UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II

Scuola Politecnica e delle Scienze di Base
Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile ed Ambientale

CORSO DI LAUREA IN

INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

(Classe delle Lauree in Ingegneria Civile ed Ambientale, Classe N. L-7)

SINTESI DELL'ELABORATO DI LAUREA

RIGENERAZIONE DI CATALIZZATORI TWC ESAUSTI: POTENZIALITÀ APPLICATIVE DEGLI ULTRASUONI

RELATORE
Prof. Amedeo Lancia

CORRELATORI
Dott. Mauro Capocelli
Dott. Marco Balsamo

CANDIDATA
Daniela De Medici

MATRICOLA
N49/28

ANNO ACCADEMICO 2013/2014

Sommario

- Sostanze inquinanti ed effetti
- Catalizzatori per autovetture e TWC
- Meccanismi di disattivazione
- Meccanismi convenzionali di rigenerazione
- Ultrasuoni, effetti e applicazioni
- Valutazione di una tecnica di rigenerazione mediante cavitazione ultrasonica
- Individuazione di parametri e problematicità

Sostanze inquinanti ed effetti

PRINCIPALI AGENTI INQUINANTI EMESSI DAI VEICOLI CON MOTORI A COMBUSTIONE INTERNA

CO

- Inibisce il trasporto di ossigeno nel sangue

SO_x e NO_x

- Comportano infezioni agli occhi e all'apparato respiratorio
- Provocano piogge acide e aggrediscono la superficie degli edifici
- Portano alla scomparsa di vita nei laghi

HC

- Aggredisce il midollo spinale provocando gravi malattie come la leucemia

Particolato

- Esercita un'azione irritante sull'apparato respiratorio
- Imbratta edifici e monumenti

Catalizzatori per autovetture

Per limitare il rilascio delle sostanze inquinanti negli anni '70 vennero introdotti i primi catalizzatori per autoveicoli: "two way catalyst"

Attualmente lo standard nel settore è rappresentato dai catalizzatori DOC per motori diesel e da catalizzatori TWC per motori a benzina

Rodio
- Utile alla rimozione di NO_x

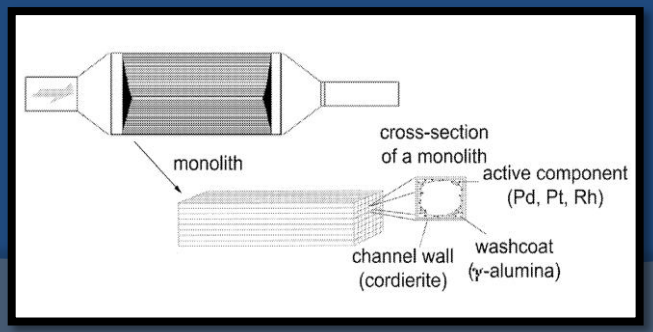
Platino
- Utile alla rimozione di CO e idrocarburi incombusti HC

Palladio
- Utile alla rimozione di CO e idrocarburi incombusti HC

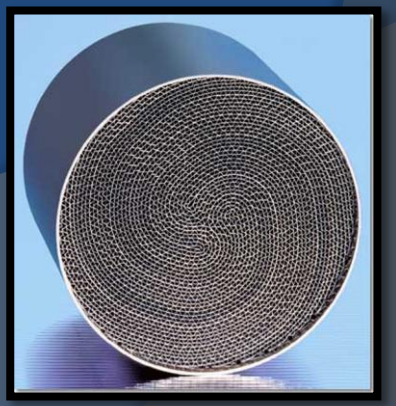
Ossidi di cerio e ossidi di zirconio
- Accumulano ossigeno quando è in eccesso e lo rilasciano quando il motore ne necessita (OSC)

TWC

Realizzano reazioni simultanee di ossido-riduzione abbattendo i tre tipi di inquinanti

