

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

**Sviluppo di catalizzatori strutturati su
schiume ceramiche a celle aperte**



Relatore

Prof.ssa Stefania Specchia

Candidato

Alessandro Mirona

Marzo 2021

Indice

1. Introduzione	1
2. Catalisi	
2.1 Reazione catalitica	7
2.2 Tipi di catalizzatori	8
2.3 Schiume e monoliti	9
3. Scambio di materia e di calore.....	
3.1 Trasferimento di massa interno ed esterno	13
3.2 Coefficienti di trasferimento.....	18
3.3 Sherwood Apparente.....	19
3.4 Modulo di Thiele e fattore di efficacia	21
3.5 Trasferimento di calore esterno ed interno	22
3.6 Tempi caratteristici	24
3.7 Criterio di Carberry e Weisz Prater	25
4. Prova sperimentale	
4.1 Preparazione catalizzatore.....	27
4.2 Impianto pilota di laboratorio.....	29
4.3 Raccolta dati	30
5. Analisi dei dati sperimentali.....	
5.1 Curve di conversione	33
5.2 Trasferimento di massa interno ed esterno	34
5.3 Cinetica.....	38
5.4 Modulo di Thiele e fattore di efficacia	41
5.5 Sherwood Apparente.....	42
5.5 Trasferimento di calore esterno ed interno	43
5.6 Tempi caratteristici	47
5.7 Numero di carberry e Weisz Prater	49
6. Conclusione.....	51
7. Lista dei simboli.....	53
8. Riferimenti bibliografici.....	55
9. Ringraziamenti.....	59

1. Introduzione

L'aumento dell'impatto umano sull'ambiente, causato dallo sviluppo dinamico dell'industria e dall'aumento dell'urbanizzazione, provoca la maggiore emissione di sostanze pericolose nell'atmosfera. All'inizio della rivoluzione industriale i vari stati industrializzati hanno aggiunto una notevole quantità di gas a effetto serra nell'atmosfera bruciando combustibili fossili, abbattendo foreste e conducendo altre attività poco sostenibili. Quando i gas serra vengono emessi nell'atmosfera, molti vi rimangono per lunghi periodi di tempo che vanno da un decennio a molti millenni. Nel tempo, questi gas vengono rimossi dall'atmosfera mediante reazioni chimiche o pozzi di emissioni, come gli oceani e la vegetazione, che assorbono i gas serra dall'atmosfera. L'effetto di questi gas è strettamente correlato con l'attività solare. Mentre il 30 per cento dell'energia solare che raggiunge la Terra viene riflessa nello spazio, circa il 70 per cento passa attraverso l'atmosfera fino alla superficie terrestre, dove viene assorbita dalla terra, dagli oceani e dall'atmosfera e riscalda il pianeta. Questo calore viene quindi irradiato di nuovo sotto forma di luce infrarossa invisibile, mentre parte di questa luce infrarossa continua nello spazio, la maggiore quantità viene assorbita dai gas atmosferici, noti come gas serra, e reindirizzata verso la terra, causando un ulteriore riscaldamento. I gas serra hanno, dunque, effetti di vasta portata sull'ambiente e sulla salute, causano il cambiamento climatico intrappolando il calore e contribuiscono anche alle malattie respiratorie dovute allo smog e all'inquinamento atmosferico. Condizioni meteorologiche estreme, interruzioni dell'approvvigionamento alimentare e aumento degli incendi sono altri effetti del cambiamento climatico causato dai gas serra. Come risultato delle attività umane, tuttavia, questi gas entrano nell'atmosfera più rapidamente di quanto vengano rimossi, e quindi le loro concentrazioni aumentano nel tempo. In aggiunta [1], ogni settore dell'economia globale dalla produzione all'agricoltura, dai trasporti alla produzione di energia, contribuisce con i gas serra all'atmosfera. Man mano che le emissioni di gas serra delle attività umane aumentano, si accumulano nell'atmosfera e riscaldano il clima, portando a molti altri cambiamenti in tutto il mondo: nell'atmosfera, sulla terra e negli oceani. Questi cambiamenti hanno effetti sia positivi che negativi su persone, società e ambiente, inclusi piante e animali. Come menzionato in precedenza, i loro effetti di riscaldamento sul clima persistono a lungo e possono quindi influenzare sia le generazioni presenti che quelle future. Al fine di aumentarne la comprensione, è necessario definire in dettaglio le componenti che definiscono i gas serra.

- **Anidride carbonica (CO₂).** L'anidride carbonica è il principale gas serra, responsabile di circa tre quarti delle emissioni. Può rimanere nell'atmosfera per migliaia di anni. Nel 2018, i livelli di anidride carbonica hanno raggiunto 411 ppm. Essa costituisce la media mensile più alta mai registrata. Le emissioni di anidride carbonica provengono principalmente dalla combustione di materiali organici: carbone, petrolio, gas, legno e rifiuti solidi.

- **Metano (CH₄).** Il componente principale del gas naturale. Esso viene rilasciato dalle discariche, dalle industrie del gas naturale e del petrolio e dall'agricoltura (in particolare dai sistemi digestivi degli animali al pascolo). Una molecola di metano non rimane nell'atmosfera quanto una molecola di anidride carbonica - circa 12 anni - ma ha una capacità di intrappolare calore trenta volte superiore a quella della CO₂.
- **Protossido di azoto (N₂O).** Il protossido di azoto occupa una quota relativamente piccola delle emissioni globali di gas a effetto serra, circa il sei per cento, ma è molto più pericolosa dell'anidride carbonica e la sua durata nell'atmosfera supera un secolo. L'agricoltura e l'allevamento, compresi i fertilizzanti, letame e combustione di residui agricoli, insieme alla combustione di carburante, sono le principali fonti di emissioni di protossido di azoto.
- **Gas industriali.** i gas fluorurati come gli idrofluorocarburi, i perfluorocarburi, i clorofluorocarburi, l'esafluoruro di zolfo (SF₆) e il trifluoruro di azoto (NF₃) hanno un potenziale di intrappolamento del calore migliaia di volte superiore alla CO₂ e rimangono nell'atmosfera per centinaia o migliaia di anni. Rappresentando circa il 2% di tutte le emissioni, vengono utilizzati come refrigeranti, solventi e nella produzione, presentandosi spesso come sottoprodotti in vari processi industriali.
- **Altri gas serra includono il vapore acqueo e l'ozono (O₃).** Il vapore acqueo è in realtà il gas serra più abbondante al mondo, ma non viene tracciato allo stesso modo perché non viene emesso direttamente dall'attività umana e i suoi effetti non sono ben compresi. Allo stesso modo, l'ozono troposferico o troposferico (da non confondere con lo strato protettivo di ozono stratosferico più in alto) non viene emesso direttamente ma emerge da complesse reazioni tra gli inquinanti presenti nell'aria.

I paesi di tutto il mondo hanno riconosciuto questa problematica relativa ai gas serra cercando di limitare i cambiamenti climatici con l'accordo di Parigi sul clima del 2015, circa venti paesi sono responsabili di almeno tre quarti delle emissioni mondiali di gas serra, con Cina, Stati Uniti, e l'India in testa. Le moderne tecniche analitiche consentono di stimare non solo la concentrazione di questi gas nell'atmosfera, ma anche di saggiarne l'accumulo lungo il remoto passato, intrappolato nella neve, nei continenti artico e antartico. Per anidride carbonica, metano, protossido di azoto e gas alogenati, le misurazioni recenti provengono da stazioni di monitoraggio di tutto il mondo, mentre le misurazioni dell'aria più vecchia provengono da bolle d'aria intrappolate in strati di ghiaccio dall'Antartide e dalla Groenlandia. Determinando l'età degli strati di ghiaccio e le concentrazioni di gas intrappolati all'interno è possibile apprendere la composizione dell'atmosfera migliaia di anni fa.

La figura 1.1 fornisce una panoramica sulla composizione totale di tutti i gas serra emessi nell'anno 2018.

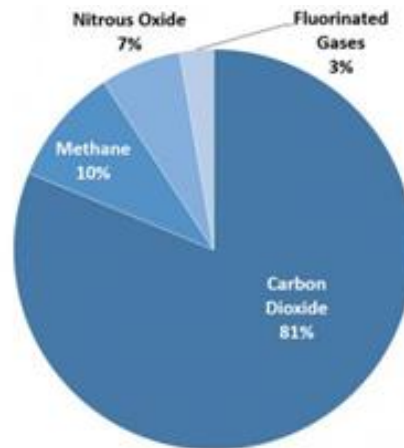


Figura 1.1: Emissioni gas serra nel 2018. [1]

I sistemi energetici basati sui combustibili fossili causano emissioni di gas serra di origine antropica, principalmente anidride carbonica (CO₂), sospettato di contribuire al riscaldamento globale. Il consumo energetico da combustibili non fossili dovrebbe crescere più rapidamente del consumo di combustibili fossili. Infatti, considerando il crescente consumo mondiale di energia, la ricerca e lo sviluppo si concentreranno sui combustibili puliti e sull'aumento dell'efficienza energetica, eliminando maggiormente le emissioni di inquinanti. I sistemi rinnovabili hanno un potenziale per fornire soluzioni maggiormente sostenibili. Tuttavia, una modifica significativa per utilizzare a regime il sistema di energia rinnovabile è ancora lenta e complessa. Le tecnologie per ridurre le emissioni di gas serra sono già presenti includono la sostituzione di combustibili fossili con combustibili rinnovabili, l'aumento dell'efficienza energetica e la riduzione delle emissioni di carbonio per imposizione di una tassa proporzionale alla quantità di emissioni.

Il metano e altri gas noti come gas alogenati (gas che contengono cloro, fluoro o bromo), si mescolano bene in tutta l'atmosfera globale a causa della loro durata relativamente lunga e del trasporto da parte dei venti.

Nella Figura 1.2 è possibile vedere come la concentrazione del metano stia aumentando negli anni molto rapidamente

Trends in global methane since 1983

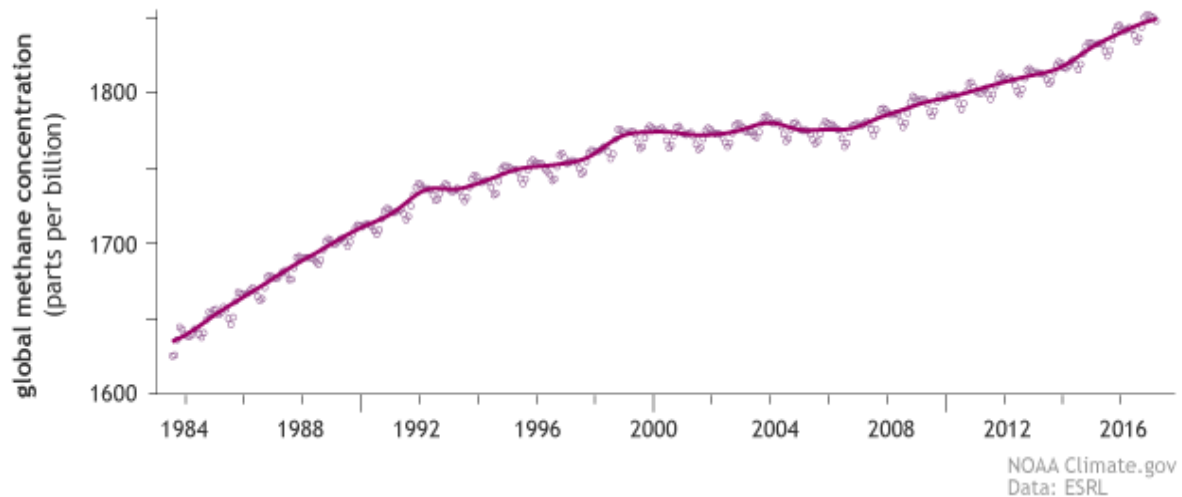


Figure 1.2: Trend del metano presente in atmosfera dal 1983. [15]

Il metano principale costituente del cosiddetto *gas naturale*, è il peggiore tra i gas serra che dovremmo saper controllare. Esso infatti come menzionato precedentemente è un potente gas serra. Le emissioni di metano prodotte dall'industria estrattiva negli ultimi due decenni avrebbero azzerato i benefici sul clima portati dalla conversione a metano degli impianti a carbone nello stesso periodo. Il gas naturale è il carburante alternativo per il trasporto, essendo maggiormente attraente e pulito. Esso può ridurre l'inquinamento ambientale poiché emette le più basse emissioni di CO₂ con meno NO_x. [15] Tuttavia, questi vantaggi sono in parte compensati dalle emissioni di CH₄ incombusto nei gas di scarico.

Il settore delle estrazioni ne disperde in atmosfera 13 milioni di tonnellate l'anno e inoltre la maggior parte delle emissioni di metano è causata da perdite negli impianti, macchinari mal funzionanti e altre condizioni operative anomale [8]. In generale le fonti di CH₄ atmosferico sono la coltivazione del riso, l'allevamento del bestiame, la combustione di carbone e gas naturale, la combustione della biomassa e la decomposizione della materia organica nelle discariche. Le tendenze future sono particolarmente difficili da prevedere, ciò è in parte dovuto a una incompleta chiarezza sugli effetti climatici associati alle emissioni di CH₄. Inoltre, con la crescita della popolazione umana, è difficile prevedere come i possibili cambiamenti nell'allevamento del bestiame, nella coltivazione del riso e nell'uso di energia influenzeranno le emissioni di CH₄. Per la riduzione del metano esistono diversi tipi di soluzioni come sostenere le aziende agricole che utilizzano digestori anaerobici, infatti grazie a dei microrganismi sono in grado di decomporre il materiale organico all'interno di enormi serbatoi, producendo dei gas di natura biologica [25]. Il biogas risultante può essere raccolto e utilizzato per la produzione di elettricità attraverso turbine, piuttosto che essere espulso nell'atmosfera. Inoltre considerando che la combustione convenzionale a fiamma del gas naturale avviene tipicamente a temperature superiori a 1400 °C e rilascia inquinanti nocivi l'uso di catalizzatori risulta essere una soluzione. Nell'ambito dell'uso razionale e pulito delle energie fossili, la combustione catalitica del gas naturale appare come una delle alternative più promettenti alla combustione infiammabile [10]. La presenza di catalizzatori consente la completa ossidazione del metano a temperature molto più basse, in modo che la formazione di inquinanti possa essere ampiamente evitata. Il processo catalitico è molto complesso e nella seguente tesi sono discussi vari aspetti, come i tipi di catalizzatore, i meccanismi di reazione, le caratteristiche cinetiche e gli effetti di vari fattori operativi influenzanti. In presenza di catalizzatore il trasferimento di massa è un

importante aspetto da considerare poiché regola i processi di trasporto di materia, e inoltre il trasferimento di calore deve essere anche ben calibrato poiché potrebbero influenzare le prestazioni del catalizzatore che viene utilizzato. Questa analisi può servire come riferimento di base all'ottimizzazione di reattori, dotati di catalizzatori appropriati alle condizioni operative per realizzare le prestazioni (cinetiche) più favorevoli, in ottica alle loro future applicazioni in diversi settori industriali.

2. Catalisi

2.1 Reazione catalitica

I catalizzatori accelerano le reazioni abbassando l'energia di attivazione E_a di una reazione che procederebbe senza il catalizzatore, ma molto più lentamente. Tali reazioni hanno uno o più prodotti con un'energia totale inferiore a quella del reagente o dei reagenti; se così non fosse, queste reazioni non si verificherebbero senza l'aggiunta di energia esterna. Ma per passare dallo stato di energia superiore allo stato di energia inferiore, i prodotti devono raggiungere prima una barriera di energia, l'energia di attivazione.

I catalizzatori in sostanza riducono la E_a lungo la strada dell'energia di reazione rendendo più facile per i reagenti raggiungere l'energia "a valle" della reazione semplicemente abbassando l'elevazione della "cima della collina", come mostrato in figura 2.3.

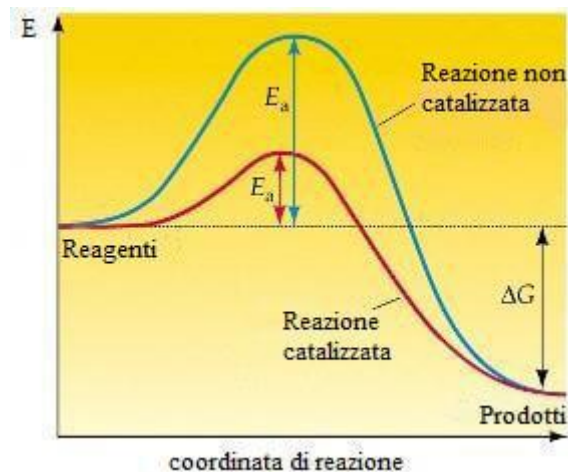


Figura 2.3: La reazione catalizzata (in rosso) ha un'energia di attivazione inferiore rispetto alla reazione non catalizzata (verde). [6]

I catalizzatori svolgono il loro lavoro legandosi temporaneamente o altrimenti modificando chimicamente uno dei reagenti e cambiando la sua conformazione fisica, o forma tridimensionale, in modo da rendere più facile la trasformazione del reagente o dei reagenti in uno dei prodotti. Molto spesso, un prodotto intermedio non mostrato nella reazione è formato da un reagente e dal catalizzatore, e quando questo complesso viene cambiato in uno o più prodotti finali, il catalizzatore viene rigenerato come se nulla fosse mai accaduto a nessuno di affatto. L'ossidazione catalitica è un processo di conversione chimica utilizzato principalmente per la distruzione di composti organici volatili e monossido di carbonio. Questi sistemi funzionano a un regime di temperatura compreso tra 200–600 °C in presenza di un catalizzatore. Senza il catalizzatore, il sistema richiederebbe temperature più elevate, con tali sistemi possono essere raggiunte meno emissioni inquinanti. Pertanto, la combustione catalitica del metano o del gas naturale come tecnologia pulita ha ricevuto maggiore interesse.

È possibile raggiungere la completa conversione del metano in presenza di catalizzatori[6], L'energia di attivazione nel caso della combustione di metano viene ridotta da 100–200 kJ mol⁻¹

¹ (combustione convenzionale) a 40–80 kJ mol⁻¹ (combustione catalitica), determinando una temperatura di esercizio inferiore (minore di 600 °C).

Il metano è un composto altamente stabile: è necessaria un'elevata energia di attivazione per rompere il legame C-H e ossidare la molecola. Pertanto, è necessaria una temperatura di reazione del catalizzatore più alta per l'ossidazione del metano, rispetto agli idrocarburi a catena più lunga.

Le reazioni catalitiche possono essere di tipo omogeneo o eterogeneo dipende dal tipo di processo e dai reagenti che devono essere convertiti, e dalla natura del catalizzatore[7].

Una reazione è considerata catalizzata in modo omogeneo quando il catalizzatore e il reagente si trovano nello stesso stato o fase fisico. Quando la catalisi omogenea ha luogo, il catalizzatore reagisce con parte dei reagenti formando delle specie instabili che reagiscono a loro volta con l'altra parte dei reagenti, tornando stabili e permettendo così la formazione dei prodotti.

Una reazione è considerata catalizzata in modo eterogeneo quando il catalizzatore e il reagente si trovano in fasi diverse, Il processo della catalisi eterogenea avviene quindi in prossimità dell'interfase reagente-catalizzatore, che può essere di vari tipi, ad esempio fluido-solido o liquido-liquido (nel caso di due liquidi immiscibili).

