

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale
Corso di Laurea in Ingegneria dell'Energia

***Relazione per la prova finale
«Ciclo di vita della marmitta catalitica»***

Tutor universitario: Prof. Giorgio Pavesi

Laureando: Alina Codreanu

Padova, 28/09/2023

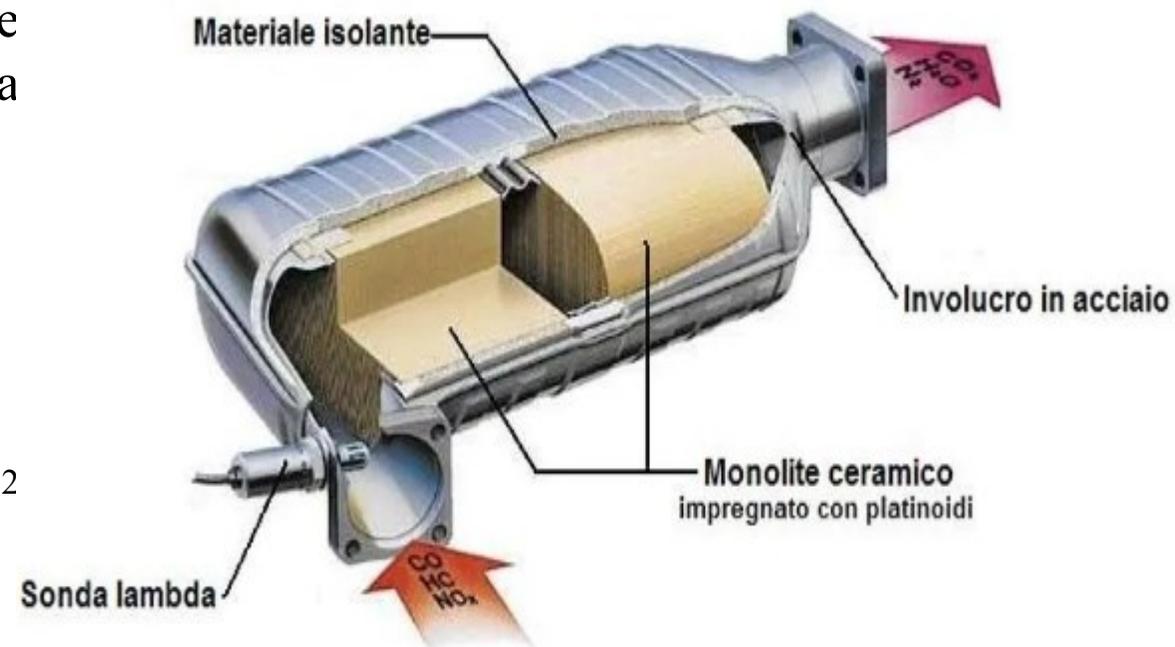
La marmitta catalitica è uno strumento di fondamentale importanza perché abbatte gli inquinanti prodotti nella combustione dei veicoli a motore.

Converte:

- Idrocarburi incombusti HC
- Monossido di carbonio CO
- Ossidi di azoto NO_x

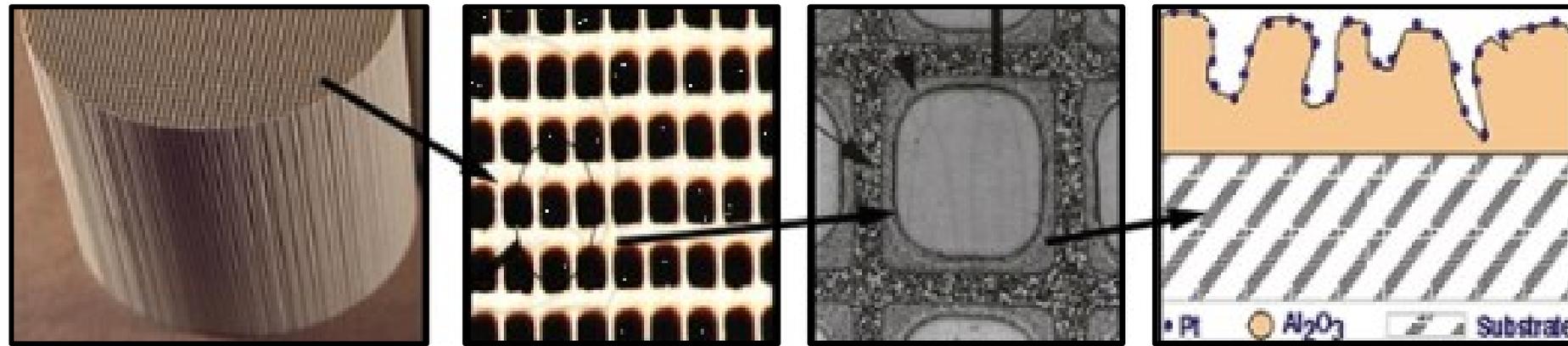
producendo acqua H₂O, anidride carbonica CO₂ e azoto semplice N₂.

