

di Massimiliano Livi, Ferruccio Trifirò  
 Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali  
 Gruppo Sviluppo Processi  
 Università di Bologna  
 maxlivi@ms.fci.unibo.it



## MARMITTE CATALITICHE

### PREMIO NOBEL PER LA CHIMICA 2007

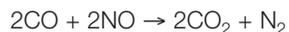
**Il premio Nobel per la Chimica 2007 è stato assegnato quest'anno al tedesco Gerhard Ertl, professore emerito al Fritz Haber Institut Max Planck di Berlino.** Lo scienziato tedesco, nella lunga carriera accademica, ha studiato i processi chimici sulle superfici solide e ha gettato le basi teoriche che hanno portato allo sviluppo di catalizzatori per le marmitte catalitiche e i componenti delle celle a combustibile. Le sue ricerche hanno anche permesso di capire fenomeni come il buco dell'ozono.

#### Marmitte catalitiche per motori a benzina

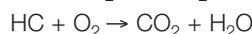
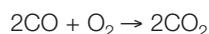
**T**ra le applicazioni pratiche derivate dalle ricerche di Gerhard Ertl le marmitte catalitiche sono forse quelle più presenti, anche se più nascoste, nella vita quotidiana. Questi sistemi per il controllo delle emissioni hanno riguardato inizialmente solo i motori a benzina e sono stati introdotti prima in California, poi nel resto degli USA nel 1975. Questi sistemi di abbattimento erano semplicemente in grado di promuovere l'ossidazione catalitica di CO e idrocarburi in condizioni ossidanti. Dal 1977 l'introduzione di limiti più severi per le emissioni di NO<sub>x</sub> ha portato alla diffusione di tecnologie in grado di convertire anche gli ossidi di azoto. Non disponendo di catalizzatori in grado di ridurre gli NO<sub>x</sub> in condizioni ossidanti, inizialmente vennero utilizzati sistemi provvisti di un doppio letto catalitico (*dual bed converters*). Nel primo letto catalitico l'NO veniva ridotto ad N<sub>2</sub>, mentre nel flusso in uscita dalla prima unità veniva iniettata dell'aria in modo da realizzare le condizioni necessarie all'ossidazione di CO

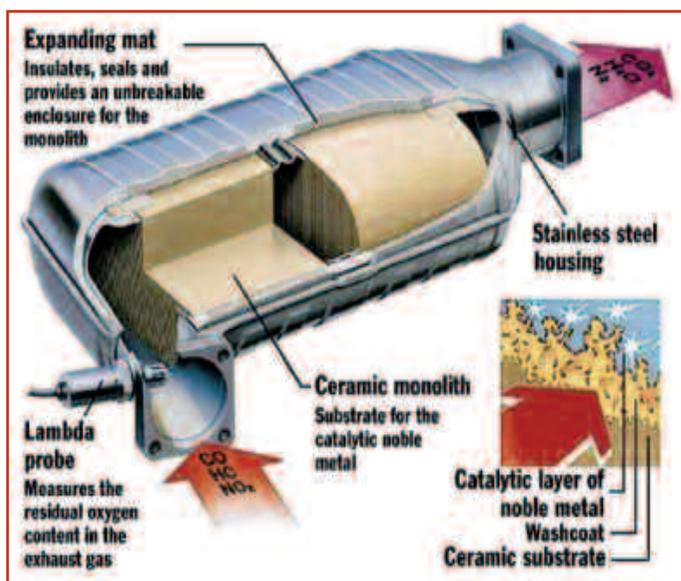
e HC nel secondo letto catalitico. Questo sistema presentava però degli inconvenienti, in quanto richiedeva che il motore lavorasse a combustione grassa, in modo da avere una composizione delle emissioni prevalentemente riducente sul primo letto catalitico, mentre con un'entrata addizionale di aria sul secondo letto permetteva di favorire i processi ossidativi. In questo modo si aveva però un aumento nel consumo di combustibile con un'efficienza di conversione di NO limitata, a causa della produzione di NH<sub>3</sub> nel primo letto catalitico, che veniva successivamente riconvertita a NO nel secondo.

