \theta^2}{\sin \theta} + \frac{\cos \theta^2}{\theta} \right)$$

fornisce una predizione accurata del parametro di cella. Quest'ultimo può essere quindi determinato dal valore dell'intercetta ottenuto effettuando una regressione lineare dei valori calcolati di a in funzione dell'equazione di Nelson-Riley.

In Figure 1 sono riportate le rappresentazioni grafiche dei parametri di cella calcolati in funzione dell'equazione di Nelson-Riley per i quattro campioni sintetizzati. Per quanto riguarda il campione di ceria e praseodimia prodotto tramite la sintesi SCS sono state effettuate due regressioni lineari dal momento che ogni picco era sdoppiato. Si sono trovati in questo modo due valori del parametro di reticolo: il primo, pari a 5,467, è relativo alla fase contenente praseodimia, il secondo, pari a 5,421, a quella contenente ceria. Il primo valore è inferiore a quello della praseodimia pura e questa contrazione della struttura cristallina è giustificata dalla presenza del cerio. Il secondo, invece, mostra un valore intermedio a quello della ceria e della praseodimia pura.

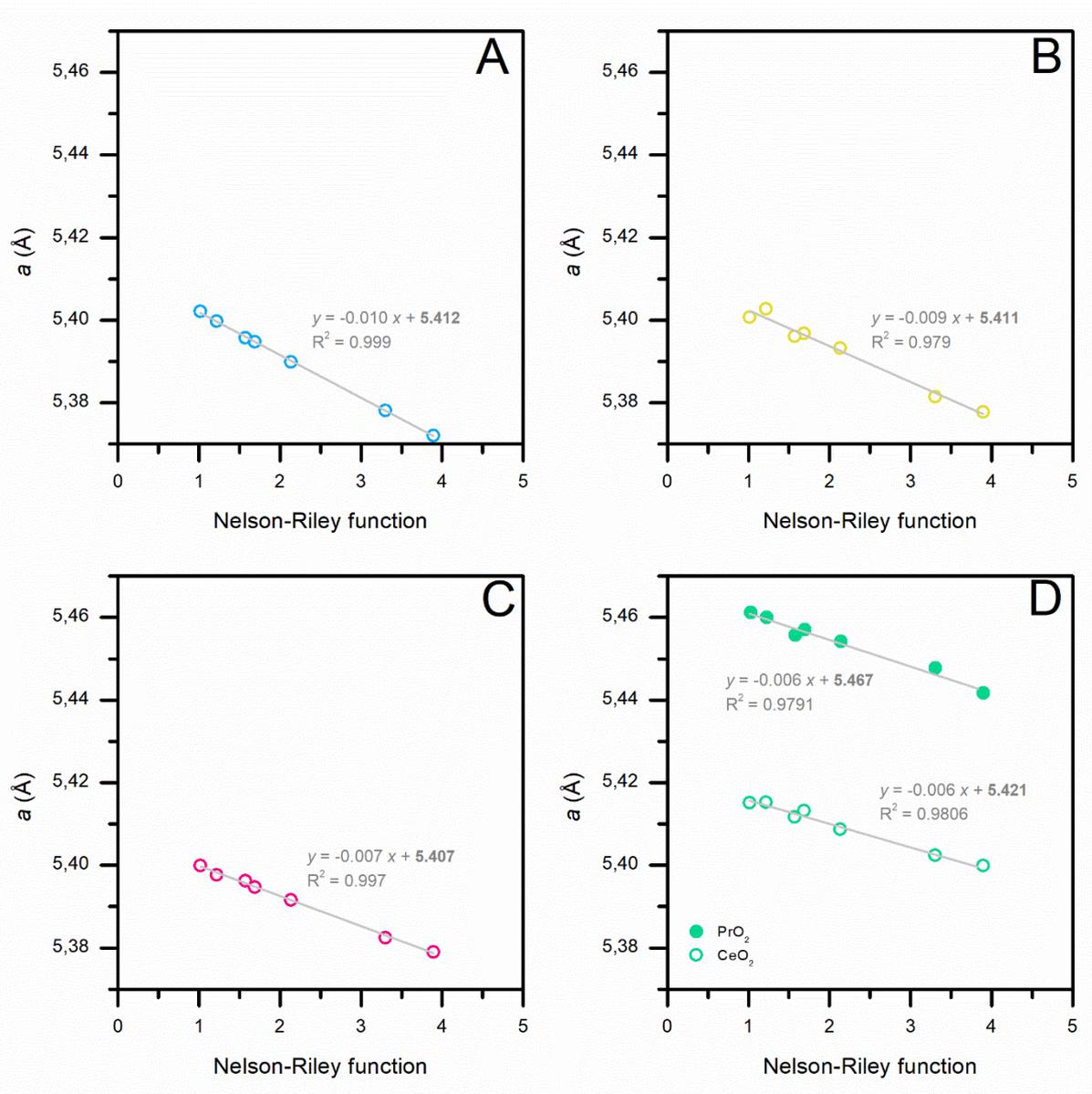


Figure 1 regressione lineare dei valori calcolati del parametro di cella a in funzione dell'equazione di Nelson-Riley

RINGRAZIAMENTI
