

POLITECNICO DI TORINO

Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT)

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

*Combustione catalitica del metano: analisi del
trasporto di massa e calore in schiume
ceramiche a celle aperte*



Relatore

Stefania Specchia

Candidato

Gloria Giuliana

Matr. s255119

Dicembre 2020

*Alla mia famiglia:
costante dal valore infinito,
stabilità del mio sistema dinamico,
guida alla risoluzione delle equazioni
di questi intensi anni
pieni di variabili*

Indice

Abstract.....	1
Capitolo 1 Introduzione	2
1.1. Stato dell'arte	4
1.1.1. Combustione del metano.....	4
1.1.2. Catalizzatori per la combustione del metano	6
1.1.2.1. Categorie di catalizzatori	6
1.1.2.2. Morfologia dei catalizzatori	10
1.1.2.3. Natura della fase attiva	12
1.1.3. Supporto catalitico	13
1.1.3.1. Schiume a celle aperte	13
1.2. Parametri che influenzano l'attività catalitica.....	14
1.2.1. Effetto della temperatura.....	15
1.2.2. Effetto del rapporto Ossigeno/Metano	15
1.2.3. Effetto della velocità spaziale e tempo di residenza	16
1.3. Obiettivo della tesi	16
Capitolo 2 Impianto per le prove di combustione.....	18
2.1. Strumentazione di laboratorio	19
2.1.1. Sezione di alimentazione.....	19
2.1.2. Sezione di reazione	19
2.1.2.1. Reattore di laboratorio e termocoppia tipo K	19
2.1.2.2. Fornace elettrica e controllore di temperatura.....	21
2.1.3. Sezione di analisi e acquisizione dati.....	22
Capitolo 3 Materiali e metodi	24
3.1. Catalizzatori strutturati e prodotti chimici	24
3.1.1. Preparazione della sospensione e rivestimento	25

3.1.2.	Rivestimento dei supporti strutturati.....	27
3.1.3.	Stima delle proprietà geometriche delle OCF.....	27
3.2.	Test di aderenza.....	29
3.3.	Test catalitici per la combustione del metano	30
3.4.	Misure di stabilità.....	38
3.5.	Analisi del trasporto di massa	38
3.6.	Analisi del trasporto di calore	40
3.7.	Caratterizzazione Fisico – Chimica	40
Capitolo 4	Risultati e discussione	42
4.1.	Parametri geometriche delle OCF	42
4.2.	Risultati dei test catalitici	43
4.2.1.	Effetto della velocità spaziale	44
4.2.1.1.	FeCrAl60	47
4.2.1.2.	Zirconia.....	49
4.2.2.	Effetto della concentrazione di metano in ingresso	50
4.2.3.	Effetto del supporto catalitico	51
4.3.	Analisi del trasporto di massa interno ed esterno.....	53
4.4.	Analisi del trasporto di calore	57
Capitolo 5	Conclusioni	60
Capitolo 6	Bibliografia	62
	Sitografia.....	64
Appendice A	Lista delle equazioni.....	66
Appendice B	Simboli.....	67
Appendice C	Abbreviazioni.....	69

Lista delle figure

Figura 1.1. Emissioni di gas a effetto serra per settore. [5]	3
Figura 1.2. Decorso della reazione di combustione catalitica del metano. [11]	5
Figura 1.3. Struttura della Magnetoplumbite in sono presenti il catione (La), O e Al nello strato di conduzione. [11]	8
Figura 1.4. Struttura della perovskite. [17]	9
Figura 1.5. Morfologia dei catalizzatori usati nei reattori a letto fisso: (in alto a sinistra) polveri; (in alto a destra) sfere; (in basso) pellet. [19]	10
Figura 1.6. Micrografia SEM: A: monolita a canali rettangolari in Al_2O_3 ; B: schiuma ceramica in Al_2O_3	11
Figura 1.7. OCF del tipo FeCrAl40.	14
Figura 1.8. Conversione vs. Temperatura a diversi valori di $O_2:CH_4$. [11].	16
Figura 2.1. Diagramma di flusso del processo di CMC.	18
Figura 2.2. Reattore tubolare in vetro di laboratorio (d=10mm), sistema catalitico e fornace elettrica.	20
Figura 2.3. Termocoppia di tipo K (<i>chromel-alumel</i>): ingresso del flusso di gas al reattore.	20
Figura 2.4. Controllore di temperatura con logica del tipo PID regolabile manualmente.	21
Figura 2.5. Analizzatore di gas in continuo utilizzato in laboratorio per i test catalitici.	22
Figura 3.1. FeCrAl40-OCF: Immagine FESEM (<i>fornita da C. W. Moncada Quintero</i>).	24
Figura 3.2. FeCrAl60-OCF: Immagine FESEM (<i>fornita da C. W. Moncada Quintero</i>).	25
Figura 3.3. Andamento del potenziale Z in funzione del pH della sospensione (<i>fornita da C. W. Moncada Quintero</i>).	26
Figura 3.4. Distribuzione gaussiana della dimensione delle particelle della sospensione (<i>fornita da C. W. Moncada Quintero</i>).	26

Figura 4.1. FeCrAl40-OCF: WHSV=30 $l/(gcat \cdot h)$; CH ₄ =1%vol.....	44
Figura 4.2. FeCrAl60-OCF, CH ₄ =1%vol: WHSV=30,60,90 $l/(gcat \cdot h)$	45
Figura 4.3. FeCrAl60, CH ₄ =0,5%vol: WHSV=30,90 $l/(gcat \cdot h)$	45
Figura 4.4. Zir, CH ₄ =1%vol: WHSV=30,60,90 $l/(gcat \cdot h)$	48
Figura 4.5. FeCrAl60, WHSV=30 $l/(gcat \cdot h)$: CH ₄ =1%vol e CH ₄ =0,5%vol.	50
Figura 4.6. FeCrAl60, WHSV=90 $l/(gcat \cdot h)$: CH ₄ =1%vol e CH ₄ =0,5%vol.	50
Figura 4.7. FeCrAl40, FeCrAl60, Zir: WHSV=30 $l/(gcat \cdot h)$, CH ₄ =1%vol.....	51
Figura 4.8. FeCrAl60, Zir: WHSV=60 $l/(gcat \cdot h)$, CH ₄ =1%vol.....	52
Figura 4.9. FeCrAl60, Zir: WHSV=90 $l/(gcat \cdot h)$, CH ₄ =1%vol.....	52
Figura 4.10. Zir-OCF, WHSV=30 $l/(gcat \cdot h)$: R_{me} , R_{mi} , R_{mr} , R_{mt} al variare della temperatura.....	53
Figura 4.11. Zir-OCF, WHSV=60 $l/(gcat \cdot h)$: R_{me} , R_{mi} , R_{mr} , R_{mt} al variare della temperatura.....	54
Figura 4.12. Zir-OCF, WHSV=90 $l/(gcat \cdot h)$: R_{me} , R_{mi} , R_{mr} , R_{mt} al variare della temperatura.....	54
Figura 4.13. FeCrAl60-OCF, WHSV=30 $l/(gcat \cdot h)$: R_{me} , R_{mi} , R_{mr} , R_{mt} al variare della temperatura.	55
Figura 4.14. FeCrAl60-OCF, WHSV=90 $l/(gcat \cdot h)$: R_{me} , R_{mi} , R_{mr} , R_{mt} al variare della Temperatura.	55
Figura 4.15. Zir-OCF, FeCrAl60-OCF: confronto tra i valori di R_{mt} a WHSV=30 e 90 $l/(gcat \cdot h)$	56
Figura 4.16. Criterio utilizzato per valutare l'effetto del trasferimento di calore esterno della Zir-OCF. [20]	58
Figura 4.17. Criterio utilizzato per valutare l'effetto del trasferimento di calore esterno della Zir-OCF. [20]	59

Lista delle tabelle

Tabella 3.1. Contenuto della soluzione utilizzata per il rivestimento delle schiume a celle aperte.	25
Tabella 3.2. Valori di: diametro della faccia delle OCF [mm]; diametro dei pori [mm]; spessore medio dei canali [mm].....	27
Tabella 3.3. Valori di ρr e ε (densità relativa e grado di vuoto della OCF).	28
Tabella 3.4. Area superficiale geometrica OCF [mm^{-1}].	28
Tabella 3.5. Area superficiale OCF [mm^2].	28
Tabella 3.6. Valori di: massa del sistema catalitico [mg] e caricamento del catalizzatore [mg/cm^2].	29
Tabella 3.7. Spessore del catalizzatore [μm].	29
Tabella 3.8. 3%wt. Pd/ Co_3O_4 su FeCrAlO40-OCF, $\text{CH}_4 = 1\% \text{vol}$, $\text{WHSV}=30$ $l/(\text{gcat}\cdot\text{h})$	32
Tabella 3.9. 3%wt. Pd/ Co_3O_4 su FeCrAlO60-OCF, $\text{CH}_4 = 1\% \text{vol}$, $\text{WHSV}=30$ $l/(\text{gcat}\cdot\text{h})$	33
Tabella 3.10. 3%wt. Pd/ Co_3O_4 su FeCrAlO60-OCF, $\text{CH}_4=0,5\% \text{vol}$, $\text{WHSV}=60$ $l/(\text{gcat}\cdot\text{h})$	33
Tabella 3.11. 3%wt. Pd/ Co_3O_4 su FeCrAlO60-OCF, $\text{CH}_4 = 1\% \text{vol}$, $\text{WHSV}=60$ $l/(\text{gcat}\cdot\text{h})$	34
Tabella 3.12. 3%wt. Pd/ Co_3O_4 su FeCrAlO60-OCF, $\text{CH}_4 = 1\% \text{vol}$, $\text{WHSV}=90$ $l/(\text{gcat}\cdot\text{h})$	35
Tabella 3.13. 3%wt. Pd/ Co_3O_4 su FeCrAlO60-OCF, $\text{CH}_4 = 0,5\% \text{vol}$, $\text{WHSV}=90$ $l/(\text{gcat}\cdot\text{h})$	35
Tabella 3.14. 3%wt. Pd/ Co_3O_4 su Zirconia-OCF, $\text{CH}_4 = 1\% \text{vol}$, $\text{WHSV}=30$ $l/(\text{gcat}\cdot\text{h})$	36
Tabella 3.15. 3%wt. Pd/ Co_3O_4 su Zirconia-OCF, $\text{CH}_4 = 1\% \text{vol}$, $\text{WHSV}=60$ $l/(\text{gcat}\cdot\text{h})$	36
Tabella 3.16. 3%wt. Pd/ Co_3O_4 su Zirconia-OCF, $\text{CH}_4 = 1\% \text{vol}$, $\text{WHSV}=90$ $l/(\text{gcat}\cdot\text{h})$	37

Tabella 4.1. Riassunto dei parametri geometrici caratteristici delle tre OCF in FeCrAl40, FeCrAl60, Zir.....	42
Tabella 4.2. FeCrAl60: Grado di conversione (ζ) di metano raggiunto alle tre WHSV=30,60,90 $l/(gcat \cdot h)$	47
Tabella 4.3. FeCrAl60-OCF: Valori di T10 alle tre WHSV=30,60,90 $l/(gcat \cdot h)$.47	
Tabella 4.4. FeCrAl60-OCF: Valori di T50 alle tre WHSV=30,60,90 $l/(gcat \cdot h)$.47	
Tabella 4.5. FeCrAl60-OCF: Valori di Ts alle tre WHSV=30,60,90 $l/(gcat \cdot h)$...47	
Tabella 4.6. FeCrAl60-OCF: Valori di ΔT alle tre WHSV=30,60,90 $l/(gcat \cdot h)$..47	
Tabella 4.7. Zirconia: Grado di conversione (ζ) di metano raggiunto alle tre WHSV=30,60,90 $l/(gcat \cdot h)$	49
Tabella 4.8. Zirconia: Valori di T10 alle tre WHSV=30,60,90 $l/(gcat \cdot h)$	49
Tabella 4.9. Zirconia: Valori di T50 alle tre WHSV=30,60,90 $l/(gcat \cdot h)$	49
Tabella 4.10. Zirconia: Valori di Ts alle tre WHSV=30,60,90 $l/(gcat \cdot h)$	49
Tabella 4.11. Zirconia: Valori di ΔT alle tre WHSV=30,60,90 $l/(gcat \cdot h)$	49

Abstract

La combustione catalitica del metano (CCM) è oggetto di diverse ricerche già da molti anni. Alla base di questi studi vi è l'analisi dei materiali capaci di sostenere la CCM a temperature più basse rispetto ai materiali esistenti. A questo proposito sono stati testati presso i laboratori del Politecnico di Torino alcuni catalizzatori a base di Pd/Co₃O₄ depositato su differenti supporti del tipo schiume a celle aperte (open cell foams - OCFs). Queste ultime mostrano prestazioni catalitiche migliori rispetto ai classici catalizzatori in polvere o pellet utilizzati nei letti fissi. Elevata porosità, elevata area superficiale, basse perdite di carico, elevati coefficienti di scambio termico e di materia sono infatti le caratteristiche principali che devono possedere i catalizzatori usati durante la CCM affinché si raggiungano alti livelli di conversione. Tutti i catalizzatori sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico tramite spettroscopia Raman e la loro morfologia è stata analizzata con le tecniche di microscopia elettronica a scansione con sorgente ad emissione di campo (FESEM) e microscopia elettronica a trasmissione a scansione (STEM). I test catalitici sono stati condotti in condizioni di "lean burn", con rapporto molare O₂/CH₄ pari a 8 e con concentrazione di metano pari a 1%vol. Per ogni catalizzatore sono state effettuate le prove con WHSV uguale a 30,60,90 l/(gcat·h) al fine di analizzare l'effetto della velocità spaziale e del tempo di residenza del flusso di gas da inviare al reattore sulla conversione del metano. Le analisi di laboratorio sono servite a stabilire quale tra i catalizzatori mostra attività catalitica migliore. Sul miglior catalizzatore sono state effettuate le analisi dei regimi di trasporto di massa e di calore.

Capitolo 1

Introduzione

Vapore acqueo, Anidride carbonica (CO₂), metano (CH₄), protossido di azoto (N₂O), clorofluorocarburi (CFC), idro-clorofluorocarburi (HCFC), ozono troposferico (O₃), sono i principali gas che contribuiscono all'effetto serra (greenhouse gas - GHG). [1]

Sebbene il vapore acqueo sia il gas serra più importante in termini quantitativi, CH₄ e CO₂ sono le principali cause del riscaldamento globale, poiché impediscono alle radiazioni termiche infrarosse di lasciare l'atmosfera, causando un continuo innalzamento della temperatura media terrestre.

Alla base di ciò, è evidente che alcuni gas serra, seppur in concentrazioni molto ridotte, hanno un impatto ambientale molto più elevato rispetto ad altri, che invece hanno effetto nullo sul riscaldamento globale e i problemi che da esso derivano. [1]

Dal Rapporto Ambiente SNPA (Sistema nazionale protezione ambiente) 2018, volume "Ambiente in primo piano: indicatori e specificità regionali", è possibile constatare che la causa principale di questo fenomeno sia dovuta per mano dell'uomo. In particolare, il settore industriale e quello dei trasporti costituiscono quasi il 50% del totale delle emissioni di gas climalteranti. [2]

Per limitare i danni causati dal fenomeno del riscaldamento globale devono essere perseguiti diversi obiettivi, tra i quali vi è in testa alla classifica la riduzione delle emissioni legate a questi gas. [3]

Diversi studi e ricerche hanno confermato l'andamento crescente della curva riguardante le emissioni dei gas serra negli ultimi cinquanta anni. Tuttavia, nonostante vi sia un effettivo incremento di emissioni in atmosfera, si sta cercando, in particolar modo negli ultimi anni, di adottare tecniche e misure che permettano di diminuire i quantitativi di gas emessi.

Il settore dei trasporti, come anticipato, gioca un ruolo rilevante in quanto circa il 23% dell'anidride carbonica prodotta e quindi emessa in atmosfera deriva dai motori a combustibile utilizzati nei veicoli. [4]

L'immagine seguente, ricavata da una pubblicazione dell'ISPRA (Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale) del 6 Settembre 2018, ci fornisce un'idea sulla distribuzione per settore delle emissioni di gas climalteranti.

Si nota come a partire dal 1990 fino al 2016, il settore dei trasporti è quello che ha avuto un incremento maggiore, del 4,7%:

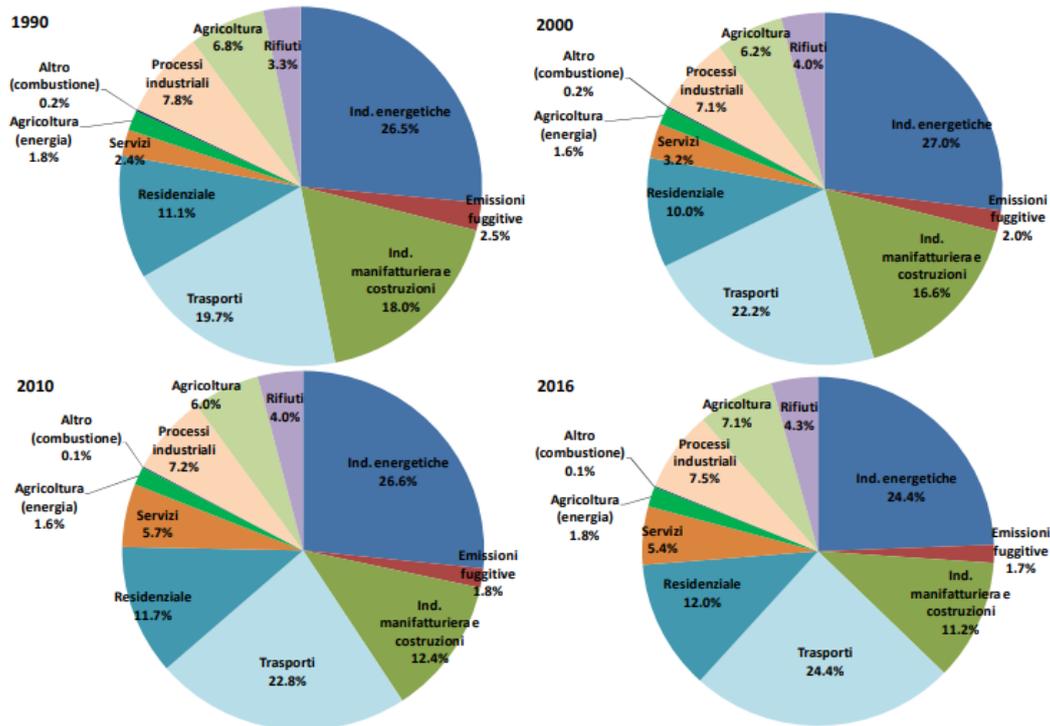


Figura 1.1. Emissioni di gas a effetto serra per settore. [5]

Il gas naturale, composto per la maggior parte da metano, è molto più “clean” rispetto ai più comuni carburanti utilizzati nei veicoli a motore, quindi appare come la loro alternativa più ecologica; infatti, durante la combustione del CH_4 , vengono emesse minori quantità di CO_2 rispetto a ciò che verrebbe rilasciato con i rivali benzina e diesel. [6]

Sebbene questa alternativa presenti un evidente vantaggio, bisogna tenere a mente che il metano è uno dei principali gas serra e il suo potenziale di riscaldamento è molto più elevato di quello della CO_2 , a pari quantità di sostanza rilasciata. [7]

Ogni gas climalterante possiede un certo potenziale di riscaldamento globale valutato in un certo periodo di tempo (GWP – Global Warming Potential). Esso indica quanto una molecola di un certo composto contribuisce all’effetto serra nel lungo termine.

L’anidride carbonica è stata scelta come termine di paragone per tutti gli altri gas ed essa è stato assegnato un $\text{GWP}_{\text{CO}_2} = 1$. Considerando un periodo di tempo di cento anni, il GPW del metano è di circa 25 volte superiore ($\text{GWP}_{\text{CH}_4} = 25$); prendendo in esame, invece, un periodo di soli venticinque anni, si ha che questo indice arriva a 75. [8]

I seguenti dati sono fondamentali per la comprensione dell’effetto che può avere un gas rispetto a un altro, nonostante questo sia presente in atmosfera in quantità molto minori, come nel caso del metano e anidride carbonica.

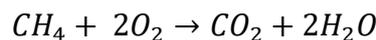
Vi sono dei limiti di emissione in atmosfera regolamentati per il metano, che vanno meticolosamente rispettati. Questo può avvenire grazie ad alcune tecnologie che consentono di trasformare il metano, come la combustione catalitica. [9]

Il seguente lavoro di tesi fornisce nella parte iniziale un'analisi dei processi in cui avviene la combustione catalitica del metano, mettendo in risalto le varie alternative di catalizzatori, la morfologia legata ad essi e il campo di applicazione, ponendo l'attenzione sulle schiume a celle aperte (open cell foams – OCFs). Dal secondo capitolo l'attenzione viene posta sull'ossidazione catalitica del metano a basse temperature. Vengono descritte le apparecchiature utilizzate in laboratorio per la reazione in esame. Seguiranno i materiali e i metodi e infine vengono forniti i risultati valutati attraverso i test sperimentali, le conclusioni e discussioni degli stessi.

1.1. Stato dell'arte

1.1.1. Combustione del metano

La reazione stechiometrica di combustione (o ossidazione) del metano è la seguente:



Nella pratica non succede mai di bruciare CH_4 in condizioni stechiometriche, ma si lavora sempre in eccesso di ossigeno (O_2), in modo tale da evitare la formazione di prodotti indesiderati, quali monossido di carbonio (CO), radicali e atomi.

La molecola di metano è molto stabile, per questo motivo il processo “standard” di ossidazione è poco efficace. [7]

Per la combustione completa del CH_4 si procede tramite combustione catalitica (CMC – catalytic methane combustion), quindi senza fiamma, e utilizzando dei catalizzatori specifici a temperature più o meno elevate in base al tipo di processo considerato. Tipicamente, si opera a temperature maggiori di $1000^\circ C$ se la CMC avviene nelle turbine a gas; invece, il range è molto meno elevato nel caso di abbattimento del metano da gas esausti.

