

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

**Studio del catalizzatore $\text{PdO/Co}_3\text{O}_4$
supportato su schiume a celle aperte metalliche
per l'abbattimento di metano residuo**

Relatrice:

Prof.ssa Stefania Specchia

Candidato:

Homero Belli Jaja

Dicembre 2024

INDICE

Indice delle tabelle.....	3
Indice delle figure.....	4
1. Introduzione.....	5
1.1 Gas serra e cambiamenti climatici.....	5
1.2 Convertitori catalitici.....	6
1.3 Catalizzatori e supporti.....	7
1.4 Schiume a celle aperte (open cell foam).....	9
1.5 Obiettivo della tesi.....	11
2. Metodi.....	13
2.1 Metodi di sintesi delle OCF.....	13
2.2 Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo...	14
2.3 Descrizione impianto pilota OCF.....	14
2.4 Condizioni di reazione del reattore pilota.....	15
3. Studi dei fenomeni di trasporto.....	16
3.1 Trasferimento di massa esterno ed interno.....	16
3.2 Trasferimento di calore esterno ed interno.....	20
4. Risultati.....	23
4.1 Determinazione dei parametri geometrici OCF.....	23
4.2 Risultati FESEM.....	24
4.3 Test catalitici: Effetto della portata.....	26
4.4 Analisi del trasferimento di massa.....	27
4.5 Analisi del trasferimento di calore.....	30
5. Conclusioni.....	35
Bibliografia.....	38
Ringraziamenti.....	43

Indice delle tabelle

Tabella 1. Parametri geometrici per OCF metallica FeCrAl40.....	25
Tabella 2. T_{10} , T_{50} e T_{90} a 30 WHSV e a 90 WHSV.....	27

Indice delle figure

Figura 1. Schiuma ceramica e monolita metallico [26].....	10
Figura 2. Struttura schiuma a celle aperte [30].....	11
Figura 3. Schema impianto pilota utilizzato.....	15
Figura 4. Modello a due film per il trasporto di materia gas solido con reazione chimica [36].....	17
Figura 5. Immagini FESEM delle schiume OCF FeCrAl40 e FeCrAl60 nude e ricoperte di catalizzatore.....	25
Figura 6. Confronto della conversione tra FeCrAl40 e FeCrAl60 a 30 WHSV e 90 WHSV a 1% di concentrazione di CH ₄	26
Figura 7. Confronto dei rapporti delle singole resistenze con la resistenza globale per FeCrAl40 e FeCrAl60 a 30 WHSV e 90 WHSV.....	28
Figura 8. Confronto dei rapporti delle singole resistenze con la resistenza globale per FeCrAl40 (A) e FeCrAl60 (B) a 30 WHSV e 90 WHSV.....	29
Figura 9. Confronto tra fattore di efficienza e modulo di Thiele per FeCrAl40 e FeCrAl60 a 30 WHSV.....	30
Figura 10. Confronto del trasferimento di calore esterno e interno a 30 e 90 WHSV: (A) e (B) trasferimento di calore interno secondo i criteri di Anderson. (C) e (D) trasferimento di calore esterno secondo i criteri di Mears.....	31
Figura 11. Stima della differenza di temperatura di bulk e la superficie del catalizzatore.....	32
Figura 12. Variazione del coefficiente di scambio termico volumetrico rispetto alla temperatura.....	32
Figura 13. (A) coefficiente di calore volumetrico Vs Re e (B) numero di Nusselt vs. Re.....	33
Figura 14. Rapporto tra calore di reazione e rimozione di calore rispetto alla Temperatura per le due OCF a 30 WHSV.....	34
Figura 15. Rapporto tra calore di reazione e rimozione di calore rispetto alla Temperatura per le due OCF a 90 WHSV.....	34

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Gas serra e cambiamenti climatici

Il metano è un gas che ha assunto rilevante importanza nell'industria e nel trasporto grazie al suo elevato contenuto energetico e alla sua ridotta emissione di anidride carbonica rispetto a carbone e petrolio. Essendo l'alcano più semplice (CH_4), comparato agli altri idrocarburi, produce il più basso numero di molecole di anidride carbonica (per molecola convertita), rilascia un'elevata quantità di energia (rispetto all'anidride carbonica che produce) ed è più economico. Oggi il metano viene estratto da giacimenti di gas naturale, dove sono presenti anche altri idrocarburi più pesanti, da sacche di gas che si formano nei giacimenti di petrolio, oppure prodotto mediante digestione anaerobica in bioreattori, ossia la decomposizione e trasformazione di rifiuti organici in biometano [1], [2], [3].

Le emissioni di metano in atmosfera sono dovute all'estrazione nei giacimenti petroliferi, dal gas incombusto nei sistemi di trasporto o nei processi industriali, dai gas emessi da allevamenti o da discariche di rifiuti, dunque processi relativi all'intervento dell'uomo. Esse sono dovute anche a fenomeni naturali, che sono funzione della temperatura terrestre, ad esempio da paludi, da batteri delle risaie o da clatrati di metano sui fondali oceanici [4], [5], [6].

L'importanza di ridurre le emissioni in atmosfera è dovuta a quello che viene definito "effetto serra". Come si può dedurre dal nome, l'effetto serra, porta al riscaldamento e intrappolamento del calore nell'atmosfera terrestre, quindi alla produzione naturale dei gas stessi causando un circolo causa-effetto che porta ad effetti negativi alle persone, alle risorse naturali ed alle condizioni economiche. In pratica, buona parte dei raggi solari raggiungono il suolo riscaldandolo, il suolo irradia questa energia verso l'atmosfera che in parte viene trattenuta e riemessa al suolo. Con l'aumentare in concentrazione di determinati composti in atmosfera,

come appunto il metano, viene trattenuta più energia che poi viene riemessa al suolo, e questo porta ad un aumento della temperatura terrestre che causa una maggior emissione dei gas ad effetto serra che porta ai cambiamenti climatici, alla siccità, allo scioglimento dei ghiacciai e all'innalzamento dei mari [7], [8].

Per comparare l'effetto dei vari gas serra si utilizza l'indice GWP (*global warming potential*) con riferimento all'anidride carbonica che ha GWP pari a uno per definizione (GWP = 1). Il GWP tiene conto del grado di assorbimento di radiazioni infrarossi in cento anni. Per quanto riguarda il metano, il GWP è uguale a 28, quindi ha un assorbimento superiore all'anidride carbonica, ma una più breve vita perché dopo circa 10 anni si decompone in anidride carbonica e acqua [9], [10].

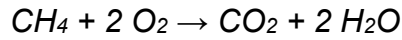
Nel corso degli anni dunque si è cercato di arrivare a soluzioni per ridurre il rilascio di gas ad effetto serra in atmosfera e tra queste vi è quella della "combustione catalitica" che andremo a trattare in questa tesi. Il catalizzatore prenderà parte alla reazione, ma non si trasformerà in prodotti, rigenerandosi per essere riutilizzato nella reazione successiva [11], [12].

I catalizzatori abbassano l'energia di attivazione della reazione così permettendo di effettuare la reazione di decomposizione di metano in anidride carbonica e acqua senza l'utilizzo di una fiamma. Permettono inoltre la combustione al di fuori dei limiti di infiammabilità del metano. L'utilizzo dei catalizzatori nella combustione permette quindi di lavorare da temperature più alte, 1600 °C, a più basse, 400-600 °C. Abbassare la temperatura della combustione permette di abbassare l'energia utilizzata e inoltre permette anche di evitare la produzione di NO_x, la cui produzione avviene a temperature elevate. Le reazioni catalitiche possono essere di tipo omogenee, ovvero i reagenti si trovano nella stessa fase, o eterogenee (fluido/fluido) come nel nostro caso in cui avremo una corrente di gas (metano) che si adsorbe su un solido (il catalizzatore) [13].

1.2 Convertitori catalitici

Le emissioni di gas ad effetto serra provenienti dal settore dei trasporti rappresentano una vera sfida, per questo negli ultimi anni è aumentato l'interesse per il gas naturale. Oltre al suo più basso impatto ambientale, il gas naturale ha un più basso costo rispetto alla benzina/diesel e presenta minor produzione di NO_x. Inoltre l'aumento dei limiti sulle emissioni imposti dalla legge, portano a pensare che i motori a benzina/diesel, nonostante le migliorie già effettuate, non saranno più in grado di raggiungere tali limiti [14].

La combustione del metano è una reazione esotermica dalla quale si ha la produzione di anidride carbonica e acqua:



$$\Delta H^0 = -890.67 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Nella progettazione dei convertitori catalitici per il metano quindi bisogna tenere conto della temperatura e della presenza di acqua e altri inquinanti, che nel tempo possono portare alla disattivazione del catalizzatore. Per la combustione catalitica a basse temperature si utilizzano catalizzatori che siano selettivi per la formazione di anidride carbonica quali: metalli nobili (palladio, rodio, oro o platino), ossidi di metalli di transizione (Co_3O_4 , NiO , Mn_2O_3 e CuO), alluminati e perovskiti [15], [16], [17].

Nella combustione però basse concentrazioni di metano vengono rilasciate direttamente nell'atmosfera e dunque la combustione catalitica risulta interessante per riuscire ad abatterle. L'obiettivo dunque è abbattere il metano incombusto con lo sviluppo di convertitori catalitici posti tra motore e marmitta, che possano convertirlo in anidride carbonica e acqua. Nello studio bisogna anche tenere conto del fatto che quando si vanno ad abbattere gas esausti essi presenteranno una bassa concentrazione di metano, ossigeno in eccesso (condizione magra), vapore acqueo e basse concentrazioni di SO_x e NO_x .

Il catalizzatore risulta più efficace a basse temperature, con un eccesso di ossigeno e basse concentrazioni di metano, quindi il controllo preciso del rapporto A/F (*air/fuel*, cioè aria/carburante) è importante per migliorare l'efficienza, per ridurre le perdite di calore, il consumo di carburante e le emissioni. Con rapporti A/F che forniscono ossigeno in eccesso (condizioni magre), si otterrà la combustione completa e la minor produzione di CO e NO_x . Al contrario, con rapporti A/F che forniscono ossigeno in difetto (condizioni povere), cioè rapporto inferiore allo stechiometrico, si otterrà una combustione incompleta, dunque concentrazioni più elevate di monossido di carbonio e idrocarburi incombusti allo scarico [18].

1.3 Catalizzatori e supporti

Il palladio risulta essere un ottimo candidato per la combustione catalitica, mostrando una minor volatilità ad alte temperature e una più alta attività a basse temperature. Essendo i metalli nobili limitati dal loro alto costo e dalla

suscettibilità alla sinterizzazione, e gli ossidi metallici limitati da una scarsa stabilità termica, sono stati condotti studi su sistemi alternativi con ossidi a supporto del palladio, che siano in grado di evitare questi fenomeni. Essendo la maggior parte degli ossidi metallici riducibili, essi riescono ad avere forti interazioni metallo-supporto con il palladio e ne migliorano le capacità catalitiche [19].

L'acqua che si forma nel processo di combustione, e quella presente nel gas, può causare cambiamenti strutturali nei catalizzatori al base di palladio durante l'ossidazione del metano. Il fenomeno è dovuto alla competizione di adsorbimento tra metano e vapore d'acqua ed è funzione della concentrazione dell'acqua, del tipo di supporto, del tempo di permanenza e della temperatura di reazione. I catalizzatori a base di palladio hanno un'inibizione rapida e reversibile, dovuta all'adsorbimento d'acqua su siti attivi, e una disattivazione lenta e irreversibile, dovuta all'idrossilazione della superficie formando una fase stabile di Pd (OH)₂ [20].