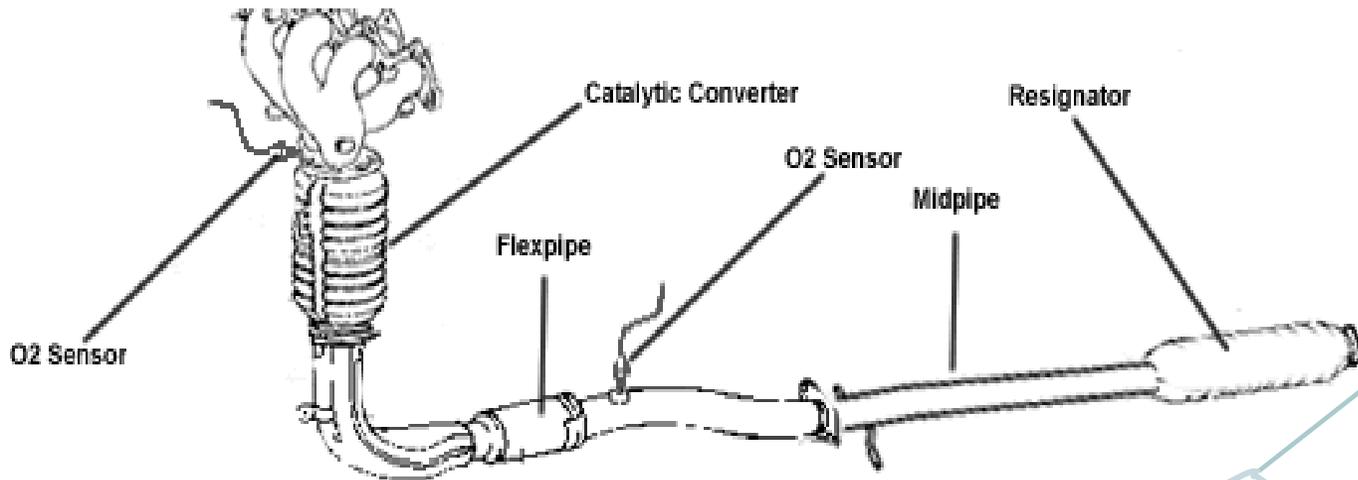
Scopo secondario è ridurre l'inquinamento acustico.



Gli obiettivi di questo lavoro sono

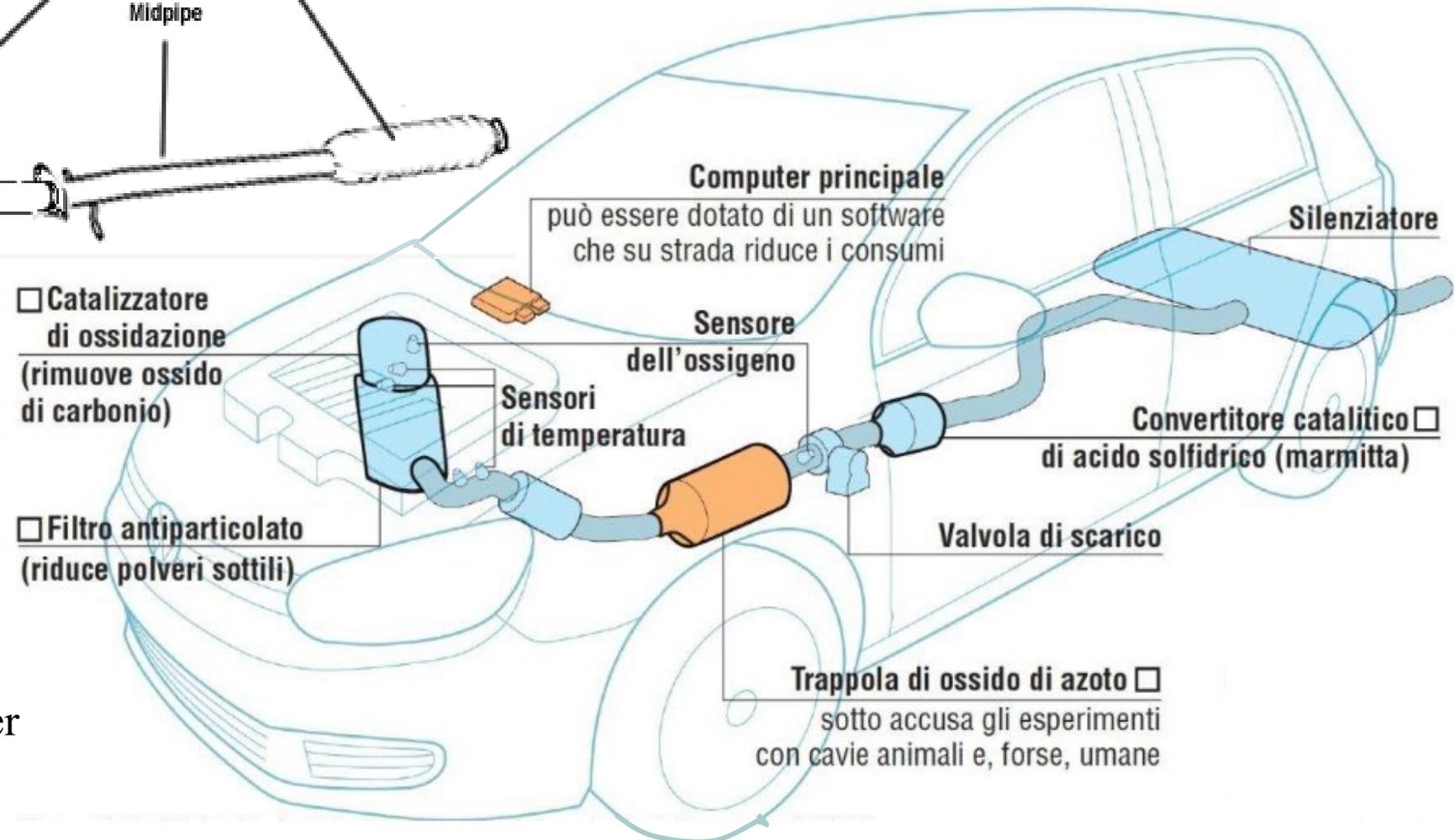
- riunire le conoscenze sulla marmitta catalitica
- comprendere funzionamento e ciclo di vita
- descrivere i processi che compongono varie fasi, sia commerciali che sperimentali
- capire l'importanza del riciclo del catalizzatore per i PGMs
- discutere contesto generale: costi, inquinanti, normative, importazione materie prime