Le principali motivazioni per cui è importante utilizzare i catalizzatori nei processi di combustione sono fondamentalmente tre:

1. Risparmio energetico: operare a temperature minori rispetto a quelle che si dovrebbero raggiungere utilizzando una combustione con fiamma permette un non indifferente risparmio energetico per raggiungerle.
Basti pensare che per la combustione di metano con fiamma è necessario arrivare a temperature maggiori di $1400^\circ C$, invece, durante la combustione catalitica le temperature utili sono molto minori;
2. Sicurezza del processo industriale: è legata a un maggiore controllo della reazione;
3. Riduzione dell'impatto ambientale: alle temperature di combustione catalitica è possibile evitare la formazione di intermedi di reazione e di prodotti altamente indesiderati (NOx in particolare). [10]

In questo caso, il percorso che compie il metano durante la reazione è illustrato nella figura seguente:

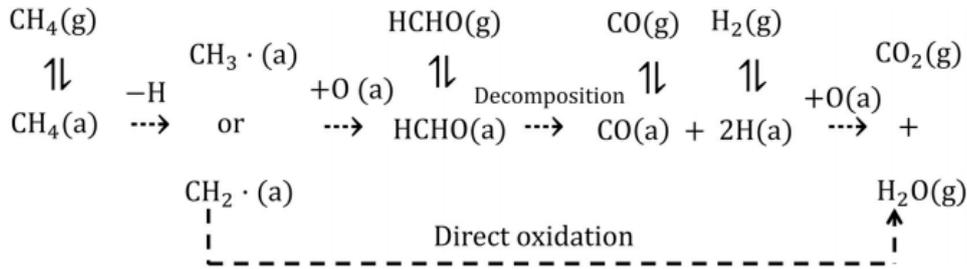


Figura 1.2. Decorso della reazione di combustione catalitica del metano. [11]

Vi sono una serie di intermedi di reazione prima che il metano si converta completamente in anidride carbonica e acqua reagendo con l'ossigeno.

La molecola gassosa di metano, $\text{CH}_4(\text{g})$, in primo luogo, si adsorbe sui siti attivi del catalizzatore in cui avverrà la reazione, diventando $\text{CH}_4(\text{a})$. Lo step di adsorbimento è molto veloce e a questo segue la formazione del primo intermedio di reazione. Quest'ultimo può essere di due tipi: metile ($\text{CH}_3 \cdot$) o metilene ($\text{CH}_2 \cdot$). A partire dal $\text{CH}_2 \cdot$ si ha diretta ossidazione e formazione dei prodotti di reazione; il $\text{CH}_3 \cdot$ interagisce, invece, con l'ossigeno adsorbito formando formaldeide (HCHO). La successiva decomposizione della formaldeide a CO e 2H , anche essi ovviamente adsorbiti, e l'interazione di questi ultimi due intermedi con l'ossigeno, fa sì che la reazione totale sia completa e quindi si arrivi a formare acqua e anidride carbonica allo stato gassoso.

Eseguire un processo di questo tipo significa riuscire a convertire tutto il CH_4 in anidride carbonica e acqua, e questo è possibile grazie all'eccesso di ossigeno rispetto alle condizioni stechiometriche che viene inviato per completare la reazione.

È difficile però che venga utilizzato O_2 puro, infatti, normalmente si opera utilizzando aria. Questa variazione non comporta alcun malfunzionamento del processo, in quanto l'azoto (N_2) presente nella miscela, alle temperature a cui si lavora utilizzando i catalizzatori, non reagirà con l'ossigeno e quindi non si avranno rischi di formazione di prodotti altamente indesiderati, quali NO_x . [7]

La combustione catalitica è, quindi, un processo pulito e sicuro, che consente di bruciare miscele metano/aria a temperature molto inferiori rispetto a quelle del punto di infiammabilità del combustibile stesso. Si evitano, infatti, tramite questa operazione la formazione di inquinanti, che si ritroverebbero altrimenti durante la tradizionale combustione con fiamma. [12]

Esistono in letteratura numerose pubblicazioni sulla combustione catalitica del metano e altrettanto sviluppato è il suo campo di applicazione.

Tra i principali impieghi della CMC è importante menzionarne i principali e di uso comune:

- Produzione di energia attraverso le turbine a gas; [13]
- Celle a combustibile a ossidi solidi (Solid oxide fuel cells – SOFCs); [11]
- Sistemi di riscaldamento domestico; [11]
- Abbattimento delle emissioni di metano dagli scarichi dei veicoli a gas naturale. [13]

Nel seguente lavoro di tesi, i test sperimentali eseguiti sono volti a simulare il processo di conversione del metano presente in concentrazioni molto basse nel flusso di gas.

Verranno analizzati, seppur brevemente e per maggiore completezza dello studio, anche le condizioni operative riguardanti gli altri impieghi in cui è fondamentale l'utilizzo di catalizzatori per la conversione del metano.

1.1.2. Catalizzatori per la combustione del metano

La combustione catalitica del metano è oggetto di diverse ricerche già da molti anni. Alla base di questi studi vi è l'analisi di materiali capaci di resistere alle elevate temperature di processo.

Al fine di ottenere una panoramica completa sui catalizzatori usati nella CMC, si riportano di seguito le descrizioni di alcuni di essi, i vantaggi e gli svantaggi che presentano, con particolare attenzione sul loro campo di applicazione.

Dopo aver analizzato le tipologie di catalizzatori maggiormente diffusi, verrà effettuata una classificazione riguardante la morfologia.

1.1.2.1. Categorie di catalizzatori

L'ossidazione del metano è stata studiata negli anni utilizzando catalizzatori a base sia di metalli nobili che di ossidi metallici. Dalle ultime fonti disponibili si evince che per questo tipo di processo vengono utilizzati principalmente catalizzatori a base di Pt e Pd, ossidi metallici o perovskiti. [14]

Di seguito viene l'analisi delle categorie.

Metalli nobili

Platino (Pt), Palladio (Pd), Rodio (Rh) e Oro (Au) sono gli elementi chimici più analizzati e testati per la combustione del metano a bassa temperatura e dei quali si ritrovano molti dati in letteratura.

È importante rimarcare che la combustione del metano a basse temperature è legata ai processi di abbattimento del gas stesso.

Le condizioni operative in questo caso sono molto specifiche e presentano diversi ostacoli:

- In primo luogo, la combustione deve avvenire a basse temperature, tipicamente ha inizio al di sotto di 500-550°C. [13] Dal punto di vista energetico il processo

è molto conveniente perché il dispendio di energia per raggiungere questi livelli di temperatura è inferiore rispetto a ciò che si spenderebbe utilizzando altri catalizzatori; allo stesso tempo la scelta del catalizzatore si restringe ai materiali che possiedono una temperatura di *light-off* compatibile a quella operativa.

- Quando si parla di abbattimento di gas, è evidente che le quantità di incombusto da eliminare siano molto ridotte: si tratta di concentrazioni intorno ai 500-1000 ppm di metano, quantità comunque importanti per i limiti normativi. [13]
- Al flusso da inviare al catalizzatore va addizionato l'ossigeno utile per la reazione. Per minimizzare la produzione di sostanze altamente indesiderate e fare in modo che la combustione avvenga completamente, l'O₂ viene mandato in largo eccesso rispetto allo stechiometrico. Il metano è quindi in "difetto" rispetto all'ossigeno e questa condizione operativa prende il nome di "*lean-burn methane combustion*".
- In aggiunta, è da tenere in considerazione la presenza di elevate percentuali di vapore acqueo e anidride carbonica, che costituiscono insieme circa il 25-30% del totale del gas esausto da trattare.
- Inoltre, la presenza di tracce di SO_x (principalmente), NO_x e coke potrebbero danneggiare in modo irreversibile i siti attivi del catalizzatore rendendolo inutilizzabile.

Le difficoltà non sono legate solo alla composizione e temperatura del flusso di gas da trattare, ma anche al catalizzatore stesso. In questo caso, però, non si ha alcun problema legato alla stabilità termica del materiale catalitico grazie al fatto che le temperature in gioco sono relativamente basse e non si raggiungono le temperature alle quali la fase attiva sinterizza (in generale maggiori di 800°C).

È noto che i metalli nobili presentano attività catalitica elevata, ma allo stesso tempo sono molto costosi e questo rende le loro possibilità di impegno abbastanza ridotte, nonostante essi presentino numerosi vantaggi, soprattutto nella CMC. Per questo ad essi vengono addizionati dei supporti catalitici in grado di mantenere alte le prestazioni per la reazione. I catalizzatori a base di Palladio sono riportati da numerosi articoli come i più performanti per la combustione completa del metano. [15] Nonostante ciò, negli ultimi anni lo studio dei catalizzatori per la CMC si è concentrato su soluzioni alternative riguardanti sia la morfologia che la composizione del catalizzatore.

La riduzione del contenuto di Pd in questi sistemi ne permette il loro impiego, dato che il costo di produzione diminuisce notevolmente.

In aggiunta, per evitare di andare incontro a problemi di volatilità e stabilità, i catalizzatori a base di metalli non sono utilizzabili per i processi di combustione ad alta temperatura. [12].

Ossidi metallici

Questa categoria di catalizzatori presenta un duplice impiego:

1. Combustione catalitica del metano ad alte temperature, fondamentalmente nelle turbine a gas, in cui è necessario raggiungere temperature molto elevate per convertire completamente il metano. Per questo motivo è importante che il catalizzatore utilizzato abbia delle caratteristiche fisiche particolari, quali:
 - Elevata area superficiale;
 - Elevata resistenza agli shock termici;
 - Stabilità termica strutturale superiore ai 1000°C.

Di seguito si propone una breve analisi due tipologie di catalizzatori a ossidi misti: *Hexaaluminate* e *Perovskites*.

L'esaaluminato presenta struttura lamellare che consiste nell'alternarsi di “*mirror plane*” e “*spinel block*”. I primi sono strati di conduzione in cui è presente un catione “grande” (per esempio: La, come in figura); il secondo strato è uguale al primo, ma il catione viene sostituito dallo ione di un metallo di transizione o metallo nobile. [11]

Sono possibili diversi riarrangiamenti della struttura e nella figura seguente ne viene riportato un esempio. In questo caso il metallo dello spinel block è l'alluminio:

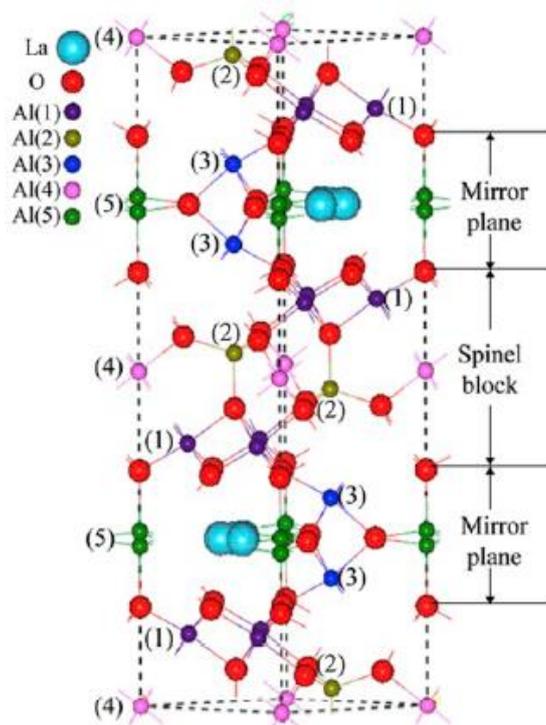


Figura 1.3. Struttura della Magnetoplumbite in sono presenti il catione (La), O e Al nello strato di conduzione. [11]

L'elevata stabilità termica e il costo relativamente basso rendono l'esaaluminato un catalizzatore adatto per le applicazioni ad alta temperatura. Inoltre, nella configurazione di monolita è molto interessante in quanto possiede elevata area superficiale. [16]

La perovskite presenta struttura cubica in cui un catione "B" si trova ai vertici del cubo, la posizione centrale è occupata da un catione "A" e al centro di ogni bordo vi è lo ione ossigeno. Inoltre, il catione "B" è posto al centro di un ottaedro ai cui vertici si collocano gli ioni ossigeno:

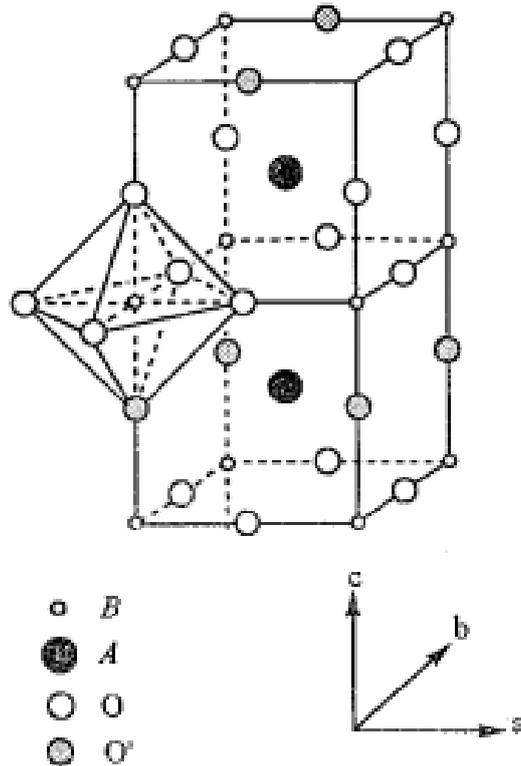


Figura 1.4. Struttura della perovskite. [17]

Il catione "A" non ha un effetto catalitico predominante; si tratta di un alcalino la cui funzione è quella di dare stabilità alla struttura. Il catione "B" è più piccolo rispetto ad "A"; esso è un metallo di transizione e funziona da principale centro catalitico. La presenza di difetti strutturali, come vacanze di ossigeno, fa sì che la reazione di combustione del metano sia altamente favorita. Questo è spiegato dal fatto che all'aumentare delle vacanze sarà maggiore la quantità di ossigeno che si adsorbirà sulla superficie. Si tratta di un enorme vantaggio in quanto l'attività catalitica aumenta in modo considerevole. [11]

Dall'altro lato, la perovskite presenta area superficiale molto limitata e forte tendenza alla sinterizzazione per cui il campo di applicazione di questo catalizzatore è ancora limitato. [18]

2. Combustione catalitica del metano a basse temperature, utilizzata come nel caso dell'impiego dei metalli nobili per l'abbattimento del metano dai gas di scarico

dei veicoli a motore o nelle applicazioni in cui questo è presente in concentrazioni molto ridotte.

A questo proposito, gli ossidi metallici più comunemente utilizzati sono quelli con struttura a spinello. La formula generale degli spinelli è: AB_2O_4 . Generalmente si ha che A è uno ione bivalente e B trivalente.

Le ultime ricerche e analisi hanno focalizzato l'attenzione su catalizzatori in palladio e ossidi metallici.

1.1.2.2. Morfologia dei catalizzatori

Esistono in letteratura diversi studi in cui viene trattata la forma che può assumere il catalizzatore. In commercio sono disponibili diverse strutture catalitiche applicabili alla reazione di combustione del metano. Fondamentalmente si classificano in:

- Polveri: Venivano utilizzate soprattutto nei reattori a letto fluidizzato, nei microreattori o imballati nella forma di pellet, piccole sfere, cilindri nei reattori a letto fisso.
L'attività catalitica è elevata, data dall'elevata area superficiale (rapporto superficie/volume, m^2/m^3), ma allo stesso tempo sono dal punto di vista meccanico poco resistenti e sono elevate anche le perdite di carico. [11]

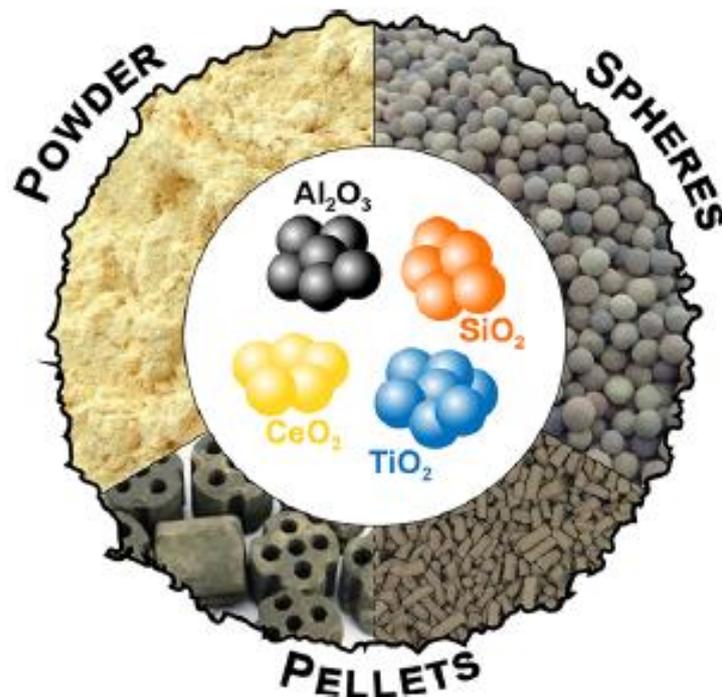


Figura 1.5. Morfologia dei catalizzatori usati nei reattori a letto fisso: (in alto a sinistra) polveri; (in alto a destra) sfere; (in basso) pellet. [19]

- Monoliti: sono strutture formate da canali paralleli, tipicamente nella forma a nido d'ape (esagonale) o rettangolare.
- Schiume a celle aperte: possono essere sia ceramiche che metalliche (per le applicazioni catalitiche).

Monoliti e schiume a celle aperte sono i cosiddetti “supporti strutturati” e offrono numerosi vantaggi, rispetto ai classici catalizzatori utilizzati nei reattori a letto fisso. Rispetto ai tradizionali pellet, infatti, il catalizzatore possiede porosità maggiore a cui si accompagna elevata area superficiale. [20]

Queste due caratteristiche sono molto importanti nella reazione di combustione del metano poiché permettono di utilizzare minori quantità di catalizzatore a parità di conversione, rispetto ai convenzionali letti fissi. Inoltre, la struttura particolare permette al flusso di distribuirsi in modo omogeneo evitando per quanto possibile fenomeni di *channeling* e sono minori anche le perdite di carico, in quanto la porosità equivale a circa il doppio rispetto ai classici letti impaccati. [21]

Il seguente lavoro di tesi si basa sull'analisi di schiume a celle aperte. Queste, a differenza dei monoliti, presentano caratteristiche che per i processi di ossidazione totale o parziale sono decisamente migliori. Sono da evidenziare:

- elevata porosità (85-95%); [22]
- bassissime perdite di carico. [23]
- tortuosità: strettamente correlata alla densità dei pori (PPI – *pores per inch*) e assente nei monoliti formati da canali paralleli. Nelle schiume la turbolenza è favorita e ciò permette la distribuzione del flusso tra i canali e quindi il trasferimento di massa e calore in modo omogeneo anche alle pareti del catalizzatore. [22]

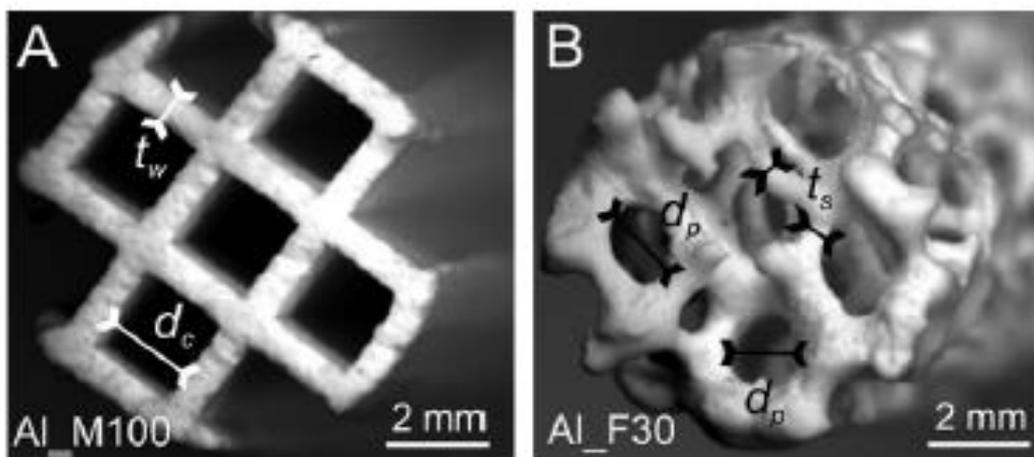


Figura 1.6. Micrografia SEM: A: monolita a canali rettangolari in Al_2O_3 ; B: schiuma ceramica in Al_2O_3 . [24]

1.1.2.3. Natura della fase attiva

Tra i catalizzatori a base di metalli nobili la scelta si concentra su quelli in platino o palladio. Pt e Pd in presenza di ossigeno mostrano reattività differenti.

Il seguente lavoro si concentrerà sull'analisi dei catalizzatori a base di Palladio e di seguito se ne spiegano le motivazioni.

In primo luogo, il palladio è meno volatile e costoso rispetto al platino e mostra attività catalitica maggiore. La fase attiva del catalizzatore a base di Pd è l'ossido di palladio (PdO) che si forma a partire da temperature di circa 300-400°C in presenza di ossigeno e rimane così fino a circa 800°C. Al di sopra di questa temperatura la specie stabile ritorna a essere il palladio metallico. [11]

Alle temperature di reazione del processo di combustione, il PdO si forma facilmente nell'atmosfera ossidante, mentre il Pt nelle stesse condizioni rimane allo stato metallico. [24]

L'influenza del supporto sulla stabilità termica del catalizzatore è un altro parametro da considerare nel processo di combustione catalitica del metano. Infatti, è giusto sottolineare che la temperatura di decomposizione del PdO varia in base al tipo di supporto catalitico utilizzato e questo ne influenza molto anche la temperatura alla quale il palladio metallico si riossida. L'ossido di palladio su supporti in ZrO₂, Al₂O₃, Ta₂O₃, TiO₂, CeO₂, mostra temperature di decomposizione molto differenti, per esempio: con PdO/Al₂O₃ si riescono a superare gli 800-850°C, mentre con PdO/ZrO₂ la temperatura diminuisce, rispetto al caso precedente, di almeno 100°C. [25]

Nel caso in cui l'ossido di palladio arrivi a decomporsi, non esiste una temperatura minima fissata da raggiungere per far sì che ritorni a essere presente la fase attiva. Anche qui, il range varia in base al tipo di supporto. Per esempio, è stato dimostrato che con TiO₂ e CeO₂ si manifesta un aumento della temperatura di riformazione di PdO di circa 130°C rispetto a Al₂O₃. [11]

Utilizzando il catalizzatore a base di palladio, la cui fase attiva è quindi PdO, si potrebbe andare incontro ad alcuni problemi che riguardano la disattivazione del catalizzatore stesso in presenza di alcune molecole.

