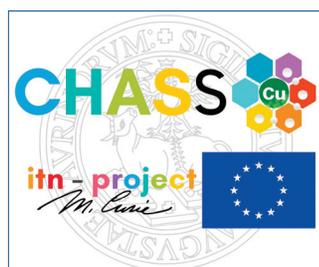




IL PROGETTO CHASS PER MIGLIORARE L'EFFICIENZA DEI CATALIZZATORI DENOX

Il progetto CHASS mira a migliorare la durata e l'efficienza dei catalizzatori Cu-CHA (zeoliti del tipo chabasite scambiate con rame) per la rimozione degli ossidi di azoto nel trasporto pesante. CHASS è un programma di formazione dottorale industriale, sostenuto dall'azione Marie Skłodowska-Curie ITN-EID dell'UE. Il team comprende competenze complementari nella caratterizzazione e nei test dei catalizzatori, nella catalisi computazionale e nella modellazione del comportamento dei catalizzatori. Sta generando conoscenze e modelli per migliorare le prestazioni di catalizzatori Cu-zeolite per l'abbattimento di NOx mediante NH₃-SCR.



Le emissioni di ossidi di azoto (NOx) contribuiscono in modo significativo all'inquinamento atmosferico, con conseguenze importanti sulla salute e sui costi sociali.

Le principali fonti di emis-

sioni di NOx sono le centrali elettriche e i motori a combustione, di cui il trasporto su strada è un importante rappresentante. Nonostante il previsto passaggio ai veicoli elettrici, il trasporto a lungo raggio, che è un'importante forza trainante dell'economia dell'UE, si basa ancora sui motori diesel.

Per ridurre le emissioni di NOx dei veicoli sono utilizzati processi catalitici post-combustione. I motori diesel sono ampiamente impiegati e attualmente sono i motori a combustione interna più efficienti dal punto di vista energetico; pertanto, i miglioramenti nella tecnologia dei motori diesel sono importanti per raggiungere gli obiettivi di qualità dell'aria e di emissioni di gas serra. L'efficienza dei motori diesel è in gran parte dovuta al fatto che essi funzionano con un eccesso di aria nel processo di combustione, a differenza dei motori a benzina. Il gas di scarico contiene quindi ancora ossigeno, che è quindi presente nel processo di riduzione degli NOx.

La riduzione catalitica selettiva degli NOx mediante ammoniaca (NH₃-SCR) è una reazione efficiente che converte gli NOx e l'NH₃ in presenza di ossigeno in N₂ e H₂O, entrambi presenti naturalmente nell'atmosfera terrestre [1]. Nell'implementazione tecnica dell'SCR sui veicoli diesel, l'NH₃ viene aggiunta come soluzione acquosa di urea (AdBlue), che si decompone rilasciando NH₃. La tecnologia NH₃-SCR è applicabile in tutte le situazioni in cui è presente ossigeno, come spesso accade anche negli scarichi delle centrali elettriche e delle navi. Inoltre, un'implementazione di successo dei biocarburanti nei motori diesel dipende dal controllo delle emissioni di NOx. Per tutte queste applicazioni, NH₃-SCR è una importante tecnologia per mitigare le emissioni indesiderate di NOx.

Lo sviluppo dei motori è attualmente incentrato sul miglioramento dell'efficienza dei consumi e, di conseguenza, la temperatura dei sistemi di scarico diesel diventerà più bassa. Di conseguenza, le prestazioni dei catalizzatori SCR nell'intervallo di temperatura 150-300 °C saranno un parametro importante per l'applicazione nei futuri motori diesel. Inoltre, i motori a idrogeno producono una quantità di NOx dell'ordine di 500-5000 ppm, principalmente a causa della temperatura più elevata della combustione, rispetto ai motori a combustione convenzionali [2].



Le zeoliti scambiate con Cu, e in particolare la Cu-CHA (una zeolite a pori piccoli con struttura chabasite, Fig. 1), mostrano prestazioni eccellenti nell' NH_3 -SCR nell'intervallo di basse temperature (150-300 °C) e possono tollerare temperature fino a 800 °C [3, 4]. Pertanto, i catalizzatori Cu-CHA sono attualmente il materiale preferito per le applicazioni NH_3 -SCR, in particolare nel trasporto merci.