2.2 Tipi di catalizzatori

Tipicamente, i catalizzatori usati sono una combinazione di metalli nobili depositati su una base ceramica in una varietà di configurazioni (ad esempio, a forma di nido d'ape) per migliorare un buon contatto superficiale. I catalizzatori di metalli nobili come Pd, Pt, Rh, Au e sono stati studiati più intensamente a causa della loro elevata attività catalitica a basse temperature [12]. Tra questi, i catalizzatori a base di Pd e Pt sono stati segnalati come i più attivi in assoluto, mentre i materiali di supporto maggiormente utilizzati sono ZrO₂, CeO₂, Al₂O₃, SnO₂, TiO₂. La formazione di siti attivi dipende principalmente dalla composizione del supporto, dalle proprietà e dal metodo di preparazione. Rispetto ai catalizzatori a base di Pd e Pt, si suppone che il Pd sia superiore al Pt. Sebbene i catalizzatori di metalli nobili presentino vantaggi come un'elevata area superficiale specifica, un'elevata dispersione del componente attivo e condizioni di reazione moderate, la disattivazione del catalizzatore (dovuta alla sinterizzazione, la crescita delle dimensioni delle particelle, l'avvelenamento ecc.) e l'alto costo sono i principali limiti per il loro applicazione su larga scala nel settore [13]. I catalizzatori di metalli di base convenzionali, come Ni, Cu, Fe e Cr, hanno un ruolo limitato nel trattamento del carburante degli idrocarburi a causa della loro vulnerabilità alla disattivazione, sicurezza e tossicità [10]. Gli ossidi di metalli rappresentano un'alternativa ai metalli nobili, presentando un'alta attività anche se minore rispetto ai metalli nobili. La combinazione di diversi ossidi porta ad un'alta prestazione del catalizzatore e ad una maggiore stabilità alle alte temperature, se rapportata ai catalizzatori a singolo componente. Combinando gli ossidi di metalli e i metalli nobili mostrano ruoli unici e interessanti.

I convertitori catalitici sono una tecnologia efficiente per ridurre le emissioni di CH₄, tramite un catalizzatore per ossidazione a bassa temperatura. I catalizzatori a base di Pd sono stati segnalati come i più attivi sistemi catalitici per l'ossidazione totale del CH₄, grazie alla loro elevata attività a bassa temperatura. Tuttavia, a causa del costo relativamente elevato associato al palladio risulta molto importante lo studio di diversi sistemi alternativi come ossidi o ossidi misti che supportano Pd [24].

La struttura dei catalizzatori può influenzare in modo significativo la caduta di pressione e il trasferimento di massa reagente-catalizzatore nel reattore. Il catalizzatore nei relativi supporti potrebbe trovarsi in polvere (figura 2.4) finì sono più adatte per essere incorporate in mini-reattori o micro-reattori con una maggiore area superficiale del catalizzatore.



Figura 2.4: Catalizzatore in polvere. [10]

Tuttavia, i catalizzatori in polvere potrebbero portare a un'elevata caduta di pressione se impacchettati in un reattore a letto fisso lungo (ad esempio diversi metri), o eventualmente essere espulsi quando utilizzati in un reattore a letto fluido. Per diminuire la caduta di pressione, il catalizzatore è comunemente modellato in corpi più grandi, come a forma sferica o cilindrica. Inoltre, una resistenza meccanica sufficiente del supporto del catalizzatore è essenziale per la durabilità strutturale a lungo termine del catalizzatore.

I catalizzatori strutturati hanno ricevuto una crescente attenzione a causa della loro elevata area superficiale, una bassa caduta di pressione e un migliore utilizzo del catalizzatore.

Questi tipi di catalizzatore sono solitamente utilizzati in reattori monolitici e reattori a schiuma. L'attenzione sui catalizzatori strutturati per l'intensificazione dei processi. In particolare, i catalizzatori a base di monolite e schiuma offrono una serie di vantaggi rispetto a letti fissi classici, come area geometrica superficiale maggiore (superficie/volume) maggiore stabilità termica, maggiore porosità e tortuosità, una struttura omogenea in grado di garantire caratteristiche costanti in un'ampia gamma di condizioni operative. Pertanto, i catalizzatori strutturati a base di monolite e schiuma offrono una minore caduta di pressione e uno spazio maggiore velocità durante il funzionamento, consentendo una riduzione del caricamento del catalizzatore.

2.3 Moliti e schiume a celle aperte

Lo sviluppo di catalizzatori strutturati con rivestimento ingegnerizzato (monoliti, schiume, ecc.) è aumentato notevolmente negli ultimi anni[2]. Essi solitamente presentano alcuni ordini di grandezza, relativi alla diffusione, inferiori rispetto ai catalizzatori convenzionali, con un miglioramento nel trasferimento del calore e della massa, diminuendo di conseguenza il tempo di reazione da 1–10 s fino a 1–100 ms. L'applicazione di monoliti (cordierite e metalli),

utilizzato nel convertitore catalitico per motori a benzina e diesel, fornisce una solida base di dati per applicazioni differenti.

Lo sviluppo di catalizzatori che riescano a ottimizzare il processo di combustione è necessario. I catalizzatori strutturati consistono normalmente in un substrato ceramico o metallico che può avere diverse configurazioni. I più utilizzati sono:

- Monoliti a canali paralleli
- Schiume a celle aperte

I catalizzatori strutturati in forma di monolite a nido d'ape o schiuma a celle aperte presentano grandi vantaggi rispetto ai catalizzatori in pellet come la riduzione delle perdite di carico in presenza di elevate portate di alimentazione. Tuttavia, i catalizzatori strutturati sono più costosi rispetto ai catalizzatori in pellet.

Le prestazioni dei catalizzatori strutturati dipendono sia dalle caratteristiche del supporto che del ricoprimento. La forma o la natura del substrato può modificare il trasferimento di calore. Un supporto di Al_2O_3 avente come fase attiva Rh, per esempio, può favorire la dispersione. I materiali con una elevata conducibilità termica migliorano il trasferimento di calore nel sistema. In alcuni processi sono in grado di superare problematiche come formazione di hot-spots e perdite di carico.

I monoliti tradizionali con canali paralleli (figura 2.5) possono essere considerati adiabatici: tale aspetto è limitante nei processi non atermici dove lo scambio di calore è un fenomeno caratterizzante. Se comparati ai catalizzatori pellettizzati, questi ultimi sono spesso frutto di lunghi e costosi sviluppi. Essi, tuttavia, rispondono tipicamente in maniera soddisfacente alle richieste specifiche dei processi. Il rimpiazzo di tale tecnologia con quella dei monolitici richiede dei benefici significativi.

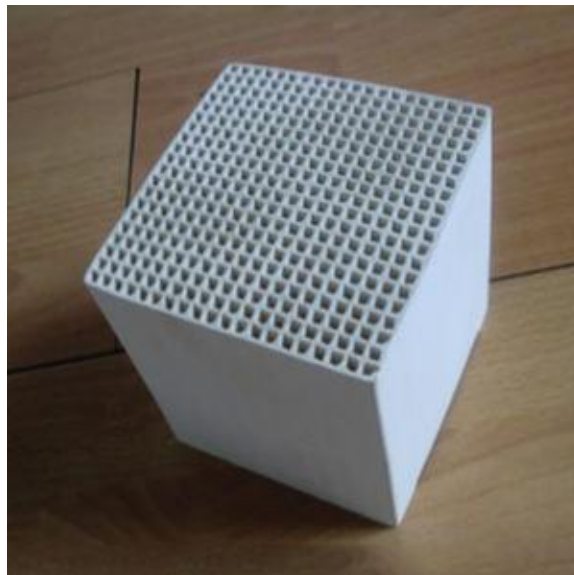


Figura 2.5: Monolite ceramico a nido d'ape. [24]

Le schiume a cella aperta (figura 2.6) sono strutture cellulari con proprietà meccaniche più o meno isotrope. Le schiume possono essere ceramiche o metalliche. Le prime vengono prodotte polimerizzando un monomero organico all'interno di una dispersione ceramica, la quale viene asciugata e calcinata. Durante tale processo la struttura ceramica è stabilizzata e viene prevenuto il collasso dei pori più piccoli. Le schiume metalliche sono ottenute in maniera diversa. Si possono realizzare direttamente dal metallo fuso oppure per CVD (chemical vapour deposition), eliminato successivamente per trattamento termico a bassa temperatura. Solitamente al processo CVD segue un trattamento termico, volto a favorire la sinterizzazione ed aumentare la densità del materiale.

Gli spazi delle schiume sono riempiti da filamenti che formano una rete (network) che racchiude cavità (celle) tra loro interconnesse dai pori e la forma può essere a globo (figura 2.7). La densità dei pori è definita come PPI (pores per linear inch). Le schiume offrono vantaggi simili a quelle offerte dai monoliti a nido d'ape ed includono[4]: alta porosità, alto rapporto superficie/volume che porta ad un'alta attività per unità di volume, riduzione notevole delle perdite di carico in esercizio, alta resistenza meccanica che permette il design di componenti rigidi e leggeri, e impatto limitante sulla resistenza al trasferimento di massa.

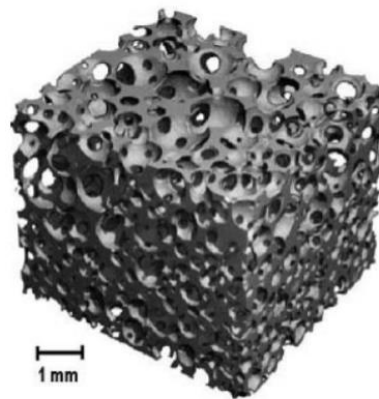


Figura 2.6: Struttura tridimensionale di una schiuma ceramica. [11]



Figura 2.7: Schiuma ceramica cilindrica. [11]

L'applicazione di schiume a celle aperte come supporti di catalizzatori strutturati è chiaramente in espansione grazie a un trasferimento di massa e calore più veloce e una maggiore efficienza

di contatto rispetto ai monoliti a nido d'ape[9]. I catalizzatori depositati su di monolite presentano limitazioni dovute all'assenza di trasferimento radiale di massa e trasferimento convettivo di calore in canali dritti.

Queste limitazioni sono meno presenti nelle schiume a celle aperte poiché la struttura tortuosa delle celle aperte fornisce un calore radiale veloce e un trasporto di massa con una maggiore efficienza di contatto [19].

In effetti, se si considerano le schiume a celle aperte esse si presentano come strutture tridimensionali reticolate e macro-porose in cui si trovano le celle collegate tra di loro, fornendo un'elevata porosità con 80–90 % di spazio vuoto.

Le schiume a celle aperte sono potenziali supporti strutturati per processi di reforming con eccellenti proprietà meccaniche, chimiche ed indicate per processi ad alta severità con le seguenti condizioni operative:

- Alta temperatura (600 – 900 °C).
- Alta pressione (20–30 bar).
- Ambiente ricco di vapore ($V_{\text{vapore}} / CH_4 = 1.5\text{--}3.0$).

Tuttavia, la funzione catalitica delle strutture in schiuma rimane ancora una delle principali criticità ad esse legate. Lo strato di catalizzatore rivestito deve essere altamente attivo e stabile, oltre che resistente alle sollecitazioni termiche e meccaniche che si verificano durante le reazioni [23].

Pertanto le schiume a celle aperte rappresentano un sostituto praticabile e potenziale dei monoliti disponibili in commercio e la ricerca basata sull'incremento della loro funzione catalitica mostra sempre più maggiore interesse. In funzione del tipo di applicazione, si possono utilizzare schiume ceramiche a celle aperte di natura ceramica o metallica. La riduzione del contenuto di Pd nei catalizzatori avente esso come metallo nobile è un altro importante obiettivo di ricerca per un processo più economico. A tale scopo, gli ossidi di metalli di transizione costituiscono probabilmente uno dei supporti più interessanti in molte reazioni catalitiche come l'ossidazione del metano, l'attivazione degli idrocarburi e la riduzione di NO_x . Tra tutti gli ossidi di metalli di transizione, l'ossido di cobalto (Co_3O_4) rappresenta un promettente catalizzatore di ossido di transizione per l'ossidazione totale del metano in combinazione con Pd, principalmente per la sua elevata mobilità.

3. Scambio di materia e di calore

3.1 Trasferimento di massa interno e esterno

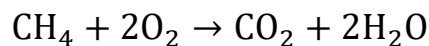
Le strutture diverse considerate nei capitoli precedenti e l'utilizzo di diversi tipi di catalizzatori risulta essere fondamentale nell'ottimizzazione del processo poiché ad essere influenzato è il trasferimento di massa, che descrive il trasporto di massa tra due zone fisiche differenti e ben distinte, è un fenomeno fisico che caratterizza maggiormente l'argomento trattato. Il trasferimento di massa può avvenire in una singola fase o tra le zone di contatto presenti nei sistemi multifase [11]. Il trasferimento di massa coinvolge almeno una fase fluida (gas o liquido), sebbene possa essere descritto anche in materiali in fase solida. In molti casi, il trasferimento di massa delle specie avviene insieme a reazioni chimiche. Il flusso di una specie chimica non si conserva necessariamente in un elemento di volume, poiché esse possono essere prodotte o consumate nello spazio analizzato. La teoria alla base del trasferimento di massa consente il calcolo del flusso di massa in un sistema e la distribuzione della massa delle diverse specie nel tempo e nello spazio, anche in presenza di reazioni chimiche. Lo scopo di tale analisi è comprendere, progettare o controllare la distribuzione della massa in un generico sistema.

I problemi di diffusione e reazione sono di grande importanza per i problemi di ingegneria chimica e di processo sia dal punto di vista teorico che pratico [16]. Le equazioni che descrivono i problemi differiscono l'una dall'altra principalmente per i termini di reazione e/o per le condizioni al contorno. Tuttavia, indipendentemente dalla natura del processo in esame, la tipologia di approccio è totalmente simile. Esistono molti fenomeni diversi che possono essere modellati da sistemi di equazioni differenziali molto simili.

Nel campo dell'ingegneria di processo, i problemi di diffusione e reazione compaiono principalmente nei processi di catalisi eterogenea e altre tecnologie che utilizzano strutture porose in cui può avvenire la reazione.

Per studiare il trasferimento di massa interno (all'interno del poro dello strato di catalizzatore) e esterno (nel film di gas attorno la struttura catalitica) e calcolare tutti i parametri da tenere in considerazione risulta avere una rilevanza importante l'approccio relativo al calcolo di una serie di resistenze coinvolte nel trasferimento di massa.

Considerando che la reazione presa in esame nella seguente tesi è la combustione catalitica del metano:



La fase reagente è gassosa costituita da metano, ossigeno e azoto e il catalizzatore è disperso nei pori della schiuma.

Consideriamo un singolo canale rettilineo di forma arbitraria come mostrato in figura 3.8.

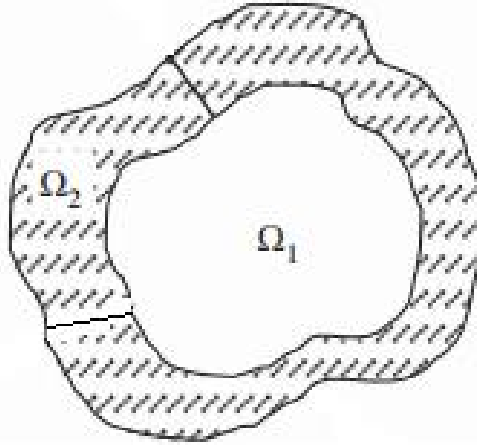


Figura 3.8: Forma arbitraria di un canale della schiuma. [17]

- Ω_1 rappresenta la sezione dove all'interno è contenuto il gas che diffonde nei pori della schiuma contenente il catalizzatore.
- Ω_2 è la sezione dove il catalizzatore è depositato nel poro. La geometria può essere chiarita maggiormente osservando la figura 3.9.

Per valutare le diverse resistenze alcune ipotesi sono prese in considerazione.

- Il catalizzatore è distribuito uniformemente all'interno del poro.
- La sezione trasversale del canale è invariante rispetto alla posizione assiale.
- Lo spessore di catalizzatore può variare lungo la direzione circonferenziale.

Per esprimere le resistenze coinvolte bisogna considerare diversi bilanci che nascono dal fatto che sono presenti diversi scambi di materia. È possibile definire un volume di controllo, cioè un volume definito geometricamente nello spazio, attraverso il quale le particelle di fluido possono fluire (dentro o fuori dal volume di controllo).

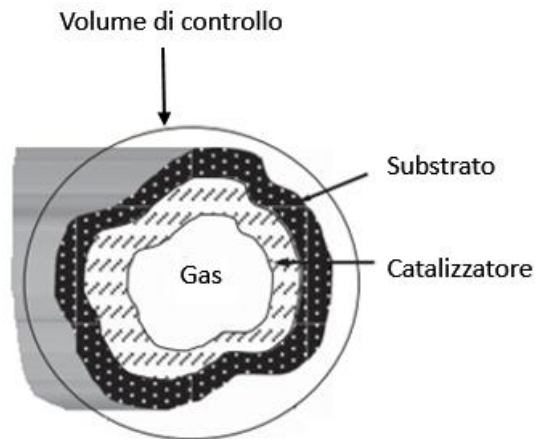


Figura 3.9: Volume di controllo definito in un canale della schiuma. [18]

Il volume di controllo è molto importante nello spazio per un'analisi puntuale. La superficie del volume di controllo viene definita superficie di controllo ed è una superficie chiusa. Considerando il volume di controllo (figura 3.9) è possibile scrivere tre diverse equazioni di equilibrio, una per ogni fase e una nell'interfaccia.

1. La prima equazione è riferita all'equilibrio nella fase gassosa. Si assume che l'intera resistenza per il trasferimento di materia si trova nel film stagnante caratterizzato da un certo spessore nel quale la concentrazione passa da un valore di C_b (bulk) ad un valore C_s (valore di concentrazione nell'interfaccia fluido-catalizzatore). La figura 3.10 mostra le resistenze del film e il gradiente relativo al trasferimento di massa, quindi è possibile scrivere l'equilibrio delle specie allo stato stazionario nel fase del gas:

$$\langle u \rangle \frac{dC_B}{dz} = -\frac{1}{R_{\Omega_1}} k_{me} (C_B - \bar{C}_s) \quad (3.1)$$

L'equazione (3.1) mostra la relazione tra la resistenza del film e il gradiente del trasferimento di materia. Gli elementi indicati nell'equazione riportata sono: R_{Ω_1} è la lunghezza caratteristica relativo alla sezione denominata Ω_1 , $\langle u \rangle$ è la velocità media del gas e k_{me} è il coefficiente di trasferimento di massa esterno.

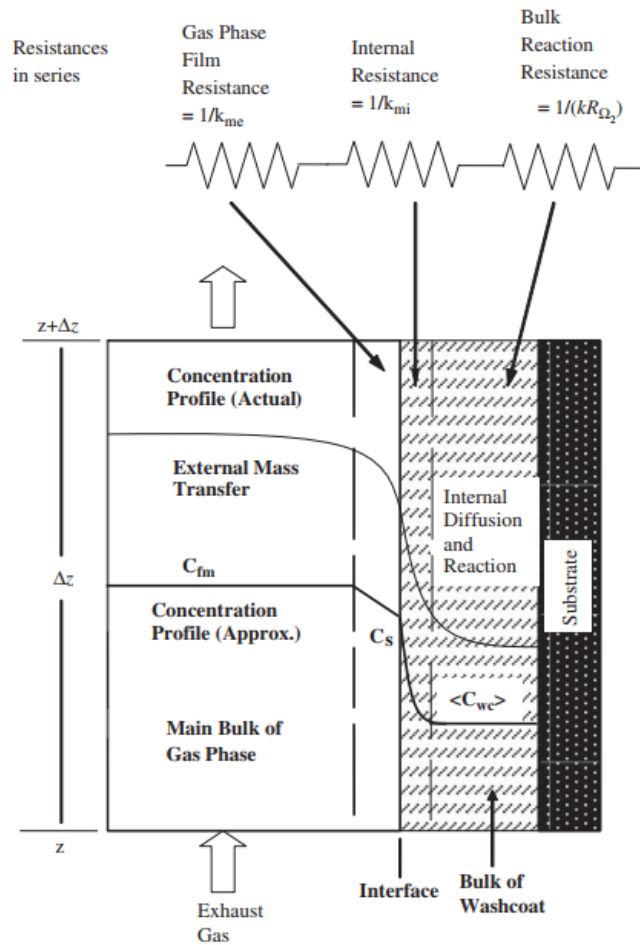


Figura 3.10: Schema che mostra le resistenze in serie e con le rispettive concentrazioni coinvolte. [17]

- La seconda equazione è riferita al catalizzatore. L'assunzione del film nel catalizzatore descrive il trasferimento di massa interno. Non ci sono limitazioni di diffusione nel bulk del catalizzatore e la concentrazione C_s può essere assunta pari ad un valore costante $\langle C_{WB} \rangle$ che è la concentrazione nel bulk del catalizzatore come si vede dall'approssimazione del profilo di concentrazione nella figura 3.10. Considerando la velocità di reazione valutata utilizzando la concentrazione media del volume $\langle C_{WB} \rangle$, è possibile valutare l'equazione di equilibrio delle specie allo stato stazionario nel catalizzatore come riportato nell'equazione (3.2).

$$k_{mi}(\bar{C}_s - \langle C_{WB} \rangle) = R_{\Omega 2} R (\langle C_{WB} \rangle) \quad (3.2)$$

$R_{\Omega 2}$ è la lunghezza caratteristica relativo alla sezione denominata Ω_2 . $R_{\Omega 1}$ e $R_{\Omega 2}$ sono rispettivamente scale di lunghezza caratteristiche per la diffusione trasversale associate all'interno della fase fluida e della fase del catalizzatore. La scala di lunghezza caratteristica per la fase fluida $R_{\Omega 1}$ è definito come il rapporto tra l'area di flusso ($A_{\Omega 1}$) e il perimetro interfacciale gas-solido (P_{Ω}), mentre quello per il catalizzatore $R_{\Omega 2}$ è definito come il rapporto tra l'area della sezione trasversale del catalizzatore ($A_{\Omega 2}$) e il perimetro interfacciale (P_{Ω}).