Risultano pertanto interessanti i catalizzatori supportati, in cui il metallo nobile risulta disperso sotto forma di piccole particelle su una superficie di supporto, anch'essa catalitica, in modo da massimizzare l'esposizione superficiale rispetto al flusso, ed aumentare l'attività. Se il supporto presenta anche capacità di immagazzinare e rilasciare ossigeno, tale caratteristica favorisce ulteriormente la funzione catalitica del metallo nobile.

Il Co₃O₄, utilizzato come supporto, o *carrier*, è un ossido della famiglia degli spinelli che mostra un'elevata attività per la combustione catalitica del metano. Grazie alle sue capacità ossido-riduttive, permette una mobilità elevata dell'ossigeno assorbito ed un'elevata velocità di scambio tra catalizzatore e reagenti gassosi. Nel processo di combustione del metano, il Co₃O₄, anche grazie alla sua resistenza all'acqua, stabilizza il Pd rallentando l'avvelenamento e provvede ad aumentare l'area superficiale favorendo la dispersione in particelle molto piccole, evitando così surriscaldamenti localizzati e fenomeni di sinterizzazione [21], [22].

Per comprendere meglio questo meccanismo ci sono dei modelli che evidenziano come il Co₃O₄ non solo fornisca ossigeno ma che sia in grado di ricevere i gruppi idrossilici per evitare la disattivazione del palladio. Il modello prevede che il metano si adsorba sui siti di PdO e successivamente reagisca con l'ossigeno fornito dal supporto. Il Co₃O₄ oltre ad essere fornitore di ossigeno è accettore di H dal metano con formazione di CoOOH. Il metano quando gli viene sottratto un H diventa molto reattivo con ossigeno o con gruppi -OH, formando bicarbonati che si decompongono in anidride carbonica e -OH. Gli -OH superficiali reagiscono tra loro rilasciando vapor d'acqua e ossigeno [23], [24], [25].

Inoltre, essendo molto alti i costi del catalizzatore, bisogna tener conto che anche con piccole quantità di catalizzatore possiamo influenzare la reazione di combustione e quindi lo studio della percentuale in peso di catalizzatore rispetto alla massa complessiva (wt.%) risulta molto importante.

1.4 Schiume a celle aperte (*open cell foam*)

La reazione di catalisi si realizza sulla superficie del catalizzatore, ma deve tener conto di tutti i fenomeni di trasporto coinvolti. I fenomeni di trasporto iniziano con la diffusione dei reagenti della fase gas dal *bulk* alla superficie del catalizzatore, l'adsorbimento sui siti attivi, la reazione, il desorbimento e la diffusione dei prodotti in fase gas nel *bulk*. È fondamentale quindi capire quale fenomeno sia controllante, perché se la velocità di reazione è superiore alla diffusione interna, si avrà la reazione su uno strato limite all'esterno del catalizzatore, altrimenti si otterrà un profilo di concentrazione sia all'interno che all'esterno del catalizzatore. Utilizzando una struttura porosa si può massimizzare la capacità di contatto tra i reagenti e i siti attivi, riducendo la resistenza al trasporto di massa e calore.

Quindi per la progettazione della struttura del catalizzatore si utilizzano substrati su cui disperdere supporto e catalizzatore, con strutture che possano migliorarne la prestazione e che non interferiscano con la reazione. I substrati possono essere di tipo ceramico (Al_2O_3 , SiC, cordierite) o metallico (alluminio, rame, acciaio inossidabile, leghe metalliche tipo FeCrAlloy) e le strutture che sono risultate di maggior interesse sono i monoliti e le schiume a celle aperte (*open cell foam*, OCF) [26], [27], [28].

Le strutture metalliche hanno una elevata conducibilità termica e resistenza agli shock meccanici, ma avendo una limitata stabilità termica, ad alte temperature possono corrodersi o fondersi. Le strutture ceramiche invece hanno una elevata resistenza termica e presentano una miglior adesione con il catalizzatore, ma possono comunque rompersi se ci sono elevate variazioni di temperatura [26], [27], [28], [29]. La **figura 1** illustra le differenze fra schiume ceramiche e monoliti metallici [26].

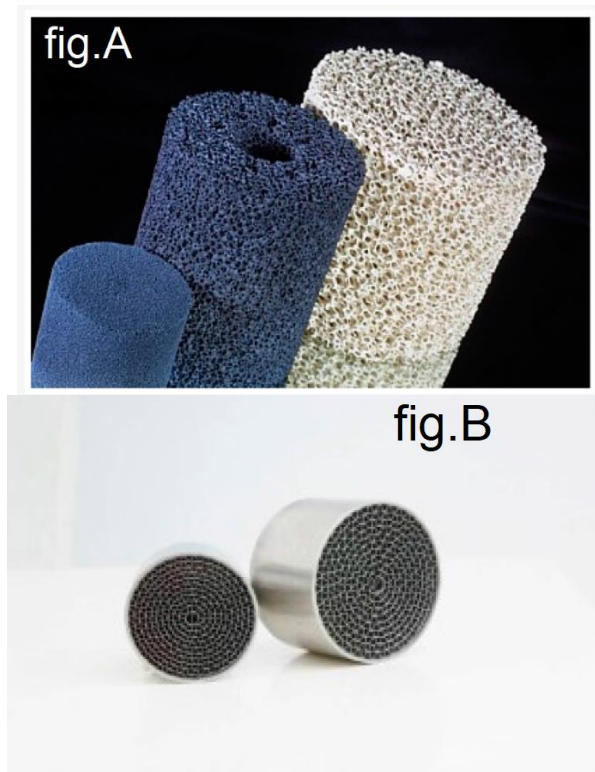


Figura 1. Schiuma ceramica (A) e monolita metallico (B) [26].

I monoliti sono costituiti da canali paralleli che possono realizzati in varie dimensioni, con aree di sezione trasversale quadrata, circolare, triangolare, esagonale e sinusoidale. Il catalizzatore viene disperso uniformemente sulla struttura porosa che riveste la parete dei canali in modo da facilitare il contatto con i reagenti. I canali paralleli permettono un flusso laminare che garantisce una minor perdita di carico e quindi una minor perdita di efficienza energetica. I monoliti risultano però svantaggiosi perché non vi è miscelazione radiale, e quindi si hanno canali paralleli adiabatici, che non consentono il controllo della temperatura in reazioni esotermiche come quella della combustione del metano. Inoltre risultano svantaggiosi per le reazioni lente in quanto il quantitativo di catalizzatore disperso sul monolita è inferiore rispetto a quello utilizzato in un reattore con lo stesso volume che lavori con *pellets*.

Le schiume a celle aperte (*open cell foams*, OCF) sono supporti geometricamente e chimicamente studiati per poter consentire ai catalizzatori di essere sfruttati al massimo (rese elevate), per avere il minimo di perdite di carico, per evitare fenomeni di sinterizzazione e per evitare la perdita di catalizzatore. Hanno proprietà meccaniche isotrope e possono essere descritte come materiali cellulari irregolari che formano una matrice porosa. In pratica le OCF sono strutture tridimensionali continue, costituite da *struts* (spigoli), che racchiudono

regioni vuote chiamate celle. Grazie a queste strutture che formano dei percorsi di flusso tortuosi, esse consentono un efficace trasferimento di calore e di massa [30].

Le OCF, a differenza dei monoliti, consentono anche la dispersione radiale del flusso e favoriscono la distribuzione uniforme dei reagenti sul letto catalitico. La superficie di contatto tra la fase gassosa e il solido è molto elevata e per regolare i modelli di flusso assiale e radiale possono essere prodotte in diverse geometrie. Le celle possono essere rettangolari, dodecaedriche o tetradecaedriche mentre gli *struts* presentano una sezione rettangolare o triangolare [30], [31]. La **figura 2** illustra la struttura di una schiuma a celle aperte [30].

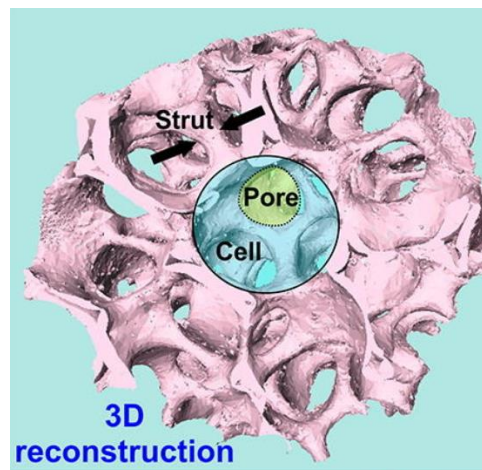


Figura 2. Struttura schiuma a celle aperte [30].

In ultima analisi le OCF risultano avere un'elevata superficie specifica, basse perdite di carico, eccellente resistenza chimica, elevata stabilità termica e resistenza meccanica.

1.5 Obiettivo della ricerca

In questa tesi l'obiettivo è di studiare la combustione di metano magro, che è una reazione altamente esotermica, variando le velocità di flusso da 30 WHSV a 90 WHSV (*weight hourly space velocity*, $\text{NL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$), mantenendo costante la

concentrazione di CH_4 pari all'1% in volume. Il catalizzatore impiegato è $\text{PdO/Co}_3\text{O}_4$ al 3% in peso di Pd, depositato su OCF metallici a base di FeCrAlloy. Lo studio è stato effettuato alimentando gas secchi di azoto ambienti asciutti e statico. Le prove condotte sono di tipo per capire meglio i fenomeni di trasporto di massa e di calore nelle strutture catalitiche. È stato applicato un modello di lettura in modo da facilitare lo studio del regime controllante e un'analisi del trasferimento di calore utilizzando numeri adimensionali.

Capitolo 2

Metodi

2.1 Metodo di sintesi delle OCF

In questa tesi sono stati utilizzati il catalizzatore (Pd) e il *carrier* (Co_3O_4) supportati su due OCF metallici in FeCrAlloy (FeCrAl, costituito da circa il 70% di Fe, il 21% di Cr, il 9% di Al e tracce di Zr, Y e Mn), di forma cilindrica (diametro di 9 mm e lunghezza 30 mm) e con porosità 40 e 60 ppi (*pore per inch*). Per la deposizione del catalizzatore, si usa prima la *solution combustion synthesis* (SCS) per la deposizione di Co_3O_4 e la *wetness impregnation* (WI) per la seguente deposizione del Pd [16].

Prima dell'utilizzo le OCF sono state pulite per rimuovere qualsiasi tipo di contaminazione presente sulla superficie prima della deposizione del catalizzatore. Le schiume sono state lavate in una soluzione di acqua/acetone (50/50 vol.%) per 30 minuti utilizzando un bagno ad ultrasuoni a temperatura ambiente e dopo asciugate a 140 °C per circa 60 minuti [23], [32], [33], [34].

Con il metodo SCS, la schiuma è stata immersa in una soluzione (3 M) di nitrato di cobalto e glicina (eccesso di glicina del 25% per ottenere una superficie specifica elevata) per circa 3 min. La soluzione è stata agitata e scaldata a 120 °C per garantire la completa dissoluzione del reagente. La schiuma tolta dalla soluzione è stata posta in un forno elettrico a 250 °C per 15 minuti, dove è avvenuta la reazione. Valutando il peso in uscita dal forno si è ripetuto il processo fino al raggiungimento dei 200 mg di Co_3O_4 . Infine calcinata a 600 °C per 4 h [23], [32], [33], [34].

In seguito, per impregnamento umido (WI), la OCF viene immersa in una soluzione di nitrato di palladio, ripetendo il processo fino alla deposizione di Pd al 3% in peso (valore ottimizzato in base a studi precedenti). Raggiunto il target tutto il complesso viene calcinato in aria statica a 600 °C per 4 h [23], [32], [33], [34].

