

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

**Combustione catalitica del metano su schiume a
celle aperte di SiC e ZrO_2 ricoperte con Pd/Co_3O_4**



Relatori

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

Candidato

Giulia Pietracci

Marzo 2022

Indice

Capitolo 1	1. Introduzione.....	1
1.1.	Combustione catalitica a bassa temperatura.....	2
1.2.	I migliori catalizzatori per la <i>CMC</i>	3
1.2.1.	Catalizzatori a base di palladio.....	4
1.2.1.1.	Composti che influenzano l'attività del catalizzatore al palladio	7
1.2.2.	Un'alternativa ai metalli nobili.....	8
1.3.	Struttura del catalizzatore.....	9
1.3.1.	Schiume a celle aperte (<i>OCFs</i>).....	11
1.4.	il ruolo del supporto catalitico.....	15
Capitolo 2	2. Metodi, strumenti e materiali.....	17
2.1.	Solution combustion synthetis.....	17
2.1.1.	Il fluido organico.....	18
2.1.2.	Rapporto tra riducente e ossidante (Φ).....	20
2.1.3.	Il rapporto tra il fluido organico e i cationi metallici (F/M).....	20
2.1.4.	Precursore metallico.....	21
2.1.5.	<i>SCS</i> per il catalizzatore 3% Pd/Co_3O_4	22
2.2.	Caratterizzazione sperimentale.....	22
2.2.1.	Microscopia elettronica a scansione ad emissioni di campo (<i>FESEM</i>).....	23
2.2.3.	Temperature reduction programme (<i>TPR</i>).....	23
2.3.	Struttura e composizione del catalizzatore.....	24
Capitolo 3	3. Trasporto di materia.....	27
3.1.	Proprietà chimico-fisiche e caratteristiche geometriche delle <i>OCFs</i>	27
3.2.	Proprietà della miscela gassosa.....	31
3.3.	Trasporto di materia.....	32
3.3.1.	Coefficienti di trasferimento e resistenze.....	39
3.3.2.	Modulo di Thiele ed efficienza.....	42
3.3.3.	Determinazione di k_{obs}	42
3.3.4.	Numeri di Damkohler.....	43

3.3.5. Tempi caratteristici.....	44
Capitolo 4 4. Analisi dei dati sperimentali.....	47
4.1. Obiettivo della tesi.....	47
4.2. Test catalitici per la combustione del metano.....	47
4.2.1. Impianto pilota di laboratorio.....	49
4.3. Dati sperimentali.....	51
4.4. Energia di attivazione per la reazione di combustione di metano.....	53
4.5. Resistenze.....	54
4.6. Fattore di efficienza.....	59
4.7. Numero di Péclet.....	61
4.8. Numeri di Damkohler.....	64
Capitolo 5 5. Conclusioni.....	68
5.1. Prospettive future.....	69
Capitolo 6 6. Nomenclatura.....	71
Capitolo 7 7. Riferimenti bibliografici.....	76

Lista delle figure

Figura 1.1. Concentrazione atmosferica di metano (ppb) vs anni. [4]

Figura 1.2. Rappresentazione schematica di meccanismi con i quali si forma il PdO. [17]

Figura 1.3. Conversione di metano vs Temperatura, con catalizzatore 4% Pd/Al₂O₃. La linea continua è costituita dai dati raccolti riscaldando il sistema da 300°C a 700°C mentre quella tratteggiata con spessore maggiore da quelli raccolti durante il raffreddamento del sistema da 700 a 300°C. [16].

Figura 1.4. Esposizione del catalizzatore all'ossido di zolfo e rigenerazione di esso a 773K e 923K. [25]

Figura 1.5. T_{10%} dei BHA con una corrente di alimentazione che contiene l'1% di metano. [28]

Figura 1.6. Struttura cristallina dell'ossido di cerio. [29]

Figura 1.7. Varie forme del catalizzatore: polvere (a), sferica (a) e pellet (c). [30]

Figura 1.8. Immagine al microscopio 200 μm di una schiuma Al₂O₃/Fe – Ni [31]

Figura 1.9. Reattori monolitici ceramici [34].

Figura 1.10. Immagine sulla sinistra: Schiuma ceramica di SSiC: cella, pori e spigoli 'struts' a sezione circolare con cavità triangolare. [37]

Figura 1.11. Immagine sulla destra: cella tetra-decaedrica e struts a sezione triangolare con cavità circolare. [37]

Figura 1.12. Confronto delle T₁₀ delle OCFs caratterizzate da diversi PPI, con un'alimentazione contenente lo 0.5% di metano (A) e l'1% (B). [40]

Figura 1.13. Risultati della CMC con un'alimentazione contenente l'1% di metano: Confronto tra le T₁₀ dei catalizzatori Pd/Co₃O₄ supportati da schiume differenti, distinguibili per composizione e PPI. [40]

Figura 1.14. FESEM di SiC_45 and Zir_30 su cui è depositato 3% Pd/Co₃O₄ (ingrandimento: 70×, 25,000×, 100,000×, and 250,000×). [40]

Figura 2.1. Tecnica SCS per depositare uno strato catalitico su superfici ceramiche/metalliche. [45]

Figura 2.2. Composti utilizzati più frequentemente come fluidi riducenti per la SCS. [50]

Figura 2.3. Forma della nuvola elettronica dello ione nitrato in funzione della densità di carica del catione. [49]

Figura 2.4. FESEM: immagine di campioni di Co₃O₄ ottenuti mediante la tecnica SCS con un rapporto di ossidazione φ pari a 0.25 (A) ed a 1.25 (E). [48]

Figura 2.5. Composizione di schiume ceramiche utilizzate nel lavoro di tesi. [52]

Figura 2.6. Risultati del test TPR su ossido di spinello (a), 1%Pd/Co₃O₄ (b), 3%Pd/Co₃O₄(c) e 5%Pd/Co₃O₄. [46]

Figura 3.1. Bordi della schiuma ceramica di forma cilindrica. [54]

Figura 3.2. Canale catalitico di forma arbitraria. [62]

Figura 3.3. Trasporto di materia locale attraverso due film di gas stagnante, con reazione chimica nel washcoat. [62]

Figura 3.4. Rappresentazione del canale della schiuma con forma circolare in vengono evidenziati $A_{\Omega 2}$, $A_{\Omega 1}$ e P_{Ω} .

Figura 3.5. Canale circolare della schiuma, lo strato catalitico è rappresentato in grigio e sono indicati i raggi esterno ed interno. [63]

Figura 4.1. Impianto di laboratorio per la combustione catalitica di metano.

Figura 4.2. Grafico conversione vs temperatura del catalizzatore 1.5Zir1.5SiC al variare della portata dei reagenti.

Figura 4.3. Grafico conversione vs temperatura del catalizzatore 1Zir2SiC al variare della portata dei reagenti.

Figura 4.4. Grafico conversione vs temperatura del catalizzatore 2Zir1SiC al variare della portata dei reagenti.

Figura 4.5. Resistenze [s/m] vs temperatura [°C], WHSV=30, catalizzatore Zir1.5SiC1.5.

Figura 4.6. Resistenze [s/m] vs temperatura [°C], WHSV=60, catalizzatore Zir1.5SiC1.5.

Figura 4.7. Resistenze [s/m] vs temperatura [°C], WHSV=90, catalizzatore Zir1.5SiC1.5.

Figura 4.8. Resistenze [s/m] vs temperatura [°C], WHSV=30, catalizzatore Zir1SiC2.

Figura 4.9. Resistenze [s/m] vs temperatura [°C], WHSV=60, catalizzatore Zir1SiC2.

Figura 4.10. Resistenze [s/m] vs temperatura [°C], WHSV=90, catalizzatore Zir1SiC2.

Figura 4.11. Resistenze [s/m] vs temperatura [°C], WHSV=30, catalizzatore Zir2SiC1.

Figura 4.12. Resistenze [s/m] vs temperatura [°C], WHSV=60, catalizzatore Zir2SiC1.

Figura 4.13. Resistenze [s/m] vs temperatura [°C], WHSV=90, catalizzatore Zir2SiC1.

Figura 4.14. Fattore di efficienza vs Modulo di Thiele, WHSV=30,60,90, catalizzatore Zir1.5SiC1.5.

Figura 4.15. Fattore di efficienza vs Modulo di Thiele, WHSV=30,60,90, catalizzatore Zir1SiC2.

Figura 4.16. Fattore di efficienza vs Modulo di Thiele, WHSV=30,60,90, catalizzatore Zir2SiC1.

Figura 4.17. Péclét assiale (P_{ax}) e trasverso (P) vs temperatura, Zir1.5SiC1.5, WHSV=30,60,90.

Figura 4.18. Péclét assiale (P_{ax}) e trasverso (P) vs temperatura, Zir1SiC2, WHSV=30,60,90.

Figura 4.19. Péclét assiale (P_{ax}) e trasverso (P) vs temperatura, Zir2SiC1, WHSV=30,60,90.

Figura 4.20. Istogrammi: Numero di Damkohler I vs temperatura, per ogni catalizzatore e portata.

Figura 4.21. Istogrammi: Numero di Damkohler III vs temperatura, per ogni catalizzatore e portata.

Figura 4.22. Istogrammi: Numero di Damkohler II vs temperatura, per ogni catalizzatore e portata.

Lista delle tabelle

Tabella 3.1. Diametro medio dei pori [mm], spessore medio dei canali [mm], diametro della faccia della OCF [mm].

Tabella 3.2. densità relativa (ρ_r) e porosità delle OCF.

Tabella 3.3. Aria superficiale geometrica delle OCF [mm].

Tabella 3.4. Quantità totale di catalizzatore sulla schiuma (m_{cat}) e distribuzione del catalizzatore sulla superficie (C_{load}).

Tabella 3.5. Spessore dello strato catalitico [μm].

Tabella 3.6. Tortuosità delle OCFs.

Tabella 3.7. Parametri v per il calcolo della diffusività. [63]

Tabella 3.8. Superfici, diametri e grandezze caratteristiche per ogni catalizzatore.

Tabella 4.1. Portate molari di O_2 , CH_4 e N_2 in ingresso al catalizzatore $1.5\text{Zir}1.5\text{SiC}$, al variare della portata totale.

Tabella 4.2. Portate molari di O_2 , CH_4 e N_2 in ingresso al catalizzatore $1\text{Zir}2\text{SiC}$, al variare della portata totale.

Tabella 4.3. Portate molari di O_2 , CH_4 e N_2 in ingresso al catalizzatore $2\text{Zir}1\text{SiC}$, al variare della portata totale.

Tabella 4.4. T_{10} , T_{100} e ΔT_s per ogni catalizzatore e portata testata.

Tabella 4.5. Energie di attivazione [kJmol^{-1}].

Tabella 4.6. Valori delle costanti cinetiche per la portata di 30 WHSV per ogni catalizzatore a diverse temperature.

Capitolo 1

1. Introduzione

I gas serra (*GHG*), sono composti gassosi che assorbono calore o radiazioni ad elevata lunghezza d'onda (da 700 nm a 1 mm). La loro presenza in atmosfera determina un aumento della temperatura del globo terrestre. La luce solare e le radiazioni a bassa lunghezza d'onda passano facilmente attraverso l'atmosfera e vengono assorbite dalla superficie terrestre. Quest'ultima rilascia l'energia assorbita sotto forma di calore e radiazioni infrarosse, che sono trattenute dai gas serra in atmosfera a causa della loro struttura molecolare. La conseguenza diretta a questo fenomeno è il riscaldamento terrestre o effetto serra.

In particolare, il metano è uno dei *GHG* meno abbondanti in atmosfera e svolge un ruolo fondamentale nel ciclo del carbonio, che riguarda i processi che portano alla formazione di CH_4 dalla CO_2 e viceversa.

La produzione di metano negli ambienti naturali è controllata da fattori a loro volta influenzati dal clima. L'aumento della produzione di metano può riscaldare la Terra, che a sua volta può causare la produzione del gas a un ritmo più veloce: questo è chiamato feedback climatico positivo. [1]

Il CH_4 è il secondo *GHG* "Greenhouse gases" dopo l'anidride carbonica e assorbe la radiazione infrarossa a due lunghezze d'onda ($3.3\ \mu\text{m}$ e $7.7\ \mu\text{m}$). Sebbene la sua concentrazione nell'atmosfera sia 200 volte minore rispetto a quella della CO_2 il suo *GWP* "Global Warming Potential" è di 28 su un orizzonte temporale di 100 anni.

Il *GWP* compara l'effetto dei vari gas serra rispetto alla CO_2 ($\text{GWP}_{\text{CO}_2} = 1$). Esso è un tipo di indice semplificato, basato su proprietà radiative, che possono essere utilizzate per stimare il potenziale impatto futuro dei vari gas sul clima. Si basa su una serie di fattori, tra cui l'efficienza radiativa (capacità di assorbimento gli infrarossi), nonché il tasso di decadimento (la quantità rimossa in un dato numero di anni) di ciascun gas rispetto all'anidride carbonica.

Un *GWP* elevato è indice di una grande capacità di assorbire l'infrarosso e una lunga permanenza in atmosfera. Ciò che differenzia un gas serra da uno ordinario però, è la capacità di assorbire una radiazione per cui l'atmosfera è trasparente.

Il CH_4 presenta un *GWP* superiore ma un'emivita inferiore rispetto alla CO_2 , infatti dopo circa 10 anni la sua ossidazione genera CO_2 e H_2O in atmosfera.

Nel tempo la concentrazione di metano nell'atmosfera si è modificata: essa ha mantenuto un valore costante dagli anni Novanta fino al 2007, per poi crescere consistentemente. Questo incremento è dovuto all'attività umana (agricoltura, discariche, allevamenti, industrie e trasporti).

A parità di apporto energetico, il metano è responsabile di minori emissioni di CO_2 rispetto al petrolio o al carbone; in particolare le emissioni dovute alla benzina e al carbone sono rispettivamente il 17% e 27% superiori a quelle del gas naturale convenzionale (90% di CH_4). [2]

Oltre ai fenomeni che determinano la formazione del metano ci sono anche fattori che lo consumano. Il radicale idrossilico OH , ad esempio, reagisce con alcuni composti organici, tra cui il metano. La presenza di

OH dipende dai composti NO_x , dalle radiazioni UV e dalla presenza di vapore acqueo. La generazione di OH dall'acqua e la sua reazione con il metano dipendono entrambe dalla temperatura media terrestre.

Le fonti di metano sono naturali o dovute all'attività umana. Le prime includono paludi, sedimenti oceanici, idrati di metano, fonti geologiche e la fauna, esse rispondono in maniera differente alle variazioni della temperatura terrestre. Le seconde includono la combustione della biomassa, gli allevamenti bovini, fughe dovute al sistema estrattivo e distributivo, perdite dovute al fracking (rottura di rocce argillose per il recupero di idrocarburi), veicoli a gas naturale e discariche. [1][3]

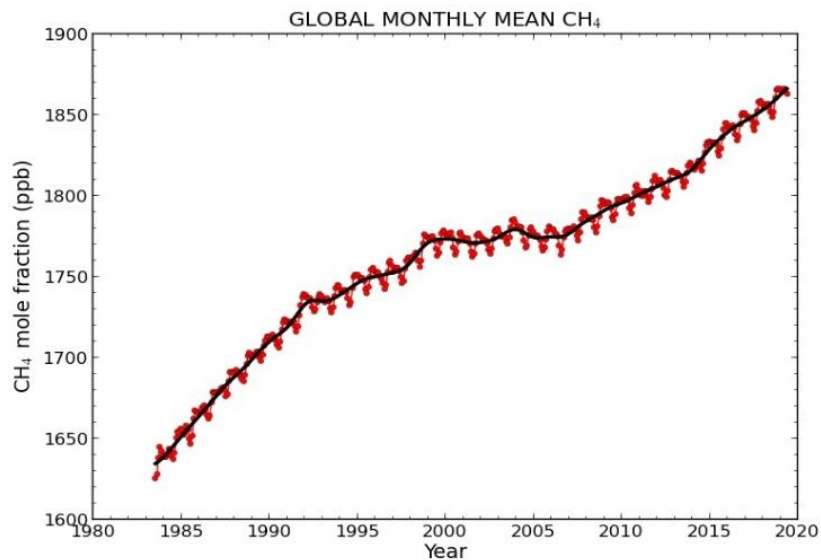


Figura 1.1. Concentrazione atmosferica di metano (ppb) vs anni. [4]

L'incremento delle emissioni di metano ha quindi contribuito in questi anni all'aumento della temperatura media terrestre e di conseguenza all'innalzamento delle acque degli oceani. Tra il 2001 e 2010 c'è stato un innalzamento della temperatura di $0.217\text{ }^{\circ}\text{C}$ e in più, dopo il 2003 il livello dell'acqua negli oceani si è innalzato di 3.1 mm per anno. [5]

Le emissioni dell'industria fossile e automobilistica superano le 200 tonnellate annue. [6]

Il Gas Naturale (90% CH_4) è una buona alternativa agli altri combustibili, in quanto le sue emissioni sono minori, sia in termini di CO_2 che di NO_x e particelle, in aggiunta esso è più economico e presenta una vasta gamma di catalizzatori tramite cui si può implementare il processo di combustione. [7]

Esso presenta caratteristiche che lo rendono più allettante rispetto ad altri composti ma è comunque una fonte di inquinamento per cui è bene ridurre il suo rilascio in atmosfera.

1.1. Combustione catalitica a bassa temperatura

La combustione catalitica può essere suddivisa in due categorie: a bassa temperatura ($LTCC$) e ad alta temperatura ($HTCC$).

Si parla di $LTCC$ se si conducono delle reazioni nell'intervallo di temperatura $300 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, necessarie ad eliminare tracce di sostanze chimiche organiche volatili (VOC), idrocarburi residui o altri composti organici

presenti nei gas di spurgo o nei processi petrolchimici. Essa riesce a trattare delle miscele gassose in cui gli inquinanti sono presenti a partire da concentrazioni di centinaia di *ppm* fino al 4 – 6% del totale e li elimina con un'efficienza del 99%.

Ad esempio, i vapori di formaldeide, benzene, toluene e xileni, solventi come etanolo, butanolo, etil acetato possono essere tutti bruciati ed eliminati su catalizzatori di platino o palladio alla temperatura di 200 – 400 °C.

Un'altra crescente applicazione della *LTCC* è nel campo dei convertitori catalitici dei veicoli a gas naturale. Le condizioni operative sono diverse da quelle dei combustori nelle turbine a gas.

Nel sistema catalitico di un veicolo alimentato a gas naturale si devono trattare miscele gassose caratterizzate, oltre che da una bassa concentrazione di metano, da notevoli quantità di monossido di carbonio, anidride carbonica, acqua e ossidi di azoto. Inoltre, un tale catalizzatore deve funzionare a temperature generalmente inferiori dei 550 °C. [8]

La molecola di metano è molto stabile e per attuare la sua ossidazione è necessaria un'energia di attivazione di circa 200 kJmol^{-1} , utilizzando invece un catalizzatore opportuno si può ridurre fino ai 90 – 110 kJmol^{-1} . [9]

1.2. I migliori catalizzatori per la *CMC*

I catalizzatori più utilizzati nella *CMC* sono i metalli nobili, essi sono molto costosi, quindi nella maggior parte degli studi, che si sono svolti negli ultimi decenni, sono stati depositati su supporti specifici.

Sebbene abbiano un'elevata attività per sito, maggiore rispetto agli ossidi di altri metalli, presentano degli svantaggi, come elevata volatilità, poca disponibilità e stabilità durante i processi.

Per questioni economiche ma anche pratiche, si utilizzano dei supporti su cui i metalli vengono dispersi, ad esempio idrossiapatite (*HAP*), ZrO_2 , CeO_2 e Al_2O_3 . Ognuno di essi ha un'influenza differente sulle proprietà del metallo.

L'ossido di cerio con la sua capacità di assorbire e rilasciare ossigeno semplifica l'ossidazione del metano legato al sito attivo *PdO*. La zirconia invece fa avvenire la combustione a temperature più contenute.

L'*Rh*, ad esempio, ha buone prestazioni se usato singolarmente e riesce a migliorare quelle di altri metalli se aggiunto in piccole percentuali.

Per utilizzare quantità minime di questi materiali, solitamente vengono fatte delle prove a diversi *wt%* per trovare un compromesso tra costi e potenzialità. Disperdere 1 *wt % Rh* su 10 *wt% BaO – MnOx* permette di arrivare ad una conversione massima di metano in CO_2 e H_2O a 350 °C; la presenza di questa esigua quantità di metallo sull'ossido permette di traslare la $T_{90\%}$ ad una temperatura più bassa di 50 °C. [10]

Il *Pd* disperso sulla ceria, invece, raggiunge buoni valori di conversione, circa il 90 %, a 500° C; in questo caso concentrazioni inferiori di palladio peggiorano drasticamente le potenzialità del catalizzatore. [11]

Come si è già detto, si possono disperdere più tipologie di metalli nobili su un ossido. Utilizzare platino e palladio, su allumina, con un rapporto molare 1: 2, peggiora l'attività del sistema, questo perché il *Pt* tende a ridurre il *Pd* in un range di temperatura compreso tra 200 – 500 °C. [12]

Se invece il supporto è CeO_2 , utilizzare un sistema trimetallico di Pd , Pt , Au , è vantaggioso rispetto a quello monometallico perché migliora la dispersione del palladio e garantisce un rapporto ottimale Pd/PdO . [13]

Utilizzando l' HAP , l' Rh e il Pd tendono ad ossidarsi più facilmente, mentre il Pt e Ru si disperdono di più ma vengono ossidati con più difficoltà; quindi, tenderanno a formare meno siti attivi. [14]

Utilizzando un supporto di Allumina, invece, si è notato che creando un catalizzatore misto, ad esempio, disperdendo Rh e Pt , piuttosto che utilizzandoli singolarmente, il sistema porta avanti una combustione più performante; questa tendenza aumenta con l'aumentare della percentuale di Rh sulla superficie [15] Il platino è già volatile nella sua forma ossidata a temperature di $400^\circ C$.

1.2.1. Catalizzatori a base di palladio

Il Pd è uno dei catalizzatori più vantaggiosi e prestanti nella combustione del metano per varie ragioni. L'ossido di palladio è stabile in un range di temperatura ampio ($300 - 800^\circ C$), che include le basse temperature a cui vuole essere condotta la reazione.

La stabilità termica del PdO in presenza di ossigeno varia a seconda del supporto che viene utilizzato.

Se si utilizzano come supporti CeO_2 o TiO_2 oppure un mix di questi, si possono notare delle differenti temperature di riduzione del palladio ottenute mediante la prova TPR ; in particolare, per il primo supporto si ha una temperatura di riduzione del palladio di circa $162^\circ C$, per il secondo una vicina a quella ambiente e per il terzo, una di $80^\circ C$. [16] [8] [17]

Per determinare le temperature di riduzione e ossidazione, di solito si attuano delle analisi termogravimetriche, che mostrano la variazione di peso del campione di catalizzatore in funzione della temperatura.

A volte può capitare che durante il riscaldamento della prova termogravimetrica, prima del raggiungimento della temperatura di decomposizione, ci sia un piccolo aumento di peso del catalizzatore, alcuni lo attribuiscono alla formazione di altre tipologie di ossidi di palladio, in quanto esso si presenta con diversi numeri di valenza sulla superficie. [18]

Il catalizzatore al palladio assorbe quantità di ossigeno ottimali a circa $600^\circ C$. L'ossidazione di quest'ultimo, in termini di entità dipende dalla dispersione del Pd e dalla temperatura.

Più il Pd è ben disperso più è facile l'ossidazione. L'entità della dispersione dipende dalla tecnica utilizzata per realizzare il catalizzatore e dal supporto.

Il meccanismo con cui il palladio si ossida non è ancora chiaro, ci sono varie ipotesi. Il pensiero comune è che l'ossidazione cominci sulle imperfezioni del Pd metallico. Di seguito, nella **Figura 1.2**, si possono vedere tre esempi di teorie che spiegano il meccanismo di ossidazione [17]:

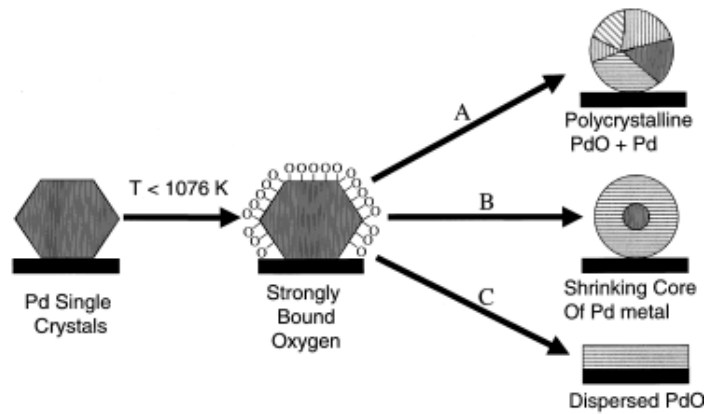


Figura 1.2. Rappresentazione schematica di meccanismi con i quali si forma il PdO. [17]

Si può affermare che l'ossido occupa un volume maggiore rispetto alla forma metallica e che a basse temperature è la forma più attiva. L'ossidazione è più veloce se sulla superficie sono già presenti tracce di ossigeno.

Il fatto che l'ossidazione del PdO porti anche ad un aumento di volume, forse può suggerire un processo di ossidazione mediante il meccanismo A nella **Figura 1.2.** ovvero quello che descrive la formazione di policristalli di Pd e PdO.

In alcuni studi si suppone che l'ossidazione avvenga tramite tre step:

- 1) adsorbimento dell'ossigeno sulla superficie dei cristalli di Pd per formare ossigeno chemi-adsorbito o PdO superficiale;
- 2) diffusione dell'ossigeno adsorbito attraverso lo strato di ossido PdO;
- 3) formazione di PdO nel bulk del cristallo quando si raggiunge una concentrazione critica di saturazione in superficie. [19]

Altri studi hanno osservato la presenza di due tipologie di ossido di palladio: disperso e cristallino. Il secondo si differenzia in quanto ha dimensioni minori ed è più reattivo. [20]

L'ossidazione superficiale è più veloce di quella nel bulk e i meccanismi di ossidazione sono influenzati dalle condizioni di processo, dalla dispersione del catalizzatore, dai pretrattamenti subiti e dal mix di reagenti.

Per avere un esempio del comportamento cinetico dell'ossido di palladio si può osservare il grafico conversione vs temperatura del catalizzatore 4% Pd/Al₂O₃ (**Figura 1.3**).

Il grafico è costituito da due curve, la prima, continua, ottenuta mediante i dati raccolti durante il riscaldamento del sistema e la seconda, tratteggiata, costituita da quelli ottenuti durante il ciclo di raffreddamento.

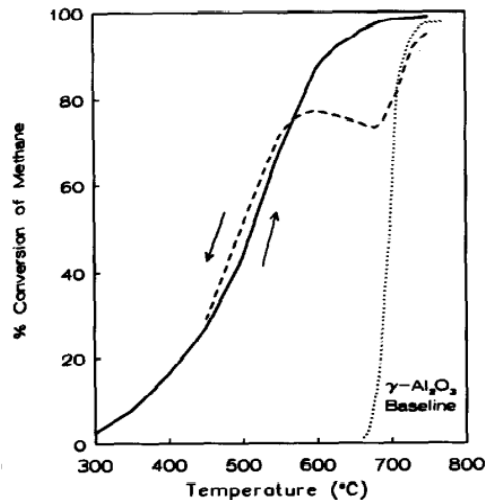


Figura 1.3. Conversione di metano vs Temperatura, con catalizzatore 4% Pd/Al₂O₃. La linea continua è costituita dai dati raccolti riscaldando il sistema da 300°C a 700°C mentre quella tratteggiata con spessore maggiore da quelli raccolti durante il raffreddamento del sistema da 700 a 300°C. [21]

Durante il riscaldamento la curva conversione vs temperatura ha la classica forma ad “S” delle reazioni esotermiche mentre la curva tratteggiata ha un andamento particolare. Ad una temperatura compresa tra i 700 e 800°C si può dire, per quanto evidenziato in precedenza, di avere un sistema misto PdO/Pd. Abbassando la temperatura, il catalizzatore più prestante risulta essere il PdO, quindi la presenza del Pd metallico incide sull’attività del sistema e porta ad ottenere un minimo nella conversione durante il raffreddamento.

A circa 650 °C, la temperatura di ossidazione del Pd, la conversione ricomincia a crescere per poi riprendere un andamento simile a quello della curva continua.

Durante il raffreddamento, per spiegare il fenomeno dell’aumento di conversione con la diminuzione di temperatura, è stata utilizzata da alcuni autori la teoria dell’energia di attivazione negativa. A temperature più elevate essi utilizzavano l’ *Ea* del Pd (47.9 kcal/mol), a quelle intermedie la negativa e alle temperature inferiori quella del PdO (17.8 kcal/mole) [22].

Il minimo di conversione osservabile sulla curva tratteggiata in **Figura 1.3.** è proprio del catalizzatore al palladio, quindi esso si può verificare per qualsiasi tipo di supporto.

L’unica differenza sarà data dalle temperature a cui esso si verificherà, in quanto l’ossidazione del palladio metallico e quindi la sua stabilità termica dipendono strettamente dal tipo di supporto utilizzato.

Le prestazioni del catalizzatore metallico dipendono da molti fattori, tra cui il mix di reagenti, lo stato della superficie del catalizzatore e anche il metallo scelto. Il Pd, come già detto, opera meglio nella sua forma ossidata, è stabile a basse temperature e in grado di condurre la reazione di combustione del metano tramite un meccanismo eterolitico. [23]

Diversi studi hanno provato a descrivere il meccanismo di ossidazione del metano, utilizzando come catalizzatore un metallo nobile. La teoria classica afferma che il metano è assorbito sulla superficie del catalizzatore e può formare due radicali, il metile o il metilene.

Il secondo viene subito ossidato, mentre il primo reagisce con l'ossigeno adsorbito formando formaldeide che poi si decompone in monossido di carbonio e ioni idrogeno, questi reagendo nuovamente con l'ossigeno adsorbito, si convertono in anidride carbonica e acqua che vengono rilasciate nell'ambiente. [24]

1.2.1.1. Composti che influenzano l'attività del catalizzatore al palladio

Attualmente si utilizzano molti veicoli che si alimentano tramite il gas naturale. Esso è costituito principalmente da metano, ma di solito sono presenti altri gas che possono influire sul decorso della reazione come il vapore acqueo e l' H_2S .

