

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Caratterizzazione e modellazione del
catalizzatore PdO/Co₃O₄ supportato su
schiuma a cella aperta di zirconia per
l'abbattimento di metano residuo**



Relatori

Prof.ssa Stefania Specchia
Dott. Carmen W. Moncada Quintero

Candidato

Carmen Oppido

Marzo 2022

Indice

1. Introduzione	1
1.1 Presentazione del contenuto dei capitoli	5
2. Reazione di combustione catalitica del metano	7
2.1 Aspetti generali.....	7
2.2 Catalizzatori studiati per condurre la reazione	10
2.2.1 Ottimizzazione nella formulazione della [fase attiva/carrier]	13
2.3 Design dei catalizzatori strutturati.....	14
3. Analisi del trasporto di materia e di calore	19
3.1 Trasporto di materia interno ed esterno.....	19
3.1.1 Prestazione catalitica (cinetica e trasporto di materia)	23
3.2 Analisi del trasporto di calore.....	26
4. Obiettivo del lavoro di Tesi	29
5. Materiali e Metodi.....	31
5.1 Schiume a celle aperte e prodotti chimici.....	31
5.2 Preparazione dei catalizzatori strutturati.....	31
5.3 Caratterizzazione chimico-fisica	32
5.4 Misure di stabilità.....	38
5.5 Modellazione schiuma e considerazioni geometriche	39
5.6 Modello matematico su COMSOL.....	42
6. Risultati e discussione	49
6.1 Caratterizzazione chimico-fisica	49
6.2 Misure di stabilità.....	54
6.3 Studio cinetico	55
6.4 Modellazione della schiuma su COMSOL.....	57
6.5 Validazione dei risultati ottenuti dalla simulazione.....	63
6.6 Valutazione del modulo di Thiele e del fattore di efficacia	74
6.7 Trasporto di calore interno ed esterno.....	75
7. Conclusioni	77
8. Lista dei simboli.....	79
9. Riferimenti bibliografici	82
Ringraziamenti	86

Indice delle figure

Figura 1.1: Concentrazione dei principali gas serra (tratta da [1] con modifiche).....	2
Figura 1.2: Fattori di emissione per i principali combustibili (tratta da [4]).	3
Figura 1.3: Confronto tra le emissioni di CO ₂ da parte dei giacimenti globali di combustibili fossili e il <i>carbon budget</i> per rispettare l'accordo di Parigi (tratta da [5]).	4
Figura 2.1: Campi di applicazione della combustione catalitica del metano (tratta da [8]).	8
Figura 2.2: Componenti dei catalizzatori.....	10
Figura 2.3: Catalizzatori studiati per la combustione catalitica del metano (tratta da [13]).	10
Figura 2.4: A) Quantità ridotta di PdO, B) Quantità ottimale di PdO, C) quantità eccessiva di PdO (tratta da [16]).	14
Figura 2.5: Struttura di un monolita (tratta da [22]).	16
Figura 2.6: Caratteristiche geometriche delle schiume (tratta da [23]).	16
Figura 3.1: Step fondamentali della catalisi eterogenea (tratta da [27]).	19
Figura 3.2: Reazione di combustione del metano su schiuma ceramica (tratta da [28] con modifiche).	20
Figura 3.3: Trasporto di materia gas-solido con reazione chimica e regimi osservati in un monolita (tratta da [29]).	21
Figura 3.4: Lunghezze caratteristiche nella schiuma (tratta da [19]).	22
Figura 3.5: Fenomeni di sinterizzazione in catalisi eterogenea.	26
Figura 5.1: Equazione BET linearizzata.	32
Figura 5.2: Interferenza costruttiva (tratta da [36]).	34
Figura 5.3: Rappresentazione schematica della geometria di un diffrattometro XRD.....	34
Figura 5.4: Rappresentazione delle due tecnologie, EDXRF e WDXRF (tratta da [37]).	35
Figura 5.5: Schema dello spettrometro Raman (tratta da [39]).	37
Figura 5.6: Strumentazione per la tomografia ai raggi X [23].	38
Figura 5.7: Impianto di laboratorio per condurre i test (tratta da [31] con modifiche).	39
Figura 6.1: Micrografie FESEM ottenute per la schiuma Zir_OCF 30ppi.....	51
Figura 6.2: Zir-OCF di 30 ppi: A) struttura vuota, and B) struttura ricoperta con 3 wt.% PdO/Co ₃ O ₄ . Immagini FESEM a 40X e 10,000X ingrandimento (tratta da [28]).	52
Figura 6.3: Spettro Raman della schiuma come supporto del 3 wt.%PdO su 100 mg Co ₃ O ₄ (tratta da [28] con modifiche).	52
Figura 6.4: Ricostruzione 2D delle immagini CT (tratta da [51]).	53
Figura 6.5: (A) Scala di grigi (Zir-OCF [30 ppi]), (B) Segmentazione mediante il Metodo di Otsu, (C) Ricostruzione 3D della schiuma (tratta da [51]).	54
Figura 6.6 : Misure di stabilità: conversione CH ₄ vs temperatura (Catalizzatore Zir-OCF con 3 wt.% PdO su 200 mg Co ₃ O ₄ in condizioni di catalizzatore fresco e invecchiato, testato a 30 NL h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹ e 0.5 vol. % CH ₄ ⁱⁿ) (tratta da [28]).	54

Figura 6.7:Equazione di Arrhenius linearizzata per le tre condizioni di WHSV_30_60_90, 1vol.%CH4, 3wt.% PdO/ 100 mg Co ₃ O ₄ .	55
Figura 6.8: Rappresentazione numero di celle in 1 inch lineare (tratta da [45]).	57
Figura 6.9: Realizzazione cella ideale, (A) 1° passo, (B) 2° passo, (C) 3° e ultimo passo.	59
Figura 6.10: Dimensioni caratteristiche della cella ideale ottenuta.	60
Figura 6.11: Array lineare di lunghezza pari a 30 mm.	60
Figura 6.12: Dominio computazionale.	61
Figura 6.13: Dimensioni della mesh.	62
Figura 6.14: Qualità della Mesh.	63
Figura 6.15: Conversione di metano ottenuta dal modello confrontata con i dati sperimentali ottenuti utilizzando una WHSV=30 [NL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹].	64
Figura 6.16: Conversione di metano ottenuta dal modello confrontata con i dati sperimentali ottenuti utilizzando una WHSV=60 [NL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹].	65
Figura 6.17: Conversione di metano ottenuta dal modello confrontata con i dati sperimentali ottenuti utilizzando una WHSV=90 [NL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹].	66
Figura 6.18: Conversione del metano in funzione della temperatura per le due condizioni di WHSV=30 e 90 [NL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹] (Confronto modello-prove sperimentali).	67
Figura 6.19: Velocity Streamline.	68
Figura 6.20: Velocità in un campione di lunghezza pari a 15mm.(WHSV=30 [NL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹]).	68
Figura 6.21:Velocità in un campione di lunghezza pari a 15 mm (WHSV=90 [NL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹]).	69
Figura 6.22:Concentrazione di metano lungo la schiuma per il caso a WHSV=30[NL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹].	70
Figura 6.23: Concentrazione di metano lungo la schiuma per il caso aWHSV=90[NL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹].	71
Figura 6.24: Primo numero di Damköhler (t_c/t_r) per le due condizioni di WHSV=30, 90 [NL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹].	72
Figura 6.25: Secondo numero di Damköhler(t_{ext}/t_r)per le due condizioni di WHSV=30,90[NLg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹].	73
Figura 6.26: Fattore di efficacia in funzione del modulo di Thiele per le due condizioni di WHSV=30 e 90 [NL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹].	74
Figura 6.27: Numero di Damköhler per il trasporto di calore interno in funzione della temperatura, per le due condizioni di WHSV=30 e 90 [NL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹].	75
Figura 6.28: Numero di Damköhler per il trasporto di calore esterno in funzione della temperatura, per le due condizioni di WHSV=30 e 90 [NL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹].	76

Indice delle Tabelle

Tabella 5.1: Parametri definiti come input.	43
Tabella 5.2: Parametri definiti per la condizione di WHSV 30 [NL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹].	44
Tabella 5.3: Parametri definiti per la condizione di WHSV 60 [L g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹].	44
Tabella 5.4: Parametri definiti per la condizione di WHSV 90 [L g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹].	45
Tabella 6.1: Valutazione dell'area superficiale specifica (SSA), della dimensione media dei pori (D _{SSA}) dei campioni e supportato dalla schiuma a base di zirconia (tratta da [51]).....	49
Tabella 6.2: Valutazione della dimensione media dei cristalliti (tratta da [51]).....	50
Tabella 6.3: Valutazione del contenuto di palladio nel catalizzatore costituito da ossido di cobalto dopato con ossido palladio (tratta da [51]).....	50
Tabella 6.4: Valori massimi e minimi, valori medi e deviazione standard delle grandezze geometriche della schiuma analizzata (Zir_OCF 30ppi).....	53
Tabella 6.5: Statistica Mesh.....	61
Tabella 6.6: Statistica Mesh per una singola cella ideale.....	62

1. Introduzione

La comunità scientifica ha usato per la prima volta la dicitura “effetto serra” negli ultimi anni del 1800 senza alcuna implicazione negativa ma indicandone un fenomeno naturale da cui dipende la temperatura della superficie terrestre. Ciò è cambiato alla fine del 1900, quando gli è stato attribuito il fenomeno dell’alterazione del clima. L’effetto serra dipende dalla concentrazione di gas serra presenti in atmosfera, è da considerarsi un sofisticato equilibrio. Per comprendere cosa s’intende per “gas serra” è necessario tener presente che dell’energia solare che raggiunge il nostro pianeta, circa il 30% viene riflessa nello spazio, la restante parte attraversa l’atmosfera e raggiunge la superficie terrestre riscaldando così il pianeta. Il calore assorbito dalla superficie terrestre viene poi irradiato di nuovo sotto forma di radiazioni infrarosse, delle quali circa il 90% viene catturata dai gas in atmosfera (gas serra) e rinviata alla superficie terrestre.

Dagli anni '60 molte attività hanno richiesto l’uso di energia, in particolare derivante dalla combustione dei combustibili fossili, contribuendo così all’aumento dei gas serra in atmosfera. L’utilizzo dei combustibili fossili per la produzione di elettricità, calore e per il settore dei trasporti, rappresenta la principale causa dell’incremento delle emissioni dei gas serra; l’impatto più rilevante è causato dal settore dei trasporti.

La Figura 1.1 [1] mostra la composizione dei gas serra (in termini di anidride carbonica e metano) emessi dalle attività in tutto il mondo dal 1978. L’anidride carbonica (CO₂), il metano (CH₄), l’ossido di diazoto (N₂O), il triclorofluorometano (CFC-11) e il diclorodifluorometano (CFC-12) rappresentano circa il 96% del forzante radiativo diretto derivante dai gas serra. Con il continuo aumento delle emissioni di questi composti si è riscontrata una quantità crescente di calore intrappolato negli strati più bassi dell’atmosfera e un aumento della temperatura [1].

Secondo i dati riportati dall’ *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), l’aumento della concentrazione dei gas serra è in modo inequivocabile causa delle attività da parte dell’uomo che ha contribuito in modo rilevante all’aumento della probabilità di accadimento degli eventi climatici estremi, quali: forti ondate di calore e siccità su scala globale, allerta incendi e inondazioni in determinati luoghi. In particolare, dal 2011 viene riportata una media annuale di 410 ppm per l’anidride carbonica (CO₂), 1866 ppb per il metano (CH₄), e 332 ppb per l’ossido di diazoto (N₂O). La temperatura media della superficie terrestre è aumentata di circa 0.85°C tra il 1880 e il 2012, per contenere l’aumento del surriscaldamento terrestre entro +1,5°C è necessario dimezzare le emissioni climalteranti entro il 2030 e azzerarle entro il 2050 [2].

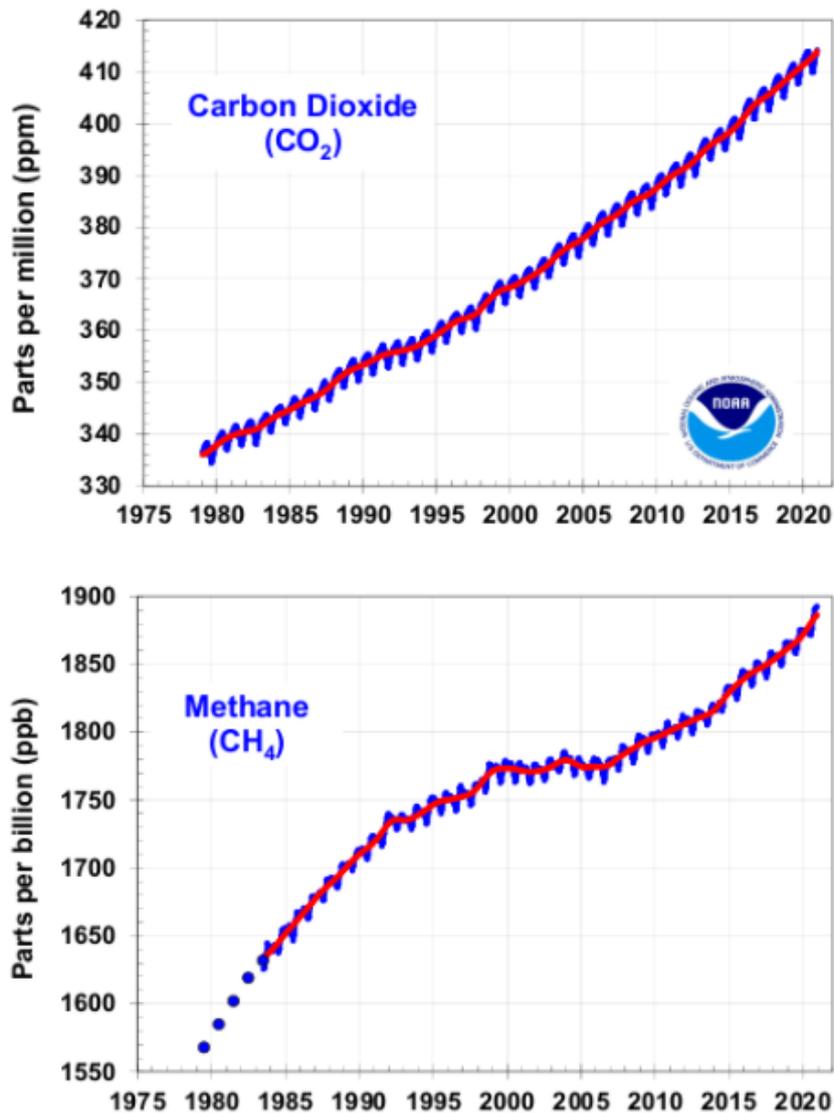


Figura 1.1: Concentrazione dei principali gas serra (tratta da [1] con modifiche).

In altre parole, l'uomo rappresenta il problema ma potrebbe diventarne la soluzione implementando nuove tecnologie per contenere le emissioni. È necessario mettere in atto strategie di mitigazione al fine di diminuire la probabilità di ritrovarsi a fronteggiare eventi climatici estremi rischiosi per l'uomo e per gli ecosistemi, a tal proposito da un lato ci sono alcune strategie ancora in via di sviluppo che prendono in considerazione il processo della cattura, stoccaggio e riutilizzo della CO₂. Essendo quest'ultima una molecola molto stabile, la separazione da altri gas, la scissione dei legami o l'operazione di legarla a qualsiasi altra sostanza richiede molta energia e ne rappresenta il principale ostacolo. L'altra sfida è la riduzione della CO₂ a metanolo utilizzando idrogeno prodotto per elettrolisi dell'acqua tramite energia elettrica rinnovabile, il metanolo prodotto in questo modo può essere riutilizzato per produrre energia o usato direttamente come componente aggiuntivo del carburante nel campo dell'autotrazione. Dall'altro lato ci sono invece le tecnologie di decarbonizzazione convenzionali, ovviamente tutti questi sforzi nel cercare di contenere le emissioni devono coinvolgere sia la domanda che l'offerta di energia; nell'ambito delle strategie convenzionali

si ritrovano: l'introduzione dell'energia rinnovabile lato domanda, il passaggio ai combustibili con basso tenore di carbonio lato offerta, come per esempio il gas naturale [3].

Il gas naturale, composto principalmente da metano, trova largo impiego come alimentazione delle turbine a gas che provvedono a supportare le reti elettriche e rappresenta il combustibile "pulito" più interessante nel settore dei trasporti. Infatti, il metano (CH_4) è l'alcano più semplice, con il più basso contenuto di carbonio per cui la sua combustione produce la più bassa quantità di CO_2 , rilasciando al contempo la più alta quantità di energia per ciascun grammo di CO_2 prodotta. A dimostrazione di ciò, il contenuto energetico del gas naturale equivale a 55.7 kJ g^{-1} rispetto ai 39.3 kJ g^{-1} del carbone e i 43.6 kJ g^{-1} del petrolio. A tal proposito, è interessante evidenziare che le emissioni di anidride carbonica si riducono del 50% rispetto a quelle derivanti dall'utilizzo del carbone e del 30% rispetto a quelle provenienti dall'utilizzo del petrolio.

Oltre il contributo energetico maggiore, all'impiego del gas naturale sono attribuiti ulteriori vantaggi:

- svolge un ruolo importante nella transizione a breve e medio termine verso sistemi energetici sostenibili, rendendo flessibili i processi che ne fanno uso, per esempio nel caso delle turbine a gas consente a queste ultime di rispondere rapidamente alle fluttuazioni lato domanda e di sostenere le risorse rinnovabili compensando rapidamente ai cali nell'approvvigionamento di energia solare o eolica. Inoltre, è un buon partner per l'energia idroelettrica, fornendo un approvvigionamento elettrico sicuro quando le precipitazioni sono limitate;
- è abbondante e meno costoso rispetto agli altri combustibili;
- dalla sua combustione si ottengono minori quantità di inquinanti rispetto alla combustione di qualsiasi altro combustibile fossile, ciò è vero perché ha un contenuto di impurità inferiore rispetto agli altri idrocarburi, quest'ultimo aspetto è mostrato nella Figura 1.2 [4]:

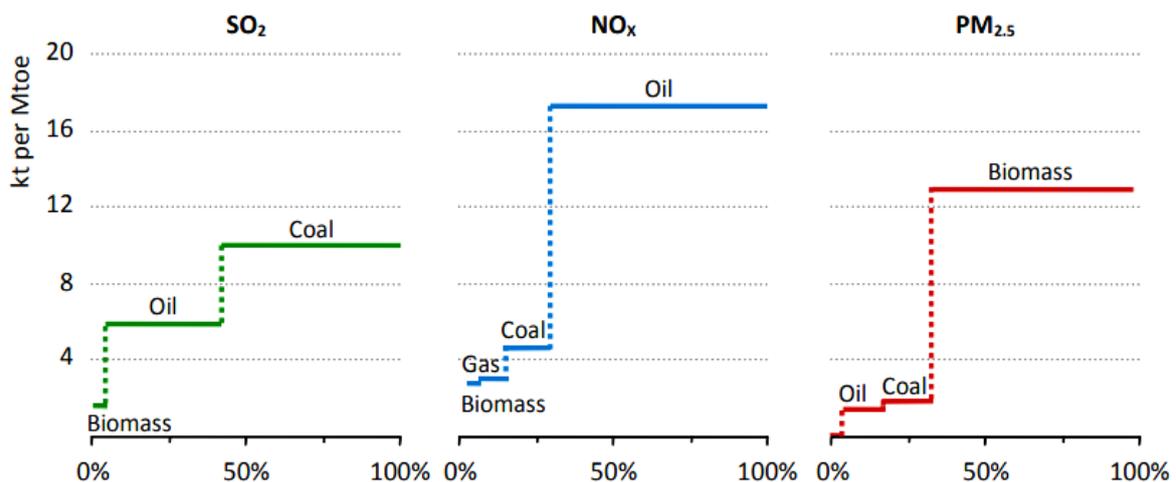


Figura 1.2: Fattori di emissione per i principali combustibili (tratta da [4]).

Nonostante ciò, l'eventuale rilascio di metano incombusto in atmosfera rappresenta il fattore che vanifica parte dei vantaggi precedentemente citati.

Infatti, il metano è di gran lunga più impattante della CO_2 riguardo il riscaldamento globale, quest'ultimo aspetto è facilmente dimostrabile considerando l'indicatore più utilizzato per

misurare il riscaldamento globale causato dall'effetto serra da un gas: il *Global Warming potential* (GWP), ovvero il rapporto tra l'impatto causato da un gas in un determinato arco temporale, rispetto a quello generato nello stesso arco di tempo dalla stessa quantità di anidride carbonica (CO₂). Il metano ha un indice GWP calcolato su 100 anni circa pari a 28, ovvero una certa quantità di metano rilasciata è circa ventotto volte più impattante rispetto alla stessa quantità di anidride carbonica.

Contenere il surriscaldamento globale al di sotto di +2°C è la nuova grande sfida, l'attenzione principale è rivolta alle emissioni di CO₂, ma tale obiettivo diventerà sempre più difficile se anche la riduzione delle emissioni di metano non verrà affrontata con rapidità e determinazione.

Nella Figura 1.3 [5] viene illustrato come *carbon budget* la massima quantità di anidride carbonica che può essere emessa. Dal grafico è evidente che l'utilizzo del petrolio, carbone e gas nei giacimenti e miniere esistenti, spingerebbe l'innalzamento della temperatura media globale oltre i +2°C.

Per rientrare nei +1.5°C è necessario dimezzare le emissioni di anidride carbonica entro il 2030.

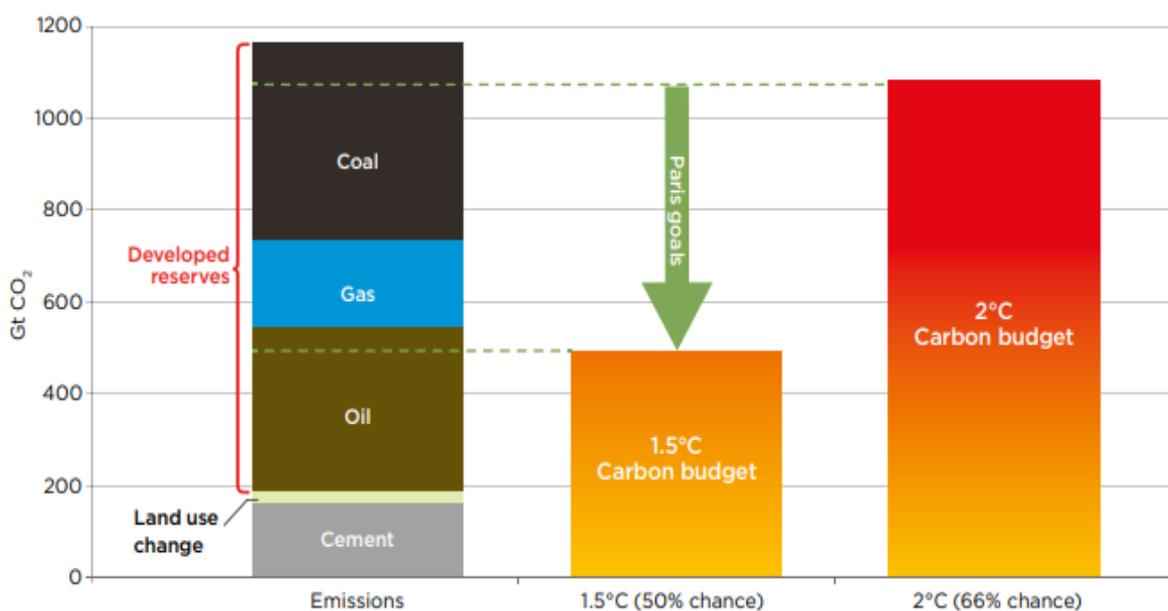


Figura 1.3: Confronto tra le emissioni di CO₂ da parte dei giacimenti globali di combustibili fossili e il *carbon budget* per rispettare l'accordo di Parigi (tratta da [5]).

Numerosi settori contribuiscono alle emissioni di metano, poiché esso ha un più alto potenziale sul riscaldamento globale rispetto all'anidride carbonica e al contempo rispetto a quest'ultima ha una vita più breve, le strategie di mitigazione nei suoi confronti offrono la possibilità di contenere i cambiamenti climatici in un arco temporale relativamente breve.

Per ciascun settore esistono ad oggi una serie di attività in grado di ridurre le emissioni di metano a livello globale entro il 2030, strategie che non coinvolgono eccessivi costi ma da non poter ritenere esaustive.

Nel settore dei combustibili fossili si distinguono tecnologie come:

- recupero del metano fuggitivo dalle miniere durante l'estrazione del carbone, questo tipo di metano recuperato può essere immesso nella rete di distribuzione del gas naturale (concentrazione richiesta 96%) previa rimozione di acqua, oppure può trovare impiego nella generazione di elettricità *on-site*, o ancora per supportare le operazioni di essiccamento di carbone e i boilers per fornire calore alle miniere, in questo caso non si necessita di particolari purezze. Il metano di spurgo che si ritrova nell'aria di ventilazione con livelli di concentrazione al di sotto dell'1%, viene sottoposto invece a tecnologie di ossidazione, quest'ultime risultano convenienti nell'intervallo di concentrazione 0.25%-1.25%, quando ci si ritrova a concentrazioni inferiori all'estremo minimo è richiesto un combustibile aggiuntivo. La combustione convenzionale risulta estremamente costosa perché richiede apparecchiature costose e non si ha nessun guadagno. Lo sviluppo di catalizzatori idonei per condurre una combustione catalitica risulterebbe in grado di abbassare questi costi e al contempo a limitare le emissioni;
- recupero del metano rilasciato durante l'estrazione del petrolio o la produzione e la distribuzione del gas naturale. Questo recupero richiede spese consistenti in termini di installazioni e controlli delle apparecchiature richieste;

Nel settore del trattamento dei rifiuti il processo di digestione anaerobica dei rifiuti produce metano, a tal proposito nella gestione delle discariche devono essere considerate delle tecnologie per ridurre tali emissioni. Spesso viene praticata la combustione in torcia del metano prodotto poiché il recupero richiede costi importanti, questo tipo di operazione non è caratterizzato da nessun tipo di controllo per quanto riguarda la combustione quindi, nessun controllo sulle emissioni. Tecnologie in grado di rispettare ciò in questo settore potrebbero coinvolgere operazioni come il recupero del gas prodotto e il suo utilizzo per *end users* nelle vicinanze [6].

Dei vari settori, quello dei trasporti resta tra i primi a causare maggiori emissioni di metano incombusto. Infatti, il gas naturale anche in questo ambito ha acquisito interesse rilevante rispetto alla benzina e al diesel avendo un più basso contenuto di impurità e non causando quindi problemi di emissioni di particolato e ossidi di azoto. Per esempio, rispetto al diesel, il gas naturale nel settore dei trasporti produce il 95% in meno di particolato e il 70% in meno ossidi di azoto.

Le stringenti limitazioni imposte sulle emissioni di questo potente gas serra richiedono delle strategie di mitigazione estremamente efficienti, la combustione catalitica completa del metano a basse temperature è la più interessante. In particolare, essa consente di avere controllo della reazione consentendo così di raggiungere una sicurezza maggiore nel processo, permette di rispettare i limiti sulle emissioni e al contempo permette di ottenere un risparmio dal punto di vista energetico, in quanto necessita di una finestra di lavoro traslata verso temperature di gran lunga inferiori rispetto alla combustione convenzionale.

1.1 Presentazione del contenuto dei capitoli

Nel seguente capitolo vengono illustrate le caratteristiche generali legate alla tecnologia della combustione catalitica del metano a basse temperature, i catalizzatori studiati negli anni e l'ottimizzazione di quest'ultimi in termini di fase attiva, supporto e morfologia per ricavarne la massima attività.

A seguire verrà mostrato uno studio sugli effetti legati al trasporto di calore e di massa per il catalizzatore scelto e ottimizzato.

Nell'ultima parte di questo lavoro di tesi verrà illustrato uno sviluppo di modellazione sulla morfologia del catalizzatore scelto, lo studio e l'implementazione di un modello per la

convezione-diffusione-reazione sul modello geometrico della schiuma realizzato che si concluderà con la presentazione e la discussione dei risultati e completata con ulteriori approfondimenti circa la valutazione del fattore di efficacia e la validazione delle ipotesi riguardo la trascurabilità dei gradienti di temperatura.

2. Reazione di combustione catalitica del metano

2.1 Aspetti generali

Nell'ambito delle strategie studiate per evitare il rilascio del metano incombusto in atmosfera, la combustione catalitica del metano è considerata un'alternativa promettente rispetto alla combustione convenzionale, importante sia nei processi di produzione di calore ed energia (per esempio tramite turbine a gas) che per l'abbattimento delle emissioni dirette di metano residuo.

L'atto catalitico procede attraverso la rottura e la formazione di legami, garantendo un'elevata efficienza di trasformazione energetica.

Il metano è un idrocarburo fortemente stabile, scindere un legame C-H richiede ben più energia rispetto alla scissione di un legame C-C, l'energia di attivazione della reazione di combustione convenzionale del metano è circa 100-200 [kJ mol⁻¹] richiedendo l'applicazione di temperature molto alte (fino a 1600 °C), queste ultime favoriscono la formazione di sottoprodotti nocivi come gli NO_x che generano smog fotochimico, compromettendo la salute dell'uomo e quella degli ecosistemi. In particolare, essendo tre i meccanismi che conducono alla formazione degli ossidi di azoto durante un processo di combustione, essi possono essere suddivisi in tre categorie:

- *thermal NOx*, si formano a partire dall'azoto e dall'ossigeno presenti nell'aria comburente tramite il meccanismo di Zeldovich, l'equilibrio viene raggiunto in un arco temporale dell'ordine dei millisecondi quando la temperatura supera i 1775 K. Inoltre, la velocità di produzione di tali composti cresce linearmente con il tempo di residenza,
- *prompt NOx*, sono prodotti dalla combinazione tra l'azoto presente nell'aria comburente e i radicali formati in prossimità del fronte di fiamma. La loro formazione è favorita in condizioni ricche, ovvero quando si lavora con un eccesso di combustibile,
- *fuel NOx*, sono generati per via dell'azoto presente nel combustibile.

Per rispettare i limiti imposti sulle emissioni, è richiesta l'applicazione di tecnologie in grado di agire con basse temperature [7].

Il gas naturale è composto principalmente da metano, ha un bassissimo contenuto di azoto e zolfo, inoltre, la reazione di combustione catalitica in condizioni magre, definita come un processo di combustione in assenza di fiamma con eccesso di comburente, si candida al primo posto tra le strategie di mitigazione delle emissioni di metano poiché riesce a combinare l'esigenza di raggiungere la completa ossidazione del combustibile a temperature moderate (<600 °C) e la necessità di rispettare i limiti sulle emissioni (~5 ppm rispetto ai 150–200 ppm della combustione convenzionale), infatti la reazione catalitica è caratterizzata da un'energia di attivazione inferiore rispetto alla combustione convenzionale, circa 40-80 [kJ mol⁻¹].

Tale tecnologia trova impiego in diversi campi di applicazione (mostrati in Figura 2.1 [8]), tra essi si ritrovano:

- i veicoli, in cui l'intervallo di temperatura in cui far avvenire l'ossidazione completa del metano è 300-700°C,
- turbine a gas, in cui il gas combusto è utilizzato per guidare la turbina verso la produzione di energia, con temperature dai 700 ai 1400°C;
- celle a combustibile con ossidi solidi, dove la conversione elettrochimica del metano se opportunamente controllata può restituire un'elevata efficienza di conversione, si

posizionano in un intervallo di temperatura intermedio tra i veicoli e le turbine, ovvero 500-1000°C;

- sistemi di riscaldamento domestico, in cui viene sfruttato il calore rilasciato dall'esotermicità della reazione. In questo caso le temperature oscillano tra i 300 e i 700°C;
- meccanismi di combinazione con reazioni endotermiche (300-700°C), in questo caso il calore proveniente dalla reazione di combustione catalitica del metano viene utilizzato per sostenere reazioni endotermiche e per assicurare la continuità del processo rendendolo autotermico.

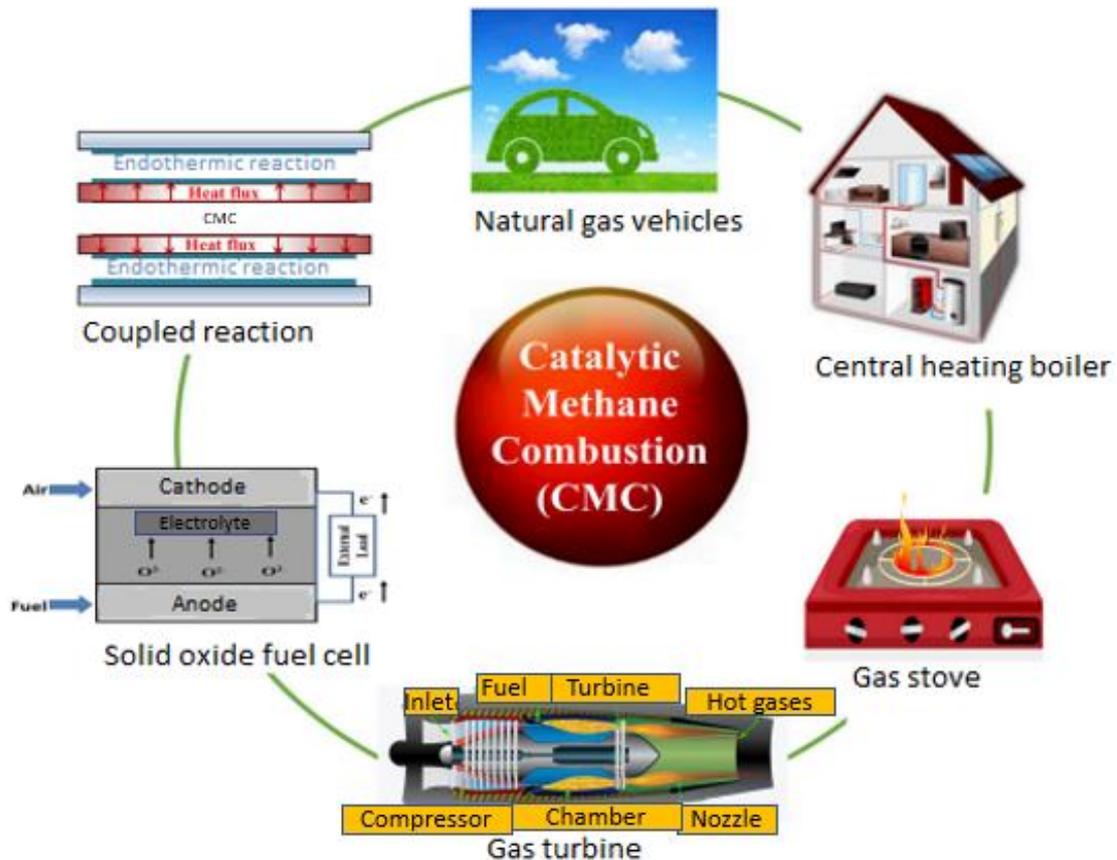


Figura 2.1: Campi di applicazione della combustione catalitica del metano (tratta da [8]).