2.2 Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo

La FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*) è una tecnica che utilizza un fascio di elettroni che scansione la superficie per fornire immagini in grado di mostrare dettagli superficiali in alta risoluzione. Quando gli elettroni interagiscono con la superficie si avrà una riflessione di elettroni ad alta energia attraverso lo *scattering* elastico, di elettroni secondari tramite *scattering* anelastico ed emissione di radiazioni elettromagnetiche. Grazie ad un rivelatore a diffrazione si possono ottenere informazioni su caratteristiche superficiali, sulla composizione chimica e sulla struttura cristallina [35].

L'interazione degli elettroni con la superficie fornisce due diversi segnali: elettroni secondari ed elettroni retrodiffusi. Gli elettroni secondari interagiscono con la superficie del campione, fornendo informazioni sulla topografia della superficie, mentre gli elettroni retrodiffusi evidenziano i contrasti nella composizione del campione [35]. Le prove sulla OCF sono state condotte utilizzando lo strumento FESEM JEOL-JSM-6700F.

2.3 Descrizione impianto pilota OCF

Le prove sono state condotte in un reattore pilota di laboratorio a letto fisso, come in **figura 3**. Il reattore è composto da un tubo di quarzo posizionato in un forno elettrico munito di PID (*proportional, integral, derivative*) per il controllo della temperatura e gli OCF sono stati avvolti in una sottile lamina di vermiculite per evitare le perdite di calore. Infine il flusso in uscita viene deumidificato mediante un filtro in silice, prima di entrare nell'analizzatore gas.

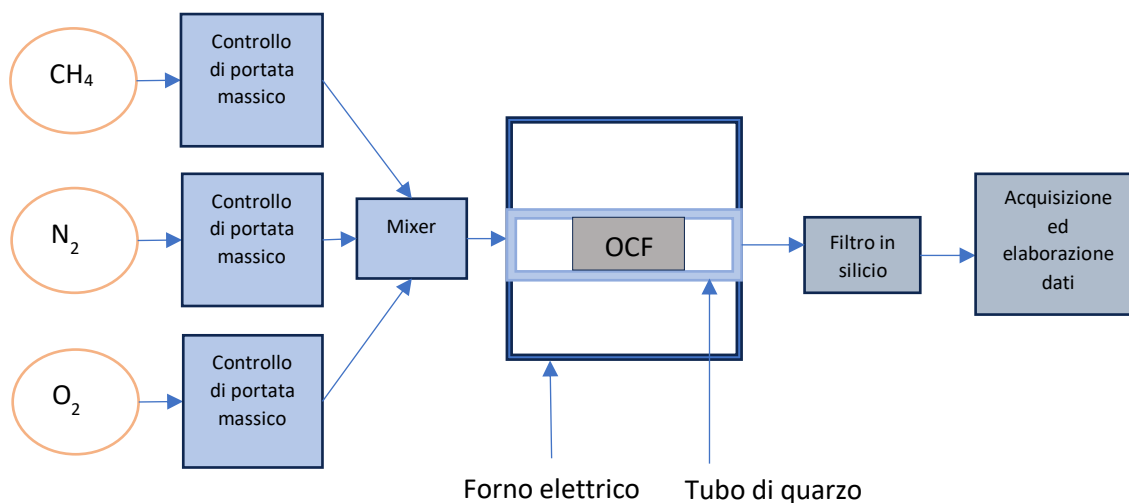


Figura 3. Schema dell'impianto pilota utilizzato.

2.4 Condizioni di reazione del reattore pilota

Il reattore pilota è stato scaldato a 700 °C, ad una velocità di 10 °C min⁻¹ e una portata di N₂ di 0,1 NL min⁻¹. La corrente di entrata dei gas viene miscelata all'ingresso ed ha una concentrazione di CH₄ in ingresso di 1 vol.% e 8,0 vol.% O₂ in N₂, così da mantenere un rapporto molare O₂/CH₄ (rapporto A/F) costante pari a 8. Questo rapporto permette di avere un eccesso di ossigeno così da essere in condizione di combustione magra. La velocità spaziale oraria in peso (WHSV, *weight hourly space velocity*), definita come la portata massica alimentata al reattore divisa per la massa del catalizzatore nel reattore catalitico, è pari a 30 e 90 NL g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Le prove sono state ripetute almeno tre volte per la riproducibilità del risultato.

Capitolo 3

STUDIO DEI FENOMENI DI TRASPORTO

3.1 Trasferimento di massa esterno ed interno

Le strutture porose e tortuose delle OCF migliorano il trasferimento di massa, quindi uno studio del trasferimento di massa è necessario per identificare il regime controllante. Il trasferimento di massa va suddiviso in due parti: interno, che avviene nei pori del catalizzatore, ed esterno che avviene tra gas e superficie esterna del catalizzatore. È stato adottato un modello a due film che considera che la resistenza al trasferimento di massa si verifichi tra i film esterni e film interno, senza accumulo all'interfaccia e dove avviene una variazione di concentrazione [36], come illustrato in **figura 4**. Questo modello viene sviluppato sotto le ipotesi di:

- Flusso laminare e completamente sviluppato
- Condizioni di stato stazionario
- Reazione del primo ordine
- Catalizzatore uniformemente distribuito
- Diffusione assiale trascurabile
- Schiuma isotermica

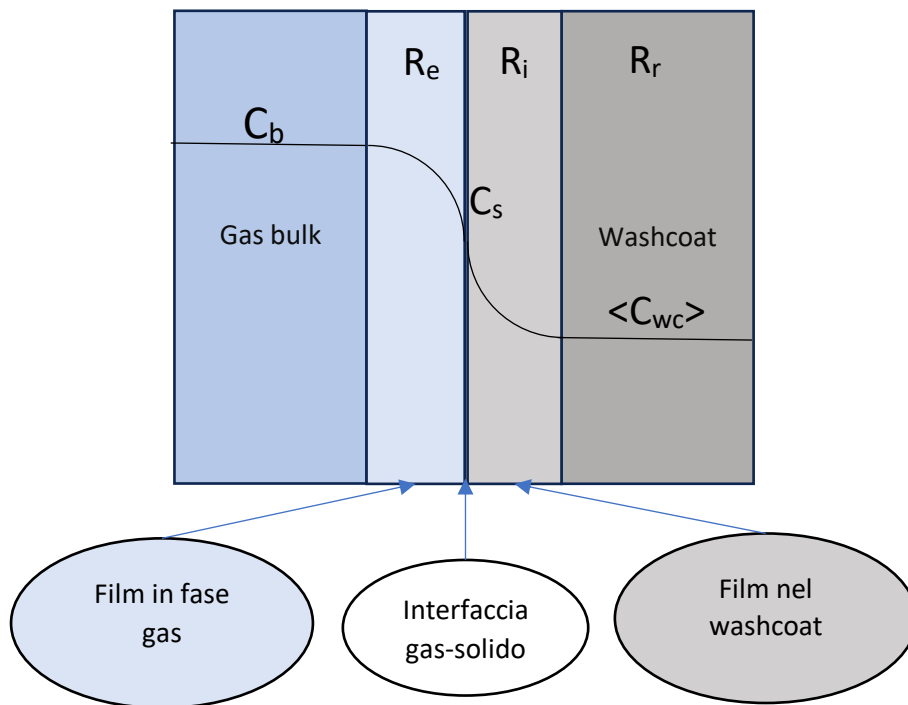


Figura 4. Modello a due film per il trasporto di materia gas solido con reazione chimica [36].

La diffusione esterna è rappresentata dal coefficiente di trasferimento di massa esterno Sh_e (Sherwood esterno) e assume che la resistenza totale al trasporto di massa avvenga in fase gassosa in un sottile film stagnante in cui la concentrazione scende da C_b a C_s . La diffusione interna è descritta dal coefficiente Sh_i (Sherwood interno) e si assume che l'intera resistenza risieda in un film interno in cui il gradiente di concentrazione scende da C_s a $\langle C_{wc} \rangle$ [36], [37].

Assumendo la lunghezza caratteristica della schiuma come il diametro equivalente degli spigoli e impiegando un modello cubico per rappresentare la rete di spigoli interconnessi nella schiuma metallica, possiamo utilizzare l'espressione [38]:

$$Sh_e = 1.1 * Re^{0.43} * Sc^{1/3} \quad (3.1)$$

Ipotizzando che l'intera resistenza alla diffusione dei pori esista all'interno di un film sottile immaginario all'interno dello strato catalitico [39]:

$$Sh_i = Sh_{i\infty} + \frac{\Lambda \cdot \Phi^2}{1 + \Lambda \cdot \Phi} \quad (3.2)$$

Λ è una costante che dipende dalle caratteristiche geometriche della schiuma e dal rivestimento del catalizzatore.

La relazione tra la diffusione e la velocità di reazione nei pori del catalizzatore, cioè rapporto tra tempo di diffusione e tempo di reazione, viene determinata dal modulo di Thiele (Φ) [36].

Considerando una cinetica del primo ordine, il modulo di Thiele si calcola:

$$\Phi = \sqrt{\frac{K_r \cdot R_{\Omega i}^2}{D_e}} \quad (3.3)$$

Quando Thiele è molto grande ($\Phi \gg 1$) si ha una reazione veloce e quindi la conversione della combustione è controllata dalla diffusione. Invece quando Thiele è molto piccolo ($\Phi \ll 1$) si ha una reazione lenta e quindi la conversione è controllata dalla reazione chimica.

Il fattore di efficienza (η), valuta l'efficacia della combustione, tenendo conto della diffusione interna e della cinetica. Se si considera una particella catalitica si deve tener conto della diffusione dei reagenti all'interno dei pori e poi della reazione, quindi si ha un rallentamento nella velocità complessiva dovuto alla diffusione.

Considerando una reazione del primo ordine, il fattore di efficienza si calcola:

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{\Phi^2}{Sh_i}} \quad (3.4)$$

Se $\eta \approx 1$ lo strato catalitico è utilizzato completamente, mentre se $\eta < 1$ si ha una reazione che si sviluppa principalmente sulla superficie dello strato catalitico [36].

Definendo i coefficienti di trasporto di massa esterno ed interno come [40], [41]:

$$k_m^e = \frac{Sh_e D_f}{4 \cdot R_{\Omega e}} \quad (3.5)$$

$$k_m^i = \frac{Sh_i D_e}{4 \cdot R_{\Omega i}} \quad (3.6)$$

e con un approccio di resistenze in serie, possiamo definire la resistenza totale al trasferimento di massa, dovuta a due contributi diffusivi:

$$R_t = R_e + R_i + R_r \quad (3.7)$$

con rispettivamente:

$$R_e = \frac{1}{k_m^e} = \frac{4 \cdot R_{\Omega e}}{Sh_e \cdot D_f} \quad (3.8)$$

$$R_i = \frac{1}{k_m^i} = \frac{R_{\Omega i}}{Sh_i \cdot D_e} \quad (3.9)$$

$$R_t = \frac{1}{k_{m,app}^0} \quad (3.10)$$

Dove $R_{\Omega e}$ è una lunghezza caratteristica di diffusione esterna e $R_{\Omega i}$ la lunghezza caratteristica dello strato catalitico.

Per una reazione del primo ordine, si ha la resistenza associata alla reazione definita come:

$$R_r = \frac{1}{k_r \cdot R_{\Omega i}} \quad (3.11)$$

Il coefficiente di trasferimento di massa globale è quindi definito come:

$$\frac{1}{k_{m,app}^0} = \frac{1}{k_m^e} + \frac{1}{k_m^i} + \frac{1}{k_r \cdot R_{\Omega i}} \quad (3.12)$$

Conducendo i test a temperature variabili, il coefficiente è definito in funzione della temperatura e quindi bisogna parlare di coefficiente apparente.