Fenomeni di avvelenamento da parte di SO_x o di cocking, menzionati nel paragrafo 1.1.2.1., sono ovviamente da evitare in quanto compromettono in maniera irreversibile l'attività catalitica.

Come è noto, durante la reazione di combustione del metano vengono a formarsi vapore acqueo e anidride carbonica.

Questi prodotti potrebbero avere un effetto negativo nei confronti del catalizzatore usato, causandone una perdita in termini di attività catalitica o disattivandolo. Alcuni studi hanno confermato che i prodotti di reazioni sono degli inibitori e che l'effetto del vapore acqueo è molto più aggressivo rispetto a quello dell'anidride

carbonica. [26] Fortunatamente, l'effetto inibitorio della CO_2 diminuisce all'aumentare della temperatura e quindi anche all'aumentare della conversione del metano, per cui può essere considerato trascurabile dopo la prima fase della reazione. Ciò non è valido per l' H_2O (vap): l'acqua reagisce in superficie con il PdO formando idrossido di palladio $\text{Pd}(\text{OH})_2$ e questo comporta l'otturazione dei siti attivi disponibili per la reazione. L'effetto inibitorio dell'acqua sulla velocità di combustione del metano è ragionevole fino a temperature di circa 450°C , poi si attenua durante il decorso della combustione. [27]

1.1.3. Supporto catalitico

Come anticipato, i metalli nobili rappresentano i materiali più performanti per la CMC. Nonostante ciò, essi non possono essere utilizzati come "puri", ma vanno affiancati ad altri materiali per ridurre i costi ma allo stesso tempo cercare di mantenere l'attività catalitica elevata. Nasce così l'esigenza di adottare un sistema catalitico a base di metallo nobile a cui si aggiunge un ossido metallico e depositare questo sistema in un supporto per poter raggiungere alte conversioni durante la reazione di combustione.

A tal proposito, gli ossidi metallici che hanno mostrato le migliori performance risultano essere quelli che presentano struttura a spinello e tra essi primeggia l'ossido di cobalto (Co_3O_4).

Il drogaggio del Co_3O_4 con palladio mostra effetti positivi sia dal punto di vista economico, sia dal punto di vista catalitico. È stato sperimentalmente accertato che il range di temperatura per l'attività catalitica del sistema Pd/ Co_3O_4 varia tra i $250 - 500^\circ\text{C}$. Dai risultati dei test catalitici si è dedotto che questa combinazione è la più adatta per il processo in analisi e che l'effetto benefico della deposizione di Pd è collegato a una modifica della nanostruttura del Co_3O_4 rendendolo più reattivo nella combustione del metano. [24]

Per quanto riguarda la forma vera e propria del catalizzatore, i supporti strutturati appaiono come la scelta più adeguata per i motivi elencati al paragrafo precedente, in particolar modo le OCFs.

I test catalitici riguardanti questo studio di basano su catalizzatori in Pd/ CO_3O_4 su supporti in schiume a celle aperte.

1.1.3.1. Schiume a celle aperte

Un materiale si definisce schiuma se la porosità relativa alla struttura cellulare è compresa tra il 75 e il 95%. Inoltre, è possibile individuare all'interno della struttura canali orientati in modo casuale nello spazio. L'isotropia è la caratteristica fondamentale che questi materiali possiedono, poiché consente ai gas di non distribuirsi lungo canali preferenziali, ma al contrario consente al flusso di distribuirsi in maniera omogenea in tutta la matrice solida. [19]

La specificazione “a cella aperta” è attribuita alla presenza di pori alle pareti del materiale, altrimenti si parla di schiume a celle chiuse.

Le schiume a celle aperte sono quindi altamente indicate come supporto per la combustione catalitica del metano, in quanto l'elevata porosità permette in modo agevole la deposizione e la distribuzione attraverso tutta la matrice dei materiali utili per l'ossidazione degli idrocarburi. [25]

Le schiume più comuni sono a base di alluminio, zirconia, carburi di silicio e silice. Nel seguente lavoro di tesi sono state testate e analizzate tre differenti supporti in schiume a celle aperte, due metalliche e una ceramica: FeCrAl40, FeCrAl60, Zir. Di seguito si propone una immagine di uno dei tre sistemi catalitici utilizzati:



Figura 1.7. OCF del tipo FeCrAl40.

1.2. Parametri che influenzano l'attività catalitica

Per il completo controllo della reazione e per fare in modo che i prodotti si convertano totalmente ai reagenti desiderati, la reazione di combustione del metano deve essere compiuta nelle migliori condizioni operative possibili. Ciò significa che devono essere valutati differenti parametri che giocano un ruolo fondamentale durante il decorso della reazione.

Di seguito verranno discussi quelli che hanno rilevanza maggiore, ma è importante ricordare che, oltre a questi, anche la composizione del gas naturale (e quindi la presenza di altri idrocarburi oltre al metano) potrebbe avere un effetto sulla CMC.

Nel caso di questo studio, basato su prove sperimentali di laboratorio, non verranno prese in considerazione altre componenti idrocarburiche, se non il CH₄.

1.2.1. Effetto della temperatura

Affinché avvenga il processo di combustione, è importante che la miscela di reazione raggiunga la temperatura di ignizione. Raggiunta tale soglia, la reazione si propaga e si avrà produzione di calore che riscalderà a sua volta il flusso gassoso. Nell'ossidazione catalitica del metano tale temperatura si aggira intorno ai 350°C, ma questa dipende soprattutto dal tipo di catalizzatore utilizzato e dal supporto. [26]

Data l'elevata produzione di calore, le curve conversione/temperatura presentano il tipico andamento in cui all'aumentare della temperatura aumenterà anche la conversione del metano (figura 1.8). La maggiore percentuale di conversione si avrà nella parte anteriore del reattore, quindi all'ingresso dei flussi al catalizzatore.

Questo è spiegato dal fatto che il rapido aumento della temperatura avviene in particolar modo in questa zona e successivamente si ha una progressiva diminuzione. [11]

Aumentare la temperatura di ignizione non significa in tutti i casi avere una maggiore conversione. Bisogna sempre tenere in considerazione che per effettuare la reazione si stanno utilizzando dei catalizzatori a base di metalli che a temperature troppo elevate si disattivano. A temperature maggiori di circa 800°C, il metallo si decompone e si vengono a formare agglomerati che riducono notevolmente le capacità catalitiche del catalizzatore. [27]

1.2.2. Effetto del rapporto Ossigeno/Metano

Stabilire il preciso rapporto tra ossigeno e metano è importante per diversi motivi. Il principale da evidenziare riguarda l'influenza che questo rapporto ha sulla selettività della reazione, la quale non dipende esclusivamente dalla temperatura o dal tipo di catalizzatore utilizzato.

È importante che il rapporto $O_2:CH_4$ (r) non sia mai minore rispetto allo stechiometrico per evitare che avvenga solo una parziale ossidazione del metano e che si formi quindi CO. Inoltre, è stato osservato che il monossido di carbonio diventa il prodotto principale quando il rapporto è pari a 0,66. [28]

È preferibile lavorare al di sopra delle condizioni stechiometriche, in *lean-burn condition*. Tipicamente, il rapporto tra i reagenti varia in base al tipo di catalizzatore utilizzato per la reazione. Per esempio, il palladio in una miscela ricca di ossigeno è più attivo rispetto al platino. [29]

Dal paragrafo 1.2.1. si evince che l'aumento della temperatura comporta una maggiore conversione del metano. In questo caso il principio è differente: la conversione aumenta al diminuire del rapporto molare se la temperatura è relativamente bassa. Quando la temperatura aumenta, invece, è meglio lavorare in eccesso di ossigeno poiché si arriva a un grado di conversione più elevato rispetto alle condizioni stechiometriche o di *rich-burn*. [11]

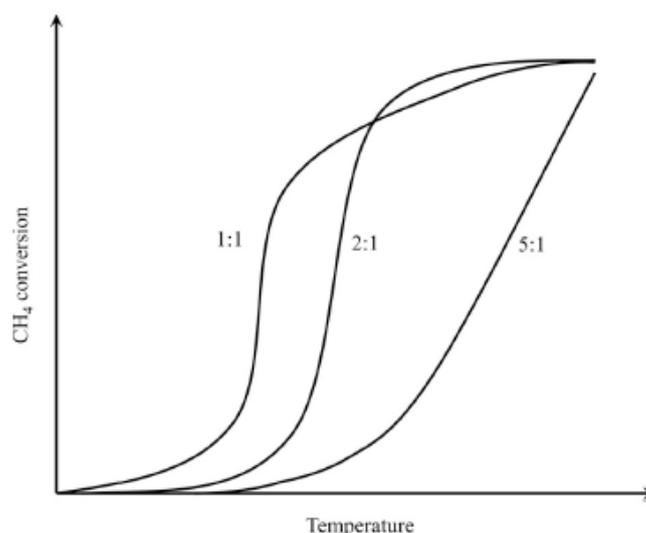


Figura 1.8. Conversione vs. Temperatura a diversi valori di O₂:CH₄. [11]

Il grafico ci mostra l'andamento delle curve conversione/temperatura al variare del rapporto O₂:CH₄. Con $r=1$ o $r=2$ il grado di conversione arriva a un plateau anche all'aumentare della temperatura.

I test catalitici del seguente lavoro sono stati realizzati inviando al catalizzatore $r=8$.

1.2.3. Effetto della velocità spaziale e tempo di residenza

Velocità spaziale e tempo di residenza sono strettamente legati. All'aumentare della WHSV (*Weight Hourly Space Velocity*) diminuisce proporzionalmente il tempo impiegato dal flusso ad attraversare il catalizzatore e questo causa una minore conversione dei reagenti in prodotti. Tempi di residenza più lunghi, implicano infatti maggiore facilità di accessibilità dei reagenti nei siti attivi del catalizzatore e l'adsorbimento è di conseguenza favorito. Tuttavia, è necessario trovare un compromesso tra conversione e tempo di residenza. È importante considerare che a tempi di residenza elevati potrebbero corrispondere effetti collaterali, quali: deposizione di coke nei siti attivi o reazioni con formazione di prodotti altamente indesiderati. [30]

1.3. Obiettivo della tesi

L'obiettivo principale del lavoro di tesi è stato quello di simulare la combustione catalitica del metano proveniente dai gas esausti emessi dai veicoli a motore al fine di ridurre il quantitativo di questo gas serra prima del suo rilascio in atmosfera.

A questo proposito sono stati testati catalizzatori in schiume ceramiche e metalliche a celle aperte. Lo scopo del lavoro è stato quello di stabilire i sistemi catalitici più performanti e adatti per la reazione considerata.

A monte e durante la fase sperimentale, avvenuta a partire dall'inizio di Settembre 2020 fino alla fine di Novembre 2020, è stato effettuato un approfondito lavoro di

ricerca bibliografica sullo studio dei materiali e metodi, nonché riguardo allo stato dell'arte della combustione catalitica del metano.

La fase di preparazione dei catalizzatori su cui sono avvenuti i test catalitici è stata condotta dalla dottoranda Carmen W. Moncada Quintero presso l'Università dei Paesi Baschi (San Sebastian, Spagna). Successivamente, le schiume ceramiche sono state analizzate presso il laboratorio Gre.En² del Politecnico di Torino.

Durante la fase sperimentale sono stati raccolti i dati tramite il software Flow DDE. Successivamente, questi sono stati studiati ed esaminati giungendo alla fase finale, cioè l'analisi dei risultati. Quest'ultimo passaggio ha permesso la conclusione del lavoro e il confronto delle analisi effettuate con i dati bibliografici.

Capitolo 2

Impianto per le prove di combustione

Nel presente capitolo viene descritta la strumentazione di laboratorio utilizzata per la combustione catalitica del metano. Si mettono in risalto i componenti e il loro funzionamento.

Nella figura successiva è possibile visionare, nella sua totalità, lo schema impiantistico per il processo in analisi:

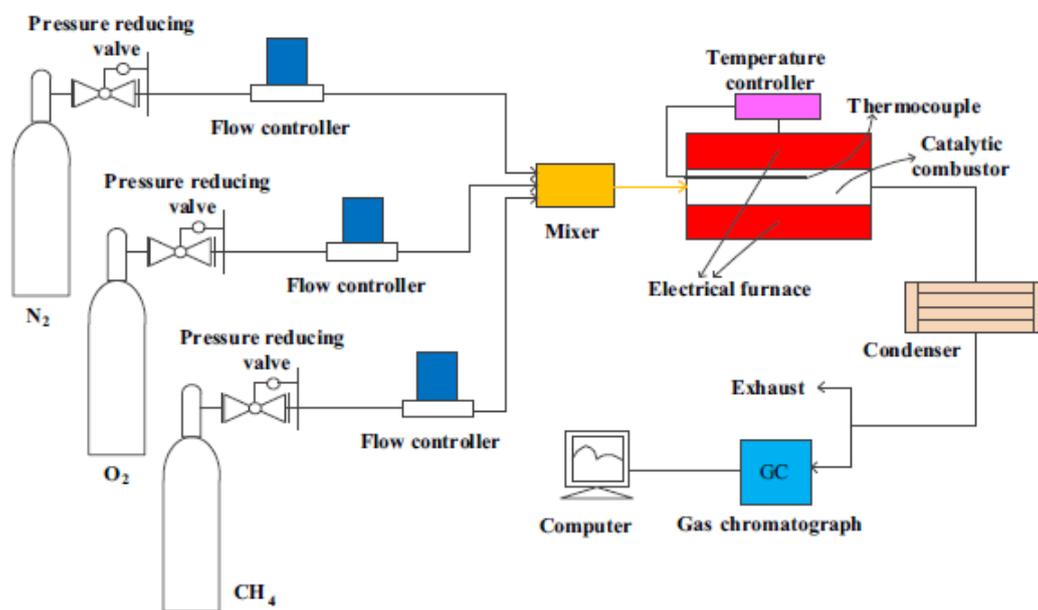


Figura 2.1. Diagramma di flusso del processo di CCM.

L'impianto è suddivisibile in tre sezioni:

- Sezione di alimentazione: è la sezione a monte dell'intero impianto. È costituita dalle bombole di metano, ossigeno e azoto e le rispettive valvole di riduzione della pressione. Il flusso di gas proveniente dalle tre bombole è regolato tramite un "flow controller" e inviato al mixer, in cui le tre portate si miscelano e in seguito vengono inviate alla seconda sezione.
- Sezione di reazione: è composta dal reattore (o combustore), dalle termocoppie che fungono da controllori di temperatura e dalla fornace elettrica. All'interno del reattore, in un tubo in vetro e a contatto con la termocoppia, vi è il sistema catalitico da testare.
- Sezione di analisi: alla fine della reazione i gas raggiungono l'analizzatore in continuo in cui avviene la raccolta dei dati che vengono successivamente inviati al computer e tabellati.

2.1. Strumentazione di laboratorio

2.1.1. Sezione di alimentazione

Le tre bombole che forniscono il flusso da inviare al reattore per la combustione catalitica sono poste all'esterno del laboratorio per motivi di sicurezza. Esse sono affiancate ai rispettivi riduttori di pressione, utili per controllare la pressione dei gas e per regolarne l'erogazione.

La linea dei flussi è dotata di valvole manuali on/off che vengono chiuse alla fine di ogni test, al fine di scansare possibili eventi incidentali.

All'inizio di ogni prova su un nuovo catalizzatore ci si serve di un misuratore di portata (*flow controller*) il quale consente di visualizzare su schermo il reale flusso di gas che arriva al catalizzatore. Si utilizza a questo proposito il modello ADM2000 della ditta Agilent Technologies.

Tramite il software Flow DDE si inserisce manualmente la portata di ogni gas da inviare al reattore per la combustione. Il programma permette anche di visualizzare l'andamento nel tempo delle quantità dei reagenti e prodotti di reazione, la temperatura e le concentrazioni dei gas all'uscita del reattore.

Il metano, l'ossigeno e l'azoto vengono inviati al mixer e in seguito passano al reattore. Alla fine di ogni test catalitico, per motivi di sicurezza, si chiude la bombola dell'ossigeno e il residuo presente nella linea viene scaricato facendolo passare attraverso il catalizzatore. Si conclude così la sezione di alimentazione.

2.1.2. Sezione di reazione

La parte principale dell'impianto è costituita dai sistemi catalitici utilizzati per la reazione di combustione del metano.

In questo lavoro i catalizzatori in Pd/Co₃O₄ sono supportati da schiume ceramiche e metalliche a celle aperte, come anticipato al precedente capitolo.

Di seguito vengono analizzate le componenti presenti nella sezione centrale dell'impianto di laboratorio, in particolare il reattore e fornace elettrica.

2.1.2.1. Reattore di laboratorio e termocoppia tipo K

A valle del mixer, il flusso dei gas è inviato al reattore. La configurazione utilizzata per le prove sperimentali simula un reattore tubolare all'interno del quale è posto il catalizzatore e supporto da testare. Il tubo è in vetro e ha diametro pari a 10 mm.

Il sistema catalitico, posto al centro del cilindro, è collegato alle termocoppie di tipo K, *chromel-alumel*. L'estremità della termocoppia in corrispondenza dell'ingresso del flusso di gas aderisce al catalizzatore e misura la temperatura dei reagenti in ingresso. L'estremità in corrispondenza dell'uscita della schiuma ceramica serve a monitorare la temperatura dei prodotti in uscita dal reattore.



Figura 2.2. Reattore tubolare in vetro di laboratorio ($d=10\text{mm}$), sistema catalitico e fornace elettrica.



Figura 2.3. Termocoppia di tipo K (*chromel-alumel*): ingresso del flusso di gas al reattore.



Figura 2.4. Catalizzatore strutturato ricoperto da vermiculite pronto per essere posto all'interno del reattore.

2.1.2.2. Fornace elettrica e controllore di temperatura

La parte esterna al tubo cilindrico rappresenta la fornace elettrica. Essa ha forma tubolare orizzontale ed è dotata di resistenza elettrica che la avvolge interamente. Inoltre, il forno è ricoperto da vermiculite (figura 2.2.), un materiale inerte che non può essere soggetto né a combustione né a decomposizione alle temperature di reazione ed è utilizzata per ridurre la dispersione del calore durante la combustione. Alla fornace elettrica è collegato un controllore di temperatura. Questo, con logica del tipo PID, è utilizzato per regolare l'aumento e la riduzione della temperatura del forno. Infatti, è possibile regolare manualmente sia la temperatura massima di riscaldamento e minima di raffreddamento, sia la rampa con cui essa dovrà aumentare o diminuire.



Figura 2.4. Controllore di temperatura con logica del tipo PID regolabile manualmente.

2.1.3. Sezione di analisi e acquisizione dati



Figura 2.5. Analizzatore di gas in continuo utilizzato in laboratorio per i test catalitici.

I gas in uscita dal reattore arrivano alla sezione di analisi e acquisizione dati.

Questa ultima parte dell'impianto è costituita da un particolare analizzatore di gas in continuo della ditta ABB Instrumentation spa. In particolare, tutti i dati di portata, temperatura e concentrazione vengono registrati e tabellati attraverso hardware e software appropriati.

L'analizzatore è diviso in più parti, ognuna delle quali raccoglie i dati relativi ai differenti gas in arrivo. Una sezione è dedicata alla raccolta dati riguardanti

l'ossigeno e una alle componenti contenenti carbonio (raccolge quindi i dati relativi a metano, anidride carbonica e monossido di carbonio). [31].

Capitolo 3

Materiali e metodi

Il terzo capitolo è incentrato sui materiali e metodi utilizzati per la produzione dei sistemi catalitici e i test effettuati su di essi. Nei primi paragrafi vengono descritti i catalizzatori strutturati, i prodotti chimici utilizzati per la produzione della soluzione per il rivestimento e la procedura di *whashcoating*. In seguito, dopo l'analisi delle proprietà geometriche dei catalizzatori, si descrivono le prove di combustione svolte in laboratorio e alla fine la trattazione si concentra sull'analisi del trasferimento di calore e materia.

3.1. Catalizzatori strutturati e prodotti chimici

Le schiume ceramiche in FeCrAl40, FeCrAl60 e Zir e il Pd/Co₃O₄ formano la struttura catalitica complessiva per la combustione del metano.

La preparazione di questi sistemi è avvenuta presso l'università dei Paesi Baschi (San Sebastian, Spagna) ed è stata realizzata seguendo le indicazioni presenti in differenti lavori precedenti. I supporti utilizzati per l'attività sperimentale hanno forma cilindrica con lunghezza di 30mm diametro di 9mm. È possibile ritrovare le altre caratteristiche geometriche al paragrafo 3.1.2.

Il metano, l'ossigeno e l'azoto utilizzati per i test catalitici hanno purezza pari a 99,999%.

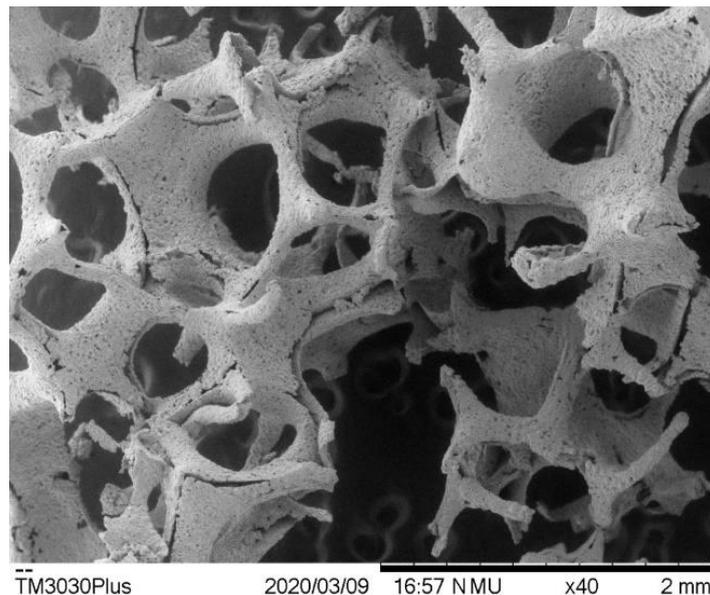


Figura 3.1. FeCrAl40-OCF: Immagine FESEM (fornita da C. W. Moncada Quintero).