È interessante notare che a seconda dell'ambito in cui la reazione lavora, possono distinguersi due intervalli di temperatura, uno più basso 300-700°C e uno più alto 700-1400°C. Il primo intervallo risulta più interessante in quanto garantisce una notevole diminuzione delle emissioni di inquinanti ed inoltre permette ai catalizzatori utilizzati di lavorare più a lungo, conferendogli una stabilità termica superiore.

Il settore dei trasporti è responsabile di oltre il 20% delle emissioni di gas serra in Europa, il gas naturale rappresenta l'unica alternativa per poter continuare ad utilizzare combustibili di natura fossile, tuttavia, è necessario considerare il processo di trattamento dei gas di scarico. In generale, la natura del combustibile insieme alle condizioni di funzionamento del motore (combustione in condizioni magre o stechiometriche) influenzano la progettazione, le condizioni di lavoro e la durata del sistema di trattamento dei gas esausti [9].

L'obiettivo principale è quello di sviluppare catalizzatori in grado di mostrare la massima attività a basse temperature, la migliore resistenza all'avvelenamento e al fenomeno della sinterizzazione.

Con riferimento al processo di abbattimento del metano nei gas esausti, ulteriori ostacoli da superare si presentano per via delle condizioni richieste dalla reazione d'interesse:

- la piccola concentrazione di metano nei gas esausti (500-1000 ppm),
- la significativa quantità di vapore acqueo (10-15%) e anidride carbonica (15%) nei gas esausti,
- l'eccesso di ossigeno,
- la presenza di SO_x (circa 1 ppm) e NO_x [10].

Ci si affida ad ogni modo a catalizzatori solidi, essi semplificano molto il design dei processi essendo facilmente recuperabili dai prodotti di reazione e riutilizzabili, mostrando una buona stabilità e risolvendo alcune problematiche relative alla solubilità. Dall'altro lato anch'essi presentano dei punti deboli, considerando che il passaggio chiave della reazione in questione avviene sui siti attivi del catalizzatore, ovvero difetti ed eterogeneità presenti sulla superficie esposta del catalizzatore, poiché la richiesta più importante nel corso degli anni è diventata l'elevata selettività nei processi catalitici e la selettività richiede il controllo delle proprietà strutturali ed elettroniche dei siti catalitici a livello molecolare, ciò è in generale abbastanza difficile da realizzare nei solidi, a tal proposito il lavoro di sviluppo di catalizzatori solidi risulta essere molto complesso [11]. Inoltre, nel controllo degli inquinanti si lavora con un flusso di reagenti gassosi che attraversa il catalizzatore solido, la velocità di reazione è proporzionale al numero di siti catalitici esposti ai reagenti in fase gas, dunque, per massimizzare il numero di siti attivi è importante disperdere il catalizzatore su un supporto (carrier) con un'elevata area superficiale.

I catalizzatori usati risultano costituiti sempre da due componenti: una fase attiva ed un supporto (a sua volta costituito da un carrier e un substrato), entrambi giocano un ruolo chiave nel far avvenire la reazione nelle condizioni richieste.

Nel suo complesso il catalizzatore deve mostrare la più bassa temperatura di ignizione della miscela combustibile/comburente e un'attività sufficientemente elevata da garantire ossidazione completa del combustibile. Il carrier, generalmente costituito da materiale inorganico poroso, disperde il principio attivo massimizzando il contatto gas-specie attiva e spesso gioca un ruolo importante nel supportare l'attività interagendo con la fase attiva, la selettività e la stabilità del catalizzatore.

Il supporto deve garantire perdite di carico sufficientemente basse e al contempo una buona stabilità meccanica, nell'ambito della catalisi ambientale spesso esso si presenta sotto forma di monoliti ceramici o metallici con struttura a nido d'ape oppure sotto forma di schiuma. Inoltre, l'intero complesso deve esibire elevata resistenza ai possibili shock termici e alla presenza eventualmente di veleni.

Più in generale, l'obiettivo è sviluppare un catalizzatore che sia in grado di fornire elevata attività anche dopo un uso prolungato. Schematicamente il catalizzatore può immaginarsi costituito dai componenti illustrati nella Figura 2.1:

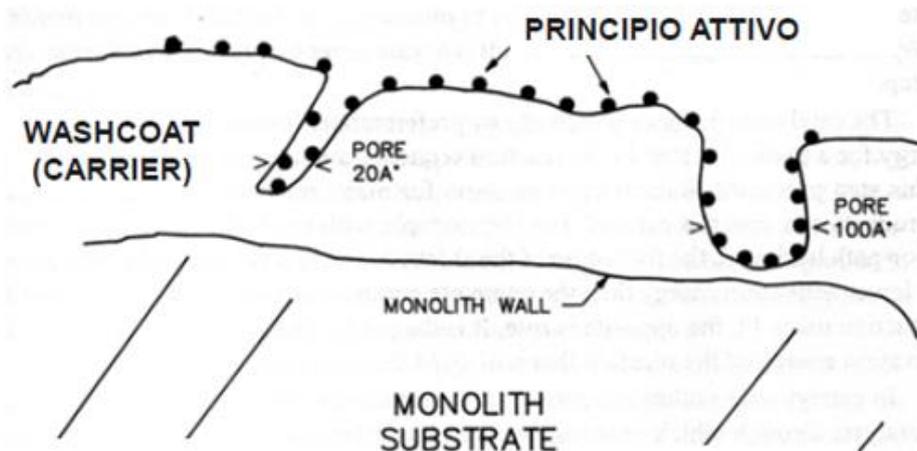


Figura 2.2: Componenti dei catalizzatori.

2.2 Catalizzatori studiati per condurre la reazione

Diversi catalizzatori sono stati testati per condurre l'ossidazione catalitica completa del metano a basse temperature: metalli nobili supportati (palladio, platino, rodio, oro), ossidi di metalli di transizione [12], perovskiti e alluminati. Nella figura 2.3 [13] sono illustrate reazione e catalizzatori studiati per essa:

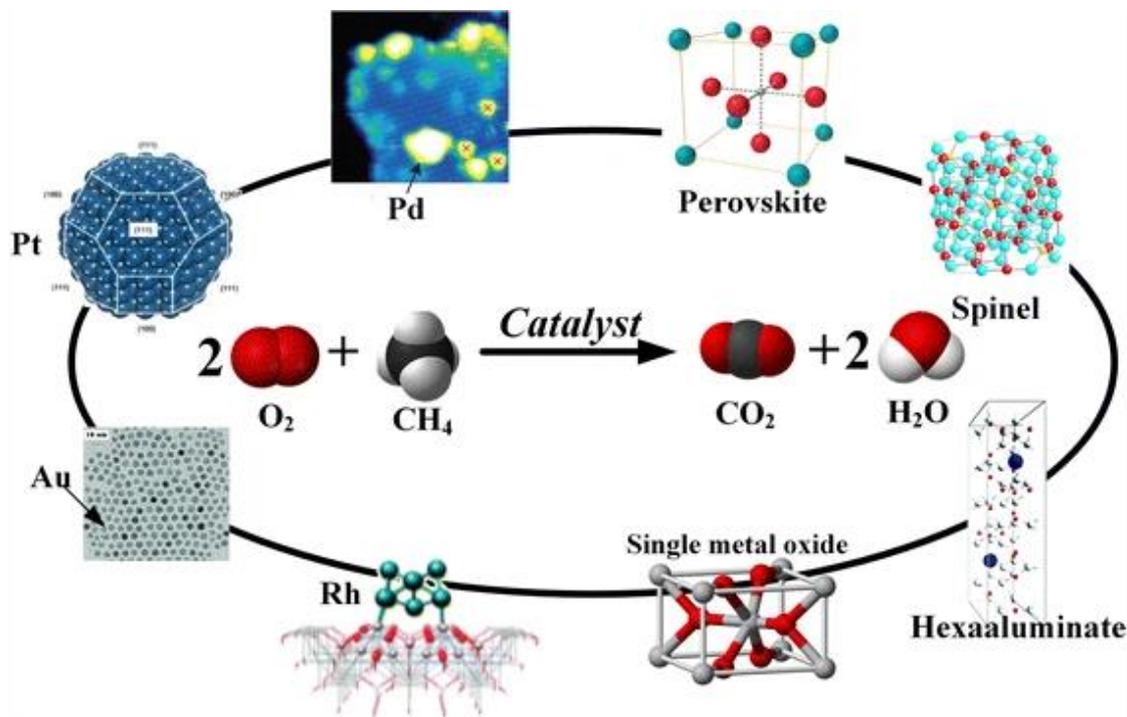


Figura 2.3: Catalizzatori studiati per la combustione catalitica del metano (tratta da [13]).

La performance dei catalizzatori supportati è il risultato della combinazione della fase attiva e del tipo di supporto utilizzato, per tutti gli studi effettuati e da effettuare le due sfide restano: raggiungere la più bassa temperatura di *light off* e la più alta stabilità termica.

Rispetto agli ossidi metallici, i metalli nobili presentano come vantaggi: un'attività specifica per l'ossidazione degli idrocarburi più alta, una resistenza più grande alla perdita di attività a basse temperature e una minore sensibilità allo zolfo a temperature al di sotto di 500°C. Tuttavia, la loro attività decade significativamente se vengono raggiunte temperature tra 600-900°C poiché si va incontro a sinterizzazione, ovvero una riduzione di superficie esposta e quindi dell'attività catalitica.

Tra i metalli nobili supportati, il palladio (Pd) è quello che mostra la minor volatilità ad alte temperature ma anche la più elevata attività alle basse temperature per la combustione catalitica del metano in condizioni magre. L'attività catalitica dei catalizzatori a base di palladio dipende significativamente dalla natura della fase attiva (Pd, PdO o un mix dei due Pd-PdO) che risulta ancora in fase di studio ma anche dal carrier che gioca un ruolo chiave, poiché può lavorare come stabilizzante o in alcuni casi essere coinvolto nella reazione. Il palladio, infatti, necessita di essere ben disperso su un adeguato materiale di supporto, tipicamente per la sua elevata attività sono richieste piccole quantità per condurre la reazione di combustione, 0.1-0.5wt.%. Nonostante siano stati proposti meccanismi contraddittori, un punto comune è che sia la forma ridotta che quella ossidata del palladio (Pd e PdO_x) catalizzano l'ossidazione del metano, ma con efficacia diversa e a temperatura diversa. In aggiunta a ciò è da considerare l'avvelenamento da parte di composti contenenti zolfo e da parte del vapor d'acqua a cui i catalizzatori a base di palladio sono soggetti. In particolare, i composti contenenti zolfo (SO₂, H₂S) si adsorbono sulla superficie esposta delle particelle di ossido di palladio e si convertono in solfati, specie molto stabili, sottraendo così siti attivi al processo di combustione. Il supporto (carrier) è da ottimizzare in modo da impedire o almeno rallentare l'avvelenamento della specie attiva. Per quanto riguarda invece l'azione inibitrice del vapor d'acqua, un aumento di concentrazione di quest'ultimo conduce ad una competizione tra metano e vapor d'acqua nell'adsorbimento sui siti attivi, si va incontro a disattivazione per la formazione di idrossido di palladio (Pd(OH)₂) [13].

Tra i metalli nobili candidati per l'ossidazione di idrocarburi si ritrovano anche il platino (Pt), il rodio (Rh) e l'oro (Au); essi sono meno attivi nei confronti del metano rispetto al palladio.

I catalizzatori a base di platino sono più utilizzati per combustione in condizioni ricche o per reazioni di combustione che coinvolgono idrocarburi a numero maggiore di atomi di carbonio. Il rodio invece è un sottoprodotto della metallurgia del platino, la sua produzione annuale mondiale è molto minore rispetto a platino e palladio. Infine, l'oro considerato storicamente come metallo inerte, se opportunamente supportato trova impiego nell'ossidazione catalitica del monossido di carbonio a basse temperature [14]; per la combustione del metano è meno interessante probabilmente perché richiede elevate temperature per l'attivazione dei legami C-H, per cui si riconferma il palladio come metallo nobile più attivo per il metano.

Il carrier/supporto provvede ad aumentare l'area superficiale del metallo o dell'ossido, permettendo una dispersione sotto forma di particelle molto piccole (nanometriche), aumentando così la stabilità termica e riducendo notevolmente il verificarsi di fenomeni di sinterizzazione.

Tra i carriers largamente diffusi si ritrovano:

- la γ -Al₂O₃, per i bassi costi di sintesi e l'elevata area superficiale specifica (100-150 m² g⁻¹), tuttavia, essa ha una finestra di lavoro in termini di temperatura abbastanza ristretta (400-800°C), ovvero in prossimità dell'estremo superiore di temperatura comincia la sua trasformazione in configurazioni differenti sino ad arrivare a quella con la più bassa area superficiale, l' α -Al₂O₃ (1-5 m² g⁻¹). La sinterizzazione e quindi la chiusura dei pori

dell'allumina può essere ritardata tramite l'aggiunta di precursori, per esempio piccole quantità di ossido di lantanio (La_2O_3), ossido di bario (BaO), diossido di silicio (SiO_2) [15];

- la zirconia come supporto (ZrO_2) permette di avere elevata stabilità nei confronti del vapor d'acqua e la sua superficie non viene facilmente solfatata, essendo più acida in superficie dell'allumina. All'aumentare della temperatura anche per la zirconia potrebbero verificarsi dei cambiamenti strutturali, infatti può presentarsi in due diverse forme cristalline, la monoclinica e la tetraedrica. Per ritardare la perdita di area superficiale basterebbe applicare un'appropriata tecnologia di preparazione, per esempio doparla con ossido di ittrio (Y_2O_3) o diossido di silicio (SiO_2). La zirconia inoltre ha la capacità di generare soluzioni solide con l'ossido di cerio (CeO_2) migliorando le proprietà redox, ovvero, la capacità di immagazzinare ossigeno;
- alcune miscele di ossidi, come: $\text{Si-AL}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2/\text{SiAl}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-Si-AL}_2\text{O}_3$ vengono sintetizzate per migliorarne le proprietà redox .

In generale, i metalli nobili si ritrovano a dover fronteggiare il problema dei costi elevati e la difficile reperibilità, per questo motivo molto interesse è rivolto anche nei confronti degli ossidi di metalli di transizione. Il vantaggio di utilizzare degli ossidi di metalli di transizione rispetto agli ossidi di metalli risiede nel fatto che per avere elevata attività, gli ioni metallici devono poter assumere più stati di valenza e partecipare al ciclo redox.

I gruppi rappresentativi degli ossidi di metalli di transizione che rivestono un ruolo importante nella reazione di interesse sono stati suddivisi in tre classi: perovskiti, spinelli e esaaluminati:

- la perovskite è costituita da gruppi di ossidi la cui formula rappresentativa è ABO_3 , in cui A è il catione più grande e B quello più piccolo. L'attività dipende significativamente da B, quest'ultimo è spesso costituito da ferro, cobalto o manganese, mentre per il catione A ci si riferisce spesso al lantanio, tuttavia, la parziale sostituzione dei due cationi permette di modulare l'attività catalitica del complesso. Il problema chiave è rappresentato dall'avvelenamento da zolfo. L'adsorbimento di SO_2 dà origine a reazioni con l'ossigeno generando solfati, solfiti e/o solfuri a seconda della temperatura e della formulazione del catalizzatore. Tuttavia, il doping con metalli nobili aiuta ad incrementare la resistenza nei confronti dei veleni a base di zolfo. Inoltre, rispetto ai metalli nobili, la perovskite mostra un'attività catalitica di gran lunga minore [13].
- lo spinello ha una formula rappresentativa del tipo: AB_2O_4 , la distribuzione normale dei cationi prevede gli ioni A come cationi bivalenti in siti tetraedrici, invece B come cationi trivalenti in siti ottaedrici. I tipici spinelli per la combustione del metano sono a base di cobalto o cromo, inoltre, una sintesi con un controllo sulla forma della struttura permette di modificarne le proprietà catalitiche, in generale lo spinello presenta un'attività significativa nei confronti della combustione del metano a basse temperature;
- l'esaaluminato riveste un ruolo importante nelle applicazioni catalitiche per la sua elevata stabilità termica: non sinterizza facilmente grazie alla sua struttura lamellare. Essa però è molto difficile da sintetizzare poiché durante la fase di calcinazione e dei trattamenti termici tende ad agglomerare. Riveste un ruolo migliore nella combustione catalitica del metano ad alte temperature.

È chiaro che, la più grande limitazione nella reazione di combustione catalitica del metano è l'attivazione del legame C-H, questo aspetto è strettamente legato allo stato di ossidazione, alla morfologia e alla composizione chimica della superficie del catalizzatore.

2.2.1 Ottimizzazione nella formulazione della [fase attiva/carrier]

Negli ultimi anni è stata valutata come alternativa più valida al costo molto elevato dei metalli nobili e alla loro difficile reperibilità, l'utilizzo di ossidi di metalli di transizione, in particolare spinelli a base di cobalto. Tuttavia, dopare lo spinello di cobalto con altri elementi conduce a fenomeni che migliorano l'attività catalitica nel composto di partenza, i fenomeni in questione possono coinvolgere per esempio difetti strutturali, ovvero vacanze in termini di ossigeno. Infatti, gli ossidi con struttura a spinello a base di cobalto presentano attività catalitica in una finestra di lavoro che va da 350°C a 600°C se opportunamente preparati. Il metodo della *solution combustion synthesis* (SCS) restituisce risultati migliori in termini di attività rispetto al metodo della precipitazione [16].

Il metodo di sintesi se accuratamente controllato, influenza le caratteristiche del materiale sintetizzato, non solo, anche la sua reattività, selettività e stabilità. La tecnica della *solution combustion synthesis* per sintetizzare polveri di ossidi è molto semplice ed economica, spesso viene scelta perché permette di produrre dei materiali su scala nanometrica stabili, richiede temperature non troppo elevate e brevi tempi di reazione, quindi, bassi costi di produzione. In questa metodologia vengono usati i nitrati come precursori dei metalli, poiché i gruppi NO_3^- lavorano come ossidanti e generano al contempo soluzioni molto concentrate per la loro elevata solubilità in acqua. Per quanto riguarda il combustibile di natura organica, esso viene utilizzato come agente riducente e la sua decomposizione dà luogo ad una grande quantità di gas che agisce ottimizzando le proprietà strutturali del catalizzatore, infatti permettendo la frammentazione degli agglomerati, il prodotto finale risulta costituito da clusters nanometrici con elevata area superficiale.

Poiché lo spinello da solo esibisce una certa attività nei confronti della reazione d'interesse, nel conseguire l'ottimizzazione della fase attiva su carrier alcuni studi riportano il perfezionamento della tecnica di sintesi per il carrier, in particolare in termini di rapporto combustibile/comburente nella *solution combustion synthesis*. Nel caso dello spinello a base di cobalto, il risultato più promettente corrisponde ad un rapporto combustibile/comburente pari a 0.75, a cui corrispondono le più importanti caratteristiche richieste: la più piccola dimensione caratteristica dei cristalli di spinello, la più bassa temperatura a cui si raggiunge il 50% di conversione del metano e la più elevata area superficiale specifica [17]. Tuttavia, l'aggiunta di palladio trasla la finestra di lavoro a temperature più basse: 250-500°C, permettendo la formazione di una fase ridotta dell'ossido di cobalto.

Dunque, quando l'elemento con cui si va a dopare lo spinello a base di cobalto è il palladio, è possibile notare che l'ossido del metallo di transizione interagisce sinergicamente con il metallo nobile, rivestendo sia il ruolo di carrier che un ruolo attivo nei confronti della reazione. La ragione della sua reattività risiede nella mobilità dell'ossigeno, permettendo il ciclo di ossidazione-riduzione tra Co^{2+} e Co^{3+} che ha un ruolo chiave nella reazione.

Molti studi hanno coinvolto catalizzatori contenenti ridotte quantità di palladio prevalentemente nella forma metallica (Pd) e di ossido (PdO), in tutti i casi le proprietà catalitiche del catalizzatore supportato dipendono dalla natura del carrier e dall'interazione di quest'ultimo con la fase attiva. I dettagli della trasformazione reversibile tra ossido di palladio (PdO)-palladio metallico (Pd) e la relazione di tale trasformazione con la combustione del metano in termini di attività, sono aspetti molto complessi e ancora oggetto di studio. Ulteriori complicazioni derivano dal fatto che la morfologia dell'ossido di palladio (PdO) può cambiare a seconda delle condizioni di reazione, con conseguenti variazioni delle prestazioni catalitiche.

Nella Figura 2.4 viene illustrato un modello che riassume la reattività della specie attiva/carrier:

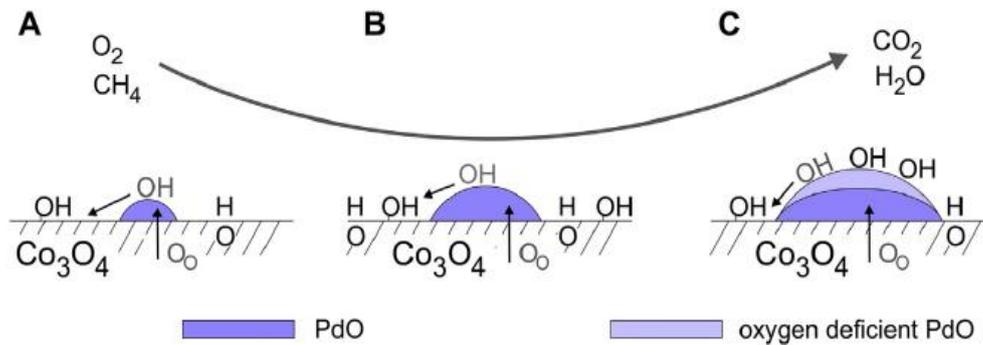


Figura 2.4: A) Quantità ridotta di PdO, B) Quantità ottimale di PdO, C) quantità eccessiva di PdO (tratta da [16]).

I gruppi ossidrilici provenienti da uno dei prodotti di reazione (H_2O) possono disattivare la specie attiva, impedendo la riossidazione superficiale, la presenza del carrier agisce formando CoOOH , per cui quando la fase attiva e il carrier sono l'uno in prossimità dell'altro, il carrier agisce rigenerando la fase attiva e allo stesso tempo fornendo ossigeno. Poiché risulta fondamentale la distanza media tra la fase attiva e la superficie del carrier, la quantità di specie attiva da utilizzare viene scelta sulla base di questo aspetto e corrisponde al 3%PdO [17].

2.3 Design dei catalizzatori strutturati

Nell'ambito dell'intensificazione di processo, l'obiettivo da raggiungere è lo sviluppo di tecnologie innovative in grado di ridurre il volume delle apparecchiature, la formazione di rifiuti e il consumo di energia. Nella conduzione delle reazioni catalitiche il perfezionamento della performance delle reazioni non è legato solo al catalizzatore ma anche al design del campo di reazione.

I catalizzatori strutturati mostrano numerosi vantaggi rispetto ai catalizzatori sotto forma di pellets o polveri [18]. Il substrato può essere ceramico (per esempio Al_2O_3 , SiC, cordierite) o metallico (per esempio alluminio, rame, acciaio inossidabile) con il design di un monolita costituito da canali paralleli con aperture dell'ordine di pochi millimetri (monolita a nido d'ape), o di schiume, su cui viene opportunamente dispersa la specie attiva/carrier [19, 20]. In generale, una struttura monolitica è definita come un corpo unico costituito da ripetizioni di celle o canali interconnessi.

Per quanto riguarda i monoliti a nido d'ape, la combinazione tra l'elevato rapporto superficie/volume e il flusso laminare nei canali paralleli, assicura perdite di carico molto inferiori rispetto ai reattori a letto impaccato con i pellets, bassa probabilità di occlusione grazie all'elevata area frontale, bassa resistenza al trasferimento di materia (in particolare al meccanismo della diffusione) dovuta alla possibilità di depositare uno strato molto sottile di specie attiva/carrier [20, 21]. Infatti, i principali vantaggi di questo tipo di design sono rappresentati dalla bassa resistenza al flusso e quindi ridotte perdite di carico grazie all'elevata area frontale, più sono ridotte le perdite di carico e minore è la perdita di efficienza energetica. Principalmente, nel campo della catalisi ambientale per molti anni questo tipo di strutture ha richiamato l'attenzione, per esempio per il controllo delle emissioni dei veicoli o

ancora per la riduzione di ossidi di azoto provenienti da centrali elettriche, nel primo caso grazie alla possibilità di poter lavorare con basse perdite di carico evitando al contempo abrasione interparticellare rispetto all'utilizzo di catalizzatore pellettizzato; nel secondo caso con reattori più piccoli. Geometricamente le due principali caratteristiche sono la dimensione dei canali (espressa in numero di canali per ciascun pollice al quadrato) e l'area frontale aperta che nei corpi ceramici varia tra il 63%-87% e in quelli metallici può raggiungere il 90%, risultante quindi anche in un peso nettamente inferiore rispetto ai letti catalitici impaccati. Quest'ultimo aspetto, nel caso dell'applicazione per il trattamento dei gas esausti dei veicoli corrisponde anche ad un riscaldamento della struttura in un tempo inferiore e quindi al raggiungimento della temperatura di attivazione del catalizzatore in minor tempo rispetto al catalizzatore pellettizzato [18].

Nonostante i vantaggi promettenti, ci sono degli aspetti che limitano l'utilizzo di questo tipo di supporto [20]:

- i canali paralleli sono praticamente adiabatici, non consentono nessun controllo della temperatura in reazioni esotermiche o endotermiche, questo aspetto potrebbe essere compatibile solo con flussi molto diluiti;
- la quantità di specie attiva dispersa sul monolite è inferiore rispetto a quella utilizzata in un reattore di ugual volume che lavora con i pellets, ciò rappresenta uno svantaggio per le reazioni lente, ovvero quando ci si ritrova in regime cinetico.

L'utilizzo di catalizzatori strutturati supportati da monoliti è considerato inadeguato per processi non adiabatici a causa delle limitazioni legate allo scambio termico, in particolare per l'assenza di miscelazione in direzione radiale. Tuttavia, entra in gioco un nuovo meccanismo per il trasporto di calore: la conduzione, rispetto ai catalizzatori pellettizzati in cui invece il meccanismo dominante è la convezione nella fase gas.

Dunque, la struttura con canali paralleli nei supporti monolitici non permette scambio di calore in direzione radiale nel gas, ma il meccanismo conduttivo può diventare significativo quando materiali e geometrie opportune vengono utilizzate [21]. Infatti, i monoliti ceramici sono essenzialmente costituiti da materiale isolante mentre quelli metallici costituiti da lamiere corrugate esibiscono performance leggermente migliori per applicazioni in cui sono richieste elevate temperature e perdite di carico trascurabili che incidono sulla potenza, al contrario dei ceramici invece presentano un coefficiente di espansione termica molto elevato (shock termici, questo aspetto potrebbe essere compensato dall'elevata duttilità del materiale se non è ossidato), un costo nettamente superiore per l'elevata temperatura richiesta alla sintesi e la fatica termomeccanica da tenere in considerazione. Per quanto riguarda le geometrie, con richieste sempre più restrittive al sistema catalitico, è necessario pensare ad un numero maggiore di canali per avere nello stesso volume una quantità maggiore di catalizzatore, assicurando al contempo basse perdite di carico, ovvero riducendo lo spessore delle pareti dei canali. Anche la configurazione della cella gioca un ruolo fondamentale, in una cella quadrata gli spessori di catalizzatore depositati lungo i lati risultano inferiori a quelli depositati agli angoli, se le reazioni sono limitate da fenomeni diffusivi, il materiale catalitico agli angoli risulta inutilizzato. Con una configurazione leggermente più complessa, per esempio con celle esagonali questo aspetto in parte si minimizza.

Nella Figura 2.5 [22] viene riportata schematicamente la struttura di un monolite che funge da supporto catalitico:

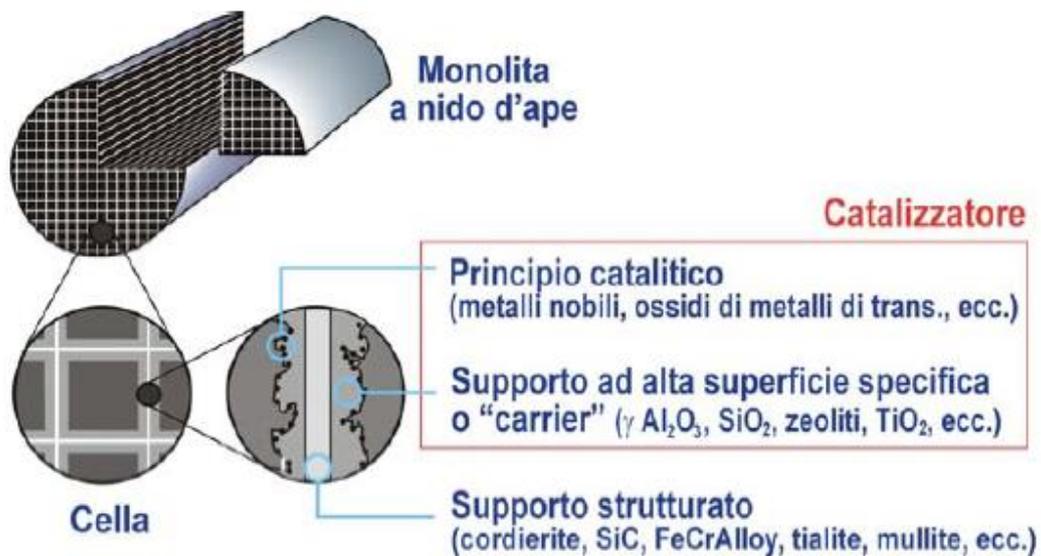


Figura 2.5: Struttura di un monolita (tratta da [22]).

Nell'ingegneria chimica le schiume a celle aperte costituiscono un'alternativa promettente dal momento che in aggiunta a piccole perdite di carico, grazie alla loro particolare geometria offrono al flusso un percorso tortuoso che migliora la miscelazione e di conseguenza il trasferimento di materia e di calore rispetto agli altri supporti catalitici, ciò permette di ricevere una più elevata attività da parte del catalizzatore per unità di volume. Offrono alla fase reagente un'elevata superficie di contatto e possono essere realizzate in diverse geometrie permettendo la regolazione dei flussi assiali e radiali. Strutturalmente le schiume si presentano come blocchi monolitici con proprietà meccaniche più o meno isotrope in cui gli spazi sono occupati da filamenti (*struts*) che formano un network continuo contenente cavità (*cells*), interconnesse da finestre aperte (*pores*). Dal punto di vista geometrico, il parametro caratteristico è la dimensione dei pori, espressa generalmente come numero di pori per ciascun pollice.

Nella figura 2.6 [23] sono evidenziate le caratteristiche geometriche delle schiume:

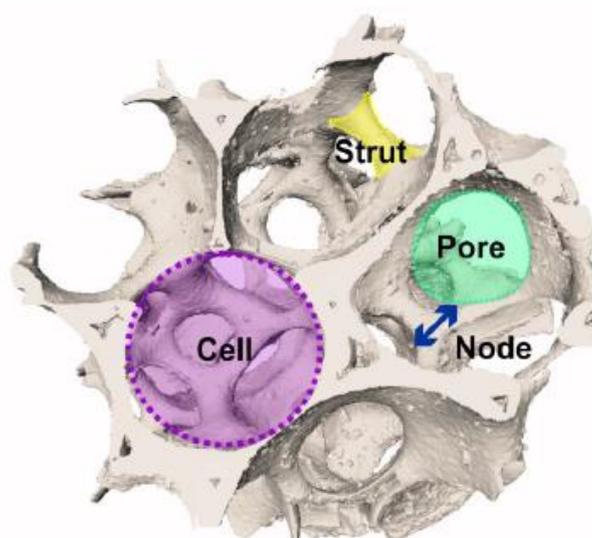


Figura 2.6: Caratteristiche geometriche delle schiume (tratta da [23]).

Possono essere ottenute sia da materiali ceramici che metallici, in particolare nel caso dei ceramici la porosità varia tra il 75-85%, nel caso dei metallici può raggiungere il 95%. Le ceramiche sono ottenute a partire da un polimero, generalmente poliuretano disponibile con celle di diverse dimensioni che poi determinano la densità di celle della schiuma risultante, i pori del polimero vengono riempiti con soluzioni, per esempio, di α - Al_2O_3 o ZrO_2 ecc. [24] composte da particelle con dimensioni nel campo di 0.1-10 μm , agenti umidificanti, dispersioni di stabilizzanti e modificatori di viscosità. Successivamente la parte in eccesso viene rimossa e si procede con essiccamento e calcinazione. Le schiume metalliche possono ottenersi con diverse tecniche: infiltrazione, elettrodeposizione o metallurgia delle polveri [24].

