



*Luca Lietti
Dipartimento di Chimica, Materiali
e Ingegneria Chimica "G. Natta"
Politecnico di Milano
luca.lietti@polimi.it*

ABBATTIMENTO CATALITICO DI NO_x E PARTICOLATO

Sulla base dei contributi presentati al XIV Congresso Nazionale di Catalisi di Lerici viene analizzato lo stato dell'arte sulle tecniche catalitiche usate per l'abbattimento di emissioni di NO_x e di particolato e vengono illustrate le problematiche e le soluzioni più recenti.

Le tecniche catalitiche costituiscono la via più efficiente ed economica per la rimozione degli NO_x dai gas di scarico degli autoveicoli (1) e dai reflui gassosi di centrali termoelettriche, impianti chimici, inceneritori ecc. (2). Anche la riduzione delle emissioni di particolato (soot) dai gas di scarico dei motori a combustione interna, e segnatamente dai motori Diesel, viene efficacemente realizzata attraverso processi di tipo catalitico, che costituiscono quindi la via più promettente per ottemperare alle sempre più stringenti normative antinquinamento (3). Per avere una dimensione dell'entità delle riduzioni che devono essere raggiunte nelle emissioni degli autoveicoli alimentati a gasolio, basti ricordare che le norme Euro IV (che entreranno in vigore a partire dal 2005) prescrivono il dimezzamento delle emissioni di NO_x e particolato rispetto alle attuali norme Euro III, rispettivamente da 0,5 a 0,25 g/km per gli NO_x e da 0,05 a 0,025 g/km per il particolato.

L'interesse della comunità scientifica nei confronti delle tecnologie catalitiche di abbattimento degli ossidi di azoto e del particolato è testimoniato dai numerosi contributi presentati nell'am-

bito del XIV Congresso Nazionale di Catalisi che si è recentemente svolto a Lerici e dalla vivacità della discussione nel corso delle presentazioni. Prendendo spunto dai lavori presentati nella sessione dedicata all'abbattimento di NO_x e particolato si cercherà - necessariamente in forma sintetica e senza la pretesa di fornire un quadro completo sull'argomento - di fare il punto sui più recenti sviluppi ed indirizzi delle tecnologie catalitiche impiegate nel settore.

Abbattimento catalitico di NO_x

Il mercato automobilistico ha visto in questi ultimi anni la crescente diffusione dei cosiddetti motori "a combustione magra" o "lean burn", operanti con un eccesso di ossigeno (tra cui ad esempio i motori alimentati a gasolio o a benzina a iniezione diretta). Per tali motori non si dispone attualmente di tecnologie consolidate per la rimozione degli NO_x (e del particolato); ciò ha portato alla ricerca di soluzioni alternative alle tradizionali marmitte catalitiche a tre vie che garantiscono una buona efficienza nella rimozione degli idrocarburi incombusti, CO e NO_x nei tra-

dizionali motori "stechiometrici", ma non sono in grado di operare la rimozione degli NO_x in condizioni magre. Tra le tecniche più promettenti per la rimozione degli NO_x in presenza di ossigeno stanno prepotentemente venendo alla ribalta i cosiddetti sistemi ad accumulo-riduzione di NO_x o NO_x Storage-Reduction (NSR), sui quali sono stati presentati al congresso di Lericci contributi da parte di diversi gruppi di ricerca (Politecnico, CNR e Università di Milano; Università di Torino e di Bologna).

I sistemi catalitici NSR, recentemente proposti dalla Toyota (4), sono costituiti da un supporto (ad esempio allumina) sul quale sono dispersi un elemento alcalino o alcalino-terroso (ad esempio Ba) che opera l'accumulo degli NO_x e uno o più metalli nobili (Pt, Rh) che operano la riduzione degli NO_x adsorbiti.