3.2 Trasferimento di calore esterno e interno

Comprendere l'impatto dei fenomeni di trasferimento di calore sulla cinetica di reazione è fondamentale per lo sviluppo del catalizzatore essendo quella catalitica un tipo di reazione fortemente esotermica. La presenza di alti gradienti di temperatura all'interno dei pori o tra fluido e superficie all'esterno, potrebbero portare a disattivazione del catalizzatore per sinterizzazione. Nella sinterizzazione il principio attivo catalitico coalesce creando una diminuzione dei siti attivi disponibili e ostruendo i pori.

Il trasferimento di calore interno è stato valutato utilizzando il criterio di Anderson [42]:

$$\psi = \left| \frac{(-\Delta H_r \cdot R^{obs} \cdot R_{\Omega i}^2)}{\lambda_e \cdot T_s} \right| < \frac{0,75}{\gamma_s} \quad (3.13)$$

$$\gamma_s = \frac{E_{app}}{R_g \cdot T_s} \quad (3.14)$$

Con ΔH_r il calore di combustione del CH_4 (J mol^{-1}), T_s la temperatura superficiale (K) e γ_s il numero di Arrhenius.

Possiamo trascurare i gradienti di temperatura interni se la disuguaglianza è soddisfatta.

Per quanto riguarda il trasferimento di calore esterno è stato valutato utilizzando il criterio di Mears [43]:

$$\chi = \left| \frac{(-\Delta H_r \cdot R^{obs} \cdot R_{\Omega e})}{h_e \cdot T_b} \right| < \frac{0,15}{\gamma_b} \quad (3.15)$$

$$\gamma_b = \frac{E_{app}}{R_g \cdot T_b} \quad (3.16)$$

Con χ 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 la temperatura nel *bulk* fluido (K) e γ_b il numero di Arrhenius nella fase gas.

Possiamo trascurare i gradienti di temperatura esterni se la disuguaglianza è soddisfatta.

La relazione per il calcolo del coefficiente di scambio di calore, numero di Nusselt, per i supporti metallici è definita come [44]:

$$Nu = 1,2 * R_e^{0,43} * Pr^{\frac{1}{3}} \quad (3.17)$$

Considerando il problema in condizioni stazionarie, possiamo ottenere informazioni sul comportamento del materiale di supporto nella reazione. Il calore di reazione della combustione (Q_{gen}) deve essere uguale al calore portato via dal catalizzatore al *bulk* del fluido (Q_{rim}) ed il bilancio di energia è [45]:

$$Q_{gen} = Q_{rim} \quad (3.18)$$

$$Q_{gen} = R'_{CH_4} (-\Delta H_r) = A_0 e^{\left(\frac{\gamma_b}{\theta+1}\right)} \cdot C_{CH_4} \cdot (-\Delta H_r) \quad (3.19)$$

$$Q_{rim} = h_e \cdot a_m \cdot (T_s - T_b) \quad (3.20)$$

In condizioni di stato stazionario possiamo anche imporre che il trasporto di materia esterno del metano sia uguale alla conversione del metano stesso. In questo modo possiamo ricavare la relazione tra l'ordine di grandezza dello scambio di materia esterno e il gradiente tra superficie e il bulk del fluido:

$$k_m^e \cdot a_m \cdot (C_{CH_4,b} - C_{CH_4,s}) \cdot (\Delta H_r) = h_e \cdot a_m \cdot (T_s - T_b) \quad (3.21)$$

Inoltre se applichiamo l'analogia di Chilton-Colburn tra il calore e il trasferimento di massa otteniamo [46]:

$$(T_s - T_b) = \left(\frac{-\Delta H_r}{\rho \cdot c_p}\right) \cdot (C_{CH_4,b} - C_{CH_4,s}) \quad (3.22)$$

Sostituiamo

$$\Delta T_{ad} = \frac{-\Delta H_r \cdot C_{CH_4,b}}{\rho \cdot c_p} \quad (3.23)$$

e

$$C = \frac{C_{CH_4,b} - C_{CH_4,s}}{C_{CH_4,b}} \quad (3.24)$$

ed otteniamo che la temperatura di superficie può essere stimata con:

$$(T_s - T_b) = \Delta T_{ad} \cdot C \quad (3.25)$$

$(T_s - T_b)$ diventa alta quando la reazione è limitata dal trasferimento di massa ($C = 1$) o quando il calore di reazione e la concentrazione di metano nel bulk aumentano [47].

Capitolo 4

RISULTATI

4.1 Determinazione dei parametri geometrici delle OCF

Le OCF sono strutture molto complesse e la replica delle principali caratteristiche geometriche è importante per l'analisi del trasporto di massa e calore e la comprensione dei processi catalitici. Le proprietà relative ai fenomeni di trasporto sono strettamente correlate ai parametri geometrici, come la dimensione dei pori, la porosità e l'area superficiale specifica. In letteratura le schiume sono descritte come “una rete di filamenti collegati ai vertici e che circondano le celle”. Queste celle possono essere modellate come dodecaedri, poliedri o per esempio come ottaedro troncato [29].

L'ottaedro troncato prende il nome di “cella Kelvin” ed è costituito da 14 facce, di cui 6 sono dei quadrilateri e 8 sono degli esagoni [48]. Questo modello consente di suddividere lo spazio in unità identiche di uguale volume. Risulta interessante perché si possono utilizzare diverse correlazioni per definire le proprietà geometriche che definiscono la superficie della schiuma.

$$\text{Volume OFC} \quad V_{ocf} = \frac{\pi \cdot d_{ocf}^2}{4} \cdot L_{ocf} \quad (4.1)$$

$$\text{Diametro di faccia} \quad d_f = d_p + t_s \quad (4.2)$$

$$\text{Densità relativa} \quad \rho_r = 2.59 \left(\frac{t_s}{d_f} \right)^2 \quad (4.3)$$

$$\text{Area superficiale geometrica} \quad S_{ga} = \frac{2.66 \cdot \varepsilon_0^{-0.82}}{d_p + d_s} \quad (4.4)$$

$$\text{Area superficiale} \quad S_a = V_{ocf} \cdot S_{ga} \quad (4.5)$$

$$\text{Porosità} \quad \varepsilon = 1 - \rho_r \quad (4.6)$$

$$\text{Tortuosità} \quad \tau = 1 + \alpha \cdot \frac{[1 - 0,971 \cdot (1 - \varepsilon)^{0,5}]}{4 \cdot \varepsilon \cdot (1 - \varepsilon)^{0,5}} \cdot (1 - \varepsilon) \quad (4.7)$$

$$\text{Catalizzatore applicato} \quad C_{load} = \frac{m_{cat}}{S_a} \quad (4.8)$$

$$\text{Spessore catalitico} \quad C_t = \frac{m_{cat}}{S_a \cdot \rho_{cat}} \quad (4.9)$$

4.2 Risultati FESEM

La **figura 5**, che mostra le immagini FESEM a basso ingrandimento delle schiume metalliche FeCrAl (sia a 40 che 60 ppi), rivela una superficie abbastanza liscia e ben ricoperta dal catalizzatore, che appare a grappoli granulari di dimensione irregolari. Ad ingrandimenti maggiori, si nota lo strato di catalizzatore uniforme e sottile che copre l'intera superficie senza la presenza di detriti superficiali. Ingrandimenti ancora più elevati mostrano geometrie di ottaedri troncati, caratteristici dei cristalli di spinello Co_3O_4 .

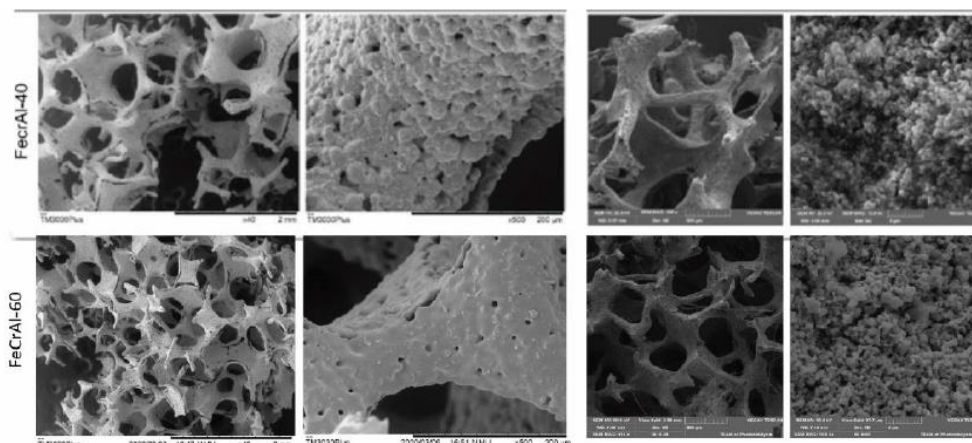


Figura 5. Immagini FESEM delle schiume OCF in FeCrAl al 40 e 60 ppi nude e ricoperte di catalizzatore.

Dall'analisi delle immagini FESEM è stato determinato il diametro medio dei pori (d_p), equiparati a forme circolari. Misurando gli spigoli delle celle (t_s), si è potuto calcolare il diametro delle facce (d_f) e gli altri parametri, come riportato in **tab. 1**.

Tabella 1. Parametri geometrici per OCF metallica FeCrAl40 (λ_e conducibilità termica effettiva). [49]

d_p (mm)	0.51
t_s (mm)	0.12
d_f (mm)	0.63
S_{ag} (mm ⁻¹)	4.66
S_a (mm ²)	8884.15
ϵ	0.90
t	1.30
C_{load} (mg cm ⁻²)	2.25
λ_e (W m ⁻¹ K ⁻¹)	0.75
C_t	0.0011

4.3 Test catalitici: Effetto della portata

I test effettuati dimostrano come cambia la temperatura di conversione totale in funzione della portata. Dalla **figura 6** possiamo notare come (A), dove la portata è 30 WHSV, si ha una completa conversione a circa 500 °C per il FeCrAl60 mentre per FeCrAl40 la conversione completa a circa 700 °C. Il fenomeno si verifica perché FeCrAl60, rispetto a FeCrAl40, ha una maggiore porosità che corrisponde ad una maggiore superficie esposta, quindi ad un numero superiore di siti attivi. Cioè aumenta dunque la tortuosità, cioè l'effetto di miscela dei gas, con conseguente miglior trasporto di materia e calore.

All'aumentare della portata figura (B), possiamo osservare come la conversione completa non venga raggiunta al di sotto dei 700 °C, dimostrando che si ha un peggioramento nelle condizioni, dovuto al fatto che il tempo di permanenza del metano all'interno del catalizzatore non è sufficiente per permettere la reazione. Bisogna anche tener conto che, raggiunte temperature fra 600-900 °C, si va incontro a sinterizzazione, quindi una perdita di catalizzatore, riduzione di superficie esposta e dell'attività catalitica.

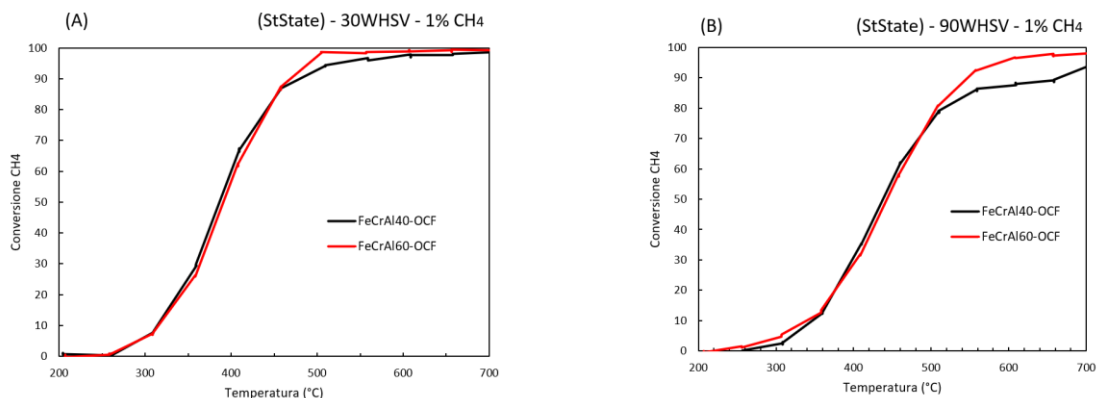


Figura 6. Confronto della conversione tra FeCrAl40 e FeCrAl60 a 30 WHSV (A) e a 90 WHSV (B) a 1% di concentrazione di CH₄.