Le proprietà strutturali delle schiume a celle aperte permettono loro di essere ottime candidate come supporti catalitici. Forniscono una maggiore area superficiale per unità di volume se confrontata con quella fornita da un letto catalitico impaccato (per esempio catalizzatore pellettizzato) migliorandone l'interazione tra i reagenti e la specie attiva, inoltre, sono caratterizzate da una porosità molto elevata risultante in perdite di carico circa dieci volte inferiori [25]. Quest'ultimo aspetto da solo costituisce un grande vantaggio per reazioni che richiedono un piccolissimo tempo di contatto e per quei processi fortemente endotermici o esotermici in cui i reattori presentano un rapporto diametro/lunghezza piccolo. Per queste ragioni le schiume in ambito catalitico sono state finora impiegate principalmente per quelle reazioni veloci e in cui la fase limitante è rappresentata dalla diffusione (per esempio l'ossidazione parziale degli idrocarburi, la combustione del gas naturale, la riduzione selettiva degli ossidi di azoto dai gas esausti dei veicoli o delle centrali elettriche), dando come risultato reattori più compatti ed efficienti dal punto di vista energetico.

Se paragonate ai monoliti a nido d'ape in termini di scambio termico offrono la possibilità di avere un'ottima miscelazione in direzione radiale, assicurando un miglior controllo della temperatura del processo. Infatti, intervengono oltre alla conduzione, anche convezione e irraggiamento come fenomeni termici. Per la turbolenza imposta dalla struttura anche lo scambio di materia gas/solido è favorito rispetto ai monoliti a nido d'ape, ma come conseguenza della tortuosità del percorso imposto al fluido le perdite di carico sono leggermente superiori [26].

La principale differenza tra le due tipologie di materiali metalliche e ceramiche, si ha quando si lavora con reazioni fortemente esotermiche, per le quali la proprietà da tenere in conto è la conducibilità termica. Quando si lavora con processi catalitici per assicurare alla specie attiva di non essere sottoposta ad una temperatura troppo elevata bisogna permettere al calore sviluppato di essere velocemente dissipato e quindi è più idoneo un materiale con conducibilità termica inferiore, per cui nelle reazioni di combustione catalitica risulta migliore l'utilizzo di schiume ceramiche come supporti rispetto alle metalliche.

3. Analisi del trasporto di materia e di calore

3.1 Trasporto di materia interno ed esterno

Le fasi fondamentali in catalisi eterogenea sono illustrate nella Figura 3.1 [27]:

1. trasporto dei reagenti verso la superficie del catalizzatore,
2. diffusione all'interno dei pori del catalizzatore,
3. adsorbimento dei reagenti,
4. reazione con formazione di un complesso attivato,
5. desorbimento del/i prodotto/i,
6. diffusione dei prodotti verso l'esterno,
7. trasporto dei prodotti via dalla superficie del catalizzatore.

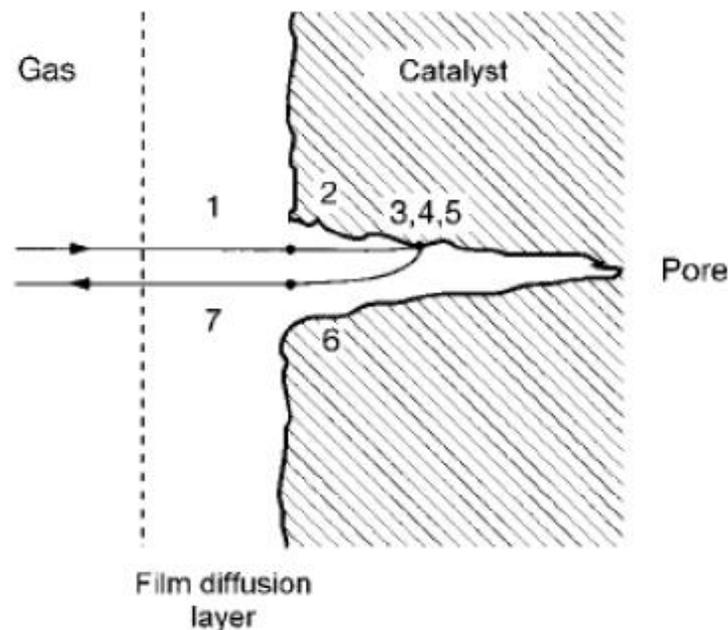


Figura 3.1: Step fondamentali della catalisi eterogenea (tratta da [27]).

I meccanismi 3, 4 e 5 definiscono la cinetica intrinseca del catalizzatore, il resto è rappresentato da fenomeni diffusivi. In particolare, i meccanismi 1 e 7 descrivono la diffusione nel bulk della fase reagente, 2 e 6 sono relativi alla diffusione intraporosa. E' possibile intervenire per migliorare i fenomeni diffusivi, per esempio nel caso del trasporto esterno o di bulk è possibile incrementare la turbolenza del flusso gassoso, diminuendo così lo spessore dello strato laminare, invece per quanto riguarda la diffusione intraporosa è possibile lavorare sulla dimensione dei pori, bilanciando la quantità di pori piccoli rispetto ai grandi così da massimizzare l'area superficiale non introducendo fenomeni limitanti di diffusione [27].

I modelli matematici utilizzati per descrivere ciò che accade in reattori catalitici monolitici sono spesso semplificati introducendo i coefficienti di trasporto esterni (di materia e di calore) tra il bulk del fluido e l'interfaccia fluido-solido, e il fattore di efficienza (interno) per semplificare il problema della diffusione nel catalizzatore poroso e della reazione su di esso

[28, 29]. Inoltre, anche per il trasporto di materia interno è possibile definire un coefficiente di scambio di materia.

Per tutti i vantaggi descritti nel precedente capitolo ed in particolare per la miscelazione imposta al flusso grazie alla geometria, l'analisi del trasporto di materia da effettuare si riferisce alle schiume a celle aperte, a tal proposito nella Figura 3.2 [28] è illustrata la reazione d'interesse e il tipo di supporto a cui si fa riferimento:



Figura 3.2: Reazione di combustione del metano su schiuma ceramica (tratta da [28] con modifiche).

Allo scopo di valutare le limitazioni dovute al trasporto di materia interno ed esterno l'approccio seguito prende in considerazione il calcolo di diverse resistenze considerate in serie. Per comprendere a cosa fanno riferimento queste resistenze si considera lo schema mostrato in Figura 3.3 [29], in cui le resistenze al trasporto di materia esterno ed interno si considerano concentrate nei due film adiacenti all'interfaccia fluido-solido. In particolare, vanno considerati diversi bilanci di materia:

- equazione di bilancio di materia in fase gas (3.1): si assume che la resistenza al trasporto di materia nella fase gas sia concentrata in un film stagnante all'interfaccia fluido-solido, in cui si registra una diminuzione della concentrazione da quella di bulk (C_{fm}) a quella d'interfaccia (C_s) [28, 29]:

$$\langle u \rangle \frac{dC_{fm}}{dz} = -\frac{1}{R_{\Omega 1}} k_{me}(z)(C_{fm} - C_s) \quad (3.1)$$

nell'equazione d'interesse k_{me} è il coefficiente di scambio di materia esterno, $R_{\Omega 1}$ rappresenta la lunghezza caratteristica per la fase fluida;

- equazione di bilancio di materia nel washcoat (3.2): esprime il trasporto di materia interno considerando anche in questo caso la resistenza concentrata in un film di washcoat all'interfaccia con la fase fluida [17, 30]:

$$k_{mi}(C_s - \langle C_{wc} \rangle) = R_{\Omega 2} R(\langle C_{wc} \rangle) \quad (3.2)$$

nell'equazione (3.2) k_{mi} è il coefficiente di scambio di materia interno che tiene conto della diffusione intraporosa e della reazione, $R_{\Omega 2}$ è la lunghezza caratteristica del washcoat (strato catalitico) e R rappresenta la velocità di reazione;

- bilancio di materia all'interfaccia fluido-solido (3.3): tiene conto del fatto che all'interfaccia non ci sia accumulo, per cui tutto ciò che arriva dal bulk della fase fluida diffonde e reagisce nella fase porosa [29, 30]:

$$k_{me}(z)(C_{fm} - C_s) = k_{mi}(C_s - \langle C_{wc} \rangle) \quad (3.3)$$

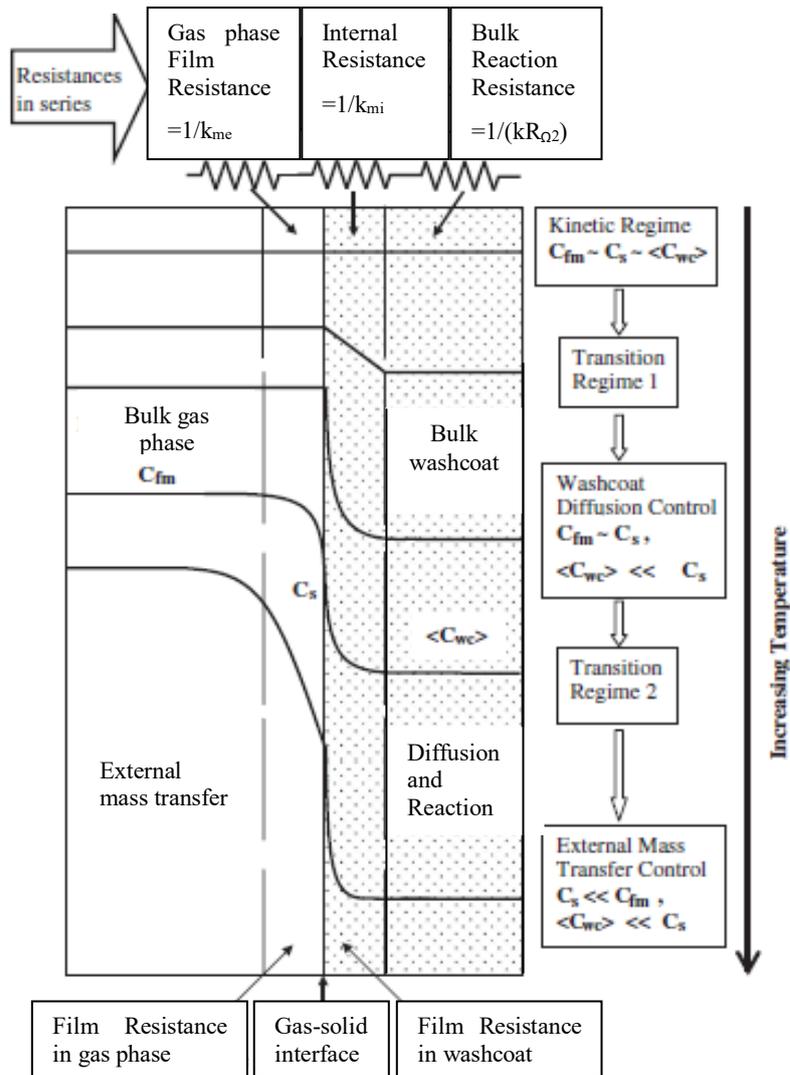


Figura 3.3: Trasporto di materia gas-solido con reazione chimica e regimi osservati in un monolita (tratta da [29]).

Fisicamente quello che accade è che il reagente in fase gas diffonde nel bulk sino a raggiungere l'interfaccia gas-solido, a questo punto diffonde nello strato catalitico poroso e al contempo reagisce.

In conclusione, il modello prevede di semplificare il problema utilizzando la teoria del doppio film, così come un film stagnante di gas descrive la resistenza allo scambio esterno di materia, un film nel washcoat considera la resistenza alla diffusione ed alla reazione con una caduta di concentrazione tra l'interfaccia e l'estremo del film fittizio [29].

Utilizzando l'approccio delle resistenze in serie, definite quest'ultime come l'inverso dei coefficienti di trasporto di materia, è possibile definire il coefficiente globale di scambio di materia che può essere misurato sperimentalmente e risulta utile per simulare problemi macroscopici (reattori). A tal proposito per le schiume ceramiche a celle aperte il coefficiente di scambio di materia esterno può essere stimato a partire dalla correlazione (3.4) che definisce il numero di Sherwood esterno (considerato come un coefficiente di scambio di materia esterno adimensionale Sh_{OCF}) [28,29]:

$$Sh_{OCF} = A \cdot Re^m \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \quad (3.4)$$

in cui A è una funzione della porosità e delle proprietà geometriche della schiuma, l'esponente m tiene conto dell'ordine di grandezza della velocità, il valore varia a seconda del numero di Reynolds.

$$k_{me} = \frac{Sh_{OCF} \cdot D_f}{4 \cdot R_{\Omega e}} = \frac{Sh_{OCF} \cdot D_f}{d_{h,c}} \quad (3.5)$$

Per la sua valutazione si necessita di tutta una serie di parametri che vengono di seguito esplicitati:

$$Re_{OCF} = \frac{d_{p,c} \cdot u \cdot \rho_f}{\mu_f} \quad (3.6)$$

$$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f \cdot D_f} \quad (3.7)$$

e infine A che può essere così esplicitato:

$$A = F_g = \left(\frac{d_{p,c}}{0.001} \right)^{0.58} \cdot \varepsilon_{OCF}^{0.44} \quad (3.8)$$

dove Re è il numero di Reynolds, Sc è il numero di Schmidt, F_g è un parametro geometrico che dipende dal diametro dei pori della schiuma ($d_{p,c}$) e dalla porosità della schiuma (ε_{OCF}), D_f rappresenta la diffusività molecolare del metano nella miscela gassosa, u definisce la velocità del gas all'ingresso, ρ_f è la densità della fase gas e μ_f la sua viscosità, $R_{\Omega e}$ è la lunghezza caratteristica trasversale alla diffusione associata alla fase gas, valutata come il rapporto tra l'area di passaggio e il perimetro dell'interfaccia fluido-strato catalitico, quest'ultimi aspetti geometrici sono illustrati nella Figura 3.4 [19]:

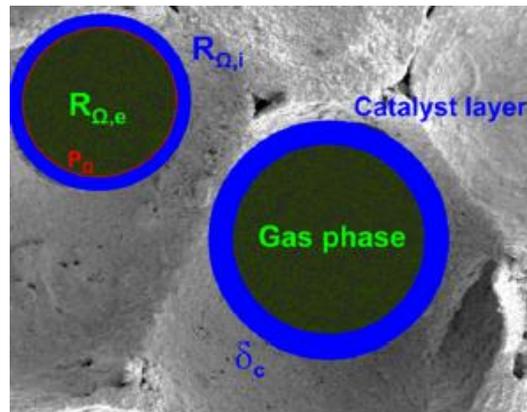


Figura 3.4: Lunghezze caratteristiche nella schiuma (tratta da [19]).

Per quanto riguarda la valutazione del coefficiente di trasporto interno, è possibile utilizzare le correlazioni (3.9) e (3.10):

$$Sh_c = Sh_{c,\infty} + \frac{\Lambda \cdot \phi^2}{1 + \Lambda \cdot \phi} \quad (3.9)$$

$$k_{mi} = \frac{Sh_c \cdot D_e}{R_{\Omega,i}} = \frac{Sh_c \cdot D_e}{\delta_c} \quad (3.10)$$

dove Sh_c è il numero di Sherwood interno, $Sh_{c,\infty}$ rappresenta il numero di Sherwood asintotico e Λ è una costante, entrambi quest'ultimi parametri dipendono dalla geometria dello strato catalitico e dalla cinetica della reazione, per reazioni con cinetica del primo ordine e geometria circolare dello strato catalitico si assumono rispettivamente valori pari a 3.013 ($Sh_{c,\infty}$) e di 0.38 (Λ) [30]. Per quanto riguarda i parametri restanti: D_e rappresenta la diffusività effettiva del metano nello strato catalitico (m^2s^{-1}), $R_{\Omega,i}$ è la lunghezza caratteristica dello strato catalitico (m) valutata come il rapporto tra la sezione del layer e il perimetro dell'interfaccia fluido-strato catalitico, nella schiuma corrisponde allo spessore effettivo di catalizzatore (δ_c).

Con l'approccio delle resistenze in serie, si può definire la resistenza totale allo scambio di materia con l'equazione (3.11):

$$R_{mt} = R_{me} + R_{mi} \quad (3.11)$$

In cui:

$$R_{mi} = \frac{1}{k_{mi}} \quad (3.12)$$

$$R_{me} = \frac{1}{k_{me}} \quad (3.13)$$

dove R_{me} , R_{mi} e R_{mt} sono rispettivamente la resistenza al trasporto di materia esterno, interno e globale.

3.1.1 Prestazione catalitica (cinetica e trasporto di materia)

La performance di un catalizzatore strutturato dipende da due limitazioni: dal regime cinetico a basse temperature e dal trasporto di materia esterno come regime controllante a temperature sufficientemente alte. La limitazione dovuta alla diffusione dei reagenti nei pori dello strato catalitico può insorgere a valori intermedi di temperatura. La transizione da un regime controllante all'altro dipende dagli aspetti geometrici del catalizzatore strutturato, dalle proprietà del flusso, dal carico di specie catalitica.

Allo scopo di valutare quale dei tre regimi opera nel processo catalitico d'interesse, includendo anche la reazione chimica, si definisce la resistenza complessiva al trasporto globale di materia e alla reazione chimica secondo la relazione (3.14) [31]:

$$R_{ov} = R_{mt} + R_r \quad (3.14)$$

in cui R_r rappresenta la resistenza alla reazione chimica.

La reazione d'interesse, ovvero la completa combustione catalitica del metano, avviene in condizioni magre, vale a dire con eccesso di ossigeno ($C_{O_2} \gg C_{CH_4}$) quindi la cinetica può essere approssimata con una di pseudo-primo ordine, l'equazione (3.15) mostra la velocità di reazione osservata ($mol\ m^{-3}\ s^{-1}$):

$$R_{obs} = k \cdot C_{CH_4} \quad (3.15)$$

con C_{CH_4} si intende la concentrazione di metano, k è la costante di reazione apparente (s^{-1}), che per effettuare una valutazione della cinetica, considerata una cinetica di pseudo-primo ordine, è possibile valutarla applicando l'equazione (3.16) [31]:

$$k(T) = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{1}{1 - \chi_{CH_4}} \quad (3.16)$$

$$\tau = \frac{W_{cat} \cdot C_{CH_4}^{in}}{F_{CH_4}^{in}} \quad (3.17)$$

dove τ definisce il tempo di contatto ($g_{cat} s m^{-3}$), χ è la conversione di metano, $C_{CH_4}^{in}$ la concentrazione ($mol m^{-3}$) e $F_{CH_4}^{in}$ la portata molare ($mol s^{-1}$).

Il logaritmo della costante cinetica può essere diagrammato in funzione della temperatura grazie all'equazione di Arrhenius (3.18) al fine di determinarne il regime controllante il processo catalitico a diversi intervalli di temperatura:

$$k = A_0 \cdot e^{-\frac{E_{app}}{R_g \cdot T}} \quad (3.18)$$

Tramite l'introduzione del modulo di Thiele, è possibile stabilire l'influenza relativa tra reazione chimica e diffusione, in particolare esso definisce il tempo di diffusione rispetto a quello di reazione in un catalizzatore, per cui a seconda del suo valore è possibile comprendere se la reazione è veloce o lenta. L'equazione che lo definisce per una cinetica del primo ordine è la (3.19):

$$\phi = \sqrt{\frac{k \cdot R_{\Omega_i}^2}{D_e}} \quad (3.19)$$

se $\phi \gg 1$ la reazione è veloce, dunque il fenomeno controllante la reazione di combustione è la diffusione intraporosa; se $\phi \ll 1$ la reazione è lenta, la conversione è controllata dalla reazione chimica.

Strettamente correlato al modulo di Thiele è il fattore di efficienza (η), per una cinetica del primo ordine è valutato dalla relazione (3.20):

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{\phi^2}{Sh_c}} \quad (3.20)$$

esso permette di valutare quanto il catalizzatore viene sfruttato dalla reazione chimica, per esempio se la reazione è lenta ($\phi \ll 1$) allora $\eta \rightarrow 1$, cioè tutto il catalizzatore viene sfruttato dalla reazione. Al contrario nel caso di reazione veloce ($\phi \gg 1$) per una cinetica del primo

ordine: $\eta \rightarrow \frac{1}{\phi}$.

Valutazione delle limitazioni legate al trasporto di materia esterno ed interno

L'analisi dei tempi caratteristici legati al contatto tra i reagenti, alla reazione e al trasporto di materia esterno ed interno, permette la comprensione dei processi coinvolti e l'eventuale miglioramento della prestazione catalitica.

A tal proposito, è possibile valutare il tempo di contatto tra i reagenti (gas-catalizzatore), tramite la relazione (3.21):

$$t_c = \frac{L}{u} \quad (3.21)$$

in cui L (m) rappresenta la lunghezza della schiuma e u (m s^{-1}) è la velocità del gas in ingresso.

Il tempo caratteristico per il trasporto di materia esterno, inteso come il trasporto dei reagenti dal bulk della miscela gassosa alla superficie solida su cui è depositato il catalizzatore, è definito tramite la relazione (3.22):

$$t_{ext} = \frac{d_{p,c}^2}{4 \cdot D_{CH_4} \cdot Sh} \quad (3.22)$$

Dove $d_{p,c}$ rappresenta il diametro medio dei pori della schiuma ricoperta dallo strato catalitico (m), D_{CH_4-mix} rappresenta la diffusività del metano nella miscela gassosa ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) e Sh rappresenta il numero di Sherwood esterno.

Il tempo caratteristico per la diffusione interna, intesa come diffusione nelle porosità del washcoat è determinato dalla relazione (3.23):

$$t_{int} = \frac{\delta_c^2}{D_{CH_4,e}} \quad (3.23)$$

In cui δ_c indica lo spessore dello strato catalitico (m) $D_{CH_4,e}$ la diffusività effettiva del metano ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

Ed infine, il tempo di reazione è espresso dalla relazione (3.24):

$$t_r = \frac{C_{CH_4,in}}{r_{CH_4} \cdot \rho_c} \quad (3.24)$$

In cui $C_{CH_4,in}$ rappresenta la concentrazione in ingresso di metano (mol m^{-3}), r_{CH_4} è la velocità di reazione ($\text{kmol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$) e ρ_c la densità del catalizzatore (kg m^{-3}).

Con l'obiettivo di limitare le resistenze al trasporto di materia interno ed esterno per poter ottenere delle ottime prestazioni dal sistema catalitico, è importante confrontare questi tempi caratteristici per definire l'importanza relativa dell'uno rispetto all'altro. Sono considerati tre regimi entro cui è possibile che il sistema operi: regime cinetico, regime di diffusione interna e del trasporto di materia esterno.

Il primo numero di Damköhler (Da-I) è definito dal rapporto tra il tempo di contatto e il tempo caratteristico di reazione, (3.25):

$$Da - I = \frac{t_c}{t_r} \quad (3.25)$$

Un valore di $Da-I > 1$ conferma un contatto efficiente tra i reagenti, ovvero questi ultimi hanno tempo a sufficienza per potersi adsorbire sui siti attivi e reagire.

Il secondo numero di Damköhler (Da-II) mette in relazione il tempo caratteristico per il trasporto di materia esterno e il tempo caratteristico di reazione, (3.26):

$$Da - II = \frac{t_{ext}}{t_r} \quad (3.26)$$

Le limitazioni legate al trasporto di materia esterno cominciano a diventare rilevanti quando questo valore supera il valore limite pari a 0.1, in queste condizioni comincia a generarsi un gradiente di concentrazione tra il bulk della fase gas e la superficie catalitica.

Il terzo numero di Damköhler (Da-III) definisce l'importanza relativa tra il tempo caratteristico per la diffusione interna e quello di reazione, (3.27):

$$Da - III = \frac{t_{int}}{t_r} \quad (3.27)$$

Quando questo parametro resta <1 possono ritenersi esclusi tutti i meccanismi che conducono a limitazioni riguardanti la diffusione interna.

3.2 Analisi del trasporto di calore

In catalisi eterogenea è importante tenere in conto i fenomeni termici, in particolare per processi fortemente esotermici come la reazione d'interesse. Anche per quanto riguarda il trasporto di calore è possibile parlare di scambio di calore esterno, riferendosi allo scambio tra il bulk della fase fluida e la superficie del solido, o di scambio di calore interno in riferimento allo scambio che può originarsi nei pori del catalizzatore.

Il controllo della temperatura nei processi catalitici è importante poiché i gradienti di temperatura possono condurre a fenomeni di disattivazione, per esempio può sinterizzare il carrier tramite occlusione dei pori e rendendo così inaccessibile la specie attiva, oppure può verificarsi la sinterizzazione del principio catalitico, esso migra e coalesce creando una brusca diminuzione dei siti attivi disponibili, i due aspetti sono mostrati nella Figura 3.5:

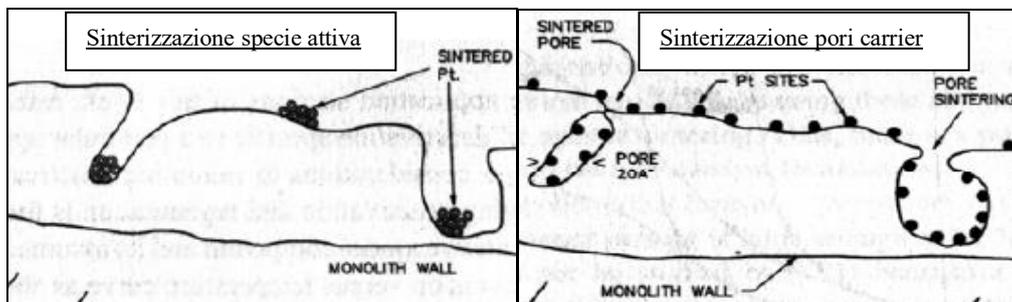


Figura 3.5: Fenomeni di sinterizzazione in catalisi eterogenea.

Per un sistema catalitico gas-solido, la resistenza allo scambio di calore nel film che circonda il solido è maggiore rispetto a quella dentro il solido [32], quindi, la specie solida può ritenersi in condizioni isoterme. Con riferimento a reazioni fortemente esotermiche, la temperatura del solido può considerarsi di gran lunga superiore rispetto alla temperatura del bulk gassoso.

Nello strato catalitico, i gradienti termici possono essere assunti assenti secondo il criterio proposto da Anderson nel 1963:

$$\psi = \left| \frac{(-\Delta H_r \cdot R_{obs} \cdot Ri^2)}{\lambda_e \cdot T_s} \right| < \frac{0.75}{\gamma_s} \quad (3.28)$$

$$\gamma_s = \frac{E_{app}}{R_g \cdot T_s} \quad (3.29)$$

Dove ψ è il numero di Damköhler per il trasporto di calore nel materiale poroso, ΔH_r è il calore di combustione del metano (J mol^{-1}), λ_e è la conducibilità termica effettiva ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$), T_s è la temperatura sulla superficie del layer catalitico (K), γ_s è il numero di Arrhenius.

Per quanto riguarda invece i gradienti tra il fim adiacente al solido e la superficie esterna del solido, poiché la conducibilità termica del solido è superiore a quella del gas è possibile assumere che essi esistono e che la temperatura del solido è molto più grande rispetto a quella del fluido per via dell'esotermicità della reazione. Secondo il criterio di Mears, dunque, si assume che la resistenza al trasporto di calore in questo caso sia concentrata sulla superficie del solido, il criterio è esplicitato dalla disuguaglianza (3.30):

$$\chi = \left| \frac{(-\Delta H_r) \cdot R_{obs} \cdot R_{\Omega e}}{h_e \cdot T_b} \right| < \frac{0.15}{\gamma_b} \quad (3.30)$$

$$\gamma_b = \frac{E_{app}}{R_g \cdot T_b} \quad (3.31)$$

Dove \square è il numero di Damkholer per il trasporto di calore esterno, h_e il coefficiente di trasporto di calore della fase fluida ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$), T_b è la temperatura della fase fluida (K), γ_b il numero di Arrhenius valutato nella fase gas. La valutazione del coefficiente di scambio di calore può essere effettuata mediante la relazione (3.32) [33]:

$$Nu = \frac{h_e \cdot d_{p,c}^2}{\lambda_f} = C \cdot \text{Re}^m \quad (3.32)$$

Dove Nu è il numero di Nusselt, λ_f rappresenta la conducibilità termica del gas ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$), C e m sono dei parametri geometrici che dipendono dal tipo di schiuma.

Tuttavia, considerando il problema in condizioni stazionarie, il calore prodotto dalla reazione di combustione deve risultare uguale a quello trasportato via dal catalizzatore al bulk della fase gas, il bilancio di energia è riportato nell'equazione (3.33) [28]:

$$Q_r = Q \quad (3.33)$$

queste quantità di calore possono essere espresse dall'equazione (3.34) e (3.35):

$$Q_r = (R_{CH_4}) \cdot (-\Delta H_r) = A_0 \cdot e^{\left(\frac{-\gamma_b}{\theta+1}\right)} \cdot C_{CH_4} \cdot (-\Delta H_r) \quad (3.34)$$

$$Q = h_e \cdot a_m \cdot (T_s - T_b) = h_e \cdot a_m \cdot T_b \cdot \theta \quad (3.35)$$

In cui Q_r è la portata di calore generato dalla reazione per unità di massa del catalizzatore ($\text{J Kg}^{-1} \text{s}^{-1}$), Q è la portata di calore rimosso per unità di massa del catalizzatore ($\text{J Kg}^{-1} \text{s}^{-1}$), a_m rappresenta l'area superficiale esterna per unità di massa del catalizzatore ($\text{m}^2 \text{Kg}^{-1}$) e θ è rappresentativa della temperatura adimensionale illustrata nell'equazione (3.36):

$$\theta = \frac{T_s - T_b}{T_b} \quad (3.36)$$

Inoltre, la condizione stazionaria permette di ricavare la relazione esistente tra l'ordine di grandezza dello scambio di materia esterno e il gradiente di temperatura tra il bulk della fase

gas e la superficie del solido. Ciò è possibile imponendo che il trasporto di materia esterno del metano deve uguagliare la conversione del metano, il bilancio è rappresentato dall'equazione (3.37) [28]:

$$k_{me} \cdot a_m \cdot (C_{CH_4,b} - C_{CH_4,s}) \cdot (-\Delta H_r) = h_e \cdot a_m \cdot (T_s - T_b) \quad (3.37)$$

Applicando a questo punto l'analogia di Chilton-Colburn e risolvendo la (3.37) per la differenza di temperatura, si ottiene la (3.38), che permette di valutare il gradiente esterno di temperatura.

$$(T_s - T_b) = \left(\frac{-\Delta H_r}{\rho_f \cdot c_{p,f}} \right) \cdot (C_{CH_4,b} - C_{CH_4,s}) \quad (3.38)$$

4. Obiettivo del lavoro di Tesi

Nel presente lavoro di tesi è stato effettuato uno studio riguardante il processo di combustione catalitica completa del metano, condotta a basse temperature, in condizioni magre (ovvero con eccesso di comburente, $O_2/CH_4=8$), utilizzando come catalizzatore 3wt.% PdO/100 mg Co_3O_4 supportato da una schiuma ceramica in zirconia (30 ppi, $L=30\text{mm}$ e $d=9\text{mm}$), investigando sull'effetto della velocità spaziale (*Weight Hourly Space velocity*, WHSV).

E' stata condotta un'analisi dei risultati ottenuti in laboratorio circa la caratterizzazione chimico-fisica del campione in esame, è stato condotto uno studio preliminare sul trasporto di materia coinvolto ed uno studio cinetico, (nelle tre condizioni di $WHSV=30, 60, 90$ [$NL\ g_{cat}^{-1}\ h^{-1}$]), con l'obiettivo finale di realizzare un modello geometrico in grado di catturare il maggior numero possibile dei parametri geometrici della schiuma reale e di realizzare un modello in grado di replicare il processo di convezione-diffusione-reazione sulla geometria realizzata, utilizzando il software COMSOL Multiphysics 4.4a.

I risultati ottenuti saranno ulteriormente supportati da valutazioni riguardanti criteri per il trasporto di materia interno ed esterno, per il trasporto di calore interno ed esterno e dalla valutazione del fattore di efficacia.

5. Materiali e Metodi

5.1 Schiume a celle aperte e prodotti chimici

Le schiume a base di zirconia (Zir-OCFs) sono state acquistate da Lanik S.r.o. (Repubblica Ceca). Esse sono di forma cilindrica, presentano una densità dei pori pari a 30 ppi (pore per inch), una lunghezza pari a 30 mm ed un diametro pari a 9 mm. Il processo di fabbricazione applicato dall'azienda si basa sulla tecnica di replicazione della schiuma polimerica. La composizione chimica della schiuma ceramica studiata in questo lavoro di tesi è riportata nella Tabella 5.1:

Tabella 5.1: Composizione chimica Zir-OCF.

Composizione chimica	%wt.
Al ₂ O ₃	1.5
SiO ₂	0.3
ZrO ₂	92.3
MgO	12.7

Tutti i reagenti della miscela gassosa (metano, ossigeno e azoto) presentano una purezza del 99.999%.

5.2 Preparazione dei catalizzatori strutturati

I supporti (Zir-OCFs), prima della deposizione della specie attiva/carrier sono stati preparati tramite lavaggio in bagno ad ultrasuoni in una soluzione acqua/acetone (50/50vol.%) a temperatura ambiente e successivamente asciugati a 140 °C per 60 min. Questo primo passaggio consente una purificazione della superficie della schiuma, con lo scopo di garantire massima adesione da parte del catalizzatore.

La deposizione della specie attiva/carrier (3wt.%PdO/Co₃O₄, 100mg di Co₃O₄) è stata condotta tramite due fasi in serie:

1. la tecnica della *solution combustion synthesis* è stata utilizzata per depositare 100 mg di Co₃O₄ sul supporto. Il supporto è stato immerso in una soluzione (3 M) di nitrato di cobalto e glicina (eccesso di glicina del 25%) per circa 3 min. La soluzione in eccesso è stata rimossa dal supporto tramite l'utilizzo di aria compressa. Trascorsi i 3 min la schiuma è stata estratta ed introdotta in un forno a muffola preriscaldato a 250 °C per 20 min, dove è avvenuta la reazione. Per garantire il carico (loading) desiderato, sulla schiuma in uscita dal forno è stata valutata la massa di catalizzatore depositata e le operazioni descritte sono state ripetute fino a raggiungere i 100 mg di spinello sulla schiuma. Infine, la schiuma è stata calcinata a 600°C per 4h.
2. la tecnica dell'impregnazione (*wet impregnation*) è stata utilizzata per la dispersione della specie attiva (3 wt.% PdO). È stata preparata una soluzione (3 M) di nitrato di palladio ed è stata ripetuta l'impregnazione diverse volte sino al raggiungimento del *loading*

desiderato. Infine, l'intero catalizzatore supportato (PdO/Co₃O₄/Zir-OCF) è stato calcinato a 600°C per 4h.