La rimozione degli NO_x avviene attraverso uno schema di lavoro ciclico che prevede l'alternanza tra una fase di normale funzionamento del motore in condizioni magre (durante la quale si ha l'adsorbimento degli NO_x sull'elemento alcalino o alcalino-terroso), e una breve fase riducente ottenuta facendo lavorare il motore in condizioni "ricche", durante la quale si ha la riduzione delle specie NO_x adsorbite (Figura 1). Studi condotti sul meccanismo di accumulo degli NO_x e presentati al congresso dai gruppi di ricerca del Politecnico, CNR e Università di Milano e dell'Università di Torino hanno evidenziato che l'accumulo degli ossidi di azoto avviene per ossidazione di NO su Pt con formazione di un addotto nitrito su un sito Ba vicinale a Pt (5).

Questa via di accumulo richiede la vicinanza tra i siti Pt e Ba, che può essere realizzata con una buona dispersione delle fasi attive sul supporto e utilizzando un rapporto ottimale Pt/Ba. Le specie nitrito sono poi ossidate a specie nitrato. Alternativamente, l'NO può essere ossidato a NO₂ ad opera di Pt; l'NO₂ viene poi accumulato dal Ba sotto forma di specie nitrato attraverso una reazione di disproporzionamento che porta anche al rilascio di NO in fase gas.

Le specie NO_x adsorbite sono poi ridotte ad azoto e acqua ad opera dei riducenti (H₂, CO, idrocarburi) presenti nei gas di scarico durante la fase di funzionamento del motore in condizioni "ricche". Durante la fase di riduzione può osservarsi in

talune condizioni anche la formazione di piccole quantità di ammoniaca, NO e N₂O, la cui formazione è indice di una riduzione non selettiva delle specie adsorbite. Il meccanismo di riduzione delle specie nitrito-nitrato adsorbite non è stato ancora del tutto chiarito, e rappresenta un aspetto di ricerca ancora aperto.

La presenza di composti solforati nel combustibile può portare all'avvelenamento dei sistemi ad accumulo per formazione di solfati stabili e difficilmente rigenerabili. Tuttavia, la progressiva riduzione del contenuto di zolfo nei combustibili prescritta dalle normative e lo studio di sistemi catalitici con formulazione migliorata può rendere meno critico tale problema. In tale ottica si pongono ad esempio formulazioni alternative quali sistemi a base di idrotalciti, presentati al Congresso dai gruppi di ricerca dell'Università di Bologna e Torino (6, 7).

In aggiunta ai sistemi NSR, anche i processi di riduzione catalitica selettiva (SCR) degli NO_x con CO o idrocarburi (HC-SCR) o con ammoniaca (NH₃-SCR) sono tecnologie catalitiche utilizza-

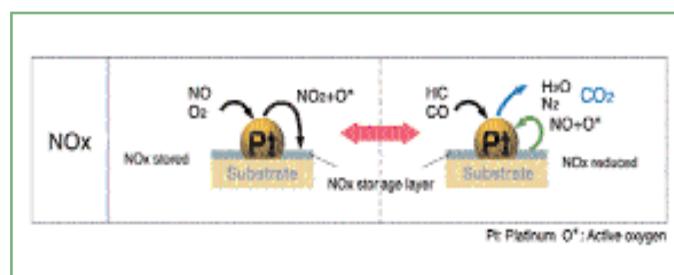


Figura 1 - Schema di funzionamento ciclico di un catalizzatore NO_x storage-reduction (NSR)

te per la rimozione degli NO_x in presenza di ossigeno. La riduzione catalitica degli NO_x con ammoniaca è una tecnica di comprovata efficienza per la rimozione degli NO_x da sorgenti stazionarie (2); essa prevede la reazione tra gli NO_x contenuti nei fumi di combustione e ammoniaca che viene aggiunta in quantità opportune secondo la stechiometria:

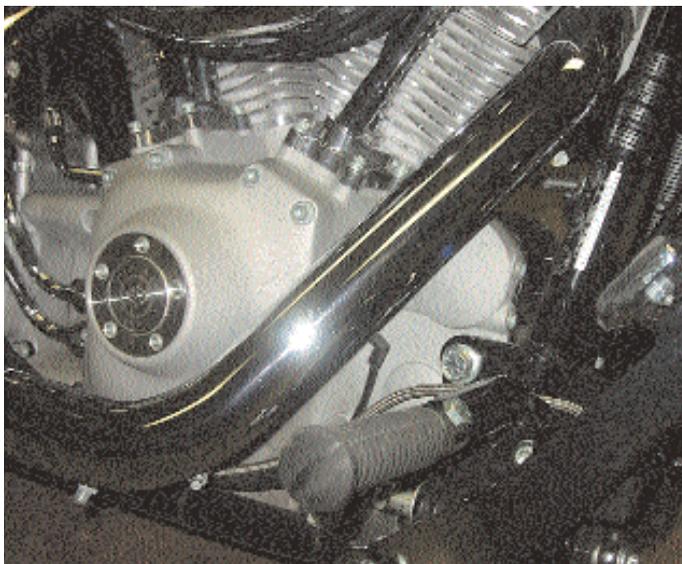
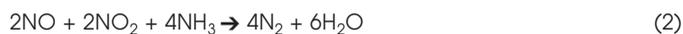


Catalytic Removal of NO_x Emissions

ABSTRACT 

To date, catalytic processes are the most efficient and economical routes for the removal of NO_x emissions from power plants and automotive exhausts. Catalytic techniques are also the most promising for soot abatement from Diesel engines. In this short paper a brief highlight on the state of the art of the catalytic techniques used for the abatement of NO_x and soot emission is discussed, based on the contributions presented at the XIV National Congress on Catalysis recently held in Lericci.

Tipici sistemi catalitici utilizzati per tale reazione sono ossidi a base di ossidi di V e W (o Mo) supportati su TiO_2 . V_2O_5 è l'elemento attivo della reazione; il suo tenore è generalmente limitato e contenuto a quantità inferiori all'1-2%. WO_3 (o MoO_3) è generalmente presente in quantità superiori, prossime al 10% in peso; esso funge da promotore strutturale (preserva le caratteristiche morfologiche) e chimico (aumenta la reattività di V_2O_5). Il meccanismo di reazione più accreditato per tali sistemi catalitici prevede la reazione tra NH_3 adsorbita sui siti di V del catalizzatore (presumibilmente una forma coordinata ad un sito acido di Lewis) con NO in fase gas. Si avrebbe in tal modo la formazione intermedia di una specie nitrosamide che decompone poi ad acqua ed azoto. I catalizzatori SCR, contrariamente ai sistemi NSR, non soffrono per avvelenamento da parte dell' SO_2 presente nei fumi di combustione, che anzi porta alla formazione di solfati superficiali con conseguente incremento dell'attività. In aggiunta ad applicazioni di tipo stazionario, la reazione NH_3 -SCR viene anche efficacemente utilizzata per applicazioni mobili, ad esempio veicoli a motore Diesel (8), e contributi in tal senso sono stati presentati dal Politecnico di Milano (9). In questo caso l'ammoniaca necessaria per la reazione viene generalmente ottenuta per idrolisi di soluzioni di urea nello stesso convertitore catalitico o in un sistema dedicato. È stato inoltre osservato che la presenza di NO_2 in alimentazione comporta un forte incremento della velocità di reazione di denitrificazione a seguito dello svolgersi della reazione:



La reazione (2), definita "fast SCR", consente un'elevata efficienza di rimozione degli NO_x anche a bassa temperatura, estendendo così verso il basso il campo di applicazione della tecnica SCR; essa risulta particolarmente efficace quando il rapporto NO/NO_2 in alimentazione è prossimo a uno (9). La stabilità dei catalizzatori SCR ad alta temperatura è stata invece oggetto di uno studio presentato dall'Università di Udine (10).