Tabella 2. T_{10} , T_{50} e T_{90} per FeCrAl40 e FeCrAl60 a 30 WHSV e a 90 WHSV a 1% di concentrazione di CH_4 .

	30 WHSV ($\text{NL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)			90 WHSV ($\text{NL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)		
	T_{10} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{50} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{90} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{10} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{50} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{90} ($^{\circ}\text{C}$)
FeCrAl40	313	389	495	322	420	694
FeCrAl60	315	395	479	319	421	522

Nel confronto tra T_{10} , T_{50} e T_{90} , ovvero quelle temperature alle quali si hanno rispettivamente il 10%, 50% e 90% di conversione di metano, si può osservare come FeCrAl60 e FeCrAl40 per quanto riguarda T_{10} e T_{50} siano molto simili in entrambe le portate. Per quanto riguarda la T_{90} si ha una temperatura superiore per il FeCrAl40 rispetto a FeCrAl60 a 90 WHSV per ottenere la medesima conversione. Come spiegato prima, si ha una maggiore miscelazione in FeCrAl60, rispetto a FeCrAl40, dovuta a una maggior tortuosità della schiuma metallica, grazie ai pori più piccoli, e quindi un maggior tempo di contatto tra gas e catalizzatore, che portano ad una conversione ad una temperatura inferiore.

4.4 Analisi del trasferimento di massa

Le resistenze di reazione e di diffusione, interna ed esterna, vengono prese in considerazione per valutare il regime operativo. In particolare si utilizzano i rapporti tra le singole resistenze e la resistenza globale in funzione della temperatura. La **figura 7** illustra i rapporti di resistenza in funzione della temperatura, rivelando la prevalenza di regimi interni, esterni o cinetici.

Nella figura (A) e (B) osserviamo che a basse temperature, fino a circa 320°C , la resistenza alla reazione è predominante per entrambe le OCF, e possiamo assumere di essere in regime cinetico:

$$R_r \gg (R_i + R_e) \quad (4.10)$$

Nella figura (A), al crescere della temperatura, possiamo trascurare la resistenza di reazione, che diventa sempre più piccola, ma non è possibile definire un regime controllante, perché non è soddisfatto il presupposto che una resistenza sia di molto superiore alle altre. In questo caso non possiamo dire con certezza che:

$$R_i \gg (R_r + R_e) \quad (4.11)$$

Possiamo solo definire che a temperature superiori a 700 °C il regime diffusivo esterno è controllante.

Nella figura (B) non possiamo definire un regime per temperature comprese tra i 320 °C e i 500 °C, ma possiamo dire che al di sopra dei 500 °C ci troviamo in regime diffusivo interno.

Nella figura (C) non siamo in grado di definire il regime tra i 320 °C e i 600 °C. Oltre ai 600 °C risulta chiaro che la resistenza interna sia superiore alle altre.

Nella figura (D) i parametri si spostano a temperature superiori e quindi non ci danno modo di capire il regime, ma possiamo osservare come la diffusione esterna sia molto più bassa rispetto al caso (B).

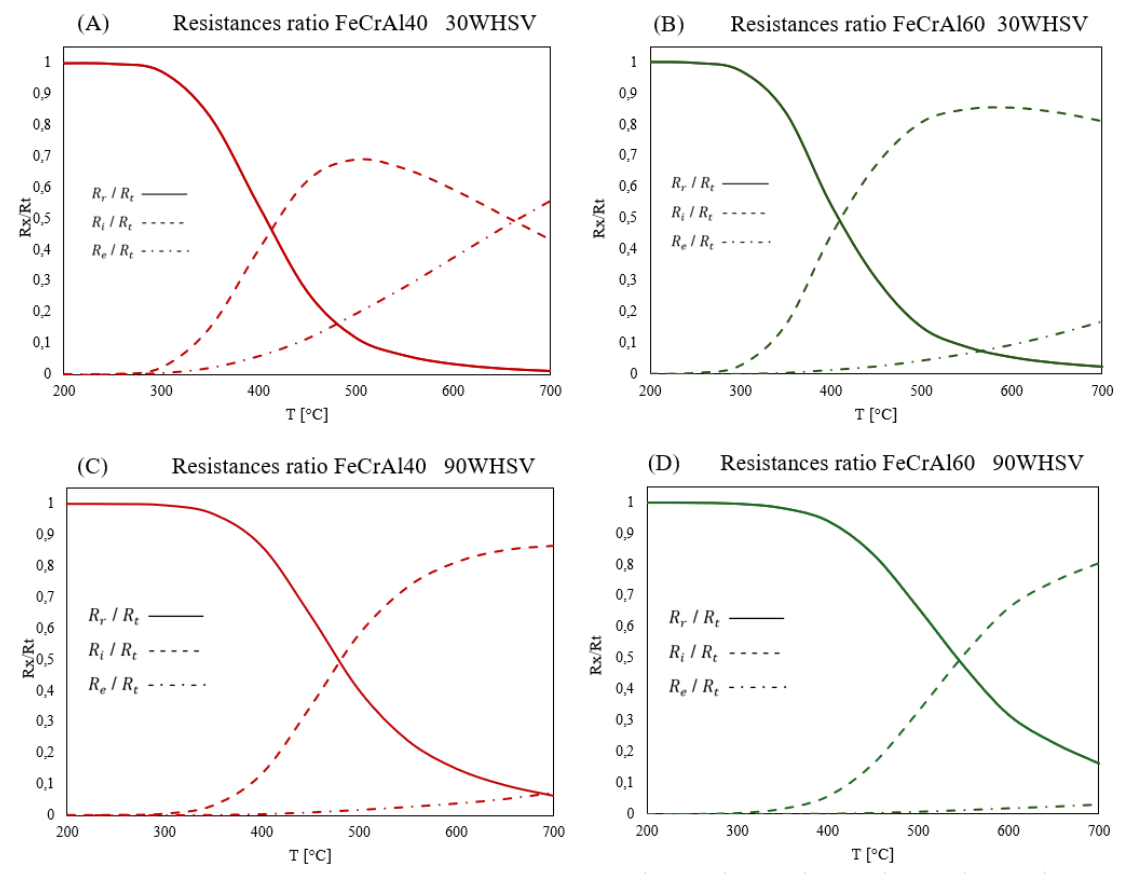


Figura 7. Confronto dei rapporti delle singole resistenze con la resistenza globale per FeCrAl40 e FeCrAl60 a 30 WHSV e 90 WHSV.

La **figura 8** illustra il confronto del rapporto di resistenza, in funzione della temperatura, per le singole OCF nelle due portate in esame. In entrambi i casi, all'aumentare della portata, le curve mostrano uno spostamento verso destra, comportamento attribuito alla riduzione del tempo di contatto gas-solido. Le portate elevate aumentano la turbolenza e riducono lo strato limite e la resistenza al trasferimento di massa esterna diminuisce, portando la resistenza interna ad essere controllante e quindi ad avere un regime di tipo diffusivo interno.

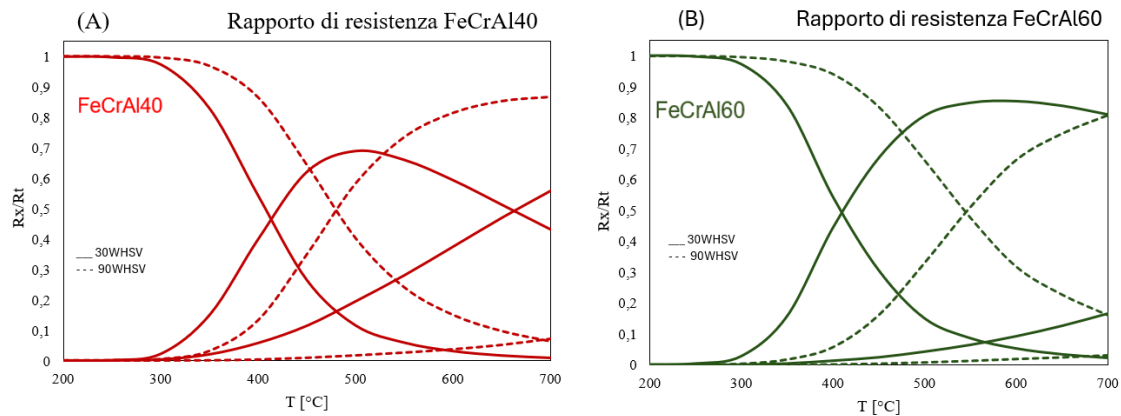


Figura 8. Confronto dei rapporti delle singole resistenze con la resistenza globale per FeCrAl40 (A) e FeCrAl60 (B) a 30 WHSV e 90 WHSV.

Dalla **figura 9** si può vedere che quando il modulo di Thiele è basso l'efficienza raggiunge il valore unitario, perché, trovandoci anche a temperature basse, la reazione è lenta e quindi i reagenti hanno il tempo di diffondere nello strato attivo prima di reagire. All'aumentare della temperatura l'efficienza diminuisce e Thiele aumenta, perché la temperatura aumenta e quindi la reazione diventa più veloce e il catalizzatore viene raggiunto solo nelle parti più esterne. Quando il modulo di Thiele supera il valore unitario, per FeCrAl40 a 363 °C e per FeCrAl60 a 361 °C, possiamo dire che il regime diffusivo comincia ad essere predominante.

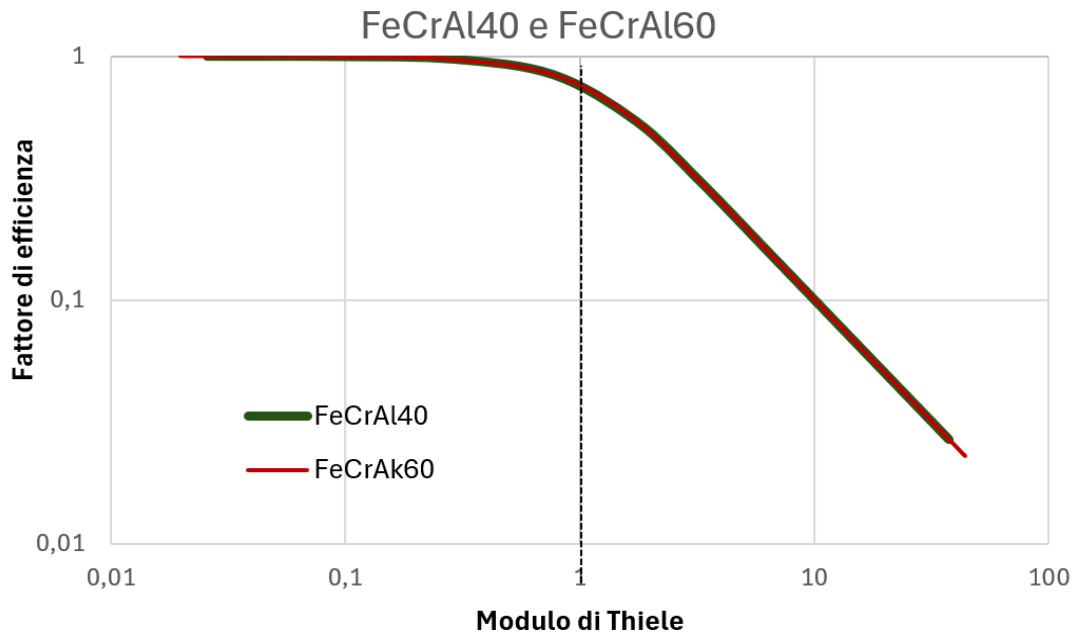


Figura 9. Confronto tra fattore di efficienza e modulo di Thiele per FeCrAl40 e FeCrAl60 a 30 WHSV.