3. La terza equazione è riferita all'interfaccia, dato che l'accumulo di massa è nullo all'interfaccia fluido-catalizzatore, il trasferimento di massa esterno dal bulk del gas all'interfaccia deve essere uguale al trasferimento di massa interno dall'interfaccia al catalizzatore.

$$k_{me}(C_B - \bar{C}_s) = k_{mi}(\bar{C}_s - \langle C_{WB} \rangle) \quad (3.3)$$

Il coefficiente k_{mi} è il coefficiente di trasferimento di massa interna.

L'equazione (3.1) è chiamata equazione globale perché descrive l'evoluzione della concentrazione C_B (rappresentativa della scala di convezione del sistema con la lunghezza del reattore e dipende solo da variabili globali come la lunghezza del reattore e la velocità media $\langle u \rangle$ [17,18]). Le equazioni (3.2) e (3.3) sono chiamate equazioni locali perché descrivono il trasferimento di massa locale tra scale diverse a causa dell'accoppiamento tra reazione e flusso. Essi dipendono solo da variabili locali come la diffusione locale, la velocità di reazione locale e la diffusività delle specie (D_f , D_e).

È possibile ottenere il coefficiente di trasferimento di massa globale dall'equazione di continuità del flusso che è lineare nelle concentrazioni, è possibile eliminare la concentrazione C_s relativa all'interfaccia fluido-catalizzatore concentrazione interfacciale C_s dalle Eq. (3.1) e (3.2) usando l'Eq. (3.3) e in questo modo ottenere le due seguenti equazioni:

$$\langle u \rangle \frac{dC_B}{dz} = -\frac{1}{R_{\Omega 1}} k_{mo}(C_B - \langle C_{WB} \rangle) \quad (3.4)$$

$$k_{mo}(C_B - \langle C_{WB} \rangle) = R_{\Omega 2} R (\langle C_{WB} \rangle) \quad (3.5)$$

In questo modo è possibile considerare un coefficiente di trasferimento di massa globale k_{mo} . Dopo aver valutato la teoria di quello che accade effettivamente è possibile anche esprimere un'interpretazione fisica al fenomeno che si sta analizzando.

Una molecola nella fase gassosa diffonde dal bulk della fase gassosa verso l'interfaccia gas-catalizzatore e successivamente essa diffonde e reagisce simultaneamente nel catalizzatore come mostrato in figura 3.10.

Il film in fase gassosa (in cui la concentrazione diminuisce da C_B nel flusso principale a C_s all'interfaccia gas-catalizzatore) descrive la resistenza per il trasferimento di massa nella fase gassosa. Allo stesso modo, il film di catalizzatore (in cui la concentrazione scende da C_s in corrispondenza dell'interfaccia gas - catalizzatore a C_{WB}) descrive la resistenza alla diffusione e alla reazione nel catalizzatore. Nel bulk del catalizzatore si presume che la concentrazione sia costante a C_{WB} e la velocità di reazione viene valutata a questa concentrazione media del volume.

Dalla fisica del trasferimento di massa fluido-catalizzatore con reazione chimica, è chiaro che abbiamo bisogno di tre concentrazioni (vale a dire, C_B , C_s , C_{WB}) per descrivere i gradienti locali nel sistema.

3.2 Coefficienti di trasferimento

Il coefficiente di trasferimento esterno è dovuto al trasferimento di massa esterno tra il bulk del gas e la superficie esterna dello strato catalitico, la resistenza interna è dovuto al trasferimento di massa interno all'interno dello strato di superficie catalitico.

Per la schiuma ceramica il trasferimento di massa esterno si definisce la resistenza che è l'inverso del coefficiente:

$$R_m^e = \frac{1}{k_m^e} \quad (3.6)$$

Il coefficiente di trasferimento esterno viene valutato come segue:

$$k_m^e = \frac{Sh_{ocf} D_f}{4 R_{\Omega e}} \quad (3.7)$$

(ocf open cell foam , cioè schiuma a celle aperte).

Dove D_f rappresenta la diffusività molecolare di metano nella miscela di gas. $R_{\Omega e}$ rappresenta la lunghezza caratteristica discussa precedentemente e Sh_{ocf} è il numero di Sherwood esterno per la schiuma considerata che è determinata con l'equazione (8):

$$Sh_{OCF} = Re^{0,47} Sc^{1/3} F_g \quad (3.8)$$

$$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f D_f} \quad (3.9)$$

$$Re_{OCF} = \frac{d_{p,c} u \rho_f}{\mu_f} \quad (3.10)$$

$$F_g = \left(\frac{d_{p,c}}{0,001} \right)^{0,58} \varepsilon_{ocf}^{0,44} \quad (3.11)$$

Nell'equazioni 3.8-3.9-3.10-3.11 compaiono diversi parametri: Re è il numero di Reynold, Sc il numero di Smith, F_g è il fattore geometrico che dipende dal diametro dei pori ($d_{p,c}$), ε_{ocf}

corrisponde al vuoto dell'OCF, D_f è la diffusività molecolare di CH_4 nella miscela di gas ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), u è la velocità del gas in ingresso alle condizioni operative (m s^{-1}), ρ è la densità della miscela di gas (kg m^3), μ è la viscosità della miscela di gas ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$).

La correlazione per la stima del coefficiente di trasferimento di massa adimensionale (Eq. 3.7) è valido per l'intervallo di vuoti OCF di Sh_{OCF} $0,75 \leq \varepsilon_{ocf} \leq 0,85$ e diametro della cella di $0,87 \leq d_{p,c} \leq 3,13 \text{ mm}$

Per il trasferimento di massa interno o si definisce la resistenza come l'inverso del coefficiente di trasferimento di massa interno, come nel caso del trasferimento di massa esterno:

$$R_m^i = \frac{1}{k_m^i} \quad (3.12)$$

Il coefficiente di trasferimento di massa interno può essere valutato come segue:

$$k_m^i = \frac{Sh_c D_e}{R_{\Omega i}} \quad (3.13)$$

$$Sh_c = Sh_{c,\infty} + \frac{\Lambda \phi^2}{1 + \Lambda \phi} \quad (3.14)$$

dove Sh_c è il numero di Sherwood interno, $Sh_{c,\infty}$ è il numero di Sherwood interno asintotico (per il diametro dei pori circolari e la forma dello strato rivestito $Sh_{c,\infty} = 3.013$), ϕ è il numero Thiele.

Λ è una costante che dipende dalle caratteristiche geometriche della schiuma e dal rivestimento del catalizzatore (per le caratteristiche della schiuma considerata e per la forma dello strato catalitico che è circolare il valore di Λ è pari a 0,38), D_e è la diffusività effettiva del metano nello strato rivestito ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

3.3 Sherwood apparente

Considerando il fatto che è oltre a essere coinvolti processi di scambi di materia è presente la reazione, che nel caso analizzato è la combustione del metano, è possibile definire una resistenza totale per il trasferimento di massa che può essere definita come segue :

$$R_t = R_i + R_e + R_r \quad (3.15)$$

Dove R_e è la resistenza per il trasferimento di massa esterna, R_i la resistenza per il trasferimento di massa interno e R_r è la resistenza relativa alla reazione. Ogni resistenza corrisponde al reciproco del coefficiente di trasferimento omonimo, e nel caso della resistenza alla reazione R_r viene definito come :

$$R_r = \frac{1}{k_{obs}R_{\Omega i}} \quad (3.16)$$

Dove k_{obs} è la costante di reazione osservata di primo ordine che dipende da diversi parametri legati alla reazione e nei capitoli successivi viene spiegata come deve essere determinata.

Il vantaggio principale del concetto di resistenze multiple è la capacità di adattare i dati sperimentali ai coefficienti di trasferimento di massa. I singoli coefficienti di trasferimento di massa (Sh_i e Sh_e) non possono essere misurati sperimentalmente, e solo il coefficiente di trasferimento di massa complessivo può essere misurato.

In questo modo è possibile valutare un coefficiente di trasferimento di massa totale apparente calcolato come :

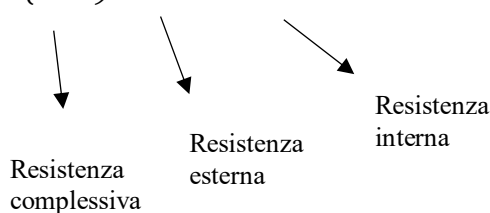
$$\frac{1}{k_{m,app}} = \frac{1}{k_{m,e}} + \frac{1}{k_{m,i}} + \frac{1}{k_{obs}R_{\Omega i}} \quad (3.17)$$

Si parla di coefficiente apparente poiché effettivamente queste resistenze variano in base alla temperatura in cui ci si trova infatti una resistenza può predominare sulle altre. Questo è un risultato importante poiché un metodo comune per misurare il coefficiente di trasferimento di massa esterno o interno in una schiuma catalitica consiste nel condurre l'esperimento a temperature successivamente crescenti fino a quando la conversione raggiunge il limite superiore. Infine, a una temperatura sufficientemente elevata, il coefficiente di trasferimento di massa viene misurato assumendo che il catalizzatore strutturato abbia raggiunto il valore limite controllato di trasferimento di massa esterna queste condizioni, si presume che la reazione sia molto rapida e la concentrazione del reagente alla parete sia zero:

Riscrivendo l'equazione 3.15 in forma adimensionata si ottiene la seguente:

$$\frac{1}{k_{m,app}} \frac{D_{CH_4MIX}}{4 R_{\Omega e}} = \frac{1}{Sh_e} + \frac{R_{\Omega i} D_{CH_4MIX}}{4 R_{\Omega e} D_{CH_4,e} Sh_i} + \frac{D_{CH_4MIX}}{4 R_{\Omega e} k_{obs} R_{\Omega i}} \quad (3.18)$$

$$\frac{1}{Sh_{app}} = \frac{1}{Sh_e} + \frac{\mu \lambda}{4} \frac{1}{Sh_i} + \frac{\mu \lambda}{4 \phi^2} \rightarrow \text{Resistenza reazione} \quad (3.19)$$



Dalla seguente equazione è possibile identificare diversi parametri importanti come:

$$\lambda = \frac{R_{\Omega i}}{R_{\Omega e}} \quad (3.20)$$

$$\mu = \frac{D_{CH_4MIX}^1}{D_{CH_4,e}} \quad (3.21)$$

$$\phi^2 = \frac{k_{obs} R_{\Omega i}^2}{D_{CH_4,e}} \quad (3.22)$$

$$Sh_{app} = \frac{4 R_{\Omega e} k_{m,app}}{D_{CH_4,MIX}} \quad (3.23)$$

$D_{ch_4,mix}$ è la diffusività di metano nella fase gassosa, (dipendente dalla geometria della schiuma, cioè da tortuosità e porosità[5]), tutti gli altri parametri sono già stati descritti precedentemente. Questa relazione è molto utile perchè rappresenta un'espressione esplicita per valutare sperimentalmente il coefficiente di trasferimento di massa apparente osservabile ($k_{m,app}$) in termini di coefficienti di trasferimento individuali in ciascuna fase.

Si può osservare dall'equazione di cui sopra che il numero di Sherwood osservabile sperimentalmente (Sh_{app}) è composto da tre resistenze: resistenza del film in fase gassosa, resistenza al trasferimento di massa interna e resistenza alla reazione di massa. Ma soprattutto l'equazione assume un'importanza importante poiché esprime quali sono i parametri effettivi che influenzano le resistenze.

3.4 Modulo di Thiele e fattore di efficacia

Per descrivere la relazione tra la diffusione e la velocità di reazione nei pori del catalizzatore senza che ci sia nessun limite di trasferimento, si introduce il modulo di Thiele, che una reazione di primo può essere determinato come segue

$$\phi = \sqrt{\frac{k R_{\Omega i}}{D_e}} \quad (3.24)$$

Se il modulo di Thiele è molto grande ($\gg 1$, reazione veloce), la conversione della combustione è controllata dalla diffusione. Mentre se il numero di Thiele è piccolo ($\ll 1$, reazione lenta) la conversione è controllata dalla reazione chimica.

Inoltre si definisce un parametro importante chiamato fattore di efficacia che viene utilizzato quando si vuole tener conto dell'effetto della diffusione sulla velocità complessiva di un processo di reazione[14]. Considerando una particella solida catalitica in cui avviene una reazione, affinché una specie reagisca, deve, allo stesso tempo, diffondersi all'interno della particella catalitica e reagire, quindi la fase di diffusione rallenta la velocità complessiva del processo.

Il fattore di efficacia per le reazioni di primo ordine può essere valutato come segue:

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{\phi^2}{Sh_i}} \quad (3.25)$$

Considerando questa dipendenza è possibile valutare la dipendenza tra Sh e ϕ :

$$Sh_i = Sh_{i\infty} \quad \text{per } \phi \ll 1$$

$$Sh_i = \phi \quad \text{per } \phi \gg 1$$

Quando il numero di Thiele è molto basso il numero di Sherwood dipende esclusivamente dalla geometria del catalizzatore, mentre quando la reazione è veloce diventa indipendente dalla geometria del catalizzatore.

Quando $Sh_i = Sh_{i\infty}$ vuol dire che c'è una stretta dipendenza tra Sh_i e la forma del catalizzatore e questo è dovuto al fatto che il tempo di reazione è molto più alto di il tempo di diffusione.

3.5 Trasferimento di calore esterno e interno

Oltre agli effetti di trasferimento di massa, possono verificarsi limitazioni di trasferimento di calore anche in ambienti eterogenei di catalisi, in particolare per reazioni fortemente esotermiche come la combustione completa di metano. I gradienti di temperatura possono essere originati all'interno dello strato catalitico (trasferimento di calore interno) o più frequentemente, tra la massa della fase gassosa e la superficie del catalizzatore (trasferimento di calore esterno) che portano alla disattivazione del catalizzatore dovuta alla sinterizzazione termica. La sinterizzazione è ampiamente definita come un fenomeno fisico e / o termico che porta all'agglomerazione, una riduzione del rapporto tra superficie e volume del catalizzatore. Di solito provoca la perdita di siti attivi a causa dell'alterazione della struttura del catalizzatore. A seconda del tipo di catalizzatore, può causare la perdita di siti attivi a causa dell'agglomerazione di metalli o cristalliti dispersi in quelli più grandi o un collasso parziale o totale della struttura dei pori interni e una corrispondente perdita di area superficiale. Il supporto del catalizzatore e i siti di metallo attivo possono subire sinterizzazione in seguito

all'esposizione a temperature elevate di solito durante il processo di rigenerazione o un'escursione di temperatura indesiderata. Può causare perdita di superficie attiva, riduzione dell'attività del catalizzatore e degradazione delle prestazioni del catalizzatore. Nella maggior parte dei casi, l'alterazione della struttura del catalizzatore è permanente e la conseguente perdita di attività è irreversibile. La sinterizzazione del catalizzatore può essere evitata controllando la temperatura poiché se la temperatura diventa troppo alta, può verificarsi una sinterizzazione localizzata della base, con conseguente perdita di superficie. Una temperatura elevata fa anche raggruppare i cristalliti metallici (agglomerati) e riduce significativamente la funzione metallica del catalizzatore. Se le temperature aumentano ulteriormente, il substrato può cambiare e disattivare permanentemente il catalizzatore. Per questa la gestione del calore nelle reazioni chimiche è di vitale importanza sia per la progettazione del reattore che per controllo dell'intero processo molte volte si risolve il problema introducendo dei gas inerti insieme al flusso in modo da raggiungere temperature alte. Quando questo non è possibile, risulta essere molto utile approcciare il problema studiando la presenza di limiti di scambio termico interfase, i quali possono essere valutati utilizzando il criterio derivato da Mears utilizzando l'approccio perturbativo, in cui la resistenza al trasferimento di calore del fluido si presume che la fase sia concentrata sulla superficie:

$$\frac{-\Delta H_R R^{obs} R_{\Omega e}}{h_e T_b} < \frac{0,15}{\gamma_b} \quad (3.26)$$

$$\gamma_b = \frac{E_{app}}{R_g T_b} \quad (3.27)$$

dove ΔH_r è il calore della reazione di combustione del metano ($J \text{ mol}^{-1}$), h_e è il trasferimento di calore coefficiente associato alla fase gassosa ($W \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$), T_b è la temperatura nella massa del gas fase (K); γ_b è il numero di Arrhenius valutato nella maggior parte della fase gassosa, R_g è la costante universale dei gas ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Oltre alle limitazioni del trasferimento di calore interfase, un gran numero di reazioni catalitiche altamente esotermiche ed endotermiche sono accompagnate da effetti termici interni, in particolare per cinetiche intrinseche relativamente veloci e quindi risulta importante valutare eventuali gradienti di temperatura nelle particelle di catalizzatore.

Si presume che la reazione segua la dipendenza dalla temperatura di Arrhenius e questo criterio è valido indipendentemente dal fatto che vi siano limitazioni di diffusione nella particella o meno. Quindi per gli effetti del trasferimento di calore intra-particellare, i gradienti termici all'interno dello strato di catalizzatore possono essere assunti assenti secondo il criterio di Anderson proposto:

$$\frac{(-\Delta H_R R^{obs} R_{\Omega i}^2)}{\lambda_e T_s} < \frac{0,75}{\gamma_s} \quad (3.28)$$

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

dove λ_e è la conduttività termica effettiva ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$), T_s è la temperatura alla superficie dello strato di catalizzatore (K), γ_s è il numero di Arrhenius valutato alla superficie della fase gassosa.

3.6 Tempi caratteristici

Le analisi dei tempi caratteristici viene utilizzata come strumento per analizzare i processi fisici e chimici coinvolti nei sistemi microstrutturati per una corretta progettazione e valutazione delle prestazioni.

Il primo parametro è il tempo di trasferimento di massa esterno caratteristico che prevede il trasporto di metano dal gas al bulk della superficie del catalizzatore.

$$t_{ext} = \frac{d_{p,c}}{2 D_{i,m} Sh} \quad (3.30)$$

dove $D_{i,m}$ è la diffusività del metano nel fase gassosa, Sh è il numero di sherwood.

Il secondo parametro è il tempo caratteristico di diffusione relativo allo strato di catalizzatore, che coinvolge il trasporto dei reagenti all'interno dei pori della schiuma, è legato alla diffusività effettiva e allo spessore del catalizzatore .

$$t_{int} = \frac{\delta_c^2}{D_{i,e}} \quad (3.31)$$

Il terzo parametro da considerare è il tempo di reazione caratteristico che descrive la velocità della conversione di metano nella superficie catalitica

$$t_r = \frac{\varepsilon_w C_{CH_4}}{r_{obs}} \quad (3.32)$$

Dalla formula si evidenzia la dipendenza diretta dalla porosità , dalla concentrazione di metano presente nel flusso e C_{CH_4} , che è la concentrazione di metano nel flusso gassoso mentre è inversa da r_{obs} , che è velocità di reazione osservata rispetto al metano. L'ultimo parametro è il tempo di contatto (residence time), che esprime il tempo di flusso della miscela di reazione attraverso il canale alle condizioni di ingresso dell'alimentazione L_m è una lunghezza caratteristica , u è la velocità nel canale.

$$t_c = \frac{L_m}{u} \quad (3.33)$$

Per confrontare tutti questi tempi vengono introdotti diversi numeri definiti di Damkohler. Il primo numero di Damkohler conferma che possiamo mettere in relazione t_c e t_r :

$$Da I = \frac{t_c}{t_r} \quad (3.34)$$

L'utilizzo di Da-I come descrittivo parametro per descrivere il trade-off tra cinetica di reazione con parametri di progetto/funzionamento del reattore (tempo di permanenza).