Un altro costituente del gas naturale è l' H_2S , presente, di solito, solo in tracce (1ppm). Esso reagisce con l'ossigeno, si ossida diventando SO_2 e poi viene adsorbito sotto forma di SO_3 dal catalizzatore. L'ossido di zolfo adsorbito poi, reagirà con il Pd formando $PdSO_4$.

Il solfato di potassio non è in grado di reagire con il metano, di conseguenza l'attività del sistema tende ad abbassarsi. Una scelta intelligente è quella di utilizzare un supporto in grado di reagire con gli ossidi di zolfo per non far disattivare il sito attivo PdO.

L'ossido SO_2 reagirà con il supporto invece che con il catalizzatore e quindi il sito attivo non verrà modificato, finché la superficie intorno al Pd/PdO non sarà saturata.

Il palladio è particolarmente sensibile allo zolfo. Esso può essere rigenerato parzialmente con trattamenti ad alta temperatura. Se la temperatura non è sufficientemente elevata, si ha solo una migrazione dell'ossido dal catalizzatore al supporto, mentre a temperature adeguate, lo zolfo viene rilasciato sotto forma di SO_2 e O_2 . [25] [8]

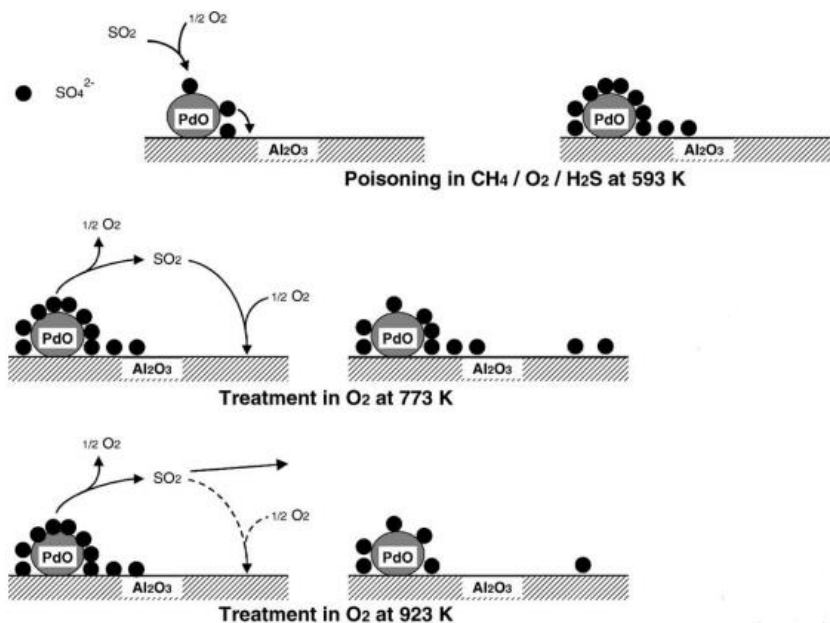


Figura 1.4. Esposizione del catalizzatore all'ossido di zolfo e rigenerazione di esso a 773K e 923K. [25]

Ci potrebbero essere anche dei composti dannosi per il palladio derivanti dai processi necessari alla realizzazione del catalizzatore. Ad esempio, non si consiglia di utilizzare cloruro di palladio come precursore, in quanto ioni cloruro dispersi sul supporto catalitico bloccano i siti che permettono il chemi-adsorbimento del metano. Una volta presenti gli anioni cloro, per eliminarli, oltre ad un processo di calcinazione, sono necessari dei cicli di pulizia specifici.

Anche gli organosilossani e gli alogeni sono dannosi per il palladio. Tra gli alogenuri, quelli contenenti il bromo hanno un effetto inibitore più marcato rispetto agli altri, essi in particolare inibiscono i siti che attivano o adsorbono l'ossigeno. Gli organosilossani invece rilasciano gruppi siliconici che penetrano nei siti attivi, bloccandoli. [26]

1.2.2. Un' alternativa ai metalli nobili

Un'alternativa che viene proposta ai metalli nobili è quella degli ossidi, economici e con una discreta attività catalitica, inseriti nel sistema singolarmente o miscelati. Un esempio è l'ossido di cobalto Co_3O_4 che per migliorare le sue proprietà catalitiche, necessita di un supporto come l'ossido di cerio e zirconia; questi presentano delle particolari caratteristiche come un'elevata capacità di scambio di elettroni, una morfologia e struttura cristallina che li rendono meno sensibili alle sollecitazioni esterne chimiche o termiche. [27]

Si può dedurre, che una combinazione di ossidi, porta ad ottenere delle prestazioni migliori, rispetto a quelle ottenibili mediante l'utilizzo di una sola tipologia di ossido, in quanto si ha una combinazione delle loro proprietà.

Un'altra alternativa è l'esa-alluminato, che presenta delle proprietà promettenti per lavorare ad alte temperature. Esso è costituito da alluminio, metalli alcalini e ossigeno. La sua stabilità termica deriva dalla sua struttura lamellare. Il tipo di cristallo che si forma, dipende dal raggio ionico e la valenza dei cationi metallici. Esso in ogni caso ha una bassa attività catalitica ed è per questo che si sono condotti degli studi per migliorarla. Una tecnica utilizzata è quella della sostituzione di cationi:

nel $BaAl_{12}O_{19}$ ad esempio, l'alluminio viene in parte sostituito con cationi di altri metalli come Mn . Di seguito si può vedere come varia la temperatura a cui avviene il 10 % della conversione in funzione della sostituzione [28]:

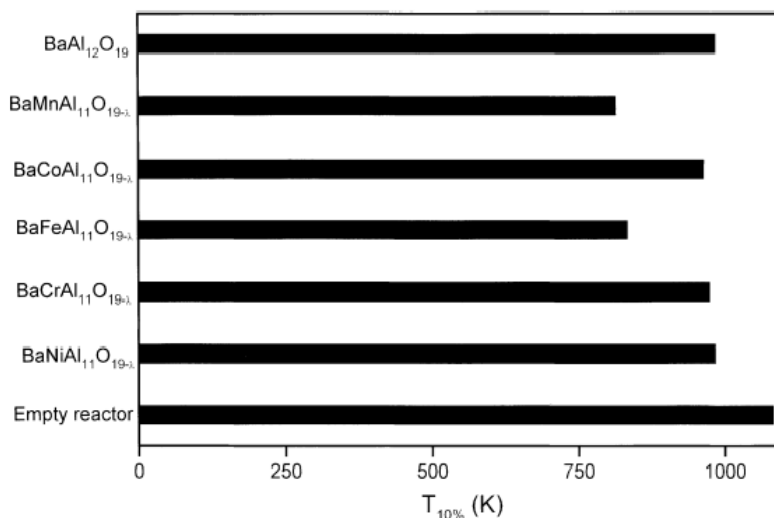


Figura 1.5. $T_{10\%}$ vs Temperatura dei BHA con una corrente di alimentazione che contiene l'1% di metano. [28]

Gli ossidi che presentano una struttura fluoritica, come la ceria, la zirconia e l'ossido di torio, hanno una struttura cristallina cubica a facce centrate, nella quale ogni ione tetravalente è circondato da otto ioni ossigeno O^{2-} , che formano i vertici del cubo. Si caratterizzano per la presenza vacanze di ossigeno in quanto i cationi e gli anioni si spostano dalla loro posizione originaria nel reticolo o vengono persi dalla struttura cristallina.

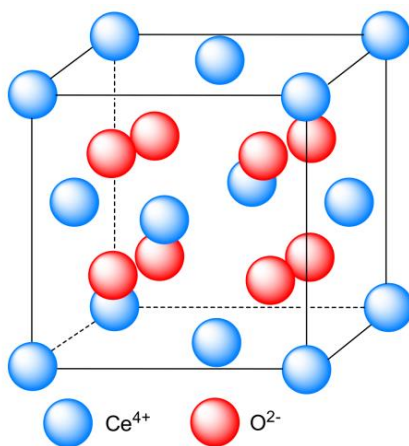


Figura 1.6. Struttura cristallina dell'ossido di cerio. [29]

L'ossido di cerio, CeO_2 , è un catalizzatore molto promettente grazie alla capacità del Ce di cambiare rapidamente il suo numero di ossidazione da Ce^{4+} a Ce^{3+} , con un successivo rilascio di ossigeno dal suo reticolo alle specie vicine. Esso ha una buona selettività nei confronti della reazione di combustione del metano.

La ceria viene, inoltre, combinata con l'ossido di rame per migliorare le sue prestazioni. L'ossido di ceria grazie alle sue proprietà redox è in grado di inglobare l'ossigeno mentre il rame presenta molti siti attivi per il metano.

1.3. Struttura del catalizzatore

La struttura del catalizzatore impiegato nella combustione del metano influisce sulla caduta di pressione e sui trasporti di massa e calore nel sistema.

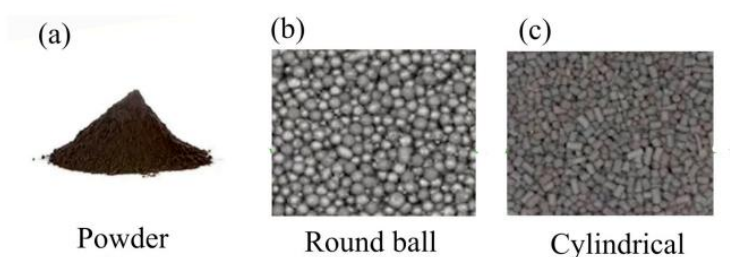


Figura 1.7. Varie forme del catalizzatore: polvere (a), sferica (a) e pellet (c). [30]

Per aumentare la durabilità del catalizzatore, si sono cominciati ad utilizzare dei supporti; in particolare questi ultimi, di varie forme, vengono ricoperti da uno strato di materiale catalitico 'washcoat'. Quelli di maggiore interesse attualmente, per la combustione di metano, sono i monoliti e le schiume. [30]

Le schiume a celle aperte ceramiche sono utilizzate per molteplici applicazioni. Sia le schiume a celle chiuse, che quelle aperte sono utilizzate come materiali termoisolanti per forni, materiali antincendio, e bruciatori a combustione di gas. Esse, inoltre, vengono molto utilizzate come filtri per metalli fusi, filtri per i gas di scarico dei veicoli, substrati catalitici, filtri industriali per gas caldi e filtri antigrasso per cucine commerciali. Sono in corso anche applicazioni in espansione presenti in ambito elettronico e biomedico.

Le schiume già disponibili in commercio o studiate, sono realizzate in vari materiali: cordierite, mullite, carburo di silicio, allumina, zirconia parzialmente stabilizzata e alcuni sistemi compositi SiC-allumina, allumina-zirconia, allumina-mullite emullite-zirconia.

La loro applicazione come isolanti termici è dovuta alle seguenti caratteristiche: stabilità termica, bassa conducibilità termica, bassa densità, resistenza al calore applicato ciclicamente, resistenza agli shock termici, basso assorbimento e adsorbimento di gas, basso calore specifico e anche perché sono disponibili in varie dimensioni e configurazioni.

Le schiume, come si è già detto, vengono utilizzate per rimuovere impurità non metalliche dai flussi di metalli fusi. Esse sono in grado di resistere alle elevate temperature anche alla presenza di metalli reattivi come il titanio e l'alluminio. In questo contesto è di fondamentale importanza anche la resistenza allo shock termico, che cresce con la dimensione delle celle e con la densità.

I filtri a schiuma ceramica eliminano il particolato dai flussi di gas caldo con efficienze elevate. Per ottenere filtri prestanti, si devono utilizzare design e materiali specifici per la schiuma. Questo tipo di filtrazione può essere utilizzata nei processi industriali per l'incenerimento dei rifiuti e per l'eliminazione del particolato sottile dai gas combusti del diesel. Per questa applicazione oltre alla stabilità chimica, termica e meccanica, la schiuma deve rimanere in buone condizioni per ampi intervalli temporali.

Un filtro da particolato, inoltre, deve resistere a variazioni di composizione del gas, della sua temperatura, pressione e portata, ma anche a sollecitazioni meccaniche e vibrazionali, mantenendo un'elevata efficienza filtrante.

Materiali come la mullite, cordierite, nitrato e carburo di silicio, sono largamente utilizzati in questo ultimo settore descritto. In particolare, gli ossidi hanno alcuni vantaggi rispetto ai materiali che non lo sono. Essi contengono una fase ossidata stabile, che non è sensibile a transizioni di fase durante il processo. Queste mantengono anche la loro integrità fisica all'esposizione a miscele gassose di alcali. La degradazione della schiuma, di solito avviene, dopo lunghi cicli di applicazione.[31]

Le proprietà delle OCFs ceramiche le rendono particolarmente adatte a ricoprire il ruolo di supporto catalitico in reazioni di vario genere. Esse non partecipano alla reazione, infatti hanno anche un'elevata stabilità chimica, ma vengono ricoperte da strati catalitici dello spessore di decine di micron.

Ci sono moltissimi processi con i quali si possono realizzare le schiume, ad esempio, la fusione di fibre e granuli pre-sintetizzati, metodi di tipo sol-gel, pirolisi di vari additivi organici, tramite il metodo di replicazione e quello di generazione di bolle.

Il metodo di replicazione consiste nel ricoprire con materiale ceramico, tramite impregnamento, un supporto polimerico poroso; successivamente il sistema subisce una calcinazione per far sinterizzare lo scheletro ceramico, rimuovere i componenti volatili e il polimero all'interno. [32]

Le schiume sono molto utilizzate nella combustione di metano in eccesso di ossigeno. Alle proprietà sopra citate, si può aggiungere, che necessitano di una quantità minima di catalizzatore sulla loro superficie.

Esistono vari tentativi di modellizzazione matematica del sistema monolitico, dove si preferisce studiare l'intera struttura facendo riferimento ad un solo canale di quest'ultima. Per modellizzare le schiume, i vari studi sono partiti dal modello precedente e hanno tenuto conto della tortuosità presente e quindi della maggiore turbolenza nei loro canali non regolari. [33] [34]

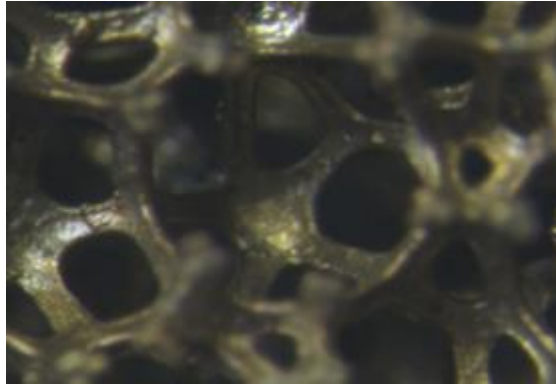


Figura 1.8. Immagine al microscopio 200 μm di una schiuma $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe} - \text{Ni}$. [31]

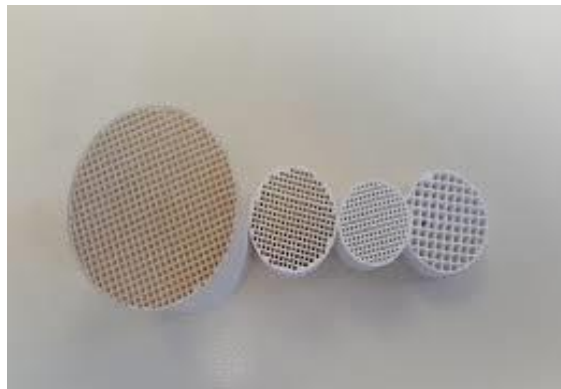


Figura 1.9. Reattori monolitici ceramici. [34]

1.3.1. Schiume a celle aperte (*OCFs*)

Di seguito vengono date maggiori informazioni sul sistema strutturato *OCF*, che viene utilizzato come struttura del catalizzatore in questo lavoro di tesi.

Nel paragrafo precedente si sono citate delle tecniche per generare le schiume ceramiche; utilizzare una tecnica piuttosto che un'altra influenza le proprietà della *OCF* finale.

Uno dei metodi più utilizzati è quello di replicazione, perché permette di generare pori di grandi dimensioni, anche se non assicura un'elevata forza meccanica della struttura; inoltre, è caratterizzato dalla formazione di microfratture degli *struts* durante la fase di rimozione della struttura polimerica interna.

Se invece si utilizza una tecnica di “foaming” con l’aggiunta di microsfere di silice, si possono utilizzare una vasta gamma di sostanze come precursori e si ottiene una distribuzione regolare dei pori della schiuma, evitando la formazione di celle chiuse; una prima serie di pori si forma grazie alla presenza delle bolle nella miscela di particelle ceramiche, mentre la seconda serie di pori si forma in seguito alla sinterizzazione delle sfere cave di silice. Con questo metodo si riescono ad ottenere schiume di zirconia con l’86 – 95% di porosità e una forza compressiva di 2.5 – 5.67 MPa. [35]

Per ottenere un supporto ceramico strutturato adatto per le applicazioni catalitiche, si devono scegliere una tecnica e dei precursori opportuni; l’OCF dovrà essere stabile nelle condizioni di processo, inerte, favorire gli scambi di materia e calore per lo sviluppo della reazione e sostenere la variazione di parametri di processo (pressione, temperatura...).

Esistono vari modelli per determinare i parametri strutturali e studiare le proprietà di trasporto di materia e di calore delle schiume ceramiche. In essi la schiuma è costituita da celle rettangolari, dodecaedriche o tetra-decaedriche, che costituiscono lo spazio vuoto all'interno della schiuma.

Oltre alle celle, si modellizzano gli spigoli di materiale ceramico (*struts*) delle stesse, che presentano una sezione triangolare o circolare.

La scelta di una struttura piuttosto che un'altra impone dei vincoli sulla proprietà della schiuma, ad esempio la porosità. [36]

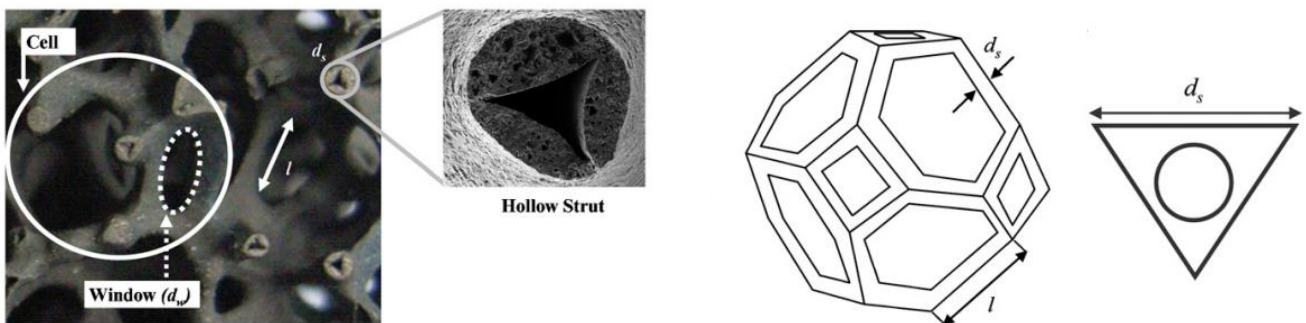


Figura 1.11. Immagine sulla sinistra: schiuma ceramica di SSiC : cella, pori e spigoli o 'struts' a sezione circolare con cavità triangolare. [37]

Figura 1.12. Immagine sulla destra: cella tetra-decaedrica e strut a sezione triangolare con cavità circolare. [37]

In questo lavoro di tesi si utilizzeranno porzioni di schiume ceramiche di ZrO_2 e SiC a celle aperte. Si definiscono ‘a celle aperte’, in quanto le celle presenti non saranno colme di materiale ma vuote. [38]

Le schiume a base di SiC vengono molto utilizzate in ambito industriale per le loro numerose proprietà: ottima forza meccanica, una buona resistenza chimica, elevata conduttività e un’elevata resistenza agli shock termici.

Tutte queste caratteristiche le rendono perfette per varie applicazioni: assorbitori di onde elettromagnetiche, filtri, substrati catalitici, isolanti termici, elettrodi porosi e scambiatori di calore.

Le caratteristiche della schiuma variano a seconda dei precursori utilizzati e dei metodi di produzione; ad esempio, aggiungere troppo silicio nella miscela iniziale per la produzione della schiuma, ovvero una quantità

superiore al 50% del totale, andrebbe ad aumentare la viscosità del sistema stesso e quindi a diminuire la porosità della schiuma.

In alcuni studi si afferma che più silicio è presente, più aumenta la grandezza dei pori e lo spessore degli "struts" e quindi la forza meccanica del materiale. [39]

Di seguito viene citato uno studio condotto da Stefania Specchia, Giulia Ercolino et al. dove sono state testate ZrO_2_OCF e SiC_OCF con differenti PPI , su cui è stato depositato Pd/Co_3O_4 , per determinare il catalizzatore più prestante nella combustione catalitica di metano. [40] (Figura 1.13)

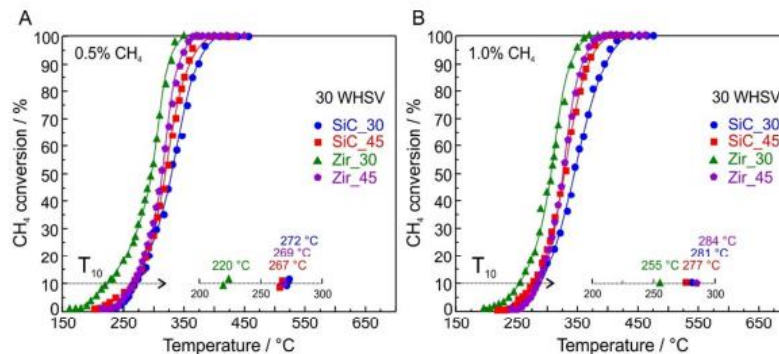


Figura 1.12. Confronto delle T_{10} delle OCFs caratterizzate da diversi PPI , con un'alimentazione contenente lo 0.5% di metano (A) e l'1% (B). [40]

Questo studio viene citato, in quanto è proprio grazie a questi risultati, che viene ideata la struttura OCF mista, per la quale sono stati trasmessi i dati utilizzati in questo lavoro di tesi. Le performance migliori sono state attribuite alla schiuma ZrO_2_30 (il numero indica il PPI della schiuma) sia per un'alimentazione allo 0.5% che all'1% di metano.

Questo può essere spiegato considerando il basso coefficiente volumetrico di scambio di calore della ZrO_2 , esso favorisce la reazione, mantenendo le proprietà termiche del sistema costanti, ovvero rimuovendo il calore per convezione tramite il flusso di gas. La schiuma a base di zirconia, non mostra un peggioramento significativo delle prestazioni dopo un utilizzo prolungato, si notano solo delle crepe sulla superficie del catalizzatore, che aumentano la sua superficie media e un peggioramento della dispersione del palladio.

In alcuni casi si è notato che la T_{10} (temperatura a cui si ha il 10% della conversione) minore, fosse quella della schiuma a base di carburo di silicio. La SiC_45 si presentava come la schiuma più prestante a basse temperature per determinate portate dei reagenti, un esempio è l'immagine seguente:

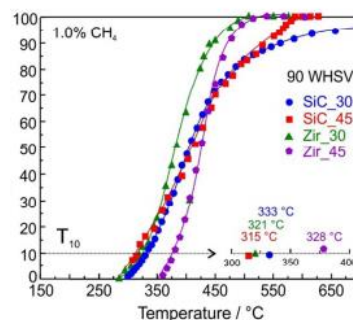


Figura 1.13. Risultati della CMC con un'alimentazione contenente l'1% di metano: Confronto tra le T_{10} dei catalizzatori Pd/Co_3O_4 supportati da schiume differenti, distinguibili per composizione e PPI . [40]

La costante dielettrica del *SiC* è bassa e diminuisce considerevolmente quando esso è sottoforma di schiuma, in quanto ci sono molti spazi vuoti.

Per descrivere la schiuma a base di zirconia si fa un confronto con quella a base di *SiC*.

Le perdite di carico sono simili in entrambe le *OCFs*, anche se a portate consistenti di gas la *SiC_OCF* presenta un valore leggermente inferiore. L'aria superficiale media geometrica è maggiore per *ZrO₂_OCF*, quando le due schiume presentano il medesimo *PPI*, ma i pori e il grado di vuoto sono inferiori.

Quando si vuole depositare uno strato catalitico su di esse, le loro caratteristiche superficiali portano ad uno spessore dello strato differente, in particolare se si utilizza la tecnica *SCS* si ha uno strato più spesso su *ZrO₂_OCF*.

La stabilità delle *OCFs* di *ZrO₂* e *SiC* è molto elevata e questo permette di condurre le reazioni di interesse, ad esempio la combustione catalitica di metano a bassa temperatura, per tempi prolungati prima della rigenerazione.

Un'altra importante proprietà da' considerare è la conducibilità termica che per la schiuma a base di *SiC* è $0,4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, mentre per quella a base di zirconia è $0,027 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

La prima lavora meglio a temperature più basse e la sua conduttività le permette di sfruttare il calore di reazione, per propagare la reazione stessa, sull'intera superficie del catalizzatore.

La seconda invece non mantiene il calore di reazione, ma lo dissipa, ciò permette di mantenere le medesime caratteristiche termiche di reazione durante il processo.

Proprio per queste due ultime caratteristiche elencate, in questo lavoro di tesi, si è pensato di formare un catalizzatore costituito da due porzioni di schiuma di lunghezza determinata e differente composizione. In particolare, viene posizionata prima la schiuma a base di carburo di silicio, che avvia la reazione e poi quella di zirconia, che lavora bene alle condizioni di processo scelte per la combustione di metano. [40]

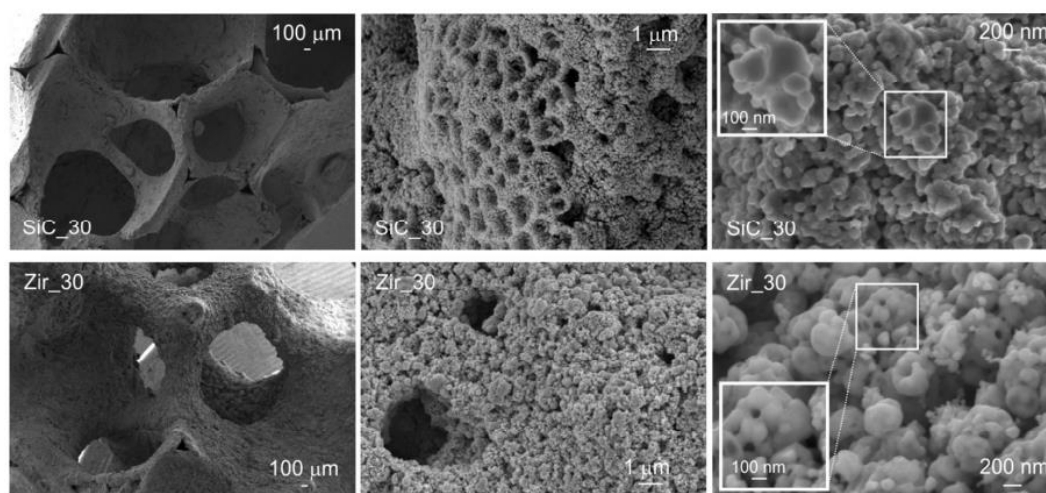


Figura 1.14. FESEM di *SiC_45* and *Zir_30* su cui è depositato 3% *Pd/Co₃O₄* (ingrandimento: 70x, 25,000x, 100,000x, and 250,000x). [40]

1.4. Il ruolo del supporto catalitico

Si è già specificato in precedenza, che i migliori catalizzatori da utilizzare durante la *CMC* sono i metalli nobili, in particolare il palladio. Questo però non può essere utilizzato da solo, in quanto il processo sarebbe troppo costoso quindi bisognerà scegliere un supporto.

Il supporto influenza le variabili del processo: influisce nella determinazione della temperatura di ossidazione e decomposizione dell'ossido di palladio, o sull'ampiezza della superficie specifica del catalizzatore.

Tra i vari supporti esistenti, uno di particolare interesse, è l'ossido di cobalto sottoforma di spinello. Esso può essere utilizzato sia come catalizzatore alternativo, con una temperatura di lavoro tra i 450 – 600°C [22] sia, aggiungendo una determinata percentuale di palladio (1%), come supporto; così facendo, il complesso lavorerà in un range di temperatura, che va dai 250 ai 500 °C. [41]

Il Co_3O_4 è molto utilizzato nel processo di combustione del metano per le sue molteplici proprietà: ha un'ottima resistenza al vapore acqueo, un'ottima mobilità dell'ossigeno superficiale adsorbito e un'ottima velocità di scambio dell'ossigeno con i reagenti gassosi. La velocità di scambio dell'ossido di cobalto è tre ordini di grandezza superiore a quella dell'allumina. La possibilità di scambiare o muovere l'ossigeno in superficie è dovuta alle sue buone proprietà ossido-riduttive.

Per ottenere un catalizzatore ottimale, come detto in precedenza, l'ossido viene dopato con un metallo nobile, molto spesso il palladio. Le proprietà finali del catalizzatore non derivano dalla somma delle proprietà individuali di *Pd* e Co_3O_4 ma da un forte effetto di interazione metallo-supporto. [44]

I precursori e metodi che si utilizzano per la generazione del supporto, influiscono sulla sua attività. In particolare, se il precursore è il $Co(C_2H_3O_2)_2$ e si utilizza un metodo di precipitazione, si ottiene un catalizzatore con un'aria superficiale minore ma con un'alta attività e stabilità; la sua buona attività dipende dalla sua elevata concentrazione di ioni Co^{2+} e dalla numerosità dei siti di ossigeno attivi. Queste ottime caratteristiche non si ottengono con un precursore solfato, in quanto tracce di zolfo potrebbero inattivare i siti attivi del sistema. [43]

Sono stati proposti vari modelli per descrivere l'interazione del supporto e l'ossido di palladio durante la reazione di combustione. Un esempio è il seguente: il metano è adsorbito sui siti di *PdO* e successivamente va a reagire con l'ossigeno fornito dal supporto, quest'ultimo oltre ad essere un fornitore di ossigeno è in grado di accogliere i gruppi *H* strappati al metano, formando *CoOOH*. Quando è sottratto un gruppo *H* al metano, esso è molto reattivo, e può reagire con ossigeno o gruppi *OH* superficiali, generando dei bicarbonati, che si decompongono in CO_2 e gruppi *OH*. I gruppi *OH* superficiali reagiscono tra loro, formando delle molecole d'acqua, che vengono rilasciate e atomi di ossigeno. Da questo modello si può comprendere, come il Co_3O_4 non è solo un fornitore di ossigeno, ma esso è in grado di accogliere i gruppi idrossilici evitando la disattivazione del *PdO*. [45]

La forza di interazione tra il *PdO* e il supporto dipende dalla morfologia di quest'ultimo e dalla vicinanza dei gruppi reattivi (Co_3O_4 , *PdO*).