4.5 Analisi del trasferimento di calore

L'analisi del trasferimento di calore è stata effettuata sulla base dei criteri di Anderson per quello interno, e criteri di Mears per quello esterno.

Dalla **figura 10**, (A) e (B), osserviamo graficamente che non ci sono limitazione al trasferimento di calore interno perché $\psi < \frac{0,75}{\gamma_s}$ è sempre soddisfatta in tutto l'intervallo di temperatura e dunque non ci sono gradienti di temperatura all'interno del catalizzatore.

I risultati di figura (C) e (D), ci mostrano come il criterio di Mears non sia più rispettato e quindi siano presenti limitazioni al trasferimento di calore esterno. Nella figura (C), è possibile osservare che l'equazione $\chi < \frac{0,15}{\gamma_b}$ sia soddisfatta per FeCrAl40 fino a 325 °C mentre per FeCrAl60 fino a 360 °C.

Nella figura (D), con l'aumento della portata a 90 WHSV, osserviamo come la temperatura per FeCrAl40 sia aumentata a 340 °C, mentre FeCrAl60 sia diminuita a 340 °C. All'aumentare della portata quindi FeCrAl60 si ha una maggior rimozione di calore rispetto a FeCrAl40. Pori più piccoli, associati ad una maggiore velocità del gas, facilitano le proprietà di trasporto tra il materiale e la fase gassosa circostante, migliorando il trasferimento di calore convettivo. Ciò riduce al minimo le limitazioni del trasferimento di calore esterno, contribuendo a un processo di dissipazione del calore più controllato ed efficace.

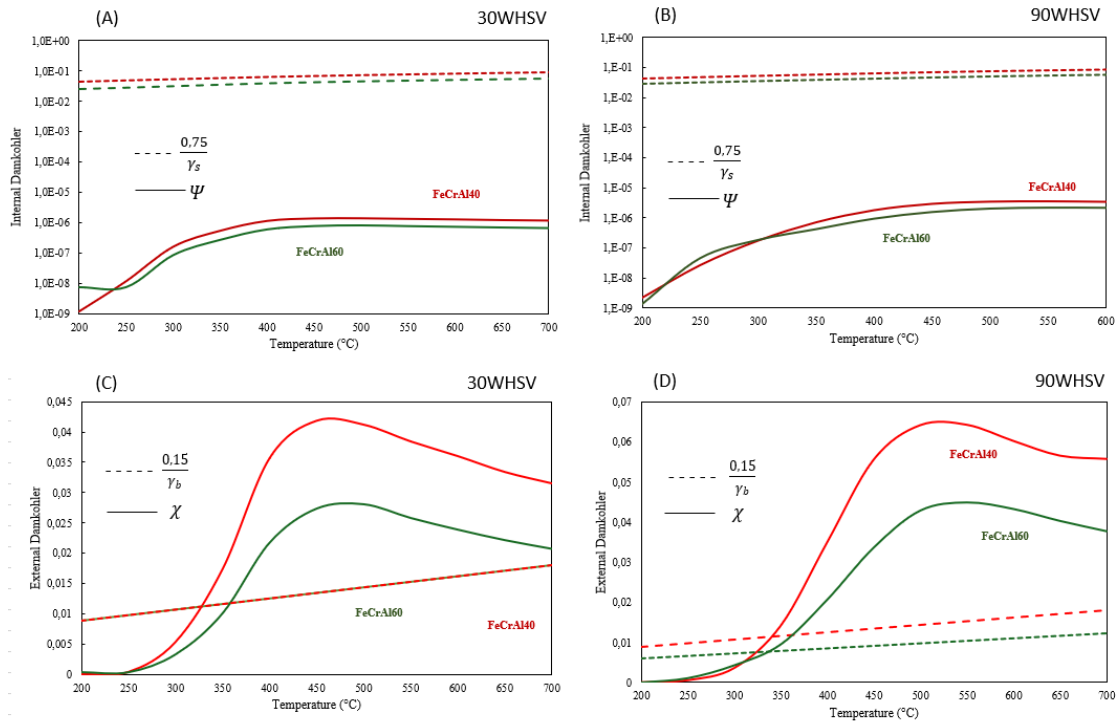


Figura 10. Confronto del trasferimento di calore esterno e interno a 30 e 90 WHSV: (A) e (B) trasferimento di calore interno secondo i criteri di Anderson. (C) e (D) trasferimento di calore esterno secondo i criteri di Mears.

È stata calcolata la differenza di temperatura tra la superficie delle schiume e la temperatura del gas di bulk, come illustrato nella **figura 11**. All'aumentare della temperatura complessiva, la temperatura superficiale del supporto aumenta fino alla completa conversione del metano, fino a raggiungere un valore costante. La temperatura superficiale risulta comparativamente leggermente più bassa nel FeCrAl40 rispetto al FeCrAl60. All'aumentare della portata, da 30 WHSV a 90 WHSV, i valori di $(T_s - T_b)$ aumentano leggermente.

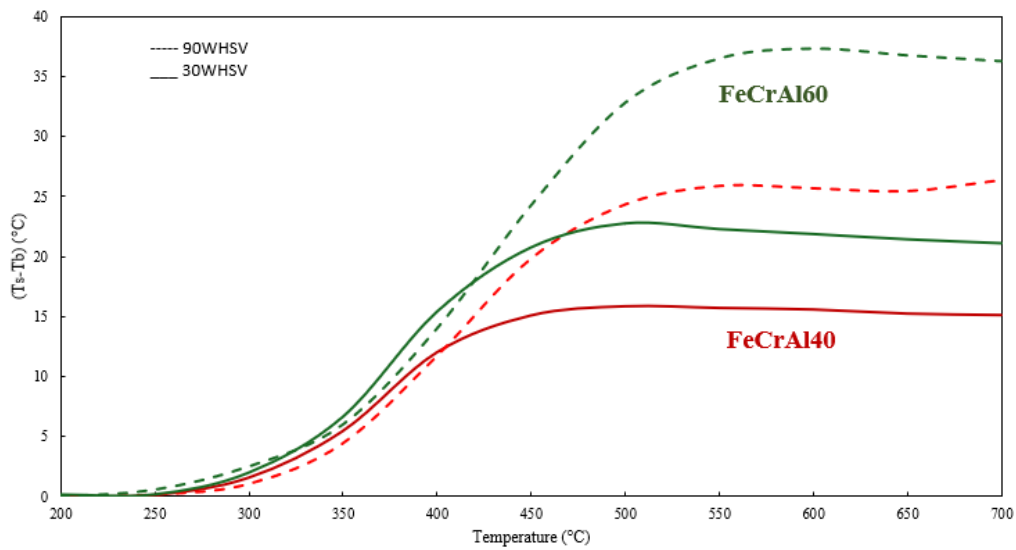


Figura 11. Stima della differenza di temperatura di bulk e la superficie del catalizzatore

La **figura 12** mostra i coefficienti di scambio termico volumetrici delle 2 schiume metalliche, ai 2 diversi valori di WHSV. Tali valori sono alti, e favoriscono il trasferimento di calore promuovendo uno scambio termico efficiente con la superficie, risultando così in una piccola differenza di temperatura fra la superficie e il bulk.

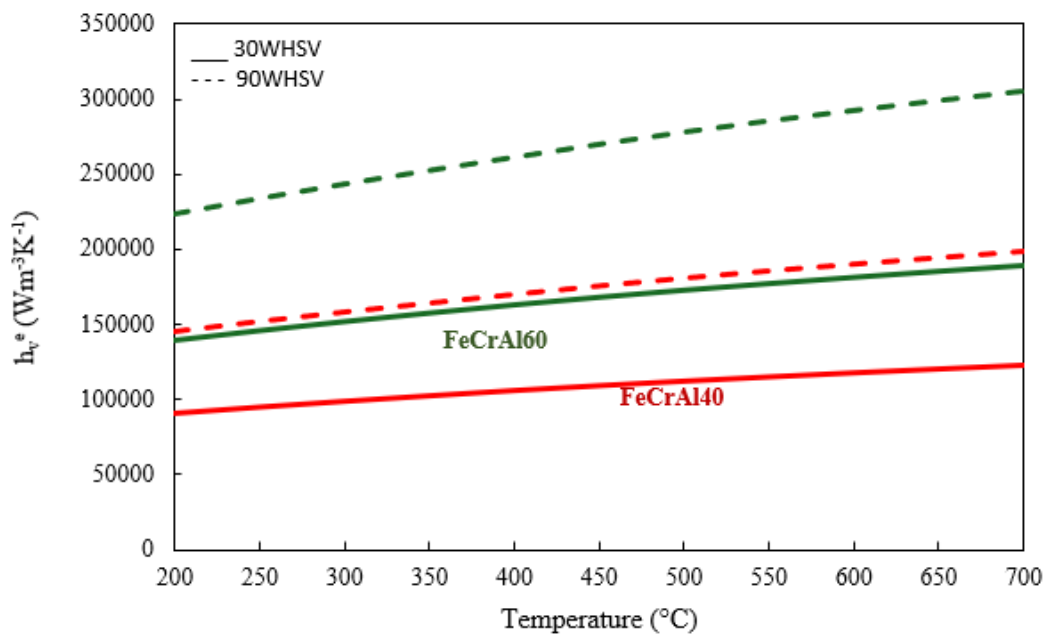


Figura 12. Variazione del coefficiente di scambio termico volumetrico rispetto alla temperatura.

La **figura 13** (A) mostra la correlazione tra il coefficiente di scambio termico convettivo e il numero di Reynolds. Invece la Figura (B) mostra come, all'aumentare del numero di Reynolds, la convezione si intensifica, portando ad un aumento del numero di Nusselt. Velocità del gas più elevate inducono una maggiore turbolenza del fluido all'interno dei canali della schiuma, migliorando così il trasferimento di calore convettivo. Nei FeCrAl60 la velocità superficiale del gas è più elevata a causa del diametro medio dei pori inferiore, facilitando il flusso reattivo.

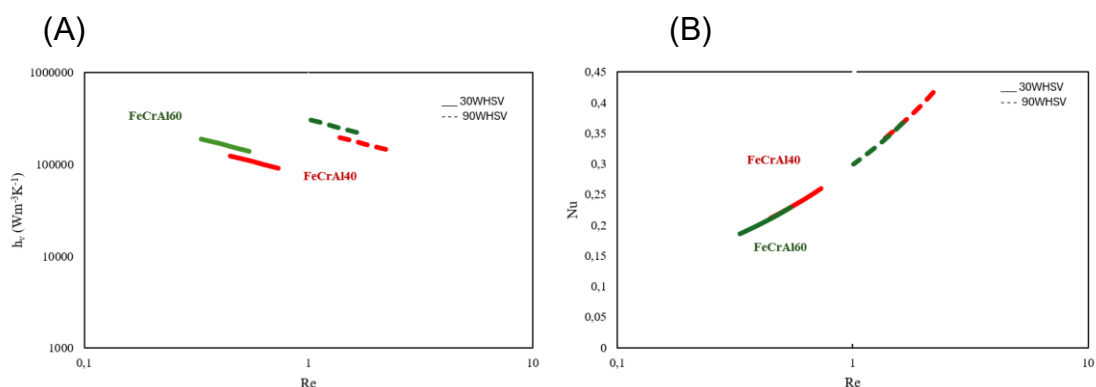


Figura 13. (A) coefficiente di calore volumetrico vs Re e (B) numero di Nusselt vs. Re.