Le reazioni più importanti, sfruttate in tali sistemi erano: riduzione (nel primo letto catalitico)



ossidazione (nel secondo letto catalitico)





Lo sviluppo della tecnologia catalitica e dei sistemi di controllo delle condizioni operative dei motori ha consentito la sostituzione del dual bed con un sistema a letto singolo, detto "three-way catalyst" (TWC), capace di convertire simultaneamente i 3 principali inquinanti: CO, NO<sub>x</sub> e HC. Il massimo di conversione per i tre inquinanti si ha con un rapporto stechiometrico tra specie ossidanti e riducenti nei gas di scarico e ciò si ottiene mediante un sistema di controllo elettronico del rapporto air/fuel (A/F), che nelle sue forme più moderne utilizza un sensore per l'ossigeno e consente di tenere tale rapporto in un intervallo ben determinato.

Ovviamente la composizione dei TWC si è continuamente modificata per soddisfare le normative sempre più stringenti che richiedevano un catalizzatore sempre più efficiente fin dai primi 3-15 secondi.

Ad esempio, la legislazione di SULEV (California) a partire da 2003 richiede una diminuzione di 10 volte nelle emissioni di NO<sub>x</sub> confrontate già allo stretto valore di legislazione di ULEV (0,2 g/km), mentre per gli HC le emissioni dovrebbero diminuire di quattro volte (<0,01 g/km), con la durata

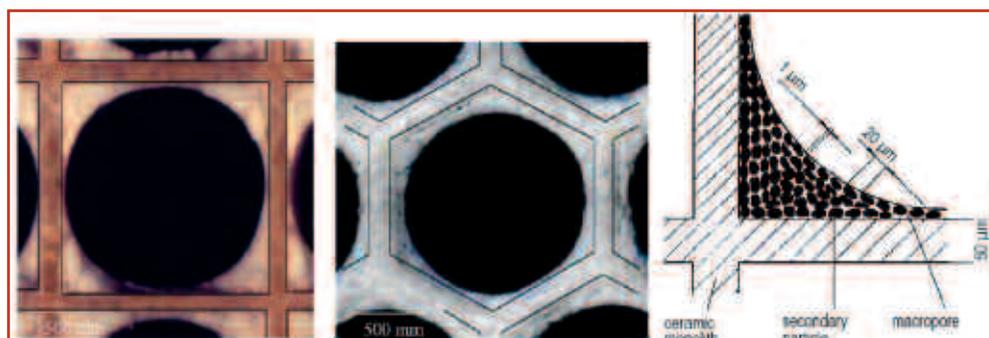


Fig. 1 - Fotografie del monolite a struttura quadrata o esagonale e rappresentazione grafica dello strato sottile di  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14]

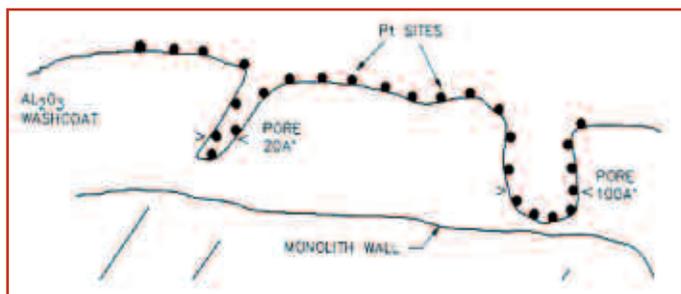


Fig. 2 - Rappresentazione dello strato sottile di  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> che fornisce un'alta area superficiale al supporto aumentando la dispersione dei metalli nobili

del convertitore di almeno 120.000 miglia (circa 220.000 km).

Tra gli studi effettuati da Gerhard Ertl, che hanno permesso di gettare le basi delle prime marmitte, c'era la reazione di ossidazione del CO su catalizzatori a base di Pd [1-4].

I metalli nobili infatti (rodio, palladio e platino) sono sempre stati i componenti chiave dei TWC. Il Rh è specifico nella promozione della riduzione di NO ed ha una buona attività di ossidazione, mentre il Pt ed il Pd sono utilizzati principalmente per la reazione di ossidazione degli HC e del CO [1-9].

La maggior parte dei catalizzatori di ossidazione usati negli USA nel periodo 1975-1980, contenevano Pt e Pd (rapporto atomico 5:2); successivamente nei veicoli prodotti dalla General Motors (1981-1992), insieme al Pt e Pd veniva aggiunto anche il Rh. Durante lo sviluppo di questi catalizzatori è stato riconosciuto che ciascuno dei tre metalli preziosi (Pt, Pd e Rh), per funzionare correttamente, deve essere inserito in modo da avere una posizione particolare nella superficie del catalizzatore.