5.3 Caratterizzazione chimico-fisica

La caratterizzazione di un catalizzatore eterogeneo consente di valutarne le sue proprietà fisiche e chimiche responsabili delle performances per la reazione d'interesse. Le tecniche di caratterizzazione studiate in questo lavoro di tesi e la relativa strumentazione utilizzata saranno brevemente descritte in questo paragrafo.

➤ Fisisorbimento di azoto (N₂)

L'adsorbimento fisico di azoto rappresenta una tecnica sperimentale che permette di valutare l'area superficiale e la distribuzione dimensionale dei pori del campione solido. Nella pratica il processo che si va a sfruttare è l'adsorbimento fisico di azoto sul campione, in presenza di un materiale poroso il gas diffonde nei pori e si fisisorbe. L'operazione è condotta a temperatura costante, in questo modo è possibile costruire delle isoterme di adsorbimento. L'isoterma è una misura del gas adsorbito a temperatura costante in funzione della pressione parziale del gas [V (volume di gas adsorbito) vs P/P_0 (pressione dell'adsorbato/pressione di saturazione)].

Questa tecnica di misurazione restituisce come risultato il volume di gas adsorbito sul solido, con lo scopo di determinare l'area superficiale del campione, si è applicato il modello BET. Quest'ultimo tiene conto dell'adsorbimento multistrato, espresso dall'equazione (5.1) [34]:

$$V = V_m \cdot \frac{C \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \cdot \left[1 + (C - 1) \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)\right]} \quad (5.1)$$

V è il volume di gas adsorbito, V_m è il volume di gas adsorbito in un monolayer e C è una costante legata al calore di adsorbimento del primo layer. Dalla linearizzazione dell'equazione (5.1) è possibile ottenere il grafico mostrato in Figura 5.1:

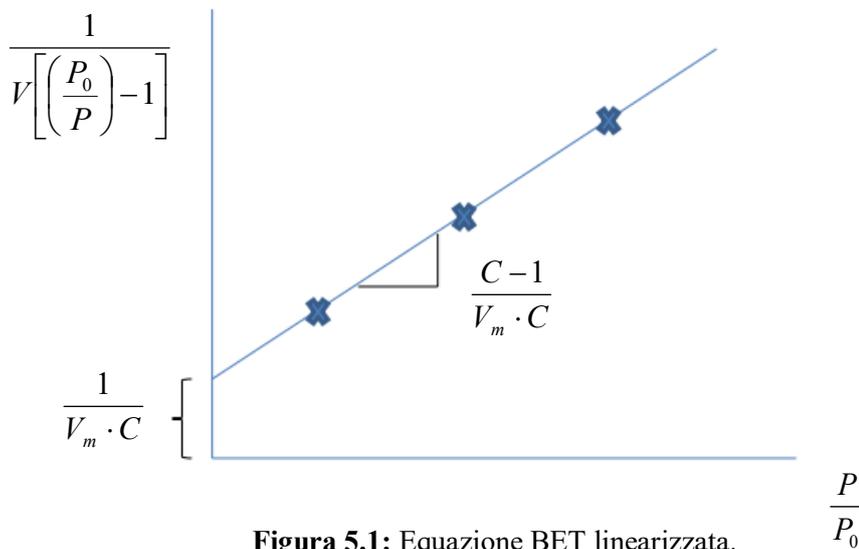


Figura 5.1: Equazione BET linearizzata.

Nota il volume di gas fisisorbito in un monolayer completo dall'interpolazione dei dati sperimentali, è possibile risalire al numero di moli ed infine al numero di molecole di azoto che hanno ricoperto la superficie esposta del campione. Conoscendo il valore della sezione che occupa ciascuna molecola di N₂ è possibile risalire all'area superficiale del campione.

Il diametro medio dei pori si può ottenere dal modello BJH (Barrett-Joyner-Halenda), usando l'isoterma di desorbimento, tale modello è un procedimento di tipo matematico che si basa sulla teoria della condensazione capillare. È possibile applicare l'equazione di Kelvin (5.2) [35] (valida per pori di forma cilindrica) che relaziona il raggio corrispondente all'azoto condensato nel poro alla pressione relativa:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{r \cdot R \cdot T} \quad (5.2)$$

dove γ è la tensione superficiale del liquido e r è il raggio del poro cilindrico, le altre grandezze sono state già precedentemente definite.

Strumentazione

La tecnica del fisisorbimento è stata condotta a -196 °C (77 K) ovvero alla temperatura normale di ebollizione dell'azoto, usando un *Micromeritics ASAP 2020 instrument*. La preparazione dei campioni è stata condotta ad alte temperature (180°C) ed in condizioni di vuoto (10⁻³ mmHg) per circa 8h per effettuare un degasamento al fine di eliminare le eventuali impurezze adsorbite sulla superficie del campione, il tutto seguito da adsorbimento-desorbimento di N₂ in più fasi di equilibrio, fino a raggiungere la saturazione del campione a -196 °C. Le misurazioni sono state eseguite utilizzando dei contenitori convenzionali per i campioni in polvere, invece per i campioni strutturati sono stati utilizzati portacampioni specifici. L'area superficiale dei campioni è stata calcolata secondo il metodo BET in un campo di pressione relativa 0.05 < P/P₀ < 0.30, mentre la distribuzione dimensionale dei pori è stata ottenuta dal modello BJH usando l'isoterma di desorbimento.

➤ Diffrazione ai raggi-X (XRD)

La diffrazione ai raggi-X è una tecnica di caratterizzazione superficiale, permette di effettuare un'analisi strutturale del campione tramite un'indagine non distruttiva. È largamente diffusa per rilevare le fasi presenti in un campione solido con struttura cristallina (ovvero ordinata) e per effettuare una stima della dimensione media dei cristalliti. Nel momento in cui il campione viene investito da un fascio di raggi X, gli elettroni vibrando si comportano come dei dipoli oscillanti emettendo delle radiazioni caratterizzate da una lunghezza d'onda pari a λ . L'interferenza tra le onde diffuse può essere costruttiva o distruttiva, in particolare affinché si verifichi interferenza costruttiva devono essere i piani atomici paralleli ed equidistanti a riflettere i raggi X, come mostrato nella Figura [5.2] [35]:

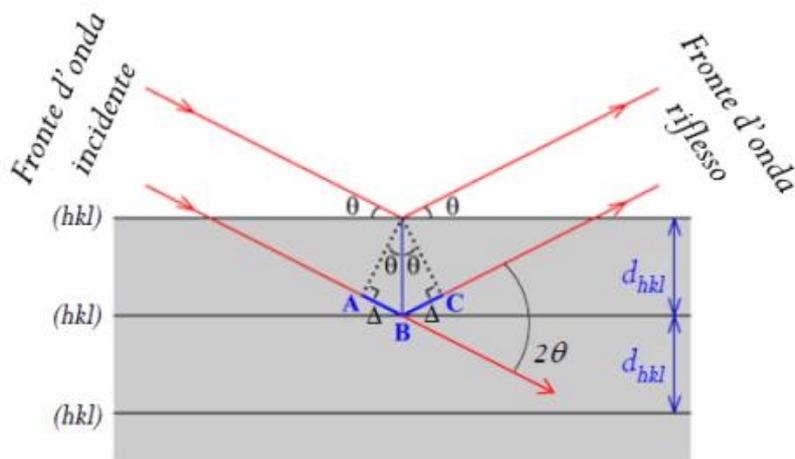


Figura 5.2: Interferenza costruttiva (tratta da [36]).

La legge di Bragg (5.3) [36] evidenzia proprio questo aspetto:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (5.3)$$

n deve essere un numero intero, λ definisce la lunghezza d'onda dei raggi incidenti, d è la distanza tra i piani cristallini (hkl rappresenta la terna di indici di Miller) e θ è l'angolo incidente dei raggi X.

Schematicamente il diffrattometro appare come in Figura 5.3, la sua particolare geometria è l'aspetto più rilevante poiché consente di soddisfare l'equazione di Bragg. Il rivelatore registra le intensità generando il diffrattogramma al variare dell'angolo di diffrazione (2θ , l'angolo compreso tra i raggi incidenti e quelli diffratti) attraverso il movimento della sorgente o del campione e del rivelatore. È la posizione relativa tra questi tre componenti il punto cruciale.

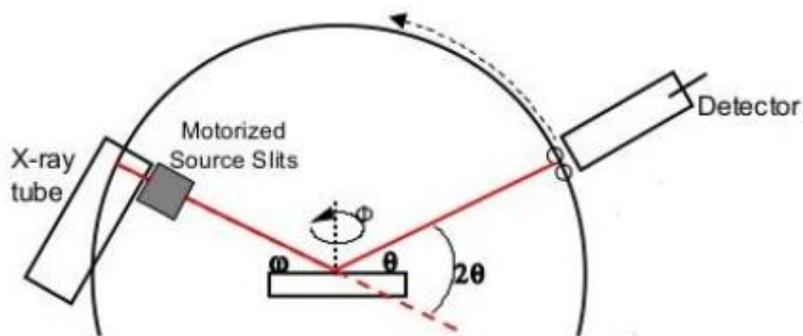


Figura 5.3: Rappresentazione schematica della geometria di un diffrattometro XRD.

Tale tecnica fornisce come risultato un diffrattogramma, ovvero un grafico che mostra l'intensità dei raggi diffratti in funzione di 2θ . Graficamente si presenta come un insieme di picchi caratterizzati da intensità e posizioni specifiche per i diversi piani cristallini che si trovano nella struttura. Ciascun massimo illustrato nel diffrattogramma è una rappresentazione di un determinato piano cristallino, invece per valutare quanto frequente è il piano atomico che dà diffrazione nella struttura in esame è necessario riferirsi all'intensità del corrispondente picco.

Tramite l'equazione di Scherrer (5.4), è possibile effettuare anche un'analisi di tipo quantitativo, valutando il diametro medio dei grani cristallini:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (5.4)$$

dove D è la dimensione dei cristalliti, K tipicamente ha un valore prossimo all'unità e rappresenta una costante dipendente dalla forma, B è definita come l'ampiezza a metà altezza di un picco, dopo che esso viene opportunamente modellato come una Gaussiana.

Strumentazione

L'analisi è stata condotta utilizzando un diffrattometro *Philips X-Pert* dotato di anodo in rame (tipo di radiazione K_{α} , $\lambda=0.15406$ nm, 40 kV e 20-30 mA) in un intervallo $5^{\circ} < 2\theta < 90^{\circ}$. Le fasi cristalline sono state identificate usando i modelli di diffrazione del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)* forniti dall' *International Centre for Diffraction Data database*.

➤ Fluorescenza ai raggi-X (XRF)

La fluorescenza ai raggi-X è una tecnica d'indagine spettroscopica in grado di rivelare gli elementi che costituiscono il campione, inoltre tramite un opportuno modello per la misura e un'adeguata analisi dei dati è possibile anche valutarne la concentrazione. Tale tecnica sfrutta l'effetto fotoelettrico derivante dalla generazione di una vacanza in un guscio più interno di un atomo per via dell'incidenza dei raggi-X, questa vacanza viene poi colmata da un elettrone di un guscio più esterno che nello spostamento emette un fotone, la cui energia è valutata sottraendo all'energia dell'elettrone nella posizione finale, l'energia dell'elettrone nella posizione iniziale. Queste energie sono specifiche e uniche per ciascun elemento. Dunque, i raggi X fluorescenti sono definiti come onde elettromagnetiche che si creano nel movimento degli elettroni dai gusci più esterni a quelli più interni.

A seconda del metodo di rivelazione, la tecnologia si divide in *Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF)* o *Wavelength-dispersive X-Ray Fluorescence (WDXRF)*. Come illustrato nella Figura 5.4 [37], nel primo caso il rivelatore analizza le radiazioni provenienti direttamente dal campione, ovvero senza effettuare una scansione del fascio riesce ad analizzare le distribuzioni energetiche direttamente dal fotone, nel secondo caso la radiazione proveniente dal campione in analisi è geometricamente dispersa tramite un cristallo, ciò che viene rilevato in questo caso è strettamente legato all'angolo di dispersione.

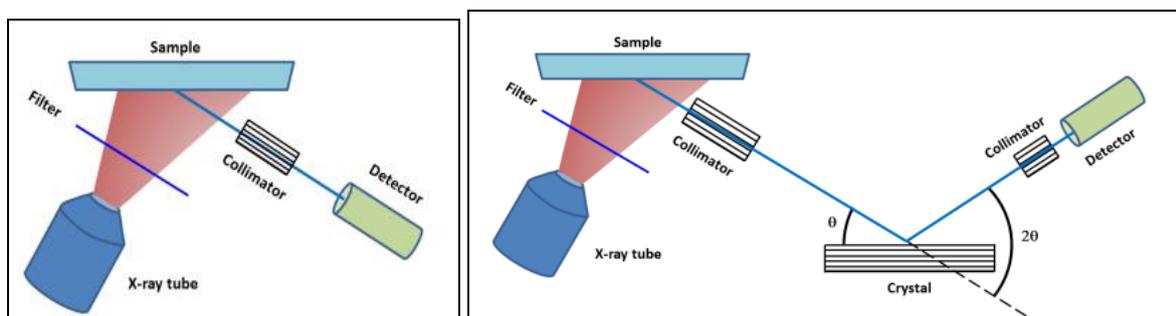


Figura 5.4: Rappresentazione delle due tecnologie, EDXRF e WDXRF (tratta da [37]).

Strumentazione

Nella specie catalitica in esame, il contenuto relativo di palladio e cobalto è stato determinato tramite uno spettrometro del tipo a dispersione di energia (*Thermo Scientific, ARL QUANT'X*). I raggi X (4-50kV (1 kV step)) derivanti da una sorgente con dimensione pari ad 1 mm, sono stati generati da un anodo di rodio. Il campione è stato modellato in dischi con diametro pari a 10 mm prima di essere analizzato. Il rivelatore utilizzato è a stato solido, Silicio driftato Litio (3.5 mm, con *Peltier cooling* (~ 185 K)). Per l'analisi quantitativa sono state effettuate delle calibrazioni ed è stato utilizzato il software *UniQuant*.

➤ FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*)

La microscopia elettronica a scansione è una tecnica che fornisce immagini in grado di mostrare piccoli dettagli superficiali dei campioni in alta risoluzione. In particolare, può fornire informazioni su caratteristiche superficiali, dimensioni e forma di queste caratteristiche, composizione e struttura cristallina. Le immagini sono prodotte dall'interazione tra un fascio di elettroni primari (0.5-30 kV) e la superficie del campione. Tale interazione produce due diversi segnali:

- elettroni secondari, generati dalla superficie o da zone molto vicine alla superficie del campione. Quando gli elettroni incidenti arrivano molto vicini agli atomi, cedono agli elettroni di quest'ultimi dell'energia ionizzandoli. Gli elettroni ionizzati si allontanano dagli atomi e prendono il nome di elettroni secondari. Poiché sono caratterizzati da bassa energia (circa 5 eV), solo quelli che sono molto vicini alla superficie (10 nm) sono in grado di allontanarsi ed essere rilevati per generare l'immagine del campione;
- elettroni retrodiffusi, generati quando gli elettroni colpiscono direttamente un atomo e vengono riflessi. La velocità di retrodiffusione e quindi il contrasto nell'immagine varia a seconda del numero atomico dell'atomo colpito. Gli atomi con un numero atomico più elevato appariranno più luminosi di quelli con un numero atomico più basso.

Strumentazione

Le caratteristiche superficiali della polvere e del catalizzatore strutturato sono state analizzate usando un sistema FESEM JEOL-JSM-6700F, dotato di uno spettrometro ad emissione di energia (*EDAX system*) che ha permesso di effettuare un'analisi della composizione elementare dei campioni.

➤ Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica di analisi chimica che fornisce informazioni dettagliate riguardo la struttura chimica, le interazioni molecolari, l'identificazione di polimorfismi e la cristallinità. È una tecnica di spettroscopia di tipo vibrazionale le cui basi sono da ritrovarsi nel modello della diffusione Raman. Per quanto riguarda il principio di funzionamento, è necessario considerare che dall'interazione luce-materia ne può derivare una diffusione elastica (o di Rayleigh), ovvero l'energia della molecola risulta invariata successivamente all'interazione di quest'ultima con il fotone, da cui ne deriva che le due lunghezze (del fotone incidente e del fotone diffuso) sono coincidenti oppure una diffusione anelastica (più raramente), in cui si ha trasferimento di energia tra molecola e fotone. In quest'ultimo caso, se la molecola riceve energia dal fotone (e quindi risulta eccitata verso un livello vibrazionale superiore), il fotone diffuso avrà una lunghezza d'onda inferiore rispetto a quello incidente

(Anti-Stokes Raman Scattering), in caso contrario la lunghezza d'onda del fotone diffuso sarà maggiore di quello incidente e la molecola collassa in un livello vibrazionale ad energia inferiore [38].

Uno spettrometro Raman è possibile schematizzarlo come un laser che funge da sorgente, generalmente con lunghezze d'onda di 785 nm o comunque superiore a 532 nm per limitare il fenomeno della fluorescenza, che irradia il campione e la cui energia viene raccolta e fatta passare attraverso un filtro (*notch*, elimina banda) che ha l'obiettivo di eliminare la diffusione Rayleigh e antiStokes. Successivamente, la parte della luce caratterizzata da diffusione Stokes attraversa un componente di dispersione prima di raggiungere il rivelatore, quest'ultimo provvede a generare lo spettro di diffusione.

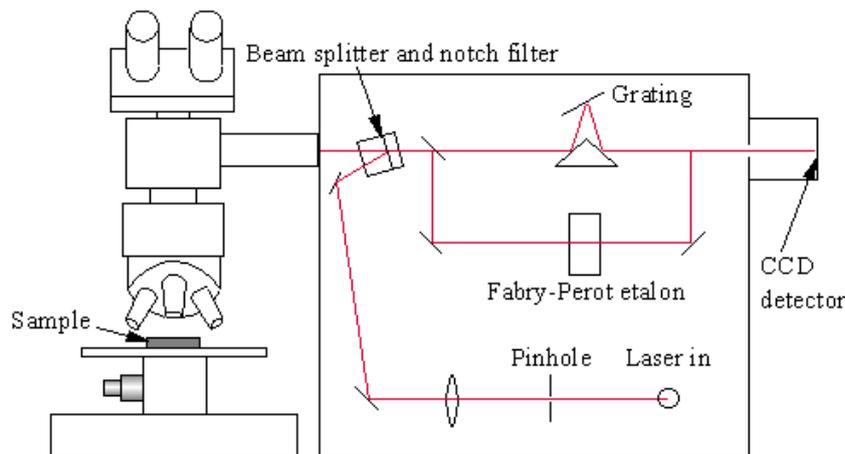


Figura 5.5: Schema dello spettrometro Raman (tratta da [39]).

Ciò che l'analisi restituisce è uno spettro, ovvero un diagramma in cui si ha sull'asse delle ordinate l'intensità della luce diffusa e sull'asse delle ascisse la frequenza del *Raman shift* (la differenza tra la frequenza della luce del laser e quella della luce diffusa).

Strumentazione

L'analisi è stata condotta su un campione di schiuma (Zir-OCF, 30 ppi) su cui è stato depositato il catalizzatore, utilizzando uno spettrometro *Renishaw's Micro-Raman* dotato di un rivelatore ad accoppiamento di carica (CCD) e una sorgente laser che emette luce monocromatica con lunghezze d'onda per l'eccitazione di 785 nm e 514 nm, rispettivamente. Il rapporto segnale-rumore è stato ottimizzato accumulando 12 scansioni per ogni misura.

➤ Tomografia computerizzata ai raggi X

La tomografia computerizzata ai Raggi X (TC) è una tecnica che permette lo studio di modellazione della struttura del materiale, basandosi sull'ispezione non invasiva e non distruttiva della struttura interna di un solido, con una risoluzione spaziale dell'ordine dei micron che permette la costruzione di un modello tridimensionale a partire da sezioni di immagini trasversali bidimensionali.

Consiste nel dirigere i raggi X su un oggetto con più orientazioni e nel misurarne la diminuzione di intensità lungo una serie di percorsi lineari. La legge di Beer (5.5) definisce

questa diminuzione in relazione ad un coefficiente di attenuazione del materiale del campione e della lunghezza del percorso [40].

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad (5.5)$$

dove I e I_0 rappresentano rispettivamente l'intensità iniziale e finale dei raggi X, μ è il coefficiente lineare di attenuazione del materiale (m^{-1}) e x definisce la lunghezza percorsa dai raggi X.

Nella Figura 5.6 è illustrato uno schema della strumentazione necessaria per tale tecnica, il campione è in rotazione mentre viene colpito dai raggi X, le proiezioni di quest'ultimi vengono catturate dal rivelatore. Esso è coperto da uno scintillatore in grado di convertire l'energia assorbita in luce, quest'ultima viene elaborata in segnale digitale da un dispositivo ad accoppiamento di carica (CCD) e trasferita ad un computer. Un'immagine CT è composta da voxel, ovvero elementi di volume.

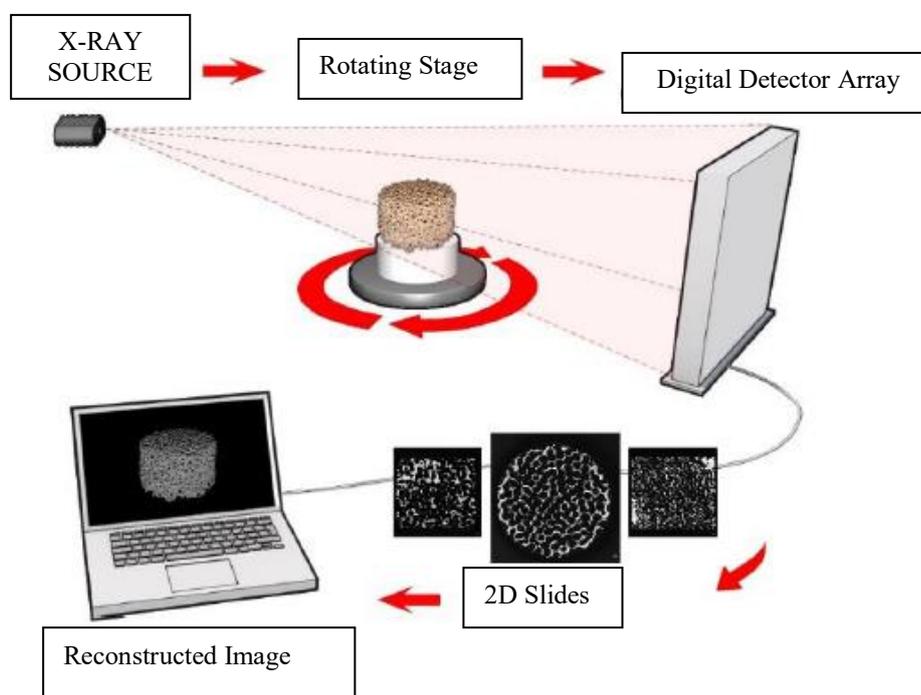


Figura 5.6: Strumentazione per la tomografia ai raggi X [23].

Strumentazione

Per ottenere scansioni ad alta risoluzione della schiuma a base di zirconia (30 ppi) è stato utilizzato un obiettivo 1X con pixel di $22 \mu\text{m}$. La potenza dei raggi X è stata impostata a 8 watts (80 kV), mentre le immagini sono state raccolte facendo ruotare il campione a 360° con un intervallo di rotazione angolare di $0,3$ gradi e un tempo di esposizione di 4 s.

5.4 Misure di stabilità

I test per verificare la stabilità del catalizzatore supportato (Zir-OCF con 200 mg di Co_3O_4 e 3% di PdO), sono stati condotti con lo scopo di confrontare l'attività catalitica del catalizzatore fresco e quella del catalizzatore invecchiato. A tal proposito la reazione è stata condotta a 400°C per cinque giorni, successivamente il sistema è stato riportato a temperatura ambiente per circa due giorni ed infine sottoposto nuovamente a 400°C per ulteriori cinque

giorni. Quindi, approssimativamente è stato testato per circa 250 ore consecutive di attività. Al reattore è stata alimentata una corrente gassosa con una concentrazione pari allo 0.5vol.% di metano (CH_4^{in}), un rapporto molare comburente/combustibile (O_2/CH_4) costante pari a 8 e una WHSV di $30 \text{ NLh}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Strumentazione

I test sono stati condotti in un reattore a letto fisso, costituito da un tubo di quarzo con un diametro interno pari a 10 mm, posizionato in un forno. La schiuma è stata avvolta in un sottile foglio di vermiculite prima di essere inserita nel reattore, al fine di limitare fenomeni di dispersione di calore ed eventuali fenomeni di *channeling* verso la periferia del sistema catalitico, adattando la sezione del sistema catalitico perfettamente alla sezione del reattore. L'impianto nel suo complesso mostra un sistema di miscelazione di metano, ossigeno e azoto prima dell'ingresso nel reattore e un filtro a base di silice all'uscita del reattore prima dell'ingresso della miscela esausta nell'analizzatore con l'obiettivo di rimuovere il vapor d'acqua generato dalla reazione d'interesse. Nella Figura 5.7 [31] è rappresentazione uno schema dell'impianto di laboratorio:

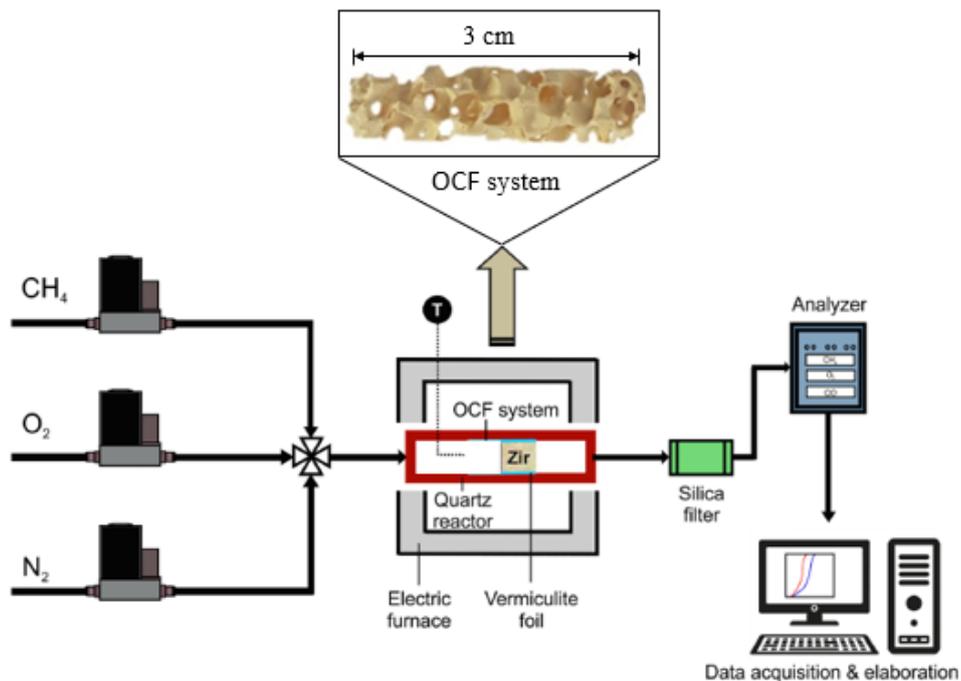


Figura 5.7: Impianto di laboratorio per condurre i test (tratta da [31] con modifiche).

5.5 Modellazione schiuma e considerazioni geometriche

Le schiume a celle aperte si presentano come delle strutture molto complesse, lo studio accurato di modelli in grado di replicarne l'architettura e le principali caratteristiche geometriche è importante ai fini dell'analisi del trasporto di materia e di calore per comprenderne gli aspetti dei processi catalitici che avvengono su di esse. Infatti, in questo tipo di strutture le proprietà riguardo i fenomeni di trasporto sono strettamente correlate alla loro morfologia e alle caratteristiche geometriche, per esempio la dimensione dei pori, lo spessore dei filamenti, la porosità e la superficie specifica. Le schiume descritte in letteratura

sono definite come una rete di filamenti collegati ai vertici e che circondano le celle. Dal punto di vista della modellazione, la replicazione di queste celle permette la ricostruzione della complessa architettura di una schiuma. Le celle unitarie possono essere modellate come dodecaedri, poliedri o per esempio come tetraicadecaedri [42]. In particolare, quest'ultima tipologia prende il nome di cella Kelvin ed è costituita da 14 facce, di cui 6 sono dei quadrilateri e 8 sono degli esagoni. È stato il primo modello proposto nel 1887 da 'Lord Kelvin' e rappresenta una delle migliori soluzioni in quanto permette di suddividere lo spazio in unità identiche con ugual volume [23]. Poiché l'aspetto più rilevante resta la definizione delle proprietà geometriche, sono state proposte in letteratura differenti correlazioni riguardo la cella Kelvin per la definizione dell'area superficiale della schiuma, usando vari parametri geometrici come input, di seguito verranno riportate le correlazioni più importanti per la definizione delle proprietà geometriche della cella Kelvin. In particolare, è possibile partire dal concetto di densità relativa della schiuma illustrata nella relazione (5.6) [43]:

$$\rho_r = 1.06 \cdot \left(\frac{t_s}{l} \right)^2 \quad (5.6)$$

Dove t_s rappresenta lo spessore medio dei filamenti (*struts*) (m) e l è definito come la lunghezza media del filamento (m). Poiché è difficile la valutazione di quest'ultimo parametro, Buciuman and Kraushaar-Czarnetzki [43] hanno proposto l'utilizzo del concetto di *face diameter* (d_f) come parametro da utilizzare nell'equazione (5.6) valutato come illustrato nella relazione (5.7):

$$d_f = d_p + t_s \quad (5.7)$$

In cui d_p rappresenta il diametro (interno) medio del poro della schiuma (m).

La relazione proposta per la valutazione della superficie della cella Kelvin è data dalla relazione (5.8):

$$A_f = \frac{n_{sq} \cdot A_{sq} + n_{hex} \cdot A_{hex}}{n_f} \quad (5.8)$$

Dove n_f rappresenta il numero di facce di una singola cella, n_{sq} il numero delle facce quadrate e n_{hex} il numero delle facce esagonali, A_{sq} e A_{hex} sono rispettivamente le superfici dei quadrilateri e degli esagoni (m^2). Tenendo conto della geometria, l'equazione (5.8) può essere riscritta come:

$$A_f = \frac{6 \cdot l^2 + 8 \cdot \frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot l^2}{14} = \frac{26.78 \cdot l^2}{14} = 1.91 \cdot l^2 \quad (5.9)$$

A questo punto, facendo l'ipotesi di pori circolari di diametro d_f , è possibile esprimere A_f in un altro modo tramite la relazione (5.10):

$$A_f = \frac{\pi \cdot d_f^2}{4} = 1.91 \cdot l^2 \quad (5.10)$$

$$l = 0.64 \cdot d_f \quad (5.11)$$

dalla sostituzione dell'equazione (5.11) nella (5.6), si ottiene la relazione desiderata della densità relativa della schiuma in funzione di d_f :

$$\rho_r = 2.59 \cdot \left(\frac{t_s}{d_f} \right)^2 \quad (5.12)$$

Per giungere alla definizione di una relazione per l'area superficiale della schiuma, è necessario introdurre ulteriori considerazioni. Riferendosi sempre allo studio di Buciuman and Kraushaar-Czarnetzki [43], si considerano 36 filamenti (*struts*), la superficie laterale di un singolo filamento (con forma triangolare) può esser valutata come definito nell'equazione (5.13):

$$S_{s,s} = 3 \cdot t_s \cdot l \quad (5.13)$$

Poiché ogni filamento appartiene a 3 celle, il numero medio di filamenti per cella è 12, dunque la superficie complessiva dei filamenti per cella è:

$$S_{t,s} = 36 \cdot t_s \cdot l \quad (5.14)$$

Conoscendo la relazione (5.15) che permette il calcolo del volume della cella Kelvin:

$$V_{TKD} = 11.31 \cdot l^3 \quad (5.15)$$

La superficie geometrica per unità di volume è definita dall'equazione (5.16):

$$S_{ga} = \frac{36 \cdot t_s \cdot l}{11.31 \cdot l^3} = \frac{26.78 \cdot l^2}{14} = 3.18 \cdot \frac{t_s}{l^2} \quad (5.16)$$

Sostituendo in quest'ultima la definizione ricavata nell'equazione (5.12), si definisce la relazione (5.17) definitiva per la valutazione della superficie geometrica, avente in input il *face diameter* e la densità relativa della schiuma

$$S_{ga} = \frac{4.82}{d_f} \cdot \sqrt{\rho_r} \quad (5.17)$$

A questo punto, con l'ipotesi di volume della schiuma calcolato come nell'equazione (5.18):

$$V_{OCF} = \frac{\pi \cdot d_{OCF}^2}{4} \cdot L_{OCF}$$

È semplice risalire alla stima dell'area superficiale della schiuma (relazione (5.19)):

$$S_a = V_{OCF} \cdot S_{ga} \quad (5.19)$$

Per quanto riguarda la valutazione del grado di vuoto della schiuma, ovvero la sua porosità aperta, è possibile applicare la relazione (5.20):

$$\varepsilon = 1 - \rho_r \quad (5.20)$$

Da cui è possibile ricavare la tortuosità della schiuma definendola secondo la relazione (5.21) [44]:

$$\tau = 1 + \alpha \frac{[1 - 0.971 \cdot (1 - \varepsilon)^{0.5}]}{4 \cdot \varepsilon \cdot (1 - \varepsilon)^{0.5}} \cdot (1 - \varepsilon) \quad (5.21)$$

In cui α è una costante che dipende dalla forma della sezione dei filamenti (4.87 per filamenti cilindrici, 5.62 per i triangolari e 6.49 per i triangolari concavi).