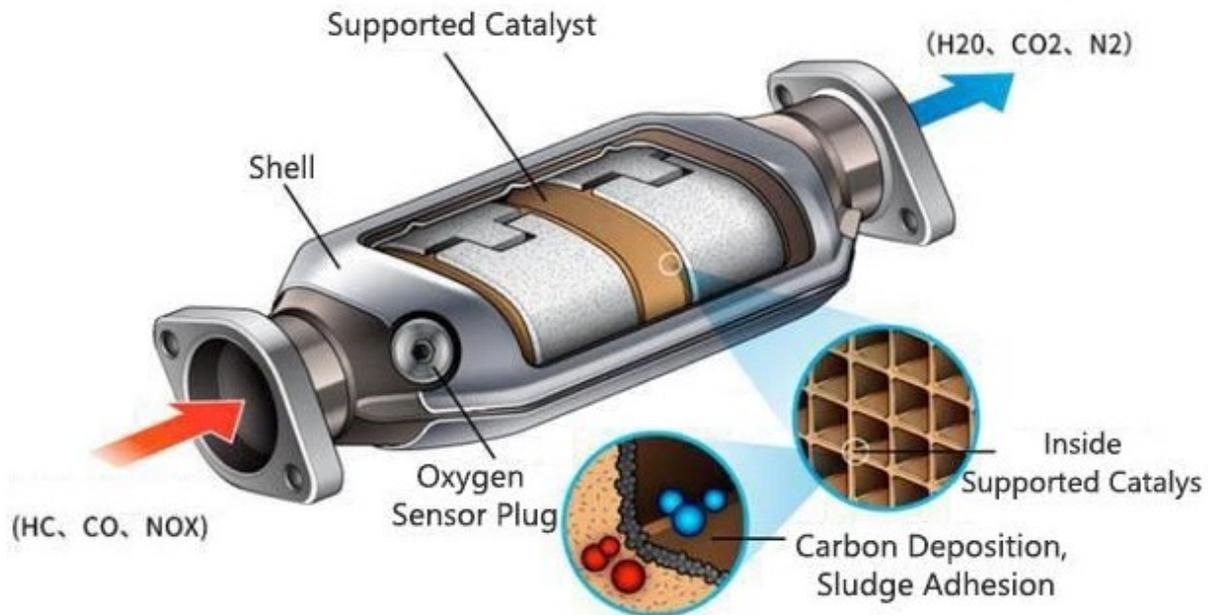




Il sistema di scarico è costituito da:

- Collettore di scarico
- Valvola EGR
- Turbo
- Tubo flessibile flexe
- Convertitore catalitico
- Camera di espansione silencer
- Silenziatore di scarico





Per auto a benzina si utilizzano i catalizzatori a tre vie TWC, in cui avvengono reazioni di ossidazione di HC, CO e H_2 , a temperature comprese tra 300° e 800° .

Al rapporto aria/combustibile stechiometrico 14,7 si ha la conversione degli inquinanti del 98% circa.

Vengono utilizzate tre tipologie di sonde per assicurarsi il corretto funzionamento del convertitore:

- sonda lambda
- sensore della temperatura
- sensore di pressione

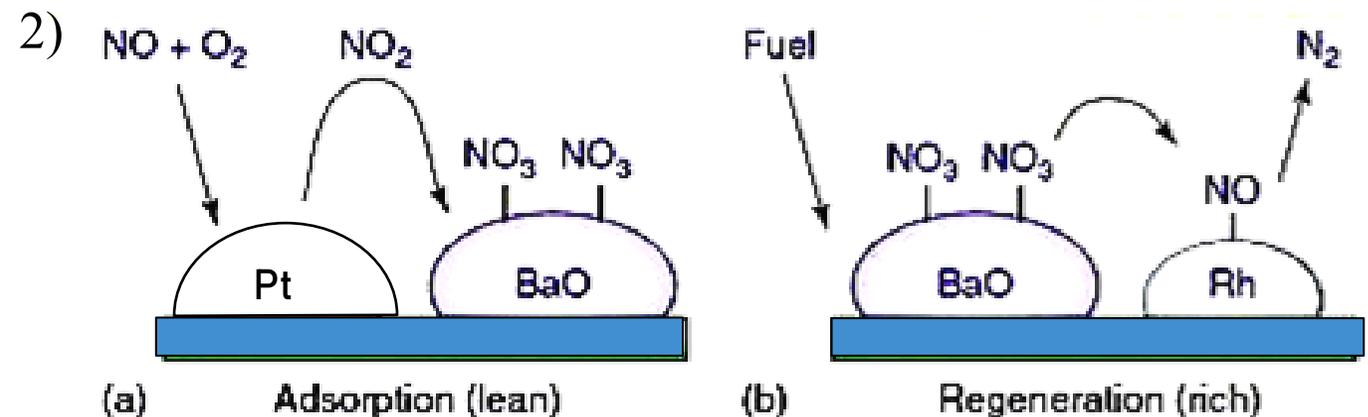
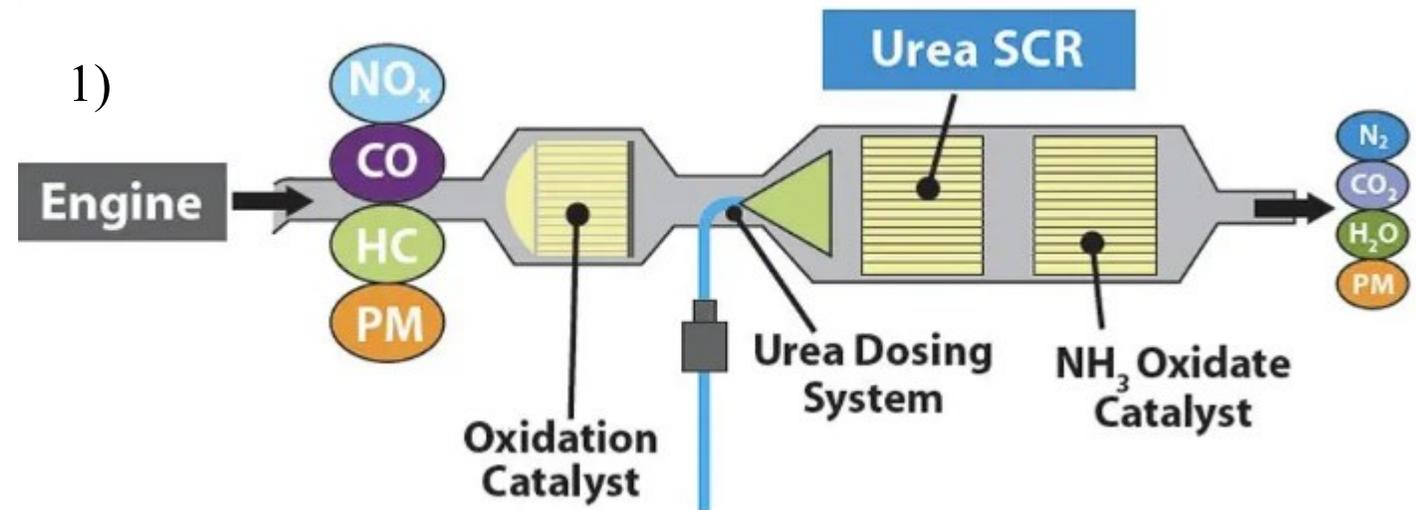


Le automobili a diesel lavorano con rapporto aria/carburante di 25:1, ovvero con miscele povere.

Il sistema di scarico è simile a quello per le auto a benzina, tranne per il sistema di post-trattamento degli NO_x .

Il sistema per la conversione di NO_x in N_2 può essere:

- 1) il Selective Catalytic Reduction SCR, che funziona con un additivo chiamato AdBlue (67,5% acqua deionizzata e 32,5% urea),
- 2) la trappola Lean NO_x .



Gli inquinanti principali sono:

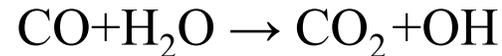
- NO_x : si distinguono in

- thermal, ad alte temperature con eccesso di comburente: $\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N} \nearrow \text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$
 $\searrow \text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$

- prompt, sul fronte di fiamma, ossida gli NO_x a NO

- fuel, dovuti all'azoto presente nel combustibile, responsabili di gas a forte effetto serra (N_2O) e di piogge acide (HNO_3)

- CO: infiammabile e tossico, impedisce l'ossigenazione dei tessuti legandosi all'emoglobina; reagisce con i radicali OH e HO_2 nelle reazioni $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$



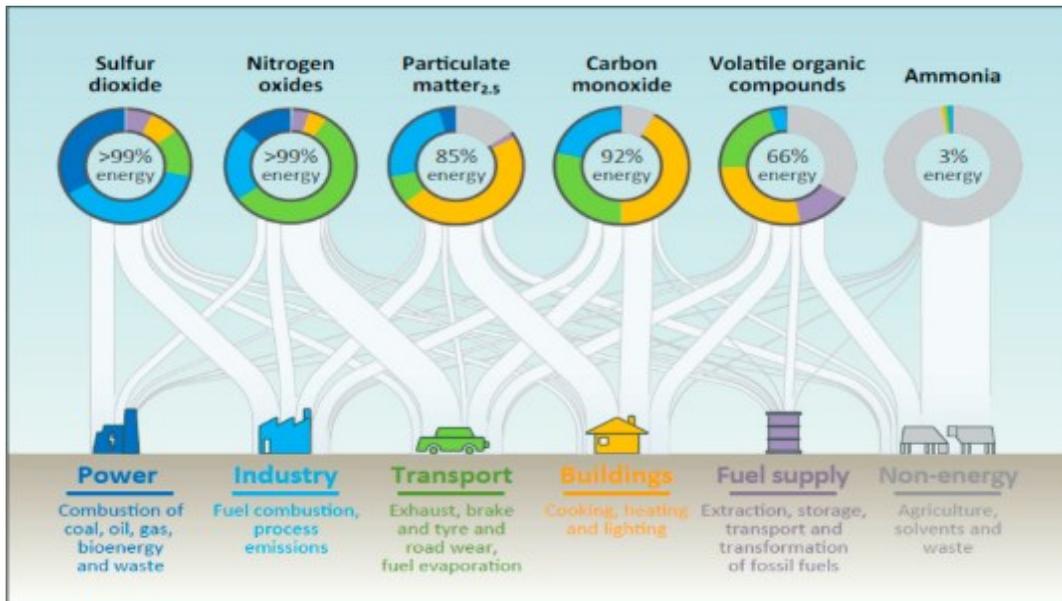
- CO_2 : gas a effetto serra, ha una durata di vita di decine di anni in atmosfera