Chiaramente i TWC non sono costituiti solo da metalli nobili, ma hanno una struttura estremamente complessa:

- supporti monolitici a nido d'ape (carrier) costituiti da materiali metallici o ceramici a base di cordierite (2 MgO·5SiO<sub>2</sub>·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), con caratteristiche geometriche del monolite, che possono avere un ruolo chiave nell'efficienza del convertitore (Fig. 1);
- strato sottile di  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (washcoat) che viene addizionato sul sup-

porto monolitico al fine di fornire una porosità (Fig. 1) ed un'elevata area superficiale che permette al supporto di aumentare la dispersione dei metalli nobili (Fig. 2);

- metalli nobili quali Pd, Pt e Rh dispersi sulla superficie del washcoat, con uno spessore (circa 150 μm) abbastanza sottile, per ridurre i problemi diffusivi, ma sufficiente ad evitare un avvelenamento troppo rapido;

- promotori fisici e chimici, come l'ossido di zirconio (che ne aumenta la stabilità termica) ossidi di Ni, Mn, La o Fe (che possono sopprimere la formazione di H<sub>2</sub>S), l'ossido di cerio (che stabiliz-

za la dispersione dei metalli nobili), sono necessari per aumentarne l'attività [10-13].

Nonostante i TWC rappresentino la tecnologia più utilizzata ed altamente efficace per la riduzione dell'inquinamento, tuttavia, questi catalizzatori presentano alcune limitazioni:

- bassa attività alle basse temperature (start-up del motore);
- uso di un rapporto A/F stechiometrico che provoca una fuoriuscita di HC del 50-80% prima che il TWC raggiunga la temperatura di massima efficienza (light-off);
- non applicabilità a veicoli che utilizzano motori diesel o a combustione magra (eccesso di  $O_2$  nei gas di scarico che impedisce la riduzione degli  $NO_x$ ).

Oltre alla tecnologia TWC la ricerca e, di pari passo, le normative hanno incominciato ad interessarsi anche a quei veicoli che non erano dotati di sistemi di abbattimento (motori diesel e benzina a "combustione magra").

## Marmitte catalitiche per motori diesel o a combustione magra

Per quanto riguarda i motori diesel si sono iniziati a studiare sistemi catalitici per i grandi motori (dalle navi ai grandi camion) e successivamente, con l'incremento delle vendite di motori diesel per automobili (dato al miglioramento delle prestazioni dei motori) e l'aumentata qualità del gasolio, si è iniziato a studiare e a legiferare anche su quest'ultimi.

Purtroppo, però, le emissioni del motore diesel presentano una composizione differente rispetto a quelli a benzina, infatti oltre a  $NO_x$ , CO e HC abbiamo anche la presenza di particolato e di un'elevata quantità di  $O_2$ . Questo ossigeno impedisce al sistema TWC di poter ridurre gli  $NO_x$  (mentre le reazioni di ossidazione di CO e HC sono favorite). Per questa ragione sono stati proposti alcuni sistemi catalitici che potessero ridurre gli  $NO_x$  in condizioni ossidanti (Lean DeNO<sub>x</sub>).

Le tecnologie più studiate per l'abbattimento degli  $NO_x$  in presenza di ossigeno sono sostanzialmente tre:

- 1) Riduzione Catalitica Selettiva degli  $NO_x$  (SCR)
- 2) Storage Reduction di  $NO_x$  (NSR)
- 3) Storage Reduction di  $NO_x$  e abbattimento del Particolato (DPNR).

### La Riduzione Catalitica Selettiva (SCR)

La SCR permette la riduzione del 90% degli ossidi di azoto tramite l'utilizzo di un agente chimico riducente allo stato liquido o gassoso che viene aggiunto ai gas di scarico e per effetto dell'azione combinata di temperatura e catalizzatore gli  $NO_x$  reagiscono

## Gerhard Ertl



Gerhard Ertl, nasce a Bad Cannstadt il 10 ottobre 1936; studia al liceo ginnasio Keplero di Bad Canstatt e nel 1955 inizia il corso di studi di Fisica laureandosi nel 1961, nel 1962 è nominato professore alla 'Technische Universität' di Monaco di Baviera con un dottorato di ricerca per un lavoro nel settore della chimica-fisica intitolato: "La cinetica dell'ossidazione catalitica dell'idrogeno nei cristalli di germanio". Nel 1968 si trasferisce all'università di Hannover, dove assume la direzione dell'Istituto di Chimica-fisica e di Elettrochimica, prima di tornare a Monaco di Baviera come direttore dell'Istituto di Chimica-fisica della "Lmu".