Infine, la stima dello spessore di catalizzatore depositato sulla schiuma viene effettuata considerando la relazione (5.22):

$$\delta_{cat} = \frac{C_{load}}{\rho_{cat}} \quad (5.22)$$

$$C_{load} = \frac{m_{cat}}{S_a} \quad (5.23)$$

Dove C_{load} rappresenta il carico di catalizzatore utilizzato (kg m^{-2}) e ρ_{cat} la densità del catalizzatore (kg m^{-3}).

Metodologia

In questo lavoro di tesi verrà mostrato in dettaglio come si è ricavata una *body-centred cubic structure* (BCC) che può ritenersi simile alla struttura della cella Kelvin [45] e che in letteratura è nota per aver dimostrato di presentare il minimo rapporto area superficiale-volume rispetto alle altre geometrie [46], quali *face-centered cubic* (FCC) e *A15 lattice*, una struttura simile alla struttura di Weaire-Phelan. In particolare, la realizzazione della *body-centred cubic structure* (BCC) ha permesso di combinare l'esigenza di generare un modello in grado di catturare nel modo più realistico possibile le caratteristiche della schiuma reale (porosità, area superficiale, spessore dei filamenti, diametro dei pori) e ricercare la semplicità nella sua realizzazione. Il modello di una singola cella e la realizzazione del dominio computazionale sono stati realizzati tramite la disposizione in serie delle celle unitarie utilizzando il software COMSOL Multiphysics 4.4a.

5.6 Modello matematico su COMSOL

In questa sezione viene descritto come il problema relativo alla convezione-diffusione-reazione per il 3wt.% PdO / 100 mg Co_3O_4 supportato su una schiuma a base di zirconia è stato risolto utilizzando il software *COMSOL Multiphysics*, mentre nel capitolo successivo (Capitolo 6, §6.5) verranno riportati i risultati ottenuti.

In generale, la conversione dei reagenti in prodotti richiede il loro trasferimento convettivo di massa verso la superficie catalitica del rivestimento, così come l'adsorbimento dei reagenti e il desorbimento dei prodotti dai siti attivi. Per tenere conto di questi fenomeni, il simulatore si basa su due diversi sottomodelli:

- a) modello di reazione;
- b) modello di diffusione.

Il modello di reazione, descrive la conversione dei reagenti che avviene nello strato catalitico, per fare ciò è stato scelto il modello del reattore con flusso a pistone escludendo lo studio della variazione di temperatura.

Il modello di diffusione nel washcoat adottato in questo lavoro, si basa su una approssimazione zero-dimensionale, ciò vuol dire che si ha una diffusione istantanea, vengono trascurate tutte le limitazioni legate al trasporto di materia nello strato catalitico, assumendo lo spessore dello strato catalitico come infinitamente piccolo e trascurando la variazione delle frazioni di massa delle specie lungo la direzione normale all'interfaccia fluido-solido. Tuttavia, per descrivere gli effetti della diffusione delle specie nello strato

catalitico, questo quadro computazionale può essere esteso attraverso l'implementazione di modelli aggiuntivi, basati su un'assunzione sia zero che unidimensionale [49, 50].

Metodologia

Le ipotesi che sono state effettuate per l'implementazione del modello sono le seguenti:

- Condizione di moto laminare e completamente sviluppato;
- La convezione è dominante rispetto alla diffusione di massa assiale (condizione valida per dimensione assiale \gg dimensione trasversale, numero di Peclet > 50);
- Condizioni di stato stazionario;
- Reazione di pseudo-primo ordine ($C_{O_2} \gg C_{CH_4}$).
- Gradienti di temperatura trascurati.

Fase 1.

Il primo passo è stato costruire un modello 0-D, in cui è stata definita la reazione di combustione del metano, sono stati definiti i parametri e le variabili d'interesse per le tre condizioni di velocità spaziale (WHSV 30, 60, 90 [$NL\ g_{cat}^{-1}\ h^{-1}$]).

Nelle tabelle 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 vengono riportati i parametri definiti:

Tabella 5.1: Parametri definiti come input.

$CH_4+2O_2 \Rightarrow CO_2+2H_2O$		
Parameters		
T_{in} [K]	373.15	Temperatura d'ingresso
T_{amb} [K]	298.15	Temperatura ambiente
P [atm]	1	Pressione
d_{foam} [mm]	0.009	Diametro schiuma
FA_{foam} [m ²]	6.36E-05	Area frontale
Sv [m ⁻¹]	1092	Area superficiale per unità di volume
ϵ	0.86	Porosità schiuma
d_p [mm]	2.87	Diametro poro
d_{pc} [mm]	2.82	Diametro poro ricoperto
MW_{CH_4} [kg/kmol]	16.04	Peso molecolare, CH ₄
MW_{O_2} [kg/kmol]	32	Peso molecolare, O ₂
MW_{N_2} [kg/kmol]	28	Peso molecolare, N ₂
MW_{CO_2} [kg/kmol]	44.01	Peso molecolare, CO ₂
MW_{H_2O} [kg/kmol]	18.015	Peso molecolare, H ₂ O

Tabella 5.2: Parametri definiti per la condizione di WHSV 30 [$\text{NL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$].

WHSV_30 [$\text{NL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$]		
$v_{\text{rate}} [\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$	8.6E-07	Portata volumetrica
$v_{\text{av}} [\text{m s}^{-1}]$	0.016	Velocità media
$F_{\text{CH}_4\text{in}} [\text{kmol s}^{-1}]$	3.85E-10	Portata molare in ingresso, CH_4
$F_{\text{O}_2\text{in}} [\text{kmol s}^{-1}]$	3E-09	Portata molare in ingresso, O_2
$F_{\text{N}_2\text{in}} [\text{kmol s}^{-1}]$	3.5E-08	Portata molare in ingresso, N_2
$C_{\text{O}_2\text{in}} [\text{kmol m}^{-3}]$	0.0036	Concentrazione in ingresso, O_2
$u_{\text{STP}} [\text{m s}^{-1}]$	0.0157	Velocità gas @STP
$T_{\text{STP}} [\text{K}]$	273.15	Temperatura @STP
$k_0 [\text{s}^{-1}]$	28113.4	Fattore di frequenza per la reazione
$E_a [\text{kJ mol}^{-1}]$	92.44	Energia di attivazione
$E_{\text{internal}} [\text{kJ mol}^{-1}]$	59.99	E_{app}

Tabella 5.3: Parametri definiti per la condizione di WHSV 60 [$\text{L g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$].

WHSV_60 [$\text{NL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$]		
$v_{\text{rate}} [\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$	1.7E-06	Portata volumetrica
$v_{\text{av}} [\text{m s}^{-1}]$	0.0314	Velocità media gas
$F_{\text{CH}_4\text{in}} [\text{kmol s}^{-1}]$	7.66E-10	Portata molare in ingresso, CH_4
$F_{\text{O}_2\text{in}} [\text{kmol s}^{-1}]$	6.2E-09	Portata molare in ingresso, O_2
$F_{\text{N}_2\text{in}} [\text{kmol s}^{-1}]$	7E-08	Portata molare in ingresso, N_2
$C_{\text{O}_2\text{in}} [\text{kmol m}^{-3}]$	0.0036	Concentrazione ingresso, O_2
$u_{\text{STP}} [\text{m s}^{-1}]$	3.14E-02	Velocità gas @STP
$T_{\text{STP}} [\text{K}]$	273.15	Temperatura @STP
$k_0 [\text{s}^{-1}]$	64.7	Fattore di frequenza
$E_a [\text{kJ mol}^{-1}]$	46.17	Energia di attivazione
$E_{\text{internal}} [\text{kJ mol}^{-1}]$	23.02	E_{app}

Tabella 5.4: Parametri definiti per la condizione di WHSV 90 [L g_{cat}⁻¹ h⁻¹].

WHSV_90 [NL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹]		
v _{rate} [m ³ s ⁻¹]	2.6E-06	Portata volumetrica
v _{av} [m s ⁻¹]	0.047	Velocità media gas
F _{CH4in} [kmol s ⁻¹]	1.15E-10	Portata molare in ingresso, CH ₄
F _{O2in} [kmol s ⁻¹]	9.2E-09	Portata molare in ingresso, O ₂
F _{N2in} [kmol s ⁻¹]	1.05E-07	Portata molare in ingresso, N ₂
C _{O2in} [kmol m ⁻³]	0.0036	Concentrazione ingresso, O ₂
u _{STP} [m s ⁻¹]	4.7E-02	Velocità gas @STP
T _{STP} [K]	273.15	Temperatura @STP
k ₀ [s ⁻¹]	4.04	Fattore di frequenza
E _a [kJ mol ⁻¹]	60.3	Energia di attivazione
E _{internal} [kJ mol ⁻¹]	32	E _{app}

Per quanto riguarda l'inserimento delle variabili in gioco, sono state definite le proprietà della miscela gassosa (equazioni 5.24, 5.25, 5.26) e le relazioni relative ai coefficienti di scambio di materia:

➤ Densità della miscela gassosa:

$$\rho_f = \frac{P \cdot MW_{mix}}{R_g \cdot T} \quad (5.24)$$

➤ Viscosità della miscela gassosa:

$$\mu_f = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_i \cdot y_i \cdot MW_i^{1/2}}{\sum_{i=1}^n y_i \cdot MW_i^{1/2}} \quad (5.25)$$

➤ Diffusività del metano nella miscela gassosa:

$$D_{CH4-mix} = \frac{1 - y_{CH4}}{\sum_{i=1, i \neq CH4}^n \frac{y_i}{D_{CH4-i}}} \quad (5.26)$$

Per quanto riguarda i coefficienti di scambio di materia (adimensionali e non), sono già stati definiti nel Capitolo 3, § 3.1, viene riportata in questa sezione solo il valore scelto per la costante m della relazione scelta per Sherwood (equazione 3.4) per completezza. Essa è stata ricavata in letteratura [47] per una schiuma ceramica, valida per $0.75 < \varepsilon_{OCF} < 0.85$ e $0.87 < d_{p,c} < 3.13$ mm ed è risultata pari a $m = 0.47$.

Per modellare la reazione di combustione del metano è stato scelto il modello del reattore con flusso a pistone, in cui si è considerato lo studio della variazione della concentrazione dei reagenti nella direzione assiale, escludendo lo studio della variazione di temperatura.

L'equazione risolta è la (5.27) ovvero il bilancio di materia in condizioni stazionarie:

$$\frac{dF_i}{dV} = R_i \quad (5.27)$$

Dove F_i (mol s⁻¹) rappresenta la portata molare della specie i-esima, V (m³) è il volume del reattore e R_i (mol m⁻³ s⁻¹) è la velocità di reazione della specie i-esima.

La velocità di reazione è una funzione della concentrazione della specie i-esima, valutata tramite la relazione (5.28):

$$c_i = \frac{P}{R_g \cdot T} \cdot \frac{F_i}{\sum_i F_i} \quad (5.28)$$

Fase 2

Con l'obiettivo di studiare l'impatto della geometria sui profili di concentrazione, è stato utilizzato lo strumento *Generate Space-Dependent Model*. In generale, per poter utilizzare questo strumento è necessario definire le condizioni in cui si vuole effettuare lo studio, nel caso in esame tali condizioni corrispondono alle ipotesi fatte e giustificate all'inizio di questo paragrafo, ovvero: al trasporto di materia con concentrazione dei reagenti sufficientemente piccola da poter considerare il flusso diluito, ipotesi di moto laminare e stazionario.

Partendo dall'implementazione della condizione di moto laminare, la modellazione del moto delle specie nella miscela gassosa prevede la risoluzione dell'equazione di trasporto di quantità di moto (5.29) e dell'equazione di continuità per la conservazione della materia (5.30):

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mathbf{K}] + \mathbf{F} \quad (5.29)$$

$$\nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) = 0 \quad (5.30)$$

Nell'equazione (5.29) il termine a destra dell'uguale è costituito dai seguenti termini:

- $(-p\mathbf{I})$ che rappresenta uno sforzo normale di pressione,
- $\mathbf{K} = \mu(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I}$ che può anche essere scritto come:

$$\mathbf{K} = 2\mu\mathbf{S} - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \quad (5.31)$$

In cui:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2}(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) \quad (5.32)$$

\mathbf{S} è definito come il tensore delle deformazioni, \mathbf{K} è il tensore degli sforzi viscosi, \mathbf{F} rappresenta le forze di volume.

Si è utilizzata la condizione di fluido comprimibile con $Ma < 0.3$ (*Mach number*) (condizione generata da Comsol, la velocità del gas è piccola) per cui la velocità non è grande abbastanza da indurre variazioni significative di densità nel fluido e la condizione di fluido newtoniano che introduce una relazione lineare tra lo sforzo viscoso e il gradiente di velocità.

Per condurre l'analisi sono state poi definite le condizioni al contorno:

- Condizione di *No slip* all'interfaccia fluido-solido (pareti e superficie schiuma), espressa dall'equazione (5.33):

$$\mathbf{u} = 0 \quad (5.33)$$

- Condizione di velocità costante all'ingresso nella direzione assiale, espressa dall'equazione (5.34):

$$\mathbf{u} = -U_0 \mathbf{n} \quad (5.34)$$

in cui \mathbf{n} rappresenta la normale alla superficie su cui si è applicata la condizione e U_0 rappresenta la velocità d'ingresso della miscela gassosa.

- All'uscita, si è applicata la condizione di $P=0$ bar.
- Per quanto riguarda lo studio dell'evoluzione delle specie chimiche presenti nella miscela gassosa, considerando la condizione di specie diluite per le piccole concentrazioni dei reagenti, trasporto di materia e reazione sono stati modellati considerando il contributo dato dalla diffusione (legge di Fick) e dalla convezione, secondo l'equazione di bilancio (5.35):

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = R_i \quad (5.35)$$

in cui c_i rappresenta la concentrazione della specie i-esima (mol m^{-3}), R_i è la velocità di reazione riferita alla specie i-esima ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$), \mathbf{u} rappresenta il vettore velocità (m s^{-1}) e \mathbf{J}_i è il vettore del flusso di materia diffusivo ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), definito dall'equazione (5.36):

$$\mathbf{J}_i = -D_i \cdot \nabla c_i \quad (5.36)$$

Dove D_i rappresenta la diffusività della specie i-esima ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). Le condizioni utilizzate per la risoluzione dell'equazione (5.35) sono le seguenti:

- Di default viene imposta la condizione di *No Flux*, utilizzata per imporre che tra le pareti solide non ci sia flusso di materia, tale condizione applicata per ciascuna specie è implementata tramite l'equazione (5.37):

$$-\mathbf{n} \cdot (-D \cdot \nabla c) = 0 \quad (5.37)$$

- Sono stati definiti i valori iniziali di concentrazione per ciascuna specie presente nella miscela gassosa, su tutto il dominio, per poter essere utilizzate dall'algoritmo come valori di partenza;
- All'ingresso del dominio computazione, è stata imposta la concentrazione del metano e dell'ossigeno:

$$c_i = c_{0,i} \quad (5.38)$$

- Si è considerata la convezione come fenomeno di trasporto dominante all'uscita del dominio computazionale, per $L=30$ mm quindi trascurando la diffusione:

$$\mathbf{n} \cdot (-D \nabla c) = 0 \quad (5.39)$$

6. Risultati e discussione

6.1 Caratterizzazione chimico-fisica

➤ Valutazione dell'area superficiale specifica (SSA) e della dimensione media dei pori (D_{SSA}) dei campioni

Dai risultati ottenuti è possibile evidenziare che per effetto dell'aggiunta dell'ossido di palladio l'area superficiale specifica, determinata applicando il modello BET, aumenta nel passaggio da solo ossido di cobalto a ossido di cobalto dopato con ossido di palladio, nonostante l'aggiunta dell'ossido di palladio comprenda uno step di impregnazione seguito da un'ulteriore calcinazione rispetto alla presenza di solo spinello sul supporto. Inoltre, il valore ottenuto di $5.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ è il tipico valore rilevato per PdO/Co₃O₄ in polvere [19], ciò dimostra che l'area superficiale specifica del campione strutturato dipende esclusivamente dalle caratteristiche della specie supportata (PdO/Co₃O₄ in questo caso) e non dal tipo di supporto (Zir-OCF, in questo caso). Per quanto riguarda la dimensione dei pori (D_{SSA}), anche per essa si registra un incremento nel passaggio da spinello puro a dopato, la causa di ciò può attribuirsi alla doppia calcinazione, infatti, successivamente all'impregnazione con nitrato di palladio viene eseguita una seconda calcinazione (come descritto nel §5.2) e ad essa è associata una nuova fuga di gas.

Tabella 6.1: Valutazione dell'area superficiale specifica (SSA), della dimensione media dei pori (D_{SSA}) dei campioni e supportato dalla schiuma a base di zirconia (tratta da [51]).

PdO (quantità nominale) [%]	SSA (Co ₃ O ₄) [m ² g ⁻¹]	D_{SSA} (Co ₃ O ₄) [nm]
0	2.7	70
3	5.1	193

➤ Valutazione della dimensione delle particelle di spinello di cobalto

Nella Tabella 6.2 sono riportati i risultati ottenuti circa la dimensione delle particelle di spinello di cobalto nel caso di solo spinello e di spinello dopato con ossido di palladio. Poiché la tecnica utilizzata per la deposizione della specie nobile è l'impregnazione (*incipient wet impregnation*, nota per non essere in grado di generare una miscelazione spinta delle due specie), si registra un aumento della dimensione delle particelle nel passaggio da spinello a spinello dopato. Infatti, è molto difficile realizzare una dispersione uniforme della specie attiva sul carrier tramite questa tecnica ma al tempo stesso consente di soddisfare la necessità di avere la specie attiva superficialmente [41], quindi con la massima esposizione nei confronti dei reagenti gassosi. Non solo la tecnica di deposizione, ma anche il *loading* della fase attiva, e le condizioni utilizzate durante il processo di deposizione (ad esempio l'effetto termico), influenzano la dimensione delle particelle. L'aspetto più importante è che nonostante la deposizione del 3 wt.% di PdO, la struttura dello spinello resta tale e visibile dai diffrattogrammi, come mostrato in seguito.

Tabella 6.2: Valutazione della dimensione media dei cristalliti (tratta da [51]).

PdO (quantità nominale) [%]	D_{XRD} (Co₃O₄) [nm]
0	58
3	98

➤ **Valutazione del contenuto relativo dei metalli di palladio e di cobalto**

Il livello di doping del palladio nel catalizzatore studiato, preparato con SCS seguito da IWI, è stato verificato con la spettrometria XRF. La quantità relativa di palladio in forma nominale di PdO nel materiale studiato corrisponde al valore teorico fissato. Per il nominale pari a 3wt.% di PdO, il valore sperimentale è risultato pari a 2.9 wt.%. Le piccole differenze possono essere dovute a una procedura di impregnazione imperfetta e all'incertezza intrinseca legata al metodo senza standard di analisi dei dati XRF.

Tabella 6.3: Valutazione del contenuto di palladio nel catalizzatore costituito da ossido di cobalto dopato con ossido palladio (tratta da [51]).

PdO (quantità nominale) [%]	PdO (XRF) [wt.%]
0	-
3	2.9

➤ **FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*)**

Le Figure 6.1 e 6.2 illustrano le micrografie ricavate dall'analisi, in particolare la Figura 6.1 riporta il supporto vuoto, il catalizzatore strutturato ed infine quest'ultimo in condizioni invecchiate, mentre la Figura 6.2 riporta il confronto tra le immagini FESEM della schiuma vuota (A) e di quella ricoperta (B), a due diversi ingrandimenti.

In primo luogo, ciò che emerge dal confronto tra supporto vuoto e ricoperto è che la superficie della schiuma vuota appare come piatta, coerentemente con la sua piccola area superficiale, invece una volta ricoperta con la specie attiva/carrier la sua superficie appare ruvida. Quest'ultimo aspetto trova spiegazione nella tecnica utilizzata per la deposizione, ovvero la *solution combustion synthesis*, infatti i gas che si generano durante la reazione sono i responsabili dell'irregolarità della superficie. Inoltre, dal confronto tra catalizzatore supportato fresco e invecchiato, si registra un ulteriore incremento di rugosità superficiale, la cui causa questa volta è da ritrovare nelle temperature raggiunte durante la reazione di combustione e quindi in ciò che gli effetti termici possono causare sulla dispersione della fase attiva.

Dalla Figura 6.2 è possibile apprezzare che Inoltre, è possibile notare che lo starto catalitico appare uniformemente distribuito sul supporto e ben ancorato ad esso con uno spessore medio di circa $55 \pm 15 \mu\text{m}$ in accordo con ciò ottenuto dai calcoli effettuati.

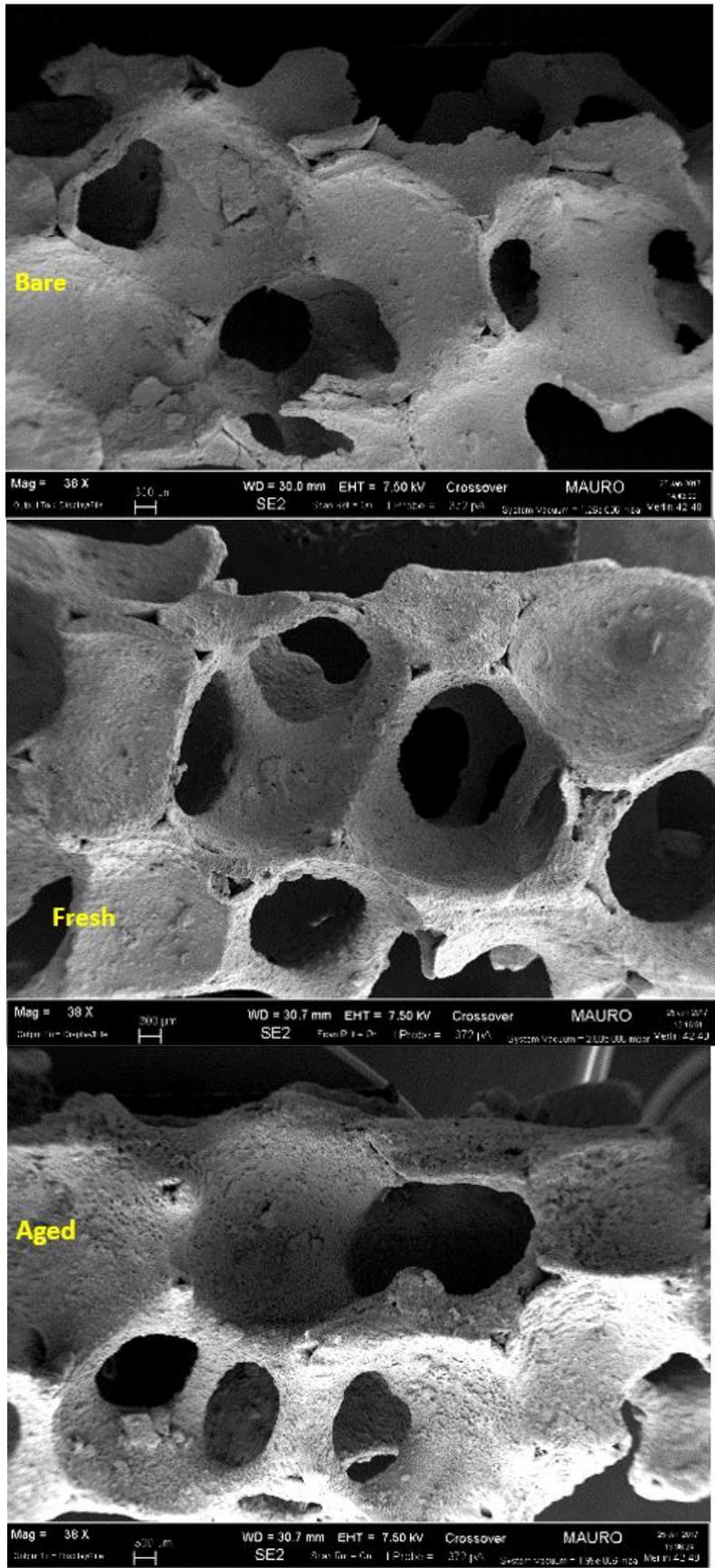


Figura 6.1: Micrografie FESEM ottenute per la schiuma Zir_OCF 30ppi ([51]).

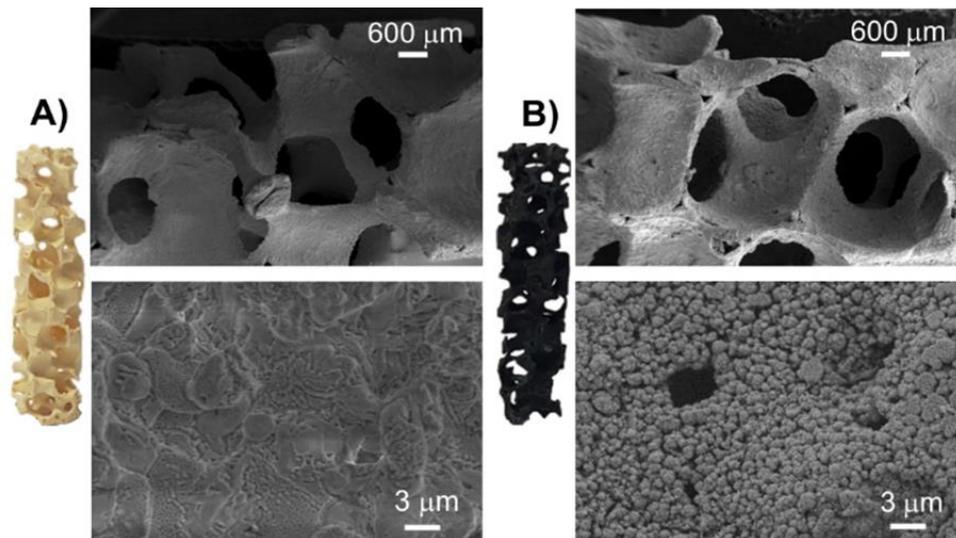


Figura 6.2: Zir-OCF di 30 ppi: A) struttura vuota, and B) struttura ricoperta con 3 wt.% PdO/Co₃O₄. Immagini FESEM a 40X e 10,000X ingrandimento (tratta da [28]).

➤ Spettroscopia Raman

Nella Figura 6.3 è illustrato lo spettro Raman per la schiuma (30 ppi) che supporta 3 wt.% PdO/ 100 mg di Co₃O₄. I picchi localizzati a 487, 526, 624 e 694 cm⁻¹, corrispondono rispettivamente ai modi vibrazionali E_g, 2x F_{2g} e A_{1g} dello spinello di cobalto, confermando che il metodo della *solution combustion synthesis* permette il rivestimento del supporto mantenendo inalterate le caratteristiche chimiche della specie depositata. A causa della piccola concentrazione di PdO depositata, non è possibile rilevare la sua presenza nello spettro Raman, ovvero non sono distinguibili picchi in corrispondenza di 467, 640 e 680 cm⁻¹ che, rispettivamente corrispondono ai modi vibrazionali caratteristici della specie in esame (E_g e B_{1g}).

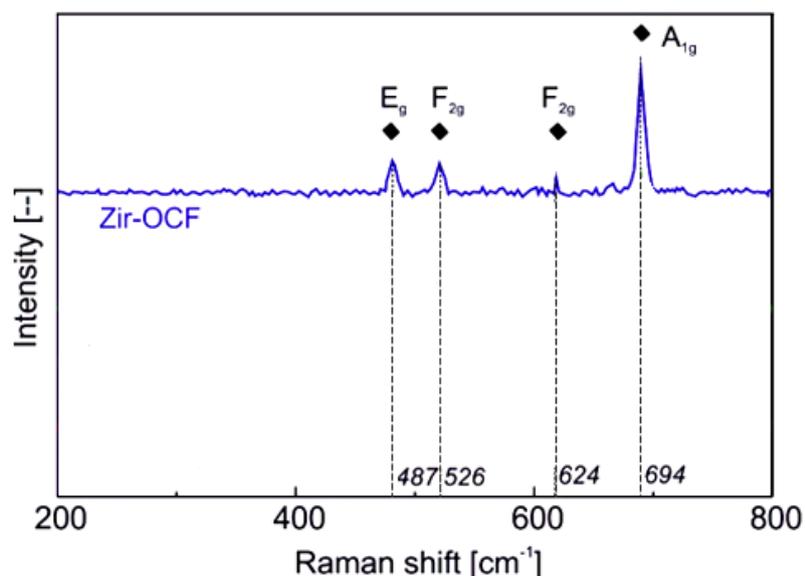


Figura 6.3: Spettro Raman della schiuma come supporto del 3 wt.%PdO su 100 mg Co₃O₄ (tratta da [28] con modifiche).

➤ Tomografia computerizzata ai raggi X

Le informazioni circa le grandezze caratteristiche della schiuma relative ai filamenti (*struts*) e ai pori, quali il diametro dei pori e dei filamenti (d_p , d_s) la lunghezza dei filamenti (l_s) e il diametro dei nodi (d_n) sono state ricavate dalle immagini 2D estratte dalla ricostruzione CT e mostrate nella Figura 6.4:

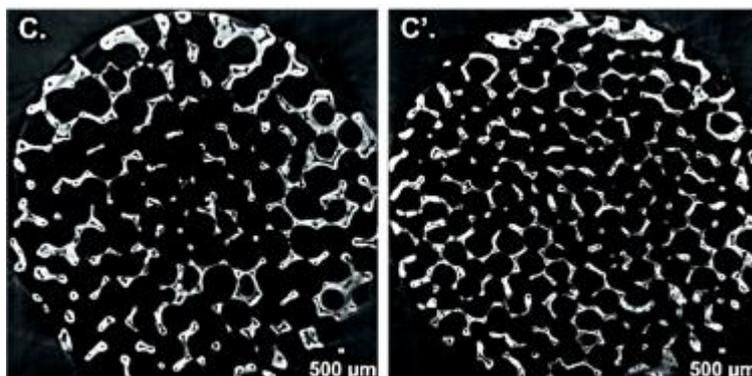


Figura 6.4: Ricostruzione 2D delle immagini CT (tratta da [51]).

Nella Tabella 6.4 sono elencati i valori massimi e minimi, i valori medi e la deviazione delle grandezze in esame:

Tabella 6.4: Valori massimi e minimi, valori medi e deviazione standard delle grandezze geometriche della schiuma analizzata (Zir_OCF 30ppi).

	Diametro poro (d_p) [mm]	Diametro nodo (d_n) [mm]	Diametro filamento (d_s) [mm]	Lunghezza filamento (l_s) [mm]
Valore minimo	1.81	0.31	0.16	0.34
Valore medio	2.87	0.65	0.51	0.77
Valore massimo	3.87	1.24	1.01	1.36
Deviazione standard	0.44	0.18	0.17	0.20

Per quanto riguarda la misura della porosità, è stata presa in considerazione solo la macroporosità (l'unica interessante dal punto di vista fluidodinamico), ovvero i vuoti presenti tra il *network* dei filamenti, trascurando la porosità interna, ovvero i vuoti nello scheletro del solido. A tal proposito, è stato condotto un processo di segmentazione, i cui risultati possono essere apprezzati nella Figura 6.5 (A). Inoltre, dalla Figura: 6.5 (B) è possibile notare il passaggio ad un volume binario. Nella pratica, la fase solida ovvero la schiuma (regione a segnale debole) è stata distinta dalla fase gas nei pori della schiuma (regione a segnale forte) convertendo i dati in scale di grigi in un formato binario, utilizzando il metodo di Otsu. Quest'ultimo si focalizza sul massimizzare la separazione delle diverse scale di grigi. In

seguito alla segmentazione, ricostruita l'immagine 3D (Figura 6.5 (C)), la porosità misurata è risultata pari a 0.86. Inoltre, è importante la misura dell'area superficiale geometrica ai fini dello studio del trasporto di materia, definita come la superficie esterna dei filamenti per unità di volume, tale superficie misurata è risultata pari a 1092.5 m^{-1} .

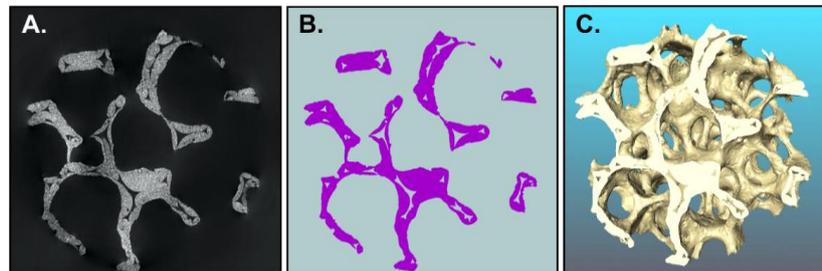


Figura 6.5: (A) Scala di grigi (Zir-OCF [30 ppi]), (B) Segmentazione mediante il Metodo di Otsu, (C) Ricostruzione 3D della schiuma (tratta da [51]).

6.2 Misure di stabilità

La Figura 6.6 rappresenta il confronto tra la performance del catalizzatore (con 3%wt. PdO su 200 mg di Co_3O_4) fresco e invecchiato:

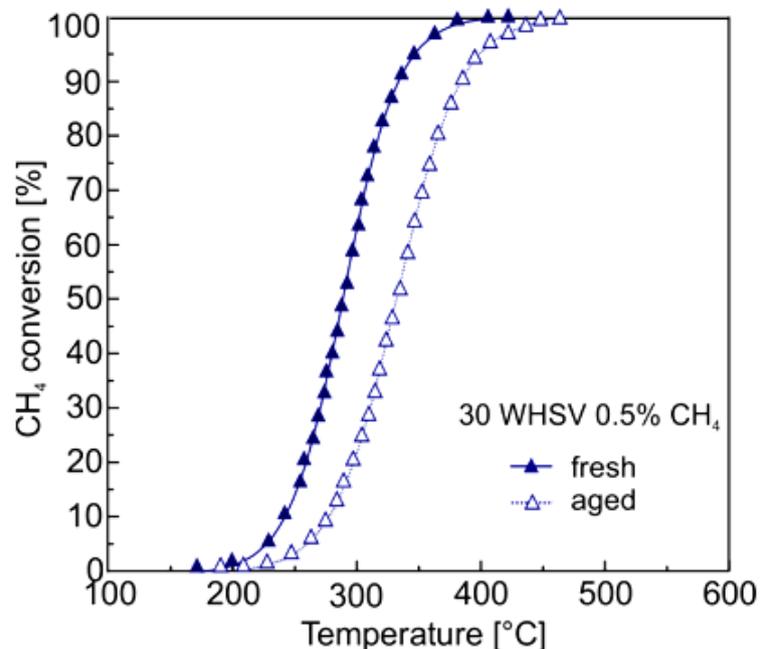


Figura 6.6 : Misure di stabilità: conversione CH_4 vs temperatura (Catalizzatore Zir-OCF con 3 wt.% PdO su 200 mg Co_3O_4 in condizioni di catalizzatore fresco e invecchiato, testato a $30 \text{ NL h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ e 0.5 vol. % CH_4^{in}) (tratta da [28]).