I valori di Da-I < 1 anche a bassa velocità spaziale conferma che il flusso non ha abbastanza tempo all'interno del canale per reagire completamente.

Mentre per Da-I > 1, la miscela ha tempo sufficiente per completare le reazioni e avere delle ottime prestazioni nei confronti del catalizzatore.

Si considera anche il secondo numero di Damkohler:

$$Da II = \frac{t_{ext}}{t_r} \quad (3.35)$$

Da-II può essere utilizzato efficacemente per stimare le dimensioni del reattore, valori Da-II < 0,1 significa che sono presenti delle limitazioni del trasferimento di massa e conferma il rapido trasporto radiale di CH₄ verso la superficie del catalizzatore dal canale della schiuma consentendo una miscelazione rapida e sufficiente rispetto alla reazione chimica.

L'ultimo numero di Damkohler è correlato all' diffusione interna e ai tempi di reazioni secondo la seguente relazione:

$$Da III = \frac{t_{int}}{t_r} \quad (3.36)$$

Questo parametro deve risultare necessariamente minore di uno altrimenti quello che accade è che la reazione potrebbe avere tempi molto bassi e la diffusione interna invece tempi alti e quindi non sarebbe garantito abbastanza tempo ai reagenti di diffondere all'interno del catalizzatore e reagire completamente.

3.7 Criterio di Carberry e Weisz-Prater

Carberry e Weisz-Prater sono numeri adimensionali per determinare la presenza di limitazioni di trasferimento di materia interno ed esterno [22].

Il criterio di Carberry esprime il fatto che le limitazioni al trasferimento di massa si verificano quando la velocità di diffusione delle molecole è inferiore alla velocità di reazione, determinando una diminuzione della produttività del reattore. Per le reazioni di primo ordine vale che:

$$Ca = \frac{r_{CH_4}}{k_G a_{gs,c} C_{CH_4,IN}} < 0,05 \quad (3.37)$$

$$k_G = \frac{Sh D_{CH_4,MIX}}{d_{p,c}} \quad (3.38)$$

Dove r_{CH_4} è la velocità di reazione volumetrica osservata, k_G è il coefficiente di trasferimento di massa delle particelle esterne, $a_{gs,c}$, è la superficie geometrica del catalizzatore strutturato e C_{CH_4} è la concentrazione di CH_4 all'ingresso del reattore.

Il criterio Weisz-Prater (WP) viene utilizzato per verificare se la reazione è limitata dalla diffusione interna.

Il criterio di Weisz-Prater è il seguente:

$$WP = \frac{r_{CH_4} \delta_c^2}{D_{CH_4,e} C_{CH_4,s}} < 1 \quad (3.39)$$

δ è lo spessore della fase catalitica, $D_{CH_4,e}$ è la diffusività effettiva, $C_{CH_4,s}$ è la concentrazione di metano nella superficie catalitica.

La velocità di reazione volumetrica osservata viene calcolata come:

$$r_{CH_4} = \frac{F_{CH_4} X_{CH_4} \rho_C}{W} < 1 \quad (3.40)$$

F_{CH_4} è il flusso totale dell'alimentazione, ρ_C è la densità del catalizzatore, W è la massa di catalizzatore

4. Parte sperimentale

Come discusso nei capitoli precedenti l'utilizzo di catalizzatori per la combustione del metano rappresenta un aspetto molto importante per la completa ossidazione del metano a temperature molto più basse e soprattutto per evitare la formazione di prodotto indesiderati. Le schiume a celle aperte ricoperte di catalizzatori a base di metalli e ossidi metallici risultano essere molto interessanti per la combustione catalitica.

Nella presente tesi sono state valutate le prestazioni di due schiume ceramiche a celle aperte di zirconia uguali caratterizzate da:

- Diametro pari a 9 mm.
- Lunghezza pari a 30 mm.
- 30 ppi (pore per inch).

Utilizzate per la combustione catalitica del metano rivestite da due diversi tipi di catalizzatore:

- 3 mg di ossido di palladio depositati su 100 mg di spinello di cobalto.
- 3 mg di ossido di palladio depositati su 100 mg di spinello di cobalto e ossido di nichel (in rapporto molare 1:1).

4.1 Preparazione della struttura catalitica

La preparazione della struttura catalitica è la stessa per entrambe le schiume. Prima dell'uso, le due schiume a celle aperte sono state purificate per eliminare ogni traccia di impurità e favorire l'adesione dello strato catalitico. Le schiume sono state immerse in una soluzione 50%/50% di acqua e acetone per 30 minuti a temperatura ambiente, e successivamente essiccate a 250 ° C per 60 min. Dopo ciò, è stato depositato il catalizzatore (103 mg) sulla superficie delle schiume mediante l'utilizzo di due tecniche:

- Solution combustion synthesis (SCS) per la deposizione di CO_3O_4 o $\text{NiO-CO}_3\text{O}_4$.
- Wetness impregnation (WI) per la deposizione di PdO .

La SCS è una metodologia utilizzata per la preparazione di materiali ceramici e compositi inorganici con proprietà controllate per un ampio numero di applicazioni, dalla catalisi alla fotocatalisi. Viene utilizzata per la deposizione dello spinello di cobalto e dell'ossido di nichel. La SCS possiede diverse caratteristiche che la distinguono da altre tipologie di deposizione di catalizzatori [3]:

- In primo luogo, i componenti iniziali per la SCS vengono miscelati in soluzione acquosa a livello molecolare.
- Nei processi di SCS, la maggior parte del calore si sviluppa a causa della combustione (ossidazione) di componenti di combustibili organici (ad es. Carbonio e idrogeno), mentre i prodotti target sono principalmente ossidi metallici o metalli.
- Il processo di SCS genera una grande quantità di sottoprodotti gassosi, Tale gassificazione porta a una significativa espansione del prodotto solido e ad una rapida diminuzione della temperatura dopo la reazione, rendendo il prodotto solido poroso e finemente disperso.

Quest'ultima caratteristica è fondamentale e fa sì che la superficie disponibile allo scambio di materia sia di diversi ordini di grandezza maggiore di quella che si avrebbe se la struttura del catalizzatore eterogeneo fosse compatta [20].

Per quanto riguarda il processo di impregnazione a umido utilizzata per fabbricare catalizzatori eterogenei, il precursore del metallo viene sciolto in una soluzione organica. In questo processo, il metallo viene introdotto nel supporto del catalizzatore, quindi l'azione capillare provoca l'assorbimento della soluzione nei pori. Il catalizzatore puro si ottiene dopo il processo di post calcinazione che elimina la presenza di composti volatili all'interno della soluzione.

L'impregnazione viene effettuata in modo che solo i pori del supporto vengano riempiti con la soluzione del precursore, per prevenire il deposito sulla superficie esterna dei granuli di catalizzatore e per limitare gli sprechi. Con questa tecnica è stato depositato l'ossido di palladio a partire dal nitrato di palladio.

Il catalizzatore utilizzato in laboratorio come descritto nel capitolo precedente è costituito da 100 mg di CO_3O_4 e 3 mg di ossido palladio mentre il secondo da 100 mg di $\text{NiO-CO}_3\text{O}_4$ e 3 mg di ossido di palladio.

La figura 4.11 evidenzia tutti i passaggi che sono coinvolti nella formazione della struttura catalitica:

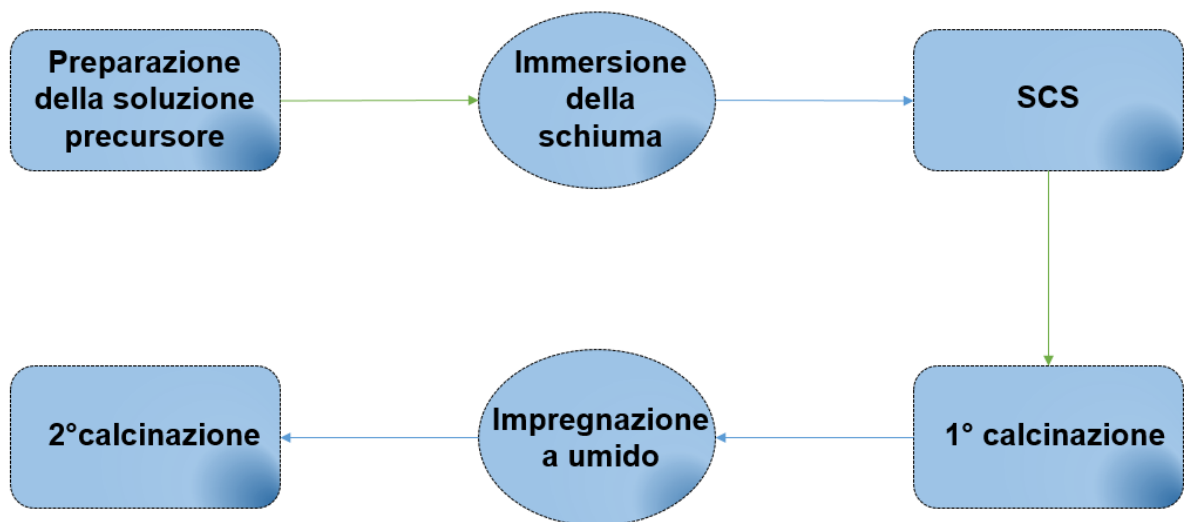


Figura 4.11: Passaggi coinvolti nella preparazione del catalizzatore strutturato.

Il primo passaggio è la preparazione della soluzione precursore che viene riscaldata a 120 °C. Raggiunta tale temperatura, la schiuma viene immersa nella soluzione per 3-4 minuti, in modo tale da far partire la reazione SCS. A questo punto, la schiuma viene estratta dalla soluzione e trasferita in un forno a muffola a 250 °C per 15 minuti, per permettere il completamento della reazione di SCS. Dopo la rimozione della schiuma dal forno, la si pesa per verificare la massa di catalizzatore depositata. Questa sequenza di operazione viene ripetuta più volte, fino al raggiungimento del peso desiderato (100 mg). Di solito, sono sufficienti 3-4 passaggi. Successivamente avviene la prima calcinazione a 600 °C per 4 ore in aria stagnante, per consolidare la struttura dell'ossido ceramico depositato.

Infine si procede alla deposizione della fase attiva di catalizzatore, cioè l'ossido di palladio, la cui quantità è 3 mg. Per effettuare ciò viene eseguita l'impregnazione a umido utilizzando una soluzione di nitrato di palladio ed eseguendo l'immersione della schiuma. Le operazioni di immersione sono ripetute diverse volte, fino al raggiungimento del peso desiderato. Come ultima fase, segue una seconda calcinazione a 600 °C per 4 ore in aria stagnante.

4.2 Impianto pilota di laboratorio

In laboratorio sono condotte prove sperimentali di combustione catalitica del metano in un sistema formato da un letto fisso che consiste in un tubo di quarzo collocato all'interno di un forno a temperatura controllata. La corrente in entrata nel reattore è costituita da 0,5% vol. CH₄ e 4% vol. O₂ in azoto. Considerate le concentrazioni e il rapporto molare O₂/CH₄, la combustione è in condizione magre cioè l'aria è in eccesso rispetto al rapporto stechiometrico tra aria e combustibile. Un parametro che caratterizza il sistema è la velocità spaziale oraria in peso (weight hourly space velocity, WHSV), definita come la portata massica alimentata al reattore divisa per la massa del catalizzatore nel reattore catalitico, WHSV nel caso seguente è pari a 90 $\text{NI h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

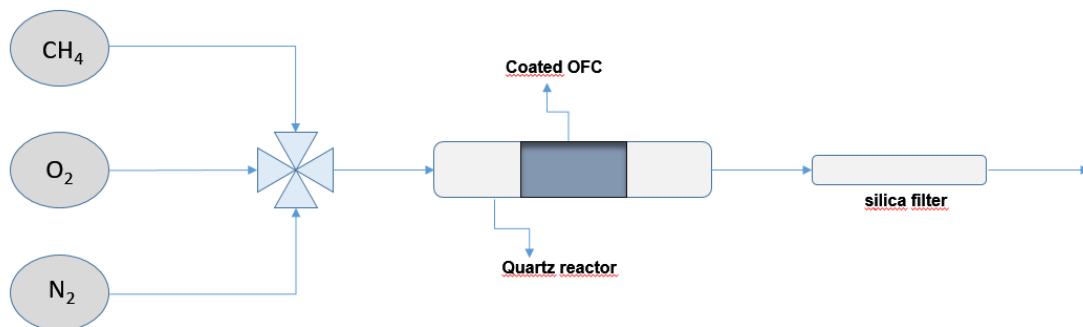


Figura 4.12. Schema dell'impianto di combustione catalitica del laboratorio.

Lo schema riportato in figura 4.12 è la rappresentazione della strumentazione di cui si è fatto uso in laboratorio.

Sono presenti delle valvole che regolano il flusso ossigeno, metano e azoto, la miscela che è sempre costante è inviata ad un reattore di quarzo (letto fisso) dove è presente la struttura catalitica, in cui all'interno c'è una termocoppia che trasmette i valori di temperatura all'interno del reattore e in uscita.

Il flusso uscente è deumidificato utilizzando un filtro di silice in modo che non ci siano delle gocce d'acqua che influenzino l'analizzatore posizionato a valle della strumentazione.

4.3 Raccolta dati

Il reattore è collocato all'interno di un forno, regolato da un sistema PID in modo da fornire calore gradualmente pari a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ fino a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, flussando la corrente gassosa di metano, ossigeno e azoto. Raggiunta la conversione totale del metano, il reattore è raffreddato gradualmente a $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. In questa fase di discesa della temperatura viene monitorata la concentrazione di metano in uscita dal reattore. In laboratorio sono raccolti i valori in uscita della concentrazione in volume di metano e ossigeno. Da questi valori, in funzione della temperatura di reazione, si calcola la conversione di metano, usando la seguente formula:

$$\text{Conversione } CH_4 \% = \left(\frac{CH_{4,IN} - CH_{4,OUT}}{CH_{4,IN}} \right) 100 \quad (4.41)$$

La temperatura di riferimento viene calcolata come temperatura media fra T_{in} e la T_{out} misurata dalle termocoppie. Per assicurare la ripetibilità dei dati, ed avere una maggiore accuratezza, la prova di combustione viene ripetuta 3 volte per il sistema catalitico. Le tabelle 1 e 2 riportano i valori della conversione e della temperatura per ogni singola prova relativi ai 2 sistemi catalitici analizzati.

Tabella 4.1 Dati sperimentali raccolti in laboratorio sul sistema catalitico PdO/NiO-CO₃O₄.

1° Prova		2° Prova		3° Prova	
Conversione CH ₄ %	T _{media} °C	Conversione CH ₄ %	T _{media} °C	Conversione CH ₄ %	T _{media} °C
100,00	800,00	100,00	800,00	100,00	800,00
100,00	700,00	100,00	700,00	100,00	700,00
100,00	376,10	100,00	375,70	100,00	376,60
100,00	385,70	100,00	385,10	100,00	386,30
100,00	380,90	99,67	380,50	100,00	381,40
100,00	376,10	99,90	375,70	99,80	376,60
100,00	371,50	99,50	371,20	99,90	371,90
100,00	366,90	99,50	366,80	99,80	367,00
100,00	362,50	99,30	362,50	99,70	362,50
100,00	358,10	99,20	358,20	99,60	358,00
100,00	353,80	98,20	354,00	99,50	353,60
99,90	351,30	97,90	349,90	98,90	349,30
99,80	346,90	97,30	345,80	98,60	345,10
99,60	342,40	96,60	341,90	98,10	341,00
99,30	338,20	95,70	337,90	97,60	336,80
98,90	334,00	94,50	334,00	97,10	332,80
98,70	329,90	93,30	330,30	96,20	328,90
98,50	325,70	92,20	326,50	95,30	325,00
98,00	321,80	91,00	322,90	94,40	321,40
97,40	317,80	89,70	319,30	93,60	317,60
96,60	314,30	88,10	315,80	92,50	314,00
96,10	310,60	86,10	312,20	91,50	310,30
95,30	306,80	84,90	308,70	89,90	306,80
94,80	303,30	82,60	305,40	88,90	303,30

93,70	299,80	81,30	302,10	87,10	299,90
92,80	296,40	78,80	298,60	86,10	296,70
42,00	211,60	1,67	215,90	21,40	213,10
40,40	209,50	0,00	210,20	19,50	211,00
39,20	207,30	0,00	207,90	19,00	208,50
37,40	205,20	0,00	205,80	17,20	206,50
35,80	203,00	0,00	203,60	16,50	204,10
1,10	102,10	0,00	101,90	0,70	101,70

Tabella 4.2 Dati sperimentali raccolti in laboratorio sul sistema catalitico PdO/ CO₃O₄.

1° Prova		2° Prova		3° Prova	
Conversione CH ₄ %	T _{media} °C	Conversione CH ₄ %	T _{media} °C	Conversione CH ₄ %	T _{media} °C
776,3	100,00	815	100,00	784,56	100,00
748,8	100,00	713	100,00	756,23	100,00
732	100,00	708	100,00	730,2	100,00
716,6	100,00	704	100,00	715,46	100,00
701,7	100,00	700	99,56	700,35	100,00
687	100,00	698	96,35	685	100,00
672,3	97,17	686	93,00	665	93,00
658,3	90,59	680	90,30	640,21	85,23
643,9	84,91	677	88,56	625,45	82,36
629,4	83,40	674	86,40	610,12	81,56
615,4	85,54	670	84,56	600	83,60
603,7	89,31	667	82,56	584,5	90,00
588,7	92,54	665	82,36	570,23	93,65
573,8	94,54	663	82,56	556,23	94,93
544,6	94,43	660	82,23	540,58	94,25
515,8	92,09	650	80,20	510,4	91,89
501,3	90,09	647	81,30	485,12	85,46
487,8	86,95	646	81,40	470,63	82,06
475,1	83,06	643	82,56	460,23	77,61
463,1	78,50	640	83,46	450,9	70,51
451,7	72,62	636	86,40	440,2	64,56
441	66,01	632	88,63	428,56	55,23
430,4	58,52	607	92,56	417	45,36
403,6	38,53	591	95,84	371,56	19,80
395,3	33,11	590	95,98	356,2	13,36
387	28,64	588	96,10	344,5	9,56
378,8	23,87	415	40,00	332,1	6,48
371,6	20,19	410	36,50	326,2	5,23
364,5	17,26	327	6,00	314,2	4,30
357,9	14,51	322	5,25	302,1	2,37
351,1	12,38	318	4,57	298,5	2,01
288,3	2,99	310	3,26	288,54	1,95

5. Analisi dei dati sperimentali

5.1 Curve di conversione

È possibile per ogni prova rappresentare la curva di conversione a diversi valori di temperatura per ogni prova effettuata (1°, 2°, 3°). Le figure 5.13 e 5.14 riportano le curve di conversione in funzione della temperatura per i due catalizzatori strutturati (metano ingresso: 0,5 % vol, WHSV: 90 $\text{NI h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$).

Per il primo catalizzatore ($\text{PdO/NiO-CO}_3\text{O}_4$) in tutte e tre le prove viene raggiunta la completa conversione del metano CH_4 a una temperatura superiore a partire da 383 °C (Figura 5.13). Invece per il secondo catalizzatore ($\text{PdO/CO}_3\text{O}_4$), le tre prove sono spostate a più alte temperature, e si raggiunge la completa conversione del metano solo da circa 700 °C (Figura 5.14).