- HC: alcuni sono cancerogeni, come il benzene e gli idrocarburi policiclici aromatici

- Particolato PM: si classifica in PM_{10} e $\text{PM}_{2.5}$, è pericoloso poiché inalabile; responsabile della corrosione di edifici.

Il settore dei trasporti è uno dei principali responsabili per emissioni di inquinanti e gas a effetto serra.

Dal 1991 in Europa sono state introdotte le normative Euro che classificano la classe ambientale dell'auto in base alle emissioni prodotte in g/km.



Normativa	Omologata/ Immatricolata da	CO	THC	NMHC	NOx	HC + NOx	PM	PN
<i>Diesel</i>								
<i>Euro 1</i>	Luglio 1992/ Gennaio 1993	2.72	-	-	-	0.97	0.14	-
<i>Euro 2</i>	Gennaio 1996/ Gennaio 1997	1	-	-	-	0.7	0.08	-
<i>Euro 3</i>	Gennaio 2000/ Gennaio 2001	0.66	-	-	0.5	0.56	0.05	-
<i>Euro 4</i>	Gennaio 2005/ Gennaio 2011	0.5	-	-	0.25	0.3	0.025	-
<i>Euro 5a</i>	Settembre 2009/ Gennaio 2011	0.5	-	-	0.18	0.23	0.005	-
<i>Euro 5b</i>	Settembre 2011/ Gennaio 2013	0.5	-	-	0.18	0.23	0.0045	6x10 ¹¹
<i>Euro 6b</i>	Settembre 2014/ Settembre 2015	0.5	-	-	0.08	0.17	0.0045	6x10 ¹¹
<i>Euro 6c</i>	1° Settembre 2018	0.5	-	-	0.08	0.17	0.0045	6x10 ¹¹
<i>Euro 6d. Temp</i>	Settembre 2017/ Settembre 2019	0.5	-	-	0.08	0.17	0.0045	6x10 ¹¹
<i>Euro 6d</i>	Gennaio 2020/ Gennaio 2021	0.5	-	-	0.08	0.17	0.0045	6x10 ¹¹

I catalizzatori TWC sono costituiti da:

- fase attiva: platino Pt, palladio Pd, rodio Rh → catalizzatori a base di Pd, Pd/Rh, Pt/Rh
ma anche Cu, Ni, Cr, Fe, Mn, Ir, Os, Ru
in fase sperimentale molibdeno, cobalto
- oxygen buffer: ossidi a base di ceria CeO_2 , ossidi misti con ceria e additivi
additivo principale è l'ossido di zirconio, che forma l'ossido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$
altri additivi sono Hf^{4+} , Si^{4+} , Tb^{4+} , Pr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , La^{3+} , Gd^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} e Y^{3+}
- washcoat: allumina Al_2O_3 , silice SiO_2 , biossido di titanio TiO_2 o zirconio ZrO_2 e zeoliti
- struttura: cordierite $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, leghe metalliche refrattarie Fe-Cr-Al,
monolitica carburo di silicio SiC, allumina o mullite tenacizzata con zirconia

Catalizzatori SCR:

- catalizzatori a base di anidride vanadica V_2O_5 con ossidi di titanio TiO_2
- urea-SCR
- SCR Trap e SINO_x : accoppiamento del catalizzatore SCR con il filtro antiparticolato

Tecnologie sperimentali:

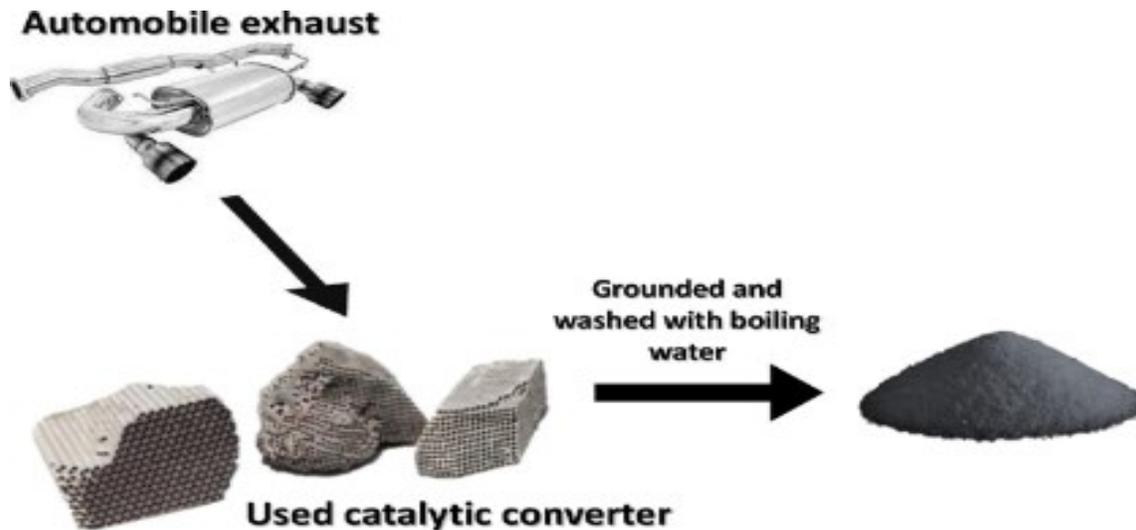
- catalizzatori con perovskiti → grande varietà nelle caratteristiche
- catalizzatori a basse temperature: Cu/Zeolite
- catalizzatori con ossidi di manganese Mn_2O_3 e Mn_3O_4
- $SCON_x$: catalizzatore di Pt e K_2CO_3 su ossido a base di γ -allumina Al_2O_3

Tecniche per la realizzazione della sostanza catalizzante:

- Sol gel: precipitazione di idrossidi di metallo sotto forma di gel
 - SCS Solution Combustion Synthesis: soluzione di acqua e reagenti
 - co-precipitazione: mescolamento dei reagenti per formare soluzione con sali e successivo essiccamento
 - sintesi idrotermale: combinazione di temperatura, Ph, durata trattamento
- Successivamente avviene un'impregnazione sul monolite tramite wet o dry impregnation o precipitazione.

La prima fase del riciclo della marmitta catalitica prevede la sua rimozione dall'auto, e il trasferimento in aziende apposite che si occupano dello smantellamento, che consiste in:

- rimozione del flexe e della sonda lambda
- taglio della marmitta e svuotamento della ceramica
- separazione del materassino isolante e della retina antivibrazione
- polverizzazione della ceramica e raccolta in contenitori certificati



Segue il recupero dei metalli preziosi tramite due tecniche principali

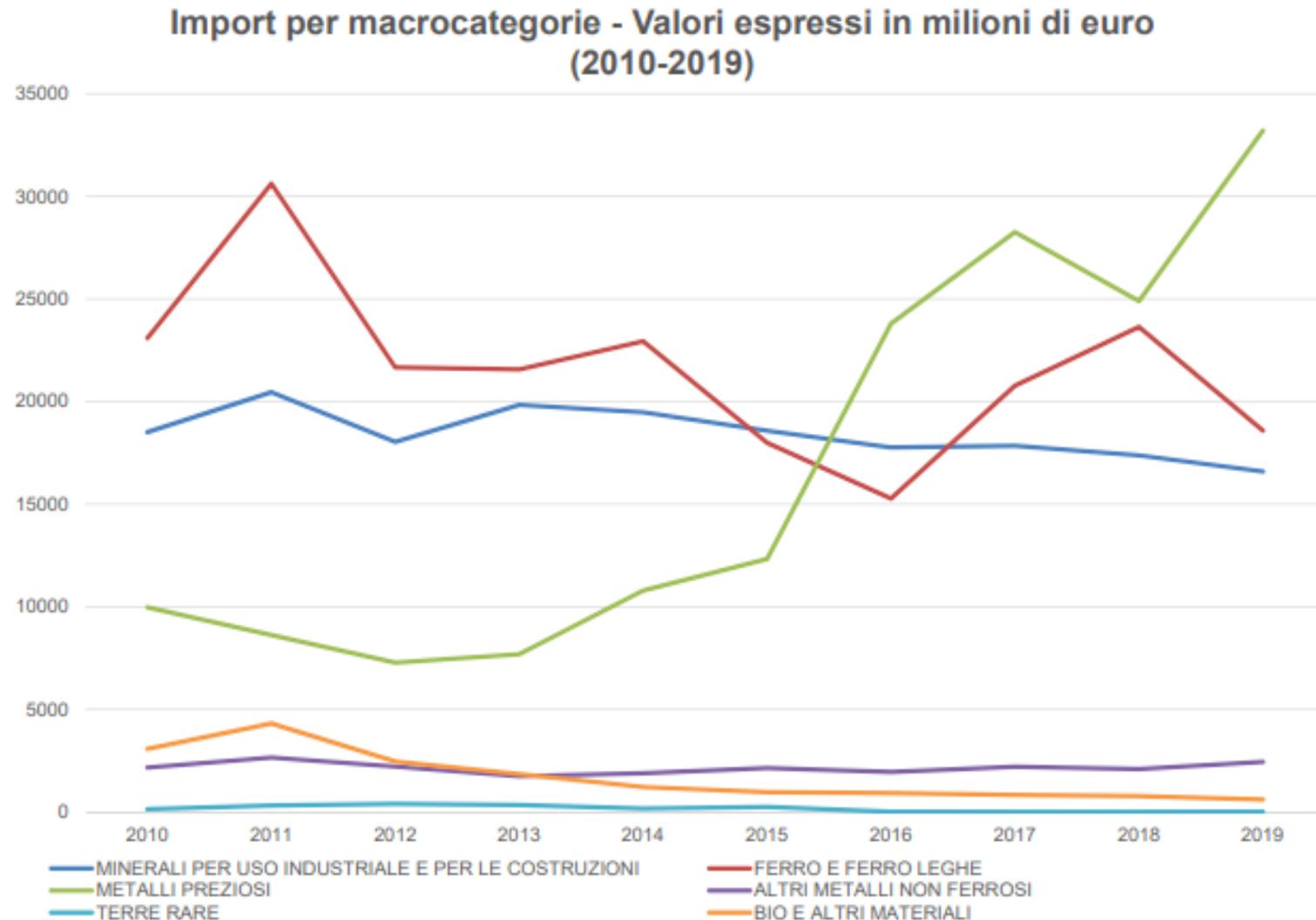
- **Pirometallurgia:** incenerimento con gas in forni ad arco, per concentrare metalli d'interesse e isolare lo scarto nella frazione volatile; successiva raffinazione.
 - Pro: grande efficienza nel recupero dei PGMs, semplicità nella gestione delle fasi del processo
 - Contro: grande richiesta di energia, costo elevato, produzione di sostanze tossiche
- **Idrometallurgia:** lisciviazione ossidativa in soluzione acquosa con agenti ossidanti o complessanti; filtraggio con eventuale concentrazione dei metalli; purificazione.
 - Pro: basso consumo di energia perché basse temperature di lavoro, i prodotti sono soluzioni liquide più maneggevoli rispetto alla frazione volatile generata nel primo metodo
 - Contro: bassa capacità di recupero dei PGMs e soprattutto del Rh, alto costo dei reagenti, perdita di materiale data la lunga durata del processo