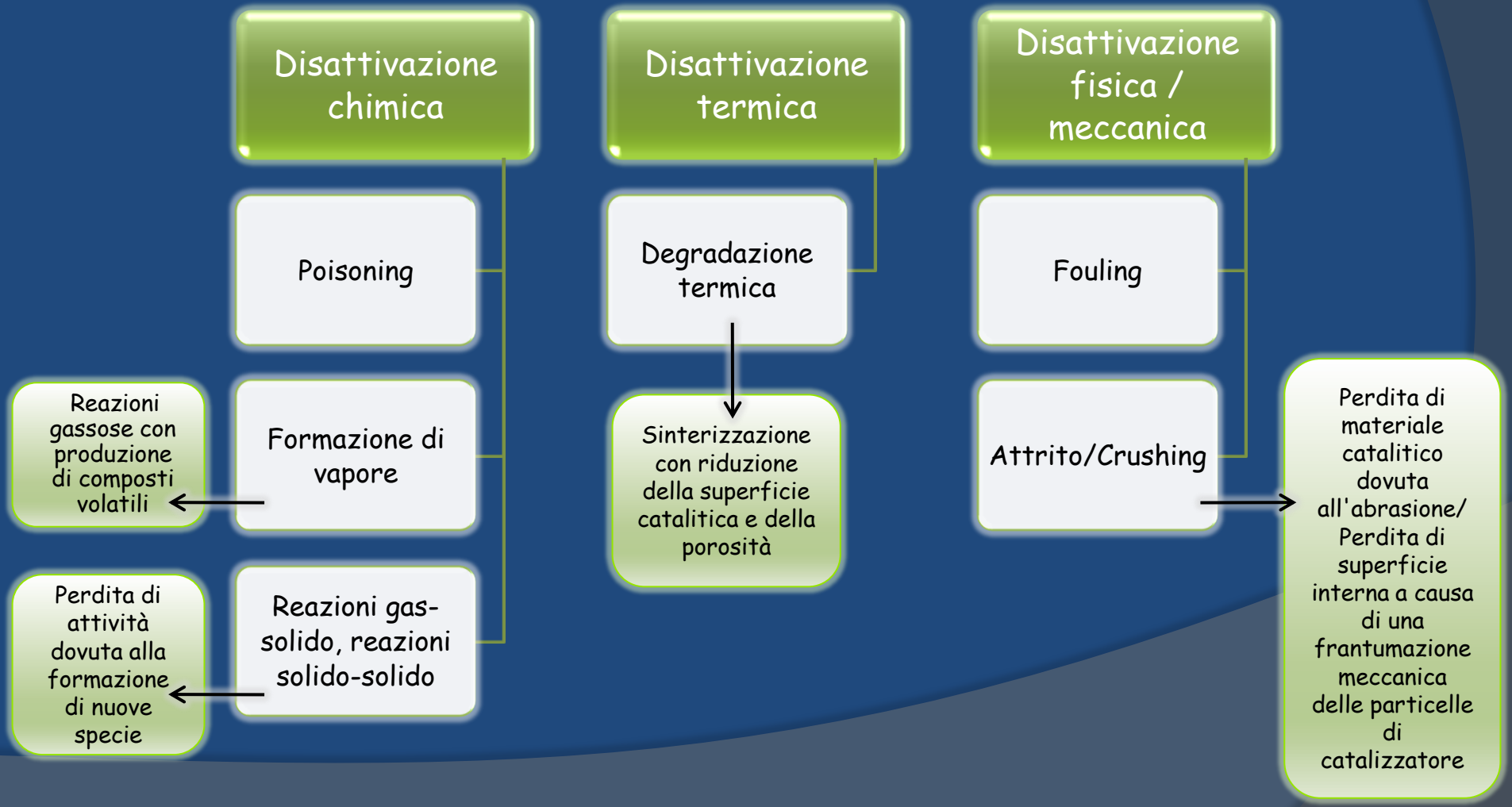


- *Struttura a nido d'ape di materiale ceramico o metallico (monolite)*
- *Grandi sezioni trasversali quadrate oppure canali divisi da pareti porose*
- *Membrana (washcoat) porosa a base di γ-allumina, impregnata di metalli nobili*



Meccanismi di disattivazione

I TWC sono sottoposti a meccanismi di disattivazione dovuti alle alte temperature e al prolungato utilizzo