Tra gli anni Settanta e Ottanta durante la permanenza al Caltech di Pasadena, all'Università del Wisconsin di Milwaukee e all'Università di Berkeley, Gerhard Ertl ha continuato gli studi dell'interazione tra i gas e i catalizzatori permettendo lo sviluppo delle prime marmitte catalitiche.

Nel 1982 è nominato professore onorario nelle due università dell'allora settore occidentale di Berlino, la Freie e la Technische Universität e nel 1996 è nominato professore onorario nella terza università berlinese, la Humboldt Universität.

Nel 1986 è diventato professore alla Libera Università di Berlino e all'Università Tecnica di Berlino. È stato direttore del Fritz Haber Institute dell'Istituto Max Planck tra il 1986 e il 2004, anno del suo ritiro. Nel 1996 è diventato professore presso l'Università Humboldt di Berlino.

Gerhard Ertl è noto per aver individuato i meccanismi a livello molecolare della sintesi catalitica dell'ammoniaca su ferro (processo Haber-Bosch), durante le sue ricerche ha inoltre scoperto l'importante fenomeno delle reazioni oscillanti sulle superfici di platino ed è stato anche il primo ad ottenere, mediante un microscopio fotoelettronico, un'immagine delle oscillazioni nei cambi nella struttura superficiale del platino, documentando che esse avvengono durante la reazione.

Egli utilizzò all'inizio della sua carriera la tecnica diffrazione elettronica a bassa energia, in seguito la spettroscopia fotoelettronica ultravioletta e il microscopio ad effetto tunnel.

Nel 1998 ha vinto il premio Wolf con Gabor Somorjai all'University of California, Berkeley, per "i suoi contributi straordinari nel campo della scienza delle superfici, in generale per aver spiegato i fondamenti della catalisi eterogenea e di quella a singolo cristallo in particolare".

A coronamento della sua brillante carriera allo scienziato tedesco è stato, dunque, assegnato il premio Nobel per la Chimica 2007 con la seguente motivazione: "Questa scienza, la chimica, è importante per l'industria e può aiutarci a comprendere una serie di processi, dal motivo per cui il ferro arrugginisce al funzionamento della pila al combustibile a come lavorano i catalizzatori delle nostre automobili".

scono con l'ammoniaca formando  $N_2$  e  $H_2O$ . L'SCR permette la reazione a temperature attorno ai 300 °C (temperatura tipica delle emissioni da motori diesel) ed in tempi brevi. La struttura del catalizzatore è simile a quelle del TWC in grado di catalizzare la reazione:



Il termine "selettiva" si riferisce alla capacità dell' $NH_3$  di reagire con NO invece di essere direttamente ossidata dall'ossigeno dell'aria. Nelle tipiche condizioni operative viene utilizzato un rapporto  $NH_3/NO < 1$  per limitare l'emissione di  $NH_3$  non reagita ("slip" di ammoniaca). C'è da aggiungere che l'utilizzo di  $NH_3$  gassosa crea molti problemi di applicazione e di sicurezza e quindi è stato sviluppato un processo che utilizza urea ( $NH_2-CO-NH_2$ ) come agente riducente. L'urea infatti si decompone ad elevata temperatura sviluppando ammoniaca, ma ha il vantaggio di essere molto meno tossica, facile da maneggiare ed inoltre essendo liquida occupa molto meno spazio rispetto all' $NH_3$  gassosa.