Le condizioni di loading sono differenti dal caso studiato in questo lavoro di tesi (ovvero 3 wt.% PdO/ 100 mg Co_3O_4), ma i risultati ottenuti sono utili per comprendere le cause dell'invecchiamento del catalizzatore. Poiché le due curve relative alla conversione di metano in funzione della temperatura non si discostano molto è possibile affermare che globalmente il

sistema catalitico ha una buona stabilità. Precisamente, come ci si aspettava, l'attività decade leggermente dopo le 250 h di funzionamento, ciò è dimostrato dall'aumento di temperatura richiesta per raggiungere la completa conversione del metano. Infatti, nel passaggio da catalizzatore fresco a catalizzatore invecchiato, la temperatura per raggiungere circa il 100% di conversione è passata da 380 a 420 °C. La parziale disattivazione, può considerarsi legata al vapor d'acqua derivante dalla reazione di combustione poiché esso inibisce lo scambio di ossigeno tra il supporto e l'ossido di palladio (PdO). Infatti, a temperature inferiori ai 450 °C è stato dimostrato che si può verificare un accumulo di gruppi idrossilici sul carrier [17].

6.3 Studio cinetico

Nella reazione di combustione d'interesse, l'analisi degli effetti legati al trasporto di materia richiede uno studio preliminare riguardo gli aspetti legati alla cinetica poiché la resistenza alla reazione chimica è strettamente correlata alla cinetica. A tal proposito, è stata determinata la costante di reazione osservata (k^{obs}) per le tre condizioni diverse di WHSV con il metodo descritto nel §3.2.1, facendo l'ipotesi di reazione di pseudo-primo ordine ($C_{O_2} \gg C_{CH_4}$), considerando una concentrazione in ingresso del metano pari all'1 vol.%, un carico di catalizzatore pari al 3 wt.% PdO/ 100 mg Co_3O_4 e conversioni di metano inferiori al 10% al fine di garantire il controllo cinetico. Nella Figura 6.7 sono riportati i valori del logaritmo delle costanti cinetiche osservate nei tre casi (WHSV_30, WHSV_60, WHSV_90 [$NL\ h^{-1}\ g_{cat}^{-1}$]), in funzione del reciproco della temperatura, ovvero la linearizzazione dell'equazione di Arrhenius. La retta cambia pendenza all'aumentare della temperatura evidenziando il passaggio da un fenomeno controllante ad un altro. L'energia di attivazione effettiva è stata valutata dalla pendenza della retta rappresentante il regime cinetico (dove $E_a \approx E_{app}$).

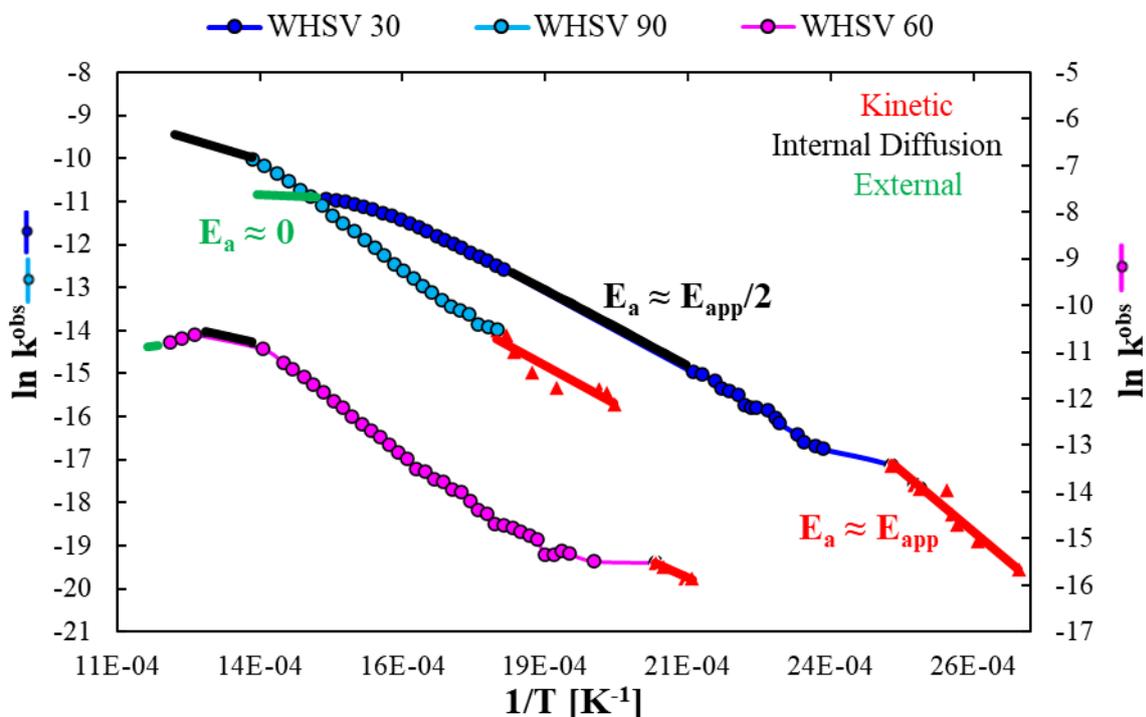


Figura 6.7:Equazione di Arrhenius linearizzata per le tre condizioni di WHSV_30_60_90, 1vol.%CH₄, 3wt.% PdO/ 100 mg Co₃O₄.

Nelle tre condizioni analizzate è possibile distinguere tre diversi fenomeni controllanti il processo, di cui solo uno è riferito alla reazione chimica. Nel dettaglio:

- a basse temperature, si ha il caso in cui il *rate determining step* del processo in esame è la velocità della reazione stessa, ovvero la reazione è lenta a causa delle basse temperature, più lenta rispetto ai fenomeni di diffusione. Questa parte della curva (tratto rosso) è stata determinata considerando solo valori di conversione del metano <10%, in questo contesto viene determinata l'energia di attivazione effettiva partendo dalla pendenza della retta di questo tratto ($-E_{app}/R$) e imponendo $E_a \approx E_{app}$ e il fattore pre-esponenziale dell'equazione di Arrhenius, definito come il valore dell'intercetta della retta con l'asse verticale;
- all'aumentare della temperatura cominciano a diventare più importanti le limitazioni dovute ai fenomeni di diffusione interna, sino a raggiungere il punto in cui il tempo necessario a diffondere nelle porosità del catalizzatore diventa maggiore del tempo necessario alla reazione (tratto nero). La retta cambia pendenza e si assume che $E_a \approx E_{app}/2$;
- a temperature elevate, il *rate determining step* del processo è rappresentato dal trasporto di materia esterno, ovvero il tempo necessario ai reagenti per raggiungere la superficie del catalizzatore risulta superiore rispetto al tempo di diffusione interna e di reazione ($E_a \approx 0$).

Dal confronto dei tre possibili fenomeni controllanti per le tre condizioni di WHSV, è possibile evidenziare che all'aumentare della velocità spaziale la regione determinante il regime cinetico trasla verso temperature superiori, dimostrando che maggiore è il valore della velocità spaziale, minore è il tempo di contatto tra reagenti e catalizzatore e di conseguenza la conversione completa del metano richiede temperature via via crescenti nel passaggio da WHSV₃₀ a WHSV₉₀. Infatti, maggiore è il tempo di residenza dei reagenti nel catalizzatore, maggiore è la possibilità di diffondere nelle porosità e incontrare i siti attivi su cui adsorbirsi e reagire. La transizione da un regime controllante all'altro, è governato da un regime transitorio, per cui alcuni punti sperimentali sono influenzati in questa zona.

Dallo studio cinetico effettuato, le relazioni ricavate per le costanti cinetiche sono le (6.1), (6.2), (6.3):

$$k_{WHSV_{30}} = 28113.4 \cdot \exp\left(-\frac{11118}{T}\right) [s^{-1}] \quad (6.1)$$

$$k_{WHSV_{60}} = 64.7543 \cdot \exp\left(-\frac{5553.7}{T}\right) [s^{-1}] \quad (6.2)$$

$$k_{WHSV_{90}} = 4.04365 \cdot \exp\left(-\frac{7247.9}{T}\right) [s^{-1}] \quad (6.3)$$

Le energie di attivazione valutate sono risultate pari a 92.44 (kJ mol⁻¹), 46.27 (kJ mol⁻¹) e 60.26 (kJ mol⁻¹), per i casi di WHSV₃₀, 60 e 90 rispettivamente. Questi valori di pendenza sono piccoli rispetto ai valori di E_a per una reazione di ossidazione del metano, ciò è possibile spiegarlo facendo riferimento al fatto che i punti sperimentali possono essere affetti dai regimi transizionali. La diminuzione dell'energia di attivazione indica una dipendenza dalla temperatura della velocità di reazione via via più debole, così come la diminuzione del fattore pre-esponenziale indica una riduzione della frequenza degli urti efficaci.

Affinchè una reazione avvenga, le collisioni tra le molecole devono essere efficaci, ovvero caratterizzate da sufficiente energia per consentirne la rottura dei legami, tale energia rappresenta l'energia di attivazione. All'aumentare della temperatura, le collisioni diventano maggiori poiché le molecole si muovono più velocemente. Pertanto, maggiore è la temperatura, maggiore è la probabilità che le molecole si muovano con energia pari a quella di attivazione affinché avvenga una reazione al momento della collisione. Con riferimento alla relazione $(-E_a/RT)$, ricordando che RT è riferita all'energia cinetica media, l'esponente dell'esponenziale nell'equazione di Arrhenius rappresenta il rapporto tra l'energia di attivazione, E_a , e l'energia cinetica media. Più grande è questo rapporto, più piccola la costante di reazione. Dunque, le alte temperature e le basse energie di attivazione favoriscono le costanti di velocità più grandi, tali condizioni accelereranno una reazione.

6.4 Modellazione della schiuma su COMSOL

I passi che sono stati effettuati per generare il modello geometrico della schiuma, sono illustrati nella Figura 6.8. Nell'approccio seguito si è assunto una forma circolare dei pori, a tal proposito si è considerato un volumetto cubico, circondato da 14 sfere di ugual volume, di cui 8 posizionate ai vertici e 6 posizionate al centro di ciascuna faccia del cubo.

Allo scopo di ottimizzare le dimensioni delle sfere utilizzate e il volume della cella cubica, è stato utilizzato come punto di partenza l'assunzione fatta nello studio di *A.S. Suleiman e Nihad Dukhan* [45] secondo cui in una schiuma commerciale il diametro dei pori rappresenta circa il 50% del diametro delle sfere, ciò implica che 10 ppi corrispondono a 5 sfere in un pollice, tale situazione è mostrata nella Figura 6.8 per comprenderne meglio il significato:

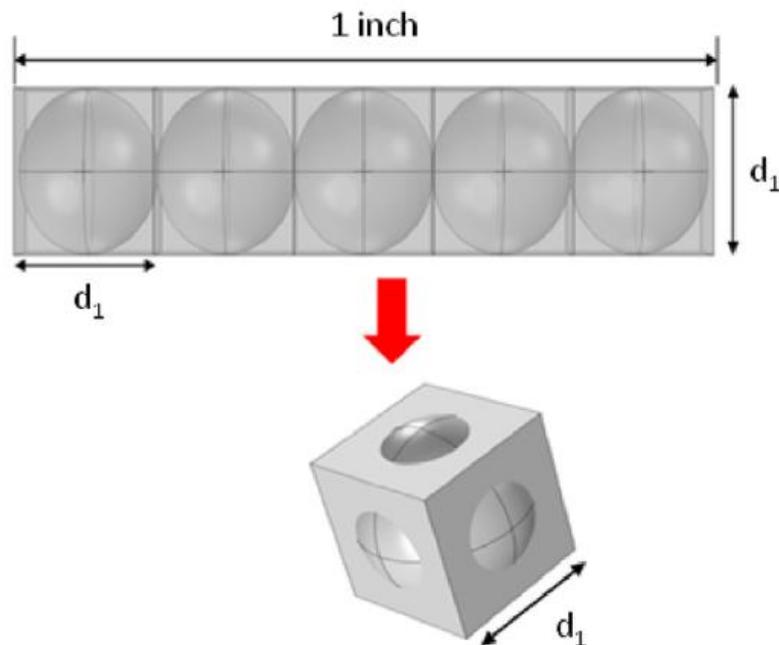


Figura 6.8: Rappresentazione numero di celle in 1 inch lineare (tratta da [45]).

Dalla Figura 6.8 è chiaro che d_1 fornisce un'indicazione circa il numero di celle per ciascun pollice della schiuma reale.

Applicando tale condizione alla schiuma in esame (Zir-OCF) con 30 ppi, la dimensione della cella cubica è risultata pari a 1.67 mm, poiché in 1 inch lineare si ritrovano 15 sfere per rispettare la condizione di 30 ppi. Utilizzando come dato di input la porosità della schiuma reale, 86% in questo caso, è possibile valutare il raggio delle sfere. Per determinare quest'ultimo sono state eseguite le seguenti operazioni:

1. Valutazione del volume dei vuoti. A tal proposito si è tenuto in conto il volume della sfera centrale, a cui sono stati sottratti i 6 volumi derivanti dalle sfere posizionate sulle facce del volumetto cubico e gli 8 volumi derivanti dalle sfere posizionate agli spigoli del volumetto cubico. L'equazione che definisce il volume dei vuoti è la (6.4):

$$V_{void} = \frac{8}{3} \cdot \pi \cdot R^3 - 6 \cdot \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot \left(R - \frac{d_1}{2}\right)^2 \cdot \left(2 \cdot R + \frac{d_1}{2}\right) - 16 \cdot \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot \left(R - d_1 \cdot \sqrt{3}/4\right)^2 \cdot \left(2 \cdot R + d_1 \cdot \sqrt{3}/4\right) \quad (6.4)$$

2. Valutazione del raggio delle sfere a partire dalla definizione di porosità, data nell'equazione (6.5):

$$\varepsilon = \frac{V_{void}}{V_{cube}} \quad (6.5)$$

Nota la porosità (0.86) per la schiuma reale, si è ricavato il raggio delle sfere, risultato pari a 0.808 mm. Per garantire solo porosità aperte, il raggio delle sfere calcolato è stato incrementato, utilizzando un valore pari a 0.845 mm e lavorando quindi con un modello che prevede una porosità di poco superiore alla reale, ovvero pari circa l'89%.

Successivamente alla definizione dei parametri geometrici, il modello della cella è stato realizzato sul software COMSOL Multiphysics 4.4a. Utilizzando il *Geometry toolbar*, il primo passo è stato definire i parametri utili alla definizione della geometria 3D, realizzata la cella cubica e le sfere posizionate sulle facce di tale cubo, utilizzando l'operazione di differenza appartenente alle *booleans and partitions operations* sono stati sottratti i volumi delle sfere da quello del cubo. In seguito, sono state realizzate le sfere posizionate agli spigoli del volumetto cubico, e facendo uso della stessa operazione di differenza, anche i volumi di queste sfere sono stati sottratti. Queste due operazioni sono illustrate nella Figura 6.9 (A) e (B), mentre nella Figura 6.9 (C) viene illustrato l'ultimo passo, ovvero la sottrazione del volume della sfera posizionata al centro del volume cubico, con l'obiettivo di realizzare delle porosità aperte.

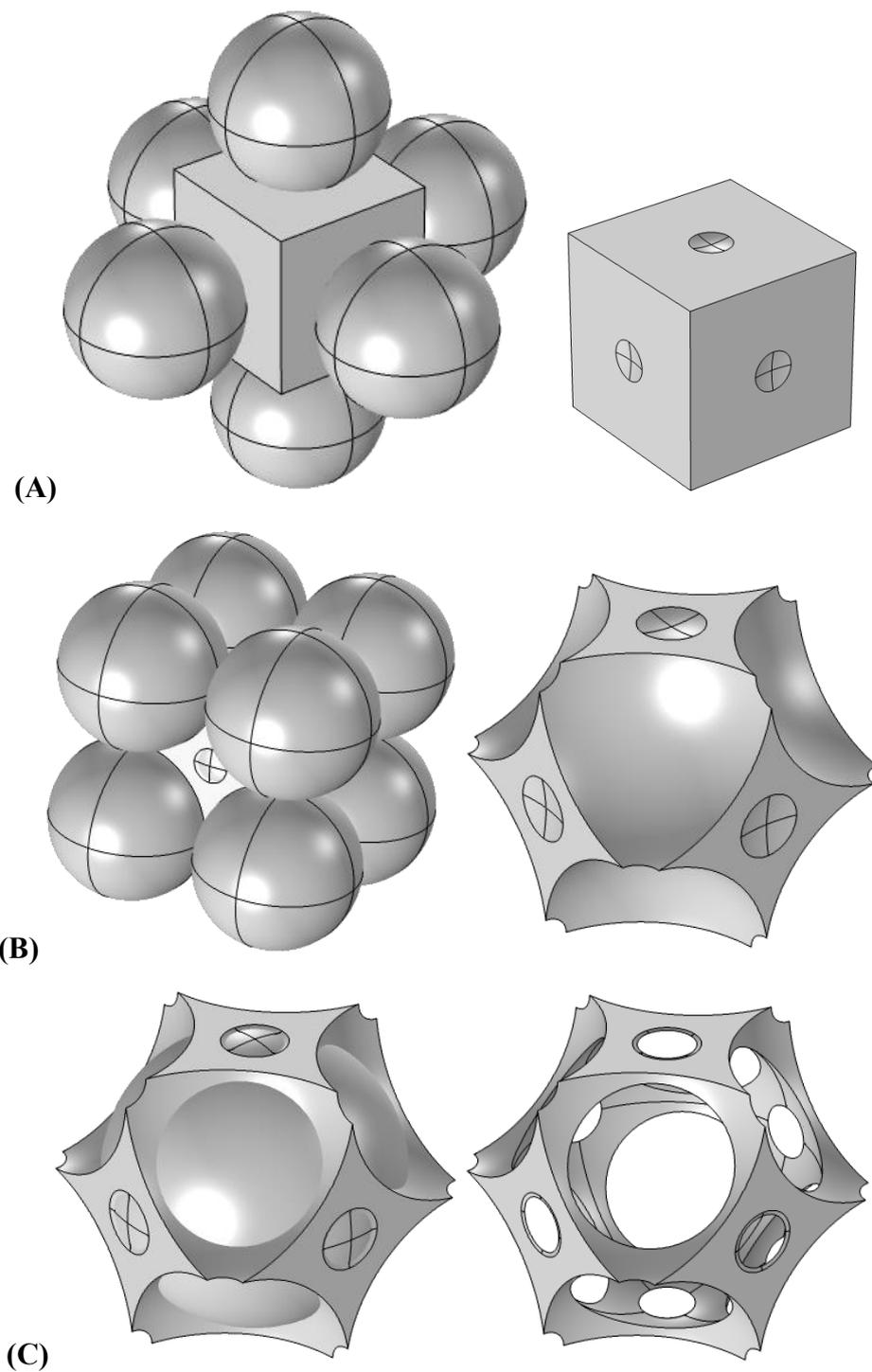


Figura 6.9: Realizzazione cella ideale, (A) 1° passo, (B) 2° passo, (C) 3° e ultimo passo.

Dunque, i principali parametri geometrici della struttura della cella sono stati ricavati in modo tale da rispettare la porosità della schiuma reale (quindi i 30ppi), nella Figura 6.10 vengono riportati i più importanti:

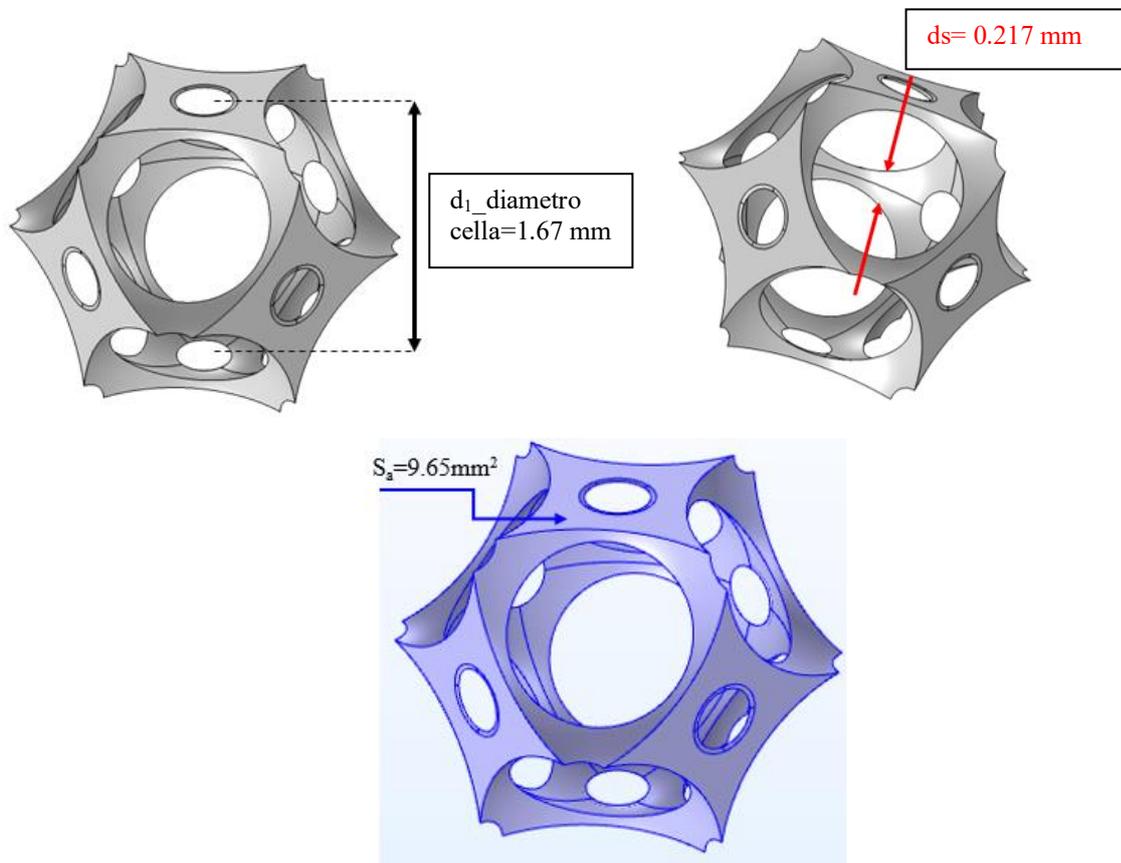


Figura 6.10: Dimensioni caratteristiche della cella ideale ottenuta.

In seguito alla realizzazione definitiva della cella unitaria, è stato creato un *Array* lineare. Nel dettaglio sono state raggruppate 18 celle unitarie lungo la direzione assiale, con l'obiettivo di costruire un campione con una lunghezza pari a quella della schiuma reale, ovvero 30 mm, nella Figura 6.11 viene riportato l'*Array*:

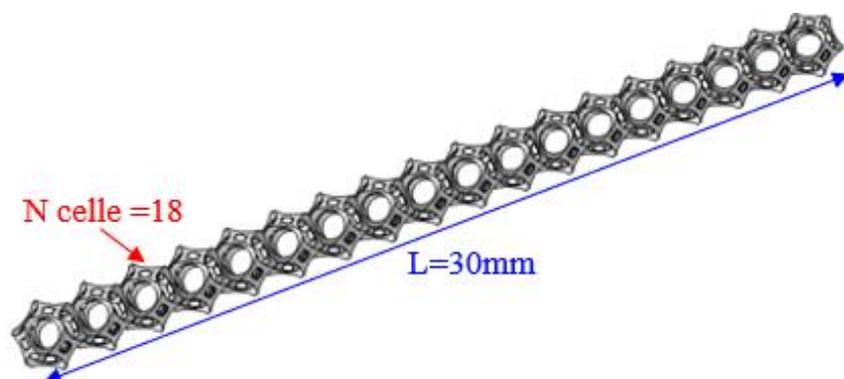


Figura 6.11: Array lineare di lunghezza pari a 30 mm.

Infine, è stato realizzato il dominio computazionale, realizzando un canale rettangolare. Il dominio computazionale finale, utilizzato per modellare il processo di combustione è rappresentato nella Figura 6.12:

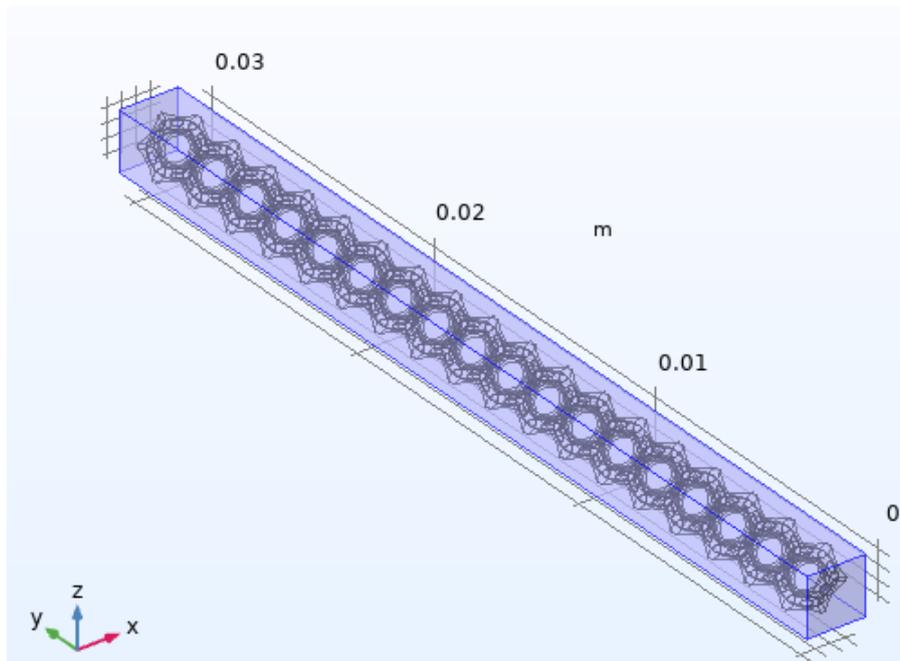


Figura 6.12: Dominio computazionale.

Su tale dominio computazionale è stata creata la Mesh, ovvero la ‘frammentazione del dominio’ le cui informazioni sono riportate nella Tabella 6.5:

Tabella 6.5: Statistica Mesh.

Mesh	
Qualità elemento	
Misura	‘Skewness’
Statistica	
Vertici	161937
Tetraedro	769628
Prisma	53304
Triangolo	73670
Quadrato	288
Qualità minima dell’elemento	0.1125
Qualità media dell’elemento	0.6645
Volume elemento più grande/Volume elemento più piccolo	0.001146
Volume mesh	6.4e-8 mm ³

Per quanto riguarda la dimensione della mesh è stata scelta 'l'Extra Fine' per adattarla al meglio rispetto alle più piccole curvature della geometria, le dimensioni sono riportate nella Figura 6.13:

▼ Element Size Parameters

Maximum element size: 4.89E-5 m

Minimum element size: 3.19E-6 m

Maximum element growth rate: 1.08

Curvature factor: 0.3

Resolution of narrow regions: 0.95

Figura 6.13: Dimensioni della mesh.

Nel dettaglio, nella Tabella 6.6 sono riportate le informazioni circa la qualità della mesh realizzata per una singola cella:

Tabella 6.6: Statistica Mesh per una singola cella ideale.

Per una singola cella ideale	
Qualità elemento	
Misura	'Skewness'
Statistica	
Vertici	2687
Tetraedri	7005
Qualità minima dell'elemento	0.1125
Qualità media dell'elemento	0.5807
Volume_elemento_più_grande/Volume_elemento_più_piccolo	0.0105
Volume mesh	2.11e-10 mm ³

Nella Figura 6.14 la qualità della mesh viene illustrata come una quantità adimensionale su una scala da 0 a 1, in cui 1 indica un elemento perfettamente regolare e 0 un elemento degenere:

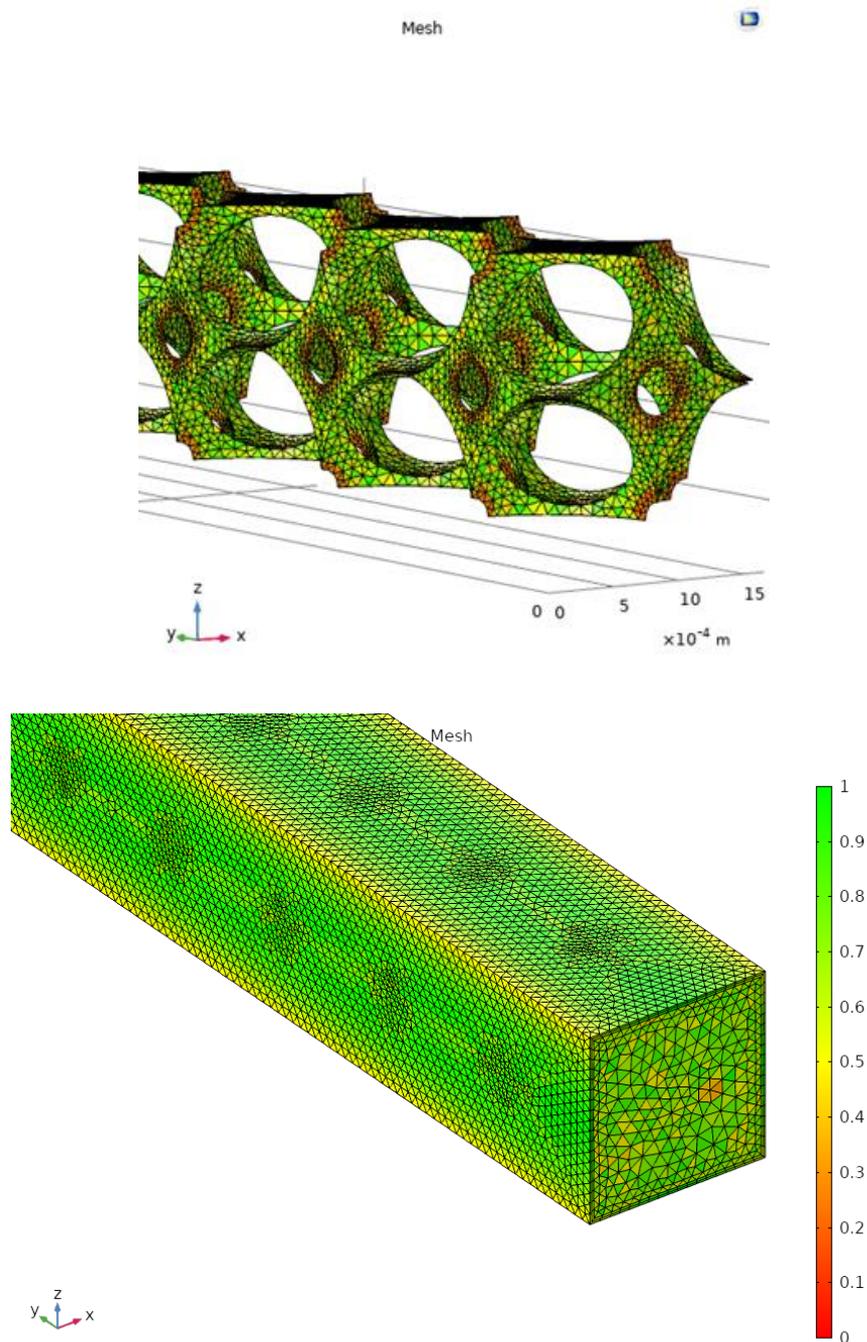


Figura 6.14: Qualità della Mesh.

6.5 Validazione dei risultati ottenuti dalla simulazione

➤ Confronto modello-risultati sperimentali (Conversione del metano)

Nella Figura 6.15 viene mostrato il confronto tra l'andamento della conversione di metano in funzione della temperatura, ottenuto tramite il modello implementato in COMSOL e l'andamento della conversione di metano ottenuto tramite le prove sperimentali. Quest'ultime sono state effettuate riscaldando il reattore fino a raggiungere la temperatura di $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$), alimentando poi la miscela gassosa. Raggiunto lo stazionario, il reattore è stato

raffreddato fino a raggiungere la temperatura ambiente ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$) ed infine sono state analizzate le concentrazioni dei gas esausti in funzione della temperatura. Il caso mostrato nella figura corrisponde a $\text{WHSV} = 30$ [$\text{NL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$]. Dai risultati ottenuti, è possibile affermare che il modello sia in grado di replicare i risultati ricavati sperimentalmente, infatti sia la temperatura di *shut-down* (ovvero T_{10} , temperatura alla quale si ottiene una conversione del metano del 10%) che la temperatura alla quale si ottiene il 50% di conversione sono coincidenti. Si registra un discostamento significativo tra i due andamenti per temperature intorno ai 680 K (circa 407°C). Infatti, riguardo la curva ottenuta sperimentalmente, la diminuzione e la successiva ripresa della conversione del metano è possibile attribuirlo alla riduzione dell'ossido di palladio a palladio metallico e alla sua successiva riossidazione ($\text{PdO} \leftrightarrow \text{Pd} \leftrightarrow \text{PdO}$), in letteratura [48] l'intervallo di temperatura in cui ciò avviene è $408\text{-}542^{\circ}\text{C}$ per le condizioni del caso analizzato. In particolare, sia la riduzione dell'ossido che l'ossidazione del metallo conducono alla formazione di composti intermedi (PdO_x) superficiali. Poiché la completa riossidazione del palladio può essere considerata la fase cinematicamente controllante il processo a temperature medio/alte, la presenza dell'isteresi è la conseguenza di ciò. È evidente che tale aspetto non possa essere tenuto in conto nel modello. Per tale motivo le due temperature alle quali si raggiunge conversione completa sono diverse, circa 460°C (733 K) per il modello e circa 542°C (815 K) nel caso sperimentale. Analizzando complessivamente i discostamenti e non, è possibile affermare che fino a circa l'85% di conversione, cioè prima che avvenga la transizione $\text{PdO} \leftrightarrow \text{Pd} \leftrightarrow \text{PdO}$, il modello ha un errore rispetto ai dati sperimentali praticamente trascurabile. Al di sopra dell'85% di conversione del metano, il massimo errore prima di raggiungere l'estremo inferiore del precedente intervallo di temperatura è circa pari al 6%, per cui è possibile concludere che il modello è adeguato a descrivere il caso in esame.