L'impiego di ammoniaca (o urea) come riducente può avere controindicazioni, soprattutto per applicazioni mobili. Infatti, oltre alla presenza a bordo del riducente, è necessario disporre di un adeguato dispositivo di iniezione e dosaggio del riducente stesso; occorre poi limitare l'emissione di ammoniaca non reagita. La riduzione degli NO_x con idrocarburi e/o CO (HC-SCR), ossia con i residui della combustione, rappresenta una soluzione alternativa di potenziale interesse (1) e contributi in tal senso sono stati presentati dai gruppi di ricerca del CNR e Università di Roma, Università di Napoli e di Genova, CNR e Università di Palermo. I sistemi catalitici proposti per tale applicazione sono generalmente di tipo zeolitico o a base di metalli supportati (ad esempio $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$). I bassi valori di selettività e/o attività sino ad ora conseguiti non hanno ancora portato alla loro applicazione su scala industriale; in particolare, devono ancora essere risolte le problematiche relative all'ampiamiento della finestra di lavoro (ancora limitata in un ristretto campo di temperature) e/o alla scarsa stabilità nelle tipiche condizioni di lavoro.

Infine, interessanti contributi sulla decomposizione dell'NO e dell' N_2O sono stati presentati rispettivamente dal CNR di Napoli e dall'Università di Bologna-Radici Chimica. La decomposizione dell'NO ad N_2 e O_2 costituisce, in linea di principio, la tecnica preferibile per l'abbattimento degli NO_x ; tuttavia i sistemi catalitici sino ad ora proposti non presentano caratteristiche di attività e stabilità adeguati. La decomposizione catalitica dell' N_2O , gas caratterizzato da un notevole effetto serra, è oggi la via più efficace per l'abbattimento di tale composto. Il contributo presentato al Congresso di Lerici dall'Università di Bologna-Radici Chimica (11) ha evidenziato come l'utilizzo di catalizzatori di tipo perovskitico possa efficacemente risolvere il problema delle emissioni di N_2O dall'industria dell'acido adipico, una delle più importanti fonti di rilascio di tale inquinante.

Abbattimento catalitico di particolato

Una sfida che le case automobilistiche sono oggi chiamate ad affrontare è la drastica riduzione delle emissioni di particolato dai motori Diesel, per ottemperare alle sempre più stringenti normative imposte a livello europeo nel settore trasporti. Anche in

tale ambito, in aggiunta ad interventi sui motori e all'utilizzo di combustibili migliorati e/o alternativi, il ruolo della catalisi è dominante. L'utilizzo dei cosiddetti filtri catalitici rappresenta infatti una delle soluzioni più promettenti ed efficaci (3), e contributi in tal senso sono stati presentati al Congresso da parte dei gruppi di ricerca del Politecnico di Torino (12) e dell'Università di Salerno (13). I filtri catalitici sono generalmente caratterizzati da una struttura a nido d'ape che, alternando canali chiusi ad un'estremità o all'altra, costringono i gas di scarico a passare attraverso le pareti porose del filtro stesso, che operano quindi la filtrazione dei gas di scarico (filtri wall-flow, Figura 2). Il particolato accumulato sul filtro viene rimosso per ossidazione grazie all'impiego di un opportuno materiale catalitico che riveste il filtro stesso: la rimozione può avvenire alternando cicli di operazione e di rigenerazione a temperature più elevate (filtri catalitici attivi) ovvero in modo continuo utilizzando sistemi catalitici in grado di ossidare il particolato alle temperature tipiche dello scarico del motore diesel (filtri catalitici passivi). Oltre ai monoliti "wall-flow" a base di cordierite o SiC, sono utilizzate anche forme alternative, quali schiume ceramiche, filtri a candela, filtri a maglia metallica. In ogni caso i filtri catalitici devono soddisfare numerose esigenze: buona resistenza agli shock termici, basse perdite di carico, elevata efficienza di filtrazione del particolato, elevata efficienza di contattamento soot-catalizzatore, elevata attività di ossidazione a bassa temperatura. La crescente efficienza dei motori Diesel e le temperature sempre più basse dei gas di scarico spingono la ricerca verso lo sviluppo di nuovi materiali catalitici che siano attivi già a bassa temperatura e in grado di garantire un buon contattamento soot-materiale cata-