Si può constatare che il modo più intelligente di utilizzare questo catalizzatore, è di inserirlo sottoforma di strato sottile all'interno di sistemi strutturati, come schiume o monoliti, per le loro ottime qualità già citate.

Capitolo 2

2. Metodi, strumenti e materiali

2.1. Solution combustion synthetis

La tecnica di preparazione *SCS* ('*solution combustion synthesis*') viene spesso utilizzata per sintetizzare una varietà di nanomateriali inorganici e catalizzatori strutturati. Essa si basa sulla auto-propagazione di una reazione esotermica tra sali organici e fluido organico in una soluzione acquosa, che ha come risultato la formazione di nano-cristalli e nanomateriali solidi ad elevata purezza.

I vantaggi di questa tecnica sono che è molto veloce, poco costosa, utilizza precursori semplici ed è di facile scale-up e quindi applicabile a livello industriale.

Essa è stata messa a punto negli anni Sessanta del Novecento ed è stata utilizzata per il catalizzatore qui trattato, perché permette di depositare su supporti strutturati degli strati di materiale attivo con molta facilità.

I precursori possono trovarsi in una soluzione acquosa o allo stato solido e vengono attivati con una fonte di calore, che porta alla propagazione della reazione. Essa comincia in un gruppo ristretto di molecole e poi si propaga come un'onda sul resto dell'intera soluzione, raggiungendo delle temperature molto elevate in pochissimo tempo. Questo porta alla generazione di gas in abbondanza e alla formazione di una polvere di nano particelle con un'elevata aria specifica. I gas riescono ad evitare la formazione degli agglomerati di molecole di prodotto, assicurano una buona distribuzione dei siti attivi e la generazione di una struttura porosa. Prima della combustione, dalla soluzione viene fatta evaporare una certa quantità d'acqua, riscaldando il sistema; questa pratica permette la gelificazione della soluzione e quindi la disposizione dei precursori in posizioni specifiche, determinanti per la struttura finale della polvere.

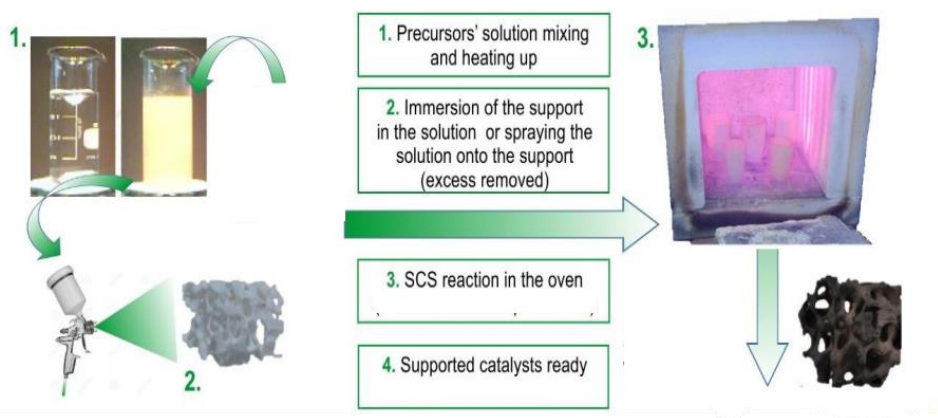


Figura 2.1 Tecnica SCS per depositare uno strato catalitico su superfici ceramiche/metalliche. [45]

Come si è già specificato la *SCS* può depositare uno strato di materiale catalitico su una struttura *OCFs* o monolitica, quindi prima di innescare la reazione, la soluzione deve essere depositata sul materiale di interesse, immergendolo in essa o spruzzando la soluzione su di esso. Successivamente il materiale viene messo all'interno del forno per essere riscaldato ed innescare la reazione.

Di solito i sali utilizzati sono i nitrati di metalli, che forniscono l'ossigeno per la reazione.

Si utilizzano soluzioni acquose perché si favorisce il contatto intimo tra le molecole della soluzione e si ottiene un prodotto con un elevato grado di purezza. Un parametro importante è il rapporto tra le moli di riducente e ossidante (ϕ), variandolo, si varia il calore liberato dalla reazione e quindi la struttura finale del prodotto.

Se si mantiene costante la temperatura del forno a cui avviene il processo, aumentando il parametro ϕ , aumenta la temperatura massima del sistema e diminuisce il tempo della reazione.

In alcuni studi, che utilizzavano come supporto l'ossido di cobalto, si è visto che il con rapporto di ossidazione ϕ pari a 0.75 si ha il catalizzatore con l'attività catalitica migliore, in quanto con esso si ottengono particelle di spinello di minori dimensioni ed una migliore dispersione di quest'ultimo sul supporto scelto. Dal punto di vista economico invece, una minore quantità di precursori è richiesta per ϕ minori. [46]

Il fluido organico utilizzato ha una funzione importante e deve presentare certe caratteristiche: bassa temperatura di ignizione (sotto i 500°C), affinità con acqua e nitrati e deve liberare molti gas durante la combustione.

La *SCS* permette di depositare uno strato catalitico su strutture ceramiche/metalliche; è un metodo molto utilizzato perché si ottengono dei prodotti ottimi e puri, a bassi costi energetici e con l'utilizzo di materiali economici. Si utilizza soprattutto su schiume e monoliti, in quanto presentano caratteristiche, che assicurano ottime prestazioni, anche utilizzando basse quantità di catalizzatore.

La *SCS* viene utilizzata in molti ambiti e viene citata in questo lavoro di tesi, perché tramite essa, si genera in maniera veloce ed efficiente, il catalizzatore per la combustione del metano.

In questo lavoro di tesi, il palladio viene supportato da Co_3O_4 . Quest'ultimo può essere depositato su una *OCF* mediante la *SCS*, per poi distribuire il palladio in superficie tramite l'impregnamento umido (*IWI*), oppure si possono distribuire entrambi, utilizzando un solo step di *SCS*. La scelta non è casuale, infatti il *Pd* ha le migliori prestazioni nella combustione del metano e lo spinello ha ottime proprietà redox ed un'eccellente mobilità dell'ossigeno superficiale. [45]

Aggiungere il palladio, non modifica la struttura cristallina dello spinello, che rimane rombo-cubo-ottaedrica, ma utilizzare una tecnica piuttosto che un'altra influenza la distribuzione del *Pd/PdO* sul supporto. In particolare, utilizzando la *IWI* c'è una distribuzione omogenea del *Pd* in superficie, mentre, se si usa un solo step di *SCS*, il *PdO* si insinua nel bulk dell'ossido di cobalto. [47]

2.1.1. Il fluido organico

Il fluido organico reagisce con gli ossidanti ed inizia il processo di combustione. La sua ossidazione genera prodotti gassosi, fondamentali per formare una nano-polvere porosa. I cationi metallici in acqua invece, reagiscono con l'ossigeno fornito dagli ossidanti, per formare gli ossidi desiderati. [48]

Il fluido ha un ruolo centrale per quanto riguarda le proprietà finali del prodotto e non agisce solo come un agente riducente, ma anche come complessante. Ci sono vari composti che vengono utilizzati come fluidi, ad

esempio, quelli che presentano gruppi carbossilici (urea, glicina e acido citrico) e amminici; essi sono in grado di reagire con un ossidante in una reazione di combustione.

I fluidi hanno proprietà chelanti che prevengono la precipitazione degli ioni metallici e preservano l'omogeneità composizionale tra tutti i costituenti della soluzione, permettendo la creazione di forti legami coordinati. Essi promuovono la formazione di un gel, che si forma dopo l'evaporazione del solvente, nel quale l'agente chelante mantiene gli ioni metallici in posizioni specifiche durante il processo di combustione.

La tipologia di fluido determina la microstruttura dell'ossido finale, generando un network di ioni metallici che costituisce il gel prima citato. Il fluido deve essere scelto opportunamente a seconda degli ioni metallici che sono presenti in soluzione. Si può fare una classificazione in base ai loro gruppi funzionali [49]:

- amminico ($-NH_2$): sono molto reattivi nella reazione di combustione rispetto ai composti contenenti i gruppi idrossilici e carbossilici, che sono i meno reattivi nelle reazioni redox;
- carbossilico ($-COOH$): sono poco costosi e hanno una bassa temperatura di ignizione ($< 250^\circ C$) e sono utilizzati per la generazione di nanopolveri e nanomateriali per varie applicazioni;
- idrossilico ($-OH$): questo gruppo è predominante nei composti organici, genera una combustione intensa e ha temperature di decomposizione basse; genera film di ossidi esili utilizzati per produrre nanocatalizzatori o supercapacitori;
- più tipologie di gruppi funzionali: la combinazione di più gruppi funzionali può migliorare il livello di coordinazione degli ioni metallici e formare dei composti distintivi.

L'urea è uno dei fluidi più comunemente utilizzati nella SCS data la sua disponibilità, basso costo e bassa temperatura di ignizione; essa inoltre genera un'elevata quantità di calore nella combustione e ha ottime proprietà chelanti e di coordinazione se combinata con nitrati.

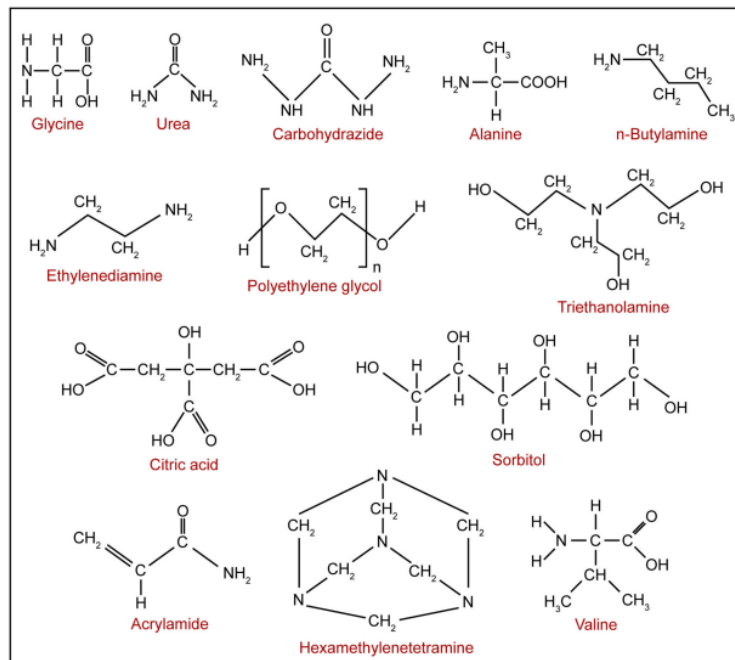


Figura 2.2: composti utilizzati più frequentemente nella SCS come fluidi riducenti. [50]

La glicina ha le medesime proprietà positive dell'urea, ma a differenza di essa presenta un solo gruppo amminico e un gruppo carbossilico; la presenza di due gruppi funzionali aumenta la selettività nella precipitazione degli ioni e mantiene un equilibrio di composizione tra i costituenti della soluzione; di contro determina una maggiore provabilità di trovare impurità carboniose nel prodotto.

Per poter utilizzare un fluido organico per la reazione di *SCS* deve avere le seguenti caratteristiche:

- 1) capacità riducenti in una reazione di combustione;
- 2) una bassa temperatura di ignizione;
- 3) proprietà chelanti verso gli ioni metallici;
- 4) capacità di produrre un gel trasparente;
- 5) economico e disponibile.

Una volta scelto il fluido, si dovrà scegliere la quantità da inserire nella miscela di reazione, questa scelta viene fatta osservando il rapporto tra il riducente e l'ossidante (Φ) e il rapporto tra il fluido e i cationi metallici (F/M). [48]

2.1.2. Rapporto tra riducente e ossidante (Φ)

Il rapporto Φ può essere definito come:

$$\Phi = (-1) (\Sigma (\text{coefficienti degli elementi riducenti})) / (\Sigma (\text{coefficienti})) \quad (2.1)$$

In base al valore di quest'ultimo si possono definire diverse condizioni di combustione:

- la combustione in forte fluido deficienza ($\Phi \ll 1$), che non presenta una fiamma e genera molto fumo e gas, in particolare ossidi di azoto, che sono tossici, quindi di solito non viene utilizzata. È necessario il riscaldamento del sistema, per innescare la soluzione;
- la combustione in fluido deficienza ($\Phi < 1$), che produce ossidi ad elevata porosità, con la presenza di pochi agglomerati e buone proprietà delle polveri; queste proprietà sono dovute all'elevata produzione di gas. È necessario riscaldare il sistema per innescare la reazione;
- la combustione stechiometrica ($\Phi = 1$), che genera una fiamma per qualche secondo, è molto veloce, raggiunge temperature elevate e si auto-innesca. L'effetto della temperatura porta alla formazione di aggregati per sinterizzazione;
- la combustione in eccesso di fluido ($\Phi > 1$), che è simile al processo stechiometrico;
- la combustione in forte eccesso di fluido ($\Phi \gg 1$), che genera dei prodotti amorfi con elevato contenuto di carbonio, che deve essere eliminato con lunghi cicli di calcinazione. Il gas che viene prodotto principalmente è il monossido di carbonio. [48]

2.1.3. Il rapporto tra il fluido organico e i cationi metallici (F/M)

La scelta del rapporto F/M dipende dal tipo di fluido, dal tipo e la quantità degli ioni metallici e dal pH della soluzione.

Un rapporto basso potrebbe causare una complessazione degli ioni metallici incompleta o selettiva, che determina il fenomeno di segregazione.

Un rapporto troppo alto potrebbe ridurre la cristallinità della polvere o spostare il fenomeno di cristallizzazione a temperature più elevate.

Esso, in generale, influisce sulla microstruttura, morfologia, dimensione delle particelle e agglomerati e sul fenomeno di sinterizzazione del prodotto. [48]

2.1.4. Precursore metallico

Il precursore metallico è costituito dal catione metallico e dall'anione ossidante. Il primo è il metallo che sarà presente nella nano-polvere e il secondo è l'agente ossidante, che ossida il metallo, per formare la polvere e il riducente, per formare le sostanze gassose.

Esistono tre tipologie di gruppi anionici: ossidanti, riducenti e neutri. Di solito si utilizzano i nitrati idrati, non solo per il loro potere ossidante ma anche per la loro elevata solubilità in acqua o in solventi organici e per la loro bassa temperatura di ignizione.

I precursori neutrali sono quelli a base di cloro, in quanto l'anione che si genera da essi non contribuisce alla reazione redox; di solito non si utilizzano nella SCS perché potrebbero produrre HCl e quindi contaminare la polvere di ossido.

I nitrati hanno una temperatura di decomposizione bassa a causa delle interazioni elettroniche tra i metalli e il gruppo nitrato. In particolare, ha un ruolo determinante la densità di carica dello ione metallico; essa è definita come la carica dello ione sul suo volume e può polarizzare la nuvola elettronica del nitrato favorendo la rottura del legame tra gli ioni. Quindi una densità di carica elevata porta ad una temperatura di decomposizione minore.

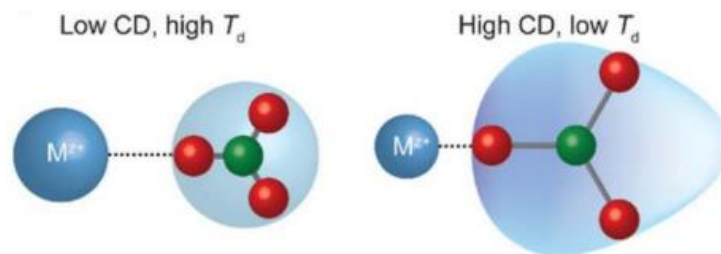


Figura 2.3: forma della nuvola elettronica dello ione nitrato in funzione della densità di carica del catione. [49]

Se si utilizzano gli acetati o gli idrossidi, si dovrà inserire nel sistema un ulteriore ossidante, in quanto l'anione agisce da riducente.

Le proprietà che di solito deve avere un ossidante sono [48]:

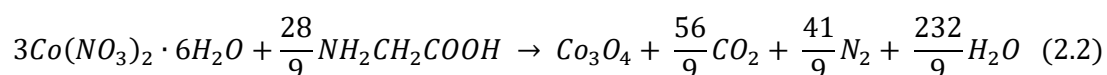
- una buona solubilità in acqua e in acido diluito;
- capacità di inibire la precipitazione di altri cationi;
- capacità di fornire ossigeno per la reazione di combustione;
- capacità di formare prodotti gassosi.

2.1.5. SCS per il catalizzatore 3% Pd/Co₃O₄

Le OCFs vengono pulite grazie ad un bagno ultrasonico con una soluzione di acqua e acetone e successivamente asciugate. Una volta terminato il ciclo di pulizia, esse sono immerse in una soluzione 3M di glicina e nitrato di cobalto con un ϕ di 0.25. Le schiume poi vengono estratte dalla soluzione, viene rimossa la soluzione in eccesso e vengono inserite in forno a 250°C per 15 minuti. Questa operazione è ripetuta più volte per arrivare ad una quantità di ossido di cobalto pari a 200 mg. La struttura poi subisce un processo di calcinazione a 600°C per 4 h in aria ferma. Viene depositato Pd al 3% in peso per impregnamento umido (IWI), utilizzando la soluzione di nitrato di palladio e, successivamente, è eseguita una seconda calcinazione.

Si può anche evitare il trattamento IWI e farne solo uno di SCS che includerà nello strato catalitico sia il palladio che lo spinello, in questo modo si aumenta l'aria specifica superficiale e del catalizzatore ($6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ contro $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). [51]

Viene riportata di seguito la reazione chimica SCS, che utilizza come reagenti il nitrato di cobalto, e glicina [52] [53]:



Si è già detto, che i sali più frequentemente utilizzati nella SCS sono i nitrati, mentre per quanto riguarda i fluidi organici, quelli più noti, sono la glicina e l'urea.

La glicina è una molecola più complessa rispetto all'urea e, quando viene impiegata nella SCS, ha un'entalpia più elevata per unità di massa; questa caratteristica, fa sì, che durante la reazione, vengano raggiunte temperature più elevate e questo provoca la parziale sinterizzazione del materiale.

In questo lavoro di tesi, la schiuma con strato catalitico è stata realizzata tramite la tecnica SCS, seguita dall'impregnamento umido.

L'ossido di cobalto presenta un'attività catalitica più elevata quando viene prodotto tramite SCS utilizzando l'urea come fluido. L'aggiunta del palladio però, migliora le proprietà redox dello spinello e ha un effetto maggiore sui catalizzatori meno prestanti. [52]

Nell'impregnamento umido si inseriscono dei precursori del palladio all'interno di un solvente, che viene inserito all'interno della schiuma; la schiuma poi viene sottoposta a dei cicli di calcinazione per fissare il Pd ed eliminare tutti i componenti superflui.

2.2. Caratterizzazione sperimentale

Per caratterizzare fisicamente e chimicamente lo strato catalitico realizzato, si utilizzano varie tecniche; di seguito se ne citano due a titolo d' esempio:

1. La microscopia elettronica a scansione ad emissioni di campo (FESEM), necessaria per analizzare la morfologia del catalizzatore che si utilizza.
2. Il test TPR ('Temperature programmed reduction') viene utilizzato per comprendere quali sono le condizioni di riduzione più opportune per un dato materiale.

Per comprendere al meglio la potenzialità di queste tecniche è bene descriverle brevemente per completezza e illustrarne i risultati ottenuti da alcuni studi.

2.2.1. Microscopia elettronica a scansione ad emissioni di campo (*FESEM*)

Il microscopio a scansione elettronica ad emissione di campo è uno strumento di altissimo livello e di ottima qualità. Esso fornisce un'analisi morfologica di superficie di campioni o matrici in stato solido, sfruttando un fascio di elettroni come sorgente. Quest'ultima, è ad emissioni di campo (*Field Emission*), ovvero permette di aumentare l'intensità del flusso di elettroni, che incide sulla superficie, arrivando ad una risoluzione dell'ordine dei nanometri. Grazie alla presenza del detector a diffrazione, è possibile ottenere un'analisi semi-quantitativa elementare dei campioni e la mappatura chimica degli elementi.

FESEM permette di eseguire esami con un ingrandimento di 500.000 volte del campione. Pertanto, possono essere considerate le strutture più piccole e le nanoparticelle. Il microscopio fornisce immagini ad altissima risoluzione, fino a 1 nm. [51]

Tramite questo strumento, si può vedere come lo strato catalitico di spinello modifichi le sue caratteristiche fisiche al variare di ϕ , in particolare, a valori di ϕ pari a 0.25 si trovano agglomerati di particelle, di diametro compreso tra 50 – 200 nm, mentre al crescere del rapporto di ossidazione (ϕ), sia le particelle, che gli agglomerati di spinello, riducono le loro dimensioni e si ha una struttura spugnosa. [50]



Figura 2.2. FESEM: immagine di campioni di Co_3O_4 ottenuti mediante la tecnica SCS con un rapporto di ossidazione ϕ pari a 0.25 (A) ed a 1.25 (E) [48].

2.2.2. Temperature programmed reduction (*TPR*)

Nella *TPR* viene testato un catalizzatore ossidato, esposto ad un flusso di gas riducente, ad esempio un 5% di H_2 in una corrente costituita da N_2 , con lo scopo di verificare le temperature alle quali avvengono le riduzioni del campione in esame. L'ambiente di reazione viene prima scaldato con una velocità di $15\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e poi privato dell'ossigeno presente, dopo aver posizionato il catalizzatore. All'uscita del reattore, in base alla concentrazione dell'idrogeno nel gas, si riesce a determinare la temperatura di riduzione del campione. Prima dell'analisi la corrente gassosa deve essere disidratata. Come risultato della prova si otterrà un diagramma con la temperatura sulle ascisse e con il segnale dell'analizzatore sulle ordinate. Tutte le volte, che si vedrà un picco sul diagramma, lo si potrà associare alla riduzione del campione testato.

2.3. Struttura e composizione del catalizzatore

Il catalizzatore ha una struttura particolare. Come si è già detto la *SiC_OCF* ha una conduttività termica superiore e riesce a far sviluppare meglio la reazione nella sua fase iniziale, mentre la *ZrO₂_OCF* raggiunge il massimo della conversione a temperature inferiori ai 400°C.

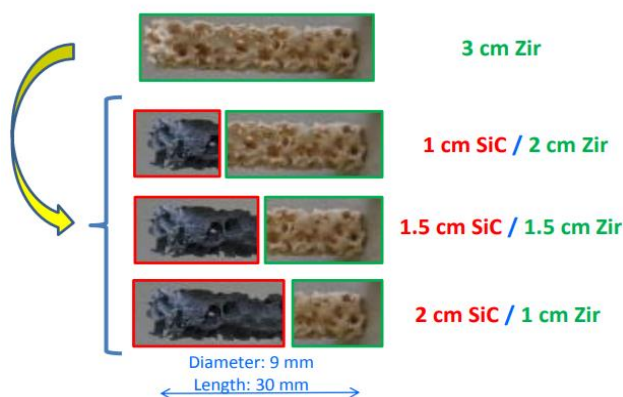


Figura 2.3 Composizione di schiume ceramiche utilizzate nel lavoro di tesi. [52]

Partendo da questa ultima osservazione, si sono realizzati dei cilindri di schiuma ceramica dal diametro di 9 mm e dalla lunghezza di 1, 1.5, e 2 cm, uno per ogni tipologia di schiuma, essi poi si sono combinati per ottenere un unico catalizzatore cilindrico dalla lunghezza totale di 3 cm e dalla composizione mista. [54]

Si è già detto, che viene utilizzata la *SCS* per depositare lo spinello sulle schiume e poi, tramite l'impregnamento umido, il palladio. In altri studi, si sono fatte delle prove per testare le proprietà catalitiche del catalizzatore al variare del contenuto di palladio (dal 0.5% al 5% wt.) a basse concentrazioni di metano nell'ambiente. I campioni più performanti sono quelli che presentano il 3% o 5% di *Pd* in peso.

Il primo funziona meglio a concentrazioni di metano, nell'alimentazione, superiori all'1% mentre il secondo per concentrazioni inferiori. Qui si è scelto 3% *Pd/Co₃O₄* sia per le proprietà catalitiche che per un fattore economico, in quanto il palladio è un componente costoso.

Il range di temperatura, a cui si riduce l'ossido di cobalto, è compreso tra i 400 e 500°C; ci potrebbero essere dei picchi di riduzione meno accentuati, a temperature inferiori, ma questo dipende soprattutto dalla morfologia e la taglia delle particelle, che costituiscono il materiale.

La presenza del palladio però, ha un'influenza sul picco di riduzione dello spinello, esso infatti sposta quest'ultimo a temperature più basse e in più, compare un secondo picco di riduzione a temperature inferiori. Più è abbondante il palladio, più il massimo di riduzione è spostato a basse temperature. Gli altri picchi presenti sono dovuti alla riduzione del *PdO* e la loro posizione dipende dalla sua dispersione. Per l'abbondanza del cobalto rispetto al *Pd*, i picchi aggiuntivi possono essere dovuti anche a delle porzioni di *Co₃O₄*, che si ossidano in un secondo momento. Esempi di questa analisi, eseguiti in campioni con una diversa quantità di *Pd*, si possono osservare nella **Figura 2.4**.

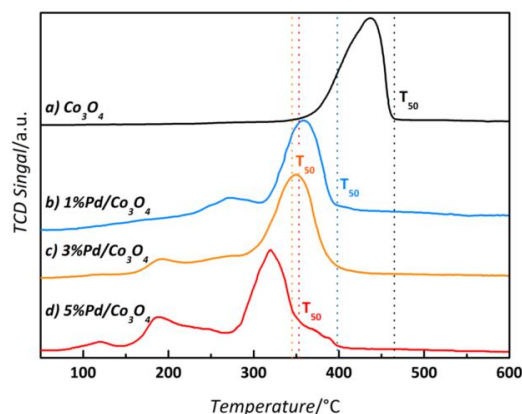


Figura 2.4. Risultati del test TPR su ossido di spinello (a), 1% Pd/Co₃O₄ (b), 3% Pd/Co₃O₄(c) e 5% Pd/Co₃O₄. [46]

Le immagini ottenute dalla *FESEM* danno informazioni sulla morfologia del catalizzatore. Si può dire, che le dimensioni medie dei cristalli di spinello sono tra i 20 – 80 nm, mentre i loro aggregati raggiungono dimensioni di circa 150 – 300 nm. I cristalli presentano una forma rombo-cubo-ottaedrica con una prevalenza di piani (100) e (111).

Come si è già detto, il drogaggio con palladio non modifica la struttura del Co_3O_4 . Con quantità di *Pd* minori dell'1% in peso, si osservano dei punti in cui è presente la fase *PdO*, che rimane ben dispersa e di piccole dimensioni (cristalli con *I.D.* < 8 nm). Se la quantità di *Pd* cresce, si ha una distribuzione uniforme sul supporto e i cristalli della fase assumono dimensioni maggiori. Solo superando un 5% in peso di palladio sullo spinello, si possono osservare degli agglomerati di ossido di palladio. [46]

Capitolo 3

3. Trasporto di materia

3.1. Proprietà chimico fisiche e caratteristiche geometriche delle *OCFs*

Le schiume hanno una forma cilindrica, un diametro di 9 mm (d_{OCF}) e la *OCF* complessiva formata dalle due porzioni, una di ZrO_2 e l'altra da *SiC*, ha una lunghezza di 30 mm (L_{OCF}). Sulla base di queste informazioni si può calcolare il volume complessivo della schiuma:

$$V_{OCF} = \frac{\pi \cdot d_{OCF}^2}{4} L_{OCF} \quad (3.1)$$

Ciò che si ottiene è $V_{OCF} = 1908.52 \text{mm}^3$.

La schiuma è costituita da celle che presentano delle facce, il loro diametro (d_f [mm]) dipende da due fattori, il primo è il diametro medio dei pori (d_p [mm]), calcolato mediante la tecnica *FESEM*, mentre il secondo è lo spessore medio del materiale ceramico, che costituisce gli spigoli delle celle (t_s [mm]). [55]

$$d_f = d_p + t_s \quad (3.2)$$

I valori per le varie schiume sono riportati nella tabella seguente:

Tipologia <i>OCF</i>	Nudo			Ricoperto con 3%w. t. Pd/Co ₃ O ₄		
	d_p [mm]	t_s [mm]	d_f [mm]	d_p [mm]	t_s [mm]	d_f [mm]
1.5Zir1.5SiC	1,46	0,45	1,91	1,33	0,58	1,91
1Zir2SiC	1,52	0,44	1,96	1,36	0,60	1,96
2Zir1SiC	1,41	0,45	1,86	1,29	0,58	1,86

Tabella 3.1 Diametro medio dei pori [mm], spessore medio dei canali[mm], diametro della faccia della *OCF* [mm].

Si considera la schiuma come un insieme di celle a forma di tetracaidecaedro (sei facce quadrate e sei a forma di esagono). Dal modello di Gibson e Ashby, si ottiene una relazione per descrivere il rapporto di densità (quella del bulk su quella della schiuma, ρ_r [-]), che dipende dalla lunghezza (l) dello *strut* e dallo spessore dello strato ceramico (t_s), che definisce le celle:

$$\rho_r = 1.06 \left(\frac{t_s}{l} \right)^2 \quad (3.2)$$

Essendo l difficile da determinare, si è sviluppata un'espressione che include lo spessore t_s e il diametro medio facciale d_f . L'aria media delle facce della cella tetracaidecaedrica può essere definita come:

$$A = 1.91l^2 \quad (3.3)$$

Considerando una superficie circolare con la medesima aria media, si può trovare un'espressione che lega il diametro della faccia alla lunghezza dello *strut*:

$$\frac{\pi d_f^2}{4} = 1.91l^2 \rightarrow l = 0.64d_f \quad (3.4)$$

Facendo le sostituzioni opportune nell'equazione 3.2 si ottiene:

$$\rho_r = 2.59 \left(\frac{t_s}{d_f} \right)^2 \quad (3.5)$$

La costante 2.59 approssima meglio i dati sperimentali. Le differenze con la relazione teorica sono dovute a diversi fattori: difficoltà di misura dei parametri strutturali, imperfezioni della morfologia delle schiume reali e la possibilità che alcune facce o celle rimangano chiuse a causa dell'imperfetta deposizione dello strato catalitico. [56] La porosità della schiuma (ε [-]) invece, viene calcolata con la seguente formula:

$$\varepsilon = 1 - \rho_r \quad (3.6)$$

Inserendo i valori opportuni nelle formule, si ricavano i seguenti valori:

Tipologia	Nudo		Ricoperto con 3%w. t. Pd/Co ₃ O ₄	
	ρ_r [-]	ε [-]	ρ_r [-]	ε [-]
1.5Zir1.5SiC	0,15	0.85	0.25	0.75
1Zir2SiC	0,13	0.87	0.24	0.76
2Zir1SiC	0,16	0.84	0.25	0.75

Tabella 3.2 densità relativa (ρ_r) e porosità delle OCF.