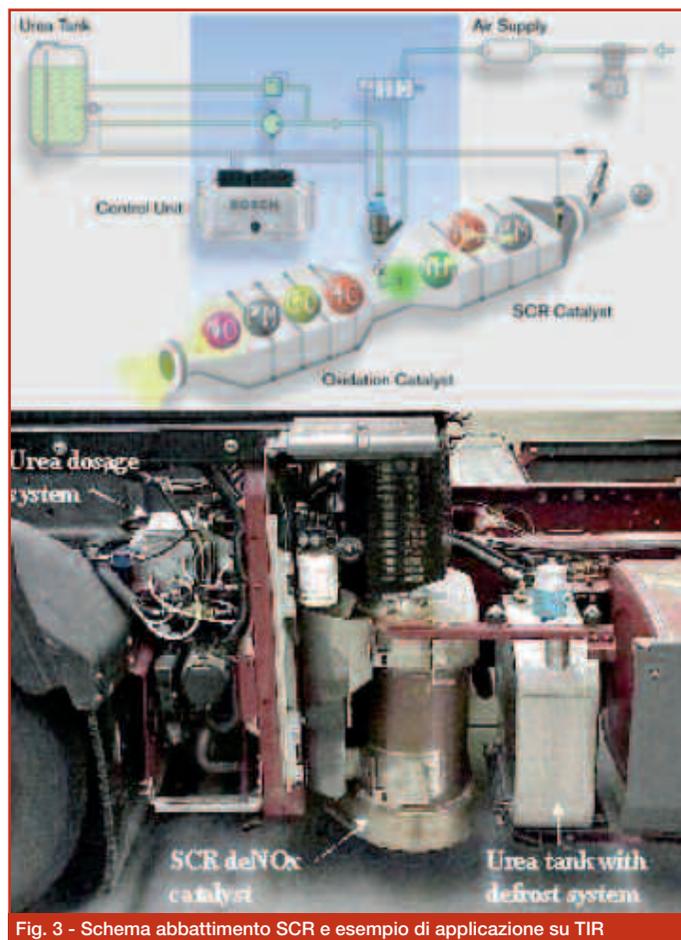
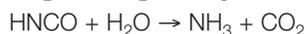
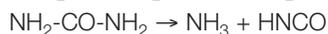
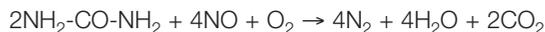
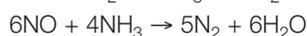


Fig. 3 - Schema abbattimento SCR e esempio di applicazione su TIR

Le reazioni che avvengono sono:



ed ovviamente:



Nei veicoli commerciali, l'urea viene introdotta direttamente nel sistema di scappamento (Fig. 3). Sfortunatamente l'aggiunta di un materiale di consumo per il corretto funzionamento di un sistema di abbattimento degli inquinanti presuppone la creazione di una rete distributiva di  $NH_3$  (o urea) ed il suo controllo per garantirne un ottimale utilizzo.

Per questa ragione la ricerca è orientata a cercare altre molecole riducenti, possibilmente già presenti nel veicolo, come HC, CO e  $H_2$  che ovviamente reagiranno su catalizzatori che sono in fase di studio, come:

- $TiO_2-V_2O_5 + WO_3 + MoO_3$
- ZSM-5 ( $SiO_2/Al_2O_3 = 40$ ) +  $CeO_2-ZrO_2 + NiO$  e  $CuO$
- $Pt-Rh-Al_2O_3$ -metalli alcalini (migliori con CO e HC)

### L'NOx Storage Reduction (NSR)

L'NSR è un concetto tra i più avanzati, sviluppato dai ricercatori della Toyota agli inizi degli anni Novanta [14]. L'idea iniziale prevede l'aggiunta di un elemento di accumulo, solitamente un ossido di un metallo alcalino terroso, a un catalizzatore TWC [9, 14], ma sono anche in studio sistemi alternativi [15].

Il funzionamento di questi catalizzatori è basato su una periodica variazione delle condizioni presenti sulla superficie del catalizzatore, da magre (eccesso d'aria) a ricche (eccesso di combustibile) (Fig. 4). Durante il periodo di alimentazione magra l'NO è ossidato a  $NO_2$  ed accumulato reversibilmente sul catalizzatore sotto forma di nitrati, i quali sono ridotti a  $N_2$  nel seguente periodo più breve d'alimentazione ricca (riducente). Il rapporto temporale alimentazione magra/alimentazione ricca è attualmente in fase di ottimizzazione, variando fra 6:1 e 40:1.

I catalizzatori di nuova generazione contengono anche ossidi di metalli alcalini, per promuovere il comportamento alle alte temperature, nanoparticelle di  $TiO_2$ , per migliorare la rigenerazione e  $Rh/ZrO_2$  per promuovere la generazione "in situ" di  $H_2$  [16].