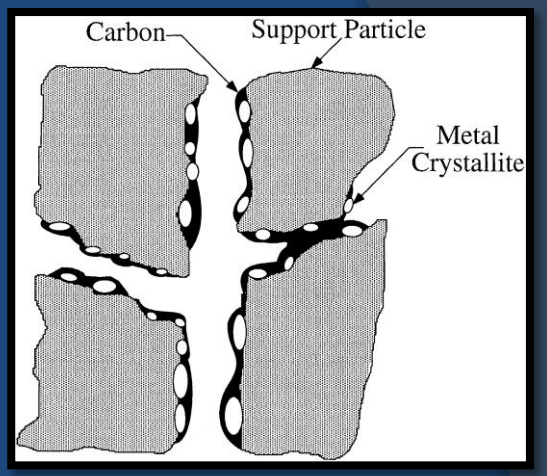
Poisoning e fouling

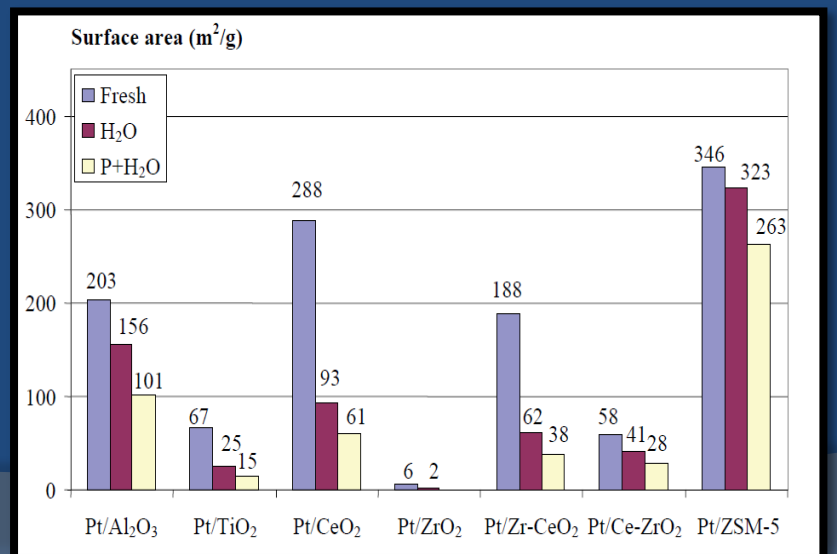
Poisoning

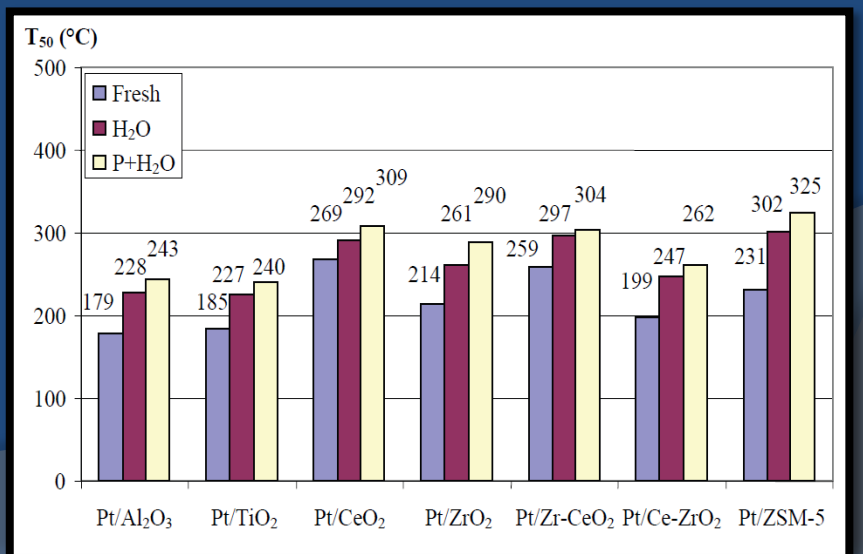
- Forte chemisorbimento di specie su siti catalitici
- Gli inquinanti che causano poisoning rendono inaccessibili i siti attivi metallici e inducono cambiamenti nella struttura geometrica o elettronica della superficie, alterandone le proprietà catalitiche
- Esempi di inquinanti da poisoning sono composti di: N, P, S, Ca, Zn