L'aria superficiale geometrica (S_{ga} [mm^{-1}]) e l'aria superficiale (S_a [mm^2]) si calcolano con le seguenti formule [57]:

$$S_{ga} = \frac{4.82}{d_f} \sqrt{\rho_r} \quad (3.7)$$

$$S_a = S_{ga} \cdot V_{OCF} \quad (3.8)$$

Ipotizzando una geometria regolare (spessori, sezioni costanti), la formula 3.7 sovrastima la superficie e ha una dipendenza troppo elevata dalla porosità, ma è ancora la migliore approssimante.

Inserendo i dati precedentemente ottenuti si ottengono i seguenti valori:

Tipologia	Nudo		Ricoperto con 3%w. t. Pd/Co ₃ O ₄	
	S_{ga} [mm^{-1}]	S_a [mm^2]	S_{ga} [mm^{-1}]	S_a [mm^2]
1.5Zir1.5SiC	0.97	925.14	1.26	1201.72
1Zir2SiC	0.90	904.36	1.22	1258.10
2Zir1SiC	1.03	1151.50	1.31	1450.86

Tabella 3.3 Aria superficiale geometrica delle OCF [mm].

Conoscendo la massa del catalizzatore e la superficie della schiuma, si può calcolare la distribuzione dello strato catalitico (C_{load} [$mg\ cm^{-2}$]):

$$C_{load} = \frac{m_{cat}}{S_a} \quad (3.9)$$

OCF	m_{cat} [mg]	C_{load} [mg cm ⁻²]
1.5Zir1.5SiC	244.63	13.93
1Zir2SiC	261.63	16.13
2Zir1SiC	241.95	12.48

Tabella 3.4 Quantità totale di catalizzatore sulla schiuma (m_{cat}) e distribuzione del catalizzatore sulla superficie (C_{load}).

Conoscendo la densità del catalizzatore pari a $2 \cdot 10^6 \text{ g m}^{-3}$ (ρ_{cat}) per 3% wt. Pd/Co₃O₄, si può calcolare lo spessore medio dello strato catalitico (δ [μm]):

$$\delta = \frac{C_{load}}{\rho_{cat}} \quad (3.10)$$

Di seguito si osservano i valori di δ per ogni tipologia di catalizzatore:

OCF	δ [μm]
1.5Zir1.5SiC	69.63
1Zir2SiC	80.65
2Zir1SiC	62.38

Tabella 3.5 Spessore dello strato catalitico [μm].

È bene sottolineare, che per ottenere le proprietà della schiuma, composta dai due materiali ceramici, si deve considerare la lunghezza di ogni porzione. Se si ha la schiuma 2Zir1SiC e si vuole calcolare una proprietà x si deve utilizzare la seguente formula:

$$x_{2Zir1SiC} = \frac{2}{3}x_{Zir} + \frac{1}{3}x_{SiC} \quad (3.11)$$

Dove i numeri al numeratore indicano le lunghezze delle porzioni di schiuma, 2 cm per quella di zirconia e 1 cm per quella di carburo di silicio, mentre il denominatore indica la lunghezza complessiva della schiuma (3 cm), x_{Zir} è la proprietà della zirconia e x_{SiC} quella del carburo di silicio.

Il coefficiente di trasporto di massa del metano (k_G [cm s^{-1}]) si calcola tramite l'equazione seguente:

$$k_G = \frac{Sh \cdot D_{CH_4-mix}}{d_p} \quad (3.12)$$

Dove Sh è il numero di Sherwood, d_p ([cm]) è il diametro dei pori della schiuma, che si calcola utilizzando la tecnica BET e BJH, e D_{CH_4-mix} è la diffusività di materia del metano rispetto alla miscela di gas ([cm²s⁻¹])

Il numero di Sherwood per una schiuma ceramica si calcola mediante la formula seguente:

$$Sh = Re^{0.47} Sc^{1/3} F_g \quad (3.13)$$

Qui compaiono il numero di Reynold (Re), di Schmidt (Sc) e F_g , che è un fattore geometrico, la cui formula varia con la porosità (ε) e la dimensione dei pori della OCF. Per le schiume ceramiche con un diametro dei pori compreso tra 0.87 e 3.13 mm e una porosità tra il 75% e 85%, si utilizza la formula seguente [58]:

$$F_g = \left(\frac{d_p}{0,001} \right)^{0,58} \varepsilon^{0,44} \quad (3.14)$$

Il numero di Reynold e il numero di Schmidt si calcolano con le seguenti formule:

$$Re = \frac{d_p \cdot u_o \cdot \rho_f}{\mu_f} \quad (3.15)$$

$$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f \cdot D_{CH_4-mix}} \quad (3.16)$$

Dove u_o ($m s^{-1}$) è la velocità del gas nelle condizioni operative e si calcola:

$$u_o = \frac{F_t}{FA_m \cdot \varepsilon} \cdot \frac{T}{T_{st}} \cdot \frac{P}{P_{st}} \quad (3.17)$$

Dove F_t è la portata di alimentazione per canale che entra all'interno della schiuma ($[m^3 s^{-1}]$), FA_m la superficie frontale della schiuma ($[m^2]$), T_{st} e P_{st} sono la temperatura e la pressione in condizioni standard (273.15 K e 1.02 bar) e T e P quelle nelle condizioni operative. μ_f ($[kg m^{-1} s^{-1}]$) e ρ_f ($[kg m^{-3}]$) sono rispettivamente la viscosità e la densità del fluido.

La tortuosità è un termine che compare nelle schiume e non nelle strutture monolitiche, in quanto tiene conto delle irregolarità del percorso attraversato dal flusso di gas, la formula per calcolarla è:

$$\tau = 1 + \phi \frac{[1 - 0,971(1 - \varepsilon)^{0,5}]}{4\varepsilon(1 - \varepsilon)^{0,5}} (1 - \varepsilon) \quad (3.18)$$

ϕ è un parametro geometrico che definisce la geometria della schiuma, che delimita i pori. Esso, nel nostro caso di studio, è uguale a 0.487, quindi si assume che i bordi della schiuma, che solitamente vengono condivisi da tre pori, abbiano una forma cilindrica. [59]

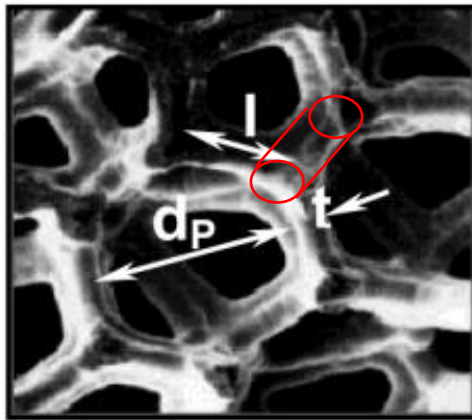


Figura 3.1 bordi della schiuma ceramica di forma cilindrica. [56]

Tipologia	Nudo	Ricoperto con 3%w.t. Pd/Co ₃ O ₄
OCF	τ [-]	τ [-]
1.5Zir1.5SiC	1.34	1.41
1Zir2SiC	1.33	1.41
2Zir1SiC	1.35	1.42

Tabella3.6. Tortuosità delle OCFs.

3.2. Proprietà della miscela gassosa

La determinazione delle proprietà del fluido è fondamentale per studiare il fenomeno del trasporto di materia.

Conoscendo il peso molecolare ($g\ mol^{-1}$) dei componenti gassosi, si può determinare quello della miscela tramite la formula seguente:

$$M_{mix} = \sum_{i=1}^n y_i M_i \quad (3.19)$$

La densità invece si determina utilizzando la legge dei gas perfetti:

$$\rho_f = \frac{PM_{mix}}{RT} \quad (3.20)$$

Dove P è la pressione (kPa), T è la temperatura assoluta (K) e R la costante dei gas ($[J\ mol^{-1}K^{-1}]$). La viscosità ($\mu_i\ [kg\ m^{-1}s^{-1}]$) dei singoli componenti si calcola in funzione nella temperatura con una formula di questo genere:

$$\mu_i = A + BT + CT^2 \quad (3.21)$$

Dove A , B e C sono dei coefficienti tabulati e T ($[K]$) è la temperatura. La viscosità della miscela ($\mu_f\ [kg\ m^{-1}s^{-1}]$) invece, si calcola utilizzando la formula seguente:

$$\mu_f = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_i y_i M_i^{0.5}}{\sum_{i=1}^n y_i M_i^{0.5}} \quad (3.22)$$

Dove μ_i , y_i e M_i sono le viscosità ($[kg\ m^{-1}s^{-1}]$), frazione molare e peso molecolare dei singoli componenti. [59] [61]

La diffusività del CH_4 nella miscela ($D_{CH_4-mix}\ [cm^2s^{-1}]$) è calcolata mediante le formule per la diffusione binaria dei gas, mentre quella del gas singolo rispetto ad un altro dei componenti ($D_{CH_4-i}\ [cm^2s^{-1}]$) utilizza l'equazione di Fuller [62]:

$$D_{CH_4-mix} = \frac{1 - y_{CH_4}}{\sum_{i=1; i \neq CH_4}^n \frac{y_i}{D_{CH_4-i}}} \quad (3.23)$$

$$D_{CH_4-i} = \frac{10^{-3} T^{1.75} \left(\frac{1}{M_{CH_4}} + \frac{1}{M_i} \right)}{P \left(v_{CH_4}^{1/3} + v_i^{1/3} \right)^2} \quad (3.24)$$

I parametri v sono tipici per ogni gas del sistema e si possono trovare in letteratura. [63]

	CH_4	H_2O	N_2	O_2	CO_2
$v[cm^3 mol^{-1}]$	24.42	12.7	19.9	16.6	26.9

Tabella 3.7. Parametri v per il calcolo della diffusività. [63]

La porosità ($\varepsilon_c [-]$) e tortuosità ($\tau_c [-]$) dello strato catalitico si definiscono conoscendo la sua densità (ρ_c pari a $2 g cm^{-3}$) e il volume totale dei pori ($V_{BJH} [cm^3 g^{-1}]$) mediante la tecnica *Barrett – Joyner – Halenda* (V_{BJH}):

$$\varepsilon_c = \rho_c \cdot V_{BJH} \quad (3.25)$$

$$\tau_c = 1 - \ln(\varepsilon_c) \quad (3.26)$$

La diffusività effettiva ($D_{CH_4,e} [cm^2 s^{-1}]$) è calcolata utilizzando l'equazione seguente:

$$D_{CH_4,e} = \frac{\varepsilon_c}{\tau_c} \cdot \left(\frac{1}{D_{CH_4-mix}} + \frac{1}{D_k} \right)^{-1} \quad (3.27)$$

$D_k ([cm^2 s^{-1}])$ è la diffusione di *Kudsen*. Quest'ultima si verifica quando il canale in cui diffonde la particella è dello stesso ordine di grandezza del suo cammino libero e si determina:

$$D_k = 9700 \cdot r_p \cdot \sqrt{\frac{T}{M_{CH_4}}} \quad (3.28)$$

Dove $r_p ([cm])$ è il diametro del poro dello strato catalitico.

3.3. Trasporto di materia

Il trasferimento di massa determina le prestazioni del catalizzatore ed è influenzato dalla morfologia e distribuzione dei materiali, che costituiscono il catalizzatore e dalle proprietà della fase reagente.

In realtà esistono due tipologie di trasporto di massa, quello interno, ovvero quello che avviene nei pori dello strato attivo, e quello esterno, che avviene nello strato di gas adiacente alla superficie del catalizzatore.

Per definire questi due contributi, si considera un canale rettilineo di forma arbitraria della *OCF*, rappresentato nella figura seguente:

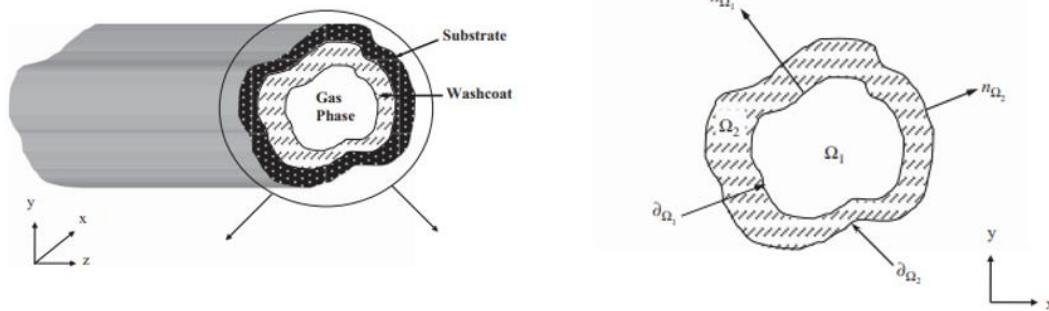


Figura 3.2 Canale catalitico di forma arbitraria. [64]

Si deve sottolineare, che la **Figura 3.2**, rappresenta un canale rettilineo, per semplicità, in realtà i canali delle schiume presentano una tortuosità marcata.

Ω_1 e Ω_2 (successivamente si utilizzeranno Ω_e e Ω_{in}) indicano rispettivamente, il canale vuoto della schiuma, in cui è presente il gas e la sezione dello strato catalitico depositato sulla schiuma stessa, in questo caso Pd/Co_3O_4 .

Definita la geometria generica dei canali del catalizzatore, per valutare il trasporto di massa all'interno di quest'ultimo, necessario per confrontare i vari catalizzatori studiati, si definiscono tre resistenze in serie, che determinano una resistenza globale:

$$R_t = R_e + R_i + R_r \quad (3.29)$$

Dove R_t è la resistenza globale, R_e quella esterna associata al trasporto di gas nello spazio vuoto del catalizzatore, R_i quella interna associata al trasporto del gas all'interno del poro dello strato catalitico e R_r la resistenza associata alla reazione.

Per determinare R_e e R_i è necessario calcolare i coefficienti di scambio di materia interno ed esterno (k_{me}, k_{mi}), tramite un modello opportuno.

Le *OCFs* sono sistemi catalitici innovativi, questo richiede uno studio approfondito dei sistemi matematici esistenti. Il modello utilizzato per le schiume è una generalizzazione del modello di convezione-diffusione e reazione applicato sui sistemi monolitici. [64]

Per completezza si descrive prima il modello generale e poi le sue semplificazioni. Si prende in considerazione un singolo canale del sistema di forma arbitraria, in cui il catalizzatore è distribuito uniformemente; la sezione di passaggio del sistema è costante al variare della posizione assiale e lo spessore del *washcoat* invece, può variare lungo il perimetro circonferenziale. Questa assunzione è realistica perché lo strato di ossido depositato può accumularsi maggiormente in determinate porzioni della schiuma.

Le assunzioni che si fanno sono:

- il flusso è laminare e totalmente sviluppato;
- il diametro idraulico è molto più piccolo della lunghezza del catalizzatore;
- le condizioni sono isoterme;
- le variazioni delle proprietà con le concentrazioni sono trascurabili;
- la variazione di quantità di metano nel sistema si esprime mediante le concentrazioni molari.

Con queste assunzioni si può ottenere il modello di convezione, diffusione e reazione nella sua forma più elaborata:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + u_o f(x, y) \frac{\partial C_1}{\partial z} = D_{CH_4-mix} (\nabla_T^2 C_1) \quad 0 < z < L, (x, y) \in \Omega_e \quad (3.30)$$

$$\varepsilon_{wc} \frac{\partial C_2}{\partial t} = D_{CH_4e} (\nabla_T^2 C_2) - R(C_2) \quad 0 < z < L, (x, y) \in \Omega_i \quad (3.31)$$

Dove C_1 e C_2 sono rispettivamente le concentrazioni del metano nel bulk del fluido e nello strato catalitico, L è la lunghezza del canale, ∇_T^2 è l'operatore laplaciano e $f(x, y)$ è il profilo di velocità locale normalizzato. Si ha una condizione di flusso nullo per l'equazione (3.31) all'interfaccia tra l'ossido e la schiuma ceramica ($\partial\Omega_i$). Si stabilisce inoltre, continuità di concentrazione all'interfaccia fluido-catalizzatore.

$$n_{\Omega_i} \cdot \nabla_T C_2 = 0 \text{ su } \partial\Omega_i \quad (3.32)$$

$$C_1 = C_2 \text{ e } n_{\Omega_e} \cdot (D_{CH_4-mix} \nabla_T C_1 - D_{CH_4e} \nabla_T C_2) = 0 \text{ su } P_\Omega \quad (3.33)$$

Le condizioni all'ingresso della schiuma e iniziali sono:

$$C_1 = C_{CH_4,in}(x, y, z) \in \Omega_e \quad (3.34)$$

$$C_1(x, y, z, t = 0) = C_{10}(x, y, z); C_2(x, y, z, t = 0) = C_{20}(x, y, z) \quad (3.35)$$

Risolvere questo sistema, che consiste in equazioni differenziali parziali nel tempo e in tre coordinate, dal punto di vista computazionale, ha un costo molto elevato; quindi, si è proposto un modello semplificato:

$$\frac{\partial C_{fm}}{\partial t} + u_o \frac{\partial C_{fm}}{\partial z} = -k_{me} a_v (C_{fm} - C_s) \quad (3.36)$$

$$k_{me} (C_{fm} - C_s) = R_s(C_s) \quad (3.37)$$

Questo modello utilizza due concentrazioni rappresentative del sistema C_{fm} e C_s , che sono rispettivamente quella nel bulk del fluido e quella all'interfaccia. k_{me} è il coefficiente di trasporto di massa esterno, a_v è la superficie dell'interfaccia sull'unità di volume e R_s è la velocità di reazione.

Di solito questo modello viene modificato includendo le limitazioni diffusionali nella fase solida tramite l'utilizzo del fattore di efficienza (η).

$$k_{me} (C_{fm} - C_s) = R_{\Omega_i} \eta R(C_s) \quad (3.38)$$

Dove R è la velocità di reazione volumetrica calcolata per unità di volume e catalizzatore. R_{Ω_i} è una lunghezza caratteristica trasversa associata alla diffusione interna, successivamente comparirà anche R_{Ω_e} che è la lunghezza caratteristica esterna.

Il flusso convettivo e la diffusione nella fase gas sono trattati distintamente rispetto alla reazione nel *washcoat* e vengono descritti utilizzando i coefficienti di trasporto di materia. Il fattore di efficienza, in particolare semplifica il problema di diffusione e reazione nel *washcoat*.

Il fattore di efficienza però non dà ottimi risultati se applicato in sistemi con *washcoat* e forme geometriche dei canali irregolari e in caso di reazioni multiple. Inoltre, è difficile combinare il coefficiente di trasporto di materia esterno con il fattore di efficienza per descrivere un coefficiente complessivo.

Il modello a due fasi si può semplificare ulteriormente e ottenere il *low dimensional model*. Si descrivono inizialmente le concentrazioni; C_{fm} è definita come la concentrazione media trasversa pesata rispetto al profilo di velocità:

$$C_{fm} = \frac{\int_{\Omega_1} f(x, y) C_1(x, y) d\Omega}{\int_{\Omega_1} f(x, y) d\Omega} = \frac{1}{A_{\Omega e}} \int_{\Omega_1} f(x, y) C_1(x, y) d\Omega \quad (3.39)$$

La concentrazione circonferenziale media all'interfaccia è definita come:

$$C_s = \frac{\int_{P_\Omega} C_1(x, y) d\Gamma}{\int_{P_\Omega} d\Gamma} - \frac{\int_{P_\Omega} C_2(x, y) d\Gamma}{\int_{P_\Omega} d\Gamma} \quad (3.40)$$

Dove $d\Gamma$ è la lunghezza lungo l'interfaccia gas-catalizzatore. La concentrazione media nella fase gas si può definire come:

$$\langle C_f \rangle = \frac{\int_{\Omega_1} C_1(x, y) d\Omega}{\int_{\Omega_1} d\Omega} = \frac{1}{A_{\Omega e}} \int_{\Omega_1} C_1(x, y) d\Omega \quad (3.41)$$

La concentrazione media nel *washcoat* è definita come:

$$\langle C_{wc} \rangle = \frac{\int_{\Omega_2} C_2(x, y) d\Omega}{\int_{\Omega_2} d\Omega} = \frac{1}{A_{\Omega 2}} \int_{\Omega_2} C_2(x, y) d\Omega \quad (3.42)$$

Se l'equazione (3.30) viene integrata lungo la sezione di passaggio del fluido, applicando il teorema della divergenza, si ottiene:

$$A_{\Omega e} \frac{\partial \langle C_f \rangle}{\partial t} + u_o \frac{\partial C_{fm}}{\partial z} = -P_\Omega (C_{fm} - C_s) \quad (3.43)$$

Ignorando la differenza tra le due concentrazioni ($C_{fm} = \langle C_f \rangle$) e dividendo per la sezione di passaggio:

$$\frac{\partial C_{fm}}{\partial t} + u_o \frac{\partial C_{fm}}{\partial z} = -\frac{1}{R_{\Omega e}} k_{me} (C_{fm} - C_s) \quad (3.44)$$

Integrando l'equazione (3.31) sulla sezione del *washcoat*, applicando il teorema della divergenza e utilizzando le concentrazioni e i coefficienti di trasporto di massa:

$$\varepsilon_{wc} A_{\Omega i} \frac{\partial \langle C_{wc} \rangle}{\partial t} = k_{mi} P_{\Omega} (C_s - \langle C_{wc} \rangle) - \int_{\Omega i} R(C_2) d\Omega \quad (3.45)$$

La concentrazione del metano nel *washcoat* può essere considerata come la somma della concentrazione media sul volume e una deviazione, ma se quest'ultima è trascurabile si può assumere che $C_2 = \langle C_{wc} \rangle$. La velocità di reazione all'interno del *woashcoat* può essere definita come segue:

$$\int_{\Omega i} R(C_2) d\Omega = A_{\Omega i} R \langle C_{wc} \rangle \quad (3.46)$$

Lo sviluppo dell'integrale si è fermato al primo termine trascurando tutti i successivi di ordine maggiore. Quindi l'equazione 3.45 diventa:

$$\varepsilon_{wc} R_{\Omega i} \frac{\partial \langle C_{wc} \rangle}{\partial t} = k_{mi} P_{\Omega} (C_s - \langle C_{wc} \rangle) - R_{\Omega i} R \langle C_{wc} \rangle \quad (3.47)$$

Integrando l'equazione 3.33 su P_{Ω} si ottiene:

$$k_{mi} (C_s - \langle C_{wc} \rangle) = k_{me} (C_{fm} - C_s) \quad (3.48)$$

Quindi si può dire che si risolve il problema di diffusione e reazione utilizzando dei gradienti di concentrazione espressi mediante delle differenze e dei coefficienti di massa. Si può esplicitare la concentrazione all'interfaccia nell'equazione 3.48 e sostituirla nelle altre due definendo un coefficiente di trasporto di materia totale. Le condizioni iniziali diventano:

$$C_{fm}(z, t = 0) = C_{fm0}(z) \quad (3.49)$$

$$\langle C_{wc} \rangle(z, t = 0) = \langle C_{wc} \rangle_0(z) \quad (3.50)$$

$$C_{fm} = C_{in}(t) \quad (3.51)$$

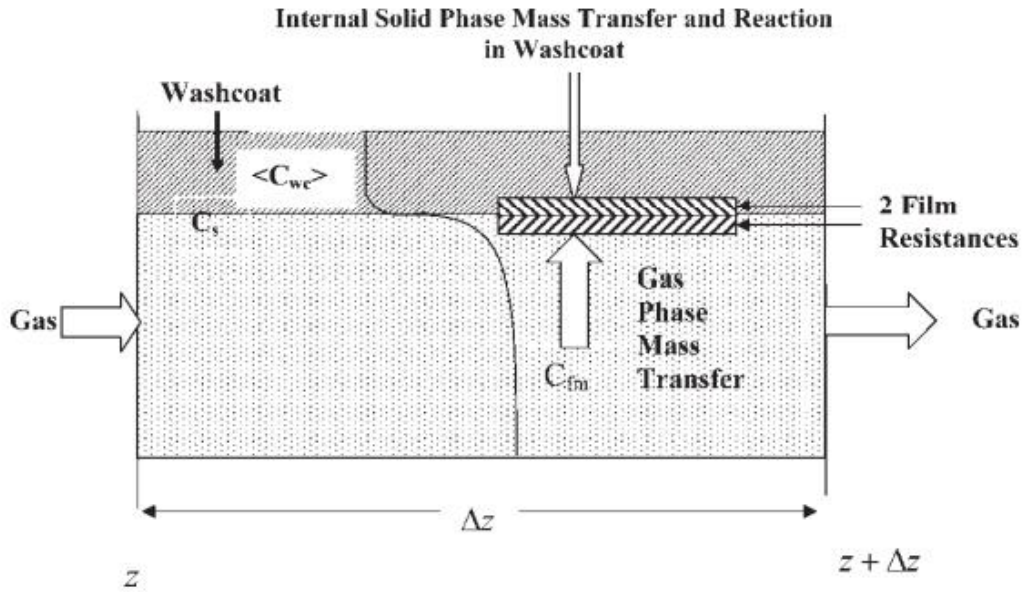


Figura 3.3: Trasporto di materia locale attraverso due film di gas stagnante, con reazione chimica nel washcoat. [64]

Il concetto di coefficiente il trasporto di massa si basa sull'esistenza di un film fittizio di gas stagnante in cui si concentra tutta la resistenza alla diffusione.

In questo caso i film stagnati sono due; essi sono adiacenti alla superficie, uno all'interno del *washcoat* e l'altro nel canale dove passa il fluido. Quindi il sistema presenta più resistenze in serie, quella esterna associata al film fittizio esterno, quella interna associata al film nel *washcoat* e quella cinetica. La somma di queste determina il valore di quella globale.

Nel bilancio della fase gas si assume che l'intera resistenza esterna sia concentrata in un film di gas stagnante di un certo spessore; attraverso il film la concentrazione passa da C_{fm} a C_s . Si assume il sistema sia stazionario, quindi il metano non si accumula dentro di esso [65]:

$$(A_{\Omega e} u_0 C_{fm})|_z - (A_{\Omega e} u_0 C_{fm})|_{z+\Delta z} - P_{\Omega} \Delta z k_{me} (C_{fm} - C_s) \quad (3.52)$$

Definendo un volume di controllo che ingloba il canale, con un'altezza infinitesima Δz orientata lungo l'asse, in condizioni stazionarie, il bilancio di massa prevede i termini di entrata e uscita dal sistema, che introducono o rimuovono il metano dal volume di interesse tramite il moto convettivo del flusso di gas. L'ultimo termine dell'equazione invece descrive la diffusione attraverso il film di gas stagnante esterno. L'equazione che si ottiene dividendo tutti i termini per $A_{\Omega e}$ e ponendo $\Delta z \rightarrow 0$ è:

$$u_0 \frac{\partial C_{fm}}{\partial z} = -\frac{1}{R_{\Omega e}} k_{me} (C_{fm} - C_s) \quad (3.53)$$

Il bilancio nello strato catalitico è simile a quello nella fase gas perché si assume la presenza di film stagnante di fluido adiacente all'interfaccia, però questa volta all'interno del *washcoat*. Non vengono considerate limitazioni alla diffusione di massa nel bulk e la concentrazione di metano ai due estremi del film passa da C_s a $\langle C_{wc} \rangle$. L'equazione di bilancio sul volume di controllo è:

$$P_{\Omega} \Delta z k_{mi} (C_s - \langle C_{wc} \rangle) = A_{\Omega i} \Delta z R(\langle C_{wc} \rangle) \quad (3.54)$$

All'interno del *washcoat* non avviene il trasporto di metano per convezione ma solo per diffusione e la reazione chimica funzione della concentrazione di bulk. Dividendo l'equazione per $P_{\Omega} \Delta z$ e facendo tendere $\Delta z \rightarrow 0$ si ottiene:

$$k_{mi} (C_s - \langle C_{wc} \rangle) = R_{\Omega e} R(\langle C_{wc} \rangle) \quad (3.55)$$

L'interfaccia non presenta un volume e quindi una capacità, quindi non si può accumulare della massa su di essa:

$$k_{mi} (C_s - \langle C_{wc} \rangle) = k_{me} (C_{fm} - C_s) \quad (3.56)$$

Mentre le condizioni di ingresso sono:

$$C_{fm} = C_{CH_4, in} \quad z = 0 \quad (3.57)$$

k_{me} è il coefficiente di trasporto di massa esterno e u_o è la velocità media del gas. $R_{\Omega e}$ è la lunghezza caratteristica di diffusione esterna. In questo studio si assumono i canali circolari e quindi si definiscono la superficie ($A_{\Omega e}$ [mm^2]) e il perimetro dello spazio Ω_e (P_{Ω} [mm]) per poi determinare $R_{\Omega e}$ (mm):

$$A_{\Omega e} = \frac{\pi \cdot d_{pe}^2}{4} \quad (3.58)$$

$$P_{\Omega} = d_{pe} \cdot \pi \quad (3.59)$$

$$R_{\Omega e} = \frac{A_{\Omega e}}{P_{\Omega}} \quad (3.60)$$

d_{pe} (mm), è il diametro del poro in cui passa il gas.

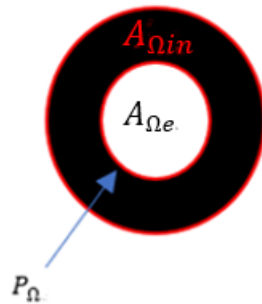


Figura 3.4 Rappresentazione del canale della schiuma con forma circolare in vengono evidenziati $A_{\Omega 2}$, $A_{\Omega 1}$ e P_{Ω} .

Compare anche la lunghezza caratteristica trasversa $R_{\Omega in}$ dello strato catalitico, essa viene calcolata mediante le seguenti equazioni:

$$A_{\Omega in} = \frac{\pi \cdot d_{pi}^2}{4} - \frac{\pi \cdot d_{pe}^2}{4} \quad (3.61)$$

$$R_{\Omega in} = \frac{A_{\Omega in}}{P_{\Omega}} \quad (3.62)$$

d_{pi} ([mm]) è il diametro del poro della schiuma senza strato catalitico.