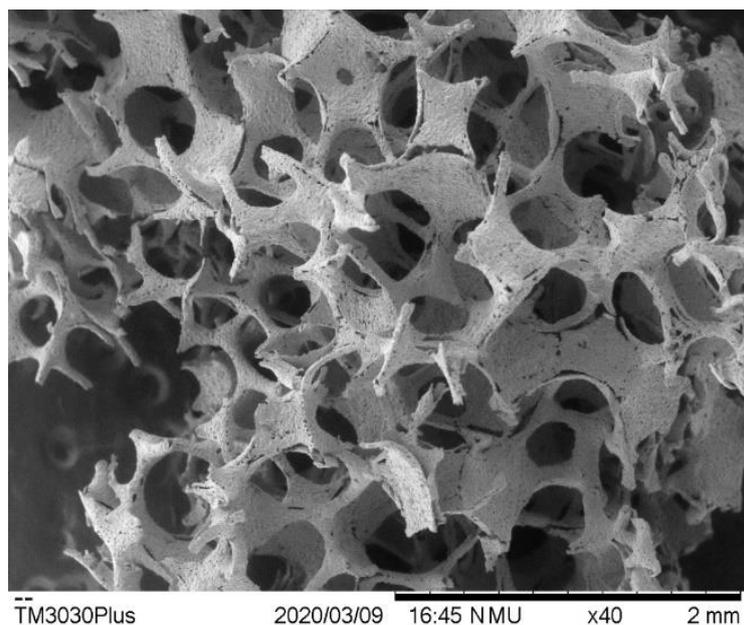


Figura 3.2. FeCrAl60-OCF: Immagine FESEM (fornita da C. W. Moncada Quintero).

3.1.1. Preparazione della sospensione e rivestimento

Il rivestimento è avvenuto utilizzando tre sospensioni contenenti:

H ₂ O distillata	60 g
PVA	2,0819 g
3%wt. Pd/Co ₃ O ₄	15,0 g
NYACOL	2,2772 g

Tabella 3.1. Contenuto della soluzione utilizzata per il rivestimento delle schiume a celle aperte.

Il PVA (polivinilalcol) è utilizzato come tensioattivo; il 3%wt. Pd/Co₃O₄ è stato aggiunto in forma di polvere; il NYACOL è stato aggiunto per una maggiore adesione del catalizzatore sulla schiuma.

Le proprietà della sospensione sono influenzate da differenti parametri, tra i quali: contenuto di solido, pH, potenziale Z. Lo scopo è quello di avere una sospensione stabile, in modo da poterla utilizzare per il rivestimento delle OCF.

La procedura di preparazione è la seguente: il polimero (PVA) viene sciolto in acqua distillata a 80 °C in costante agitazione. Dopo questo primo step, la miscela acqua e PVA viene lasciata raffreddare a temperatura ambiente. A seguito del raffreddamento si aggiunge il catalizzatore in polvere e infine il NYACOL, mantenendo la miscela sempre in costante agitazione. Alla fine, il pH della sospensione viene portato a 3 o 10, usando HNO₃ e NH₄OH. Questi due valori sono stati scelti in base a valutazioni effettuate sul punto isoelettrico della sospensione. In particolare, per garantire stabilità, è necessario essere a debita distanza da questo

punto. La sospensione viene lasciata in costante agitazione per tre giorni per una maggiore stabilità.

Prima della deposizione della soluzione sono state misurate le dimensioni delle particelle ai due pH differenti: pH = 3 e 10.

Il potenziale Z fornisce informazioni sulla stabilità del sistema. In particolare, valori positivi e negativi di questo parametro sono indice di forte stabilità. Bisogna stare lontani dal potenziale zero, in quanto si andrebbe incontro all'aggregazione delle particelle. [32]

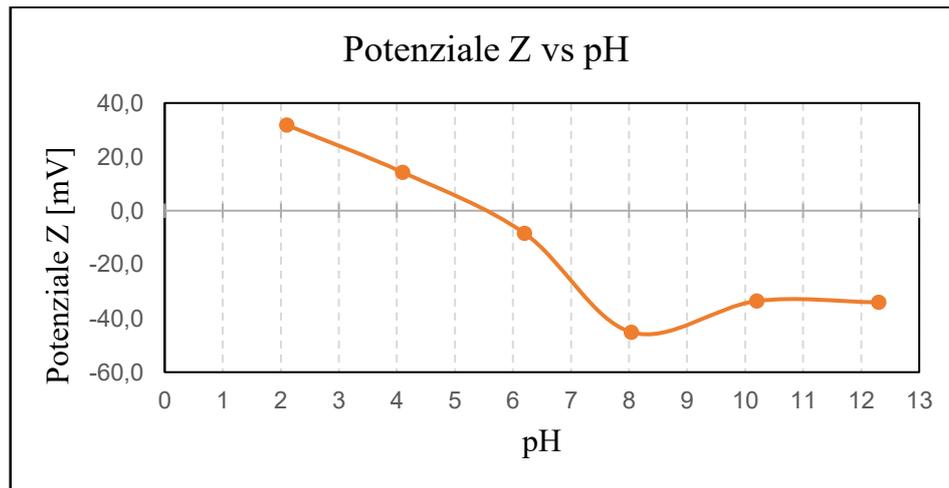


Figura 3.3. Andamento del potenziale Z in funzione del pH della sospensione (fornita da C. W. Moncada Quintero).

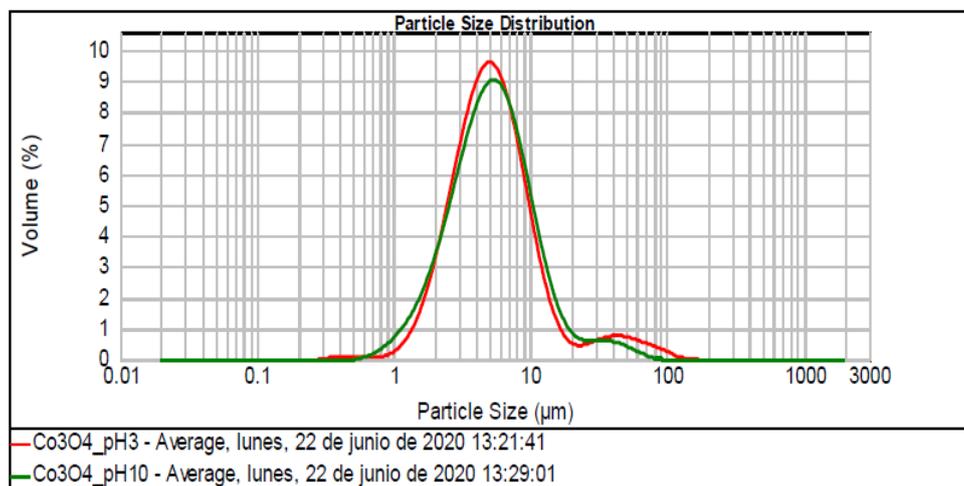


Figura 3.4. Distribuzione gaussiana della dimensione delle particelle della sospensione (fornita da C. W. Moncada Quintero).

La distribuzione delle dimensioni delle particelle nel medium è stata misurata con la tecnica di diffrazione laser. Essa si basa sul principio di diffusione della luce in maniera differente (diffusione della luce con angolo differente) in base alla granulometria della particella stessa. [33]

Essendo le due curve in figura 3.4. molto simili, la decisione sull'utilizzo della sospensione con valore di pH pari a 3 si è basata sull'analisi di alcuni lavori

precedenti. Inoltre, lavorare con pH=10 è molto azzardato, poiché a seguito di piccolissime alterazioni della composizione della soluzione, questo valore tende a variare di molto.

3.1.2. Rivestimento dei supporti strutturati

Una volta preparata e analizzata la sospensione, si procede con il rivestimento delle schiume. La tecnica è la tradizionale del *washcoating*, cioè avviene una immersione delle schiume, una alla volta, nella sospensione a una velocità di 3 cm/min. Le OCF si mantengono immerse per un minuto, poi si estraggono alla stessa velocità. Per eliminare l'eccesso di liquido dai canali ed evitare il blocco dei pori si effettua una centrifugazione per 4 minuti a 400 rpm. In seguito, si fanno essiccare per 30 minuti a 80°C prima del rivestimento successivo. Si fanno tanti step di rivestimento fino al raggiungimento della carica desiderata. Dopo avviene la calcinazione a 500°C per due ore con rampa 2°C/min. Per i supporti in FeCrAl sono stati depositati 200mg di Co₃O₄; per il supporto in Zir 100mg Co₃O₄.

3.1.3. Stima delle proprietà geometriche delle OCF

Il volume delle schiume a celle aperte è stato calcolato secondo l'equazione che segue:

$$V_{OCF} = \frac{\pi \cdot d_{OCF}^2}{4} \cdot L_{OCF} \quad 3-1$$

V_{OCF} : volume di un cilindro con diametro $d_{OCF} = 9 \cdot 10^{-3}m$ e lunghezza $L_{OCF} = 30 \cdot 10^{-3}m$. Risulta dal calcolo: $V_{OCF} = 1908,5 mm^3$.

Il diametro della faccia si determina così:

$$d_f = d_p + t_s \quad 3-2$$

Dove d_p è il diametro medio dei pori della OCF, misurato tramite il microscopio elettronico a scansione (SEM) e t_s è lo spessore medio della struttura dei canali della OCF, anche esso misurato con la SEM. Se ne riportano i valori nella tabella successiva:

OCF	d_p [mm]	t_s [mm]	d_f [mm]
FeCrAl40	0,575	0,17	0,745
FeCrAl60	0,444	0,13	0,574
Zir	1,331	0,483	1,813

Tabella 3.2. Valori di: diametro della faccia delle OCF [mm]; diametro dei pori [mm]; spessore medio dei canali [mm].

La densità relativa della schiuma e il grado di vuoto della stessa si calcolano rispettivamente:

$$\rho_r = 1,59 \cdot \left(\frac{t_s}{d_f}\right)^2 \quad 3-3$$

$$\varepsilon = 1 - \rho_r \quad 3-4$$

Da cui si ricava:

OCF	ρ_r [-]	ε [-]
FeCrAl40	0,135	0,865
FeCrAl60	0,133	0,867
Zir	0,184	0,816

Tabella 3.3. Valori di ρ_r e ε (densità relativa e grado di vuoto della OCF).

L'area superficiale geometrica è determinata attraverso l'equazione:

$$S_{ga} = \frac{4,82}{d_f} \cdot \sqrt{\rho_r} \quad 3-5$$

Si valutano i seguenti valori si area superficiale geometrica:

OCF	S_{ga} [mm ⁻¹]
FeCrAl40	2,992
FeCrAl60	3,061
Zir	1,139

Tabella 3.4. Area superficiale geometrica OCF [mm⁻¹].

Volume della OCF e area superficiale geometrica servono per determinare l'area superficiale della schiuma, secondo l'equazione:

$$S_a = V_{OCF} \cdot S_{ga} \quad 3-6$$

Dall'equazione si ricava:

OCF	S_a [mm ²]
FeCrAl40	5710,97
FeCrAl60	5841,34
Zir	2174,01

Tabella 3.5. Area superficiale OCF [mm²].

A questo punto è possibile valutare il caricamento del catalizzatore, cioè i grammi di catalizzatore (inteso come sistema catalitico totale) per m²:

$$C_{load} = \frac{m_{cat}}{S_a} \quad 3-7$$

La massa di ogni OCF è stata valutata tramite le bilance da laboratorio prima di ogni prova. Si ricava allora:

OCF	m_{cat} [mg]	C_{load} [$\frac{mg}{cm^2}$]
FeCrAl40	200	4,410
FeCrAl60	76,09	1,302
Zir	103	5,325

Tabella 3.6. Valori di: massa del sistema catalitico [mg] e caricamento del catalizzatore [mg/cm^2].

L'ultima proprietà geometrica da considerare è lo spessore del catalizzatore:

$$\delta = \frac{C_{load}}{\rho_{cat}} \quad 3-8$$

ρ_{cat} è la densità del catalizzatore e per il 3%wt. Pd/Co₃O₄ vale: $\rho_{cat} = 2 \cdot 10^6 \frac{g}{m^3}$.

Lo spessore è quindi:

OCF	ρ_{cat} [$\frac{g}{cm^3}$]	δ [μm]
FeCrAl40	2	22,053
FeCrAl60	2	6,513
Zir	2	26,624

Tabella 3.7. Spessore del catalizzatore [μm].

3.2. Test di aderenza

I test di aderenza vengono realizzati per verificare l'adesione della struttura catalitica. In accordo con alcuni lavori precedenti, prima dell'utilizzo la OCF è stata immersa in un bagno di acqua e isopropanolo al 50/50%vol e sonificato a 40 Hz e 130 W per due ore. Le OCF sono state pesate prima e dopo il trattamento per valutare la perdita di peso.

3.3. Test catalitici per la combustione del metano

I test realizzati in laboratorio sui catalizzatori precedentemente preparati sono serviti a valutare l'attività catalitica di ognuno di essi.

Per ogni OCF rivestita di Pd/C₃O₄ sono stati eseguiti i test catalitici in laboratorio, utilizzando l'impianto descritto al capitolo 2.

L'attività catalitica dei tre sistemi è stata studiata attraverso prove del tipo *Temperature Programmed Oxidation* (TPO - ossidazione a temperatura programmata) e se ne descrivono i vari step di seguito.

A monte di ogni test su un nuovo sistema catalitico se ne è valutata la massa e questa è stata utilizzata successivamente per il calcolo della portata di gas da inviare al reattore, per determinare i parametri geometrici descritti al paragrafo 3.3. e per valutare i coefficienti di trasferimento di massa (paragrafo 3.5.).

Effettuato questo passaggio, l'OCF in analisi è stata avvolta con un foglio di vermiculite. Visto che alle pareti del catalizzatore il grado di porosità aumenta, è possibile che si verifichi il fenomeno del "*channeling*". Per evitare che il gas percorra canali preferenziali, allora, si procede avvolgendo il catalizzatore con tale rivestimento. Inoltre, la vermiculite attorno al catalizzatore permette di evitare che durante l'inserimento all'interno del tubo cilindrico si verifichino fenomeni accidentali di abrasione in seguito all'attrito con le pareti in vetro. Subito dopo si inserisce il catalizzatore avvolto all'interno del reattore e si procede, a questo punto, con i veri e propri test catalitici.

Come accennato inizialmente, lo scopo dei test è quello di valutare il migliore sistema per la combustione catalitica tra quelli preparati. Ciò significa costruire le curve Conversione del metano/Temperatura ed effettuare un confronto tra esse, stabilendo in quali condizioni operative e con quale materiale si raggiunge l'attività catalitica più elevata. Preparato il reattore è stata avviata la prova. In particolare, gli step si susseguono in questo ordine: si avvia la pompa sull'analizzatore e si attende che la temperatura arrivi a 3°C; vengono aperte la bombola dell'ossigeno e le valvole posizionate su questa linea; si avvia il programma Flow DDE e la comunicazione con i *mass flow controllers* e si aprono i canali di CH₄, O₂ e N₂.

Queste operazioni vengono compiute a forno spento, quindi a temperatura ambiente.

A questo punto, al reattore viene inviato azoto in modo tale da far avvenire la pulizia del catalizzatore, nel caso in cui dovesse essere presente residuo di gas appartenente alla prova precedente.

La fase di *start-up* può avvenire in due modi differenti in base al tipo di prova che si desidera effettuare. Si può decidere, infatti, di valutare le curve conversione/temperatura sia a temperatura crescente che decrescente, o soltanto decrescente.

Nel primo caso l'operazione di pulizia avviene inviando per un'ora un flusso di 500ml/min di N₂ al catalizzatore a temperatura ambiente, successivamente il canale

di azoto viene settato a zero e si invia il mix di gas corretto (CH_4 , O_2 , N_2) per mezz'ora sempre a temperatura ambiente. Passata la prima ora e mezza, si accende il forno e si fa aumentare la temperatura da ambiente fino a 780°C , settando una rampa pari a $15^\circ\text{C}/\text{min}$.

Nel secondo caso i $500\text{ ml}/\text{min}$ di N_2 vengono direttamente inviati da temperatura ambiente fino a 780°C , con rampa $15^\circ\text{C}/\text{min}$. Quando la temperatura di 780°C viene raggiunta, si continua inviando il mix di gas per mezz'ora in modo tale che le concentrazioni di prodotti e reagenti all'uscita del reattore si regolarizzino.

Lo scopo è, in entrambi i casi, quello di portare l'impianto nelle condizioni di esercizio.

Al raggiungimento del regime stazionario si procede con il raffreddamento. In particolare, si impone che la temperatura arrivi a 70°C con rampa $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A 70°C la prova è conclusa; si può quindi dare avvio alla fase di *shutdown*: si spegne il forno e si chiudono le bombole e le valvole.

Sono state effettuate due classi di prove, nel caso in cui questo fosse ritenuto necessario: le prime con $\text{CH}_4=1\%\text{vol}$ in ingresso al reattore; le seconde con $\text{CH}_4=0,5\%\text{vol}$. I test catalitici sono stati effettuati variando per tre volte la WHSV: 30 , 60 e $90\text{ Nl} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$. Per confermare la bontà dei test, ognuno di essi è stato ripetuto per tre volte. Con i dati raccolti, infine, è stato possibile tracciare le curve Conversione del Metano/Temperatura.

Si riportano dalla pagina seguente i calcoli effettuati all'inizio di ogni prova per stabilire il flusso di gas da inviare all'ossidazione in base alla WHSV e le percentuali in volume di ogni componente.

1. 3%wt. Pd/Co₃O₄ su FeCrAl40

$$\text{WHSV} = 30 \frac{l}{g \cdot h}$$

$$\dot{G} = 30 \frac{l}{g_{cat} \cdot h} \cdot 0,200 g_{cat} \cdot 1000 \frac{ml}{l} \cdot \frac{1}{60} \frac{h}{min} = 100 \frac{ml}{min}$$

- CH₄ = 1% vol, O₂ = 8%vol, N₂ = 91%vol:

Componente	Portata [$\frac{ml}{min}$]
CH ₄	1
O ₂	8
N ₂	91

Tabella 3.8. 3%wt. Pd/Co₃O₄ su FeCrAlO40-OCF, CH₄ = 1%vol, WHSV=30 l/(gcat·h).

Per questo sistema non sono state effettuate altre prove.

2. 3%wt. Pd/Co₃O₄ su FeCrAlO60

$$\text{WHSV} = 30 \frac{l}{g \cdot h}$$

$$\dot{G} = 30 \frac{l}{g_{cat} \cdot h} \cdot 0,07609 g_{cat} \cdot 1000 \frac{ml}{l} \cdot \frac{1}{60} \frac{h}{min} = 38 \frac{ml}{min}$$

Per questo sistema sono state effettuate a $\text{WHSV}=30 \frac{l}{g \cdot h}$ le prove a concentrazione di metano pari a 1%vol e 0,5%vol:

- CH₄ = 1% vol, O₂ = 8%vol, N₂ = 91%vol:

Componente	Portata [$\frac{ml}{min}$]
CH ₄	0,38
O ₂	3,04
N ₂	34,58

Tabella 3.9. 3%wt. Pd/Co₃O₄ su FeCrAlO60-OCF, CH₄ = 1%vol, WHSV=30 $l/(g_{cat} \cdot h)$.

- CH₄ = 0,5% vol, O₂ = 4%vol, N₂ = 95,5%vol:

Componente	Portata [$\frac{ml}{min}$]
CH ₄	0,19
O ₂	1,52
N ₂	36,29

Tabella 3.10. 3%wt. Pd/Co₃O₄ su FeCrAlO60-OCF, CH₄=0,5%vol, WHSV=60 $l/(g_{cat} \cdot h)$.

3. 3%wt. Pd/Co₃O₄ su FeCrAlO60

$$\text{WHSV} = 60 \frac{l}{g \cdot h}$$

$$\dot{G} = 60 \frac{l}{g_{cat} \cdot h} \cdot 0,07609 g_{cat} \cdot 1000 \frac{ml}{l} \cdot \frac{1}{60} \frac{h}{min} = 76 \frac{ml}{min}$$

- CH₄ = 1% vol, O₂ = 8%vol, N₂ = 91%vol:

Componente	Portata [$\frac{ml}{min}$]
CH ₄	0,76
O ₂	6,08
N ₂	69,16

Tabella 3.11. 3%wt. Pd/Co₃O₄ su FeCrAlO60-OCF, CH₄ = 1%vol, WHSV=60
 $l/(g_{cat} \cdot h)$.

4. 3%wt. Pd/Co₃O₄ su FeCrAlO60

$$WHSV = 90 \frac{l}{g \cdot h}$$

$$\dot{G} = 90 \frac{l}{g_{cat} \cdot h} \cdot 0,07609 g_{cat} \cdot 1000 \frac{ml}{l} \cdot \frac{1}{60} \frac{h}{min} = 114 \frac{ml}{min}$$

Per questo sistema sono state effettuate a $WHSV=90 \frac{l}{g \cdot h}$ le prove a concentrazione di metano pari a 1%vol e 0,5%vol:

- CH₄ = 1% vol, O₂ = 8%vol, N₂ = 91%vol:

Componente	Portata [$\frac{ml}{min}$]
CH ₄	1,14
O ₂	9,12
N ₂	103,74

Tabella 3.12. 3%wt. Pd/Co₃O₄ su FeCrAlO60-OCF, CH₄ = 1%vol, WHSV=90 $l/(g_{cat} \cdot h)$.

- CH₄ = 0,5% vol, O₂ = 4%vol, N₂ = 95,5%vol:

Componente	Portata [$\frac{ml}{min}$]
CH ₄	0,57
O ₂	4,56
N ₂	108,87

Tabella 3.13. 3%wt. Pd/Co₃O₄ su FeCrAlO60-OCF, CH₄ = 0,5%vol, WHSV=90 $l/(g_{cat} \cdot h)$.

5. 3%wt. Pd/Co₃O₄ su Zir

$$\text{WHSV} = 30 \frac{l}{g \cdot h}$$

$$\dot{G} = 30 \frac{l}{g_{cat} \cdot h} \cdot 0,103 g_{cat} \cdot 1000 \frac{ml}{l} \cdot \frac{1}{60} \frac{h}{min} = 51,5 \frac{ml}{min}$$

- CH₄ = 1% vol, O₂ = 8%vol, N₂ = 91%vol:

Componente	Portata [$\frac{ml}{min}$]
CH ₄	0,515
O ₂	4,12
N ₂	46,865

Tabella 3.14. 3%wt. Pd/Co₃O₄ su Zirconia-OCF, CH₄ = 1%vol, WHSV=30
l/(gcat·h).