Fouling

- Deposizione fisica di particelle dalla fase fluida, come carbonio o coke, sulla superficie catalitica e nei pori del catalizzatore
- Riduzione di attività dovuta all'ostruzione di siti e pori
- in stati particolarmente avanzati il *fouling* può portare ad una disintegrazione delle particelle del catalizzatore





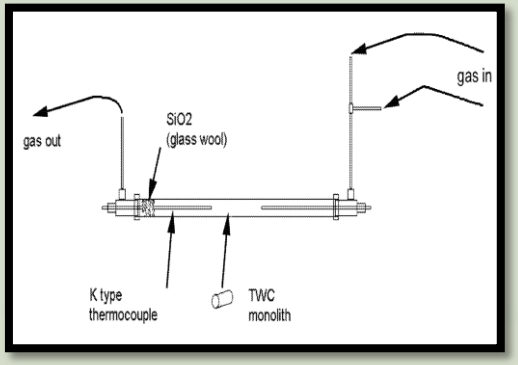


Trattamenti di rigenerazione dei TWC

Per il recupero di TWC esausti esistono diversi tipi di trattamenti:

Trattamento termico in corrente gassosa

- Prevede la presenza di gas quali **ossigeno, idrogeno o cloro** che vanno ad influenzare la dispersione di materiali contenenti metalli preziosi sul supporto di allumina e la crescita delle dimensioni dei pori
- Il trattamento più efficiente al recupero dell'attività catalitica è quello che prevede l'aggiunta di ossigeno e cloro



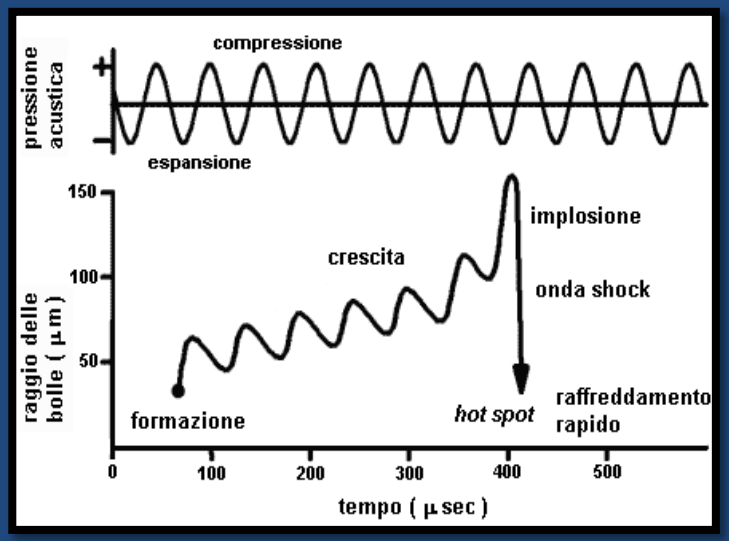
Trattamento attraverso lavaggio o estrazione

- **Lavaggio con EDTA**:
- forma complessi metallo-EDTA consentendo l'estrazione di ioni metallo
- Risulta efficiente nell'estrazione di metalli quali Pb, Zn, Ca, Mn, Fe, Cu e Ni
- Ripristina l'attività catalitica
- Ripristina l'OSC
- **Lavaggio con EDTA e acido ossalico:**
- l'aggiunta dell'acido ossalico permette anche l'estrazione di specie contenenti fosforo
- **Ossiclurazione:**
- Prevede un lavaggio con reagenti contenenti cloro, come HCl o CCl_4
- Comporta miglioramenti nelle proprietà di stoccaggio dell'ossigeno e nelle proprietà catalitiche