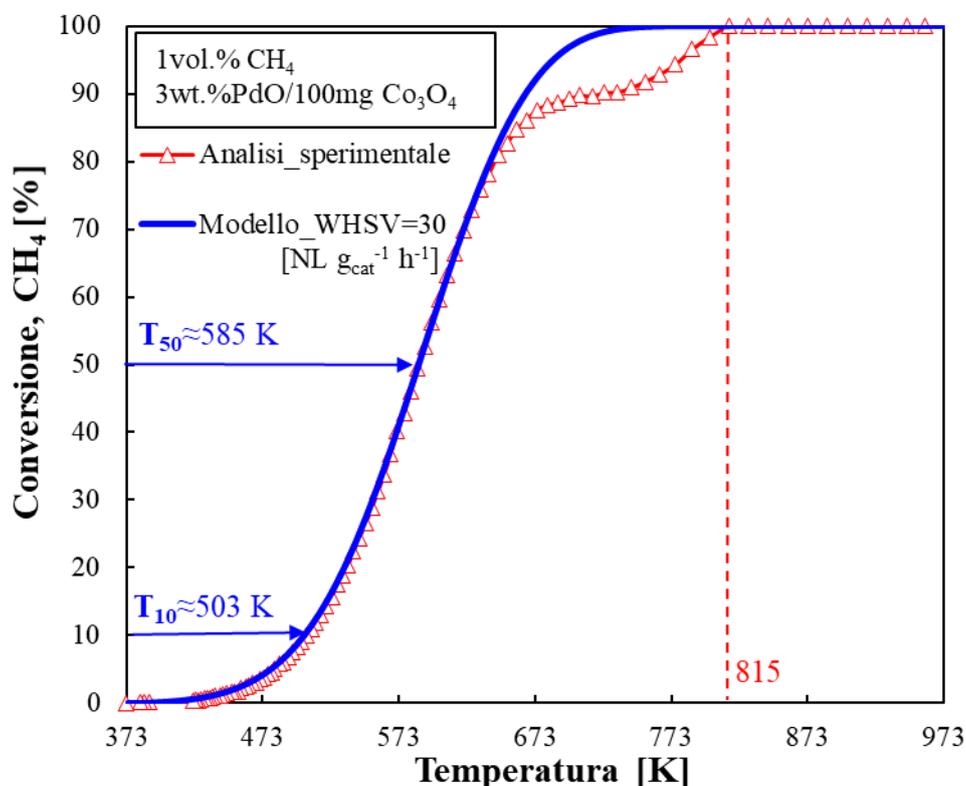


Figura 6.15: Conversione di metano ottenuta dal modello confrontata con i dati sperimentali ottenuti utilizzando una $\text{WHSV} = 30$ [$\text{NL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$].

Nelle Figure 6.16 viene illustrato lo stesso confronto con la condizione di $WHSV=60$. Considerando ancora una volta come indici per la valutazione dell'attività del catalizzatore la temperatura di *shut-down* (T_{10}) e la temperatura alla quale si ottiene il 50% di conversione del metano (T_{50}), è possibile evidenziare che fino a circa il 75% di conversione, l'errore tra i risultati del modello e quelli sperimentali è praticamente trascurabile. Superato il 75% di conversione e una temperatura di circa 780 K l'errore comincia a diventare significativo. Per questa condizione di velocità spaziale, in letteratura [48] l'intervallo di temperatura in cui si registra la transizione $PdO \leftrightarrow Pd \leftrightarrow PdO$ corrisponde a 510-610 °C (783-883 K), quindi in accordo con l'inizio del discostamento della curva ottenuta dal modello. In questo caso il massimo errore registrato prima che avvenga la transizione del palladio è pari al 6%, dunque anche in questo caso è possibile concludere che il modello è adeguato a descrivere il caso in esame.

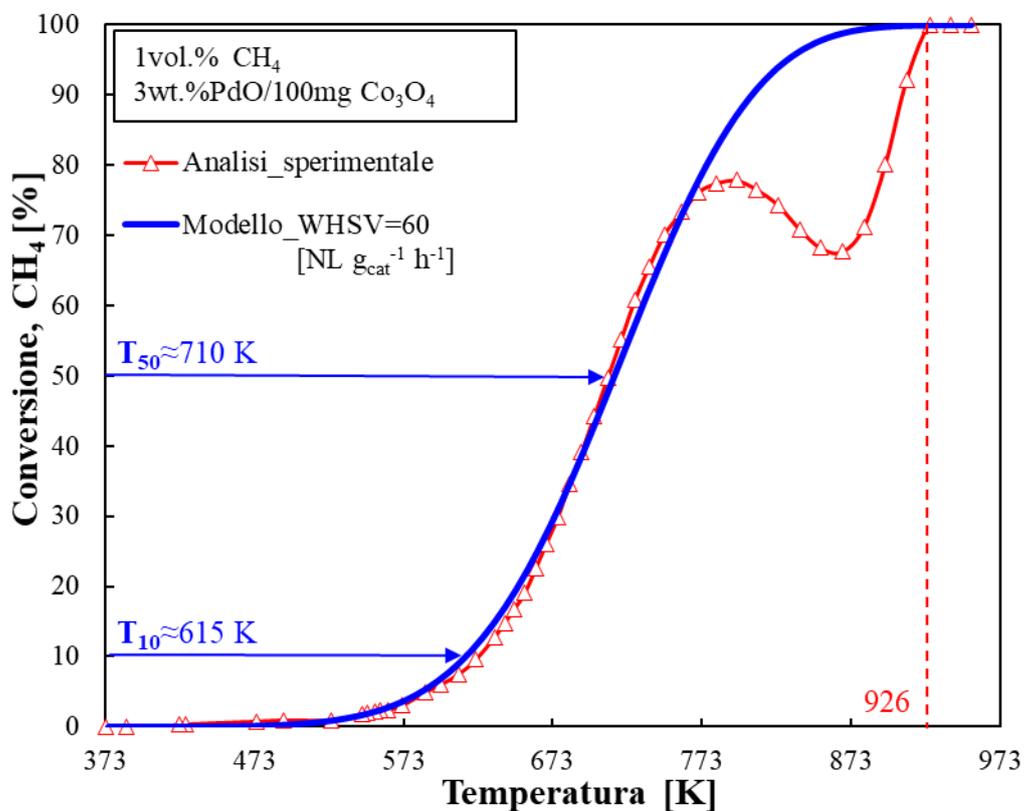


Figura 6.16: Conversione di metano ottenuta dal modello confrontata con i dati sperimentali ottenuti utilizzando una $WHSV=60$ [$NL g_{cat}^{-1} h^{-1}$].

Nella Figura 6.17 viene mostrato sempre lo stesso confronto ma nel caso di una $WHSV=90$. Prendendo sempre in considerazione l'intervallo di temperatura in cui avviene la transizione della specie attiva che, nelle condizioni in cui si opera in questo caso corrisponde a 554-700 °C (827-973 K) [48], fino ad una conversione pari a circa l'89%, i risultati del modello e quelli sperimentali presentano tra loro un errore trascurabile. Il massimo errore registrato prima di raggiungere l'estremo inferiore del precedente intervallo di temperatura corrisponde a circa il 5%.

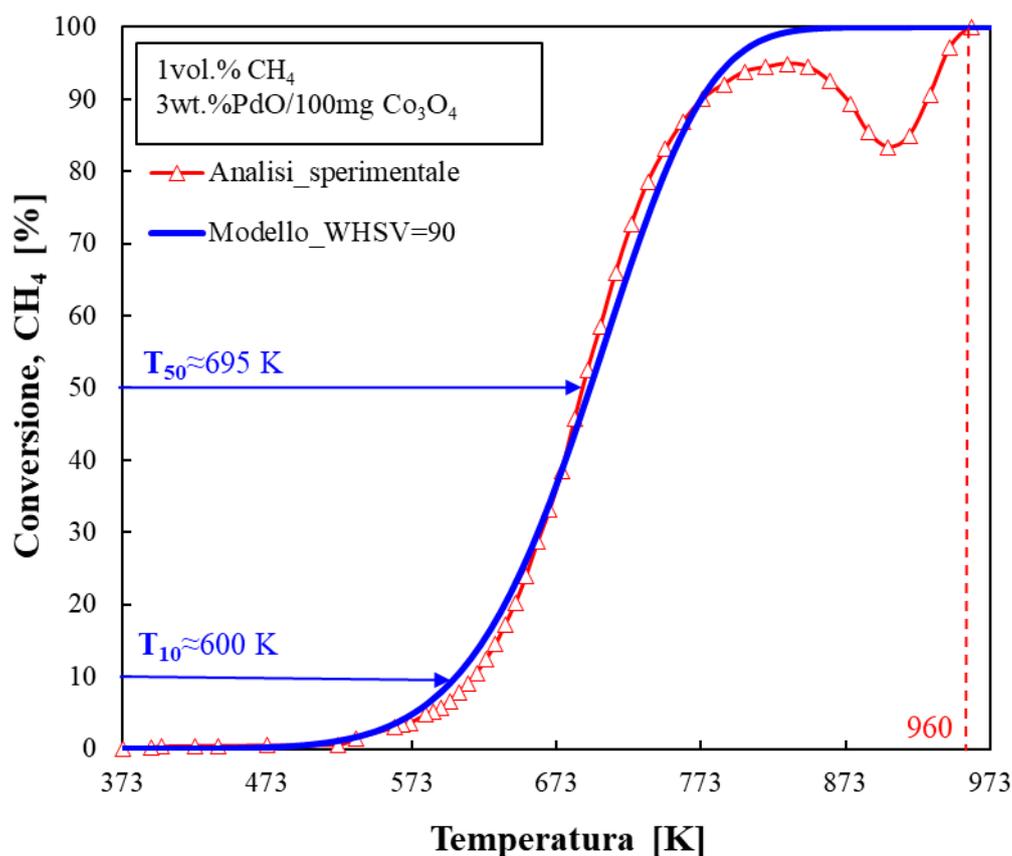


Figura 6.17: Conversione di metano ottenuta dal modello confrontata con i dati sperimentali ottenuti utilizzando una $WHSV=90$ [$NL\ g_{cat}^{-1}\ h^{-1}$].

➤ Confronto globale modello-risultati sperimentali (WHSV=30 e 90)

Nella Figura 6.18 viene illustrato il confronto riguardo la più bassa condizione di WHSV (30 [NL g_{cat}⁻¹ h⁻¹]) e la più alta (90 [NL g_{cat}⁻¹ h⁻¹]). Complessivamente il modello rispetta ciò che accade sperimentalmente, con delle curve che traslano verso temperature superiori nel passaggio da WHSV=30 a WHSV=90. Per comprendere questo aspetto, facendo riferimento ai risultati ottenuti sperimentalmente, ciò che nella realtà accade è che diminuisce il tempo di contatto tra i reagenti all'aumentare della WHSV. Essi hanno a disposizione un tempo minore rispetto alla condizione precedente per diffondere e reagire adsorbendosi su siti attivi liberi.

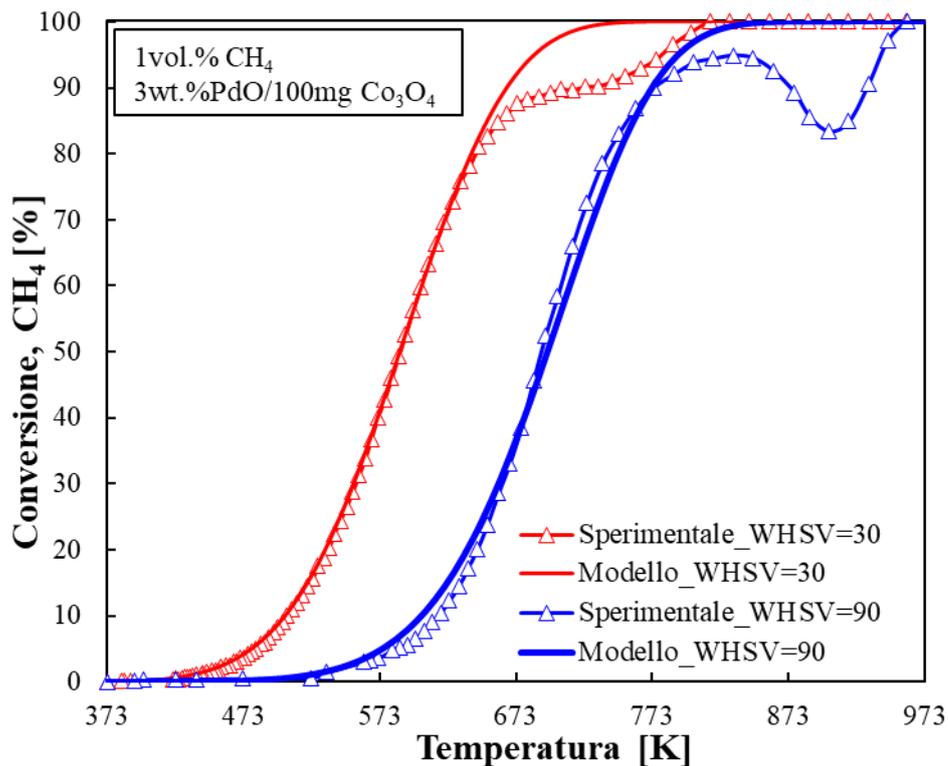


Figura 6.18: Conversione del metano in funzione della temperatura per le due condizioni di WHSV=30 e 90 [NL g_{cat}⁻¹ h⁻¹] (Confronto modello-prove sperimentali).

Velocità

Viene di seguito illustrato l'impatto della geometria sulla velocità nelle due condizioni di WHSV=30 e 90. Questi sono stati ottenuti semplificando il modello geometrico.

Nel dettaglio, sono state ricavate le linee di flusso per apprezzare il disturbo imposto dalla geometria per un'unica cella unitaria e successivamente il profilo di velocità è stato ricavato utilizzando un campione di schiuma di lunghezza pari alla metà della schiuma reale (15 mm) per diminuirne il costo computazionale.

Nella Figura 6.19 sono mostrate le linee di flusso in cui è possibile notare che ogni massimo locale segna la fine di un elemento della cella.

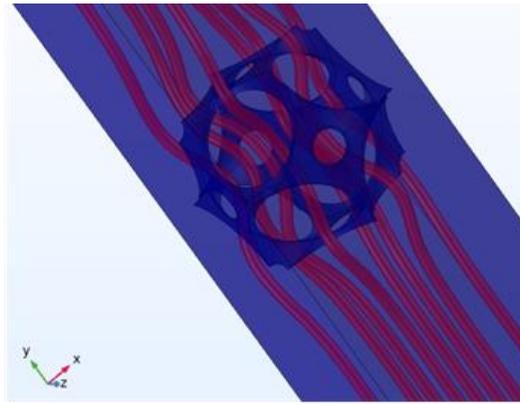


Figura 6.19: Velocity Streamline.

Nelle Figure 6.20 e 6.21 invece, viene riportato come varia la velocità perpendicolarmente alla direzione del flusso per le due condizioni di WHSV.

Nel dettaglio, nella Figura 6.20 è mostrato il caso per WHSV=30, è possibile evidenziare come con una velocità in ingresso pari a $0.02 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$ la velocità massima raggiunta in uscita è 6.5 volte maggiore. All'interno della schiuma, il massimo della velocità si ritrova nei pori, mentre avvicinandosi alla matrice solida sono concentrate delle zone sottili in blu, ovvero zone in cui la velocità è nulla, rispettando la condizione di *No slip* imposta sul fluido.

Dunque, il flusso subisce accelerazione e decelerazione ogni volta che incontra un filamento, la complessa geometria aumenta la miscelazione locale e i coefficienti trasferimento di materia gas-solido, poiché i filamenti interagiscono fortemente con il campo di flusso con conseguente formazione e rottura continua dello strato limite, che porta ad un miglioramento del trasporto.

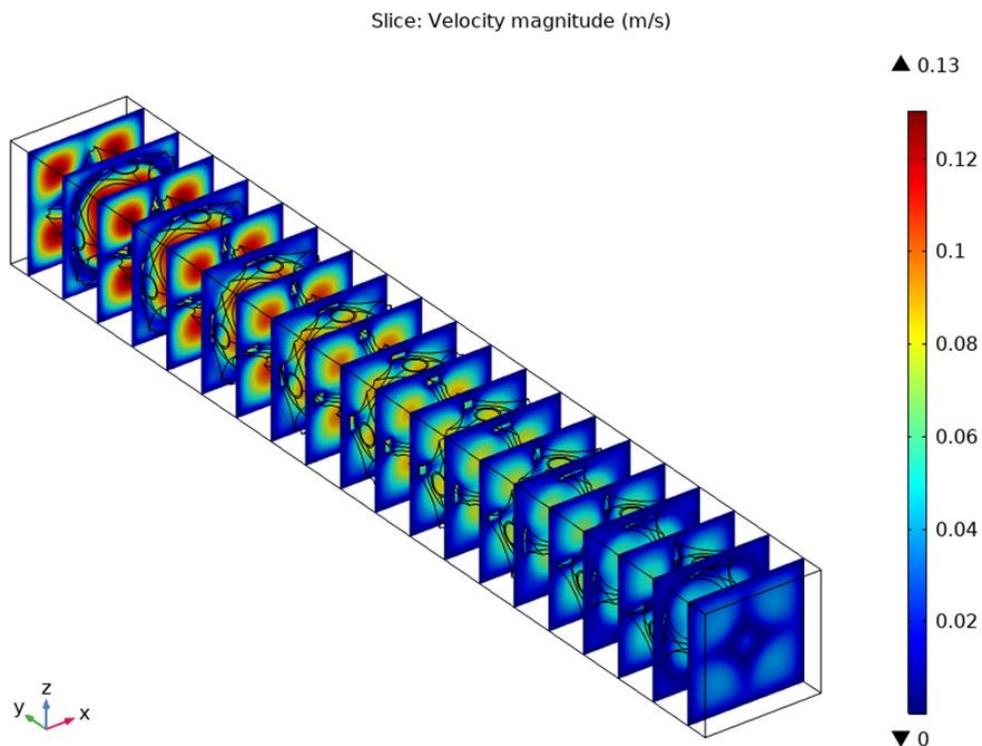


Figura 6.20: Velocità in un campione di lunghezza pari a 15 mm. (WHSV=30 [NL $\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$]).

Nella Figura 6.21 viene mostrata la variazione di velocità imposta dalla geometria per il caso a WHSV massima. È possibile evidenziare come a più elevate velocità di ingresso, corrispondono picchi di velocità di magnitudo superiore rispetto al caso precedente.

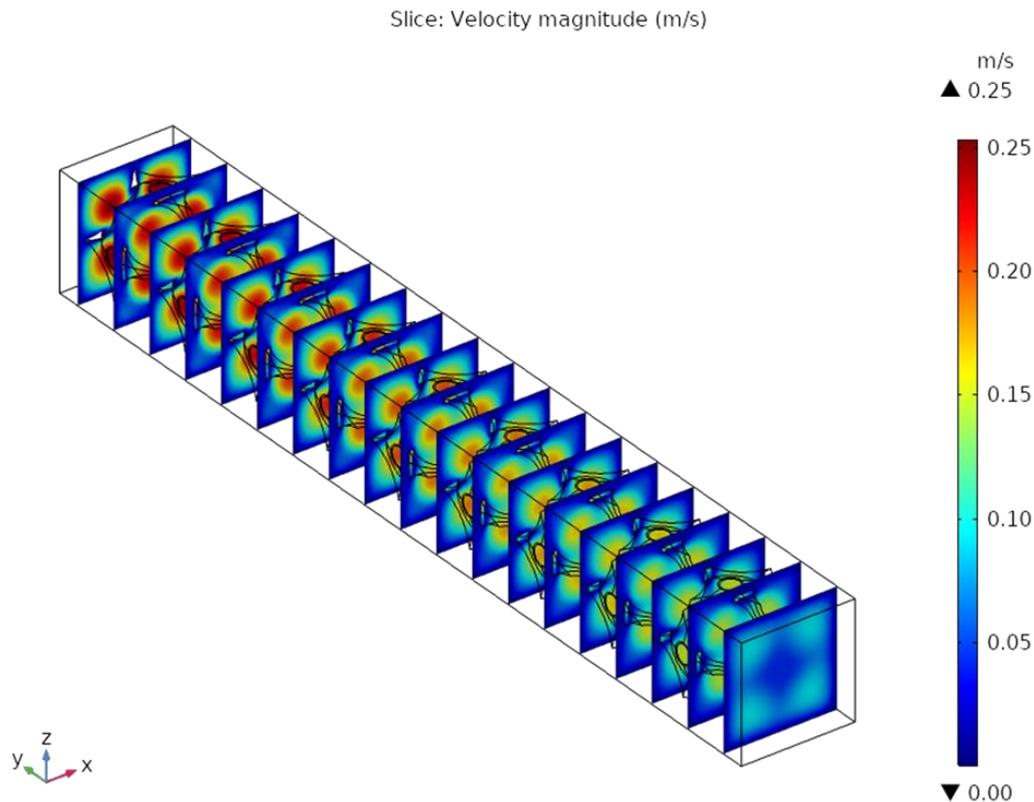


Figura 6.21: Velocità in un campione di lunghezza pari a 15 mm (WHSV=90 [NL g_{cat}⁻¹ h⁻¹]).

Concentrazione

Nella Figura 6.22 viene illustrato come varia la concentrazione di metano lungo il modello della schiuma di lunghezza pari a 15 mm nella condizione di WHSV=30. Tale profilo di concentrazione è stato ottenuto ad una temperatura $T=473.15$ K. A questa temperatura, dai risulti sperimentali è nota una conversione di metano per la condizione a WHSV=30 circa pari a 3.6% per una schiuma di lunghezza pari a 30 mm. Dal modello, per una lunghezza della schiuma pari alla metà di quella reale si ottiene una conversione di circa l'1%, evidenziando la necessità di utilizzare una schiuma di lunghezza superiore.

Nella Figura 6.23 viene illustrato come varia la concentrazione lungo lo stesso modello di schiuma ma per la condizione a WHSV=90, in quest'ultimo caso sono stati riportati appositamente solo il valore della concentrazione in ingresso del metano e quello in uscita dal modello geometrico, per evidenziare la minore conversione raggiunta all'aumentare della velocità spaziale.

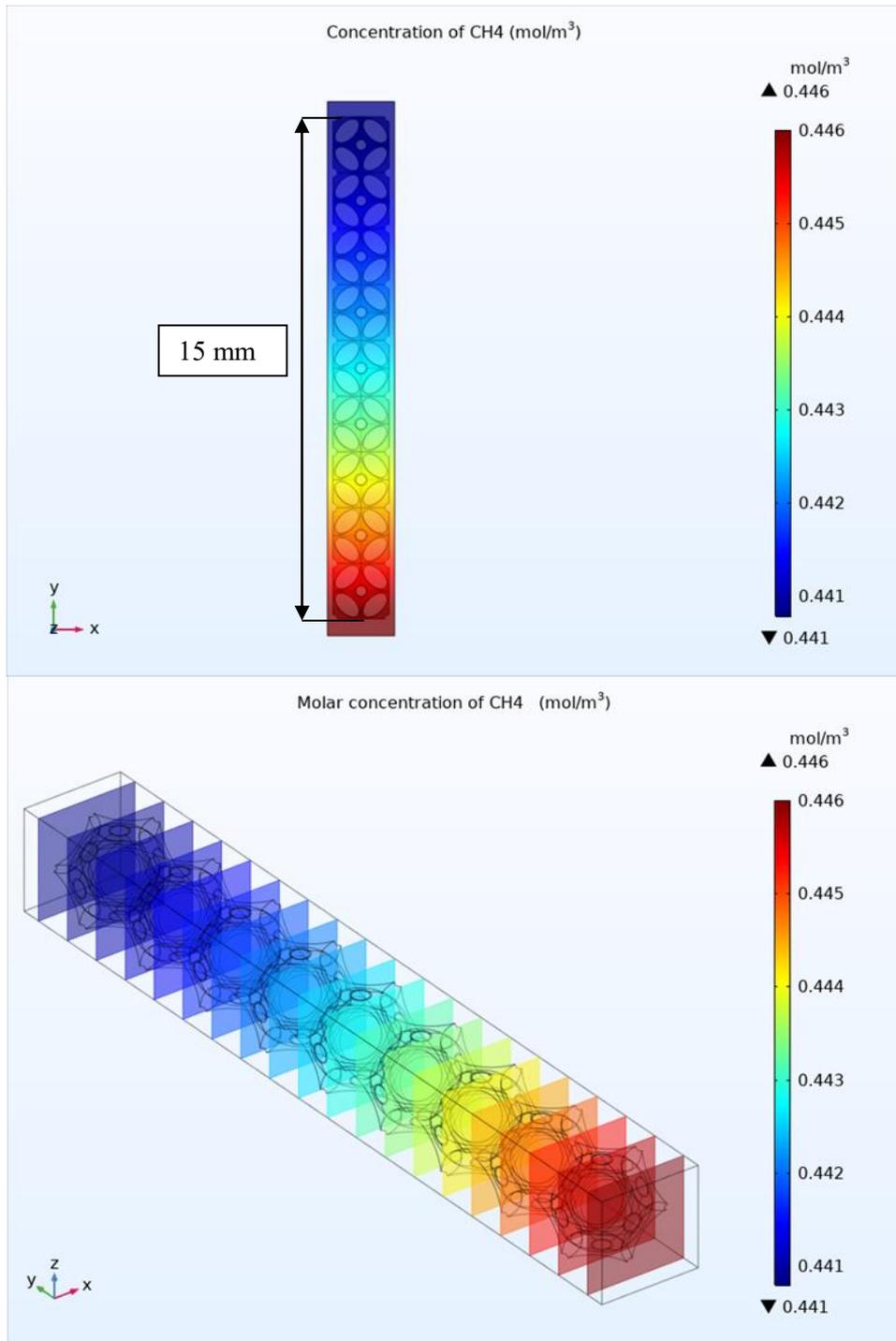


Figura 6.22: Concentrazione di metano lungo la schiuma per il caso a $WHSV=30$ [$NL\ g_{cat}^{-1}\ h^{-1}$].

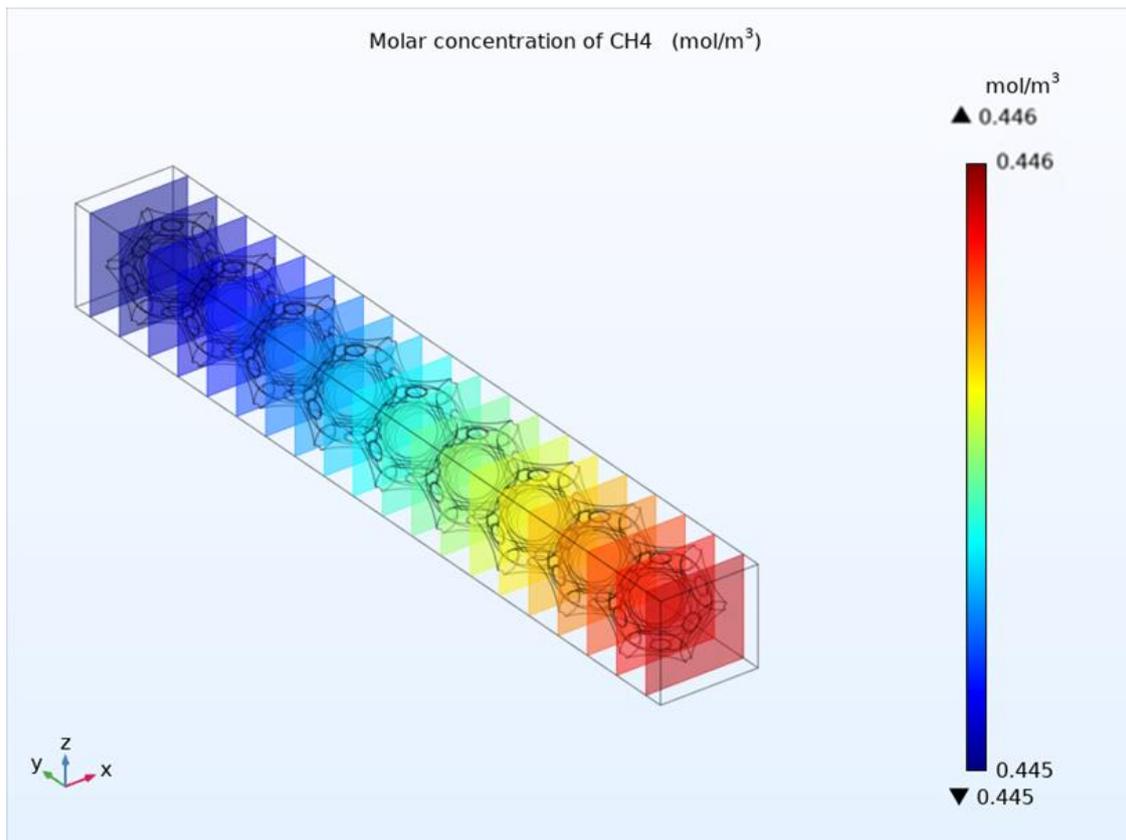


Figura 6.23: Concentrazione di metano lungo la schiuma per il caso a $WHSV=90$ [$NL\ g_{cat}^{-1}\ h^{-1}$].

Numeri di Damköhler

Poiché nel passaggio da WHSV minimo a massimo le velocità massime raggiunte nel sistema sono crescenti, per dimostrare che all'aumentare della velocità spaziale, diminuisce il tempo di contatto tra miscela gassosa e matrice solida dove è depositato il catalizzatore, sono stati valutati i tempi caratteristici per il trasporto di materia dal bulk alla superficie della matrice solida, per la diffusione nel layer catalitico e il tempo caratteristico di reazione. Con questi ultimi sono stati valutati i 3 numeri di Da-I, II, III che rispettivamente rispecchiano l'importanza relativa del tempo di contatto rispetto al tempo di reazione, il tempo per il trasporto di materia esterno rispetto al tempo di reazione, ed infine l'ultimo numero confronta il tempo necessario alla diffusione interna rispetto a quello di reazione.

Nella Figura 6.24 è riportato l'andamento del primo numero di Damköhler in funzione della temperatura, è possibile evidenziare che nel caso di più bassa velocità spaziale, fino ad una temperatura di circa 470 K, $Da-I < 1$, ovvero la miscela gassosa non resta sufficientemente a contatto con la matrice solida contenente il catalizzatore per poter reagire. Tale numero raggiunge il valore 1 a temperature ancora superiori per il più alto valore di velocità spaziale, dimostrando un tempo di contatto inferiore.

Ad ogni modo $Da-I (WHSV=30) > Da-I (WHSV=90)$ per tutti i valori di temperatura, dimostrando che a velocità spaziali molto basse, la superficie ricoperta dal catalizzatore è in grado di accogliere tutta la miscela gassosa che la attraversa, e si osserva il raggiungimento della conversione maggiore a più basse temperature. All'aumentare della velocità spaziale, il tempo di residenza dei reagenti a contatto con il catalizzatore diminuisce, facendo traslare la curva di conversione a temperature più alte.

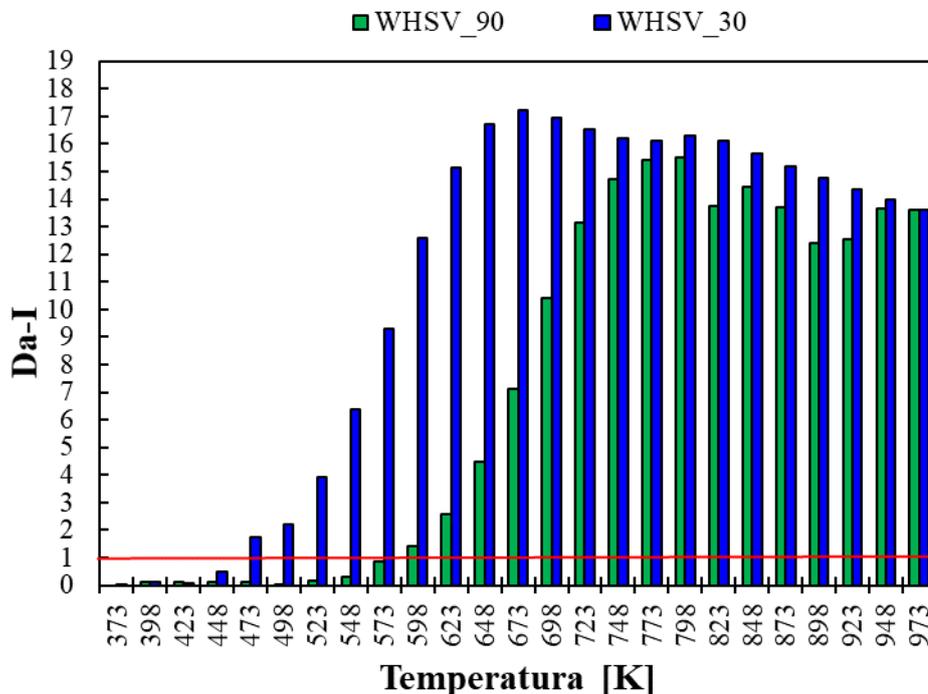


Figura 6.24: Primo numero di Damköhler (t_c/t_r) per le due condizioni di $WHSV=30, 90$ [$NL g_{cat}^{-1} h^{-1}$].