6. 3%wt. Pd/Co₃O₄ su Zir

$$\text{WHSV} = 60 \frac{l}{g \cdot h}$$

$$\dot{G} = 60 \frac{l}{g_{cat} \cdot h} \cdot 0,103 g_{cat} \cdot 1000 \frac{ml}{l} \cdot \frac{1}{60} \frac{h}{min} = 103 \frac{ml}{min}$$

- CH₄ = 1% vol, O₂ = 8%vol, N₂ = 91%vol:

Componente	Portata [$\frac{ml}{min}$]
CH ₄	1,03
O ₂	8,24
N ₂	93,73

Tabella 3.15. 3%wt. Pd/Co₃O₄ su Zirconia-OCF, CH₄ = 1%vol, WHSV=60
l/(gcat·h).

7. 3%wt. Pd/Co₃O₄ su Zir

$$\text{WHSV} = 90 \frac{l}{g \cdot h}$$

$$\dot{G} = 90 \frac{l}{g_{cat} \cdot h} \cdot 0,103 g_{cat} \cdot 1000 \frac{ml}{l} \cdot \frac{1}{60} \frac{h}{min} = 154,5 \frac{ml}{min}$$

- CH₄ = 1% vol, O₂ = 8%vol, N₂ = 91%vol:

Componente	Portata [$\frac{ml}{min}$]
CH ₄	1,545
O ₂	12,36
N ₂	140,595

Tabella 3.16. 3%wt. Pd/Co₃O₄ su Zirconia-OCF, CH₄ = 1%vol, WHSV=90
 $l/(g_{cat} \cdot h)$.

3.4. Misure di stabilità

A valle dei test catalitici, dopo aver stabilito qual è il sistema che mostra attività catalitica migliore e in che condizioni operative, si procede con le misure di stabilità. Per completezza dello studio del seguente lavoro di tesi, queste vengono accennate, ma non sono state effettuate.

Ciò che andrebbe fatto sulla migliore OCF è appunto il test di stabilità che consiste nel sottoporre il sistema catalitico a un flusso costante di gas (alle condizioni operative alle quali la struttura mostra le prestazioni migliori) a 400°C per cinque giorni consecutivi, successivamente questo viene riportato a temperatura ambiente per due giorni e in seguito si sottopone a un secondo ciclo per altri cinque giorni a 400°C. [20]

Così, la stabilità viene valutata confrontando le curve Conversione del Metano/Temperatura riferite al primo ciclo (sistema catalitico “fresco”) con quelle che riguardano il secondo ciclo (sistema catalitico in stato avanzato). Teoricamente la prima curva dovrebbe mostrare i risultati migliori. Inoltre, se gli andamenti delle due non dovessero discostarsi di molto, risulterebbe che la OCF possiede una elevata stabilità anche dopo circa 250 ore dalla prima prova. Al contrario, nel caso di curve con andamenti disuguali, è da considerarsi esausta e non utilizzabile per prove successive.

3.5. Analisi del trasporto di massa

In letteratura è possibile trovare le correlazioni matematiche che permettono di effettuare una stima dei coefficienti di resistenza al trasferimento di massa interno ed esterno. È importante, infatti, valutare la resistenza al trasferimento di massa totale, al fine di poter effettuare un confronto tra i differenti catalizzatori utilizzati per la combustione catalitica del metano e poter stabilire qual è l'effetto che questi hanno sulla conversione. La resistenza totale al trasferimento di massa si calcola come la somma di tre termini:

$$R_m^t = R_m^e + R_m^i + R_m^r \quad 3-9$$

R_m^e rappresenta la resistenza dovuta al trasferimento di massa tra il *bulk* della fase gassosa e la superficie del catalizzatore. R_m^i è la resistenza dovuta al trasferimento di massa all'interno del *bulk* di fluido. R_m^r è la resistenza alla reazione. Le due esterna e interna (R_m^e e R_m^i) vengono calcolate come l'inverso dei coefficienti di trasferimento di massa, rispettivamente esterno ed interno:

$$R_m^e = \frac{1}{k_m^e} \quad 3-10$$

$$R_m^i = \frac{1}{k_m^i} \quad 3-11$$

- Il coefficiente di scambio di materia esterno è direttamente proporzionale al prodotto tra il numero di Sherwood della OCF e D_f : coefficiente di diffusività molecolare del metano nel mix di gas [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]; è inversamente proporzionale a $R_{\Omega,e}$, la scala di lunghezza caratteristica per la diffusione trasversale associata alla fase gassosa:

$$k_m^e = \frac{Sh_{OCF} \cdot D_f}{4 \cdot R_{\Omega,e}} \quad 3-12$$

$$R_{\Omega,e} = \frac{A_{\Omega,e}}{P_{\Omega}} \quad 3-13$$

con $A_{\Omega,e}$ area di passaggio del flusso e P_{Ω} perimetro del rivestimento.

Per un regime turbolento si ha:

$$Sh_{OCF} = 1.0 \cdot Re^{0.47} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \cdot F_g \quad 3-14$$

con:

$$Re_{OFC} = \frac{d_{p,c} \cdot u \cdot \rho_f}{\mu_f} \quad 3-15$$

$$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f \cdot D_f} \quad 3-16$$

$$F_g = \left(\frac{d_{p,c}}{0,001} \right)^{0,58} \cdot \varepsilon_{OCF}^{0,44} \quad 3-17$$

- Re_{OFC} è il numero di Reynolds;
- Sc è il numero di Smith.
- F_g è un fattore geometrico che dipende dal diametro dei pori della OCF e dal grado di vuoto della stessa.
- Il coefficiente di scambio di materia interno è direttamente proporzionale al prodotto del numero di Sherwood interno Sh_c e del coefficiente di diffusività interno D_e [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]; è inversamente proporzionale a $R_{\Omega,i}$, che è la scala di lunghezza caratteristica per lo strato di catalizzatore, con $A_{\Omega,i}$ area della sezione trasversale rivestita:

$$k_m^i = \frac{Sh_c \cdot D_e}{R_{\Omega,i}} \quad 3-18$$

$$R_{\Omega,i} = \frac{A_{\Omega,i}}{P_{\Omega}} \quad 3-19$$

Sh_c si calcola attraverso l'espressione seguente:

$$Sh_c = Sh_{c,\infty} + \frac{\Lambda \cdot \emptyset^2}{1 + \Lambda \cdot \emptyset} \quad 3-20$$

Dove $Sh_{c,\infty}$ è il numero interno di Sherwood asintotico. $Sh_{c,\infty} = 3,013$ per diametro dei pori circolare; Λ è una costante ed è pari a 0,38 per gli stessi motivi; Φ è il modulo di Thiele.

Dal momento che la combustione del metano è condotta in condizioni di “lean burn” in cui vi è un largo eccesso di ossigeno rispetto al metano, la cinetica di reazione può essere considerata del tipo pseudo-primo ordine:

$$R^{obs} = k \cdot C_{CH_4} \quad 3-21$$

- R^{obs} è la velocità di reazione in funzione della concentrazione di metano e si misura in $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$;
- k è la costante cinetica e si valuta come segue:

$$k = A_0 \cdot e^{-\frac{E_{app}}{R_g \cdot T}} \quad 3-22$$

- C_{CH_4} è la concentrazione di metano

Si ricava:

$$\Phi = \sqrt{\frac{k \cdot R_{\Omega,i}^2}{D_e}} \quad 3-23$$

Se: $\Phi \gg 1$, la reazione è veloce e la diffusione dei gas è il processo controllante.

Se: $\Phi \ll 1$, la reazione è lenta e il processo controllante è la reazione chimica.

3.6. Analisi del trasporto di calore

La reazione di combustione del metano è una reazione fortemente esotermica. Questo implica che oltre a considerare il trasferimento di massa, è molto utile valutare le limitazioni al trasferimento di calore. Sono da tenere in considerazione in questo tipo di processi gli hotspot di temperatura, in particolare gradienti di temperatura che potrebbero verificarsi tra il bulk della fase gassosa e la superficie del catalizzatore (trasferimento di calore esterno), attraverso il rivestimento dello stesso (trasferimento di calore interno) o nel bulk di fluido. È importante che non si raggiungano temperature troppo elevate anche solo in alcune zone del catalizzatore in modo da evitare fenomeni di sinterizzazione dello stesso, che ne comporterebbero la disattivazione.

I calcoli riguardanti questa sezione non vengono effettuati. Si procede attraverso l'analisi di grafici ricavati dalla letteratura, realizzando così una trattazione prettamente teorica di cui si discuterà al paragrafo 4.4.

3.7. Caratterizzazione Fisico – Chimica

Tutti i catalizzatori sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico tramite spettroscopia Raman e la loro morfologia è stata analizzata con le tecniche di

microscopia elettronica a scansione con sorgente ad emissione di campo (FESEM)
e microscopia elettronica a trasmissione a scansione (STEM).

Capitolo 4

Risultati e discussione

I dati raccolti vengono analizzati in questo capitolo.

4.1. Parametri geometriche delle OCF

Proprietà Geometriche	FeCrAl40	FeCrAl60	Zir
V_{OCF} [mm ³]	1908,5	1908,5	1908,5
d_p [mm]	0,575	0,444	1,331
t_s [mm]	0,17	0,13	0,483
d_f [mm]	0,745	0,574	1,813
ρ_r [-]	0,135	0,133	0,184
ε [-]	0,865	0,867	0,816
S_{ga} [mm ⁻¹]	2,992	3,061	1,139
S_a [mm ²]	5710,97	5841,34	2174,01
m_{cat} [mg]	200	76	103
ρ_{cat} [$\frac{g}{cm^3}$]	2	2	2
C_{load} [$\frac{mg}{cm^2}$]	4,410	1,302	5,325
δ [μm]	22,053	6,513	26,624

Tabella 4.1. Riassunto dei parametri geometrici caratteristici delle tre OCF in FeCrAl40, FeCrAl60, Zir.

La tabella 4.1. fornisce tutti i dati geometrici che caratterizzano ogni OCF utilizzata nel presente lavoro. FeCrAl40, FeCrAl60 e Zir sono uguali in volume (V_{OCF}), in quanto possiedono stessa lunghezza e diametro (L_{OCF} , d_{OCF}).

Prima dell'analisi dei parametri proposti in tabella, è importante evidenziare che i valori di PPI delle tre celle sono differenti. Si ha:

- FeCrAl40: PPI=40;
- FeCrAl60: PPI=60;
- Zir: PPI=30.

A primo impatto e considerando solo questo parametro, si potrebbe commettere l'errore di deduzione secondo cui più pori possiede la schiuma, maggiore sarà la conversione dei reagenti in prodotti. Si anticipa già qui che, dall'analisi dei dati sperimentali proposta al paragrafo successivo, questa affermazione verrà smentita.

Le proprietà delle tre schiume a celle aperte sono differenti. Per esempio, il diametro dei pori della cella d_p (calcolato assumendo il poro di forma circolare) segue questo ordine: FeCrAl60 < FeCrAl40 < Zir. Esattamente l'ordine inverso (FeCrAl60 > FeCrAl40 > Zir) si riscontra per l'area superficiale geometrica e l'area superficiale (rispettivamente S_{ga} , S_a). Queste ultime sono fortemente dipendenti dalla densità relativa della schiuma (ρ_r) e dal diametro di faccia.

La OCF con grado di vuoto maggiore ε (complemento a uno della densità relativa), possiederà certamente maggiore area superficiale, e come detto al capitolo uno, questa è una delle caratteristiche fondamentali che deve possedere il supporto catalitico per la reazione di combustione del metano. Più è porosa la struttura, minore sarà anche la sua massa.

L'analisi dei parametri strutturali serve a effettuare le valutazioni successive riguardanti i risultati dei test catalitici effettuati in laboratorio. È fondamentale ricordare che numero di pori, dimensione degli stessi, area superficiale, quantità di siti attivi e facilità di accessibilità agli stessi, sono i parametri che influiscono maggiormente sulla conversione.

4.2. Risultati dei test catalitici

Come anticipato al Capitolo 1, differenti sono i parametri da tenere in considerazione quando si vuole condurre la combustione catalitica del metano. In particolare, ciò che si vuole mettere in risalto nella seguente sezione è un confronto tra i tre catalizzatori testati in laboratorio a differenti velocità spaziali (WHSV) e differenti concentrazioni di metano presente nell'alimentazione.

4.2.1. Effetto della velocità spaziale

Nel seguente paragrafo si analizza l'effetto che hanno la velocità spaziale e la concentrazione del metano in ingresso al reattore sulla conversione in anidride carbonica per ogni catalizzatore strutturato. Si confrontano i risultati dei test catalitici e se ne riportano alcune considerazioni. In particolare, si riportano per ogni catalizzatore l'andamento delle curve concentrazione vs. temperatura e se ne analizzano i risultati.

- FeCrAl40-OCF:

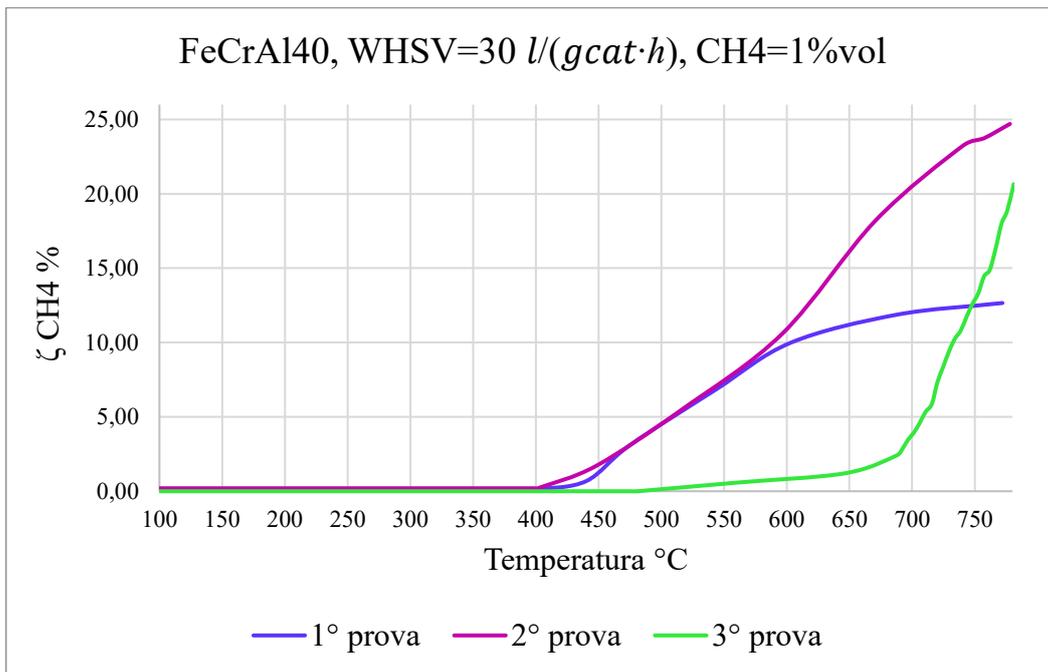


Figura 4.1. FeCrAl40-OCF: WHSV=30 l/(gcat·h); CH₄=1%vol.

L'andamento a "S" tipico delle curve Conversione/Temperatura riscontrato nelle reazioni fortemente esotermiche, con questo supporto è poco visibile. Le tre prove effettuate a concentrazione di metano pari a 1%vol e $WHSV=30 \frac{l}{g_{cat} \cdot h}$, mostrano percorsi simili nel primo tratto della curva, a temperature inferiori ai 600°C; dopo esse si discostano in modo più marcato. In particolare, la terza prova (curva verde) ha mostrato i risultati peggiori. In tutti i casi non si raggiunge mai un plateau di conversione e, inoltre, il picco massimo si ha a temperature molto elevate (circa 27% di conversione del metano a 780°C). In aggiunta, anche a temperature intorno ai 700-800°C, che sanciscono la fine della prova, non si raggiungono gradi di conversione molto elevati. Ciò ha indotto all'abbandono dei test su questo catalizzatore in quanto i risultati sono abbastanza deludenti. Non sono dunque state effettuate le prove a $WHSV= 60, 90 \frac{l}{g_{cat} \cdot h}$.

- FeCrAl60-OCF:

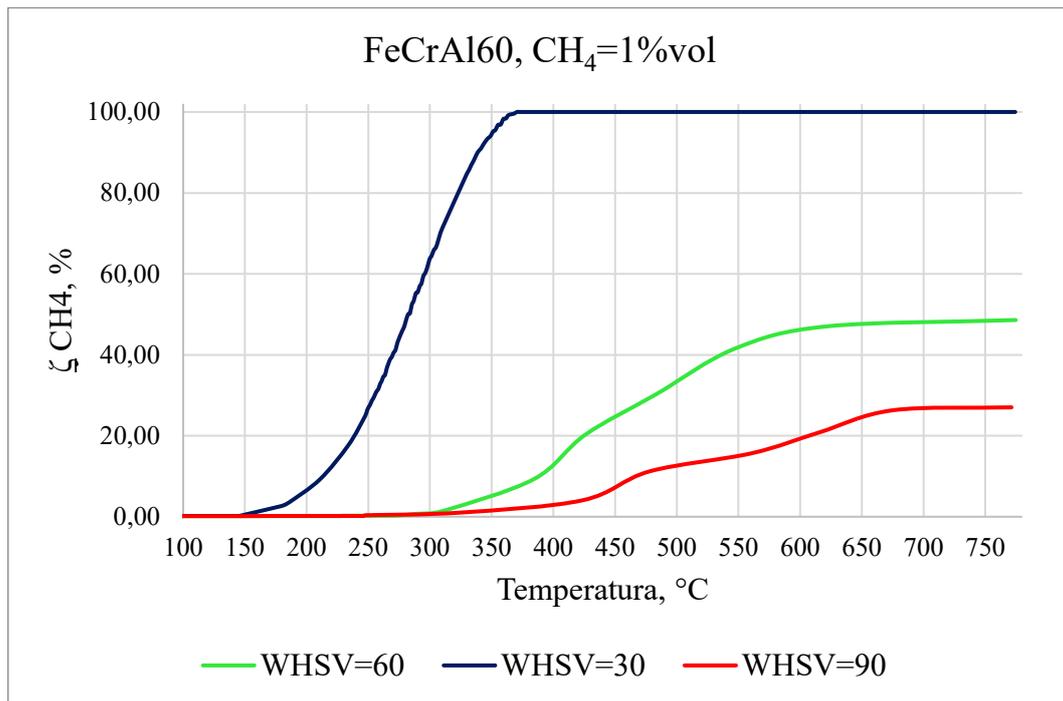


Figura 4.2. FeCrAl60-OCF, CH₄=1%vol: WHSV=30,60,90 l/(gcat·h).

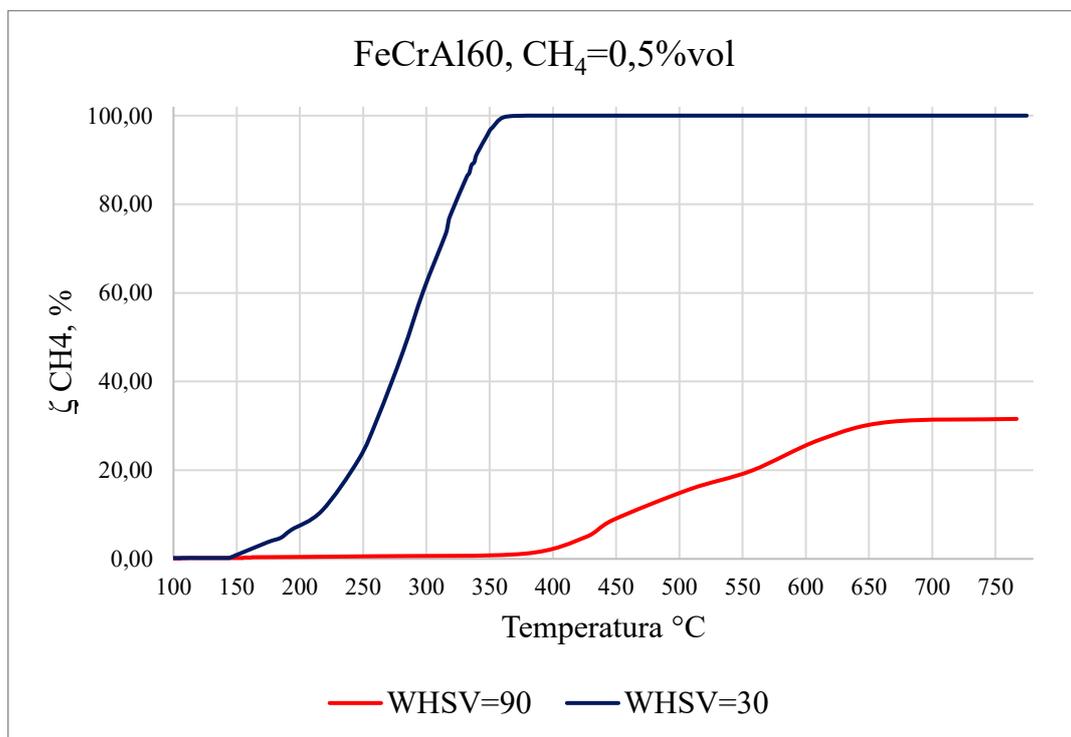


Figura 4.3. FeCrAl60, CH₄=0,5%vol: WHSV=30,90 l/(gcat·h).

Sul supporto in FeCrAl60 sono stati effettuati i test catalitici sia a concentrazione di metano uguale a 1%vol, sia a concentrazione in ingresso pari a 0,5%vol.

Il primo grafico (figura 4.2.) è riferito alle prove effettuate con CH₄=1%vol e alle velocità spaziali: WHSV=30,60,90 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$; il secondo (figura 4.3.) mostra i risultati delle prove effettuate a CH₄=0,5%vol in ingresso e WHSV=30,90 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$.

In questo ultimo caso si è deciso di non effettuare il test a WHSV=60 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$ in quanto, basandosi prettamente sui risultati provenienti dalle prove con CH₄=1%vol, non si riscontrano particolari differenze alle due velocità spaziali più elevate.

In tutte le figure viene riportata per semplicità visiva una sola curva per ogni prova svolta in laboratorio a velocità spaziali differenti): le tre prove effettuate per ogni WHSV, infatti, sono quasi perfettamente sovrapponibili (si ricorda che per ogni WHSV le prove effettuate sono tre per ottenere la conferma dei risultati).

Si mettono in risalto di seguito differenze e somiglianze tra le curve. La prima netta differenza riguarda il grado di conversione raggiunto: i risultati migliori si ottengono con WHSV=30 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$; con le altre velocità spaziali, invece, i *plateau* di conversione a CO₂ sono nettamente inferiori.