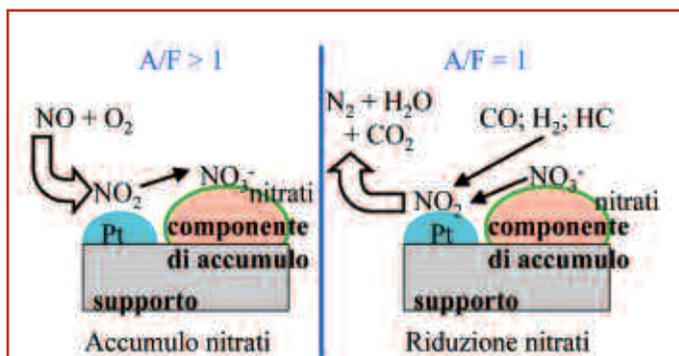


Fig. 4 - Meccanismo proposto per l'adsorbimento e la riduzione degli NO<sub>x</sub>

Gli obiettivi per rendere operativa questa tecnologia sono:

- raggiungimento di conversioni maggiori a basse temperature, durante lo start-up;
- aumento della stabilità a lungo termine del catalizzatore;
- resistenza all'avvelenamento da zolfo.

### Abbattimento del particolato da motori diesel

Visto che queste due tecnologie risultano avere alcuni inconvenienti tecnologici, l'abbattimento del solo particolato risulta essere tecnologicamente più "semplice" rispetto a quello degli NO<sub>x</sub> per questo, già da alcuni anni, le case automobilistiche si sono concentrate producendo una serie di filtri anti-particolato, il cui compito è quello di trattenere le polveri presenti nei gas di scarico.

Ovviamente il filtro deve essere rigenerato bruciando periodicamente (ogni 600-1.000 km) le polveri intrappolate in modo del tutto automatico e in pochi minuti (Fig. 5). La difficoltà del processo non risiede nel trattenere il particolato all'interno del filtro, bensì nel rigenerare la trappola: in questo, possono venire in aiuto i moderni sistemi ad iniezione diretta (come il Common Rail) e la loro flessibilità nell'effettuare iniezioni di combustibile al momento opportuno e della quantità desiderata.

Infatti, il particolato brucia naturalmente ad una temperatura di 550-600 °C, ma nella guida in città i gas di scarico arrivano al filtro solo a 150-200 °C: a questo punto esistono differenti vie per ottenere un innalzamento della temperatura all'interno del filtro:

- pre-catalizzatore di ossidazione totale;
- riscaldamento elettrico;
- introduzione di uno speciale additivo (di solito un composto organico di Ce o di Fe, contenuto in un piccolo serbatoio a parte) che nella camera di combustione accumula O<sub>2</sub> e, una volta nel filtro permette la combustione delle polveri a 450 °C. Ovviamente, bisogna provvedere periodicamente al rifornimento dell'additivo ogni 80-120 mila km;
- arricchimento della superficie del filtro con un metallo nobile (combustione a 300-350 °C).

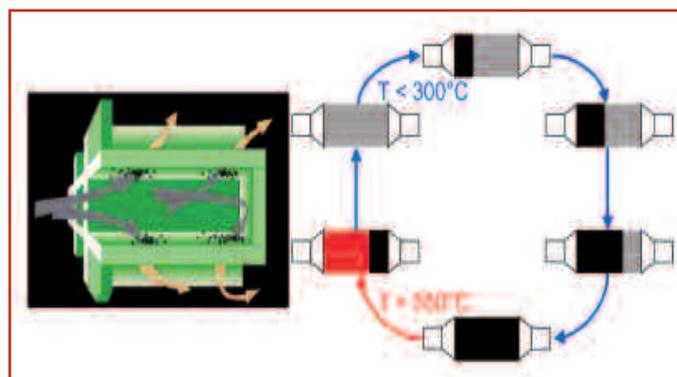
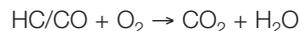


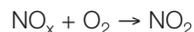
Fig. 5 - Schema del funzionamento di un filtro anti-particolato

Un altro sistema che riesce ad eliminare particolato e NO<sub>x</sub> è chiamato CRT (Continuously Regenerating Trap, cioè Trappola Continuamente Rigenerata) e viene attualmente utilizzato in veicoli diesel pesanti (camion, autobus, ecc.). Questo sistema per il trattamento dei gas di scarico è stato brevettato dalla Johnson Matthey già nel 1989, ma ha visto la sua applicazione solo recentemente. Nel sistema CRT i gas di scarico fluiscono sopra un catalizzatore ossidante che abbate quasi completamente il CO e gli HC, lo stesso catalizzatore ossida l'NO a NO<sub>2</sub>. L'NO<sub>2</sub> così prodotta riesce ad eliminare la fuliggine intrappolata nel filtro successivo, in modo continuo a temperature tra 200 e 450 °C. Il vantaggio rispetto alla tecnica SRC è che la combustione avviene senza dosaggio di additivi già a temperature molto basse, con un rendimento superiore al 95%. Le reazioni che avvengono sono:

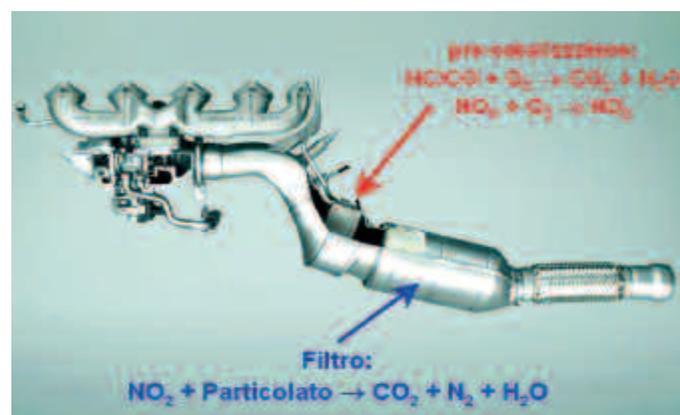
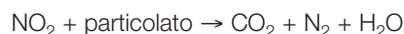
nel pre-catalizzatore ossidante:



e



nel filtro per il particolato:



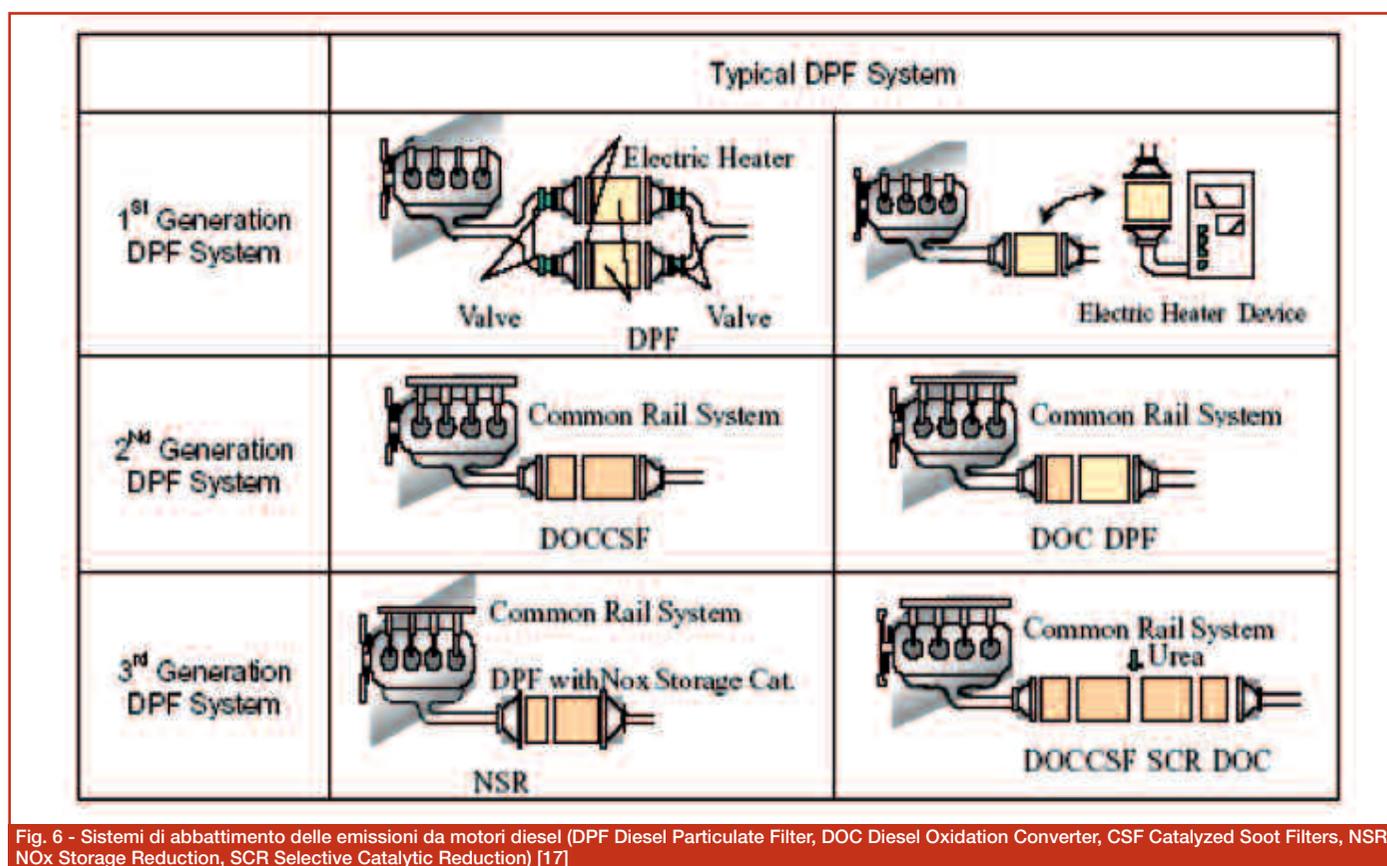


Fig. 6 - Sistemi di abbattimento delle emissioni da motori diesel (DPF Diesel Particulate Filter, DOC Diesel Oxidation Converter, CSF Catalyzed Soot Filters, NSR NOx Storage Reduction, SCR Selective Catalytic Reduction) [17]

Il principale difetto del filtro CRT è che questo tende ad emettere una maggiore quantità di  $\text{NO}_2$  (cinque volte più tossico dell' $\text{NO}$ ) specialmente quando il filtro è perfettamente pulito. Nonostante ciò al momento questa tecnica viene molto utilizzata perché la tecnica CRT è efficace non solo per la riduzione del particolato, ma anche per il contenimento delle emissioni di CO e HC compensando così lo svantaggio di un aumento della produzione di  $\text{NO}_2$ .

Per sopperire a questo problema è in fase di studio un altro sistema di abbattimento (SCRT), che prevede l'unione del catalizzatore SCR per la riduzione dell' $\text{NO}_2$  e del CRT per l'ossidazione del particolato.

## Conclusioni

Attualmente sia la ricerca "applicativa" che quella "teorica" con-

sentono lo sviluppo di numerosi sistemi che permetterebbero l'abbattimento degli inquinanti e la diminuzione dei consumi (Fig. 6). Questo ad ulteriore conferma, se ce ne fosse bisogno, dell'importanza della ricerca e del peso economico che può avere il trattamento delle emissioni che, oltretutto, trova applicazione in uno degli ultimi settori trainanti dell'industria italiana, quello della mobilità.