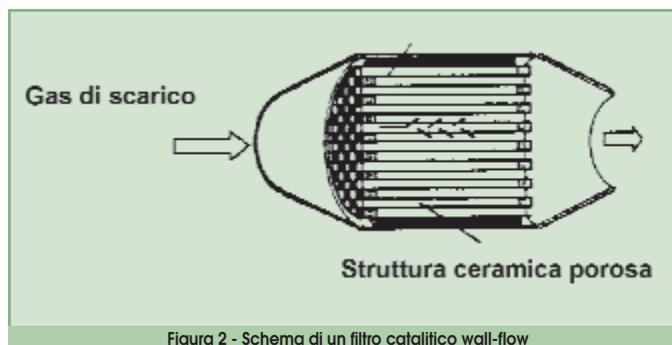


Figura 2 - Schema di un filtro catalitico wall-flow

litico, che costituisce uno dei fattori più critici nel processo di ossidazione del particolato. Quali materiali catalitici sono stati proposti ossidi di metalli di transizione (Co, Cu, Cr, Mo, Fe ecc.), perovskiti (12) e sistemi quali Cs-V (14) o Cu/K/M/(Cl) (13), dove M è V, Mo o Nb (3). Una caratteristica di taluni di questi sistemi è la mobilità della fase attiva che favorisce il contattamento particolato-materiale catalitico ma che può comportare la disattivazione per perdita del materiale catalitico (3). Un ruolo importante nell'ossidazione del soot viene anche attribuito alla mobilità o capacità di spillover dell'ossigeno.

Tra le altre direttrici di ricerca per il miglioramento dell'efficienza dei filtri catalitici si può annoverare l'utilizzo delle microonde per la rigenerazione assistita dei filtri catalitici (15), l'impiego di catalizzatori multifunzionali che realizzano l'ossidazione del particolato con NO₂ formato dall'NO presente nei gas di scarico (16) nonché i sistemi catalitici recentemente proposti dalla Toyota per la riduzione simultanea di NO_x e particolato (Diesel Particulate- NO_x Reduction, DPNR) (17).

Referenze.

- (1) J. Kaspar *et al.*, *Catal. Today*, 2003, **77**, 419.
- (2) P. Forzatti *et al.*, Nitrogen oxides removal - E (Industrial Processes and relevant engineering issues), in *Encyclopedia of Catalysis*, I. Horvath (Ed.), Wiley, 2002.
- (3) B.A.A.L. Van Setten *et al.*, *Catal. Reviews*, 2001, **43**(4), 489.
- (4) N. Takahashi *et al.*, *Catal. Today*, 1996, **27**, 63.
- (5) I. Nova *et al.*, *Topics in Catalysis*, 2004, **30/31**, 181.
- (6) F. Basile *et al.*, XIV Congresso Nazionale di Catalisi, Lerici 2004, Book of abstract, 2004, Vol. 1, p. 192-193.
- (7) S. Moranti *et al.*, XIV Congresso Nazionale di Catalisi, Lerici 2004, Book of abstract, 2004, Vol. 2, p. 161-162.
- (8) M. Köbel *et al.*, *Catal. Today*, 2002, **73**, 239.
- (9) C. Ciardelli *et al.*, XIV Congresso Nazionale di Catalisi, Lerici 2004, Book of abstract, Vol. 1, p. 202-203 (2004).
- (10) A. Trovarelli *et al.*, XIV Congresso Nazionale di Catalisi, Lerici 2004, Book of abstract, 2004, Vol. 2, p. 175-176.
- (11) S. Alini *et al.*, XIV Congresso Nazionale di Catalisi, Lerici 2004, Book of abstract, 2004, Vol. 1, p. 204-205.
- (12) N. Russo *et al.*, XIV Congresso Nazionale di Catalisi, Lerici 2004, Book of abstract, 2004, Vol. 1, p. 88-89.
- (13) P. Ciambelli *et al.*, XIV Congresso Nazionale di Catalisi, Lerici 2004, Book of abstract, 2004, Vol. 1, p. 86-87.
- (14) E. Cauda *et al.*, *Topics in Catalysis*, 2004, **30/31**, 299.
- (15) V. Palma *et al.*, *Topics in Catalysis*, 2004, **30/31**, 261.
- (16) S.J. Jelles *et al.*, *SAE paper*, 1999-01-0113.
- (17) K. Nakatani *et al.*, *SAE paper*, 2002-01-0957.