Spesso vengono eseguiti dei pretrattamenti quali calcinazione del substrato e separazione magnetica, per eliminare sostanze volatili e contaminanti.

Alcune tecniche sperimentali prevedono l'utilizzo di liquidi ionici IL o ioni alogenuri, oppure richiedono metodologie quali la complessazione del cloruro o un pretrattamento alcalino con lievi lisciviazioni acide.

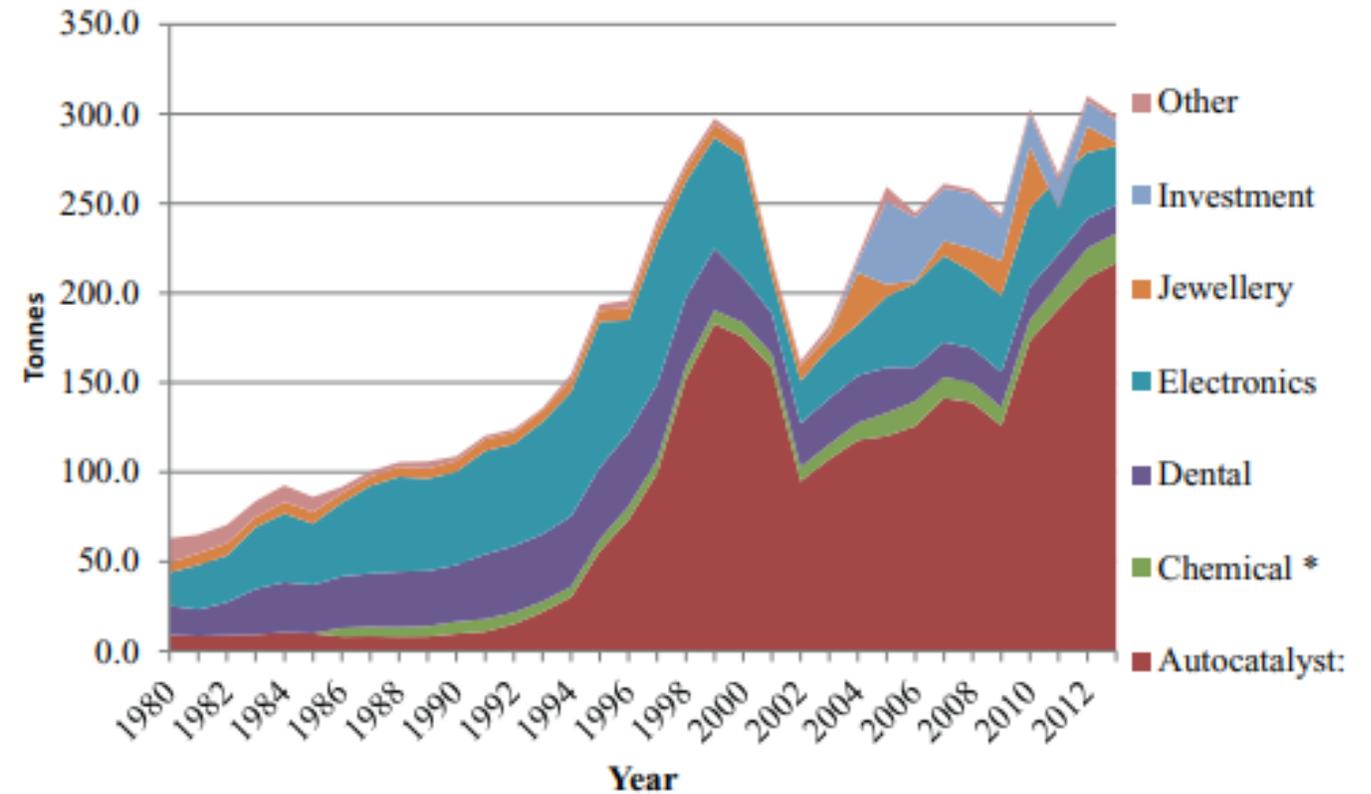
Dato l'elevato valore economico dei PGMs e data la loro scarsità nel suolo italiano, è importante il recupero dalle marmitte catalitiche, seconda fonte di origine dei PGMs dopo le miniere.