I risultati ottenuti sono in linea con la teoria. Come già anticipato al capitolo 1, all'aumentare della WHSV diminuisce proporzionalmente il tempo impiegato dal flusso ad attraversare il catalizzatore e questo causa una minore conversione dei reagenti in prodotti. Tempi di residenza più lunghi, implicano infatti maggiore facilità di accessibilità dei reagenti nei siti attivi del catalizzatore e l'adsorbimento è di conseguenza favorito.

La seconda differenza evidente che si riscontra analizzando i grafici è legata alla temperatura a cui inizia a convertirsi il metano, ovvero la temperatura di *light-off* o T10 (temperatura alla quale si raggiunge una conversione pari al 10%). Anche in questo caso le prestazioni migliori si ottengono con WHSV=30 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$.

Il tempo di residenza del flusso di gas all'interno del catalizzatore non influenza solo il grado di conversione, ma anche la T50. La motivazione di questo fenomeno è esattamente la stessa della precedente: se il mix impiega più tempo ad attraversare la schiuma ceramica, allora sarà più facile per i componenti "trovare" un sito attivo e convertirsi prima che la temperatura aumenti troppo.

Inoltre, sempre per gli stessi motivi, è da evidenziare un ulteriore aspetto: la differenza di temperatura tra inizio della conversione e raggiungimento dello stazionario (Ts). Questo ΔT è ridotto quando la velocità spaziale è pari a 30 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$, mentre negli altri due casi è molto maggiore.

Al paragrafo successivo si riportano le tabelle che riassumono i dati inerenti alle prove sul catalizzatore in FeCrAl60.

4.2.1.1. FeCrAl60

ζ_{MAX} [%]	$\text{WHSV}=30\frac{l}{g_{\text{cat}}\cdot h}$	$\text{WHSV}=60\frac{l}{g_{\text{cat}}\cdot h}$	$\text{WHSV}=90\frac{l}{g_{\text{cat}}\cdot h}$
CH ₄ =1%	100	~ 49	~ 28
CH ₄ =0,5%	100	-	~ 34

Tabella 4.2. FeCrAl60: Grado di conversione (ζ) di metano raggiunto alle tre $\text{WHSV}=30,60,90 l/(g_{\text{cat}}\cdot h)$.

T10 [°C]	$\text{WHSV}=30\frac{l}{g_{\text{cat}}\cdot h}$	$\text{WHSV}=60\frac{l}{g_{\text{cat}}\cdot h}$	$\text{WHSV}=90\frac{l}{g_{\text{cat}}\cdot h}$
CH ₄ =1%	~ 213	~ 387	~ 452
CH ₄ =0,5%	~ 202	-	~ 451

Tabella 4.3. FeCrAl60-OCF: Valori di T10 alle tre $\text{WHSV}=30,60,90 l/(g_{\text{cat}}\cdot h)$.

T50 [°C]	$\text{WHSV}=30\frac{l}{g_{\text{cat}}\cdot h}$	$\text{WHSV}=60\frac{l}{g_{\text{cat}}\cdot h}$	$\text{WHSV}=90\frac{l}{g_{\text{cat}}\cdot h}$
CH ₄ =1%	~ 282	~ 770	Non raggiunto
CH ₄ =0,5%	~ 285	-	Non raggiunto

Tabella 4.4. FeCrAl60-OCF: Valori di T50 alle tre $\text{WHSV}=30,60,90 l/(g_{\text{cat}}\cdot h)$.

Ts [°C]	$\text{WHSV}=30\frac{l}{g_{\text{cat}}\cdot h}$	$\text{WHSV}=60\frac{l}{g_{\text{cat}}\cdot h}$	$\text{WHSV}=90\frac{l}{g_{\text{cat}}\cdot h}$
CH ₄ =1%	~ 370	~ 770	~ 643
CH ₄ =0,5%	~ 358	-	~ 642

Tabella 4.5. FeCrAl60-OCF: Valori di Ts alle tre $\text{WHSV}=30,60,90 l/(g_{\text{cat}}\cdot h)$.

$\Delta T=T_s-T_{10}$ [°C]	$\text{WHSV}=30\frac{l}{g_{\text{cat}}\cdot h}$	$\text{WHSV}=60\frac{l}{g_{\text{cat}}\cdot h}$	$\text{WHSV}=90\frac{l}{g_{\text{cat}}\cdot h}$
CH ₄ =1%	~ 157	~ 383	~ 191
CH ₄ =0,5%	~ 156	-	~ 191

Tabella 4.6. FeCrAl60-OCF: Valori di ΔT alle tre $\text{WHSV}=30,60,90 l/(g_{\text{cat}}\cdot h)$.

- Zirconia (Zir):

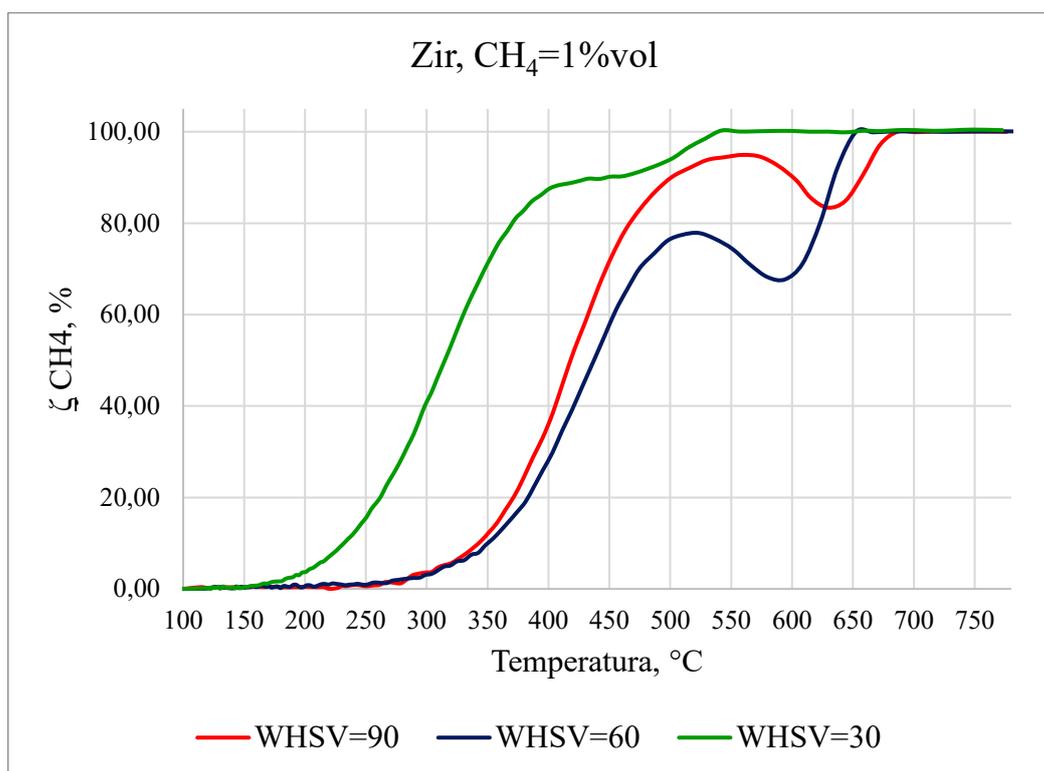


Figura 4.4. Zir, CH₄=1%vol: WHSV=30,60,90 l/(gcat·h).

Per il catalizzatore con supporto in Zirconia sono stati effettuati i test con concentrazione di metano pari a 1%vol. Il primo vantaggio riscontrato dai grafici riguarda il grado di conversione: in tutti e tre i casi (WHSV=30,60,90 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$) si arriva a conversione totale dei reagenti nei prodotti. Ovviamente, anche in questo caso, le migliori prestazioni si hanno a WHSV=30 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$, per gli stessi motivi menzionati precedentemente. Per la seconda e terza prova, prevalentemente, si nota che lo stazionario di conversione non è perfettamente raggiunto in tempi brevi. A temperature superiori ai 500°C, infatti, l'andamento non è lineare ma diventa quasi ondulatorio. Una possibile spiegazione del fenomeno è dovuta al moto turbolento del sistema. Il fluido nelle OCF non passa attraverso canali preferenziali, per cui potrebbe capitare che, soprattutto con velocità spaziali elevate, il grado di conversione raggiunto è minore, a tratti, perché i siti attivi disponibili sono già occupati o parzialmente assenti in quel tratto di catalizzatore attraverso cui sta passando il fluido.

Inoltre, a differenza delle prove effettuate con il catalizzatore precedente, in cui il progressivo peggioramento dei risultati era dovuto all'aumento di velocità spaziale, in questo caso la curva rossa (WHSV=90 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$) mostra risultati migliori (seppur con differenze minime) rispetto alla curva blu (WHSV=60 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$), prima di arrivare a conversione totale.

4.2.1.2. Zirconia

ζ_{MAX} [%]	WHSV=30 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$	WHSV=60 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$	WHSV=90 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$
CH4=1%	100	100	100

Tabella 4.7. Zirconia: Grado di conversione (ζ) di metano raggiunto alle tre WHSV=30,60,90 $l/(g_{cat}\cdot h)$.

T10 [°C]	WHSV=30 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$	WHSV=60 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$	WHSV=90 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$
CH4=1%	~ 232	~ 349	~ 344

Tabella 4.8. Zirconia: Valori di T10 alle tre WHSV=30,60,90 $l/(g_{cat}\cdot h)$.

T50 [°C]	WHSV=30 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$	WHSV=60 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$	WHSV=90 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$
CH4=1%	~ 315	~ 437	~ 418

Tabella 4.9. Zirconia: Valori di T50 alle tre WHSV=30,60,90 $l/(g_{cat}\cdot h)$.

Ts [°C]	WHSV=30 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$	WHSV=60 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$	WHSV=90 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$
CH4=1%	415	652	679

Tabella 4.10. Zirconia: Valori di Ts alle tre WHSV=30,60,90 $l/(g_{cat}\cdot h)$.

$\Delta T=T_s-T_{10}$ [°C]	WHSV=30 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$	WHSV=60 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$	WHSV=90 $\frac{l}{g_{cat}\cdot h}$
CH4=1%	~ 183	~ 303	~335

Tabella 4.11. Zirconia: Valori di ΔT alle tre WHSV=30,60,90 $l/(g_{cat}\cdot h)$.

4.2.2. Effetto della concentrazione di metano in ingresso

- FeCrAl60:

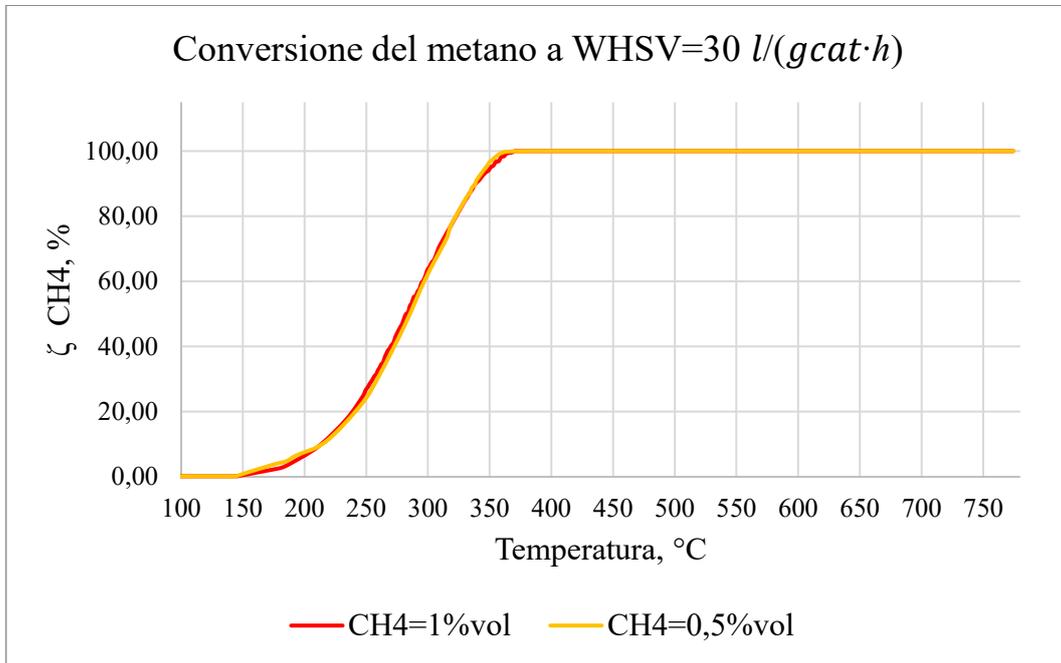


Figura 4.5. FeCrAl60, $WHSV=30 \text{ l}/(gcat \cdot h)$: CH4=1%vol e CH4=0,5%vol.

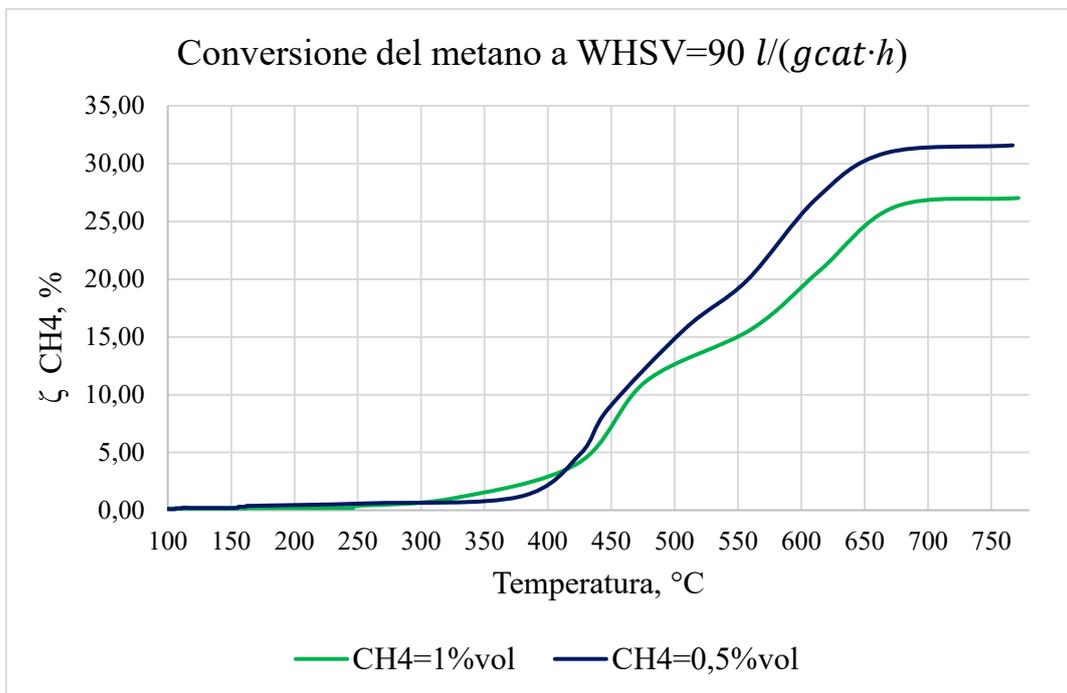


Figura 4.6. FeCrAl60, $WHSV=90 \text{ l}/(gcat \cdot h)$: CH4=1%vol e CH4=0,5%vol.

Dalle tabelle al paragrafo 4.2.1.1. viene anticipata la netta somiglianza dei valori di T10 e Ts delle prove a concentrazioni di metano differenti. Infatti, in entrambi i casi, l'andamento delle curve è quasi identico.

4.2.3. Effetto del supporto catalitico

Come visualizzato ai paragrafi precedenti, sia con il catalizzatore con supporto in FeCrAl60, sia con quello in Zirconia, si ottengono ottimi risultati in termini di conversione, in particolare quando la $WHSV=30 \frac{l}{g_{cat}\cdot h}$. Per questo motivo, per stabilire qual è il catalizzatore che dimostra di essere il più adeguato per la combustione catalitica del metano, è necessario effettuare un confronto diretto tra i risultati forniti dai tre supporti.

Si riportano di seguito i grafici che mettono in risalto le differenze tra i vari sistemi catalitici al variare delle condizioni operative:

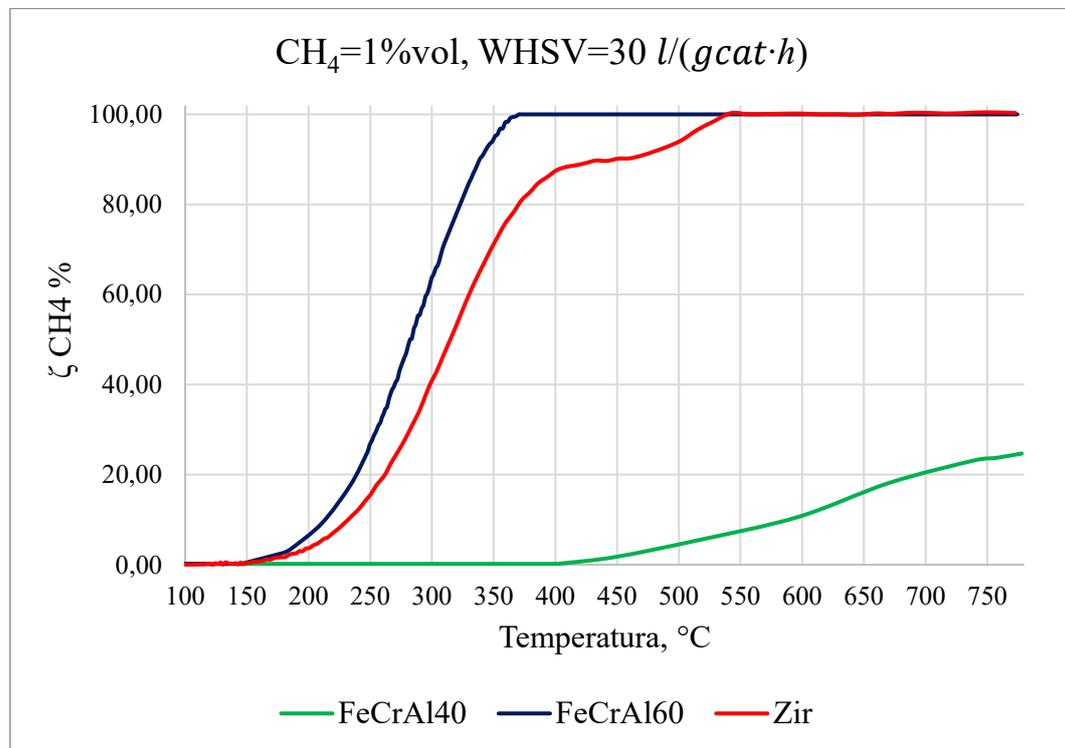


Figura 4.7. FeCrAl40, FeCrAl60, Zir: $WHSV=30 \frac{l}{g_{cat}\cdot h}$, $CH_4=1\%vol$.

Le prove con $WHSV=30 \frac{l}{g_{cat}\cdot h}$ sono le più performanti per le tre OCF. La curva verde, che rappresenta il supporto in FeCrAl40, mostra i risultati peggiori, come già evidenziato al paragrafo precedente. I restanti due, invece, presentano curve con tipico andamento a “S”. In entrambi i casi la conversione raggiunta è del 100%, ma con il supporto in FeCrAl60 questo avviene a temperature minori e si stabilizza presto. Con il supporto in Zir, invece, c’è un lieve ritardo e la conversione totale è raggiunta a 550°C, circa 200°C in più rispetto al precedente caso. Per questo motivo si deduce che a concentrazioni di metano pari a 1%vol e $WHSV=30 \frac{l}{g_{cat}\cdot h}$ il supporto in FeCrAl60 risulta essere il più performante.

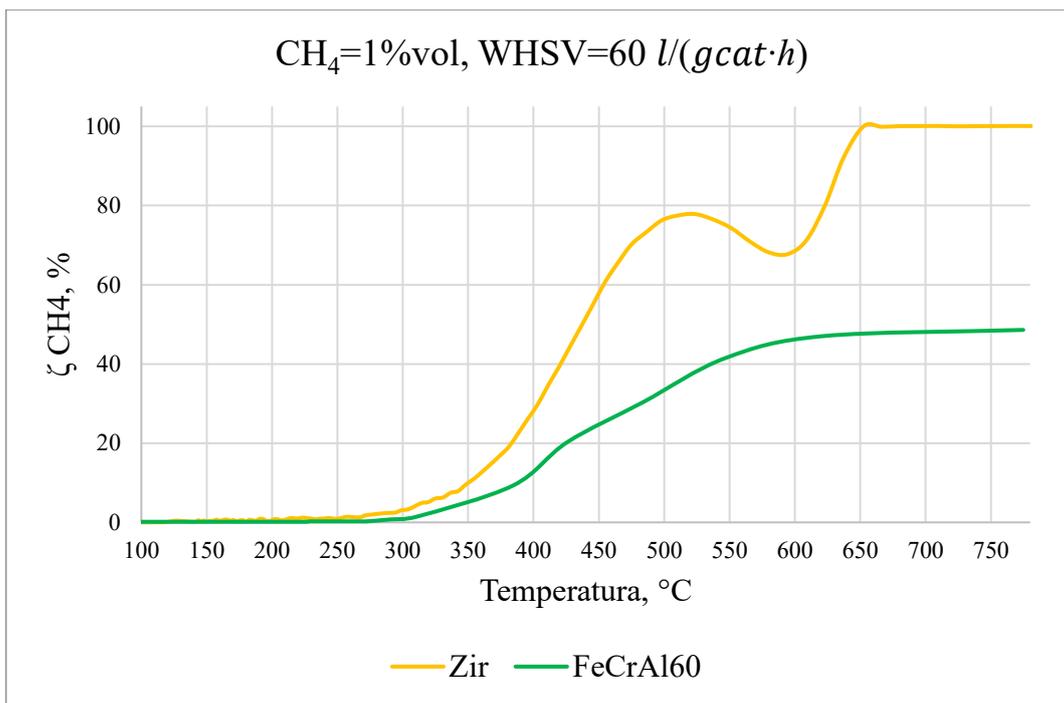


Figura 4.8. FeCrAl60, Zir: WHSV=60 l/(gcat·h), CH₄=1%vol.