OCFs	$A_{\Omega in}$ [mm²]	d_{pi} [mm]	$R_{\Omega in}$ [mm]	P_{Ω} [mm]	$A_{\Omega e}$ [mm²]	d_{pe} [mm]	$R_{\Omega e}$ [mm]
1.5Zir1.5SiC	0.31	1.47	$7.33 \cdot 10^{-2}$	4.16	1.38	1.33	0.33
1Zir2SiC	0.32	1.52	$8.54 \cdot 10^{-2}$	4.27	1.45	1.36	0.34
2Zir1SiC	0.26	1.41	$6.54 \cdot 10^{-2}$	4.04	1.30	1.29	0.32

Tabella 3.8. Superfici, diametri e grandezze caratteristiche per ogni catalizzatore.

Si può ottenere il coefficiente di trasporto di massa totale, combinando le equazioni 3.30, 3.31, 3.32. Si deve esplicitare C_s dall'equazione 3.32 e sostituirlo nelle restanti, poi si esplicita C_{WC} dall'equazione 3.31, considerando la reazione di combustione di metano del primo ordine e quindi definendo il termine $R(C_{WC})$ pari a $k_{obs}C_{WC}$, e si inserisce la sua espressione nell'equazione 3.30. Si ottiene l'espressione seguente:

$$u_o \frac{dC_{fm}}{dz} = -\frac{C_{fm}}{R_{\Omega i}} \left(\frac{1}{\frac{1}{k_{me}} + \frac{1}{k_{mi}} + \frac{1}{R_{\Omega e} k_{obs}}} \right) \quad (3.63)$$

La resistenza globale è determinata da tre resistenze in serie: nel fluido, interna e di reazione. [64] [58] [65]

3.3.1. Coefficienti di trasferimento e resistenze

Le resistenze al trasporto di materia, si calcolano come il reciproco dei coefficienti di trasporto di massa. La resistenza esterna (R_e [s m⁻¹]) si può definire:

$$R_e = \frac{1}{k_{me}} \quad (3.64)$$

Il coefficiente (k_{me} [m s⁻¹]) invece, si definisce con la seguente formula:

$$k_{me} = \frac{She \cdot D_{CH_4-mix}}{4R_{\Omega e}} \quad (3.65)$$

I termini che compaiono sono il numero di Sherwood esterno (She [-]) della schiuma, la diffusività del metano rispetto agli altri gas presenti (D_{CH_4-mix}) e la lunghezza trasversa del canale della schiuma ($R_{\Omega e}$). Tutti i termini sono stati trattati precedentemente tranne She che si definisce:

$$She = 4\mu_1(Sc = \infty) + \frac{2.8\sqrt{P}}{Sc^{\frac{1}{6}}} \quad (3.66)$$

Dove Sc è il numero di Schimdt e P è il numero di Péclet trasverso. Questa equazione è stata integrata sull'intera lunghezza del catalizzatore. Il secondo termine dell'equazione è indipendente dalla geometria, mentre il primo dipende dalla geometria del canale della schiuma, attraversato dal flusso di gas.

Scegliendo una geometria circolare per il canale, il termine $\mu_1 (Sc \rightarrow \infty)$ è 0.91420 (tabella 1 [66]), che moltiplicato per quattro volte è pari a 3.656. Il numero di Péclet trasverso si calcola tramite l'equazione seguente:

$$P = \frac{t_{\Omega}}{t_c} = \frac{R_{\Omega e}^2 / D_{CH_4-mix}}{L_{OCF} \tau / u_o} \quad (3.67)$$

I termini che non sono stati ancora citati sono t_{Ω} ([s]) tempo di diffusione trasversale, t_c ([s]) tempo di contatto tra la schiuma e il fluido e L_{OCF} ([m]) la lunghezza della schiuma.

La resistenza (R_i [$s m^{-1}$]) associata al trasporto di massa interno invece, si definisce:

$$R_i = \frac{1}{k_{mi}} \quad (3.68)$$

Dove k_{mi} ($[m s^{-1}]$) è il coefficiente di trasporto di massa interno e si calcola:

$$k_{mi} = \frac{Shi D_{CH_4,e}}{R_{\Omega in}} \quad (3.69)$$

I termini che compaiono sono la diffusività effettiva del metano ($D_{CH_4,e}$), la lunghezza caratteristica dello strato catalitico ($R_{\Omega in}$), già citati precedentemente, e il numero di Sherwood interno definito come:

$$Shi = Shi_{\infty} + \frac{\Lambda \phi^2}{1 + \Lambda \phi} \quad (3.79)$$

Shi_{∞} dipende solo dalla geometria del catalizzatore, mentre Λ dipende sia dalla geometria che dalla cinetica coinvolta. La combustione catalitica del metano è una reazione del primo ordine, il rapporto tra il raggio interno (R_{in} o R_2 in **Figura 3.5**) ed esterno (R_e o R_1 in **Figura 3.5**) del canale del catalizzatore è pari a 1.1 e il canale è di forma circolare; quindi, si può affermare che $Shi_{\infty} = 3.153$ e $\Lambda = 0.36$ (Tabella 1 [65]).

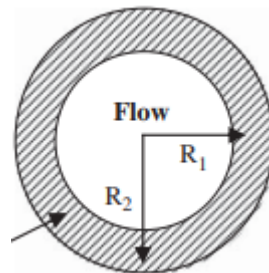


Figura 3.5 Canale circolare della schiuma, lo strato catalitico è rappresentato in grigio e sono indicati i raggi esterno ed interno [65]

Il terzo parametro che compare è il modulo di Thiele (ϕ [-]), esso si può definire per una reazione di primo ordine come:

$$\phi = \sqrt{\frac{k_{obs} R_{\Omega in}^2}{D_{CH_4, e}}} \quad (3.80)$$

Qui compaiono k_{obs} che è la costante cinetica della reazione di primo ordine, la diffusività effettiva del metano ($D_{CH_4, e}$) e la lunghezza caratteristica $R_{\Omega in}$.

La terza resistenza (R_r [$s\ m^{-1}$]), che si analizza è collegata alla reazione di combustione di metano, essa si calcola come:

$$R_r = \frac{1}{k_{obs} R_{\Omega e}} \quad (3.81)$$

Al denominatore si trova il coefficiente di trasferimento associato alla reazione, ottenuto mediante il prodotto tra la lunghezza caratteristica $R_{\Omega e}$ e la costante cinetica k_{obs} ($[s^{-1}]$), che è una costante cinetica di primo ordine ottenuta analizzando i grafici sperimentali di conversione vs temperatura.

Definite le tre resistenze, si può calcolare quella globale (R_t [$s\ m^{-1}$]), l'unica osservabile tramite sperimentazione. Essa varia con la temperatura e da queste variazioni si possono definire i regimi del processo.

La resistenza globale si ottiene considerando le tre resistenze in serie:

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_{me}} + \frac{1}{k_{mi}} + \frac{1}{R_{\Omega e} k_{obs}} \quad (3.82)$$

Da questa formula si può ottenere anche quella adimensionata, molto utile perché tramite essa, si possono mettere a confronto sistemi differenti. La sua equazione è la seguente:

$$\frac{1}{Sh_{app}} = \frac{1}{Sh_e} + \frac{\mu\lambda}{4} \frac{1}{Sh_i} + \frac{\mu\lambda}{4\phi^2} = \frac{D_{CH_4-mix}}{4k_{app} R_{\Omega in}} \quad (3.83)$$

$$\mu = \frac{D_{CH_4-mix}}{D_{CH_4, e}} \quad (3.50)$$

$$\lambda = \frac{R_{\Omega e}}{R_{\Omega in}} \quad (3.51)$$

Tutti i termini che si osservano sono stati trattati in precedenza.

Variando la temperatura si osservano dei regimi differenti:

- Regime cinetico: a bassa temperatura, $\phi \ll 1$, $R_r \gg R_i, R_e$, $C_{fm} \approx C_s \approx \langle C_{wcc} \rangle$ e $\eta \approx 1$. La reazione è la fase più lenta del processo e la concentrazione di metano è uniforme nel sistema;
- Primo regime di transizione: iniziano a comparire le limitazioni al trasporto di massa interno; quindi, R_i comincia a crescere;
- Regime di diffusione interna: la diffusività effettiva del gas è bassa, $R_i \gg R_r, R_e, C_s \gg \langle C_{wcc} \rangle$ e $C_{fm} \approx C_s$. È presente una resistenza interna che determina una variazione di concentrazione tra la superficie del catalizzatore e lo strato stagnante interno;
- Secondo regime di transizione: la resistenza esterna comincia ad aumentare;
- Regime diffusivo esterno: $C_{fm} \gg C_s, C_s \gg \langle C_{wcc} \rangle, R_e \gg R_i, R_r$.

I vari regimi, come già detto, si manifestano con l'innalzarsi della temperatura.

3.3.2. Modulo di Thiele ed efficienza

Il modulo di Thiele definito nell'equazione 3.46, si può definire come rapporto tra il tempo di diffusione e quello di reazione; infatti, se è molto grande ($\phi \gg 1$) la reazione è veloce e la diffusione più lenta, nel caso contrario invece, è la diffusione ad essere più veloce della reazione e si ha un regime cinetico.

Per valutare l'efficacia della combustione catalitica, prendendo in considerazione la diffusione interna e la cinetica, si definisce l'efficienza ($\eta [-]$):

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{\phi^2}{Shi}} \quad (3.84)$$

Se il modulo di Thiele è minore di uno, abbiamo un regime cinetico e l'efficienza tende ad un valore unitario, in questo caso la concentrazione nel canale vuoto e nello strato catalitico è uniforme. Se il fattore di efficienza tende a zero sarà la diffusione la fase più lenta del processo.

3.3.3. Determinazione di k_{obs}

Per ogni prova sperimentale condotta, si deve determinare la costante cinetica della reazione di combustione del metano, assumendo che quest'ultima sia di primo ordine. Per calcolarla si devono analizzare i grafici sperimentali conversione vs temperatura. Per ogni caso analizzato, si può calcolare la k_{obs} conoscendo l'espressione cinetica per le reazioni di primo ordine:

$$\ln \frac{C_{CH_4,fin}}{C_{CH_4,in}} = -k_{obs} \tau_r \quad (3.85)$$

$$\zeta_{CH_4} = \frac{C_{CH_4,in} - C_{CH_4,fin}}{C_{CH_4,in}} \quad (3.86)$$

$$k_{obs} = \frac{1}{\tau_r} \ln \frac{1}{1 - \zeta_{CH_4}} \quad (3.87)$$

Dove $C_{CH_4,fin}$ ($[kmol\ m^{-3}]$) è la concentrazione di metano in uscita, $C_{CH_4,in}$ è quella in ingresso, ζ_{CH_4} ($[-]$) è la conversione di metano e τ_r è il tempo caratteristico della reazione.

Una volta ottenute tutte le costanti cinetiche, per le varie temperature a cui si sono ricavati i dati, si realizza un grafico che presenta sulle ordinate $\ln k_{obs}$ ($[s^{-1}]$), mentre sulle ascisse l'inverso della temperatura ($[K^{-1}]$). Ottenuto il grafico, si genera una retta interpolante la curva in regime cinetico, ovvero per una conversione fino al 10%. L'espressione di k_{obs} in funzione della temperatura:

$$\ln(k_{obs}) = \ln(k_o) - \frac{Ea}{RT} \quad (3.88)$$

Confrontando questa espressione con quella della retta interpolante si possono ricavare l'energia di attivazione (Ea $[kJ\ mol^{-1}]$) e il fattore pre-esponenziale k_o ($[s^{-1}]$), e tramite quest'ultime le k_{obs} per ogni temperatura di interesse.

In questo caso, per ottenere la k_{obs} con l'unità di misura desiderata, essa deve essere moltiplicata per la densità del catalizzatore ($2000000\ \frac{g}{m^3}$), in quanto il tempo caratteristico di reazione viene definito con una particolare unità di misura ($[g\ s^{-1}m^{-3}]$). La formula per ricavarlo è:

$$\tau_r = \frac{m_{cat} \cdot C_{CH_4,in}}{F_{CH_4}} \quad (3.89)$$

Dove m_{cat} è la quantità di strato catalitico depositato sulla schiuma ceramica ($[kg]$) e F_{CH_4} ($[kmol\ s^{-1}]$) è la portata di metano.

3.3.4. Tempi caratteristici

Per valutare lo step limitante del processo, è utile definire dei tempi caratteristici associati alla diffusione interna, esterna e alla reazione.

Il tempo caratteristico per la diffusione esterna (t_{ext} $[s]$) ci dà una stima del tempo, che il metano impiega a diffondersi dal bulk del fluido alla superficie del catalizzatore. Si esprime mediante la formula:

$$t_{ext} = \frac{d_p^2}{4 \cdot Sh \cdot D_{CH_4,mix}} \quad (3.90)$$

Per la diffusione interna invece il tempo caratteristico (t_{in} $[s]$) viene definito come:

$$t_{in} = \frac{\delta^2}{D_{CH_4,e}} \quad (3.91)$$

Sono stati già citati tutti i termini presenti nelle equazioni tranne δ ($[mm]$), che è lo spessore dello strato catalitico. Il tempo caratteristico per la reazione superficiale (t_r $[s]$) invece, si può definire con l'equazione seguente:

$$t_r = \frac{C_{CH_4,in}}{r_{obs} \cdot \rho_c} = \frac{C_{CH_4,in} \cdot m_{cat}}{F_{CH_4} \cdot \zeta_{CH_4} \cdot \rho_c} \quad (3.92)$$

Dove r_{obs} è la velocità osservata per la reazione di combustione ($[kmol kg^{-1} s^{-1}]$). Si ha poi, il tempo di contatto tra catalizzatore e miscela gassosa, che può essere visto come un analogo del tempo di permanenza all'interno dei reattori. Si può descrivere come:

$$t_c = \frac{L_{OCF} \cdot \tau}{u_o} \quad (3.93)$$

Questa formula differisce da quella per i catalizzatori monolitici, perché tiene conto dei canali tortuosi della schiuma, che aumentano il tempo di contatto. Un altro tempo caratteristico è quello di diffusione longitudinale, ovvero quello che tiene in considerazione la diffusione sulla lunghezza del catalizzatore:

$$t_z = \frac{(L_{OCF} \cdot \tau)^2}{D_{CH_4,mix}} \quad (3.94)$$

L'ultimo tempo caratteristico, è quello di diffusione trasversa, la cui formula è:

$$t_\Omega = \frac{R_{\Omega e}^2}{D_{CH_4,mix}} \quad (3.95)$$

Esso può essere visto come il tempo che impiega il gas per diffondere lungo la lunghezza caratteristica $R_{\Omega e}$. [64]

3.3.5. Numeri di Damkohler

I numeri di Damkohler vengono descritti come rapporto tra i tempi caratteristici e sono necessari per attuare un confronto tra le varie fasi del processo. Il primo numero di Damkohler si definisce:

$$Da_I = \frac{t_c}{t_r} \quad (3.96)$$

Se il $Da_I < 1 \rightarrow t_r > t_c$, la reazione avviene più lentamente rispetto al passaggio del flusso di gas all'interno dei canali della schiuma e la miscela gassosa non riuscirà a reagire completamente.

Se invece $Da_I > 1$ la reazione è più veloce, quindi il suo tempo caratteristico è inferiore rispetto al tempo di permanenza del flusso di gas, di conseguenza la massa gassosa riesce a reagire completamente. Il secondo numero di Damkohler presenta la seguente equazione:

$$Da_{II} = \frac{t_{ext}}{t_r} \quad (3.97)$$

Se $Da_{II} < 0,1$ c'è un trasporto di massa esterno efficiente e la reazione è molto lenta. Il terzo numero di Damkohler viene calcolato come segue:

$$Da_{III} = \frac{t_{in}}{t_r} \quad (3.98)$$

Questo deve essere necessariamente inferiore ad uno, perché se la reazione fosse più veloce rispetto alla diffusione interna, la reazione avverrebbe sulla superficie del catalizzatore, non sfruttandolo nella sua interezza e in maniera incompleta. [67]

Capitolo 4

4. Analisi dei dati sperimentali

4.1. Obiettivo della tesi

Lo scopo della tesi è quello di analizzare la reazione di combustione del metano in condizioni di eccesso di ossigeno ($\lambda = 8$), utilizzando come catalizzatore una schiuma ceramica a celle aperte con strato catalitico costituito da Pd/Co_3O_4 .

La corrente di alimentazione presenta lo 0,5% di metano per simulare la condizione dei gas di scarico nei veicoli, che utilizzano il gas naturale come combustibile.

Si è già detto, che in questi ultimi è presente del metano incombusto, che non può essere rilasciato in atmosfera, in quanto ha un *GWP* molto più elevato dell'anidrite carbonica, quindi bisogna attuare una seconda combustione, quella catalitica.

Il caso studiato si può definire "ideale", in quanto non sono presenti idrocarburi a *PM* più elevato del metano, composti azotati, solforosi o acqua.

Tramite i dati forniti si studia il fenomeno di trasporto di massa interno ed esterno e la cinetica nei catalizzatori, così da individuare il sistema migliore tra i tre analizzati 1.5Zir1.5SiC, 2Zir1SiC e 1Zir2SiC

4.2. Test catalitici per la combustione del metano

I test di combustione vengono attuati secondo delle prove *TPO* ("ossidazione a temperatura programmata"). Il sistema è portato alla temperatura di 800°C, grazie ad un flusso di azoto che viene scaldato dalla temperatura ambiente, fino a quella di interesse, con una rampa di 15 °C/min.

Raggiunta la temperatura di interesse, vengono immessi i gas per la combustione con delle proporzioni specifiche e si attende che i flussi dei prodotti gassosi, in uscita dal sistema, raggiungano delle concentrazioni stabili nel tempo.

Ottenute queste condizioni, si può dire, che il sistema lavori alla sua massima potenzialità per quella temperatura e quindi si può iniziare la prova.

Tramite un opportuno software, si analizzano le conversioni in uscita in funzione della temperatura durante un ciclo di raffreddamento, che utilizza una rampa di 10 °C/min, mantenendo la stessa alimentazione. Le prove terminano quando il sistema raggiunge i 70°C. Le portate in alimentazione vengono espresse in *WHSV* ($\frac{l}{g_{cat} \cdot h}$), cambiando catalizzatore quindi si modificano le portate in termini di l/h da introdurre nel sistema.

Di seguito vengono riportati i calcoli per i vari catalizzatori:

- 3%wt. Pd/Co₃O₄ su 1.5Zir1.5SiC

$$WHSV = 30, 60, 90 \frac{l}{g_{cat} \cdot h}$$

$$F_{in-1} = 30 \frac{l}{g_{cat} \cdot h} \cdot 0.244625 g_{cat} \cdot \frac{1}{60} \frac{h}{min} = 0.12231 \frac{l}{min}$$

$$F_{in-2} = 60 \frac{l}{g_{cat} \cdot h} \cdot 0.244625 g_{cat} \cdot \frac{1}{60} \frac{h}{min} = 0.24463 \frac{l}{min}$$

$$F_{in-3} = 90 \frac{l}{g_{cat} \cdot h} \cdot 0.244625 g_{cat} \cdot \frac{1}{60} \frac{h}{min} = 0.36694 \frac{l}{min}$$

Le percentuali dei gas nell'alimentazione sono rispettivamente $CH_4 = 0.5\%$, $O_2 = 4\%$ e $N_2 = 95.5\%$, da esse si possono calcolare le portate in $\frac{kmol}{min}$. Si mostra il procedimento per la prima portata, mentre per le altre vengono inseriti direttamente i valori in tabella:

$$F_{CH_4,in} = 0.005 \cdot 0.12231 \frac{l}{min} \cdot \frac{1 mol}{22.4 l} \cdot \frac{1 kmol}{1000 mol} = 2.73 \cdot 10^{-8} \frac{kmol}{min}$$

Tabella 4.1. Portate molarì di O_2 , CH_4 e N_2 in ingresso al catalizzatore 1.5Zir1.5SiC al variare della portata totale.

Portate [$kmol min^{-1}$]	30 WHSV	60 WHSV	90 WHSV
$F_{CH_4,in}$	$2.73 \cdot 10^{-8}$	$5.46 \cdot 10^{-8}$	$8.19 \cdot 10^{-8}$
$F_{O_2,in}$	$2.18 \cdot 10^{-7}$	$4.37 \cdot 10^{-7}$	$6.55 \cdot 10^{-7}$
$F_{N_2,in}$	$5.21 \cdot 10^{-6}$	$1.04 \cdot 10^{-5}$	$1.56 \cdot 10^{-5}$

- 3%wt. Pd/Co₃O₄ su 1Zir2SiC

$$WHSV = 30, 60, 90 \frac{l}{g_{cat} \cdot h}$$

$$F_{in-1} = 30 \frac{l}{g_{cat} \cdot h} \cdot 0.261826 g_{cat} \cdot \frac{1 h}{60 min} = 0.13091 \frac{ml}{min}$$

$$F_{in-2} = 60 \frac{l}{g_{cat} \cdot h} \cdot 0.261826 g_{cat} \cdot \frac{1 h}{60 min} = 0.26183 \frac{ml}{min}$$

$$F_{in-3} = 90 \frac{l}{g_{cat} \cdot h} \cdot 0.261826 g_{cat} \cdot \frac{1 h}{60 min} = 0.39274 \frac{ml}{min}$$

Le percentuali dei gas nell'alimentazione sono rispettivamente $CH_4 = 0.5\%$, $O_2 = 4\%$ e $N_2 = 95.5\%$.

Tabella 4.2. Portate molarì di O_2 , CH_4 e N_2 in ingresso al catalizzatore al catalizzatore 1Zir2SiC, al variare della portata totale.

Portate [$kmol min^{-1}$]	30 WHSV	60 WHSV	90 WHSV
$F_{CH_4,in}$	$2.92 \cdot 10^{-8}$	$5.84 \cdot 10^{-8}$	$8.77 \cdot 10^{-8}$
$F_{O_2,in}$	$2.34 \cdot 10^{-7}$	$4.68 \cdot 10^{-7}$	$7.01 \cdot 10^{-7}$
$F_{N_2,in}$	$5.58 \cdot 10^{-6}$	$1.12 \cdot 10^{-5}$	$1.67 \cdot 10^{-5}$

- 3%wt. Pd/Co₃O₄ su 2ZirO₂1SiC

$$WHSV = 30, 60, 90 \frac{l}{g_{cat} \cdot h}$$

$$F_{in-1} = 30 \frac{l}{g_{cat} \cdot h} \cdot 0.241947 g_{cat} \cdot \frac{1 h}{60 min} = 0.12097 \frac{l}{min}$$

$$F_{in-2} = 60 \frac{l}{g_{cat} \cdot h} \cdot 0.241947 g_{cat} \cdot \frac{1 h}{60 min} = 0.24195 \frac{l}{min}$$

$$F_{in-3} = 90 \frac{l}{g_{cat} \cdot h} \cdot 0.241947 g_{cat} \cdot \frac{1}{60} \frac{h}{min} = 0.36292 \frac{l}{min}$$

Le percentuali dei gas nell'alimentazione sono rispettivamente $CH_4 = 0.5\%$, $O_2 = 4\%$ e $N_2 = 95.5\%$.

Tabella 4.3. Portate molari di O_2 , CH_4 e N_2 in ingresso al catalizzatore 2Zir1SiC al variare della portata totale.

Portate [$kmol \min^{-1}$]	30 WHSV	60 WHSV	90 WHSV
$F_{CH_4,in}$	$2.70 \cdot 10^{-8}$	$5.40 \cdot 10^{-8}$	$8.10 \cdot 10^{-8}$
$F_{O_2,in}$	$2.16 \cdot 10^{-7}$	$4.32 \cdot 10^{-7}$	$6.48 \cdot 10^{-7}$
$F_{N_2,in}$	$5.16 \cdot 10^{-6}$	$1.03 \cdot 10^{-5}$	$1.55 \cdot 10^{-5}$

4.2.1. Impianto pilota di laboratorio

Per completezza, è bene descrivere l'impianto con il quale sono stati condotti gli esperimenti, che hanno fornito i dati elaborati in questa tesi.

L'impianto è costituito da tre parti: la prima è quella d'alimentazione ed è necessaria all'introduzione dei gas reagenti nel reattore; la seconda è quella di reazione, che è costituita dal reattore, dalle termocoppie e dalla fornace elettrica; la terza, che è necessaria all'analisi dei flussi di gas in uscita dal sistema.

Nella sezione di alimentazione si hanno tre bombole, una di azoto, la seconda di ossigeno e la terza di metano; ognuna di esse presenta una valvola di riduzione della pressione.

Sulle linee di erogazione, che collegano le valvole ad un mixer, in cui i gas vengono miscelati, si trovano per precauzione delle valvole on/off, che vengono aperte e chiuse rispettivamente all'inizio e alla fine della prova.

Si può selezionare la portata dei gas, che viene erogata da ogni bombola, tramite il software Flow DDE, il quale presenta un'interfaccia, che permette di inserire le varie portate all'operatore.

Il software, inoltre, permette di visualizzare la quantità effettiva dei reagenti e prodotti nel tempo.

Nella sezione di reazione si ha un reattore di quarzo cilindrico di 10 mm di diametro, nel quale viene introdotta la schiuma. Il catalizzatore strutturato ha un diametro di 9 mm; il millimetro di differenza tra il suo diametro e quello del reattore dà la possibilità di ricoprirlo di uno strato di vermiculite, un materiale inerte, necessario per non disperdere il calore di reazione.

All'inizio e alla fine del catalizzatore vengono posizionate delle termocoppie, che permettono di monitorare la temperatura dei gas in entrata ed in uscita al reattore.

Il reattore è circondato da una fornace elettrica di forma cilindrica dotata di una resistenza elettrica, che l'avvolge completamente.

La fornace elettrica viene gestita mediante un controllore di temperatura PID, che permette di impostare la temperatura massima e minima del sistema e le rampe di riscaldamento e raffreddamento.

I gas in uscita dal sistema vengono disidratati mediante un condensatore e poi raggiungono l'analizzatore di gas in continuo, che collegato ad un software è in grado di fornire i dati di portata, temperatura e concentrazione dei gas prodotti.

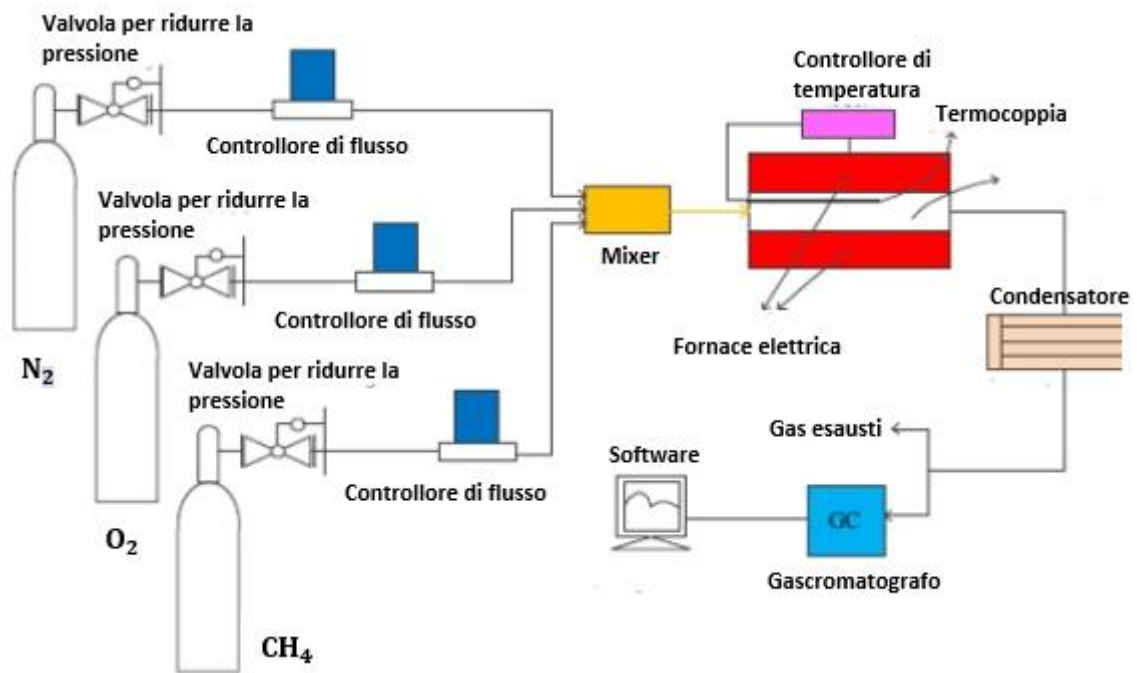


Figura 4.1 Impianto di laboratorio per la combustione catalitica del metano

4.3. Dati Sperimentali

Di seguito si mostrano i grafici conversione vs temperatura utili per studiare le prestazioni delle schiume:

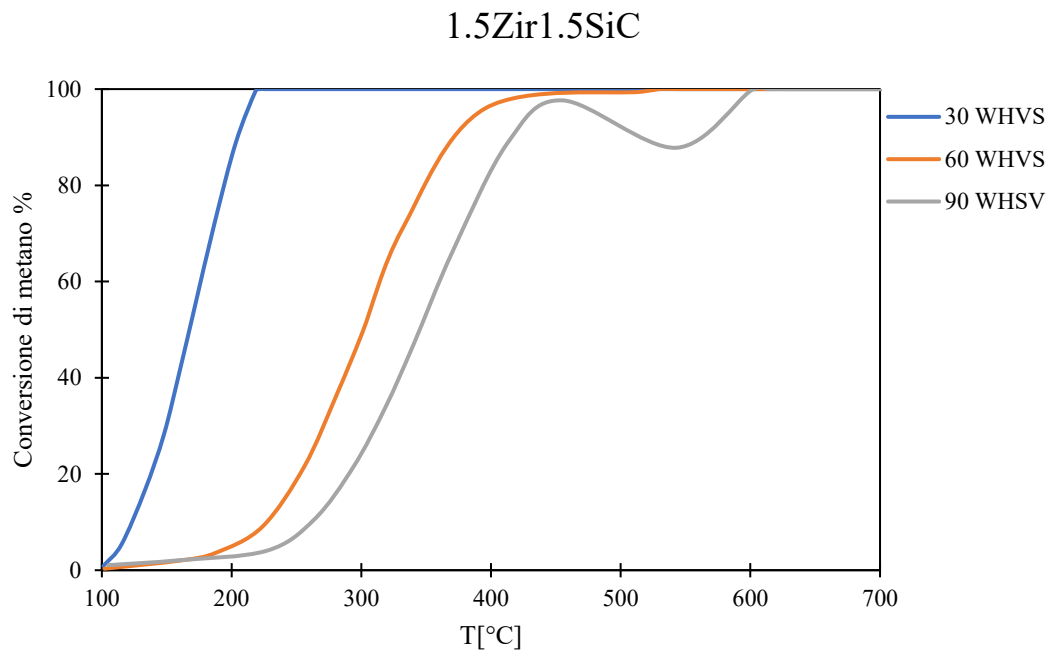


Figura 4.2. Grafico conversione vs temperatura del catalizzatore 1.5Zir1.5SiC al variare della portata dei reagenti.