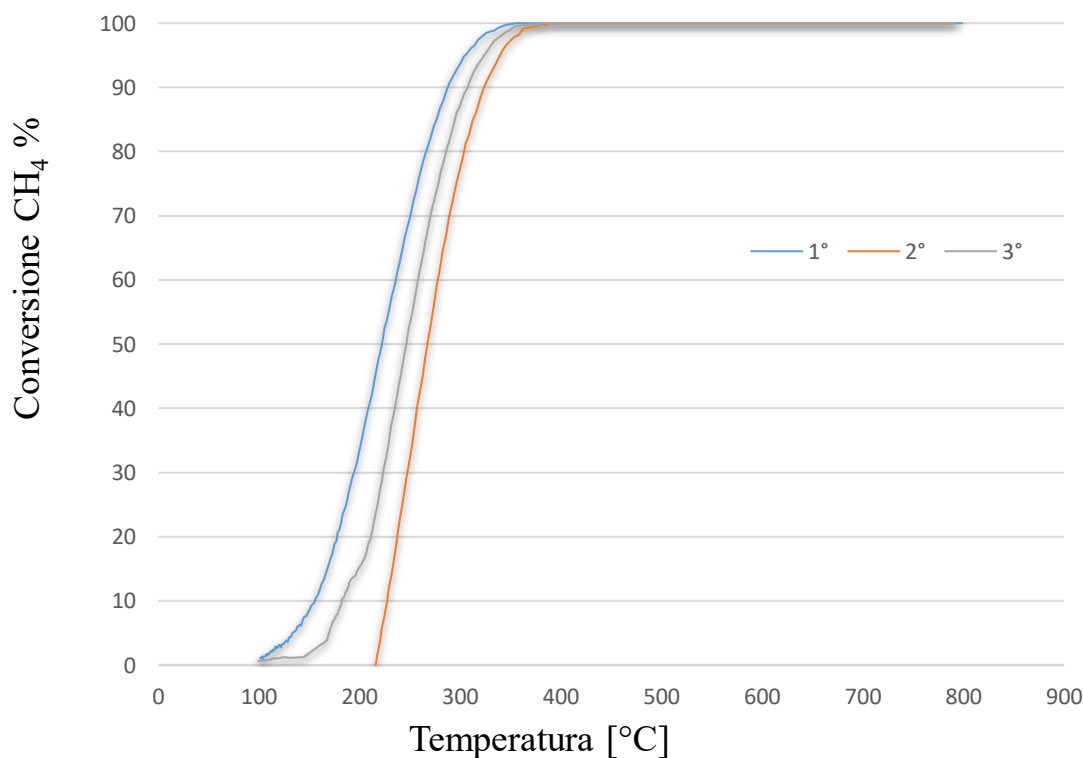


Figura 5.13: Curve di conversione in funzione della temperatura ($\text{PdO/NiO-CO}_3\text{O}_4$).

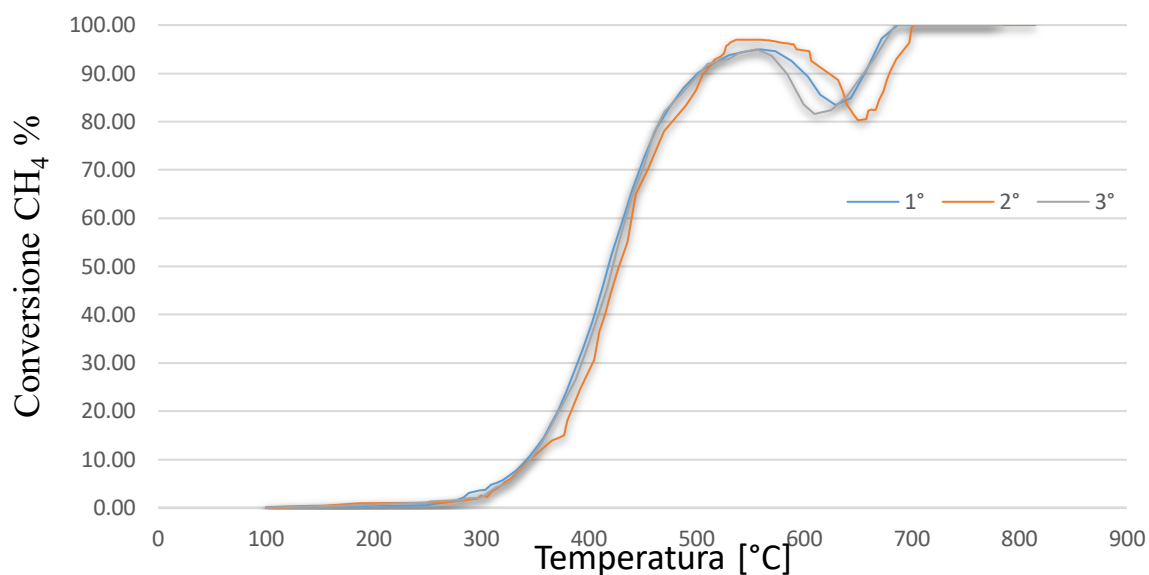


Figura 5.14: Curve di conversione in funzione della temperatura (PdO/CO_3O_4).

Dalle 3 curve sperimentali di ripetibilità, è stata calcolata una singola curva media di conversione in funzione della temperatura, per meglio confrontare i due sistemi catalitici. La figura 5.15 riporta il confronto delle due temperature medie calcolate. La curva media è stata utilizzata per analizzare e valutare il trasferimento di massa e di calore e tutti gli altri parametri presentati nei capitoli precedenti. Tale analisi è stata condotta puntualmente a intervalli di 50 °C, a partire da 100 °C.

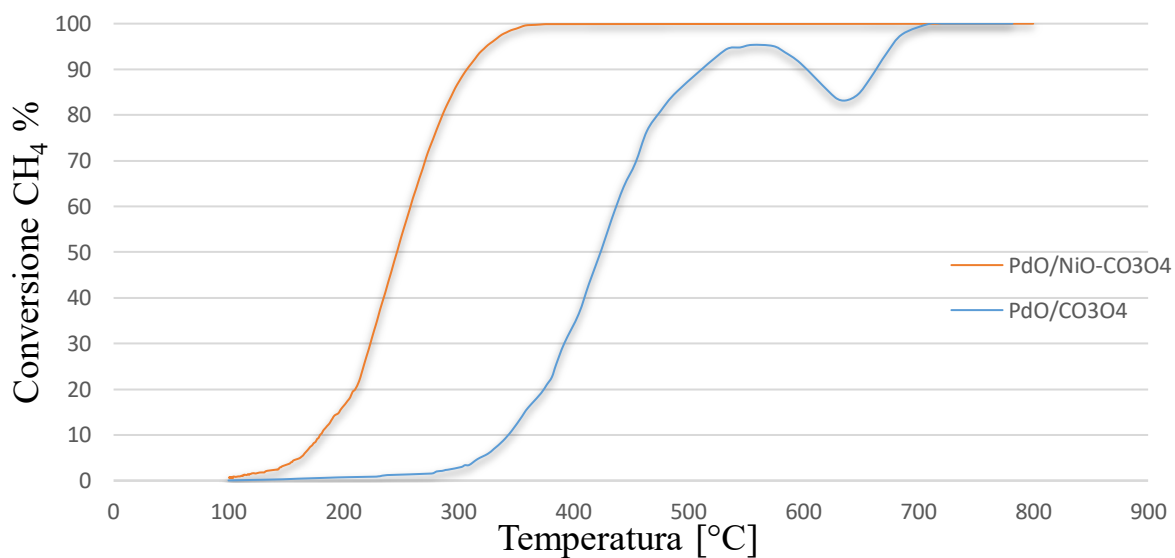


Figura 5.15: Curve di conversione in funzione della temperatura per i due catalizzatori strutturati analizzati.

5.2 Trasferimento di massa interno ed esterno

Considerando le formule sviluppate nei capitoli precedenti è possibile valutare l'andamento delle singole resistenze al variare della temperatura come evidenziato nelle figure 5.16 e 5.17.

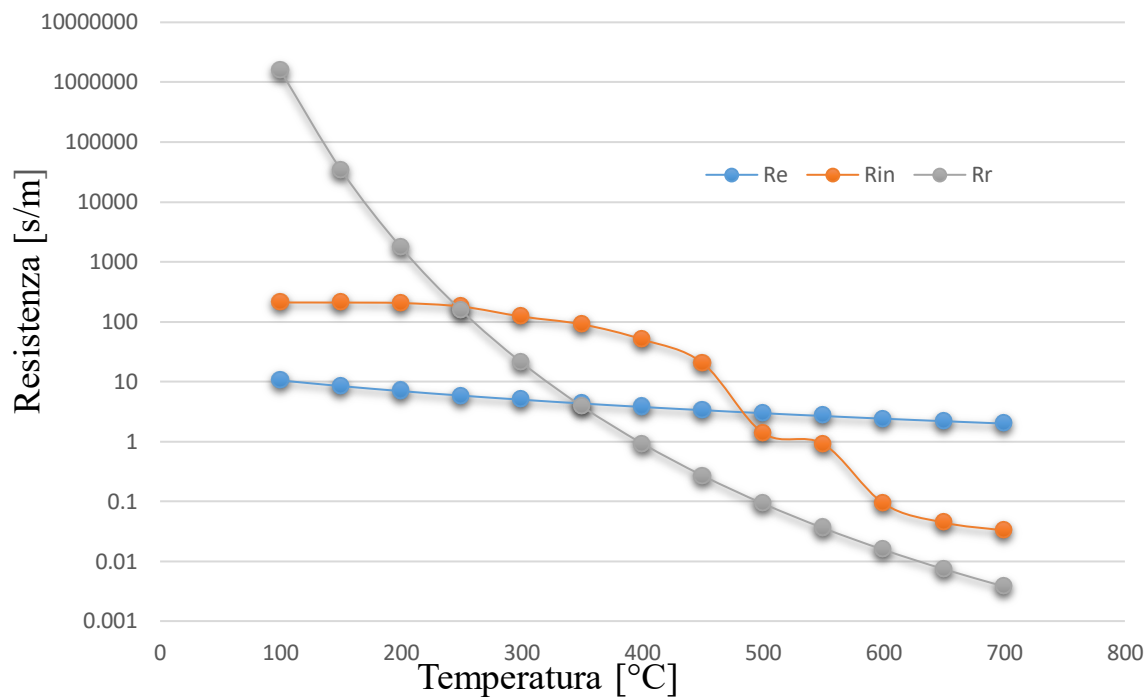


Figura 5.16: Andamento delle resistenze in funzione della temperatura per il catalizzatore strutturato ($\text{PdO/NiO-CO}_3\text{O}_4$).

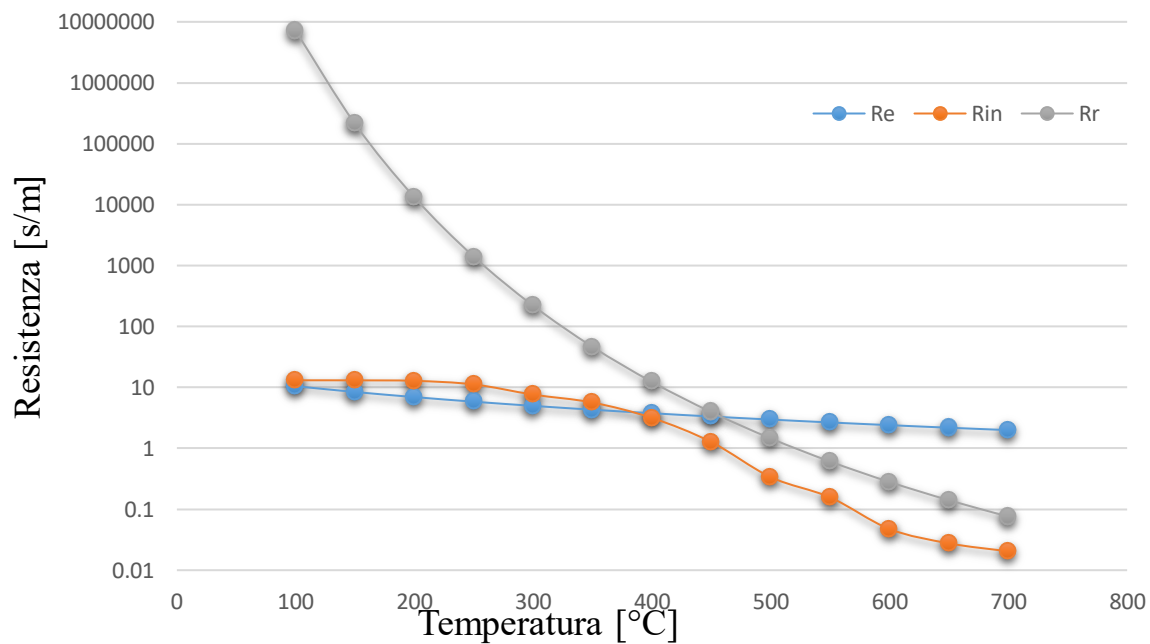


Figura 5.17: Andamento delle resistenze in funzione della temperatura per il catalizzatore strutturato ($\text{PdO/CO}_3\text{O}_4$).

La resistenza dovuta alla reazione è direttamente correlata alla costante cinetica come evidenzia l'equazione (3.16), notiamo che all'aumentare della temperatura la resistenza diminuisce poiché la costante cinetica aumenta esponenzialmente, come suggerisce la legge di Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5.42)$$

Quindi a basse temperatura la reazione è lenta e la resistenza predominante è quella relativa alla reazione. La resistenza interna diminuisce all'aumentare della temperatura e dopo i 500 °C assume valori molto bassi. Questo è causato dal fatto che il coefficiente di trasferimento interno come evidenzia l'equazione (3.13) ha una stretta dipendenza dal numero di Thiele che ovviamente assume valori molto elevati poiché la reazione diventa sempre più veloce. Considerando che la resistenza è il reciproco del coefficiente di trasferimento interno è normale che il valore assuma valori molto bassi. La resistenza esterna ha un andamento decrescente poiché dipende da parametri come risulta dall'equazione (3.7) come il Reynolds che aumenta all'aumentare della temperatura poiché la velocità cresce dato che la densità del gas diminuisce. Nonostante ciò in base a tutte le correlazioni ottenute, non ha una diminuzione tale da passare da un ordine di grandezza all'altro.

Inoltre, dato che ad alte temperature di esercizio, la resistenza dovuta alla reazione diventa trascurabile, la principale resistenza è dovuta a trasferimento di massa esterno ed interno. Da entrambi i grafici è possibile notare che, poiché la diffusività delle specie reagenti in fase gassosa e nel catalizzatore sono funzioni deboli della temperatura, la resistenza massa esterna e interna sono poco sensibili al cambiamento di temperature rispetto alla resistenza di reazione R_r . La resistenza esterna in entrambi i casi è praticamente indipendente dalla temperatura e assume valori che in entrambi i catalizzatori. Questo è dovuto al fatto che la resistenza esterna al trasferimento di massa è fortemente dipendente dalle condizioni di flusso (ad esempio, temperatura, pressione e velocità del gas superficiale) e dato che i test catalitici sono stati effettuati nelle stesse condizioni di flusso è normale che i due catalizzatori abbiano mostrato valori simili. La piccola differenza R_{me} tra i valori potrebbe essere dovuta alle proprietà geometriche di ciascuna schiuma che non sono esattamente uguali. Nel caso della resistenza interna l'andamento è uguale, però a temperatura più basse nel primo catalizzatore (PdO/NiO-CO₃O₄) presenta una resistenza che ha un ordine di grandezza più alto.

Le resistenze coinvolte sono tre e quando una risulta predominante rispetto alla somma delle altre è possibile identificare un campo di temperatura per il quale ci sono diversi regimi.

Considerando i grafici riportati nelle figure 5.18 e 5.19, dove vengono mostrati per entrambi i catalizzatori il rapporto della resistenza totale come somma delle resistenze e la singola resistenza è possibile identificare diversi regimi per entrambi i catalizzatori e dedurre quale delle 3 resistenze è predominante.

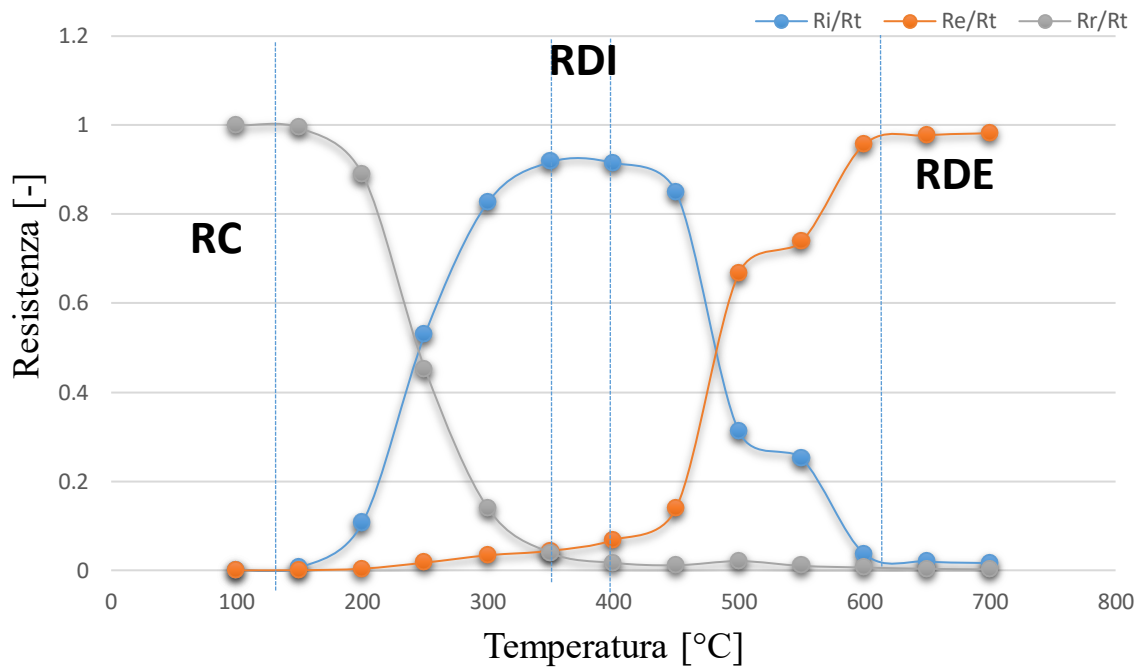


Figura 5.18: Andamento dei rapporti fra le resistenze singole e la resistenza totale in funzione della temperatura ($PdO/NiO-CO_3O_4$).

RC=regime cinetico RDI=regime diffusivo interno RDE=regime diffusivo esterno

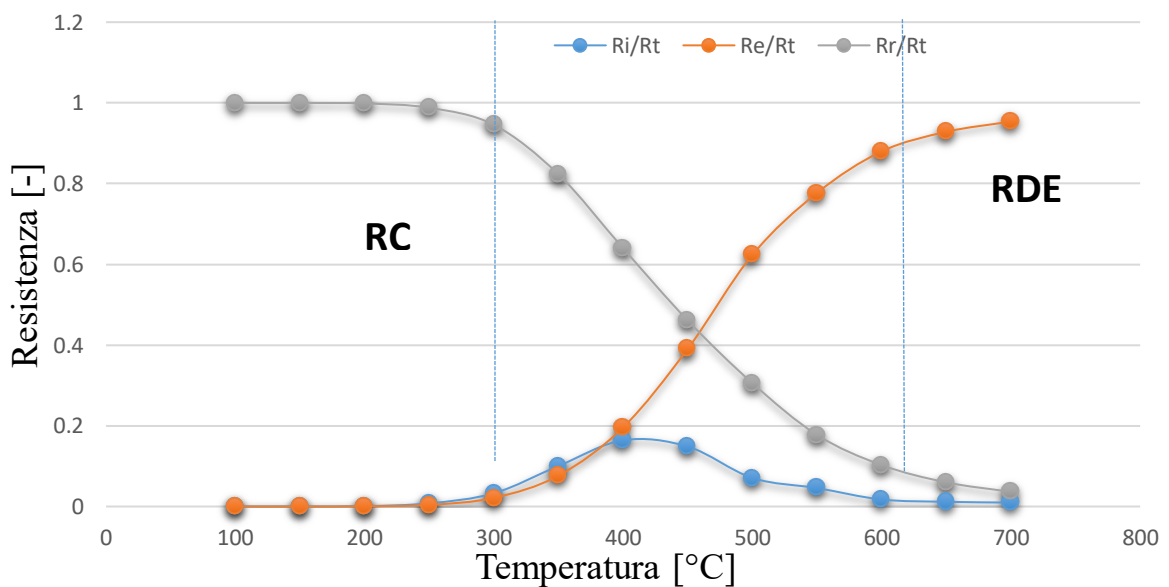


Figura 5.19: Andamento dei rapporti fra le resistenze singole e la resistenza totale in funzione della temperatura (PdO/CO_3O_4).