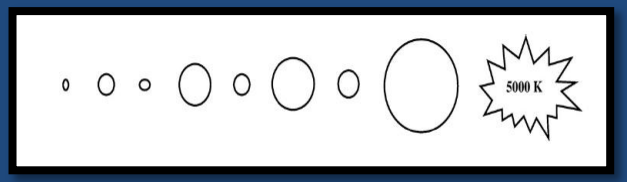
PROPOSTA DI TRATTAMENTO INNOVATIVO

- **Una tecnica innovativa di recupero attraverso cavitazione acustica** cioè la formazione di bolle causata da ultrasuoni in un liquido, comporta alcuni effetti fisici, meccanici e chimici che permettono la degradazione di alcune sostanze inquinanti quali ad esempio composti dello zolfo e del fosforo

Onde sonore ed ultrasuoni



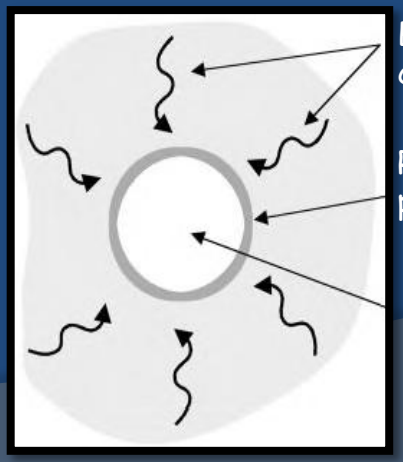
Gli **ultrasuoni** sono onde sonore con frequenze comprese tra 20 kHz e 10 MHz



Le dimensioni delle bolle oscillano con il progredire dei cicli di espansione e compressione, fino a raggiungere una dimensione critica instabile

Collasso

Secondo la teoria "hot-spot", la cavitazione ultrasonica è la formazione di piccole bolle all'interno di un liquido, causata dall'irraggiamento degli ultrasuoni



Bulk liquido circostante la bolla di collasso

Regione interfacciale con temperature e pressioni intermedie

Nucleo gassoso con elevate temperature ed elevate pressioni

Applicazioni degli ultrasuoni

Biologia e biochimica

- Nell'omogeneizzazione e rottura di cellule

Industrie

- Nella pulizia e sgrassamento di superfici

Bonifica ambientale e prevenzione all'inquinamento

- **Nella rimozione di contaminanti dell'aria e nell'abbattimento dei composti tossici in acqua e nel suolo**

Ingegneria dei materiali

- Nella sintesi di nanomateriali, taglio o rottura di materiali, saldatura di componenti termoplastici

Precipitazione

- Per la frattura di materiali solidi o dispersione di fasi sulla superficie di un solido

Mixing ed emulsionamento

- Nella preparazione di basi di emulsione

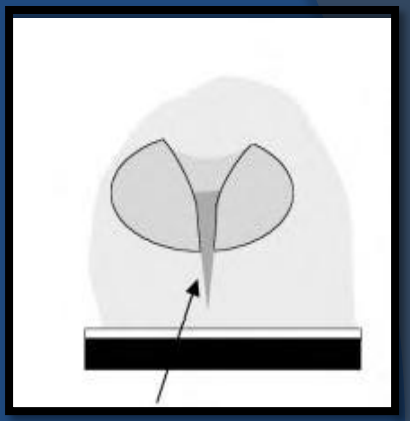
Impregnazione e filtrazione

- Per la rimozione di solidi sospesi dai liquidi

Estrazione

- Nell'estrazione o assorbimento di un composto liquido da una superficie solida

Rigenerazione di un TWC attraverso cavitazione ultrasonica



Radicali: ossidrile ($OH\cdot$), idrogeno ($H\cdot$,) idroperossilico (HO_2) e perossido di idrogeno (H_2O_2)

FENOMENI CHIMICI:

Specie ossidanti

FENOMENI FISICI:

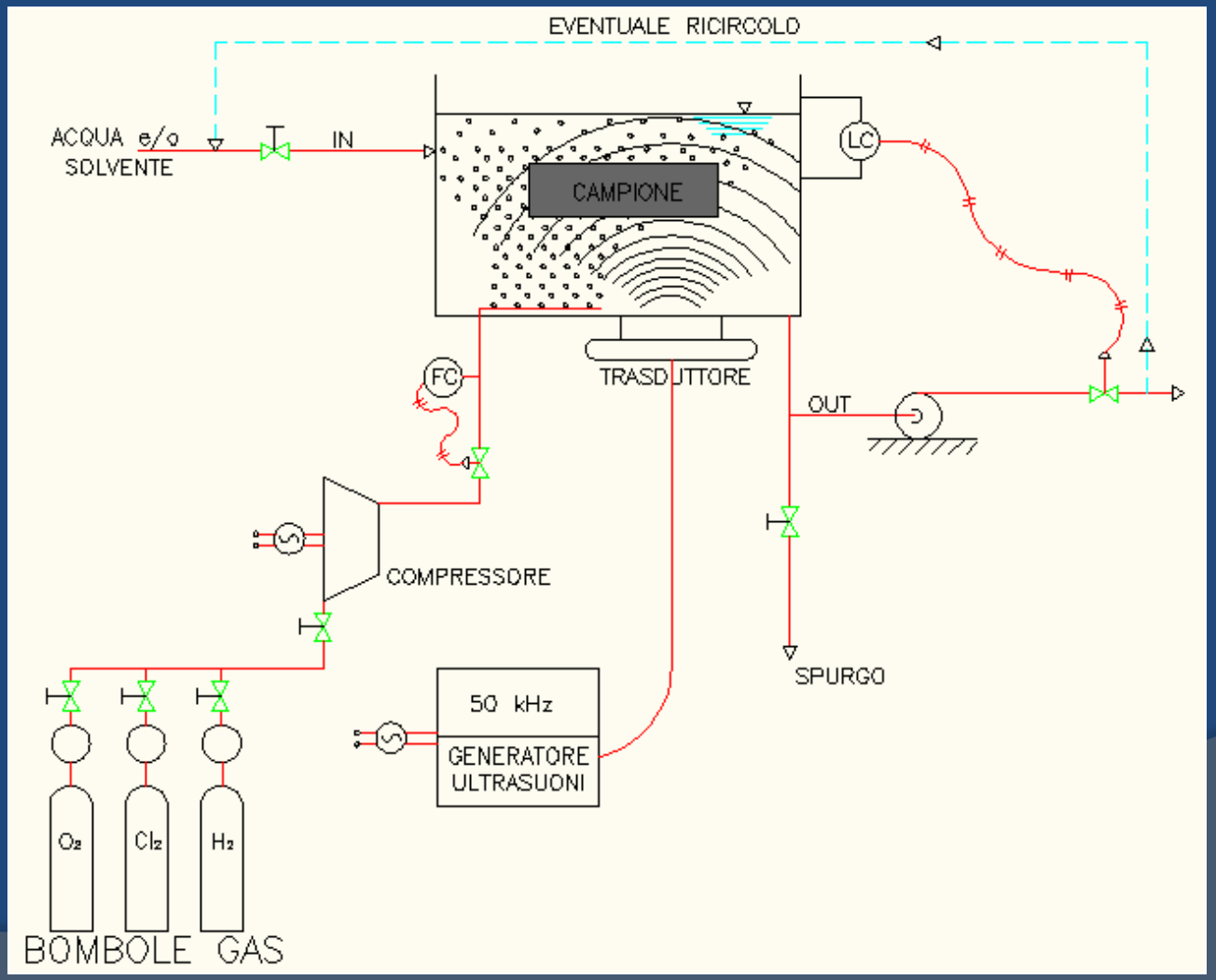
Alte temperature e pressioni locali

FENOMENI MECCANICI:

Microjets e mixing

Possibilità di applicare lavaggio con ultrasuoni

Rigenerazione di un TWC attraverso cavitazione ultrasonica



Rigenerazione di un TWC attraverso cavitazione ultrasonica

Variabili e svantaggi

Variabili operative del trattamento

- Frequenza degli ultrasuoni
- Geometria dei trasduttori
- Potenza degli ultrasuoni
- Tipo di solvente
- Conducibilità termica del gas
- Solubilità del gas

Possibili limiti di applicabilità

- Rottura del materiale a causa dei microjets
- Fanghi da smaltire
- Modifica dei siti attivi
- Disattivazione di tipo termico

Grazie per l'attenzione