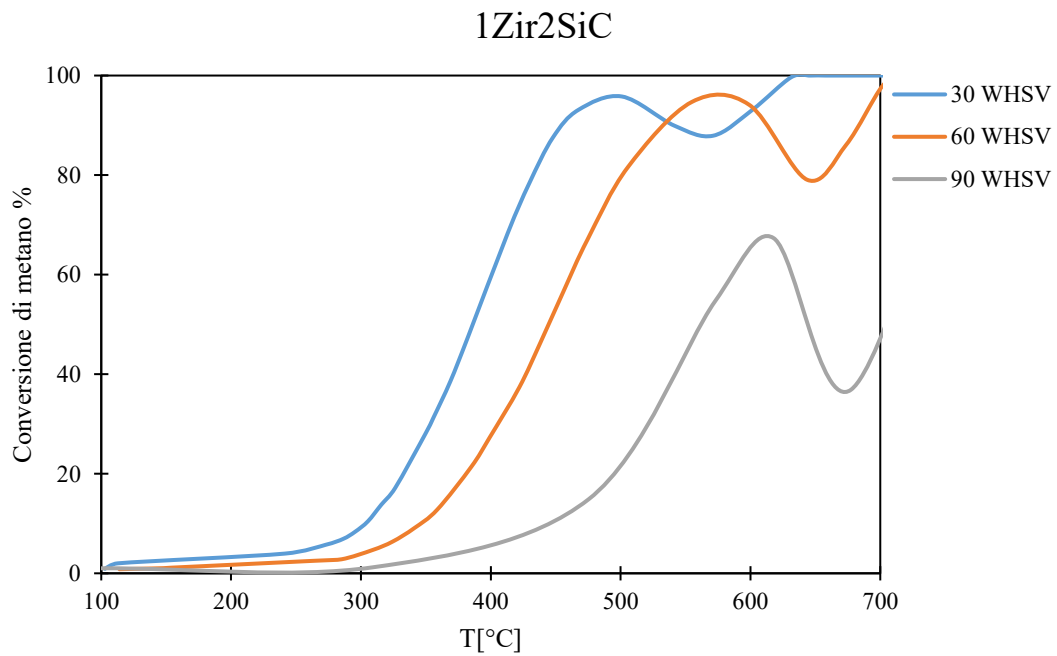


Figura 4.3. Grafico conversione vs temperatura del catalizzatore 1Zir2SiC al variare della portata dei reagenti.

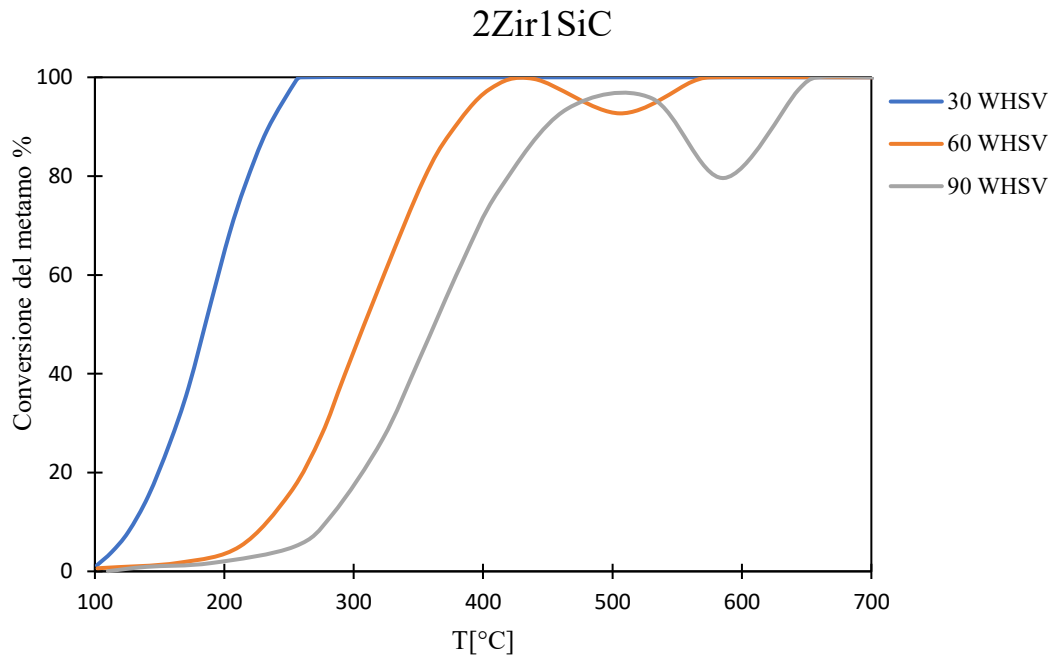


Figura 4.4. Grafico conversione vs temperatura del catalizzatore 2Zir1SiC al variare della portata dei reagenti.

Questi dati sono stati registrati, dopo aver portato il catalizzatore ad una temperatura di 800°C, durante il raffreddamento del sistema. L'alimentazione contiene lo 0.5% di metano. Le curve presentano la tipica forma ad "S" delle reazioni esotermiche.

Osservando le figure, si può notare l'effetto citato nel Paragrafo 1.1.2.1., ovvero c'è una porzione di curva, in cui la conversione non cresce proporzionalmente con la temperatura; questo è dovuto ai processi di ossidazione del palladio.

Il PdO infatti è il catalizzatore più prestante a basse temperature per la CMC, ma quando la temperatura del sistema viene abbassata, il rapporto $\frac{PdO}{Pd}$ aumenta, determinando un aumento della conversione; essa poi decresce nuovamente, perché a temperature inferiori l'effetto della temperatura prevale su quello della presenza più marcata di PdO.

Questo comportamento dipende sia dal tipo di catalizzatore, sia dalla portata che viene utilizzata; infatti, per ogni sistema si verifica in un range di temperatura differente e in maniera più o meno accentuata, in particolare è più evidente per il catalizzatore 1Zir2SiC.

Per ogni portata poi, il catalizzatore che arriva alla conversione completa, a temperature inferiori, è 1.5Zir1.5SiC, in particolare 220°C per 30 WHSV, 518°C per 60 WHSV e 600 °C per 90 WHSV.

Se invece si fa il confronto tra portate differenti per una tipologia di catalizzatore, si può osservare che le prestazioni migliori si hanno per la portata minore, ovvero 30 WHSV.

Questo era prevedibile, in quanto per portate inferiori si ha un tempo di permanenza maggiore e quindi si dà la possibilità ai reagenti di diffondere nei siti attivi disponibili e di reagire, se invece il tempo di contatto con il catalizzatore si riduce, sarà necessaria una temperatura superiore e quindi una cinetica più veloce per aumentare la conversione.

Per poter ulteriormente confrontare i catalizzatori, di seguito si inseriscono le temperature a cui inizia la conversione del metano, che per convenzione è quella a cui si raggiunge il 10 % di conversione, quella a cui si raggiunge una conversione del 100 % e la differenza tra le due:

Portate	30 WHSV			60 WHSV			90 WHSV			
	OCFs	$T_{10}[^{\circ}C]$	$T_{100}[^{\circ}C]$	$\Delta T_s[^{\circ}C]$	$T_{10}[^{\circ}C]$	$T_{100}[^{\circ}C]$	$\Delta T_s[^{\circ}C]$	$T_{10}[^{\circ}C]$	$T_{100}[^{\circ}C]$	$\Delta T_s[^{\circ}C]$
1.5Zir1.5SiC		124	220	96	225.5	518	292.5	262.3	608	345.7
1Zir2SiC		302.8	646.2	343.7	345	716.4	371.4	455	795.1	340.1
2Zir1SiC		132	259.1	127.1	234.2	575.8	341.6	278	657.9	379.9

Tabella 4.4. T_{10} , T_{100} e ΔT_s per ogni catalizzatore e portata testata.

All'interno del sistema studiato, come si è già detto, viene inserita prima la schiuma SiC e poi quella costituita da zirconia. La prima lavora meglio a temperature più basse e la sua conduttività le permette di sfruttare il calore di reazione, per propagare la reazione stessa sull'intera superficie del catalizzatore.

La zirconia non mantiene il calore di reazione ma lo dissipa, questo permette di mantenere le medesime caratteristiche termiche di reazione durante il processo. I tre catalizzatori si differenziano in base alla lunghezza delle porzioni di schiuma inserite.

Tramite la tabella 4.4, si vuole individuare il mix più prestante di schiume e quindi quale delle due proprietà citate in precedenza è più influente sulla reazione.

Come si è già fatto notare, il catalizzatore migliore è 1.5Zir1.5SiC, in quanto ha le temperature T_{10} e T_{100} inferiori e in più la reazione si sviluppa in un ΔT_s minore per tutte le portate.

Le due porzioni di schiuma presentano la medesima lunghezza, quindi si può dire che le due proprietà delle schiume, una che determina lo sviluppo della reazione e l'altra che ne stabilizza lo svolgimento, hanno pari importanza.

4.4. Energia di attivazione della reazione di combustione del metano

Utilizzando il metodo descritto nel Paragrafo 3.3.3. si determina l'equazione per ottenere la k_{obs} , la costante di velocità di reazione osservabile in funzione della temperatura, la cui formula richiede l'energia di attivazione e il fattore pre-esponenziale. Dall'analisi si ottengono le seguenti energie di attivazione:

OCFs	Energia di attivazione [kJ/mol]		
	30 WHSV	60 WHSV	90 WHSV
1.5Zir1.5SiC	102.69	96.05	98.70
1Zir2SiC	107.42	99.53	100.45
2Zir1SiC	93.44	90.85	92.36

Tabella 4.5. Energie di attivazione [kJ/mol].

Si può dedurre che l'energia di attivazione, per la reazione di combustione del metano, si trova in un range che va dai 90 ai 110 kJ/mol. I valori che si trovano in tabella sono molto vicini a quello che viene accettato in letteratura, ovvero 100 kJ/mol.

4.5. Resistenze

Per analizzare la reazione di combustione del metano e i regimi che si verificano alle varie temperature, è bene osservare nel dettaglio, come variano i valori delle resistenze presenti nel sistema, in particolare esterna, interna e cinetica. È bene ricordare che esse dipendono da vari fattori:

- La resistenza cinetica dipende dall'inverso di k_{obs} , che è una costante cinetica di primo ordine, descrivibile mediante la legge di Arrhenius; è evidente che questo tipo di resistenza avrà una forte dipendenza dalla temperatura, operando con un range che va dai 100 agli 800 °C.

Per completezza si aggiunge una tabella in cui si illustrano i valori delle costanti cinetiche per la portata di 30 WHSV per ogni catalizzatore a diverse temperature:

30 WHSV T[K]	$k_{obs} [s^{-1}]$		
	1.5Zir1.5SiC	2Zir1SiC	1Zir2SiC
373.15	$2.50 \cdot 10^{-1}$	$2.10 \cdot 10^{-1}$	$4.22 \cdot 10^{-5}$
523.15	$3.35 \cdot 10^3$	$1.21 \cdot 10^3$	$8.60 \cdot 10^{-1}$
723.15	$2.29 \cdot 10^6$	$4.60 \cdot 10^5$	$8.00 \cdot 10^2$
923.15	$9.28 \cdot 10^7$	$1.34 \cdot 10^7$	$3.84 \cdot 10^4$
1073.15	$6.02 \cdot 10^8$	$7.32 \cdot 10^7$	$2.71 \cdot 10^5$

Tabella 4.6 Valori delle costanti cinetiche per la portata di 30 WHSV per ogni catalizzatore a diverse temperature.

È evidente dalla **Tabella 4.6** che la costante che cresce di più con la temperatura è quella del catalizzatore 1.5Zir1.5SiC ;quindi, la resistenza cinetica diminuirà più velocemente rispetto a quelle degli altri supporti.

- La resistenza interna dipende da molti fattori come si può vedere dall'equazione sottostante:

$$R_i = \frac{1}{k_{mi}} = \left(\frac{Shi D_{CH_4,e}}{R_{\Omega in}} \right)^{-1} = \frac{1 + \Lambda \phi}{Shi_{\infty} \cdot (1 + \Lambda \phi) + \Lambda \phi^2} \cdot \frac{R_{\Omega in}}{D_{CH_4,e}} \quad (4.1)$$

Se la temperatura cresce il numero di Sherwood interno aumenta insieme alla diffusività efficiente; Shi è il coefficiente di trasporto di massa adimensionale interno, che dipende dalla geometria del sistema e dal modulo di Thiele. Quest'ultimo, riscaldando il sistema, aumenta di vari ordini di grandezza (per 1.5Zir1.5SiC passa da un valore di 0.17 a 100°C ad uno di 6157.91 a 800°C per la portata 30WHSV); la diffusività efficiente aumenta ma non cambia ordine di grandezza ($10^{-8} m^2 s^{-1}$).

Il modulo di Thiele è funzione della radice della costante cinetica di reazione ed è soprattutto la dipendenza da quest'ultima che fa diminuire la R_i . La resistenza in questione diminuisce più lentamente in funzione della temperatura rispetto alla R_r , questo è dovuto in parte al fatto che k_{obs} compare al denominatore con un esponente inferiore all'unità.

La resistenza esterna dipende dalle caratteristiche del fluido, dalla temperatura e dalle condizioni di flusso:

$$R_e = \frac{1}{k_{me}} = \left(\frac{She \cdot D_{CH_4-mix}}{4R_{\Omega e}} \right)^{-1} = \frac{4R_{\Omega e}}{4\mu_1(Sc = \infty) + \frac{2.8R_{\Omega e}u_0}{L_{OCF}\tau D_{CH_4-mix}^{1/3}} \left(\frac{\rho_f}{\mu_f} \right)^{1/6}} \cdot \frac{1}{D_{CH_4-mix}} \quad (4.2)$$

La diffusività ordinaria aumenta nel range di temperatura studiato (passa dai $10^{-5} m^2 s^{-1}$ ai $10^{-4} m^2 s^{-1}$ in tutti i sistemi), anche la velocità (da $10^{-2} m s^{-1}$ a $10^{-1} m s^{-1}$) e la viscosità crescono mentre la densità diminuisce. Complessivamente, però, i cambiamenti di queste proprietà con il riscaldamento del sistema si compensano e quindi la resistenza esterna rimane pressoché costante al variare della temperatura.

Di seguito si mostrano i grafici delle resistenze in funzione della temperatura per i vari catalizzatori e portate:

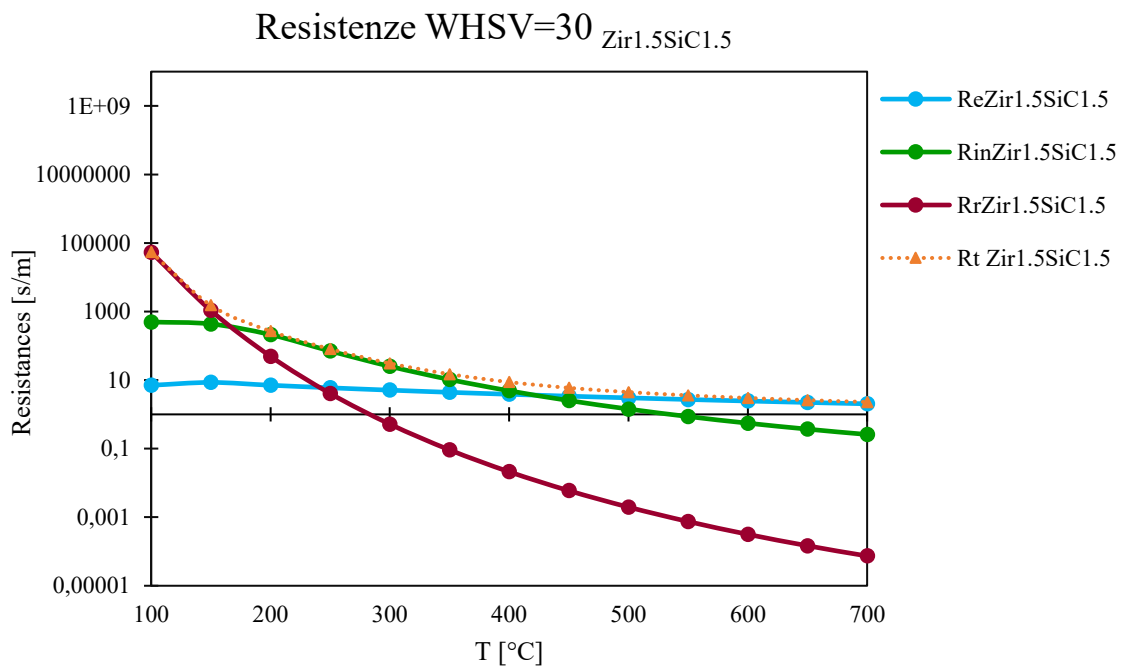


Figura 4.5. Resistenze [s/m] vs temperatura [°C], WHSV=30, catalizzatore Zir1.5SiC1.5.

Il catalizzatore 1.5Zir1.5SiC presenta un regime cinetico in un range di temperatura molto limitato, infatti già a 124 °C, ovvero la temperatura alla quale si raggiunge il 10 % di conversione, dopo la quale la reazione si considera avviata, la resistenza interna supera quella cinetica. Anche R_{in} diminuisce durante il test, ma in maniera meno accentuata rispetto ad R_r , che si riduce di diversi ordini di grandezza.

A 490 °C, la resistenza preponderante è quella esterna, che si è ridotta impercettibilmente durante il test, mentre le altre due, R_r e R_{in} , subiscono una riduzione consistente durante l'innalzamento della temperatura.

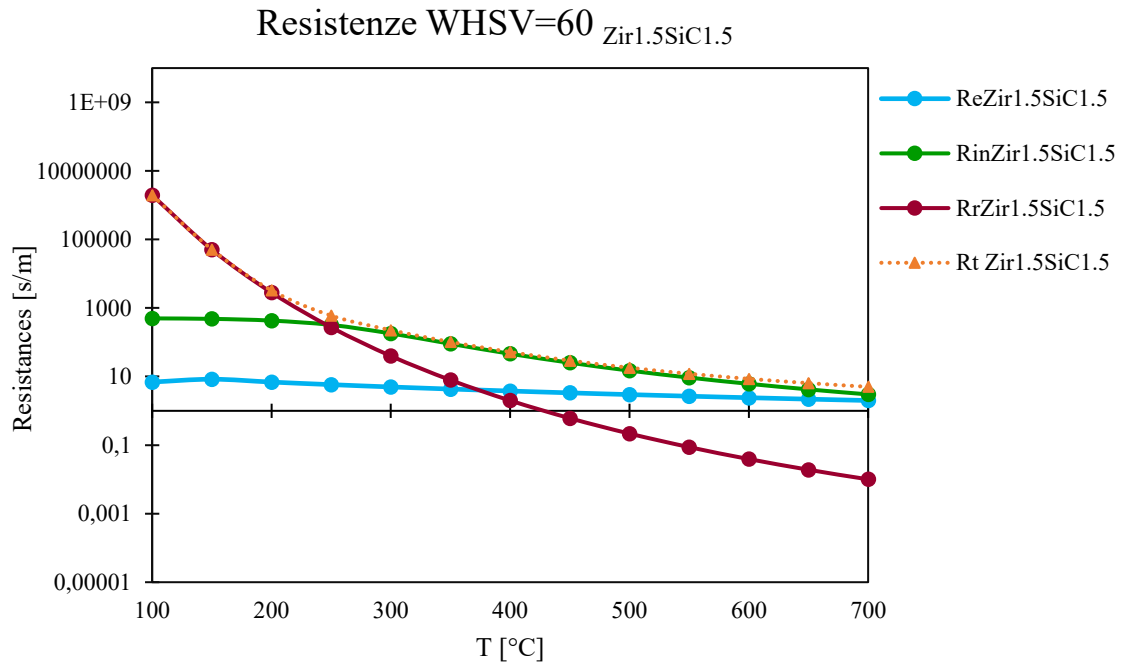


Figura 4.6. Resistenze [s/m] vs temperatura [°C], WHSV=60, catalizzatore Zir1.5SiC1.5.

Osservando la **Figura 4.5**, si notano somiglianze con il grafico precedente, la differenza sostanziale è lo spostamento dei regimi di transizione a temperature più elevate. In questo caso la T_{10} è circa 225°C , come si può constatare nella **Tabella 4.4**, e osservando il grafico, si nota che è proprio la temperatura alla quale la resistenza interna prevale sulla cinetica.

A 800°C la R_e assume il medesimo valore di R_{in} , ma non la supera, mentre nel grafico precedente con una portata di 30 WHSV , già a 490°C , si aveva un regime esterno.

La differenza dei valori assoluti delle resistenze e la traslazione delle curve a temperature più elevate, sono dovute al tempo di permanenza del fluido nel catalizzatore, che risulta inferiore, ma anche dalle condizioni di flusso che influenzano i vari parametri. Le medesime osservazioni possono essere fatte anche sul grafico successivo.

Nei grafici per gli altri catalizzatori, le differenze vengono accentuate dalle caratteristiche geometriche delle schiume prese in esame. Di certo, si può affermare che la dipendenza della temperatura è prevalente nella resistenza cinetica, che è funzione solo della k_{obs} , mentre quella interna è influenzata da altri fattori, in particolare dalla diffusività effettiva, che non si modifica in maniera consistente con la temperatura, rimanendo dello stesso ordine di grandezza durante il riscaldamento.

R_{in} viene influenzata anche dalla k_{obs} , che compare nell'espressione con un esponente inferiore ad uno, e quindi determina una riduzione della resistenza durante il riscaldamento. La resistenza esterna invece, dipende da altri fattori come la tortuosità, la lunghezza del catalizzatore, la velocità superficiale del gas e le

proprietà del fluido. Quando si analizzano i test con le stesse portate, per i vari catalizzatori, R_e presenta dei valori simili tra loro.

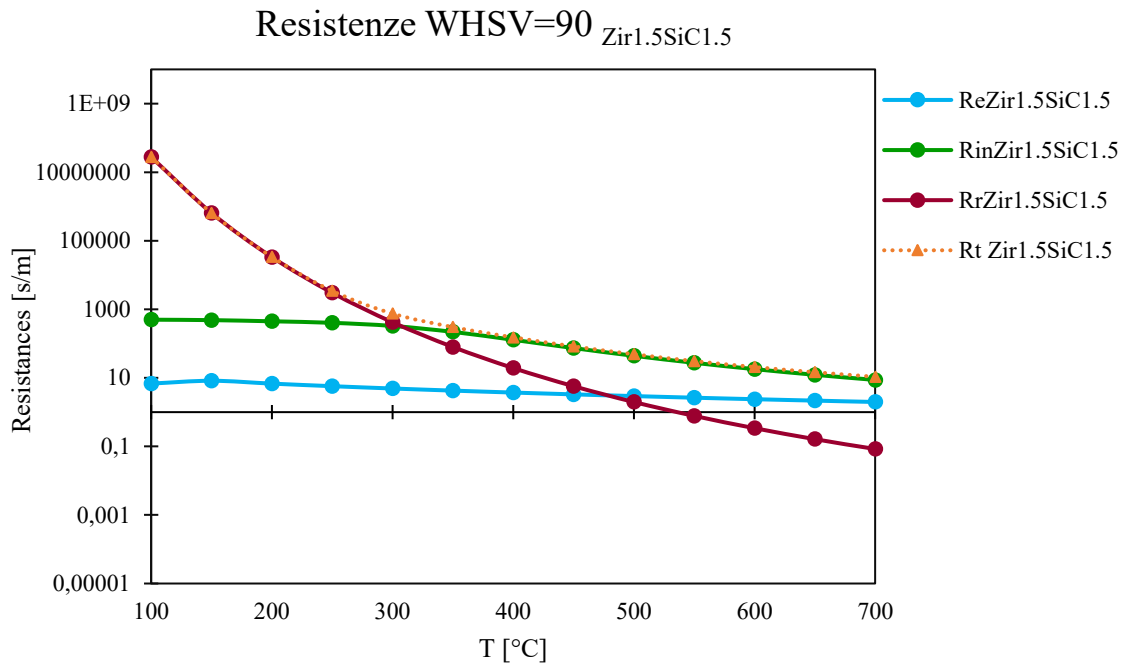


Figura 4.7. Resistenze [s/m] vs temperatura [°C], WHSV=90, catalizzatore Zir1.5SiC1.5.

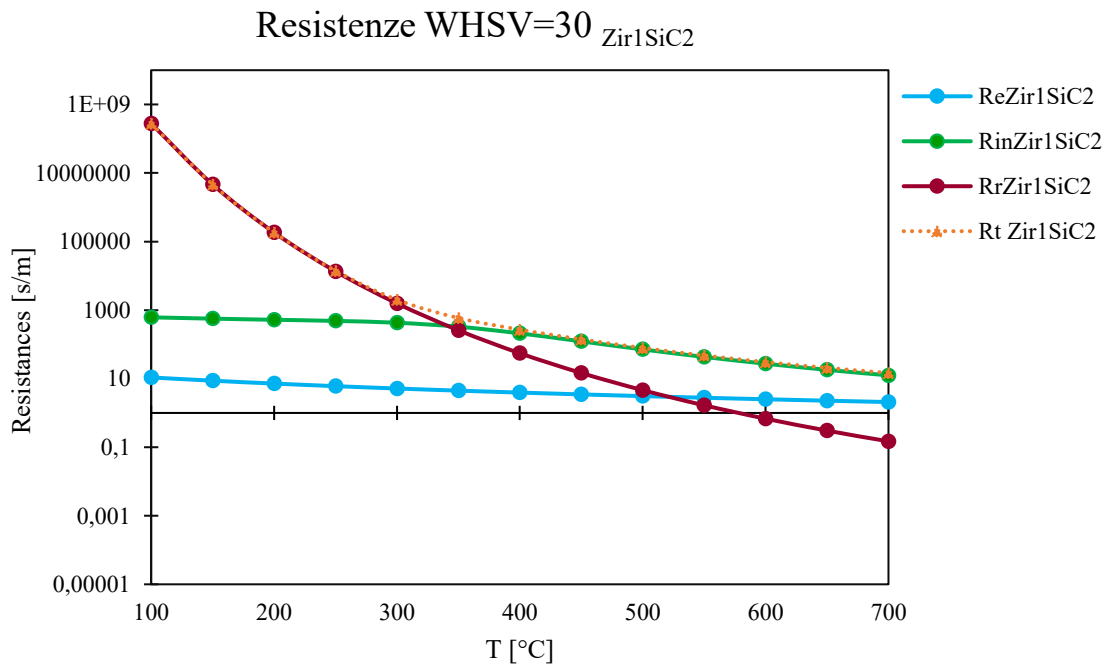


Figura 4.8. Resistenze [s/m] vs temperatura [°C], WHSV=30, catalizzatore Zir1SiC2.

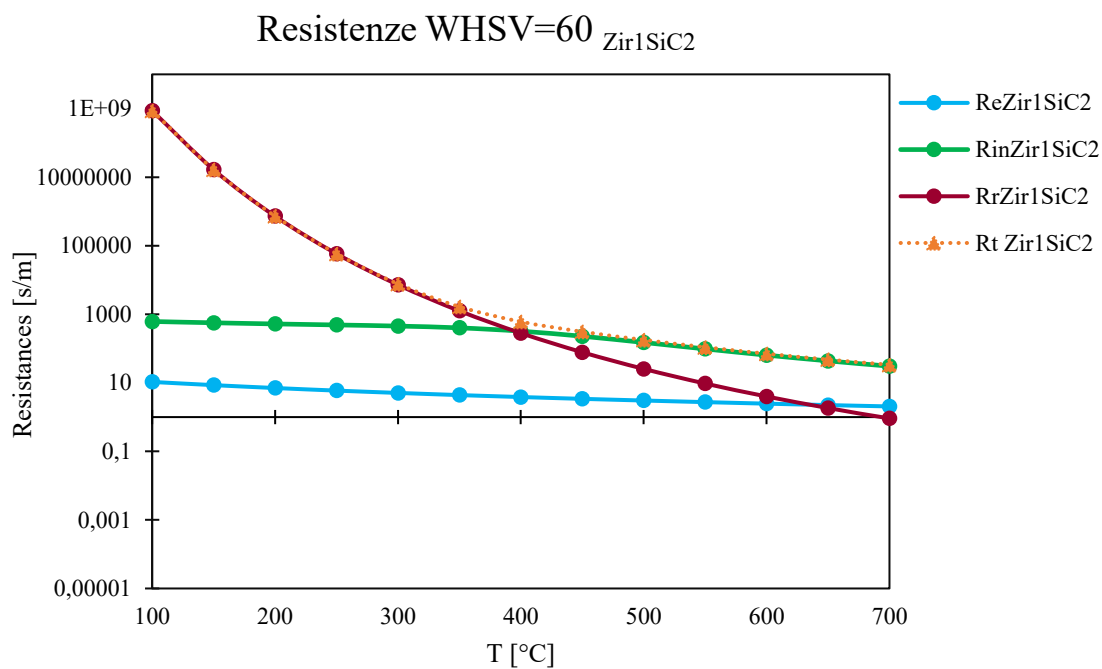


Figura 4.9. Resistenze [s/m] vs temperatura [°C], WHSV=60, catalizzatore Zir1SiC2.