La resistenza alla reazione assume valori molto elevati tali che è possibile assumere un regime esclusivamente cinetico dato che:

$$R_r \gg \gg (R_i + R_e) \quad (5.43)$$

la reazione è molto più lenta rispetto ai fenomeni di diffusione esterna ed interna. Quindi per il primo catalizzatore (PdO/NiO-CO₃O₄) dalla temperatura pari a 100 °C fino a temperatura 200 il regime è cinetico.

Per il secondo catalizzatore (PdO/CO₃O₄) il regime cinetico dura fino alla temperatura di 300 °C dovuto al fatto che la reazione è più lenta a causa del catalizzatore meno attivo. Successivamente c'è una zona di transizione dovuta al fatto che non è possibile identificare una resistenza che è effettivamente molto più grandi delle altre due.

Considerando il campo di temperatura che va da 350 a 400 °C, solo ed esclusivamente per il primo catalizzatore è possibile assumere che il regime controllante sia dovuto alla resistenza interna poiché:

$$R_i \gg \gg (R_r + R_e) \quad (5.44)$$

è possibile dire che il regime controllante è quello diffusivo interno.

Per quanto riguarda il secondo catalizzatore non è possibile identificare un vero e proprio regime di diffusione interna. Il fatto che i problemi di diffusione interna succeda per il primo catalizzatore è dovuto al fatto che abbiamo la presenza di due diversi tipi di ossidi di metalli che genera una maggior difficoltà nella diffusione dei reagenti.

In seguito all'aumentare della temperatura si verifica nuovamente un periodo di transizione per il primo catalizzatore (PdO/NiO-CO₃O₄) e a partire dalla temperatura di 600 °C il regime controllante diventa quello diffusivo esterno poiché

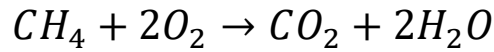
$$R_e \gg \gg (R_r + R_i) \quad (5.45)$$

Questo regime controllante è presente anche nel secondo catalizzatore (PdO/CO₃O₄).

5.3 Cinetica

Nel calcolo delle resistenze e anche nei calcoli successivi risulta necessario valutare la cinetica della reazione poiché bisogna valutare la costante di reazione seguendo il procedimento seguente.

La reazione in esame (combustione completa del metano) avviene in grande eccesso di ossigeno e la cinetica può essere approssimata come una cinetica di pseudo primo ordine:



$$R^{obs} = k C_{CH_4} \quad (5.46)$$

R^{obs} è la velocità di reazione osservata espressa rispetto al metano ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$) e k è costante apparente di velocità di reazione del primo ordine (s^{-1}) determinata dall'equazione di Arrhenius (Eq. 5.47):

$$k = A_0 e^{-\frac{E_{app}}{R_g T}} \quad (5.47)$$

Dove A_0 è il fattore pre-esponenziale (s^{-1}), E_{app} è l'energia di attivazione apparente di reazione di combustione (J mol^{-1}), R_g è la costante universale dei gas ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) ed T è la temperatura assoluta (K).

Per valutare la cinetica è stata valutato il valore di k_{obs} al variare della temperatura con la seguente formula:

$$k_{obs} = \frac{1}{\tau} \ln\left(\frac{1}{1-x}\right) \quad (5.48)$$

Dove x è la conversione che dipende dalla temperatura, τ è determinato dal rapporto:

$$\tau = \frac{W C_{CH_4}}{F_{CH_4}} \quad (5.49)$$

I parametri che compaiono nella formula precedente sono già stati spiegati precedentemente. In questo modo si ottiene un grafico del seguente tipo:

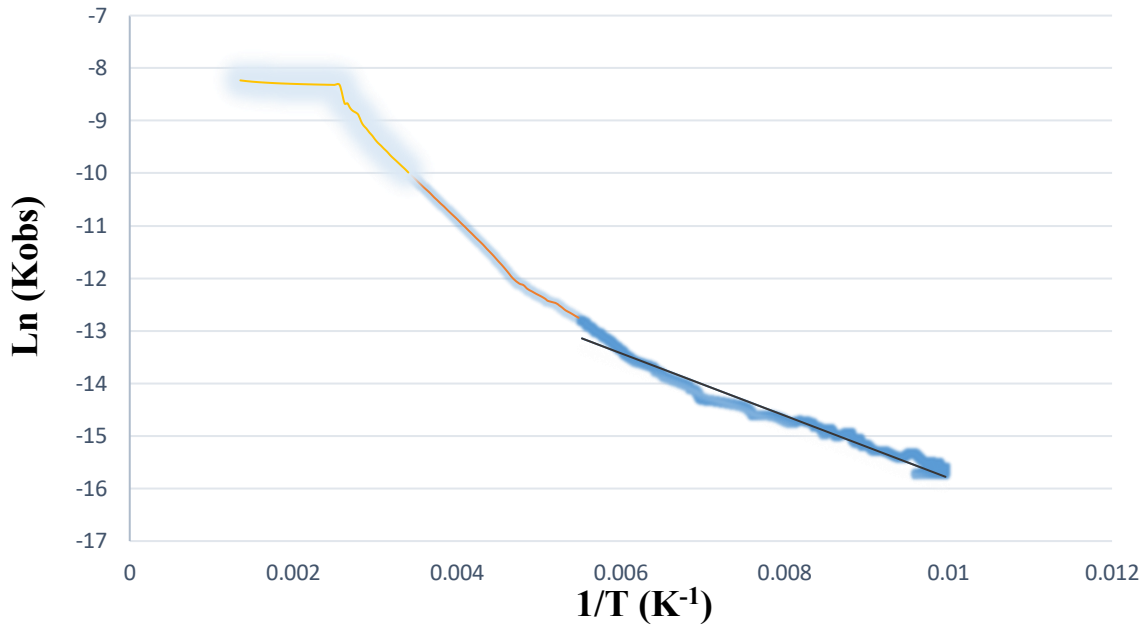


Figura 5.20: Andamento della costante cinetica in funzione del reciproco della temperatura (PdO/NiO-CO₃O₄).

Applicando il logaritmo all'equazione (5.47) otteniamo la seguente espressione:

$$\ln(k_{obs}) = \ln(A_o) - \frac{E_{app}}{R_g} \frac{1}{T} \quad (5.50)$$

Considerando il grafico riportato in figura 5.20 valutando la retta della curva in blu è possibile ottenere il coefficiente pre-esponenziale, cioè è il termine noto e dalla pendenza della retta possiamo valutare l'energia di attivazione. In questo modo possiamo determinare la costante cinetica a qualsiasi temperatura [21]. Un'osservazione interessante rileva il fatto che anche nella figura 21 è possibile identificare i 3 regimi considerati precedentemente:

Una a bassa temperatura dove la costante cinetica coincide con il valore della costante apparente di reazione, e l'energia di attivazione coincide con l'energia di attivazione apparente. Aumentando la temperatura, il regime cambia poiché la resistenza della reazione non è più la resistenza predominante. C'è un cambio di pendenza per il quale l'energia di attivazione risulta essere la metà dell'energia apparente.

La terza zona è la zona di diffusione esterna dove la pendenza è pari a 0 poiché la resistenza diventa praticamente nulla e la costante cinetica assume valori elevatissimi.

Una conseguenza rilevante è che la retta da prendere in considerazione per valutare la cinetica di un catalizzatore è caratterizzata dai punti fino al 10-15 % di conversione. Infatti a conversioni più elevate il regime controllante non è più quello cinetico e quindi non avrebbe più senso valutare la retta a temperature più alte.

Il procedimento è stato applicato per entrambi i catalizzatori poiché hanno delle cinetiche diverse. Per il catalizzatore Pd/CO₃O₄ il cambio di pendenza avviene a conversioni più alte (25 %) poiché la reazione è più lenta.

5.4 Modulo di Thiele e fattore di efficacia

La valutazione del numero di Thiele con il fatto di efficacia ha una grande importanza poiché valutandolo alle temperature considerate si riesce a dedurre quando la reazione diventa veloce. Dalle figure 5.21 e 5.22 relative al modulo di Thiele e al fattore di efficacia è possibile osservare che nel caso del catalizzatore PdO/NiO-CO₃O₄ il numero di Thiele assume valori maggiori di uno a partire da 150 °C a salire mentre nel caso del secondo catalizzatore (PdO/CO₃O₄) assume valori vicino a uno a partire da 250 °C.

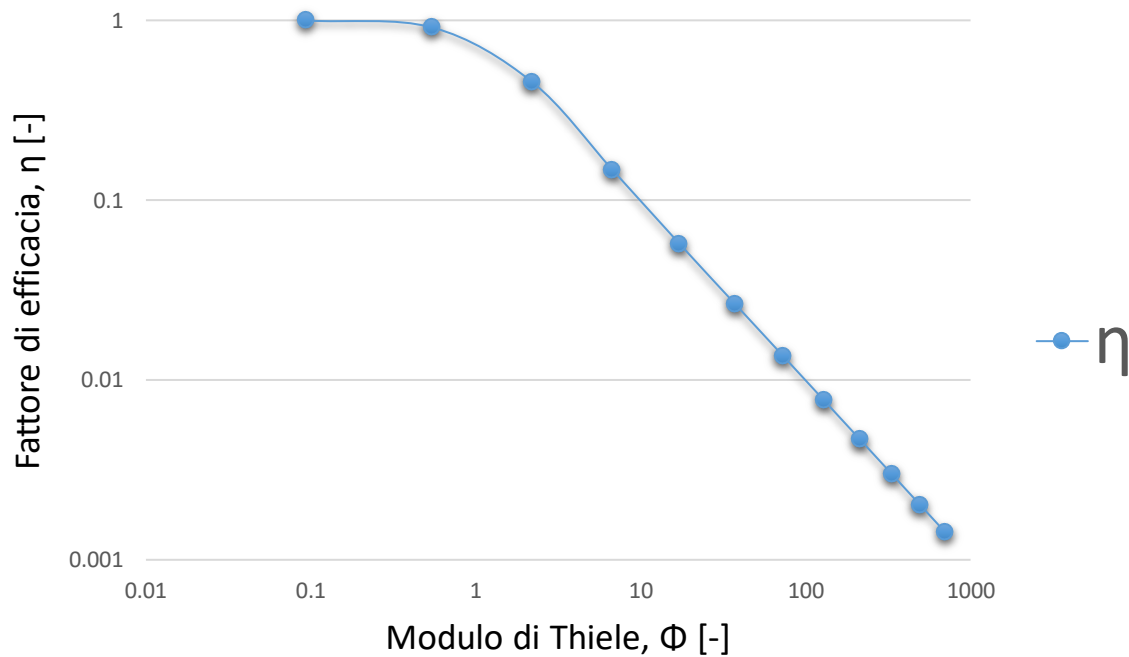


Figura 5.21: Andamento del fattore di efficacia in funzione del modulo (PdO/NiO-CO₃O₄).

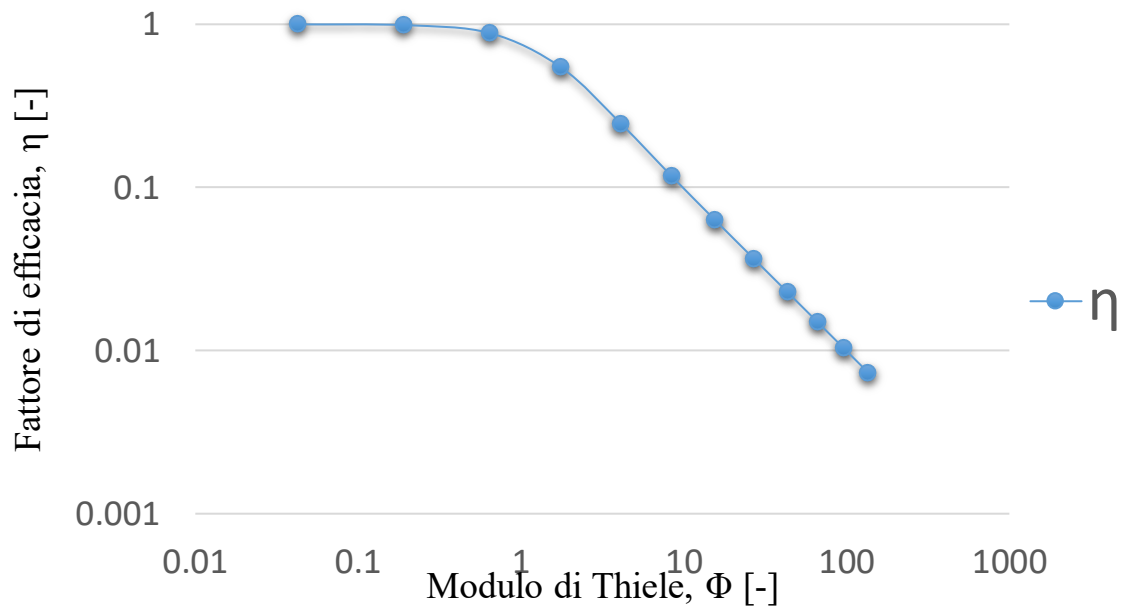


Figura 5.22 Andamento del fattore di efficacia in funzione del modulo (PdO/CO_3O_4)

Questa è un'ulteriore conferma del fatto che la reazione è molto più lenta nel caso del secondo catalizzatore (PdO/CO_3O_4). Se la reazione è molto lenta il modulo di Thiele è molto più piccolo di uno, e il fattore di efficacia è molto più vicino a uno, nel caso di una reazione rapida il numero di Thiele è molto maggiore di uno e il fattore di efficacia tende a 0, come evidenziato nelle figure 5.21 e 5.22 si nota che la reazione è molto più veloce nel primo catalizzatore ($PdO/NiO-CO_3O_4$).

5.5 Sherwood apparente

La figura 5.23 mostra l'andamento del numero di Sherwood apparente in funzione di $1/T$ si nota che a temperature basse quindi nel nostro caso nell'ordinata alta risulta che la cinetica ovviamente è lenta e il numero di Thiele è basso e di conseguenza il numero di Sherwood apparente può essere approssimato alla seguente formula:

$$Sh_{app} \sim \frac{4\Phi}{\mu\lambda} \quad (5.51)$$

A temperature più elevate invece è possibile approssimare lo Sherwood apparente al valore dello Sherwood esterno, quindi risulta che:

$$Sh_{app} \sim Sh_e \quad (5.52)$$

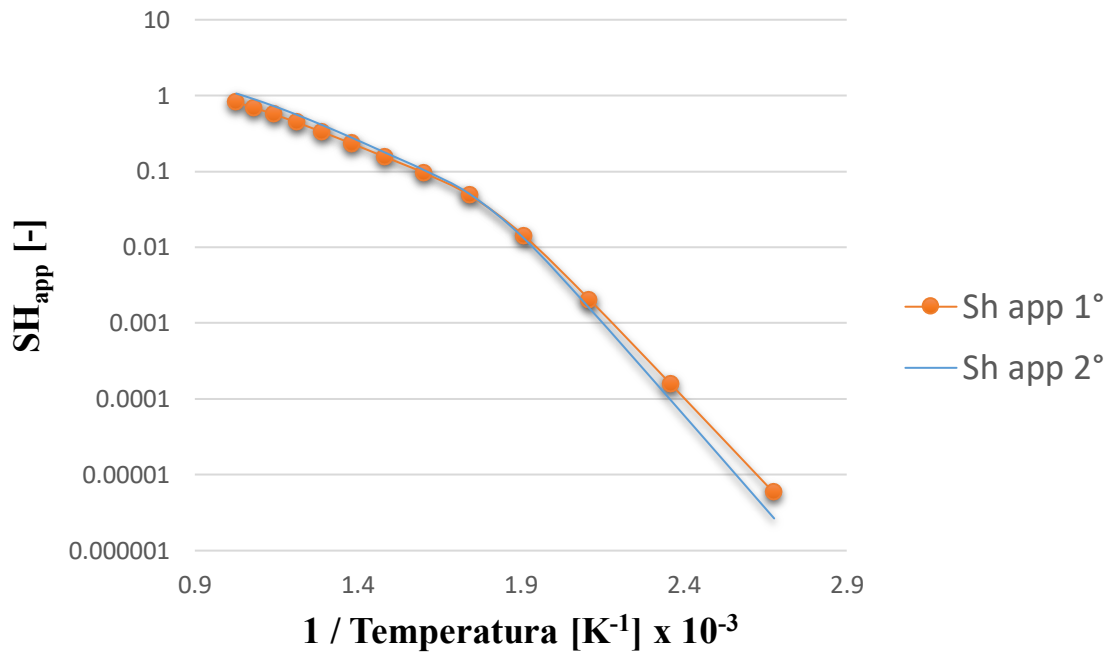


Figura 5.23: Andamento del numero di Sherwood apparente in funzione dell'inverso della temperatura (entrambi i catalizzatori).

5.6 Trasferimento di calore esterno ed interno

In base all'equazione (3.22) sviluppata da Mears, è possibile valutare le limitazioni di trasferimento di calore esterno calcolato nei due seguenti casi analizzati.

Le figure 5.24 e 5.25 a temperatura pari a 200 °C nel primo caso e alla temperatura di 400 °C nel secondo caso sono presenti delle limitazioni di trasferimento di calore esterno poiché il criterio di Mears non è più rispettato. I due punti hanno in comune il fatto che la conversione del metano è pari a circa il 20%. Questo significa che a conversione superiori al 20% si produce un calore tale per cui la fase fluida non riesce a smaltirlo (la reazione essendo esotermica genera un calore che aumenta con l'aumentare della conversione).

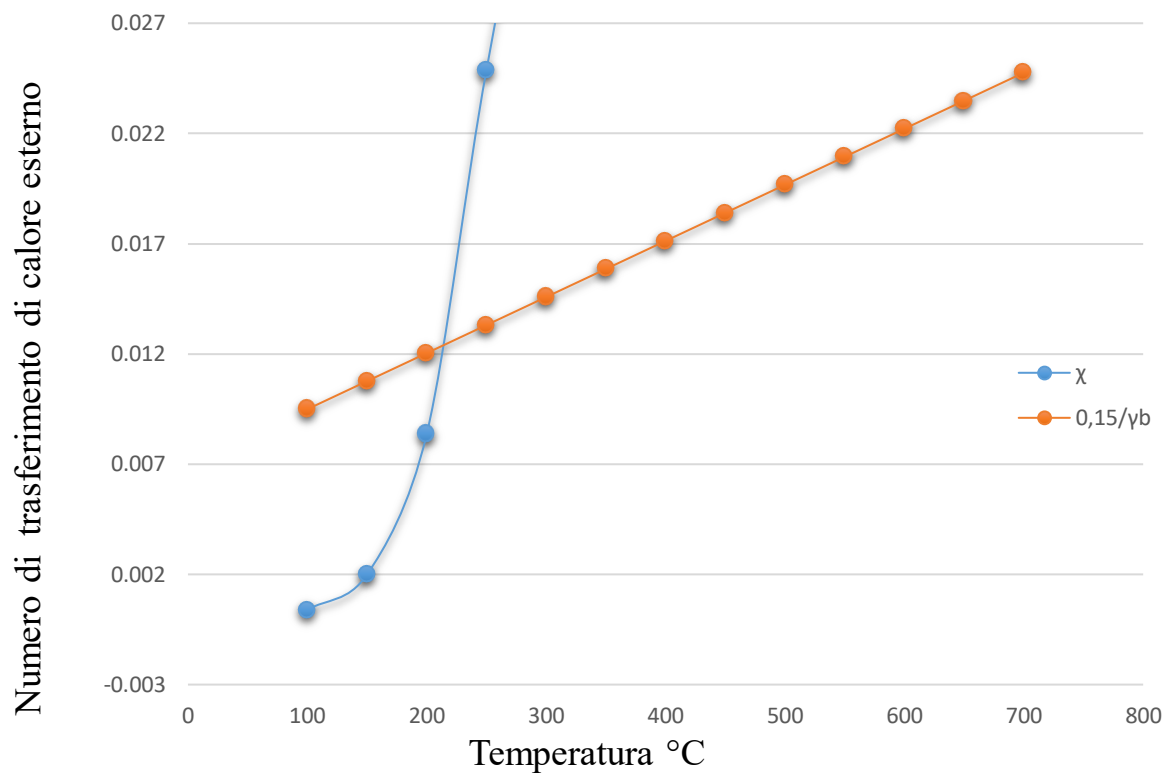


Figura 5.24: Andamento del numero di trasferimento di calore esterno in funzione della temperatura ($PdO/NiO-CO_3O_4$).