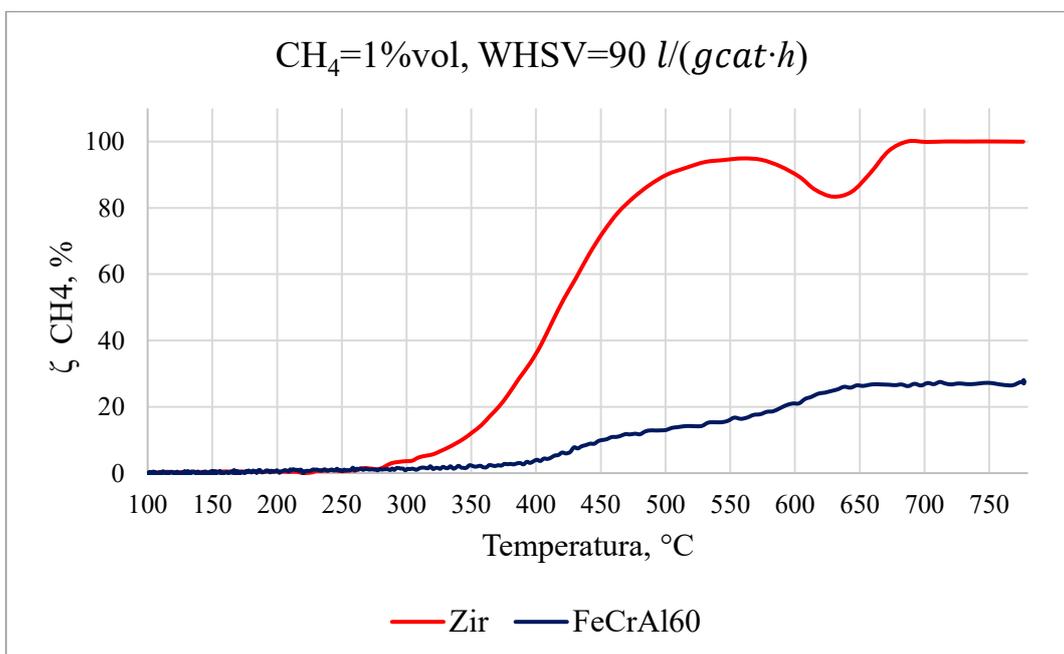


Figura 4.9. FeCrAl60, Zir: WHSV=90l/(gcat·h), CH₄=1%vol.

Il discorso è nettamente differente quando la velocità spaziale è maggiore: WHSV=60,90 $\frac{l}{gcat \cdot h}$. In questi due casi è evidente che il supporto in Zirconia è molto più performante di quello in FeCrAl60. La conversione inizia intorno ai 300°C e si arriva a completa conversione in entrambi i casi di WHSV con il catalizzatore supportato da Zir100.

In conclusione si evince che i test catalitici sulla combustione del metano condotti in laboratorio su tre differenti supporti (FeCrAl40, FeCrAl60, Zir) hanno dimostrato che: il supporto il FeCrAl40 non dimostra di essere adeguato per questo tipo di processo, probabilmente in numero di pori per inch è inadeguato o sono stati effettuati errori durante la fase di *washcoating* che hanno otturato i pori e quindi i siti attivi del catalizzatore; la OCF in FeCrAl60 è la più prestante in termini di conversione quando la velocità spaziale non è particolarmente elevata; il supporto in Zir è l'unico che dimostra attività catalitica elevata in tutte le prove.

4.3. Analisi del trasporto di massa interno ed esterno

Le valutazioni sul trasferimento di massa e calore sono state effettuate sui sistemi catalitici più prestanti (Zir e FeCrAl60), alla luce dei risultati delle prove effettuate in laboratorio.

Le equazioni presentate al Capitolo 3 hanno permesso di calcolare la resistenza totale al trasferimento di materia. Di seguito si riportano i risultati derivanti dall'analisi del trasferimento di materia sulla OCF in Zir alle tre velocità spaziali considerate in questo lavoro e sulla OCF in FeCrAl60 alle WHSV=30 e 90.

Si analizzano prima i grafici riferiti al supporto in Zir e successivamente quelli riferiti al FeCrAl60-OCF.

- Zir: WHSV=30 l/(gcat·h)

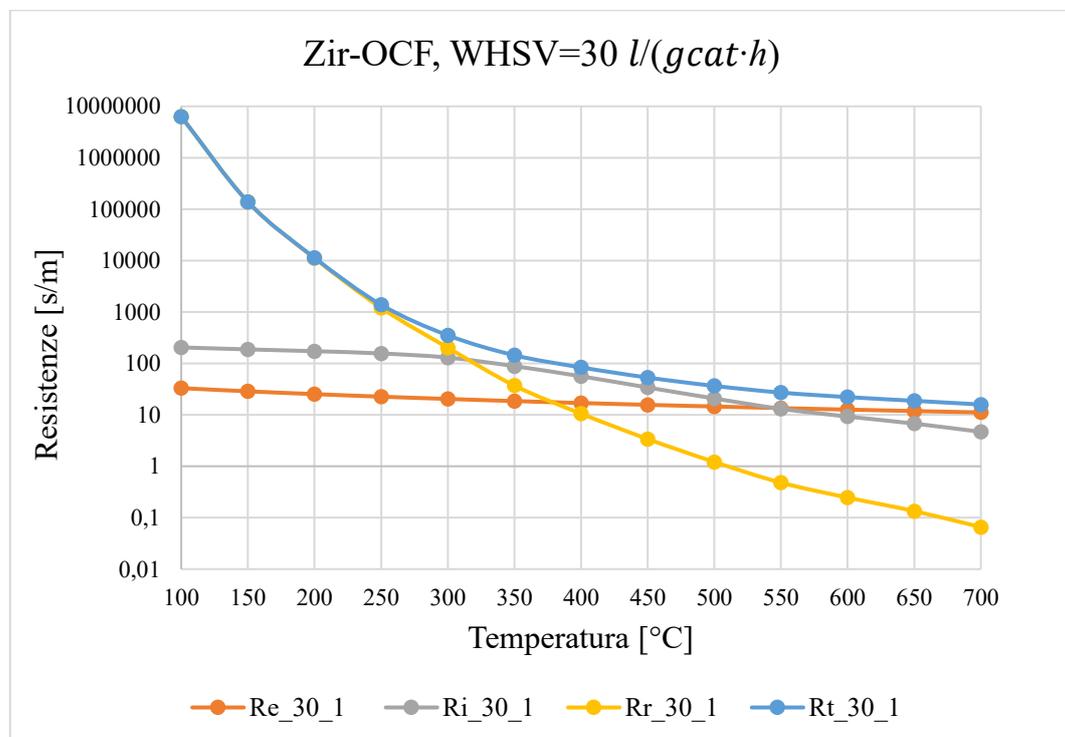


Figura 4.10. Zir-OCF, WHSV=30 l/(gcat·h): R_m^e , R_m^i , R_m^r , R_m^t al variare della temperatura.

- Zir: WHSV=60 l/(gcat·h)

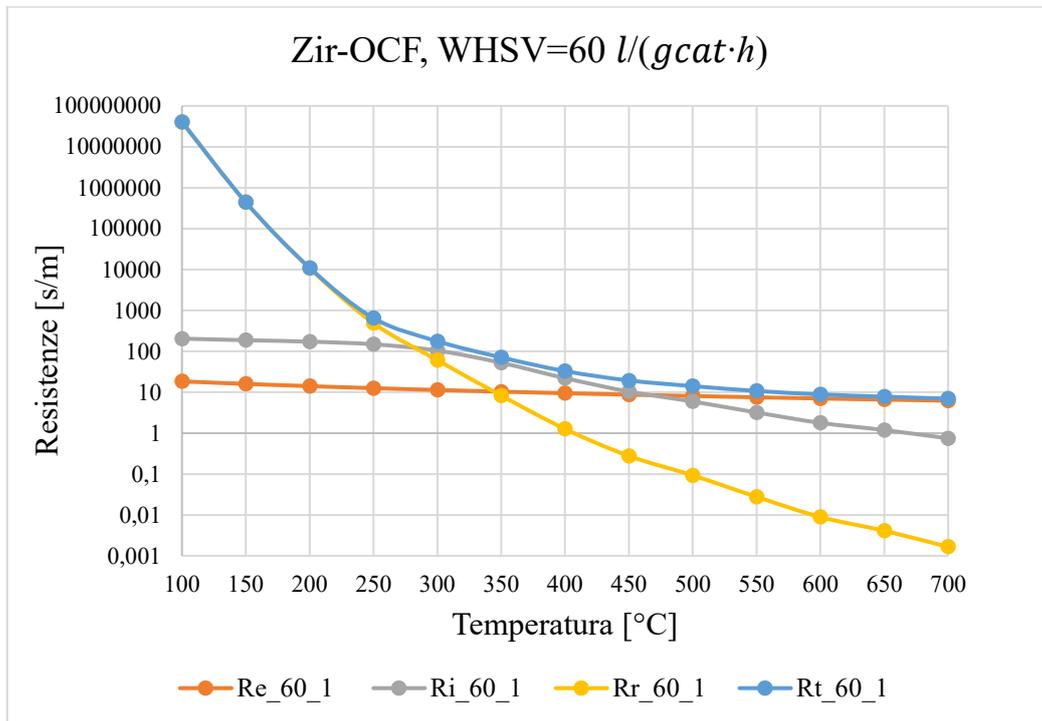


Figura 4.11. Zir-OCF, WHSV=60 l/(gcat·h): R_m^e , R_m^i , R_m^r , R_m^t al variare della temperatura.

- Zir: WHSV=90 l/(gcat·h)

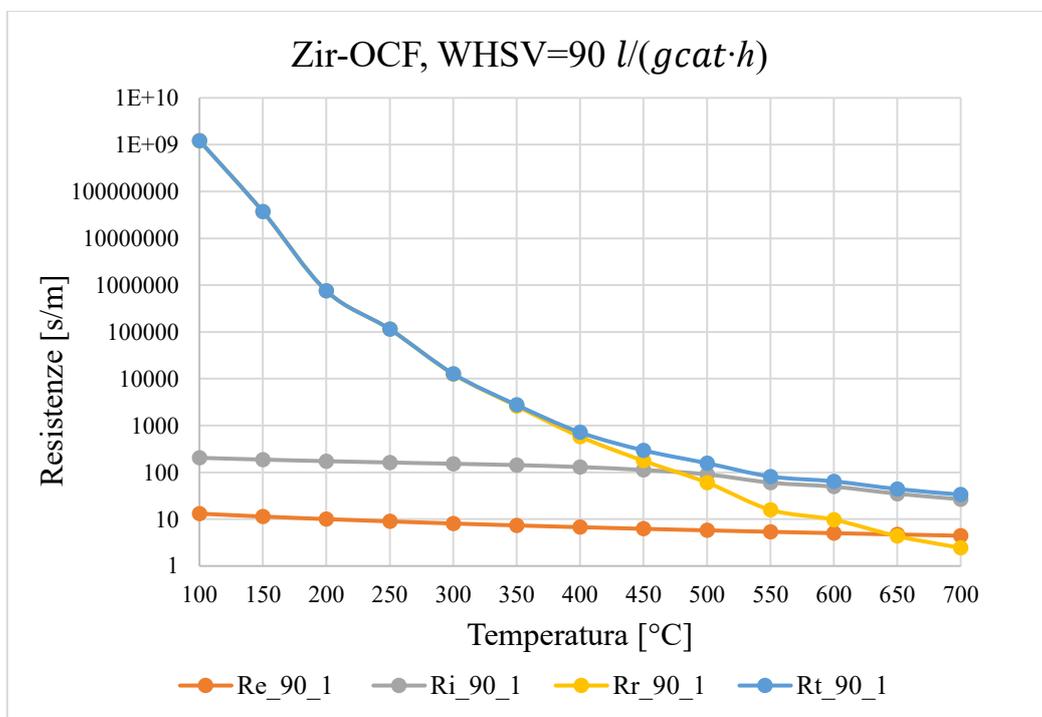


Figura 4.12. Zir-OCF, WHSV=90 l/(gcat·h): R_m^e , R_m^i , R_m^r , R_m^t al variare della temperatura.

- FeCrAl60: WHSV=30 l/(gcat·h)

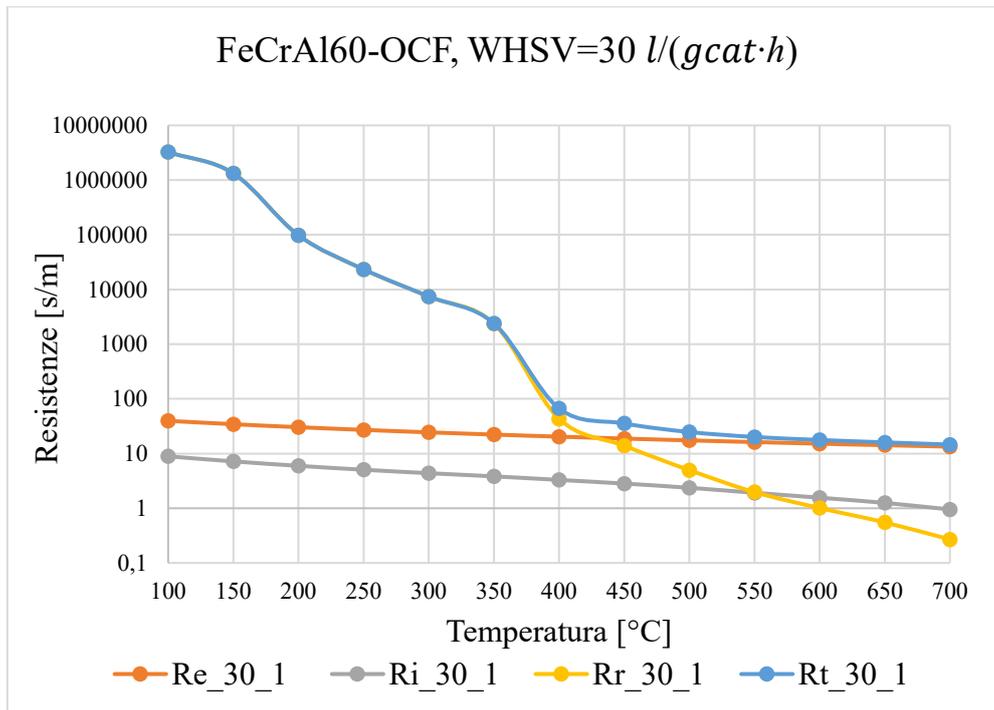


Figura 4.13. FeCrAl60-OCF, WHSV=30 l/(gcat·h): R_m^e , R_m^i , R_m^r , R_m^t al variare della temperatura.

- FeCrAl60: WHSV=90 l/(gcat·h)

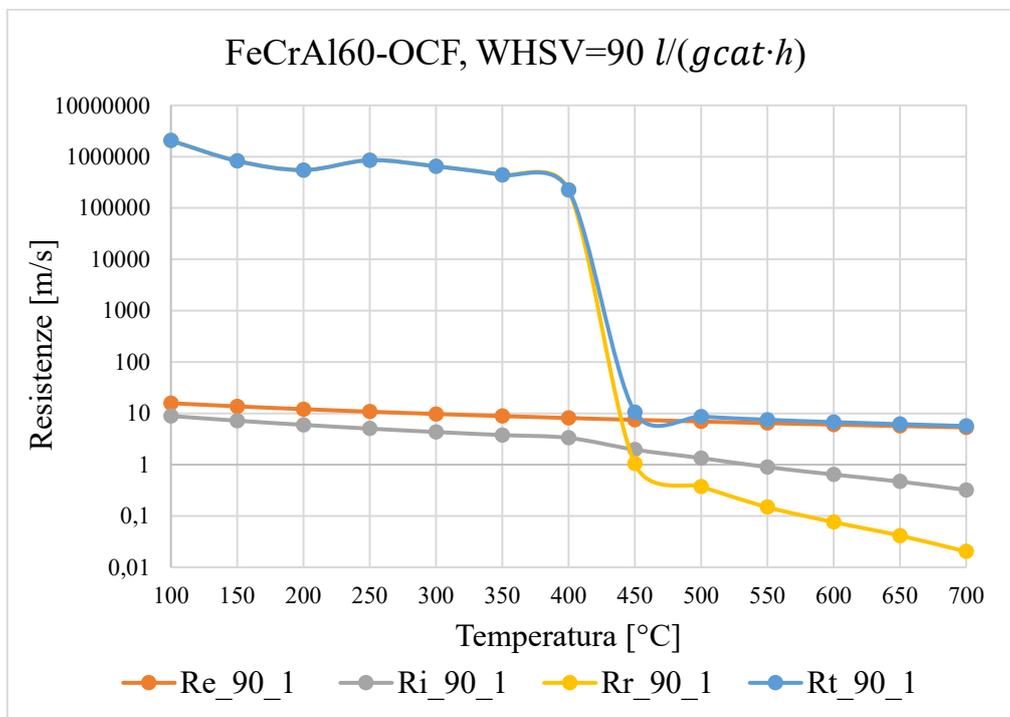


Figura 4.14. FeCrAl60-OCF, WHSV=90 l/(gcat·h): R_m^e , R_m^i , R_m^r , R_m^t al variare della Temperatura.

Le resistenze al trasferimento di massa esterna e interna sono funzione della temperatura. Dai grafici è possibile notare che questa dipendenza non è una dipendenza “forte”, infatti i valori non cambiano molto con la temperatura. In particolare, è possibile visualizzare che la R_m^e si potrebbe considerare completamente indipendente dalla temperatura, mentre la R_m^i , diminuisce maggiormente all’aumentare di questa.

Le stesse considerazioni non possono essere fatte per la R_m^r . Questo coefficiente è dipendente dall’equazione di Arrhenius, per cui dalla costante di equilibrio k . Ovviamente quest’ultima è funzione della temperatura, per cui alla fine anche R_m^r ne risente allo stesso modo. Nel primo tratto della curva i valori sono certamente molto elevati in quanto non si verifica ancora conversione o la reazione sta per iniziare. Alla temperatura di *light-off*, invece, si registrano valori estremamente inferiori, in quanto ormai la reazione ha avuto inizio. Da questo punto in poi la resistenza alla reazione è trascurabile nel calcolo della resistenza al trasferimento di massa totale, poiché non ha alcun peso.

Dalla somma delle tre resistenze, alla fine, si valuta la resistenza al trasferimento di massa totale, R_m^t . L’andamento, anche in questo caso, è decrescente con la temperatura. Il valore del parametro tende a un asintoto quando si superano i 450°C, temperatura alla quale la reazione è completamente avviata e la conversione quasi completa.

Nella figura successiva si propone il confronto tra i valori di R_m^t per i due supporti alle $WHSV=30$ e $90 \frac{l}{g_{cat}\cdot h}$.

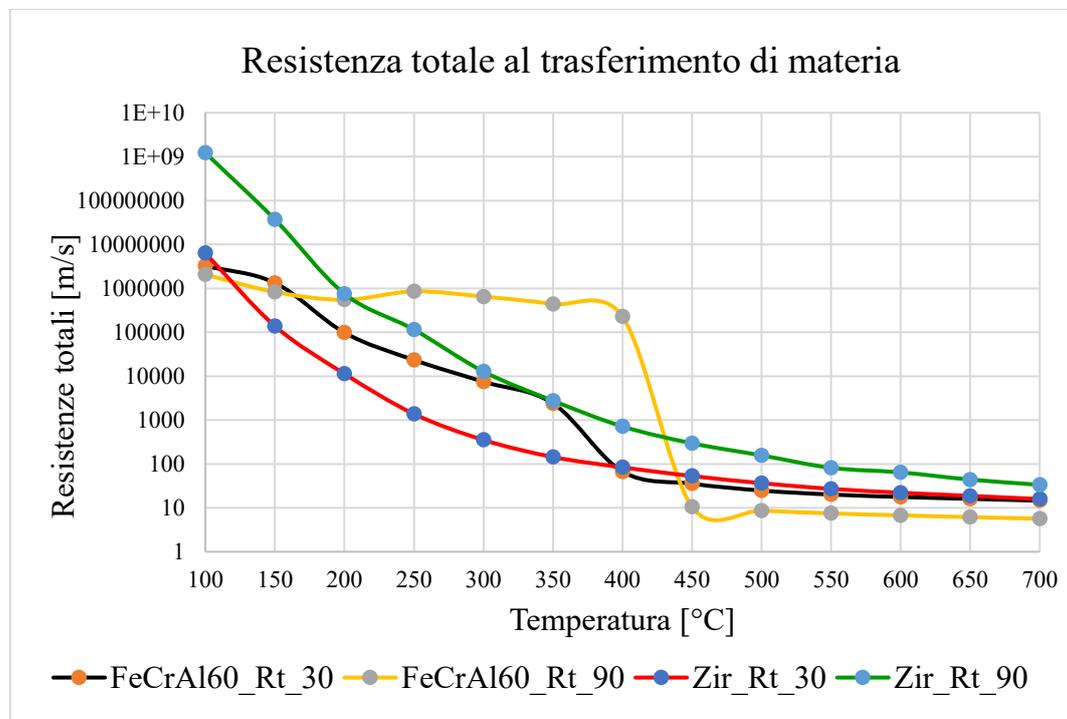


Figura 4.15. Zir-OCF, FeCrAl60-OCF: confronto tra i valori di R_m^t a $WHSV=30$ e $90 \frac{l}{g_{cat}\cdot h}$.

Dal confronto sui valori di resistenza al trasferimento di massa a velocità spaziale pari a 30 e $90 \frac{l}{g_{cat}\cdot h}$, si visualizzano meglio gli aspetti in comune delle curve. Gli andamenti sono tutti decrescenti e i valori che le curve assumono a temperature elevate sono molto simili.

A temperature intorno ai 100°C, con entrambi i supporti catalitici ed entrambe le WHSV prese in considerazione per il confronto e quando ancora la reazione non si è avviata, i valori di resistenza totale sono molto elevati e il termine predominante della somma che costituisce R_m^t è la resistenza della reazione: R_m^r . A queste temperature, il valore più elevato è attribuito al supporto in FeCrAl60 e in particolare alla prova effettuata con $WHSV=90 \frac{l}{g_{cat}\cdot h}$. Al contempo, il supporto con la Zir-OCF e $WHSV=30 \frac{l}{g_{cat}\cdot h}$, il valore di R_m^t diminuisce di circa tre ordini di grandezza rispetto al precedente.