Nella Figura 6.25 è mostrato l'andamento del secondo numero di Damköhler in funzione della temperatura, quest'ultimo presenta come valore limite di *trade-off* il valore 0.1. Quando tale valore limite viene superato, diventano rilevanti le limitazioni legate al trasporto di materia esterno. Il valore limite viene raggiunto a temperature inferiori nel caso della più piccola velocità spaziale, questa volta indicando che fino a circa 550 K la fase controllante il processo è la reazione stessa per il caso a più bassa velocità spaziale, mentre, all'aumentare della temperatura sia la diffusività effettiva che la costante di reazione aumentano e il Da-II aumenta. Per il caso della velocità spaziale più alta, si supera il valore limite a temperature circa pari a 650 K. A temperature sufficientemente alte, alla velocità spaziale minore, la costante di reazione è quasi indipendente dalla temperatura, il tempo di contatto tra reagenti e catalizzatore è maggiore e quindi la conversione si ottiene a temperature inferiori. Quando la velocità spaziale aumenta, il controllo cinetico comprende una finestra di temperatura più ampia. A circa 700 K, la costante di reazione continua ad aumentare con la temperatura mentre nell'altro caso, essendo già stata raggiunta la massima conversione, la costante di reazione è poco sensibile alle variazioni di temperatura.

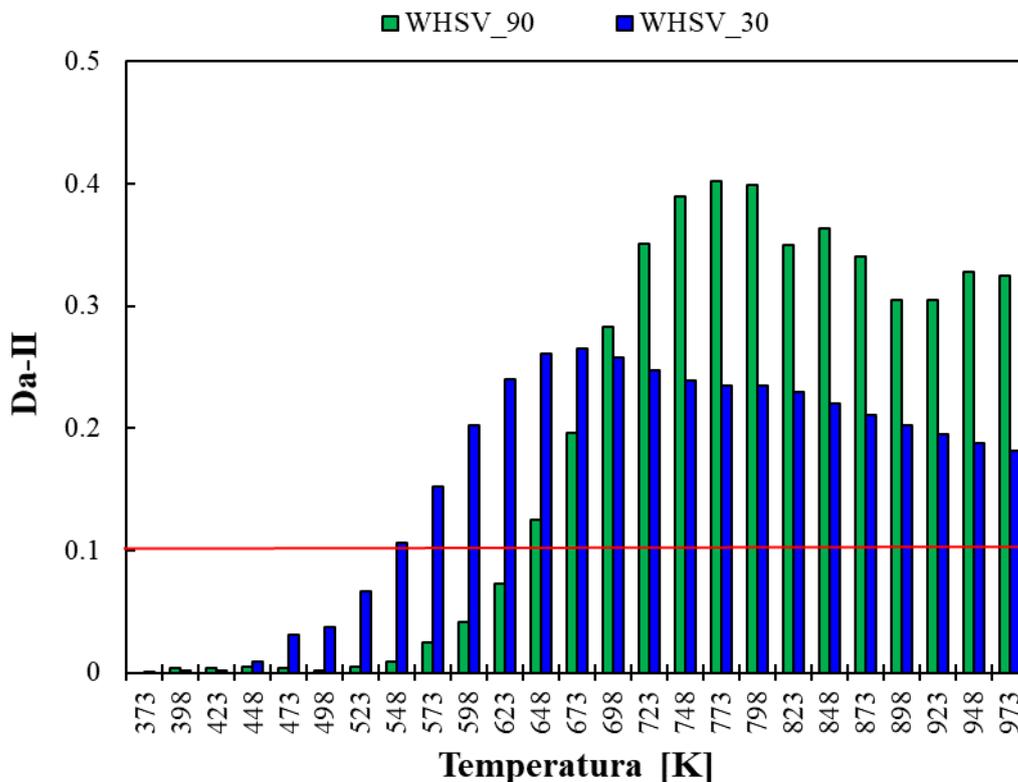


Figura 6.25: Secondo numero di Damköhler (t_{ext}/t_r) per le due condizioni di $\text{WHSV}=30,90[\text{NL}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}]$.

Il terzo numero di Da-III non è stato riportato, poiché esso è risultato sempre <1 , dimostrando nessuna difficoltà alla diffusione interna rispetto alla reazione.

6.6 Valutazione del modulo di Thiele e del fattore di efficacia

Il modulo di Thiele rappresenta un parametro interessante da valutare dal momento che fornisce indicazioni circa la temperatura alla quale la reazione assume una velocità rilevante, e a stabilire quale meccanismo è da considerarsi controllante. I due casi limite infatti sono rappresentati da:

a) $\Phi \ll 1$ ($\eta \rightarrow 1$) → reazione lenta, regime cinetico controllante

b) $\Phi \gg 1$ ($\eta \rightarrow 1/\Phi$) → reazione veloce, i reagenti diffondono molto più lentamente rispetto alla velocità con cui reagiscono.

Il fattore di efficacia, fornisce un'indicazione riguardo quanto il catalizzatore viene sfruttato dalla reazione, in particolare può definirsi come il rapporto tra ciò che del reagente effettivamente reagisce nel catalizzatore, rispetto a ciò che reagirebbe se la concentrazione di quest'ultimo nello strato catalitico fosse esattamente uguale a quella sulla superficie dello strato catalitico. Dagli andamenti riportati nella Figura 6.26, è possibile notare che per valori del modulo di Thiele $\ll 1$ lo strato catalitico è completamente sfruttato dalla miscela reagente essendo la reazione lenta, quando invece il modulo di Thiele diventa molto più grande di 1 il fattore di efficacia diminuisce, indicando che la reazione è diventata veloce per cui solo gli strati più esterni del catalizzatore sono sfruttati dai reagenti. Focalizzando invece l'attenzione sul confronto tra le due condizioni di velocità spaziale, nel caso a più bassa velocità spaziale il modulo di Thiele supera il valore 1 ad una temperatura circa pari a 600 K, mentre nel caso di più alta velocità spaziale tale valore è superato ad una temperatura di circa 800 K, dimostrando che la reazione è più lenta nel caso di $WHSV=90$. Nel dettaglio, il campo di variazione del modulo di Thiele in quest'ultimo caso è molto più ristretto rispetto al precedente ($0.0136 < \phi_{WHSV90} < 2$ e $0.00535 < \phi_{WHSV30} < 23$) quindi meno sensibile alla temperatura, riconfermando che la velocità di reazione è controllata dalla cinetica intrinseca, ovvero: adsorbimento dei reagenti, reazione con formazione di un complesso attivato e desorbimento del/i prodotto/i.

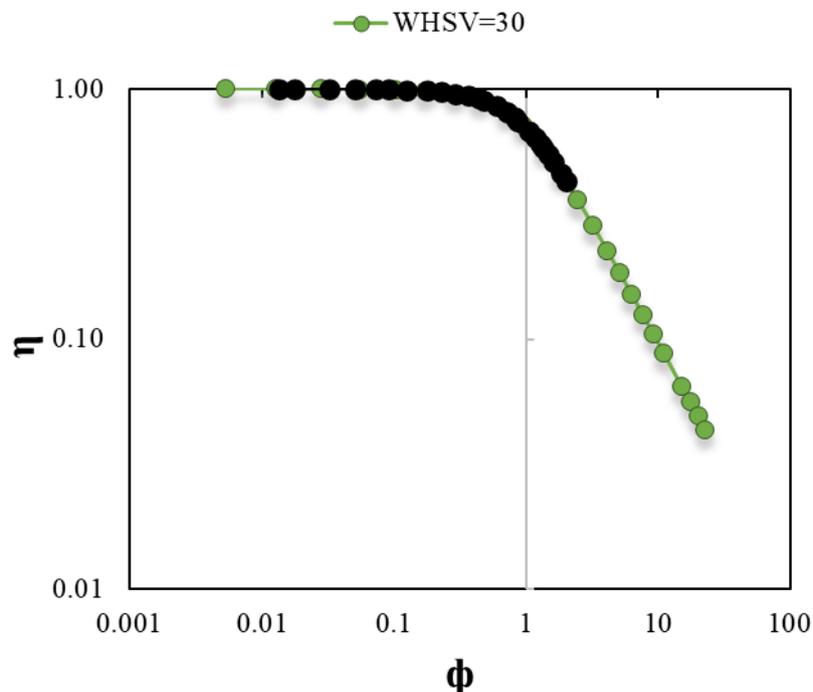


Figura 6.26: Fattore di efficacia in funzione del modulo di Thiele per le due condizioni di $WHSV=30$ e 90 [$NL\ g_{cat}^{-1}\ h^{-1}$].

6.7 Trasporto di calore interno ed esterno

In questo lavoro di tesi sono stati trascurati tutti i gradienti di temperatura, interni (nello strato catalitico) ed esterni (tra il bulk della fase gas e la superficie esterna dello strato catalitico). Per dimostrare la validità di tali assunzioni, per il trasporto di calore interno ne sono stati valutati gli effetti utilizzando il criterio di Anderson, secondo il quale tali effetti possono essere trascurati se il numero di Damköhler (ψ) risulta minore di $0.75/\gamma_s$, dove ψ è direttamente proporzionale al calore rilasciato dalla reazione e inversamente proporzionale alla conducibilità termica del catalizzatore e alla temperatura della superficie dello strato catalitico. Invece, γ_s racchiude la sensibilità della reazione chimica alla variazione di temperatura, più questo valore è grande, più la reazione è sensibile alla variazione di temperatura. I risultati sono illustrati nella Figura 6.27, da cui si evince che l'ipotesi effettuata ha validità reale e quindi non esistono gradienti di temperatura nello strato catalitico.

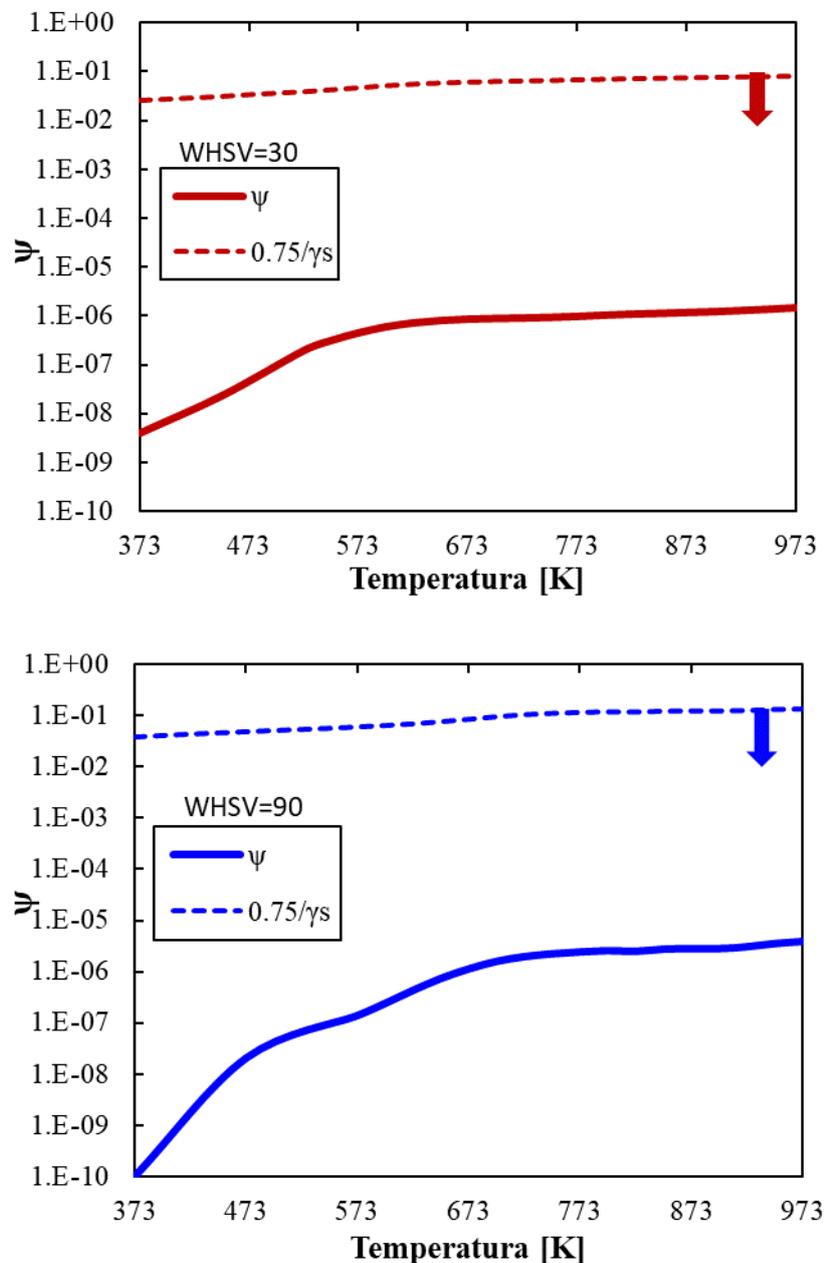


Figura 6.27: Numero di Damköhler per il trasporto di calore interno in funzione della temperatura, per le due condizioni di WHSV=30 e 90 [NL $g_{cat}^{-1} h^{-1}$].

Per valutare gli effetti dovuti al trasporto di calore esterno, è stato utilizzato il criterio di Mears. A tale scopo, è stato valutato il numero di Damköhler (χ) per il trasporto di calore dal bulk della fase gas alla superficie dello strato catalitico.

Nella Figura 6.28 ne sono illustrati gli andamenti per le due condizioni di velocità spaziale massima e minima. In entrambi i casi la condizione imposta dal criterio non risulta rispettata.

In particolare, dal confronto dei due andamenti, è possibile osservare che nel caso a più elevata velocità spaziale, verificandosi un aumento del grado di turbolenza del gas e di conseguenza un miglioramento nello scambio termico, ovvero un coefficiente di scambio di calore maggiore, l'incremento del numero di Damköhler trasla a temperature superiori rispetto al caso a più bassa velocità spaziale. Nel dettaglio, a $T \approx 150^\circ\text{C}$ per la condizione a $\text{WHSV}=30$ e a $T \approx 250^\circ\text{C}$ per il caso a $\text{WHSV}=90$. Ciò potrebbe trovare una spiegazione nella forte esotermicità della reazione. Immediatamente dopo l'ignizione, il calore prodotto dalla reazione diventa significativamente più alto rispetto al calore rimosso e a questo punto si generano gradienti di temperatura tra la il bulk della fase gas e la superficie catalitica e gli effetti legati al trasporto di calore diventano rilevanti nelle prestazioni del processo catalitico.

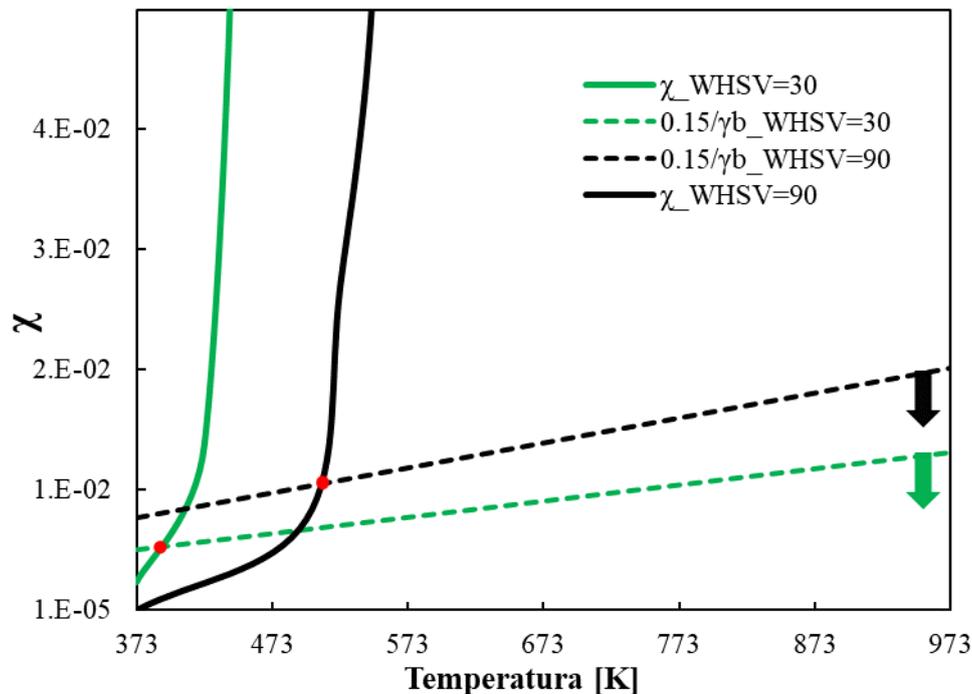


Figura 6.28: Numero di Damköhler per il trasporto di calore esterno in funzione della temperatura, per le due condizioni di $\text{WHSV}=30$ e 90 [$\text{NL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$].

7. Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi dopo un'attenta analisi circa la combustione catalitica del metano, considerata come la tecnologia più promettente per l'abbattimento delle emissioni dirette di metano residuo, il catalizzatore strutturato studiato è stato: 3 wt.% PdO / 100 mg Co₃O₄ supportato da una schiuma in zirconia (30ppi).

Dall'analisi dei risultati ottenuti in laboratorio riguardo la caratterizzazione chimico-fisica del campione è stato possibile concludere che l'area superficiale specifica del campione strutturato dipende esclusivamente dalle caratteristiche della specie supportata e non dal tipo di supporto; che il metodo della *solution combustion synthesis* permette il rivestimento del supporto mantenendo inalterate le caratteristiche chimiche della specie depositata (dagli spettri Raman ricavati sottoponendo ad esame un campione di schiuma); che il livello di doping del palladio nel catalizzatore studiato ha dimostrato che la quantità relativa di palladio in forma nominale di PdO nel materiale studiato corrisponde al valore teorico fissato ed infine dalle micrografie FESEM condotte sulla schiuma è emerso che dal confronto tra supporto vuoto e ricoperto, la tecnica utilizzata per la deposizione del catalizzatore, ovvero la *solution combustion synthesis* fa assumere rugosità alla superficie. Analizzato tutto ciò e analizzate le informazioni riguardanti le grandezze caratteristiche della schiuma, il cuore di questo lavoro è stato creare il modello geometrico della schiuma e la procedura è stata riportata in dettaglio con l'obiettivo di studiare e realizzare un modello in grado di replicare il processo di convezione-diffusione-reazione sulla geometria realizzata, utilizzando il software COMSOL Multiphysics 4.4a.

Nella prima parte del modello è stata valutata la conversione del metano in funzione della temperatura ed i risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli ottenuti sperimentalmente. Nei tre casi di WHSV=30, 60 e 90 [NL g_{cat}⁻¹ h⁻¹], complessivamente il modello ha replicato in modo adeguato i valori sperimentali. Nel dettaglio si è valutato l'errore tra l'andamento della conversione ottenuta dal modello e quello ottenuto sperimentalmente in corrispondenza del limite inferiore di temperatura rappresentativo della transizione PdO↔Pd↔PdO ed esso è risultato in tutti i casi ridotto (inferiore al 7%), potendo così affermare la sua validità. Nella seconda parte del modello si è valutato l'impatto della geometria realizzata sulla velocità, concludendo che la geometria imprime un disturbo al flusso e in particolare nella struttura molto complessa della schiuma il massimo della velocità si ritrova nei pori e ci si aspetta un aumento della miscelazione locale.

Inoltre, è stato illustrato il profilo di concentrazione su un modello di lunghezza pari a 15 mm concludendo che essendo la conversione raggiunta molto piccola, emerge la necessità di utilizzare una schiuma di lunghezza superiore.

Per dimostrare che i valori di velocità più grandi ottenuti nel sistema all'aumentare della WHSV corrispondono a tempi minori di contatto tra la miscela gassosa e il catalizzatore nella matrice solida, sono stati ricavati i tempi caratteristici per il trasporto di materia esterno, per il contatto tra reagenti gassosi e solido e per la reazione ed è stata condotta un'analisi degli andamenti dei numeri di Damköhler. In ultima analisi è stato valutato il fattore di efficacia in funzione del modulo di Thiele e verificate le ipotesi riguardanti la trascurabilità dei gradienti di temperatura, potendo concludere che nessuna resistenza allo scambio di calore interno interviene, mentre ciò non è vero per lo scambio di calore esterno, quest'ultimo va tenuto in conto per evitare fenomeni di disattivazione del catalizzatore.

Per quanto riguarda le prospettive future, il punto critico resta lo studio accurato di modelli geometrici in grado di replicare l'architettura e le principali caratteristiche geometriche delle schiume reali, importante per poter rappresentare al meglio tutti gli aspetti legati ai vari fenomeni di trasferimento di materia e di calore coinvolti nel processo catalitico, al fine di ottimizzarlo. Inoltre, in riferimento al modello utilizzato per la convezione-diffusione-reazione, è possibile apportare miglioramenti studiando la cinetica della trasformazione $\text{Pd} \leftrightarrow \text{PdO}$ ad elevate temperature, così da poter essere inclusa nel modello ed inoltre è possibile considerare la presenza dei gradienti di temperatura esterni.

8. Lista dei simboli

Ca Numero di Carberry [-]

C_{CH_4} Concentrazione di metano [mol m^{-3}]

C_S Concentrazione all'interfaccia fluido-strato catalitico [mol m^{-3}]

Da Numero di Damkolher [-]

D_{CH_4-mix} Diffusività del metano nella miscela gassosa [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

$D_{CH_4,e}$ Diffusività effettiva del metano nello strato catalitico [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

d Diametro schiuma [mm]

$d_{p,c}$ Diametro poro schiuma ricoperto dallo strato catalitico [m]

d_p Diametro poro schiuma [m]

d_s Diametro filamento schiuma [m]

Ea Energia di attivazione [kJ mol^{-1}]

E_{app} Energia di attivazione apparente [kJ mol^{-1}]

FA_{am} Area frontale schiuma [m^2]

F_{CH_4} Portata molare di metano [mol s^{-1}]

$F_g = A$ Fattore geometrico [-]

k_{me} Coefficiente di trasporto di materia esterno [m s^{-1}]

k_{mi} Coefficiente di trasporto di materia interno [m s^{-1}]

k_{mo}	Coefficiente di trasporto di materia globale [m s^{-1}]
L	Lunghezza della schiuma [m]
Re	Numero di Reynolds [-]
R_g	Costante universale dei gas [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$].
R_{me}	Resistenza trasporto di materia esterno [s m^{-1}]
R_{mi}	Resistenza trasporto di materia interna [s m^{-1}]
R_{ov}	Resistenza globale [s m^{-1}]
R_r	Resistenza alla reazione [s m^{-1}]
Sc	Numero di Schmidt [-]
Sh_e	Numero di Sherwood esterno [-]
S_v	Superficie per unità di volume della schiuma [m^{-1}]
Sh_i	Numero di Sherwood interno [-]
u	Velocità del gas [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
μ_f (μ_{mix})	Viscosità del gas [$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$]
t_{ext}	Tempo di diffusione dal bulk del gas alla superficie gas-strato catalitico[s]
t_{int}	Tempo di diffusione nello strato catalitico [s]
t_r	Tempo di reazione [s]

v_{rate}	Portata volumetrica gas [$m^3 s^{-1}$]
δ_c	Spessore dello strato catalitico [m]
ε	Grado di vuoto della schiuma [-]
ϕ	Modulo di Thiele [-]
η	Fattore di efficacia [-]
ρ_{cat}	Densità del catalizzatore [$kg m^{-3}$]
ρ_f (ρ_{mix})	Densità del gas [$kg m^{-3}$]
τ	Tortuosità [-]

9. Riferimenti bibliografici

- [1] NOAA index tracks how greenhouse gas pollution amplified global warming in 2020, Available: <https://research.noaa.gov/article/ArtMID/587/ArticleID/2759/NOAA-index-tracks-how-greenhouse-gas-pollution-amplified-global-warming-in-2020>
- [2] IPCC, 2021: Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press.
- [3] Samer Fawzy, Ahmed I.Osman, John Doran, David W. Rooney, 2020, «Strategies for mitigation of climate change: a review», *Environmental Chemistry Letters*, vol. 18, pp.2069-2074.
- [4] «Energy and air pollution», World Energy Outlook 2016 Special Report, *Agency International Energy*, <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2016>.
- [5] «Big oil reality check, assessing oil and gas company climate», 2020, *Oil change international*, <http://priceofoil.org/content/uploads/2020/09/OCI-Big-Oil-Reality-Check-vF.pdf>.
- [6] «Global mitigation of Non-CO₂ greenhouse gases: 2010-2030», <https://www.epa.gov/climate-change>.
- [7] Arvind P Ravikumar and Adam R Brandt, 2017, «Designing better methane mitigation policies: the challenge of distributed small sources in the natural gas sector», *Environmental Research Letters*, vol. 12.
- [8] LiHe, YilinFan, Jérôme Bellettre, JunYue, 2020, «A review on catalytic methane combustion at low temperatures: Catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 119.
- [9] Dr. Niko M. Kinnunen, Dr.Matthew Keenan, Dr.Kauko Kallinen, Dr.Teuvo Maunula, Prof. Mika Suvanto, 2018, «Engineered Sulfur-Resistant Catalyst System with an Assisted Regeneration Strategy for Lean-Burn Methane Combustion», *ChemCatChem*, vol.10, pp.1556-1560.
- [10] P. Gélin, M. Primet, 2002, «Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review», vol.39, pp. 1-37.
- [11] F. Zaera, 2021, «Molecular approaches to heterogeneous catalysis», *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 448.
- [12] S. Arnone, G. Bagnasco, G. Busca, L. Lisi, G. Russo, M. Turc, 1998, «Catalytic combustion of methane over transition metal oxides», *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol.119, pp.65-70.
- [13] J. Chen¹, H. Arandiyan, X. Gao, J. Li, 2015, «Recent Advances in Catalysts for Methane Combustion», *Catal Surv Asia* , pp.140–171.
- [14] Haruta M., Tsubota S., Kobayashi T., Kageyama H., Delmon B., 1993, «Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄», *Journal of Catalysis*, vol.144, pp. 175-192.

- [15] T.Y. Chou, C.H. Leu, C.T. Yeh, 1995, «Effects of the addition of lanthana on the thermal stability of alumina-supported palladium», *Catalysis Today*, pp.53-58.
- [16] G. Ercolino, A. Grodzka, G. Grzybek, P. Stelmachowski, S. Specchia, A. Kotarba, 2016, «The effect of the preparation method of Pd-doped Cobalt Spinel on the catalytic activity in methane oxidation under lean fuel conditions».
- [17] G. Ercolino, P. Stelmachowski, G. Grzybek, A. Kotarba, S. Specchia, 2017, «Optimization of Pd catalysts supported on Co₃O₄ for low-temperature lean combustion of residual methane».
- [18] R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto, 2000, «The application of monoliths for gas phase catalytic reactions», *Chemical Engineering Journal*, pp.149-156.
- [19] C. W. Moncada Quintero, G. Ercolino, S. Specchia, 2021, «Effect of the Co₃O₄ load on the performance of PdO/Co₃O₄/ZrO₂ open cell foam catalysts for the lean combustion of methane: Kinetic and mass transfer regimes», *Catalysis Today*.
- [20] A. Montebelli, C.G. Visconti, G. Groppi, E. Tronconi, C. Cristiani, C. Ferreira, S. Kohler, «Methods for the catalytic activation of metallic structured substrates», *Catalysis Science & Technology*, pp.1-48.
- [21] E. Tronconi, G. Groppi, C. G. Visconti, 2014, «Structured catalysts for non-adiabatic applications», *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol-5, pp.55-67.
- [22] N. Russo, 2019, «Trattamento dei gas di scarico di autoveicoli», *Slide del corso "Catalisi per l'ambiente e l'energia"*.
- [23] C.W.M.Quintero, M. Serval, F.Augierb, Y.Harounb, J.F. Jolyb, S. Specchia, «Imaging ceramic open cell foams by X-ray micro-computed tomography».
- [24] M. V.Twigg, J. T.Richardson, 1995, «Preparation and properties of ceramic foam catalyst supports», *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol.91, pp.345-359.
- [25] J.T. Richardson, Y. Peng, D. Remue, 2000, «Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop», *Applied Catalysis A: General*, pp.19-32.
- [26] F.C. Patcas, G. I. Garrido, B.K.-Czarnetzki, 2007, «CO oxidation over structured carriers: A comparison of ceramic foams, honeycombs and beads», *Chemical Engineering Science*.
- [27] N. Russo, 2019, «Fondamenti di catalisi», *Slide del corso "Catalisi per l'ambiente e l'energia"*.
- [28] C. W.Moncada Quintero, G. Ercolino, A. Poozhikunnath, R. Maricb, S. Specchia, 2020, «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*.
- [29] S. Y. Joshi, M. P. Harold, V. Balakotaiah, 2010, «Overall mass transfer coefficients and controlling regimes in catalytic monoliths », *Chemical Engineering Science*, pp.1729-1747.
- [30] S. Y. Joshi, M. P.Harold, V. Balakotaiah, 2009, «On the use of internal mass transfer coefficients in modeling of diffusion and reaction in catalytic monoliths», *Chemical Engineering Science*, pp.4976-4991.
- [31] C. W. Moncada Quintero, G. Ercolino, S. Specchia, 2021, «Combined silicon carbide and zirconia open cell foams for the process intensification of catalytic methane combustion in lean conditions: Impact on heat and mass transfer», *Chemical Engineering Journal*.

- [32] David E. Mears, 1971, «Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors», *Journal of Catalysis*, vol.20, pp.127-131.
- [33] L.B.Younis, R.Viskanta, 1993, «Experimental determination of the volumetric heat transfer coefficient between stream of air and ceramic foam», *Int. J. Heat mass transfer*, vol.36, pp.1425-1434.
- [34] C. Lundstedt, 2019, «BET Theory and how its used to calculate surface area», *HORIBA Scientific*.
- [35] I. Fiore, K. Gallucci, P. U. Foscolo, 2013, «Caratterizzazione strutturale e morfologica di catalizzatori e sorbenti da utilizzare nella piattaforma pilota», *ENEA Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile*.
- [36] A. Mormone, M. Piochi, C. Troise, G. De Natale, 2014, «Identificazione e stima quantitativa delle fasi in campioni polverizzati», *Rapporti tecnici INGV*.
- [37] R. Schramm, 2015, «XRF Analysis: practical and easy», *Fluxana*.
- [38] Edimburgh Instruments, <https://www.edinst.com/blog/what-is-raman-spectroscopy/>.
- [39] «Chapter 2 - Film Characterisation Techniques», <http://www.chm.bris.ac.uk/pt/diamond/stuthesis/chapter2.htm>.
- [40] M. Rajczakowska, D. Stefaniuk, D. Lydzba, 2015, «Microstructure characterization by means of X-Ray Micro-CT and nanoindentation measurements», *Studia Geotechnica et Mechanica*, vol. 37.
- [41] C. Perego, P.Villa, 1997, «Catalyst preparation methods», *Catalysis today*, vol.34.
- [42] D. Edouard, M. Lacroix, C. P. Huu, F. Luck, 2008, «Pressure drop modeling on SOLID foam: State-of-the art correlation», *Chemical Engineering Journal*, pp.299-311.
- [43] F. C. Buciuman and B. Kraushaar-Czarnetzki, 2003, «Ceramic Foam Monoliths as Catalyst Carriers. 1. Adjustment and Description of the Morphology», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.42, pp.1863-1869.
- [44] A. Inayat, M. Klumpp, M. Lämmermann, H. Freund, W. Schwieger, 2016, «Development of a new pressure drop correlation for open-cell foams based completely on theoretical grounds: Taking into account strut shape and geometric tortuosity», vol.287, pp.704-719.
- [45] A. S. Suleiman, N. Dukhan, 2014, «Long-domain simulation of flow in open-cell mesoporous metal foam and direct comparison to experiment», *Microporous and Mesoporous Materials*, pp.104-114.
- [46] S. Krishnan, S V. Garimella, J. Y. Murthy, 2008, «Simulation of Thermal Transport in Open-Cell Metal Foams: Effect of Periodic Unit Cell Structure», *Journal of Heat Transfer*, vol.130.
- [47] G. I. Garrido, F.C. Patcas , S. Lang, B. Kraushaar-Czarnetzki, 2008, «Mass transfer and pressure drop in ceramic foams: A description for different pore sizes and porosities», *Chemical Engineering Science*, vol.63, pp.5202–5217.
- [48] Carmen W. Moncada Quintero, G. Ercolino, S. Specchia, «Supplementary Data of Effect of the Co₃O₄ load on the performance of PdO/Co₃O₄/ZrO₂ open cell foam catalysts for the lean combustion of methane: kinetic and mass transfer regimes».

[49] J. Rickenbach, F. Lucci, C. Narayanan, P.D. Eggenschwiler, D Poulidakos, 2015, «Effect of washcoat diffusion resistance in foam based catalytic reactors», *Chemical Engineering Journal*.

[50] H. Karadeniz, C.Karakaya, S. Tischer, O. Deutschmann, 2013, «Numerical modeling of stagnation-flows on porous catalytic surfaces: CO oxidation on Rh/Al₂O₃», *Chemical Engineering Science*.

[51] Carmen W. Moncada Quintero, «Ceramic open cell foams as catalytic support for endothermic and exothermic reactions: Focus on lean methane combustion», *Phd Thesis*.

Ringraziamenti

Per la realizzazione di questo lavoro di tesi ringrazio immensamente le due relatrici che hanno reso possibile tutto ciò, professoressa Stefania Specchia per aver accettato la mia richiesta tesi e per la professionalità, Carmen W. Moncada Quintero per l'infinita disponibilità e il grandissimo supporto professionale ed umano fornito durante i vari mesi di lavoro.