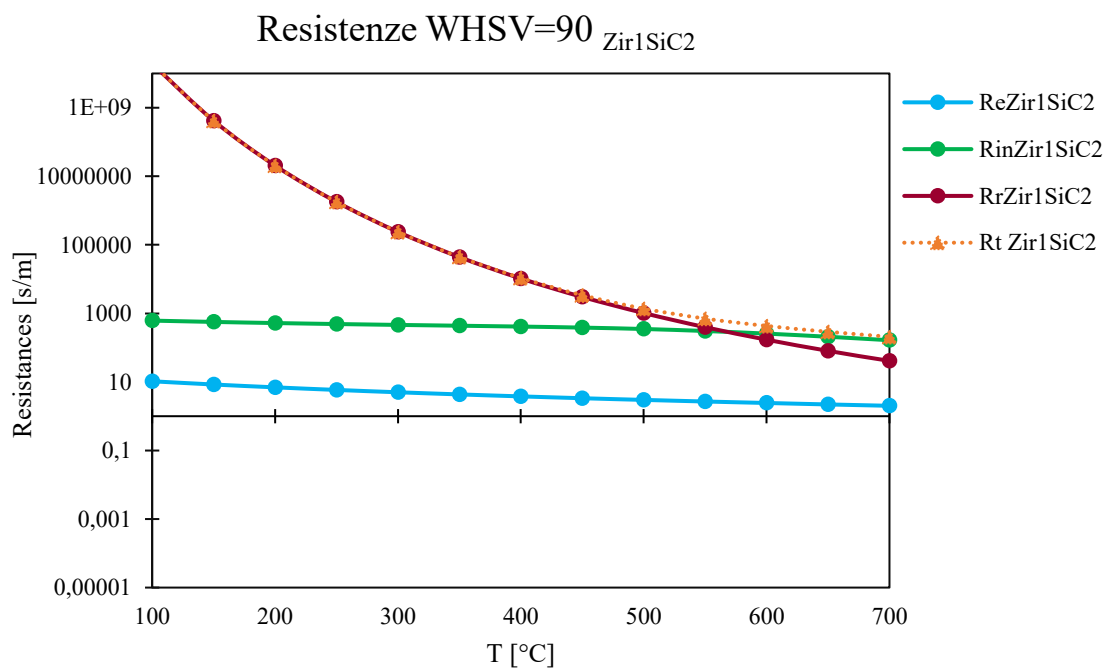


Figura 4.10. Resistenze [s/m] vs temperatura [°C], WHSV=90, catalizzatore Zir1SiC2.

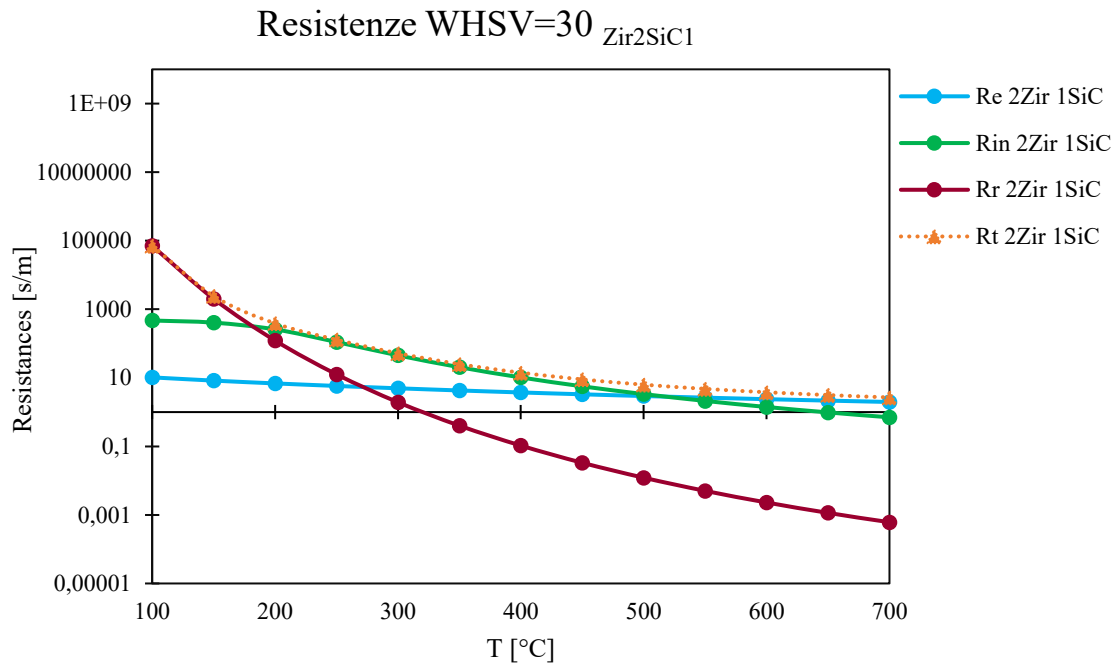


Figura 4.11. Resistenze [s/m] vs temperatura [°C], WHSV=30, catalizzatore Zr_2SiC_1 .

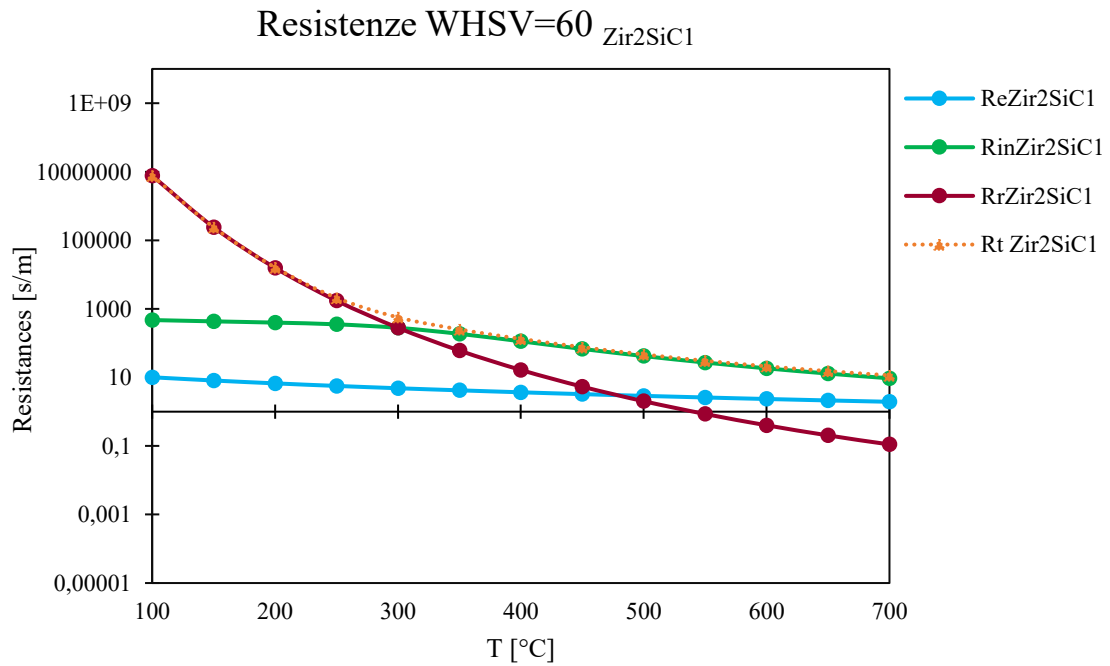


Figura 4.12. Resistenze [s/m] vs temperatura [°C], WHSV=60, catalizzatore Zr_2SiC_1 .

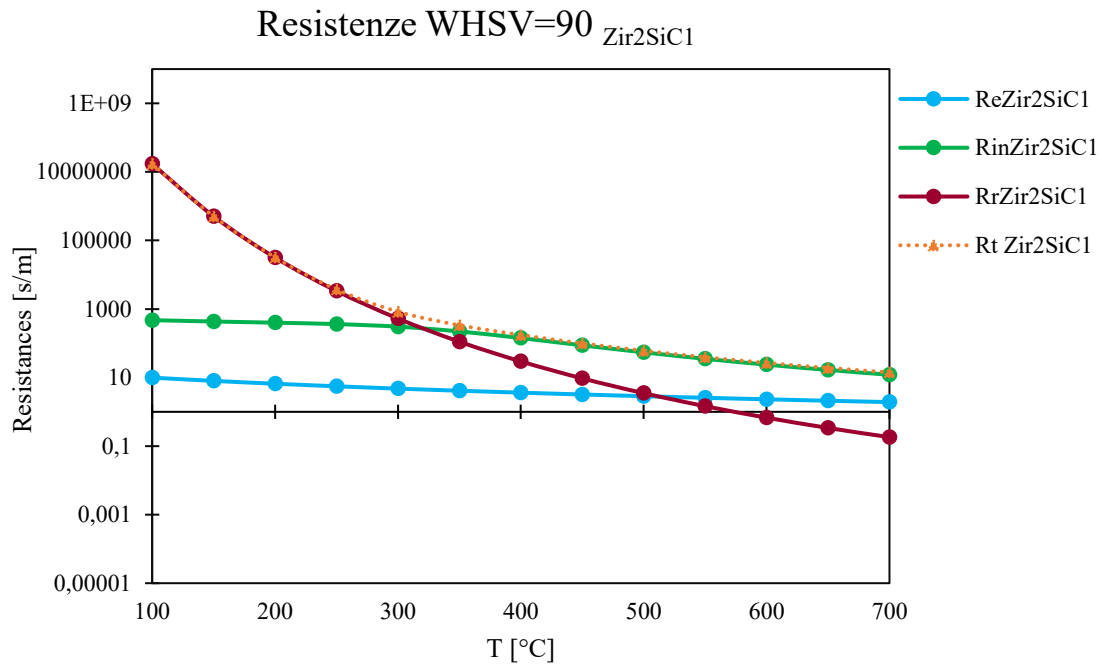


Figura 4.13. Resistenze [s/m] vs temperatura [°C], WHSV=90, catalizzatore Zir2SiC1.

4.6. Fattore di efficienza

Il modulo di Thiele e il fattore di efficienza sono due parametri molto importanti.

Il primo può essere visto, come il rapporto tra il tempo necessario ai reagenti per la diffusione interna e il tempo di reazione.

Se $\phi \gg 1$ la reazione è molto veloce rispetto alla diffusione.

Il fattore di efficienza invece, ci fornisce un'indicazione di come viene sfruttato il catalizzatore, ad esempio, se $\eta \approx 1$ vuol dire che lo strato catalitico è utilizzato nella sua completezza, mentre se il valore si discosta da uno, si ha una reazione che si sviluppa principalmente sulla superficie dello strato catalitico. Osservando gli andamenti delle curve, si può vedere che quando il modulo di Thiele è basso, l'efficienza raggiunge in tutti i casi il valore unitario, questo perché la reazione è lenta e i reagenti hanno il tempo di diffondere nello strato attivo prima di reagire. Questa situazione si verifica a basse temperature.

Riscaldando il sistema, il modulo di Thiele aumenta.

Si può osservare, che i valori più elevati si raggiungono per il primo catalizzatore, in quanto esso presenta le costanti cinetiche maggiori per ogni temperatura analizzata; quindi, si ha una velocità di reazione più elevata rispetto agli altri catalizzatori. I valori del tempo di diffusione invece sono paragonabili.

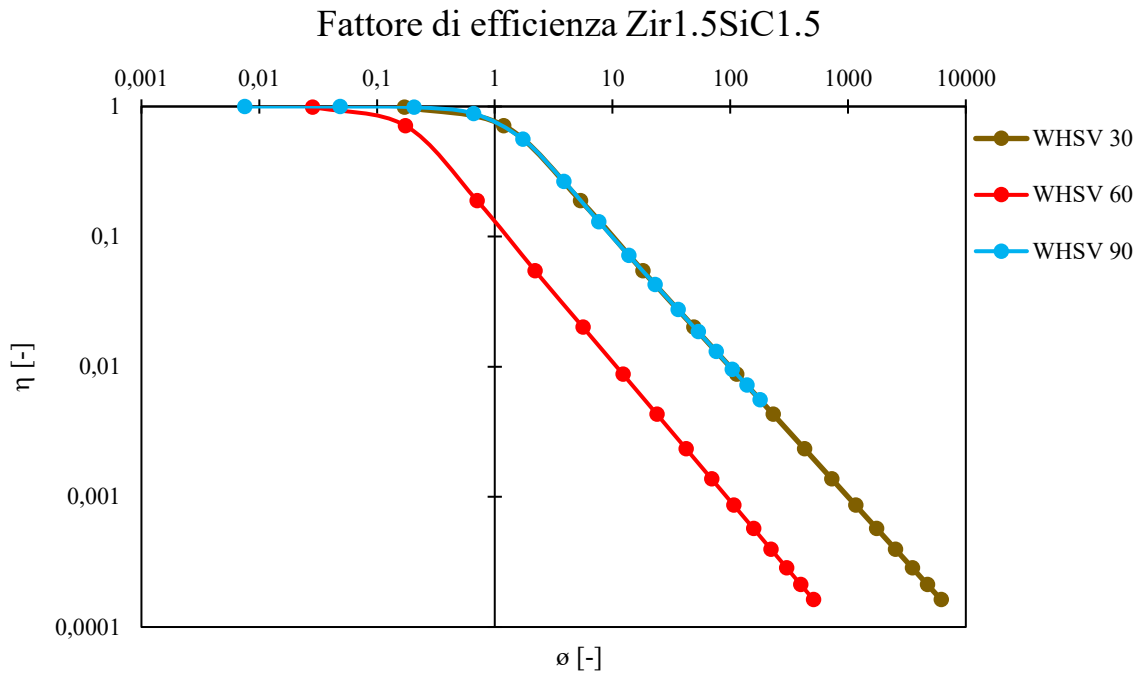


Figura 4.14. Fattore di efficienza vs Modulo di Thiele, WHSV=30,60,90, catalizzatore Zir1.5SiC1.5.

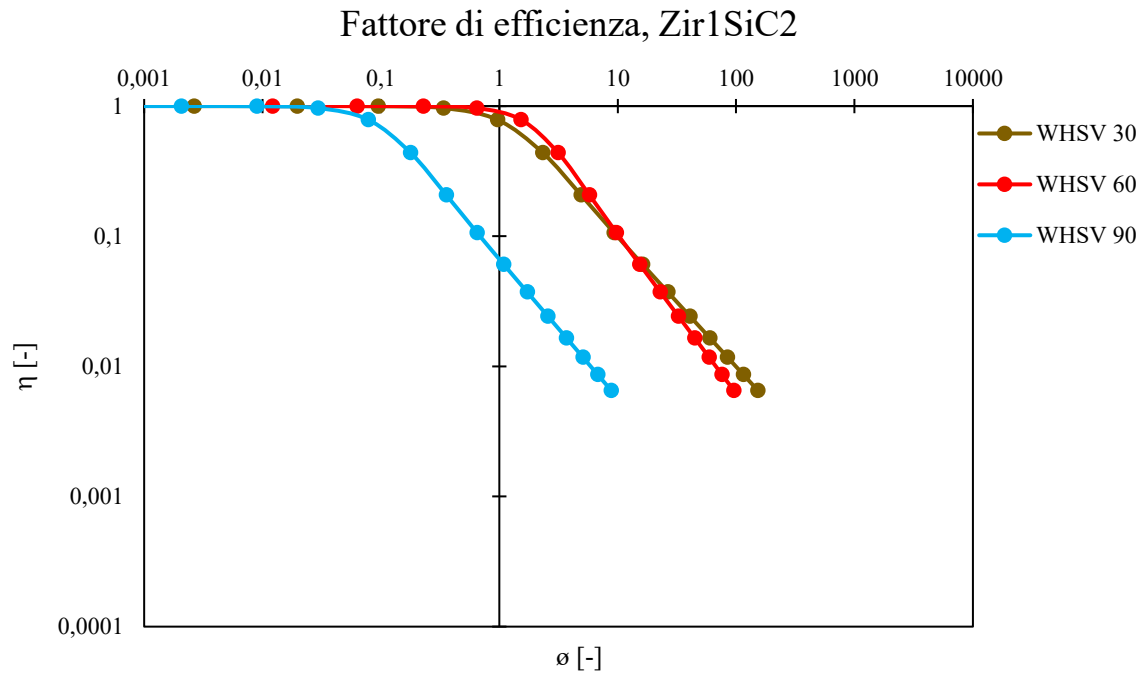


Figura 4.15. Fattore di efficienza vs Modulo di Thiele, WHSV=30,60,90, catalizzatore Zir1SiC2.

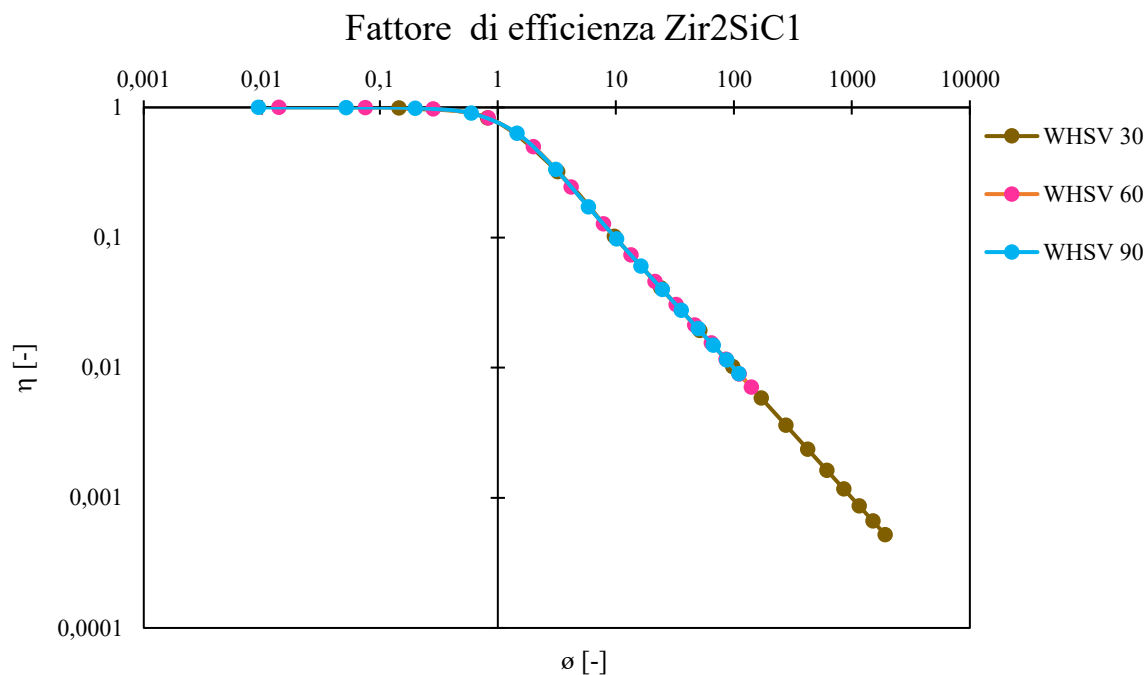


Figura 4.16. Fattore di efficienza vs Modulo di Thiele, WHSV=30,60,90, catalizzatore Zr_2SiC_1 .

4.7. Numeri di Péclet

I numeri di Péclet assiale e trasverso possono essere definiti come il rapporto tra due tempi caratteristici, in particolare:

$$P_{ax} = \frac{t_z}{t_c} = \frac{L_{OCF} \tau u_0}{D_{CH_4-mix}} \quad (4.1)$$

$$P = \frac{t_\Omega}{t_c} = \frac{R_{\Omega e}^2 u_0}{D_{CH_4-mix} \tau L_{OCF}} \quad (4.2)$$

Dove t_c , come già detto, è il tempo di contatto o permanenza mentre t_z è il tempo di diffusione longitudinale e t_Ω il tempo di diffusione trasversale. La diffusione è un fenomeno per cui un componente chimico si sposta spontaneamente dalla zona in cui è più concentrato a quella in cui è meno concentrato.

La diffusione longitudinale è quella che avviene nella direzione del flusso, man mano che i reagenti gassosi attraversano la schiuma, il metano si consuma e si crea un gradiente di concentrazione, che potrebbe determinare uno spostamento del metano nello stesso verso del flusso gassoso.

La diffusione longitudinale è particolarmente importante quando la fase mobile è un gas. Il numero di Péclet assiale mette a confronto il tempo di contatto e di diffusione longitudinale, per far sì, che la diffusione si verifichi, questi due tempi devono essere simili.

Se il $P_{ax} > 1$, si può dire che $t_z > t_c$, ovvero la diffusione non riuscirà ad avvenire, perché il tempo di permanenza del fluido nel catalizzatore non è abbastanza grande da far avvenire il fenomeno. Il tempo di diffusione trasversale t_Ω invece, è il tempo che il metano impiega per diffondere lungo la lunghezza trasversa

$R_{\Omega e}$ nella direzione che va dal centro del canale alla superficie del catalizzatore. Di seguito, si analizzano i P_{ax} e P dei vari catalizzatori per le varie portate:

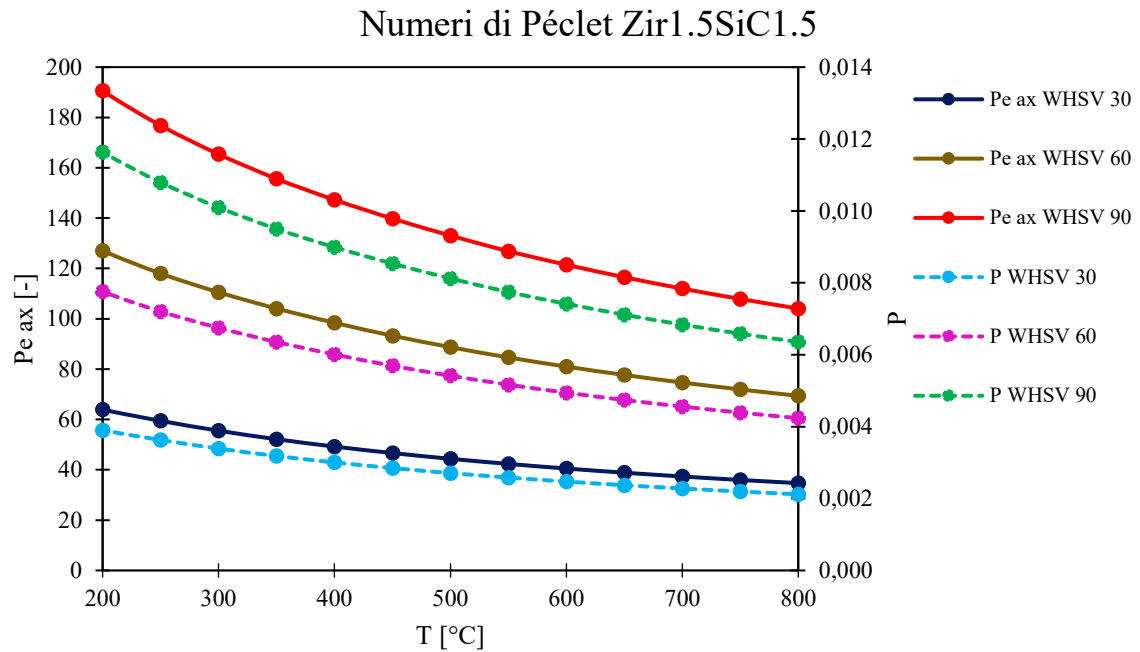


Figura 4.17. Péclet assiale (P_{ax}) e trasverso (P) vs temperatura, Zir1.5SiC1.5, WHSV=30,60,90.

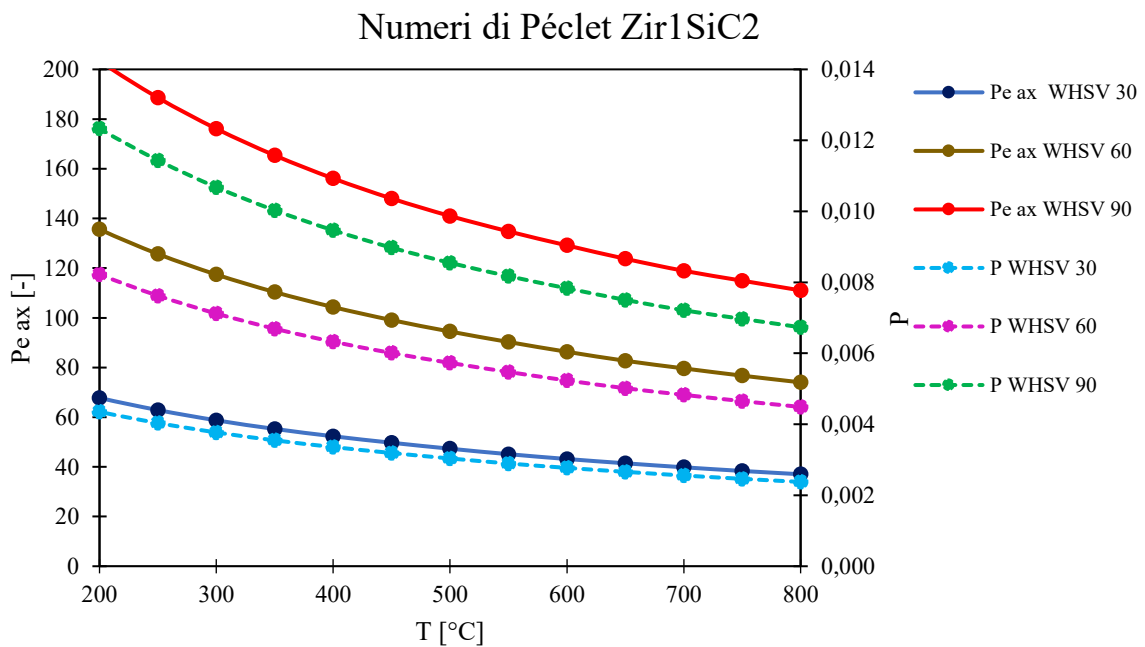


Figura 4.18. Péclet assiale (P_{ax}) e trasverso (P) vs temperatura, Zir1SiC2, WHSV=30,60,90.

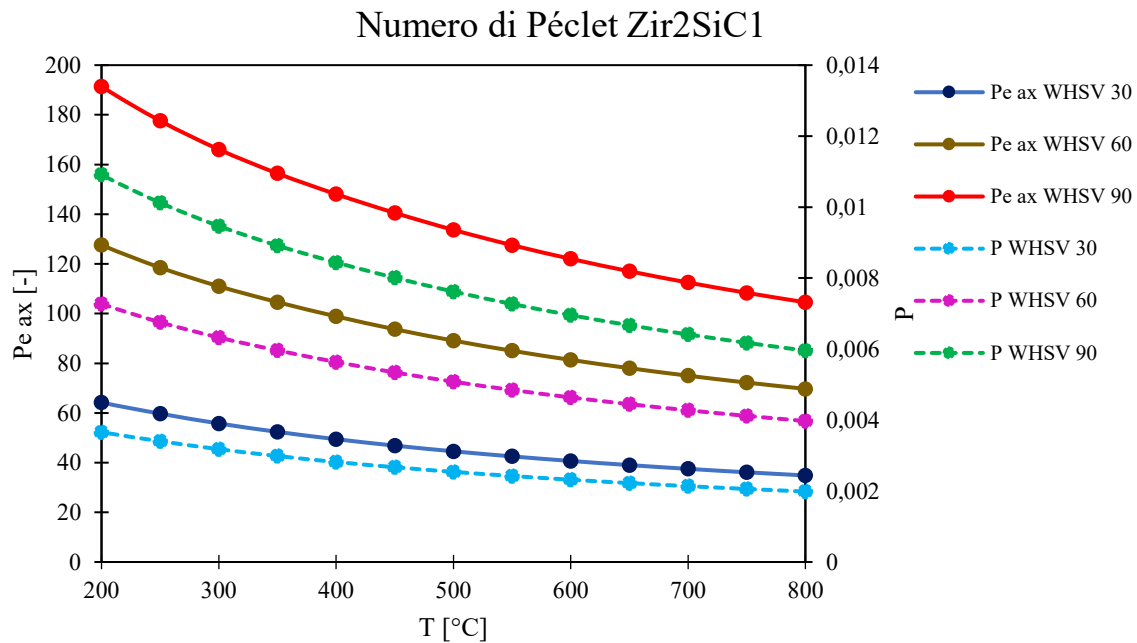


Figura 4.19. Péclet assiale (P_{ax}) e trasverso (P) vs temperatura, Zir2SiC1, WHSV=30,60,90.

La diffusione longitudinale è sempre sfavorita in quanto i numeri di Péclet assiali non scendono al di sotto del valore 40, questo significa che il tempo di diffusione è 40 volte quello di contatto; il fluido permane un tempo troppo breve per permettere al metano di diffondere nella direzione del flusso.

Il numero di Péclet è inversamente proporzionale al tempo di contatto, che si riduce aumentando la portata dei reagenti, questo determina in tutti i grafici un aumento del P_{ax} con la portata per ogni temperatura. Mettendo a confronto i tre grafici, si può notare che $P_{axZir1.5SiC1.5} < P_{axZir2SiC1} < P_{axZir1SiC2}$, a parità di portata.

Il Péclet trasverso non supera mai il valore di 0.01, questo vuol dire che la diffusione trasversale ha un tempo caratteristico inferiore a quello di permanenza e perciò riesce ad avvenire, essa è fondamentale per far raggiungere ai reagenti l'ambiente di reazione.

Con l'aumentare della portata, P aumenta, questo perché il tempo caratteristico di diffusione diminuisce in maniera meno consistente rispetto a quello di contatto.

La temperatura invece influisce maggiormente sul tempo di diffusione trasversale, esso diminuisce di più rispetto a quello di contatto con la crescita della temperatura, di conseguenza P diminuisce. Ciò significa che, la temperatura influenza di più la diffusività rispetto alla velocità del gas.

Nella prima la temperatura è presente con una potenza di 1.75, mentre nella seconda con una potenza di 1.