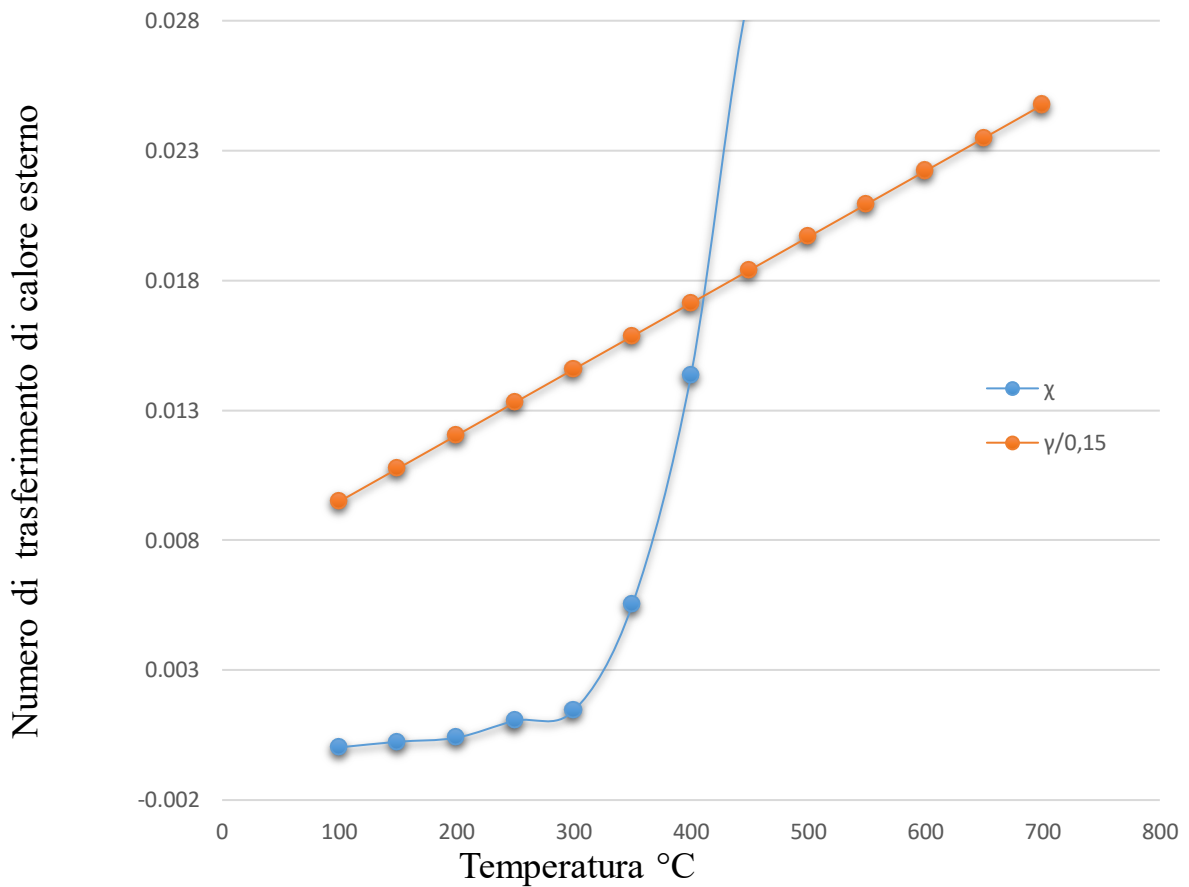


Figura 5.25: Andamento del numero di trasferimento di calore esterno in funzione della temperatura (PdO/CO_3O_4).

Le figure 5.26 e 5.27 illustrano il fatto che non ci sono limitazioni per quanto riguarda il trasferimento di calore interno infatti l'equazione di Anderson è soddisfatta per ogni temperatura e per tutti i due casi analizzati.

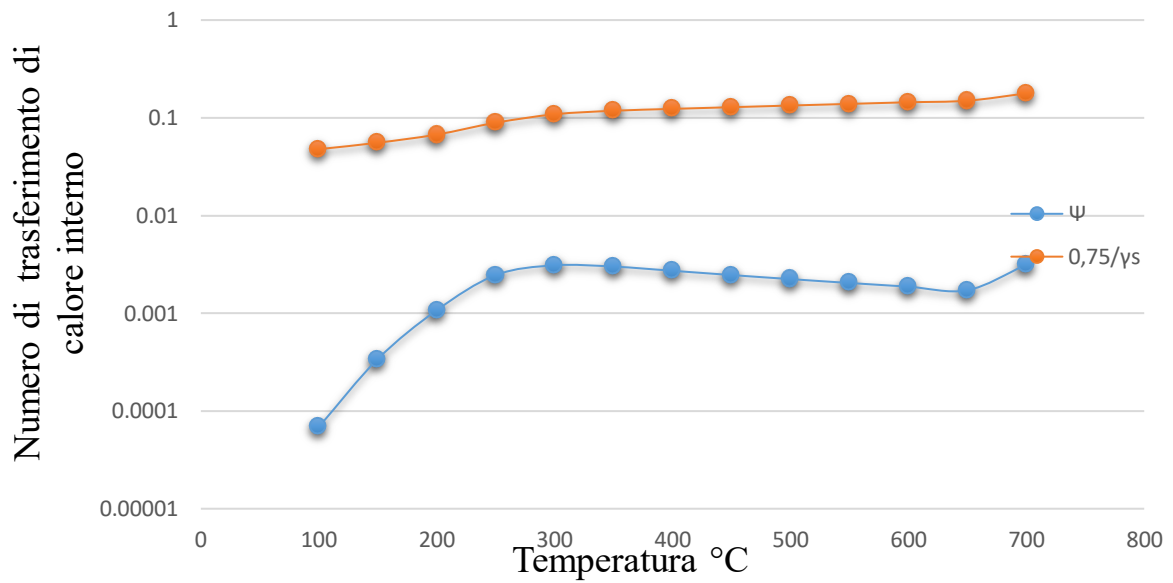


Figura 5.26: Andamento del numero di trasferimento di calore interno in funzione della temperatura (PdO/NiO-CO₃O₄).

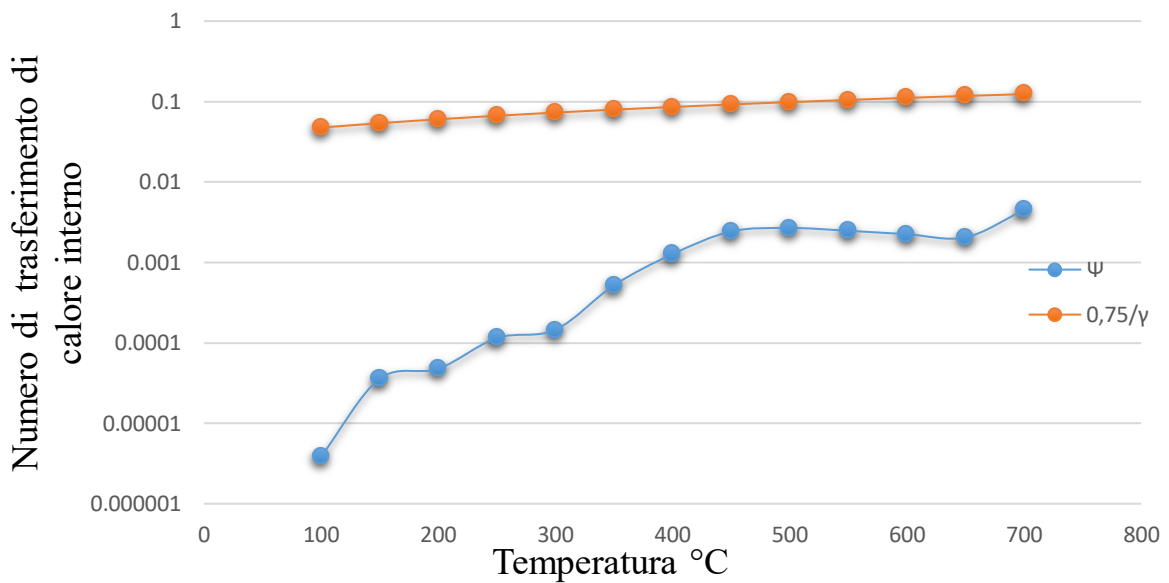


Figura 5.27: Andamento del numero di trasferimento di calore interno in funzione della temperatura (PdO/CO₃O₄).

Questo risultato è molto rilevante poiché dimostra il fatto che non ci sono gradienti di temperatura all'interno dello strato catalitico.

Questo è coerente con lo spessore dello strato catalitico infatti dato che lo strato presenta uno spessore quasi trascurabile è difficile che si possa creare un gradiente di temperatura.

5.7 Tempi caratteristici

Valori di $Da-I < 1.0$ indicano che la miscela reattiva non ha abbastanza tempo all'interno del canale per reagire. Nel caso del catalizzatore $PdO/NiO-CO_3O_4$, come evidenzia la figura 5.28, si verifica a temperatura di $150\text{ }^\circ\text{C}$, mentre nel caso del catalizzatore PdO/CO_3O_4 il numero di Damkohler assume un valore maggiore di uno a partire da $350\text{ }^\circ\text{C}$.

La temperatura di esercizio influenza il tempo di permanenza aumentando velocità del fluido, come risultato della diminuzione della densità della miscela di gas.

Pertanto, il fluido di reazione deve avere tempo sufficiente per reagire sul catalizzatore all'interno dei canali.

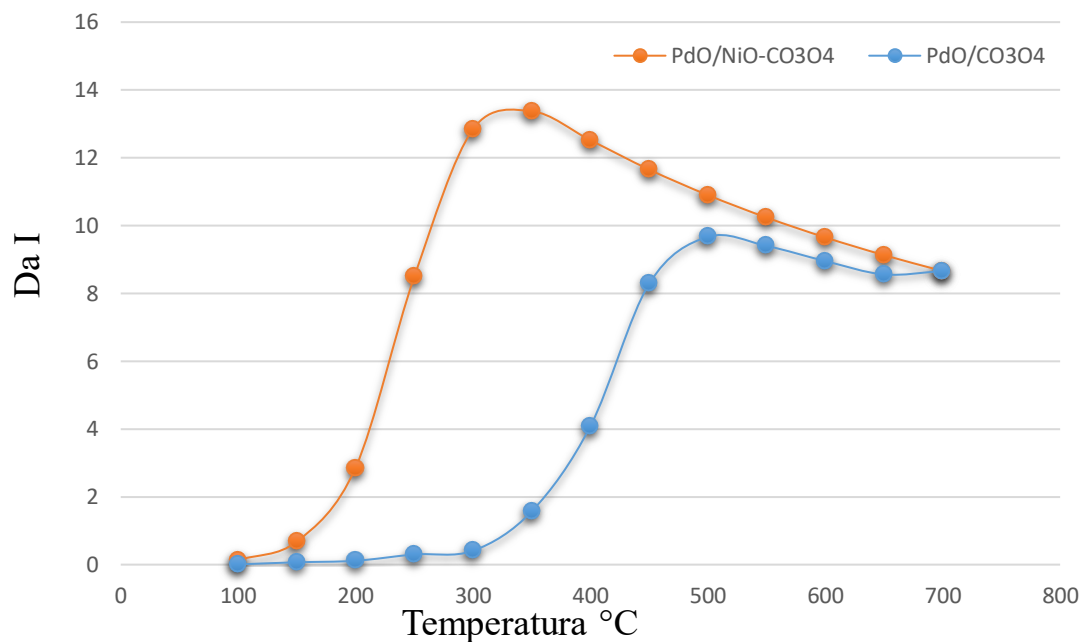


Figura 5.28. Numero $Da I$ in funzione della temperatura.

Questo evidenzia il fatto che la reazione nel catalizzatore PdO/CO_3O_4 è più lenta e quindi affinché la cinetica non diventi più controllante bisogna raggiungere temperature più elevate.

Mentre per $Da-I > 1$ il flusso ha tempo sufficiente per completare le reazioni e conseguentemente le prestazioni del catalizzatore migliorano.

Per quanto riguarda il secondo numero di Damkohler, è possibile notare dalla figura 5.29 che, il valore è un numero crescente dovuto al fatto che il tempo di reazione diminuisce sempre di più all'aumentare della temperatura e il tempo di diffusione esterna anche, dovuto al fatto che all'aumentare della temperatura la diffusività aumenta. Però a temperature elevatissime il tempo di reazione diminuisce molto di più del tempo di diffusione esterna.

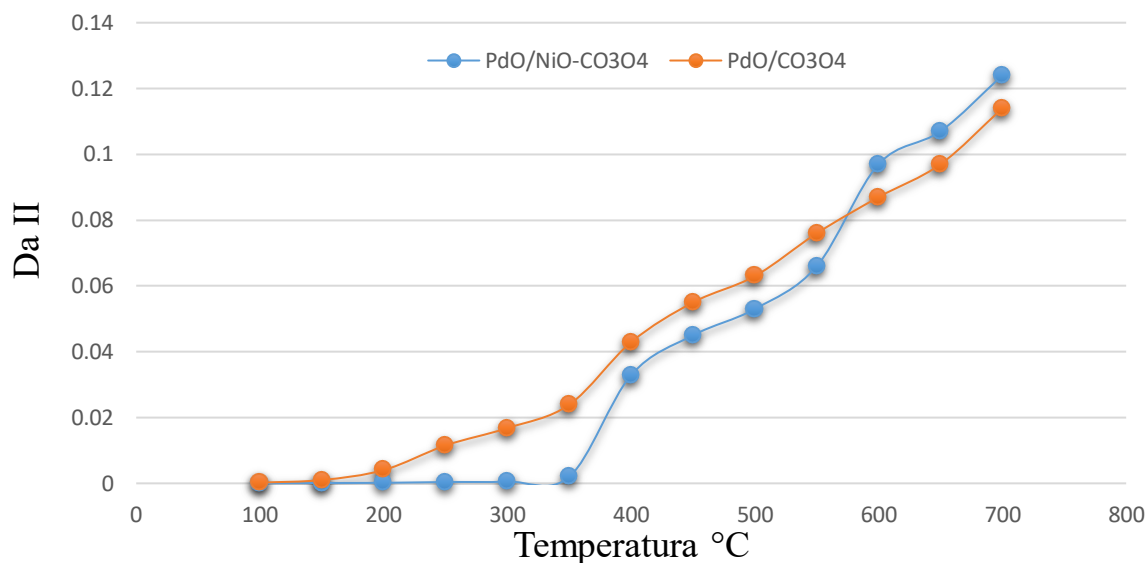


Figura 5.29. Numero Da-II in funzione della temperatura.

Dal grafico inoltre si evidenzia il fatto che a temperatura elevate il numero di Damkohler diventa maggiore di 0,1 quindi non rispetta più il parametro poiché il sistema si ha come regime controllante la diffusione esterna. Nel catalizzatore PdO/CO₃O₄ il numero di Damkohler diventa maggiore di uno a temperature più bassa rispetto al catalizzatore PdO/NiO-CO₃O₄ poiché la diffusione esterna è più marcata.

Il numero di Damkohler-III mette in evidenza il tempo di diffusione interna e il tempo di reazione. Dal grafico 5.30 si deduce che il rapporto tra i due tempi è sempre minore di uno, quindi si conclude che non ci sono problemi di diffusione interna.

Il grafico ha un andamento crescente in entrambe le situazioni poiché nuovamente il tempo di reazione diminuisce dovuto al fatto che la reazione diventa sempre più veloce.

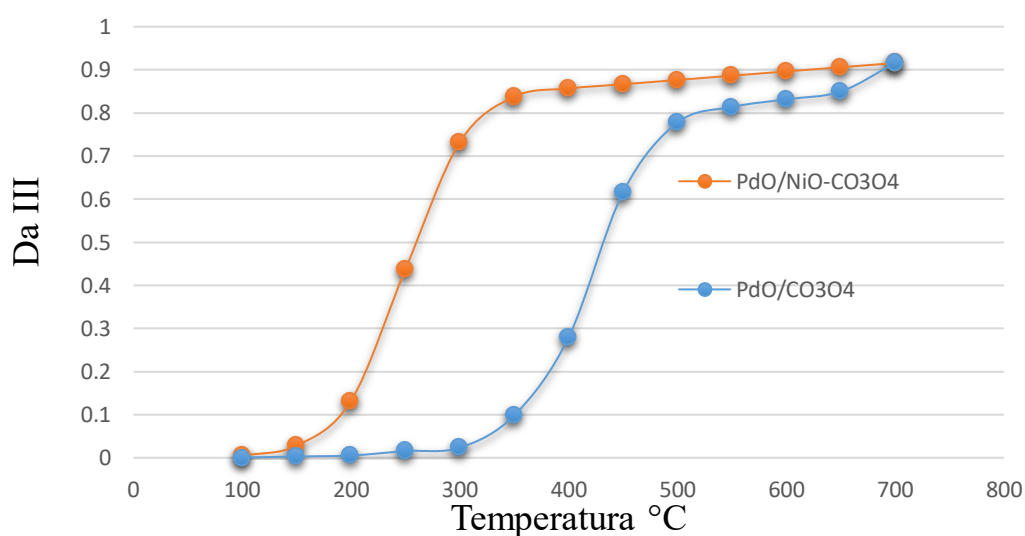


Figura 5.30. Numero Da III in funzione della temperatura.

5.8 Carberry e Weisz-Prater

Il numero di Carberry è molto importante poiché evidenzia le limitazioni di trasferimento di massa esterno se risulta essere inferiore a 0,05.

Dal grafico in figura 5.31 si evidenzia come il numero di Carberry diventa sempre più elevato data la stretta dipendenza dal coefficiente di trasferimento legato al numero di Reynolds, poiché all'aumentare della temperatura aumenta la velocità e il Carberry risulta essere sempre più grande. Nuovamente la limitazione di diffusione esterna viene rilevata a temperatura più alte e in base a questo parametro nel catalizzatore PdO/CO₃O₄ i limiti trasferimento di massa esterna vengono rilevati a temperatura sopra i 600 °C.

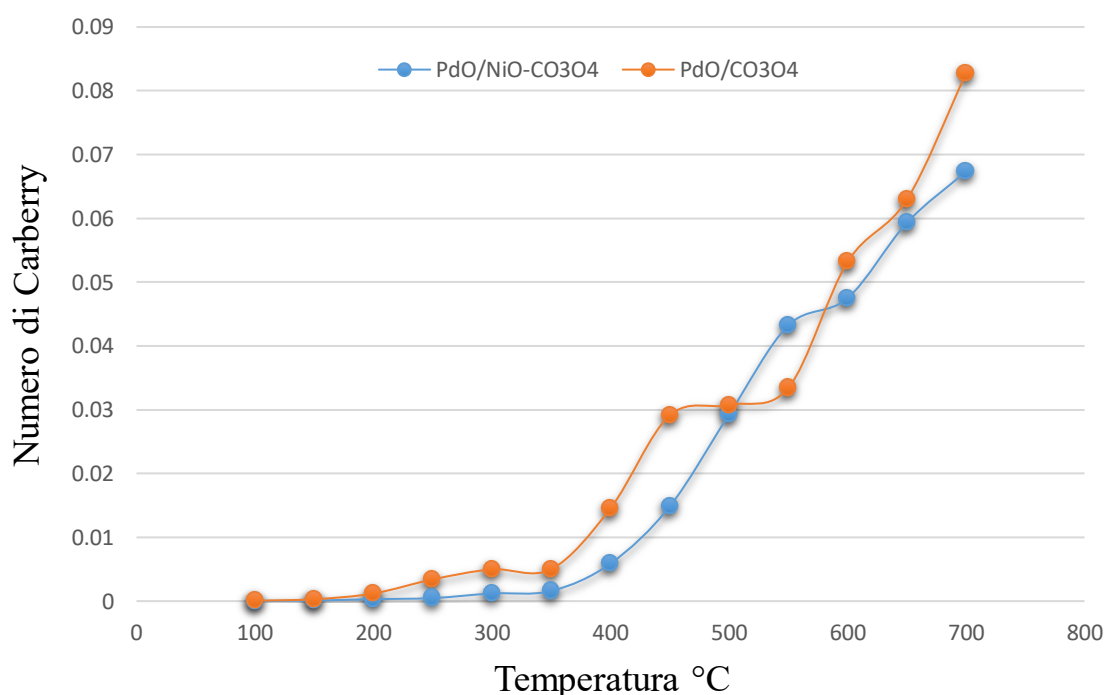


Figura 5.31: Numero di Carberry in funzione della temperatura.