L'industria chimica ha bisogno di un Paese che investe in ricerca e innovazione tecnologica, orientata su tutti i settori (prodotti, processi, ecc.) rendendoli più economici e più puliti. Il miglioramento della nostra vita e del mondo in cui viviamo passa attraverso un uso proprio della chimica e delle sue potenzialità, come è stato fatto proprio in California alla fine degli anni Settanta.

## Bibliografia

- [1] G. Ertl, M. Neumann, *Z. Phys. Chem. N.F. (Frankfurt)*, 1974, **90**, 127.
- [2] T. Engel, G. Ertl, *Chem. Phys. Lett.*, 1978, **54**, 95.
- [3] T. Engel, G. Ertl, *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**, 1267.
- [4] T. Engel, G. Ertl, *Adv. Catalysis*, 1979, **28**, 1.
- [5] C.T. Campbell *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, 5862.
- [6] K.C. Taylor *et al.* (Eds.), *Catalysis Science and Technology*, Springer, Berlin, 1984, 119.
- [7] K.C. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1993, **35**, 457.
- [8] S.H. Oh *et al.*, *J. Catal.*, 1986, **100**, 360.
- [9] J. Kaspar *et al.*, *Catal. Today*, 2003, **77**, 419.
- [10] T. Horiuchi *et al.*, *Catal. Lett.*, 1999, **62**, 107.
- [11] F. Mizukami *et al.* (Eds.), *Catalysis and Automotive Pollution Control*, vol. II, Elsevier, Amsterdam, 1991, 557.
- [12] L.L. Murrell *et al.* (Eds.), *ibid.*, 547.
- [13] N.A. Koryabkina *et al.*, *Kinet. Catal.*, 1997, **38**, 112.
- [14] S. Matsumoto, *Catal. Today*, 2004, **90**, 183.
- [15] G. Centi *et al.*, *Catal. Today*, 2002, **73**, 287.
- [16] W.S. Epling *et al.*, *Catal. Rev.*, 2004, **46**, 163.
- [17] K. Yoshiyuki *et al.*, SAE Technical paper 010953, 2004.