I tratti di curva ottenuti a temperature superiori ai 350-400°C, vedono la curva nera (Zir, $WHSV=30 \frac{l}{g_{cat}\cdot h}$) e la rossa (FeCrAl60, $WHSV=30 \frac{l}{g_{cat}\cdot h}$) seguire un andamento decrescente con valori molto simili. La combustione a temperature elevate è ormai completamente avviata e i livelli di conversione del metano raggiungono lo stazionario in entrambi i casi, per cui l'addendo R_m^r non è più il preponderante nella somma. Nel tratto finale della curva, infatti, questo termine assume valori molto bassi se confrontati a quelli iniziali.

4.4. Analisi del trasporto di calore

Nelle reazioni fortemente esotermiche, a giocare un ruolo fondamentale è la conduttività termica. Infatti, il trasferimento di calore all'interno dei materiali è valutato attraverso la stima e il calcolo della sua conduttività termica. In generale, i materiali che possiedono elevata conducibilità termica sono molto più efficienti nella dissipazione del calore rispetto a quelli che, invece, mostrano valori minori. Dalle numerose ricerche compiute nel corso degli ultimi anni, lo studio del trasferimento del calore è uno dei temi maggiormente considerati insieme al trasferimento di massa.

In generale, è vero che il materiale che possiede il valore di conducibilità termica più elevato, ha una capacità di dissipare il calore più velocemente e quindi di far avvenire la reazione con più facilità, ma questo è vero solo quando le temperature in gioco sono molto basse e la conversione non supera il 10%. A temperature maggiori, infatti, il calore prodotto dalla reazione è molto elevato e questo deve essere velocemente dissipato. In questo caso è allora il materiale che possiede valori di conducibilità termica inferiori a far avvenire con più facilità la reazione, in quanto lo strato catalitico rimane a temperature minori rispetto al bulk gassoso.

L'approccio utilizzato per la valutazione sulla resistenza al trasporto di calore è il seguente: si valuta, tramite alcune correlazioni empiriche a che temperatura la resistenza al trasferimento di calore interno ed esterno inizia a essere preponderante.

Generalmente si assume che la resistenza al trasferimento di calore interno sia trascurabile, ma ciò non è valido per quello esterno. Infatti, solitamente si ha maggiore resistenza quando inizia la conversione e il calore generato aumenta, trattandosi di reazioni fortemente esotermiche. Inoltre, quando la temperatura raggiunge la T_s (temperatura alla quale si raggiunge lo stazionario) il calore di reazione è bilanciato dal calore dissipato:

$$Q_r = Q \quad 4-1$$

L'articolo "*Analysis of heat and mass transfer limitations for the combustion of methane emissions on PdO/Co3O4 coated on ceramic open cell foams*" redatto dalla prof. S. Specchia e dalla dottoranda C.W. Moncada Quintero, fornisce un'analisi dettagliata sul trasporto di materia e calore in schiume ceramiche a celle aperte.

Di seguito si propongono i risultati ottenuti dal team sui differenti supporti in schiume ceramiche e in particolare si focalizza l'attenzione sul supporto in Zir.

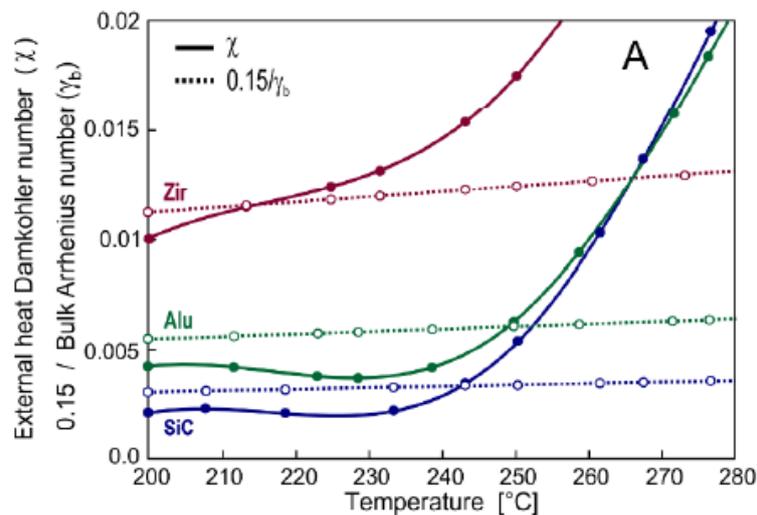


Figura 4.16. Criterio utilizzato per valutare l'effetto del trasferimento di calore esterno della Zir-OCF. [20]

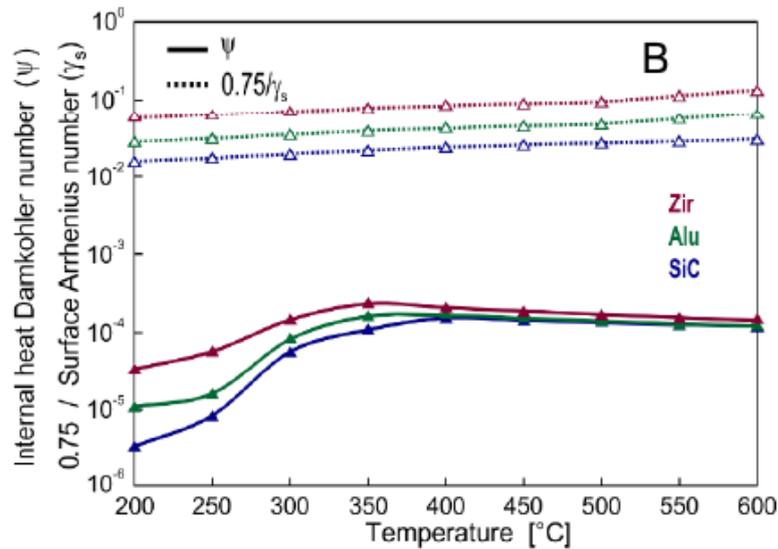


Figura 4.17. Criterio utilizzato per valutare l'effetto del trasferimento di calore esterno della Zir-OCF. [20]

Dai grafici si evince che: la resistenza al trasporto di calore esterno è importante quando si superano i 210-220°C (figura 4.16) e quindi, come detto precedentemente, quando la reazione prende avvio. Invece, la resistenza al trasporto di calore interno è trascurabile (figura 4.17) e ciò significa che non sono presenti gradienti di temperatura all'interno dello strato catalitico.

Il catalizzatore su supporto in Zirconia ha la capacità di far avvenire la reazione con più facilità a temperature elevate, in quanto essendo un materiale ceramico possiede valori di conduttività termica minori rispetto al FeCrAl. Questo è un forte vantaggio, poiché il calore viene dissipato dal passaggio del fluido e lo strato catalitico rimane a temperature più basse e, dato che la reazione è fortemente esotermica, si riesce ad arrivare a conversione totale in CO₂ in tutti i casi.

Capitolo 5

Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi viene simulata la combustione catalitica del metano nelle condizioni di *lean-burn*. Il catalizzatore scelto è il 3%wt. Pd/Co₃O₄ supportato da schiume a celle aperte: due metalliche (FeCrAl40, FeCrAl60) e una ceramica in Zirconia.

I catalizzatori in palladio e ossido di cobalto, depositati su supporti con area superficiale e porosità molto elevate, stanno prendendo larga piega nel campo della catalisi, soprattutto nelle reazioni in cui è necessario arrivare ad alti livelli di conversione dei reagenti in prodotti. I supporti in schiume a celle aperte, sia ceramiche che metalliche, sono una tecnologia ancora in fase di studio in questo ambito.

Lo scopo principale di questo lavoro è stato quello di stabilire quale tra i tre sistemi catalitici si presta maggiormente a un processo di questo tipo.

L'attività catalitica dei tre sistemi è stata studiata attraverso prove del tipo *Temperature Programmed Oxidation*. Nelle prove si è voluto evidenziare l'effetto che la velocità spaziale e quindi il tempo di permanenza del flusso di gas ha sulla conversione del metano in anidride carbonica.

Dall'elaborazione dei risultati dei test si può concludere che il supporto in Zirconia è il migliore per la CMC, nonostante esso presenti una quantità minore di pori per inch rispetto a FeCrAl40 e FeCrAl60. Allo stesso tempo la schiuma ceramica rappresenta in questo studio il supporto con il diametro dei pori maggiore, per cui il trasferimento di calore e massa all'interno della struttura è certamente favorito.

Dai calcoli effettuati sul trasporto di massa si dimostra infatti che il supporto ceramico presenta i valori minori di resistenza al trasporto di materia totale. questo consente di arrivare a conversione totale in tutte le prove e la stessa cosa invece non avviene per le FeCrAl-OCF.

Inoltre, a confermare che il supporto dimostra di essere il più adatto per la combustione catalitica del metano, è stata l'analisi sul trasferimento di calore.

La conducibilità termica è il parametro che gioca un ruolo fondamentale nelle reazioni fortemente esotermiche. Il calore prodotto durante la reazione deve essere velocemente dissipato, per cui in generale i materiali che possiedono maggiore conducibilità termica, mostrano attività catalitica maggiore a temperature inferiori della T₁₀; quando la temperatura e la conversione iniziano ad aumentare, allora, solo con il supporto in schiuma ceramica (Zirconia) si arriverà al 100% di conversione in CO₂, poiché il calore viene dissipato dal passaggio del fluido e lo strato catalitico rimane a temperature più basse, favorendo la reazione.

In conclusione, alla luce di risultati e considerazioni proposti nei capitoli precedenti, è possibile affermare che con il supporto in schiuma ceramica Zir, nonostante la minore quantità di catalizzatore depositato su di esso, il minore numero di pori per inch, ma il maggiore valore del diametro degli stessi, mostra risultati migliori rispetto alle schiume metalliche in FeCrAl40 e FeCrAl60, sia in termini di attività catalitica che di trasporto di massa e calore.

Capitolo 6

Bibliografia

- [2] SNPA, «Rapporto Ambiente - SNPA,» Roma, Edizione 2018.
- [3] S. M. Rahmana, M. Dulal Miahc, «The impact of sources of energy production on globalization: Evidence from panel data analysis,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 74, pp. 110-115, 2017.
- [4] L. Amatuni, J. Ottelin, B. Steubing, «Does car sharing reduce greenhouse gas emissions? Assessing the modal shift and lifetime shift rebound effects from a life cycle perspective,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 266, 2020.
- [5] ISPRA – Area Comunicazione, «Emissioni nazionali di gas serra: indicatori di efficienza e decarbonizzazione nei principali Paesi Europei,» ISPRA – Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Via Vitaliano Brancati, 48 – 00144 Roma , 2018.
- [7] Z. Pu, Y. Liu, H. Zhou, W. Huang, Y. Zheng, X. Li, «Catalytic combustion of lean methane at low temperature over ZrO₂-modified Co₃O₄ catalysts,» *Applied Surface Science*, vol. 422, pp. 85-93, 2017.
- [9] A. Raj, «Methane Emission Control,» *Johnson Matthey Technology Review*, vol. 60, pp. 228-235, 2016.
- [11] L. He, Y. Fan, J. Bellettre, J. Yue, L. Luo, «A review on catalytic methane combustion at low temperatures: Catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 119, 2020.
- [13] P. Gélin, M. Primet, «Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 39, pp. 1-37, 2002.
- [14] G. Ercolino, P. Stelmachowski, S. Specchia, «Catalytic Performance of Pd/Co₃O₄ on SiC and ZrO₂ Open Cell Foams for Process Intensification of Methane Combustion in Lean Conditions,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, pp. 6625-6636, 2017.
- [15] J. K. Lampert, M. S. Kazi, R. J. Farrauto, «Palladium catalyst performance for methane emissions abatement from lean burn natural gas vehicles,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 14, pp. 211-223, 1997.
- [16] M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, «Effect of Additives on the Surface Area of Oxide Supports for catalytic combustion,» *Journal of catalysis* , vol. 103, pp. 385-393, 1987.

- [17] A. Pen G. Fierro, «Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides,» *Chem. Rev.*, vol. 101, pp. 1981-2017, 2001.
- [18] S. Cimino., «Methane combustion on perovskites-based structured catalysts,» *Catalysis Today*, vol. 59, pp. 19-31, 2000.
- [19] G. Pauletto, A. Vaccari, G. Groppi, L. Bricaud, P. Benito, D. C. Boffito, J. A. Lercher, G. S. Patience, «FeCrAl as a Catalyst Support,» *Chemical reviews*, vol. 120, p. 7516–7550, 2020.
- [20] C. W. Moncada Quintero, G. Ercolino, Poozhikunnath, R Maric, S. Specchia, «Analysis of heat and mass transfer limitations for the combustion of methane emissions on PdO/Co₃O₄ coated on ceramic open cell foams,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 405, 2021.
- [21] M. V. Twigg *et al.*, «Fundamentals and Applications of Structured Ceramic Foam Catalysts,» *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 46, pp. 4166-4177, 2007.
- [22] M. V. Twigg, J.T. Richardson *et al.*, «Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 250, pp. 319-329, 2003.
- [23] G. Ercolino, S. Karimi, P. Stelmachowski, S. Specchia, «Catalytic combustion of residual methane on alumina monoliths and open cell foams coated with Pd/Co₃O₄,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 326, pp. 339-349, 2017.
- [24] S. Specchia, G. Ercolino, S. Karimi, C. Italiano, A. Vitab, «Solution combustion synthesis for preparation of structured catalysts: A mini-review on process intensification for energy applications and pollution control,» *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, vol. 26, pp. 166-186, 2017.
- [25] G. Ercolino, P. Stelmachowski, A. Grodzka, G. Grzybek, S. Specchia, «The Effect of the Preparation Method of Pd-Doped Cobalt Spinel on the Catalytic Activity in Methane Oxidation Under Lean Fuel Conditions,» *Top Catal*, vol. 60, pp. 333-341, 2017.
- [27] J. W. Geus, J. C. van Giezenet, «Monoliths in catalytic oxidation,» *Catalysis Today*, vol. 47, pp. 169-180, 1999.
- [28] Y. Seo, S. Kang, M. Han, Y. Baek., «Development of a catalytic burner with Pd/NiO catalysts,» *Catalysis Today*, vol. 47, pp. 421-427, 1999.
- [29] N. Mouaddib, C. Feumi-Jantou, E. Garbowski, M. Primet, «Catalytic oxidation of methane over palladium supported on alumina: influence of the oxygen-to-methane ratio,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 87, pp. 129-144, 1992.
- [30] A. Drozdov, «Comparative study of the activity of Al-Pd and Al-Pt catalysts in deep oxidation of hydrocarbons,» *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 27, pp. 425-427, 1985.

- [31] M. Fleys, «Investigation of the reaction of partial oxidation of methane over Ni/La₂O₃ catalyst,» *Energy & Fuels*, vol. 20, pp. 2321-2329, 2006.
- [32] D. Eckles *et al.*, «Gas Analyzer». United States Brevetto US6369387B1, 9 Aprile 2002.
- [33] M. Vanni, *Slide del corso "Physical chemistry of dispersed systems" - Electric forces and stability of colloidal dispersions*, Torino, 2019.
- [35] G. Ercolino, P. Stelmachowski, G. Grzybek, S. Specchia, A. Kotarba, V. Specchia, «Pd/Co₃O₄-based catalysts prepared by solution combustion synthesis for residual methane oxidation in lean conditions,» *Catalysis Today*, vol. 257, pp. 66-71, 2015.
- [36] J. H. Lee, «Catalytic combustion of methane,» *Fuel Processing Technology*, vol. 42, pp. 339-359, 1995.
- [37] P. Gélin, M. Primet, «Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 39, pp. 1-37, 2002.
- [38] C.F. Cullis, B.M. Willatt, «Oxidation of methane over supported precious metal catalysts,» *Journal of Catalysis*, vol. 83, pp. 267-285, 1983.
- [39] C. F. Cullis, T. G. Nevell, D. L. Trimm, «Role of the catalyst support in the oxidation of methane over palladium,» *Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 68, 1972.
- [40] R. Butch, F. J. Urbano, P. K. Loader, «Methane combustion over palladium catalysts: The effect of carbon dioxide and water on activity,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 123, pp. 173-184, 1995.
- [41] R. Burch, «Low NO_x options in catalytic combustion and emission control,» *Catalysis Today*, vol. 35, pp. 27-36, 1997.

Sitografia

- [1] E. Uherek, «Environmental science published for everybody round the Earth,» ESPERE-ENC, 21 luglio 2008. [Online]. Available: http://klimat.czn.uj.edu.pl/enid/2__Radiazione__gas_serra/_CO2__CH4_6sh.html.
- [6] C. Bennink, «Natural gas charges into the future,» 18 January 2013. [Online]. Available: <https://www.oemoffhighway.com/engines/fuels-fluids/fuel-tanks-systems/article/10855398/natural-gas-charges-into-the-future>.
- [8] «Agenzia Regionale Protezione Ambiente - ARPA,» 5 giugno 2009. [Online]. Available: http://ita.arpalombardia.it/ita/cambiamenti_climatici/HTM/riscaldamento_globale.htm#:~:text=Il%20GWP%20%C3%A8%20la%20misura,il%20cui%20GWP%20ha%20per.

- [10] M. F, «Il Nordest quotidiano,» MediaStudio Giornalismo & Comunicazione, 9 agosto 2012. [Online]. Available: <https://www.ilnordestquotidiano.it/2012/08/09/nuovo-catalizzatore-per-una-combustione-efficiente-e-poco-inquinante-del-gas-metano/>.
- [12] «Consiglio Nazionale delle Ricerche,» Focus, [Online]. Available: <https://www.cnr.it/it/focus/070-3/combustione-catalitica-del-gas-naturale>.
- [25] [Online]. Available: https://it.qaz.wiki/wiki/Ceramic_foam.
- [33] A. Srl, «Alfatest strumentazione scientifica,» [Online]. Available: <https://www.alfatest.it/tecniche/granulometria-laser-laboratorio#:~:text=La%20diffrazione%20laser%20%C3%A8%20una,angolo%20correlato%20alla%20loro%20dimensione..>

Appendice A

Lista delle equazioni

3-1	Volume V_{OCF} della OCF	27
3-2	Diemtro di faccia d_f	27
3-3	Densità relativa della schiuma d_f	28
3-4	Grado di vuoto della schiuma ε	28
3-5	Area superficiale geometrica S_{ga}	28
3-6	Area superficiale della schiuma S_a	28
3-7	Caricamento del catalizzatore C_{load}	29
3-8	Spessore del catalizzatore δ	29
3-9	Resistenza totale al trasporto di massa	38
3-10	Resistenza al trasporto di massa esterno	38
3-11	Resistenza al trasporto di massa interno	38
3-12	Coefficiente di trasferimento di massa esterno	39
3-13	Scala di lunghezza caratteristica per la diffusione trasversale	39
3-14	Numero di Sherwood	39
3-15	Numero di Reynolds	39
3-16	Numero di Smith	39
3-17	Fattore geometrico che dipende da d_p e ε	39
3-18	Coefficiente di trasferimento di massa interno	39
3-19	Scala di lunghezza caratteristica per lo strato di catalizzatore	39
3-20	Numero di Sherwood interno	39
3-21	Velocità di reazione	40
3-22	Costante cinetica di reazione	40
3-23	Modulo di Thiele	40
4-1	Bilancio tra calore dissipato e calore di reazione	27

Appendice B

Simboli

$A_{\Omega,e}$	–	Area di passaggio del flusso di gas
$A_{\Omega,i}$	–	Area della sezione trasversale rivestita
C_{load}	–	Caricamento del catalizzatore
D_e	–	Coefficiente di diffusività interna
d_f	–	Diametro della faccia
D_f	–	Coefficiente di diffusività
d_{OCF}	–	Diametro della OCF
d_p	–	Diametro dei pori
F_g	–	Fattore geometrico
k_m^e	–	Coefficiente di trasferimento di massa esterno
k_m^i	–	Coefficiente di trasferimento di massa interno
L_{OCF}	–	Lunghezza della OCF
m_{cat}	–	Massa del catalizzatore
P_{Ω}	–	Perimetro del rivestimento
r	–	Rapporto $O_2:CH_4$
Re_{OFC}	–	Numero di Reynolds
R_m^e	–	Resistenza esterna al trasferimento di massa
R_m^i	–	Resistenza interna al trasferimento di massa
R_m^t	–	Resistenza totale al trasferimento di massa
R_m^r	–	Resistenza alla reazione
R^{obs}	–	Velocità di reazione
$R_{\Omega,e}$	–	Scala di lunghezza caratteristica per la diffusione trasversale
$R_{\Omega,i}$	–	Scala di lunghezza caratteristica per lo strato di catalizzatore
S_a	–	Area superficiale della schiuma
Sc	–	Numero di Smith

Sh_c	–	Numero di Sherwood
$Sh_{c,\infty}$	–	Numero di Sherwood asintotico
Sh_{OCF}	–	Numero di Sherwood della OCF
S_{ga}	–	Area superficiale geometrica
t_s	–	Spessore medio della struttura della OCF
T_s	–	Temperatura di conversione stazionaria
T_{10}	–	Temperatura di conversione pari al 10%
T_{50}	–	Temperatura di conversione pari al 50%
ΔT	–	Differenza di temperatura tra T_s e T_{10}
V_{OCF}	–	Volume della OCF
ζ	–	Conversione del CH_4
ρ_{cat}	–	Densità del catalizzatore
ρ_r	–	Densità relativa della schiuma
Λ	–	Costante
\emptyset	–	Modulo di Thiele
k	–	Costante cinetica
δ	–	Spessore dello strato catalitico
ε	–	Grado di vuoto della schiuma

Appendice C

Abbreviazioni

GHG	–	Gas Serra <i>(Greenhouse gas)</i>
SNPA	–	Sistema nazionale protezione ambiente
ISPRA	–	Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
GWP	–	Potenziale di Riscaldamento Globale <i>(Global Warming Potential)</i>
OCFs	–	Schiume Ceramiche a Celle Aperte <i>(Ceramic open cell foams)</i>
CMC	–	Combustione Catalitica del Metano <i>(Catalytic Methane Combustion)</i>
SOFCs	–	Celle a combustibile a ossidi solidi <i>(Solid oxide fuel cells)</i>
WHSV	–	Velocità Spaziale <i>(Weight Hourly Space Velocity)</i>
PPI	–	Pori per inch <i>(pores per inch)</i>
SEM	–	Microscopio Ottico a Scansione <i>(Scanning Electron Microscope)</i>
FESEM	–	Microscopio elettronico a scansione con sorgente ad emissione di campo <i>(Field Emission Scanning Electron Microscopy)</i>
TPO	–	Ossidazione a Temperatura Programmata <i>(Temperature Programmed Oxidation)</i>
Rpm	–	Giri al minuto <i>(revolutions per minute)</i>