Il calore generato aumenta con l'aumentare della conversione essendo la reazione di tipo esotermico, stabilizzandosi ad alte temperature, quando la conversione è elevata e la resistenza alla reazione è minima. La rimozione di calore dipende dalle caratteristiche geometriche e intrinseche del materiale e dalle condizioni di flusso esterno. Quando la rimozione di calore è superiore al calore generato, allora le condizioni operative sono stabili. Queste temperature rappresentano i punti in cui il sistema dissipa efficacemente il calore generato. Nella **figura 14** (B), il FeCrAl60 raggiunge questa temperatura a 420 °C, superiore a FeCrAl40, figura (A), che raggiunge la temperatura a 320 °C.

Nella **figura 15** (A) possiamo osservare come il FeCrAl40 sia passato a 370 °C, condizione migliorativa dovuta all'aumento di portata, quindi di turbolenza. In figura (B) osserviamo che la temperatura è oltre i 600 °C, mostrando come sia efficace la rimozione di calore in questa OCF.

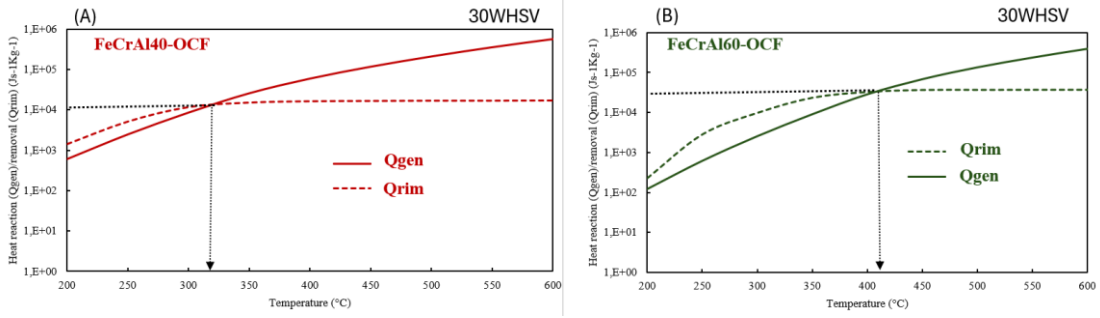


Figura 14. Rapporto tra calore di reazione e rimozione di calore rispetto alla temperatura per le due OCF a 30 WHSV

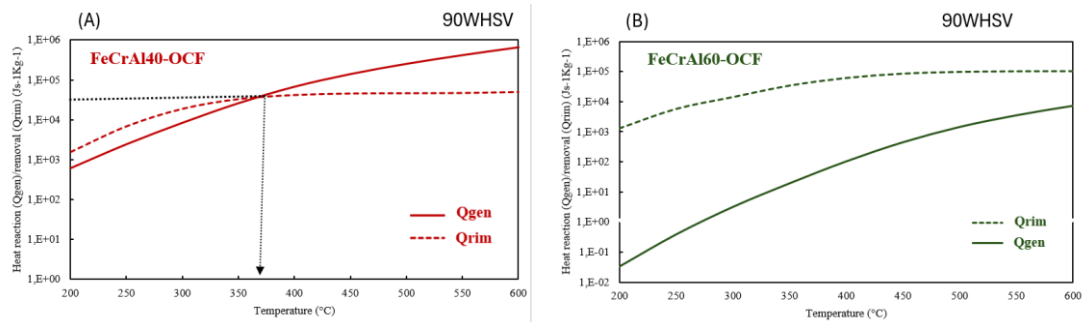


Figura 15. Rapporto tra calore di reazione e rimozione di calore rispetto alla temperatura per le due OCF a 90 WHSV

Capitolo 5

Conclusioni

Questo lavoro studia il potenziale catalitico di schiume metalliche a celle aperte, OCF (*open cell foams*), costituite da FeCrAlloy usate come supporti catalitici per la combustione di metano. Il supporto è stato rivestito da catalizzatore Pd/Co₃O₄, con Pd al 3% in peso ed i test catalitici sono stati condotti in condizioni stazionarie e di magra, ovvero mantenendo un rapporto molare O₂/CH₄ pari a 8.

Il sistema catalitico è stato prima analizzato geometricamente utilizzando le immagini FESEM (Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo), da cui si sono ottenuti alcuni parametri quali: diametro dei pori, lunghezza degli spigoli delle celle (*struts*) e diametro di faccia. Applicando il modello delle celle di Kelvin si sono potute applicare correlazioni definendo altri parametri quali: la tortuosità, la porosità, lo spessore catalitico e l'area superficiale.

Per comprendere meglio le OCF sono stati analizzati due FeCrAlloy con diversa porosità, FeCrAl40 e FeCrAl60, rispettivamente 40 ppi e 60 ppi (*pore per inch*), ed utilizzate due diverse portate, 30 WHSV e 90 WHSV (*weight hourly space velocity*), che sono le velocità spaziali orarie in peso ($\text{NI g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$), definite come la portata massica alimentata al reattore divisa per la massa del catalizzatore nel reattore catalitico.

Per approfondire la conoscenza su queste OCF, è stato analizzato il trasferimento di massa e di calore, sia interno che esterno, con l'utilizzo di un reattore pilota di laboratorio in grado di simulare con precisione le portate e la combustione catalitica.

Si è fatto uso del modello teorico del doppio film, in cui si considerano due film uno tra *bulk* e superficie del catalizzatore e uno tra superficie del catalizzatore e interno del catalizzatore. Utilizzando questo modello possiamo fare uso di una serie di resistenze poste in serie e determinare, in funzione di geometria, temperatura e portata, se il regime controllante sia cinetico, o di diffusione interna, o di diffusione esterna.

Determinando il regime controllante possiamo realizzare delle modifiche al processo in modo da aumentare le prestazioni del sistema catalitico:

- in un regime di tipo cinetico controllante, dobbiamo agire in modo da velocizzare la reazione, ad esempio variando la temperatura.
- in un regime controllante di tipo diffusivo esterno, possiamo modificare la struttura geometrica del catalizzatore, ad esempio variando la porosità o lo spesso catalitico
- in un regime controllante di tipo diffusivo interno, dobbiamo agire sulle condizioni di flusso, ad esempio sulle portate

Attraverso lo studio dei risultati ottenuti si sono stabilite le limitazioni al trasferimento di calore con i criteri di Mears e Anderson, utilizzando il numero di Damköhler, e le relazioni tra il numero di Nusselt, il numero di Reynolds e il coefficiente di scambio termico convettivo. Inoltre si sono ricavate le temperature alle quali il sistema dissipa efficacemente il calore, cioè quando il calore rimosso è superiore a quello generato, e quindi le condizioni operative sono stabili. Lo studio delle limitazioni al trasferimento di calore è un aspetto molto importante perché se non controllati possono portare a fenomeni di sinterizzazione e quindi disattivazione o perdita di catalizzatore.

I principali risultati ottenuti:

1. FeCrAl60 ha mostrato prestazioni superiori rispetto a FeCrAl40, con una maggior efficienza raggiungendo la conversione completa a temperature più basse, grazie alla sua area superficiale più grande e al diametro dei pori più piccoli.
2. A 30 WHSV, la conversione totale del metano è stata raggiunta temperature intorno ai 500 °C per FeCrAl60 e 700 °C per FeCrAl40, mentre per portate a 90 WHSV oltre i 700 °C.
3. Le temperature a cui si raggiunge il 10, 50 e 90% di conversione del metano per entrambe le OCF a 30 WHSV si differenziano di poco.
4. Le temperature a cui si raggiunge il 10 e 50% di conversione del metano per entrambe le OCF a 90 WHSV si differenziano di poco, mentre per conversione al 90% si osserva come FeCrAl60 abbia una temperatura di molto inferiore rispetto a FeCrAl40.
5. Un'alta densità dei pori (da 40 a 60 ppi) porta ad avere una tortuosità maggiore e una superficie di contatto più elevata, di conseguenza un tempo di contatto superiore tra gas e catalizzatore, che migliorano le prestazioni del catalizzatore e migliorano la rimozione del calore all'aumentare della portata.
6. All'aumentare della portata, da 30 WHSV a 90 WHSV, si riduce la resistenza al trasferimento di massa esterna e si ha uno spostamento del regime cinetico a temperature più elevate.

7. FeCrAl60 mostra un coefficiente di scambio termico volumetrico maggiore di FeCrAl40, il che si traduce in un maggiore e più efficiente scambio termico con la superficie.
8. All'aumentare della portata, da 30 WHSV a 90 WHSV, si ha un incremento del coefficiente di scambio termico volumetrico in entrambe le OCF
9. Non sono presenti limitazioni al trasferimento di calore interno, mentre sono presenti per il trasferimento esterno, a causa della natura esotermica della reazione

RIFERIMENTI

- [1] C.Ö. Karacan, R.A. Field, M. Olczak, M. Kasprzak, F.A. Ruiz, S. Schwietzke, Mitigating climate change by abating coal mine methane: A critical review of status and opportunities, *International Journal of Coal Geology*, vol. 295, art. 104623, **2024**, doi: 10.1016/j.coal.2024.104623
- [2] S. Bakkaloglu, J. Cooper, A. Hawkes, Methane emissions along biomethane and biogas supply chains are underestimated, *One Earth*, vol. 5, no. 6, pp. 724–736, **2022**, doi: 10.1016/j.oneear.2022.05.012
- [3] M. Ravina, G. Genon, Global and local emissions of a biogas plant considering the production of biomethane as an alternative end-use solution, *Journal of Cleaner Production*, vol. 102, pp. 115–126, **2015**, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.04.056
- [4] J. Wang, X. Yao, H. Xu, H. Lou, B. Hu, Methane Cycle in Subsurface Environment: A Review of Microbial Processes, *Environmental Research*, in press, art. 120404, **2024**, doi: 10.1016/j.envres.2024.120404
- [5] M. Wang, X. Chen, Y. Liao, L. Qin, M. Man, G. Jia, M. Su, Postglacial ocean methane release from the northern South China Sea, *Quaternary Science Reviews*, vol. 341, art. 108890, **2024**, doi: 10.1016/j.quascirev.2024.108890
- [6] T. Alkhrissat, The impact of organic loading on the anaerobic digestion of cow manure: Methane production and kinetic analysis, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 9, art. 100589, **2024**, doi: 10.1016/j.cscee.2023.100589
- [7] E.G. Nisbet, Getting methane under control: Paper policies, practical measurements, and the urgent need to verify emissions, *One Earth*, vol. 6, no. 5, pp. 470–471, **2023**, doi: 10.1016/j.oneear.2023.04.013
- [8] A.F. Bandpey, S. Rahimpour, A. Kraslawsk, Mitigation of greenhouse gas (GHG) emissions aligned with global energy transition: Scenarios of elements use, *Sustainable Production and Consumption*, vol. 51, pp. 345–358, **2024**, doi: 10.1016/j.spc.2024.09.011
- [9] Q. Al-Yasiri, G. Géczi, Global warming potential: Causes and consequences, *Academia Letters*, art. 3202, **2021**, doi: 10.20935/al3202
- [10] B. Shirizadeh, M. Villavicencio, S. Douguet, J. Trüby, C.B. Issa, G.S. Seck, V. D'herbemont, E. Hache, L.-M. Malbec, J. Sabathier, M. Venugopal, F. Lagrange, S. Saunier, J. Straus, G.A. Reigstad, The impact of methane leakage on the role of natural gas in the European energy transition, *Nature Communications*, vol. 14, art. 5756, **2023**, doi: 10.1038/s41467-023-41527-9
- [11] W. Deng, X. Xie, Y. Guo, G. Hu, Breakthroughs in CH₄ capture technologies: Key to reducing fugitive methane emissions in the energy sector, *Carbon Capture Science & Technology*, vol. 13, art. 100316, **2024**, doi: 10.1016/j.ccst.2024.100316