Il numero di Weisz Prater come è possibile notare dalla figura 5.32 risulta avere un andamento inizialmente crescente dovuto all'aumentare della temperatura e dopo decrescente. Questo rispecchia il fatto che è presente un regime di transizione che è molto più evidente nel catalizzatore PdO/NiO-CO₃O₄. Infatti il parametro assume un valore maggiore di uno, mentre nel catalizzatore PdO/CO₃O₄ l'andamento è uguale ma non si riscontra nessuna limitazione di diffusione interna.

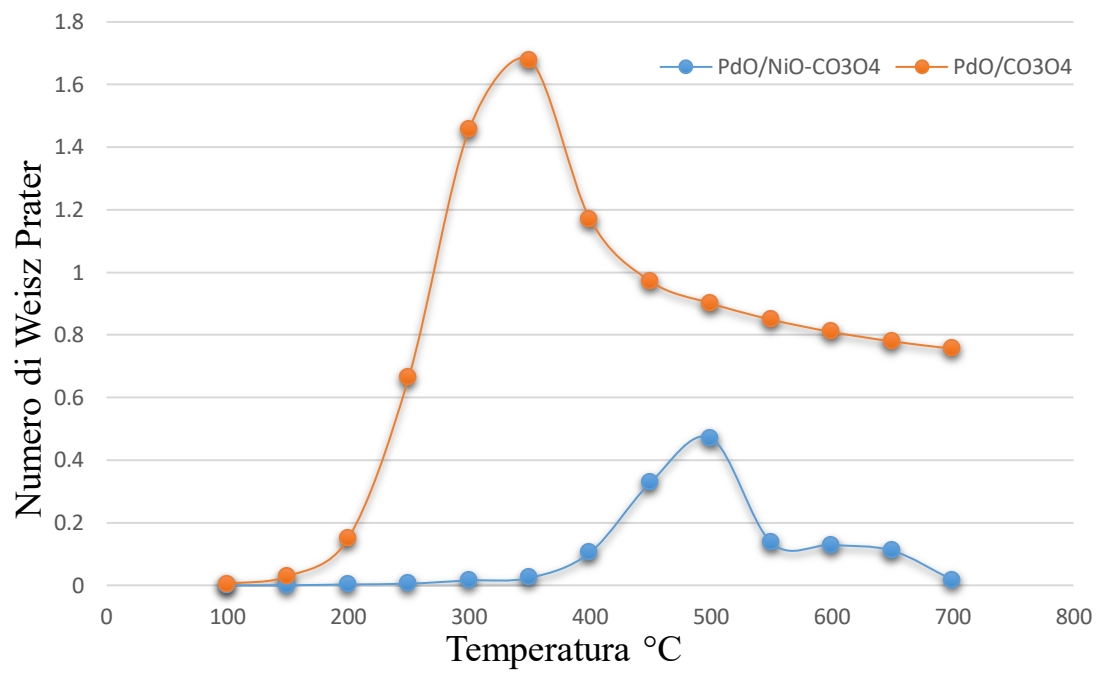


Figura 5.32: Numero di Weisz Prater in funzione della temperatura.

6. Conclusioni

La Combustione Catalitica è un'opzione tecnologica intrinsecamente pulita e sicura per garantire una conversione completa del metano, bruciando miscele gassose combustibile/aria anche al di fuori dei normali limiti di infiammabilità ed in corrispondenza di temperature operative inferiori a quelle di una fiamma tradizionale. Ciò consente di evitare i problemi di instabilità di funzionamento e soprattutto di formazione di inquinanti (CO, NO_x) tipici dei processi di combustione tradizionali. Tipicamente, le formulazioni catalitiche impiegate si basano sui metalli nobili (e/o terre rare) dal momento che Pt, Pd e Rh sono considerati tra gli elementi più attivi; Tuttavia il loro utilizzo ad alta temperatura è limitato da problemi di stabilità (Pd, Rh) e volatilità (Pt). Il principale scopo di questa tesi è stato quello capire quali strutture sono le più adatte per la combustione catalitica in termini di catalizzatore e struttura. La parte più importante è quella relativa all'analisi delle prestazioni di due diversi catalizzatori, PdO/NiO-CO₃O₄ e PdO/CO₃O₄ caratterizzati dalla stessa struttura di schiume ceramiche a cella aperte. Quindi sono state effettuate delle prove in laboratorio con i due diversi catalizzatori e sono stati raccolti dei dati valutando per entrambi i catalizzatori le curve di conversione del metano al variare della temperatura. Dalle curve di conversione risulta che il catalizzatore PdO/NiO-CO₃O₄ è migliore poiché si raggiunge una conversione completa ad una temperatura pari a 380 °C, mentre nel caso del catalizzatore PdO/CO₃O₄ la conversione totale viene raggiunta a temperatura pari a 700 °C. Questa notevole differenza è dovuta al fatto che la coppia di ossidi (NiO-CO₃O₄) presenta una sinergia tale da rendere la combustione catalitica più efficiente rispetto al catalizzatore costituito solo dallo spinello di cobalto. In seguito, è stato possibile effettuare uno studio concentrato su diversi aspetti relativi al trasferimento di massa interno ed esterno usando teorie sviluppate per determinare le resistenze a diversi livelli di temperatura e valutare il coefficiente di trasferimento globale, considerando il fatto che sia presente anche una reazione. Riuscendo a determinare le resistenze al variare della temperatura sono stati identificati tutti i regimi controllanti (cinetico, diffusivo interno, diffusivo esterno) che caratterizzano la reazione di combustione del metano al variare della temperatura. Considerando il regime in cui ci si trova, è possibile adattarsi alla reazione e garantire un'ottimizzazione del processo in modo da aumentare le prestazioni del catalizzatore e questo studio ha un significato molto rilevante. Trovarsi in un regime cinetico implica il fatto che non ha senso preoccuparsi di parametri relativi al flusso o al catalizzatore poiché essendo un regime cinetico bisogna focalizzarsi solo esclusivamente nel migliorare la reazione quindi agire su fattori come la temperatura. Se il sistema è in un regime diffusivo interno per ottimizzare il processo bisogna considerare la condizione di flusso, quindi la velocità della corrente per esempio. Ricontrare un regime diffusivo esterno invece vuol dire prendersi cura della geometria del catalizzatore quindi cercare di ottimizzare parametri come la porosità la tortuosità o lo spessore del catalizzatore. Un altro aspetto da valutare nel caso della combustione catalitica è il trasferimento di calore esterno ed interno, attraverso la valutazione dei criteri (Anderson e Mears) per capire se effettivamente nel sistema sono presenti limitazioni di calore esterno ed interno. Questo è un aspetto molto importante poiché nel momento in cui sono presenti problemi di trasferimento di calore interno ed esterno, si va incontro a problemi di sinterizzazione del catalizzatore, con conseguente disattivazione parziale del catalizzatore e diminuzione delle prestazioni del catalizzatore. Dopo aver valutato i regimi con il calcolo delle resistenze multiple, considerare i tempi caratteristici risulta essere un metodo anch'esso molto rilevante ma non esaustivo infatti considerando tutti i tempi caratteristici e i numeri di Damholker ottenuti, è possibile valutare se effettivamente i tempi di reazioni con i rispettivi

tempi di diffusione interna ed esterna garantiscono una buona prestazione del catalizzatore. I parametri di Carberry e Weisz Prater sono molto importanti dato che esprimono le limitazioni di trasferimento di massa esterno ed interno , però nuovamente risultano essere un approccio molto semplificato e non esaustivo. Quindi i due catalizzatori sono stati analizzati seguendo due metodi diversi, il primo molto complesso poiché deriva dall'analisi di diverse equazioni che coinvolgono bilanci nelle fasi che porta al calcolo specifico delle resistenze, e il secondo più semplificato dove si verifica la presenza o l'assenza di problemi di trasferimenti di massa esterna o interni valutando il valore numerico di questi parametri. L'obbiettivo della tesi è quello di identificare al meglio i regimi coinvolti al variare della temperatura in modo da ottimizzare la combustione catalitica, per ovviare a delle limitazioni di temperatura. Quindi dopo un'analisi dettagliata dei regimi si riesce a ottimizzare la combustione catalitica a qualsiasi temperatura cercando di limitare più che possibile il regime controllante coinvolto modificando i parametri relativi a quel regime controllante.

7. Lista dei simboli

Lettere latine

$a_{gs,c}$	La superficie geometrica del catalizzatore strutturato [m^{-1}]
Ca	Numero di Carberry [-]
$C_{CH_4,in}$	Concentrazione di metano all'ingresso del reattore [$mol\ m^{-3}$]
$C_{CH_4,out}$	Concentrazione di metano all'uscita del reattore [$mol\ m^{-3}$]
C_B	Concentrazione del bulk [$mol\ m^{-3}$]
C_{WB}	Concentrazione nel bulk del catalizzatore [$mol\ m^{-3}$]
C_S	Concentrazione nell'interfaccia fluido catalizzatore [$mol\ m^{-3}$]
Da	Numero di Damkolher [-]
$D_{CH_4,mix}$	Diffusività del metano nella fase gassosa [$m^2 \cdot s^{-1}$]
$D_{CH_4,e}$	Diffusività effettiva del metano nello strato catalitico [$m^2 \cdot s^{-1}$]
D_f	Diffusività molecolare [$m^2 \cdot s^{-1}$]
$d_{p,c}$	Diametro del poro della schiuma rivestita di catalizzatore [m]
d_f	Diametro schiuma [mm]
E_a	Energia di attivazione [$kJ\ mol^{-1}$]
E_{app}	Energia di attivazione apparente [$kJ\ mol^{-1}$]
F_{CH_4}	Portata molare di metano [$mol\ s^{-1}$]
F_g	Fattore geometrico [-]
k_o	Fattore pre-esponenziale [-]
k_G	Coefficiente di trasferimento di massa delle particelle esterne [$m\ s^{-1}$]
$k_{obs}(T)$	Velocità osservata per la reazione di primo ordine [$m^3\ g_{cat}^{-1}\ s^{-1}$]
$k_{m,app}$	Coefficiente globale apparente [s^{-1}]
k_m^e	Coefficiente di trasferimento di massa esterna [$m\ s^{-1}$]
k_m^i	Coefficiente di trasferimento di massa interna [$m\ s^{-1}$]
k_m^o	Coefficiente di trasferimento di massa globale [$m\ s^{-1}$]
L_m	Lunghezza della schiuma [m]
Re	Numero di Reynolds [-]
R_g	Costante universale dei gas [$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$].
$R_{\Omega,e} = R_{\Omega,2}$	Lunghezza caratteristica per la diffusione nel catalizzatore [m]
$R_{\Omega,i} = R_{\Omega,1}$	Lunghezza caratteristica per la diffusione nel fluido [m]

R_t	Resistenza globale [s m ⁻¹]
R_m^e	Resistenza trasferimento di massa esterna [s m ⁻¹]
R_m^i	Resistenza trasferimento di massa interna [s m ⁻¹]
R_r	Resistenza della reazione [s m ⁻¹]
R^{obs}	Velocità volumetrica osservata per la reazione di combustione [Kmol m ⁻³ s ⁻¹]
$r_{CH_4}^{obs}$	Velocità osservata per la reazione di combustione [Kmol Kg ⁻¹ s ⁻¹]
Sc	Numero di Schmidt [-]
Sh_e	Numero di Sherwood esterno [-]
Sh_{app}	Numero di Sherwood apparente [-]
$Sh_c(Sh_i)$	Numero di Sherwood interno [-]
$Sh_{e,\infty}(Sh_{i,\infty})$	Numero asintotico esterno(interno) di Sherwood [-]
u	Velocità del gas [m·s ⁻¹]
μ_f	Viscosità del gas [kg m ⁻¹ s ⁻¹]
t_{ext}	Tempo di diffusion esterna [s]
t_{int}	Tempo di diffusion interna [s]
t_r	Tempo di reazione [s]
W	Peso del catalizzatore [g _{cat}]
$X_{CH_4}(T)$	Conversione di metano [-]
WP	Numero di Weisz-Prater [-]
<i>Lettere Greche</i>	
δ_c	Spessore dello strato catalitico [m]
ε_w	Porosità della schiuma di zirconia [-]
ϕ	Modulo di Thiele [-]
η	Fattore di efficacia [-]
Λ	Costante utilizzata nelle correlazione per il trasferimento di massa interno [-]
λ_e	Conduktività termica effettiva [W m ⁻¹ K ⁻¹]
ρ_f	Densità del gas [kg m ⁻³]
ρ_c	Densità del catalizzatore [kg m ⁻³]
ΔH	Calore della reazione di combustione del metano [J mol ⁻¹]
χ	Numero di trasferimento di calore esterno
ψ	Numero di trasferimento di calore interno

8. Riferimenti Bibliografici

- [1] A. M. C. Ilie, C. Vaccara, Atmospheric and Soil Methane Concentrations Integrating a New Gas Detection Technology, *International Electronic Conference on Applied Science [greenhouse gas emissions]*, Colorado School of Mines, CO, USA, 10–30 November 2020.
- [2] M. Bhattacharya, M. P. Harold, V. Balakotaiah, 2004, Mass-transfer coefficients in washcoated monoliths, *Chem. Eng. J.* 50, 2939–2955.
- [3] R. Martins, E. Fortunato, R. Branquinho, 2014, Solution Combustion Synthesis: Towards a Sustainable Approach for Metal Oxides, *Chem. Eur. J.*, 22, 200-217.
- [4] G. Incerda 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, *Chem. Eng. Sci.*, 63, 5202-5217.
- [5] E.S.T. Kolaczowski, P.K.C. Li, S. Awdry, 2000, Evaluating the effective diffusivity of methane in the washcoat of a honeycomb monolith. *Appl. Catal. B: Environ.*, 25, 93–104.
- [6] J. Chen, H. Arandiyana, X. Gao, J. Li, 2015, Recent advances in catalysts for methane combustion. *Catal. Surv. Asia*, 19(3), 140-171.
- [7] H. Lee, David L. Trimm, 1995, Catalytic combustion of methane, *Fuel Proc. Techn.*, 42, 339-369.
- [8] J. Iang, X.D. Mira, D.L. Cluff, 2018, The combustion mitigation of methane as a non-CO₂ greenhouse gas, *Progr. Energy Comb. Sci.*, 66, 176-199.
- [9] L. Gong, S.W. Kyriakides, W. Yang, 2004, Compressive response of open-cell foams, morphology and elastic properties, *Fuel Proc. Techn.*, 42, 1355-1379.

- [10] Li. Herk, Y. Fan, J. Bellettre, J. Yue, L. Luo, 2020, A review on catalytic methane combustion at low temperatures: catalysts, mechanism, reaction conditions and reactor designs. *Renew. Sust. Energy Rev.*, 199, 1009-1200.
- [11] E.E. Petersen, 1965, A general criterion for diffusion influenced chemical reactions in porous solids. *Chem. Eng. Sci.*, 20, 587–591.
- [12] P. Gélin, M. Primet, 2002, Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review, *Appl. Catal.*, 39(1), 1-37.
- [13] R. Burch, P.K. Loader, 1994, Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for the combustion of methane at low concentrations, *Appl. Catal.*, 5(1), 149-164.
- [14] C.W. Roberts, C.N. Satterfield, 1966, Effectiveness factor for porous catalysts: Langmuir–Hinshelwood kinetic expressions for bimolecular surface reactions, *I.E.C. Fundamentals*, 5, 317–325.
- [15] S. Mohammed, K. Costa, 2019, Contemporary changes of greenhouse gases emission from the agricultural sector in the EU-27, *Geol. Ecol. Landscapes*, 4, 282-287.
- [16] H. Santos, M. Costa, 2008, The relative importance of external and internal transport phenomena in three way catalysts. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 51, 1409–1422.
- [17] Y. Joshi, M.P. Harold, V. Balakotaiah, 2010, Overall mass transfer coefficients and controlling regimes catalytic monoliths. *Chem. Eng. Sci.*, 65(3), 1729-1747.
- [18] Y. Joshi, M.P. Harold, V. Balakotaiah, 2009, On the use of internal mass transfer coefficients in modelling of diffusion and reaction in catalytic monoliths. *Chem. Eng. Sci.*, 64(4), 4976-4991.
- [19] S. Siemund, J.P. Leclerc, D. Schweich, M. Castagna, 1996, Three-way monolithic converter: simulations versus experiments. *Chem. Eng. Sci.*, 51, 3709–3720.
- [20] C. Singanahally, T. Aruna, Solution Combustion Synthesis, 2017, *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 62, 44-346.

- [21] S.Y. Joshi, M.P. Harold, V. Balakotaiah, 2011, Determination of kinetics and controlling regimes for H₂ oxidation on Pt/Al₂O₃ monolithic catalyst using high space velocity experiments, *Appl. Catal. B Environ.*, 102, 484-495.
- [22] S. Wójcik, G. Ercolino, M. Gajewska, C.W. Moncada Quintero, S. Specchia, A. Kotarba, 2018, Robust CO₃O₄ cordierite structured catalyst for N₂O abatement-validation of the SCS method for active phase synthesis and deposition, *Chem. Eng. J.*, 65, 2001-2200.
- [23] U. Zavyalova, P. Scholz, B. Ondruschka, 2007, Influence of cobalt precursor and fuels on the performance of combustion synthesized Co₃O₄/γ-Al₂O₃ catalysts for total oxidation of methane, *Appl. Catal. A.*, 45, 226–233.
- [24] Y. Li, C. Luo, Z. Liu, L. Sang, 2015, Catalytic oxidation characteristics of CH₄-air mixtures over metal foam monoliths, *Appl. Energy*, 156, 756-761
- [25] Z. Linjing, W. Chong, Li. Hui, 2020, Comparison analysis of global methane concentration derived from sciamachy, AIRS, and GOSAT with surface station measurements., *Chem. Eng. J.*, 42, 1823-1840.

9. Ringraziamenti

La tesi rappresenta la fine del mio percorso universitario e l'inizio di un nuovo cammino, proiettato nel mondo del lavoro e della stabilità individuale. È stato un percorso intenso con difficoltà, ma soprattutto di gioia e emozioni indescrivibili, che mi hanno formato e reso una persona matura.

In primis desidero ringraziare la Professoressa Stefania Specchia, relatore, per la disponibilità, l'attenzione e la professionalità dedicata per la stesura della tesi. Inoltre colgo l'occasione per ringraziarla non solo per aver accettato l'incarico di relatore ma soprattutto per avermi indirizzato al percorso Erasmus+, esperienza formativa meravigliosa.

Ringrazio anche la Dottoranda Carmen Moncada Quintero che ha dedicato molto del suo tempo, particolarmente nello sviluppo della parte sperimentale della tesi dove mi ha aiutato quotidianamente. Un ringraziamento particolare alla mia famiglia che mi ha permesso di studiare lontano da casa sostenendomi moralmente e economicamente. Ci tengo a ringraziare ogni componente della mia famiglia iniziando da mia mamma, la donna più importante della mia vita che ogni volta che tornavo da Torino per le festività mi aspettava sempre in aeroporto con gli occhi lucidi e con una voglia matta di riabbracciarmi. Mio padre, la colonna portante della famiglia, mi ha insegnato i valori che mi hanno permesso di superare ogni difficoltà della vita rendendomi una persona determinata e coraggiosa. Mio fratello che costituisce un esempio di vita per me, da cui ho appreso tantissimo e ha sempre cercato di evitare che potessi fare qualche sbaglio durante il mio percorso, portandomi sempre sulla strada giusta. La lontananza non mi ha permesso di trascorrere tanto tempo con la mia famiglia ma in compenso è servita per rafforzare sempre di più il nostro rapporto, e ho capito che la nostalgia di casa e della famiglia non è nulla in confronto alla gioia di incontrarsi di nuovo. Un doveroso ringraziamento è rivolto a tutti i miei amici che lascio quando tornavo in sede universitaria ma erano pronti ad accogliermi calorosamente quando ritornavo, e alle amicizie che ho creato durante il mio percorso all'interno e al di fuori dell'università.