Nonostante la loro superiore stabilità, le ripetute esposizioni alle alte temperature e all'ambiente ostile dei sistemi di scarico causano ancora disattivazione dei catalizzatori a base di Cu-zeolite, cioè le prestazioni si deteriorano con il tempo. In particolare, la presenza di vapore acqueo nei gas di scarico ad alte temperature può danneggiare la struttura della zeolite

con rimozione degli atomi di Al dalla struttura (dealluminazione), nel cosiddetto invecchiamento idrotermale [5]. Tale problema è ancora più rilevante se si pensa ad applicazioni per i motori ad idrogeno, in cui la quantità di H_2O nei gas di scarico può variare tra il 10 ed il 34% [2]. Inoltre, piccole quantità di SO_2 , un componente comune nei gas di scarico diesel, possono provocare una grave disattivazione delle Cu-zeoliti, in particolare tra 150 e 300 °C [6]. Poiché la disattivazione può causare il malfunzionamento del sistema di scarico, l'applicabilità dei catalizzatori a base di Cu-zeolite è limitata all'utilizzo di diesel a bassissimo tenore di zolfo. Anche in questo caso, i sistemi di scarico devono essere progettati per gestire la possibile disattivazione da SO_2 .

Il **progetto CHASS** risponde alla sfida di comprendere i processi di disattivazione e di sviluppare modelli per descrivere il comportamento dei catalizzatori NH_3 -SCR durevoli a base di Cu-zeolite, riunendo gruppi europei leader nel campo dei catalizzatori automobilistici con competenze complementari. Il gruppo sperimentale di Chimica Fisica dell'Università di Torino in Italia, il gruppo di Catalisi Compu-

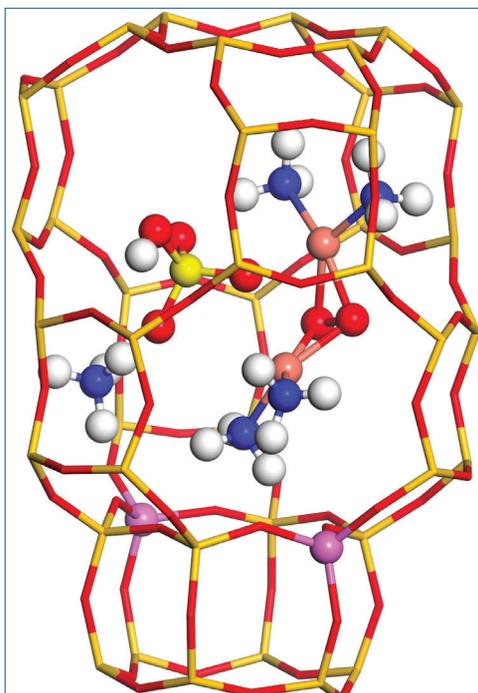


Fig. 1 - Gabbia chabasitica contenente l'intermedio di reazione perossodiamminodirame(II) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{O}_2)]^{2+}$ e idrogeno solfato d'ammonio. H (bianco), N (blu), O (rosso), S (giallo), Cu (arancio), Si (stecche gialle) and Al (rosa)

tazionale della Chalmers University of Technology in Svezia e due dipartimenti di Umicore - Automotive Catalysts presso Umicore AG & CO KG (Germania) e Umicore Denmark ApS sono partner della rete. Questa costellazione assicura una competenza leader a livello mondiale nella caratterizzazione e nei test dei catalizzatori, nella catalisi computazionale e nella modellazione del comportamento dei catalizzatori, che si sta impegnando nella formazione di 4 dottorandi con una forte enfasi su ricerca leader a livello mondiale, innovazione industriale e imprenditorialità (Fig. 2).

Il progetto CHASS mira a generare conoscenze per migliorare le prestazioni dei catalizzatori in Cu-zeolite per l'abbattimento degli NO_x mediante NH_3 -SCR, con l'obiettivo finale di sviluppare modelli cinetici per l'attività, la disattivazione e le prestazioni delle Cu-zeoliti per NH_3 -SCR, compresi gli effetti degli ossidi di zolfo e dell'invecchiamento idrotermale, sulla base di dati atomistici *first principle*, applicabili ai sistemi di scarico commerciali. Il modello in via di implementazione si basa sui ri-

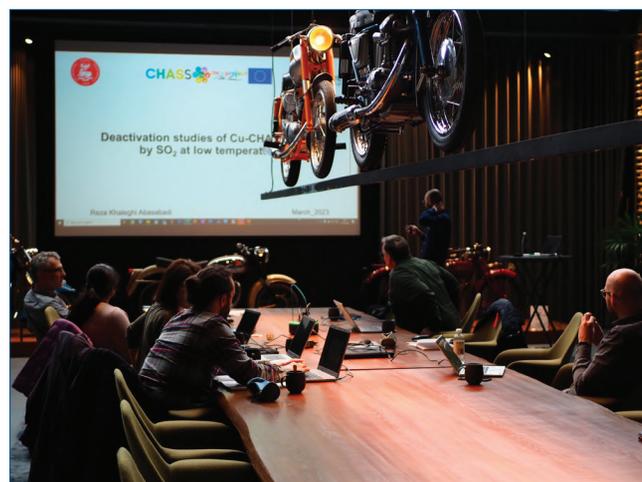


Fig. 2 - Riunione semestrale di progetto presso la Haaning Collection, Bagsværd (DK), nell'ottobre 2023, in cui i dottorandi hanno presentato e discusso i loro risultati

sultati ottenuti da una combinazione di calcoli quantomeccanici con metodi spettroscopici avanzati e misure cinetiche. La disattivazione dovuta all'avvelenamento da ossidi di zolfo e quella causata dall'invecchiamento idrotermale sono stati prima studiati separatamente per poi unire i due fenomeni.