METALLI PREZIOSI	PREZZO(€/g)
oro	58.2
argento	0.72
platino	28.08
palladio	36.91
rodio	140.71
iridio	147.30
rutenio	16.22



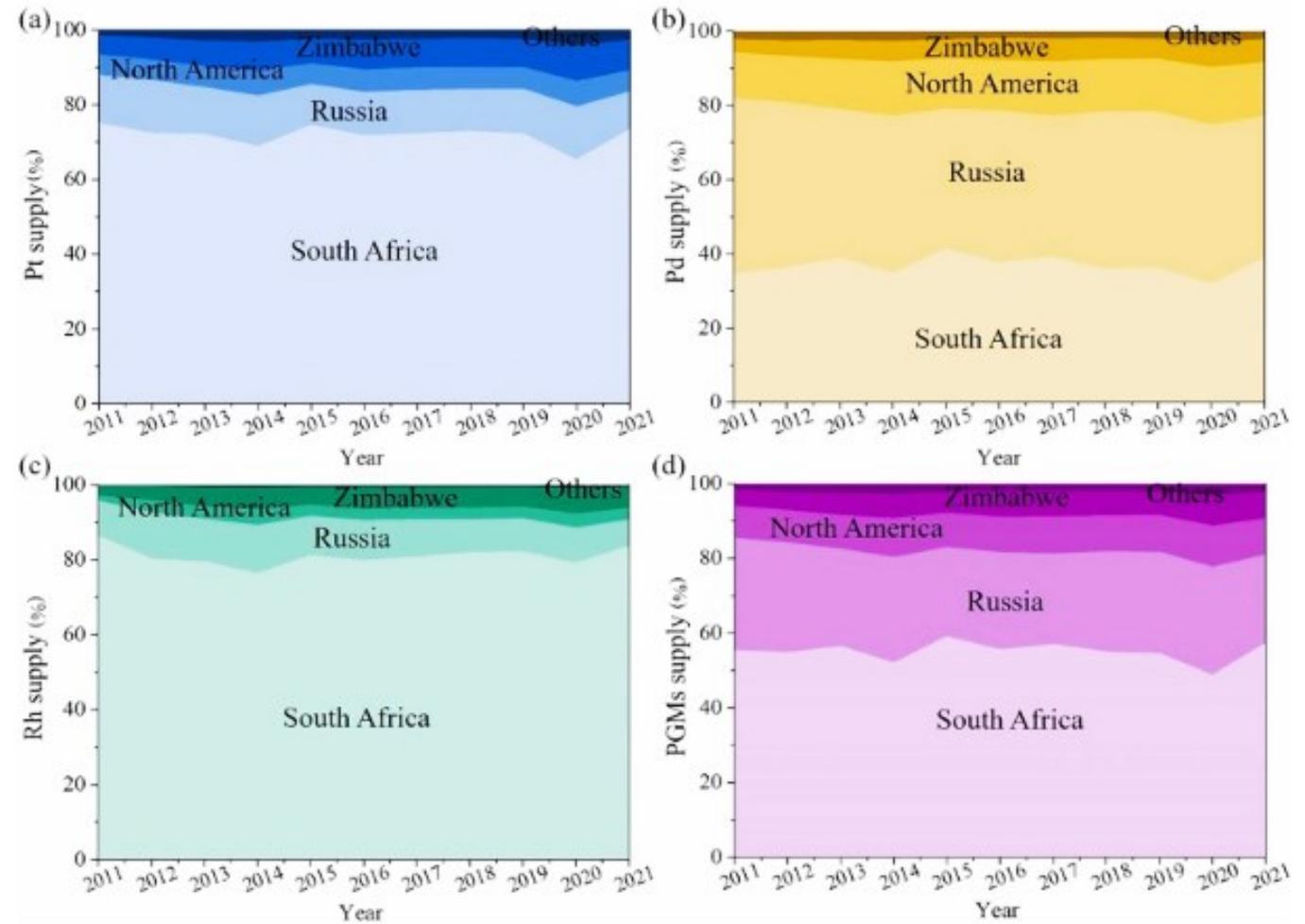
Una volta recuperati i metalli preziosi, possono essere usati nella creazione di nuove marmitte catalitiche, oppure in molti altri ambiti, riportati nel grafico a fianco.

Inoltre anche alcuni settori in via di rapido sviluppo, come le tecnologie Big Data o il mercato degli smartphone, necessitano dei PGMs.



Si stima che nel prossimo futuro la domanda di metalli preziosi crescerà, perciò lo smantellamento dei catalizzatori e il recupero dei PGMs è di grande importanza per ragioni:

- economiche → dalla marmitta catalitica esausta si ottiene un notevole ricavo
- ambientali → i PGMs scarseggiano nelle miniere, e serve molta energia per l'estrazione e la raffinazione
- sociali → condizioni di lavoro degli operai nelle miniere
- geostrategiche → Sud Africa e Russia detengono oltre l'80% dei PGMs globali



Grazie per l'attenzione