- [12] L. He, Y. Fan, J. Bellettre, J. Yue, L. Luo, A review on catalytic methane combustion at low temperatures: Catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 119, art. 109589, **2020**, doi: 10.1016/j.rser.2019.109589
- [13] I. Mundra, A. Lockley, Emergent methane mitigation and removal approaches: A review, *Atmospheric Environmental X*, vol. 21, art. 100223, **2023**, doi: 10.1016/j.aeaoa.2023.100223
- [14] R.O. Yusuf, Z.Z. Noor, A.H. Abba, M.A.A. Hassan, M.F.M. Din, Methane emission by sectors: A comprehensive review of emission sources and mitigation methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 7. pp. 5059–5070, **2012**, doi: 10.1016/j.rser.2012.04.008
- [15] S. Guerrero, P. Araya, E.E. Wolf, Methane oxidation on Pd supported on high area zirconia catalysts, *Applied Catalysis A: General*, vol. 298, no. 1–2, pp. 243–253, **2006**, doi: 10.1016/j.apcata.2005.10.015
- [16] S. Specchia, G. Ercolino, S. Karimi, C. Italiano, A. Vita, Solution combustion synthesis for preparation of structured catalysts: A mini-review on process intensification for energy applications and pollution control, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, vol. 26, no. 3, pp. 166–186, **2017**, doi: 10.3103/S1061386217030062
- [17] X. Wei, J. Kang, L. Gan, W. Wang, L. Yang, D. Wang, R. Zhong, J. Qi, Recent advances in Co₃O₄-based composites: Synthesis and application in combustion of methane, *Nanomaterials*, vol. 13, no. 13, art. 1917, **2023**, doi: 10.3390/nano13131917
- [18] D. Lou, Y. Ren, X. Li, Y. Zhang, X. Sun, Effect of operating conditions and TWC parameters on emissions characteristics of a stoichiometric natural gas engine, *Energies*, vol. 13, no. 18, art. 4905, **2020**, doi: 10.3390/en13184905
- [19] M. Zanoletti, F. Godard, and M. Perrier, Effect of support on the apparent activity of palladium oxide in catalytic methane combustion, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 98, no. 10, pp. 2205–2213, **2020**, doi: 10.1002/cjce.23734
- [20] X. Zhao, T. Chen, Y. Wang, K. Li, R. Zhan, H. Lin, Effect of electric field and water on Pd-based catalyst for complete oxidation of methane: Study on promotion and deactivation, *Chemical Engineering Journal*, vol. 457, art. 141126, **2023**, doi: 10.1016/j.cej.2022.141126
- [21] G. Ercolino, P. Stelmachowski, G. Grzybek, A. Kotarba, S. Specchia, Optimization of Pd catalysts supported on Co₃O₄ for low-temperature lean combustion of residual methane, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 206, pp. 712–725, **2017**, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.01.055)
- [22] L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A.M. Venezia, G. Deganello, E. Merlone Borla, M. Pidria, Combined CO/CH₄ oxidation tests over Pd/Co₃O₄ monolithic catalyst: Effects of high reaction temperature and SO₂ exposure on the deactivation process, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 75, no. 3–4, pp. 182–188, **2007**, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.04.012

- [23] C. Moncada, G. Ercolino, A. Poozhikunnath, R. Maric, S. Specchia, Analysis of heat and mass transfer limitations for the combustion of methane emissions on PdO/Co₃O₄ coated on ceramic open cell foams, *Chemical Engineering Journal*, vol. 405, art. 126970, **2020**, doi: 10.1016/j.cej.2020.126970
- [24] J. Shen, R. E. Hayes, N. Semagina, On the contribution of oxygen from Co₃O₄ to the Pd-catalyzed methane combustion, *Catalysis Today*, vol. 360, pp. 435–443, **2021**, doi: 10.1016/j.cattod.2019.12.041
- [25] R. Sajiv Kumar, R. E. Hayes, N. Semagina, Effect of support on Pd catalyzed methane-lean combustion in the presence of water: Review, *Catalysis Today*, vol. 382, pp. 82–95, **2021**, doi: 10.1016/j.cattod.2021.07.024
- [26] S. Govender, H. B. Friedrich, Monoliths: A review of the basics, preparation methods and their relevance to oxidation, *Catalysts*, vol. 7, no. 2., art. 62, **2017**, doi: 10.3390/catal7020062
- [27] C. Italiano, M. A. Ashraf, L. Pino, C. W. M. Quintero, S. Specchia, A. Vita, Rh/CeO₂ thin catalytic layer deposition on alumina foams: Catalytic performance and controlling regimes in biogas reforming processes, *Catalysts*, vol. 8, no. 10, art. 448, **2018**, doi: 10.3390/catal8100448
- [28] S. A. Solovev, O. V. Soloveva, I. G. Akhmetova, Y. V. Vankov, D. L. Paluku, Numerical simulation of heat and mass transfer in an open-cell foam catalyst on example of the acetylene hydrogenation reaction, *Chem. Engineering*, vol. 6, no. 1, art. 11, **2022**, doi: 10.3390/chemengineering6010011
- [29] M. Bracconi, M. Ambrosetti, M. Maestri, G. Groppi, E. Tronconi, A fundamental analysis of the influence of the geometrical properties on the effective thermal conductivity of open-cell foams, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 129, pp. 181–189, **2018**, doi: 10.1016/j.cep.2018.04.018
- [30] C.W. Moncada Quintero, H.G. Mazzei, M. Serval, F. Augier, Y. Haroun, J.-F. Joly, S. Specchia, Investigating mass transfer coefficients in lean methane combustion reaction through the morphological and geometric analysis of structured open cell foam catalysts, *Chemical Engineering Science*, vol. 281, art. 119138, **2023**, doi: 10.1016/j.ces.2023.119138
- [31] M. Ambrosetti, M. Bracconi, G. Groppi, E. Tronconi, Analytical geometrical model of open cell foams with detailed description of strut-node intersection, *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 89, no. 7, pp. 915–925, **2017**, doi: 10.1002/cite.201600173
- [32] G. Ercolino, S. Karimi, P. Stelmachowski, S. Specchia, Catalytic combustion of residual methane on alumina monoliths and open cell foams coated with Pd/Co₃O₄, *Chemical Engineering Journal*, vol. 326, pp. 339–349, **2017**, doi: 10.1016/j.cej.2017.05.149
- [33] G. Ercolino, P. Stelmachowski, S. Specchia, Catalytic performance of Pd/Co₃O₄ on SiC and ZrO₂ open cell foams for process intensification of methane combustion in lean conditions, *Industrial Engineering & Chemistry Research*, vol. 56, is. 23, pp. 6625–6636, **2017**, doi: 10.1021/acs.iecr.7b01087

- [34] C.W. Moncada Quintero, G. Ercolino, S. Specchia, Effect of the Co_3O_4 load on the performance of $\text{PdO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ open cell foam catalysts for the lean combustion of methane: Kinetic and mass transfer regimes, *Catalysis Today*, vol. 383, pp. 247–258, **2022**, doi: 10.1016/j.cattod.2021.03.014
- [35] B. J. Inkson, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization, in: *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier Inc., pp. 17–43, **2016**, doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X
- [36] S.Y. Joshi, M.P. Harold, V. Balakotaiah, Overall mass transfer coefficients and controlling regimes in catalytic monoliths, *Chemical Engineering Science*, vol. 65, no. 5, pp. 1729–1747, **2010**, doi: 10.1016/j.ces.2009.11.021
- [37] S.Y. Joshi, M.P. Harold, V. Balakotaiah, Low-dimensional models for real time simulations of catalytic monoliths, *AIChE Journal*, vol. 55, no. 7, pp. 1771–1783, **2009**, doi: 10.1002/aic.v55:710.1002/aic.11794
- [38] G. Groppi, L. Giani, E. Tronconi, Generalized correlation for gas/solid mass-transfer coefficients in metallic and ceramic foams, *Industrial Engineering & Chemistry Research*, vol. 46, no. 12, pp. 3955–3958, **2007**, doi: 10.1021/ie061330g.
- [39] S.Y. Joshi, M.P. Harold, V. Balakotaiah, On the use of internal mass transfer coefficients in modeling of diffusion and reaction in catalytic monoliths, *Chemical Engineering Science*, vol. 64, no. 23, pp. 4976–4991, **2009**, doi: 10.1016/j.ces.2009.08.008.
- [40] C.W. Moncada Quintero, G. Ercolino, S. Specchia, 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*, vol. 429, art. 132448, **2022**, doi: 10.1016/j.cej.2021.132448
- [41] M.A. Ashraf, O. Sanz, M. Montes, S. Specchia, Insights into the effect of catalyst loading on methane steam reforming and controlling regime for metallic catalytic monoliths, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 26, pp. 11778–11792, **2018**, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.126
- [42] J.B. Anderson, A criterion for isothermal behaviour of a catalyst pellet, *Chemical Engineering Science*, vol. 1, pp. 147–148, **1963**.
- [43] D.E. Mears, Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors, *Journal of Catalysis*, vol. 20, no. 2, pp. 127–131, **1971**, doi: 10.1016/0021-9517(71)90073-X
- [44] L. Giani, G. Groppi, E. Tronconi, Heat transfer characterization of metallic foams, *Industrial Engineering & Chemistry Research*, vol. 44, no. 24, pp. 9078–9085, **2005**, doi: 10.1021/ie050598p.
- [45] L.B. Younis, R. Viskanta, Experimental determination of the volumetric heat transfer coefficient between stream of air and ceramic foam, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 36, no. 6, pp. 1425–1434, **1993**, doi: 10.1016/S0017-9310(05)80053-5

[46] T.L. Bergman, A. Lavine, F.P. Incropera, *Fundamentals of heat and mass transfer*, 6th ed. Los Angeles: John Wiley & Sons, **2007**.

[47] J. Moulijn, P.W. van Leeuwen, R.A. van Santen, Catalytic reaction engineering, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 79, chapt. 7, **1993**, pp. 251–306, doi: 10.1016/S0167-2991(08)63811-2

[48] D. Weaire, R. Phelan, A counter-example to kelvin's conjecture on minimal surfaces, *Philosophical Magazine Letters*, vol. 69, no. 2, pp. 107–110, **1994**, doi: 10.1080/09500839408241577

[49] H.G. Mazzei, Ceramic & metallic open cell foams for the lean methane combustion reaction: Exploring the impact of catalytic supports, *Doctoral Dissertation*, **2024**, Politecnico di Torino.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare tutte le persone che hanno contribuito al raggiungimento di questo mio importante traguardo. Un sincero ringraziamento va a Stefania Specchia, professoressa e relatrice, che mi ha supportato con i suoi preziosi consigli e la disponibilità durante tutto il percorso di redazione di questa tesi. Un grazie a mia madre, che ha sempre creduto in me e mi ha supportato con il suo amore incondizionato. Infine, un ringraziamento speciale a mia moglie, che mi ha supportato e sopportato in questi anni di studio, rinunciando al suo tempo per lasciarlo a me per studiare. Questa tesi la voglio dedicare a mio figlio, per dimostrargli quanto sia importante l'impegno, perché con l'impegno tutto è possibile.