La teoria funzionale della densità (DFT) è stata utilizzata per studiare su scala atomica come SO₂ disattiva il Cu-CHA durante le condizioni di reazione NH₃-SCR a bassa temperatura [7]. In tali condizioni si ritiene che il catalizzatore lavori in condizioni all'interfaccia tra la catalisi omogenea e quella eterogenea, poiché il sito attivo proposto ed osservato sperimentalmente è un complesso perossodiamminodirame(II) [Cu^{II}(NH₃)₄(O₂)]²⁺ (Fig. 1) interagente con il reticolo zeolitico tramite interazioni elettrostatiche ma dotato di mobilità all'interno della zeolite [8-10]. La reattività di tale complesso con SO₂ e SO₂/O₂ è stata inoltre studiata in CHASS mediante spettroscopie XAS, UV-Vis e test catalitici, dimostrando la natura chimica dell'avvelenamento [11, 12]. L'approccio DFT è stato anche utilizzato per descrivere la migrazione dell'Al dal reticolo a seguito di trattamenti idrotermali [13], che è stata studiata anche mediante tecniche strutturali e spettroscopiche.

È stato poi sviluppato un formalismo/metodo per modellare l'effetto dell'SO₂ sull'attività catalitica. È stato adattato un approccio in cui la disattivazione viene quantificata, senza alcuna ipotesi preliminare. La formulazione proposta è anche la base per una descrizione della conversione di NOx in funzione del contenuto di SO₂, che potrà essere implementata in un modello cinetico insieme ai dati relativi all'invecchiamento idrotermale. Nell'industria automobilistica c'è una chiara richiesta di tali modelli da parte dei costruttori di motori e di automobili, poiché, molto probabilmente, diventerà uno standard industriale disporre di strumenti di modellazione per descrivere l'impatto dell'SO₂ sulle prestazioni dei catalizzatori Cu-CHA per NH₃-SCR.

Ovviamente, l'interesse delle industrie per i processi catalitici per la riduzione di NOx è diminuito a causa della normativa europea che ha bandito la vendita di veicoli con motore a combustione interna dal 2035. Tale normativa non risolverà il problema degli NOx generati dai veicoli già in circolazione e da quelli alimentati da elettrocarburanti (e-fuel), ovvero combustibili neutri dal punto di vista delle emissioni di CO₂. Inoltre, l'NH₃ 'verde' rappresenta una delle alternative più promettenti per la prevista decarbonizzazione

del settore marittimo, e sarà importante evitare l'emissione di N₂O, un importante gas serra. Le conoscenze acquisite in CHASS saranno importanti per una seconda vita dei catalizzatori SCR, per l'utilizzo in motori basati su bio- ed elettrocarburanti.

BIBLIOGRAFIA

- [1] I. Nova, E. Tronconi, Urea-SCR technology for deNOx after treatment of diesel exhausts, Springer New York, 2014, Vol. 5.
- [2] C. Özyalcin *et al.*, *Appl. Energy* 2024, **353**, 122045.
- [3] U. Deka *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 4809.
- [4] J.H. Kwak *et al.*, *J. Catal.*, 2012, **287**, 203.
- [5] J.E. Schmidt *et al.*, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 1666.
- [6] P.S. Hammershøi *et al.*, *Appl. Catal. B*, 2018, **238**, 104.
- [7] J. Bjerregaard *et al.*, *J. Catal.*, 2023, **417**, 497.
- [8] C. Paolucci *et al.*, *Science*, 2017, **357**, 898.
- [9] C. Negri *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 15884.
- [10] T.V.W. Janssens *et al.*, *ChemCatChem*, 2024, early view article <https://doi.org/10.1002/cctc.202400384>
- [11] A.Y. Molokova *et al.*, *Chem. Sci.*, 2023, **14**, 11521.
- [12] R.K. Abasabadi *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2024, **14**, 3076.
- [13] S. Singh *et al.* *Catal. Sci. Technol.*, 2024, **14**, 3407.

The CHASS Project:

Improving Lifetime of deNOx Catalysts

The CHASS project aims to improve the lifetime and efficiency of Cu-CHA catalysts (Cu-exchanged chabazite zeolites) for nitrogen oxides removal in freight transport. CHASS is an industrial doctoral training programme, supported by the EU Marie Skłodowska-Curie ITN-EID action. The team includes complementary expertise in catalysts characterization and testing, computational catalysis and modelling of catalysts behaviour. It is generating knowledge and models to enhance the performance of Cu-zeolite materials for the abatement of NOx by NH₃-SCR.