4.8. Numeri di Damkohler

Come si è già detto nei paragrafi precedenti, i numeri di Damkohler consistono in rapporti tra tempi caratteristici. Di seguito vengono presentati i dati ottenuti:

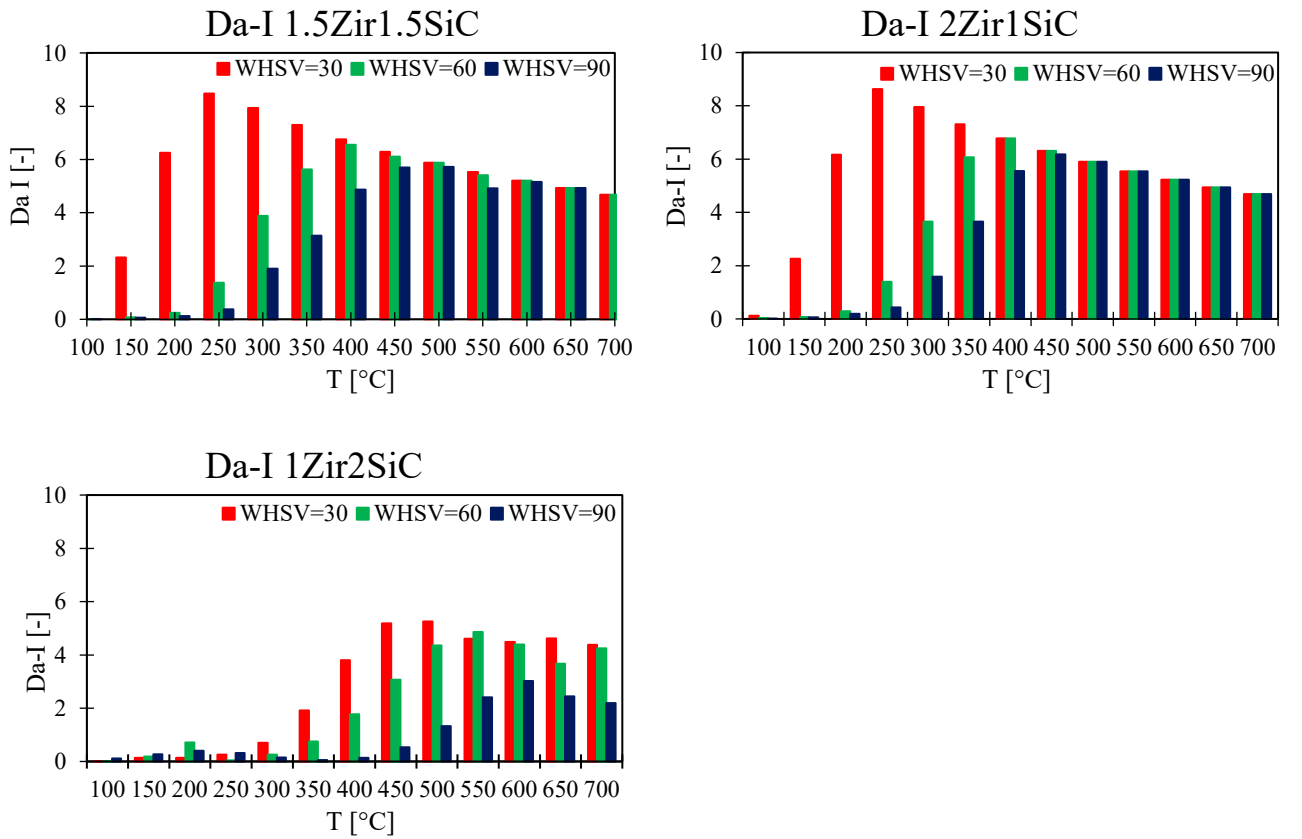
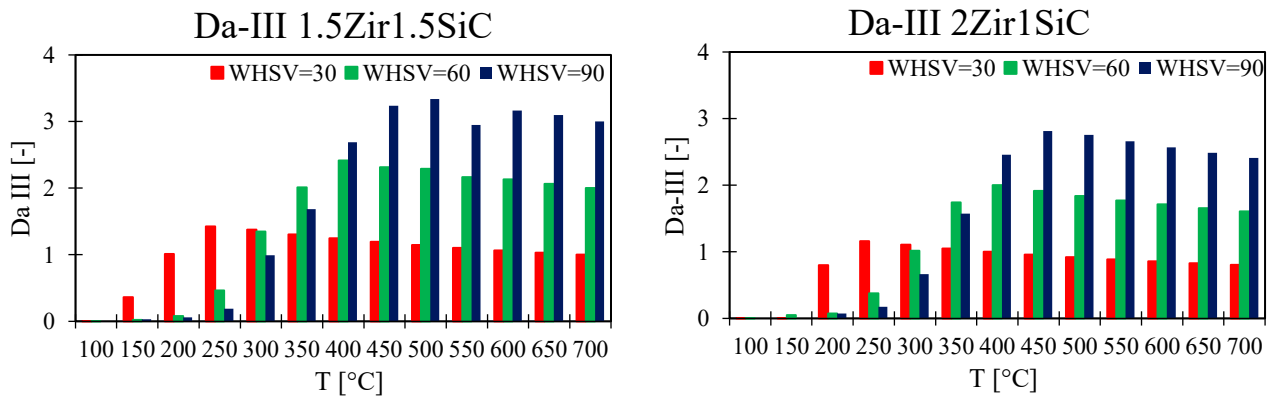


Figura 4.20. Istogrammi: Numero di Damkohler I vs temperatura, per ogni catalizzatore e portata.



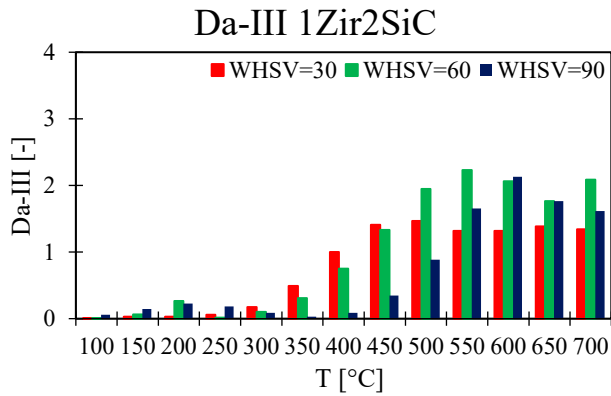


Figura 4.21. Istogrammi: Numero di Damkohler III vs temperatura, per ogni catalizzatore e portata.

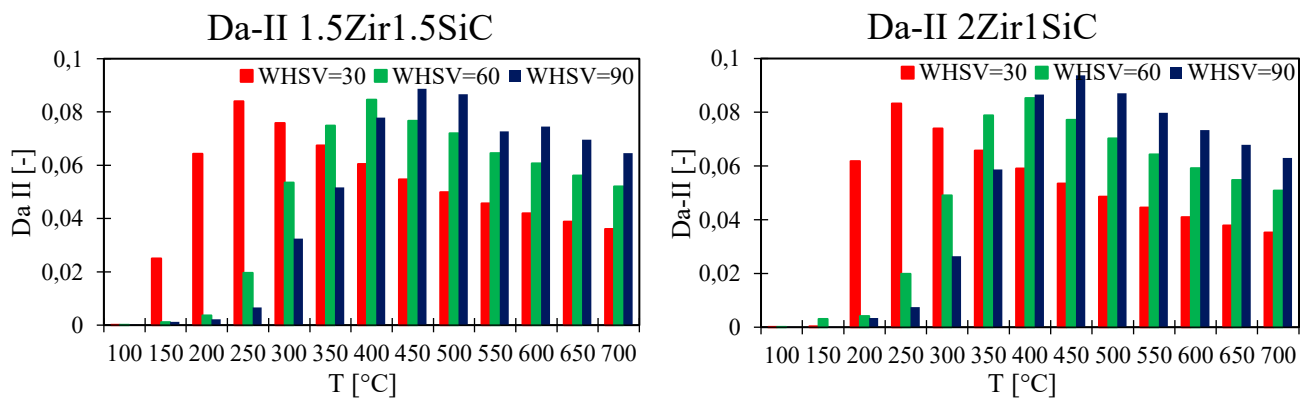
Da_I è il rapporto tra il tempo di permanenza e il tempo di reazione. t_r deve essere necessariamente inferiore di t_c , in quanto i reagenti devono permanere all'interno del catalizzatore un tempo sufficiente per far avvenire la reazione, questa condizione si ottiene quando $Da_I > 1$.

Osservando gli istogrammi della **Figura 4.17**, si nota che i catalizzatori più prestanti sono *Zir1.5SiC1.5* e *Zir2SiC1*, in quanto tra i 250 e 300°C circa, presentano $Da_I > 1$ per ogni portata testata, mentre per *Zir1SiC2* sono necessari 500°C.

Come si è già detto, la temperatura alla quale inizia la reazione, è quella a cui la conversione raggiunge il 10 %, per ogni portata e catalizzatore, il numero di Damkohler supera il valore unitario solo dopo questa specifica temperatura. Quanto detto è verificabile confrontando l'istogramma con la **Tabella 4.4**.

Da_{III} invece, è il rapporto tra il tempo di diffusione nello strato catalitico e quello di reazione. Se questo numero supera l'unità, i reagenti non hanno tempo di diffondere in tutto lo strato attivo e per reagire sfrutteranno solo una parte del catalizzatore. È interessante notare che Da_{III} supera l'unità nel momento in cui si stabilisce il regime interno, ovvero circa alla temperatura alla quale la resistenza interna supera quella cinetica.

Il grafico delle resistenze in funzione della temperatura è stato inserito nel paragrafo 4.5.



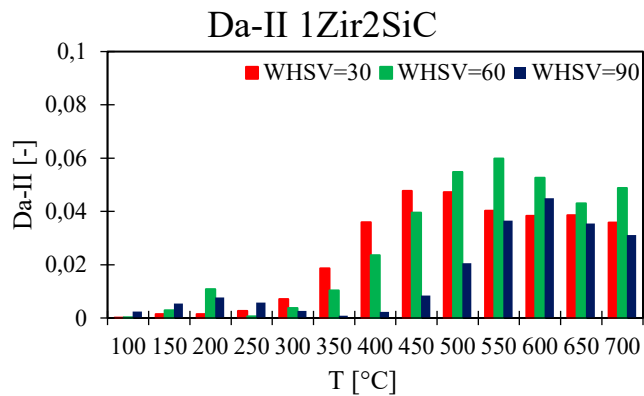


Figura 4.22. Istogrammi: Numero di Damkohler II vs Temperatura, per ogni catalizzatore e portata.

Il secondo numero di Damkohler consiste nel rapporto tra il tempo di diffusione esterna e il tempo di reazione, entrambi diminuiscono con la temperatura.

Il tempo di reazione parte da valori piuttosto elevati, ad esempio decine di secondi, per poi diminuire molto velocemente, quando la reazione inizia a svilupparsi; una volta stabilizzata, esso decresce più lentamente.

Il tempo di diffusione esterna invece, decresce a velocità costante.

Questo comportamento porta Da_{II} ad aumentare inizialmente, per poi diminuire in un secondo momento.

Avvicinandosi alla temperatura di conversione totale, il tempo di reazione si stabilizza o decresce in maniera trascurabile e quindi si ha un effetto unicamente dovuto alla diminuzione del tempo di diffusione esterna. L'unico istogramma dove questo comportamento non è molto evidente è quello del *Zir1SiC2* per $WHSV = 60,90$, questo perché i grafici delle conversioni sono molto più 'irregolari' rispetto agli altri, che presentano una forma più vicina alla classica 'S' delle reazioni esotermiche.

In ogni caso $Da_{II} < 0,1$ per ogni istogramma, per ogni catalizzatore e per ogni portata, questo perché il tempo di diffusione esterna è sufficientemente più piccolo di quello di reazione per tutti i test; quindi, i reagenti raggiungono la superficie dello strato catalitico in un tempo tale da non determinare una loro carenza.

Capitolo 5

5. Conclusioni

Lo scopo di questa tesi è quello di confrontare le prestazioni di tre catalizzatori nella combustione catalitica di metano. I catalizzatori utilizzati sono delle schiume ceramiche a celle aperte ricoperte di 3% *w.t.* Pd/ Co_3O_4 . Si hanno delle schiume di zirconia e carburo di silicio del diametro di 9mm e lunghezza di 1, 1.5 e 2 cm. Queste vengono combinate, per ottenere un sistema misto della lunghezza di 3 cm, in cui la prima schiuma posizionata sarà quella allo SiC.

I dati elaborati sono stati ottenuti da delle prove TPO in laboratorio, facendo reagire una miscela gassosa contenente lo 0,5 % di metano e otto volte l'ossigeno stechiometrico. L'ambiente di reazione, che viene generato, simula le condizioni della seconda combustione nei veicoli alimentati a gas naturale. Il metano incombusto deve essere completamente rimosso, avendo un effetto serra importante.

I dati forniti sono stati sia le conversioni in funzione della temperatura, che le caratteristiche geometriche dei catalizzatori, ottenute mediante analisi approfondite. Già graficando le conversioni in funzione della temperatura si può notare, che il catalizzatore più prestante è quello che utilizza come supporto le schiuma mista 1.5Zir1.5SiC, esso infatti raggiunge la conversione totale a 220°C.

È interessante però condurre un'analisi più completa, che ci permette di analizzare il trasporto di massa all'interno del catalizzatore e quindi individuare i vari regimi in range di temperature differenti.

L'analisi più approfondita è quella che utilizza tre equazioni di bilancio: una nel bulk gassoso fino alla superficie dello strato attivo, una nello strato catalitico e l'ultima stabilisce una condizione di stazionarietà all'interfaccia solido gas.

Tramite queste equazioni si riescono ad ottenere delle espressioni per le resistenze, in particolare interna, esterna e cinetica, questo permette di ottenere un grafico di queste ultime in funzione della temperatura. Conoscendo le temperature alle quali si verificano i vari regimi, si sa come agire per migliorare l'andamento della reazione. Se ci si trova in regime cinetico, si dovrà alzare la temperatura, mentre se si ha un regime diffusivo interno, si dovrà intervenire sia sulla temperatura che sulle condizioni di flusso, per controllare fattori come la diffusività e velocità dei gas.

Limitazioni sul trasporto di materia esterno invece, sono dovute alla geometria del catalizzatore, alle condizioni di flusso e alle proprietà del fluido. Per migliorare il trasporto di materia esterno, si dovranno scegliere degli opportuni parametri di processo, tecniche per la realizzazione della schiuma e per la deposizione dello strato attivo.

In questo caso studio, la diffusione esterna è un fattore marginale, questo è indice delle ottime proprietà geometriche, come tortuosità e porosità, delle OCFs.

Si è fatta inoltre un'analisi dei vari tempi caratteristici del processo, mediante i numeri di Péclet e Damkohler; la valutazione di questi numeri è meno accurata dell'analisi delle resistenze, ma in questo caso, fornisce delle informazioni, che confermano l'analisi fatta con quest'ultime.

5.1. Prospettive future

L'ossidazione catalitica del metano è un processo importante nell'ambito della ricerca e dell'industria. Il metano è una delle principali risorse energetiche, impiegato nelle turbine a gas, per la produzione di energia e nel settore dei trasporti.

Sono presenti molte ricerche in letteratura, che trattano dell'ossidazione catalitica del metano e quindi della sua conversione in anidride carbonica ed acqua.

In ogni caso, dopo quarant'anni di ricerca in questo settore, gli studi sono ancora focalizzati sulla realizzazione di catalizzatori, che permettano una combustione del metano a bassa temperatura, almeno al di sotto dei 350 °C, anche se il fine ultimo, sarebbe quello di condurre la reazione a temperature prossime a quella ambiente, meta ancora molto distante.

Questi catalizzatori presentano delle criticità:

- disattivazione dovuta ad inquinanti;
- stabilità variabile del sistema, dopo cicli di attività;
- sinterizzazione a causa della temperatura del processo.

Questi aspetti appena citati, richiedono degli ulteriori approfondimenti, anche se nel tempo ci sono stati dei miglioramenti.

Sono stati ideati dei catalizzatori strutturati, che riescono ad operare a temperature relativamente basse e non rendono il problema della sinterizzazione predominante; essi, inoltre, hanno portato dei miglioramenti consistenti nella gestione del trasporto di materia e calore, durante la reazione, ma anche una maggiore stabilità meccanica del sistema catalitico.

In conclusione, i contributi necessari allo sviluppo di questo settore potrebbero essere:

- sviluppo di nuovi catalizzatori, modificando i materiali che costituiscono la schiuma o lo strato catalitico oppure la struttura del catalizzatore strutturato, per abbassare ulteriormente la temperatura di reazione e quindi, la spesa energetica;
- approfondire le conoscenze sui meccanismi di reazione e disattivazione, mettendo a punto dei modelli matematici innovativi, che li descrivono e ideando dei processi di rigenerazione del catalizzatore, che lo preservano dal danneggiamento;
- sviluppare dei catalizzatori che possono essere utilizzati anche in ambito industriale.

Capitolo 6

6. Nomenclatura

Caratteristiche della schiuma

V_{OCF} Volume totale della schiuma [m^3]

L_{OCF} Lunghezza complessiva della schiuma [m]

d_{OCF} diametro complessivo della schiuma [m]

S_{ga} Superficie geometrica del catalizzatore strutturato [m^{-1}]

S_a Aria superficiale del catalizzatore strutturato [m^2]

τ Tortuosità [-]

$m_{Co_3O_4}$ Quantità di spinello sulla OCF [kg]

$m_{3\%Pd}$ Quantità di Palladio sullo strato attivo [kg]

m_{cat} Quantità di strato attivo sulla OCF [kg]

d_p Dimensione media dei pori [m]

t_s Dimensione media dello 'strut' [m]

d_f Diametro della faccia della cella [m]

ρ_r densità relativa della schiuma [-]

ε Grado di vuoto [-]

FA_m Superficie frontale della schiuma [m^2]

C_{load} Quantità di strato attivo su unità di superficie della OCF [$kg\ m^{-2}$]

Sh Numero di Sherwood della schiuma [-]

$R_{\Omega,e}$ Lunghezza caratteristica per la fase gas [m]

$R_{\Omega,i}$ Lunghezza caratteristica per lo strato catalitico [m]

P_{Ω} Perimetro di interfaccia gas/strato catalitico [m]

Caratteristiche dello strato catalitico

ρ_c densità dello strato catalitico [$kg\ m^3$]
 δ Spessore dello strato attivo sul catalizzatore strutturato [m]
 ε_c Porosità dello strato catalitico [-]
 r_p raggio del poro nello strato catalitico [m]
 τ_c Tortuosità dello strato catalitico [-]
 k_{mi} Coefficiente di trasporto di massa interno [$m\ s^{-1}$]
 F_g Fattore geometrico [-]
 Λ Costante utilizzata nella correlazione per il trasferimento di massa interno [-]

Proprietà del fluido

$D_{CH_4,mix}$ Diffusività del metano nella fase gassosa [$m^2\ s^{-1}$]
 $D_{CH_4,e}$ Diffusività effettiva del metano nello strato catalitico [$m^2\ s^{-1}$]
 k_G Coefficiente di trasporto di massa del metano [$m\ s^{-1}$]
 C_{fm} Concentrazione trasversale media pesata sulla velocità longitudinale [$kmol\ m^{-3}$]
 C_{wc} Concentrazione media sul volume della copertura [$kmol\ m^{-3}$]
 \bar{C}_S Concentrazione circonferenziale media all'interfaccia gas/solido [$kmol\ m^{-3}$]
 M_i Peso molecolare della sostanza i-esima [$kg\ kmol^{-1}$]
 M_{mix} Peso molecolare della miscela gassosa [$kg\ kmol^{-1}$]
 M_{CH_4} Peso molecolare del metano [$kg\ kmol^{-1}$]
 D_{CH_4-i} Diffusività del metano rispetto al componente i-esimo [$cm^2\ s^{-1}$]
 D_{CH_4-mix} Diffusività del metano nella miscela gassosa [$cm^2\ s^{-1}$]
 D_k Diffusività di Kudsens [$cm^2\ s^{-1}$]
 ρ_f Densità della miscela gassosa [$kg\ m^{-3}$]
 μ_i Viscosità del componente i-esimo [$kg\ m^{-1}\ s^{-1}$]
 μ_f Viscosità della miscela gassosa [$kg\ m^{-1}\ s^{-1}$]
 $C_{CH_4,in}$ Concentrazione di metano all'ingresso del reattore [$mol\ m^{-3}$]
 $C_{CH_4,fin}$ Concentrazione di metano all'uscita del reattore [$mol\ m^{-3}$]
 y_i Frazione molare del componente i-esimo [-]
 u_o velocità del gas in ingresso [$m\ s^{-1}$]
 R Costante universale dei gas [$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$]

v_i Volume molare del componente i-esimo [$m^3 mol^{-1}$]

v_{CH_4} Volume molare del metano [$m^3 mol^{-1}$]

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

Numeri adimensionati

Da Numero di Damkolher [-]

Ca Numero di Carberry [-]

Pe_{ax} Numero di Peclét assiale [-]

P Numero di Peclét trasversale [-]

Sc Numero di Schmidt [-]

Re Numero di Reynold [-]

Sh_i Numero di Sherwood interno [-]

Sh_e Numero di Sherwood esterno [-]

Sh_{app} Numero di Sherwood apparente [-]

Ψ Numero di Weisz-Prater [-]

Resistenze

R_t Resistenza totale [$s m^{-1}$]

R_e Resistenza esterna al trasporto di massa [$s m^{-1}$]

R_i Resistenza interna al trasporto di massa [$s m^{-1}$]

R_r Resistenza cinetica [$s m^{-1}$]

Tempi caratteristici

t_r Tempo di reazione [s]

t_c Tempo caratteristico di contatto [s]

t_{ext} Tempo caratteristico di diffusione esterna [s]

t_{in} Tempo caratteristico di diffusione interna [s]

t_z Tempo caratteristico di diffusione longitudinale [s]

t_{Ω} Tempo caratteristico di diffusione trasversale [s]

Proprietà del processo

$F_{CH_4,in}$ Portata di metano in ingresso [$kmol s^{-1}$]

F_t Portata volumetrica totale in ingresso per canale [$m^3 s^{-1}$]

ζ_{CH_4} Conversione di metano [-]

r_{obs} Velocità osservata per la reazione di combustione [$kmol s^{-1} kg^{-1}$]

k_{obs} Costante di velocità della reazione di primo ordine osservata [s^{-1}]

φ Modulo di Thiele [-]

T Temperatura di processo [K]

P Pressione di processo [Pa]

T_{st} Temperatura in condizioni standard [K]

P_{st} Pressione in condizioni standard [Pa]

η Fattore di efficacia [-]

Capitolo 7

7. Riferimenti bibliografici

- [1] J. F. Dean *et al.*, “Methane Feedbacks to the Global Climate System in a Warmer World,” *Rev. Geophys.*, vol. 56, no. 1, pp. 207–250, 2018, doi: 10.1002/2017RG000559.
- [2] A. Burnham, J. Han, C. E. Clark, M. Wang, J. B. Dunn, and I. Palou-Rivera, “Life-cycle greenhouse gas emissions of shale gas, natural gas, coal, and petroleum,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 2, pp. 619–627, 2012, doi: 10.1021/es201942m.
- [3] Global Carbon Project, “Global Methane Budget 2020,” *Futur. Earth*, no. July, pp. 1–128, 2020, [Online]. Available: <https://www.globalcarbonproject.org/methanebudget/>.
- [4] The Global Monitoring Division of NOAA’s Earth System Research Laboratory, “Trends in atmospheric methane: Global CH_4 monthly means”, 2020, https://gml.noaa.gov/ccgg/trends_ch4/.
- [5] S. M. Rahman and M. D. Miah, “The impact of sources of energy production on globalization: Evidence from panel data analysis,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 74, no. February, pp. 110–115, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.02.037.
- [6] L. Amatuni, J. Ottelin, B. Steubing, and J. M. Mogollón, “Does car sharing reduce greenhouse gas emissions? Assessing the modal shift and lifetime shift rebound effects from a life cycle perspective,” *J. Clean. Prod.*, vol. 266, p. 121869, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121869.
- [7] A. Raj, “Methane emission control,” *Johnson Matthey Technol. Rev.*, vol. 60, no. 4, pp. 228–235, 2016, doi: 10.1595/205651316X692554.
- [8] P. Gélin and M. Primet, “Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: A review,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 39, no. 1, pp. 1–37, 2002, doi: 10.1016/S0926-3373(02)00076-0.
- [9] J. Chen, H. Arandiyán, X. Gao, and J. Li, “Recent Advances in Catalysts for Methane Combustion,” *Catal. Surv. from Asia*, vol. 19, no. 3, pp. 140–171, 2015, doi: 10.1007/s10563-015-9191-5.

- [10] E. Akbari, S. M. Alavi, M. Rezaei, A. Larimi, "Preparation and evaluation of A/BaO-MnOx catalysts (A: Rh, Pt, Pd, Ru) in lean methane catalytic combustion at low temperature", *international journal of energy research*, 2021, <https://doi.org/10.1002/er.7567>.
- [11] Chrzan, M., Chlebda, D., Jodłowski, P. et al. Towards Methane Combustion Mechanism on Metal Oxides Supported Catalysts: Ceria Supported Palladium Catalysts. *Top Catal* vol. 62, pp. 403–412, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01143-8>.
- [12] H. Nassiri, K. E. Lee, Y. Hu, R. Hayes, R. W. J. Scott, N. Semagina, "Platinum Inhibits Low-Temperature Dry Lean Methane Combustion through Palladium Reduction in Pd-Pt/Al₂O₃: An In Situ X-ray Absorption Study", *Chemphyschem*, vol. 18, no. 2, pp. 238-244, 2017, doi: 10.1002/cphc.201600993.
- [13] A. Tomposa, J. L. Margitfalvi, M. Hegeds, Á. Szegedia, J. L. G. Fierrob and S. Rojasb, "Characterization of Trimetallic Pt-Pd-Au/CeO₂ Catalysts Combinatorial Designed for Methane Total Oxidation", *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, vol. 10, pp. 71-82, 2007, doi: 10.2174/138620707779802841.
- [14] Z. Boukha, B. de Rivas, J. R. González-Velasco, J. I. Gutiérrez-Ortiz, and R. López-Fonseca, "Comparative study of the efficiency of different noble metals supported on hydroxyapatite in the catalytic lean methane oxidation under realistic conditions," *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 13, 2021, doi: 10.3390/ma14133612.
- [15] W. Kumsung, M. Chareonpanich, P. Kongkachuichay, S. Senkan, and A. Seubsai, "Single and bimetallic catalyst screenings of noble metals for methane combustion," *Catal. Commun.*, vol. 110, pp. 83–87, 2018, doi: 10.1016/j.catcom.2018.03.022.
- [16] H. Zhu, Z. Qin, W. Shan, "Pd/CeO₂-TiO₂ catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H₂ and CO as reducing agents", *Journal of Catalysis*, vol 225, pp. 267-277, 2004, DOI: 10.1016/j.cat.2004.04.006
- [17] A. K. Datye, J. Bravo, T. R. Nelson, P. Atanasova, M. Lyubovsky, and L. Pfefferle, "Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd ↔ PdO transformation on alumina supports," vol. 198, pp. 179–196, 2000.
- [18] P. Castellazzi, G. Groppi, P. Forzatti, E. Finocchio, and G. Busca, "Activation process of Pd / Al₂O₃ catalysts for CH₄ combustion by reduction / oxidation cycles in CH₄-containing atmosphere," *J. Catal.*, vol. 275, no. 2, pp. 218–227, 2010, doi: 10.1016/j.jcat.2010.07.028.

- [19] J. Han, "Kinetic and morphological studies of palladium oxidation in oxygen-methane mixtures," *Carbon N. Y.*, no. April 2016, 2004, [Online]. Available: <http://adsabs.harvard.edu/abs/2004PhDT211H>.
- [20] R. F. Hicks, H. Qi, M. L. Young, and R. G. Lee, "Structure sensitivity of methane oxidation over platinum and palladium," *J. Catal.*, vol. 122, no. 2, pp. 280–294, 1990, doi: 10.1016/0021-9517(90)90282-O.
- [21] R. J. Farrauto, M. C. Hobson, T. Kennelly, and E. M. Waterman, "Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane," *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 81, no. 2, pp. 227–237, 1992, doi: 10.1016/0926-860X(92)80095-T.
- [22] M. Lyubovsky and L. Pfefferle, "Methane combustion over the γ -alumina supported Pd catalyst : Activity of the mixed Pd / PdO state," vol. 173, pp. 107–119, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00149-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00149-5).
- [23] R. Burch, D. J. Crittle, and M. J. Hayes, "C-H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts," *Catal. Today*, vol. 47, no. 1–4, pp. 229–234, 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00303-4.
- [24] S. H. Oh, P. J. Mitchell, and R. M. Siewert, "Methane oxidation over alumina-supported noble metal catalysts with and without cerium additives," *J. Catal.*, vol. 132, no. 2, pp. 287–301, 1991, doi: 10.1016/0021-9517(91)90149-X.
- [25] P. Gélin, L. Urfels, M. Primet, and E. Tena, "Complete oxidation of methane at low temperature over Pt and Pd catalysts for the abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicles emissions : influence of water and sulphur containing compounds," vol. 83, no. October 2000, pp. 45–57, 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00215-3.
- [26] C. F. Cullis and B. M. Willatt, "The inhibition of hydrocarbon oxidation over supported precious metal catalysts," *J. Catal.*, vol. 86, no. 1, pp. 187–200, 1984, doi: 10.1016/0021-9517(84)90359-2.
- [27] L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, and G. Deganello, "Catalytic performance of Co₃O₄/CeO₂ and Co₃O₄/CeO₂-ZrO₂ composite oxides for methane combustion: Influence of catalyst pretreatment temperature and oxygen concentration in the reaction mixture," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 70, no. 1–4, pp. 314–322, 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2005.12.023.
- [28] T. V. Choudhary, S. Banerjee, and V. R. Choudhary, "Catalysts for combustion of methane and lower alkanes," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 234, no. 1–2, pp. 1–23, 2002, doi: 10.1016/S0926-860X(02)00231-

- [29] M. Stoian, V. Rogé, L. Lazar, T. Maurer, J. C. Védrine, I. C. Marcu, I. Fechet, "Total Oxidation of Methane on Oxide and Mixed Oxide Ceria-Containing Catalysts", *Catalysts*, vol. 11, no. 427, 2021, <https://doi.org/10.3390/catal11040427>
- [30] L. He, Y. Fan, J. Bellettre, J. Yue, and L. Luo, "A review on catalytic methane combustion at low temperatures: Catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 119, no. October 2019, 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109589.
- [31] Y. Li, C. Luo, Z. Liu, and L. Sang, "Catalytic oxidation characteristics of CH₄-air mixtures over metal foam monoliths," *Appl. Energy*, vol. 156, pp. 756–761, 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.05.053.
- [32] V. B. Saurabh Y. Joshi, Michael P. Harold, "Low-Dimensional Models for Real Time Simulations of Catalytic Monoliths," *Wiley Intersci.*, vol. 55, pp. 1771–1783, 2009, doi: 10.1002/aic.11794.
- [33] H. Yang, J. Li, H. Yu, F. Peng, and H. Wang, "Metal-foam-supported Pd/Al₂O₃ catalysts for catalytic combustion of methane: Effect of interaction between support and catalyst," *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 13, no. 1, pp. 83–93, 2015, doi: 10.1515/ijcre-2014-0009.
- [34] O. Deutschmann, L. I. Maier, U. Riedel, A. H. Stroemman, and R. W. Dibble, "Hydrogen assisted catalytic combustion of methane on platinum," *Catal. Today*, vol. 59, no. 1–2, pp. 141–150, 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00279-0.
- [34] Sandeeran Govender and Holger B. Friedrich, "Monoliths: A Review of the Basics, Preparation Methods and Their Relevance to Oxidation", *Catalysts*, , vol. 7, no. 62, 2007, doi:10.3390/catal7020062.
- [35] Y. Zhenga , X. Luo et al, "highly open channel structure from direct foaming method in combination with hollow spheres as pore-former", *Journal of asian ceramic societies*, vol. 9, no. 1, pp. 24–29, 2021, <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1847427>.
- [36] M. Ambrosetti, M. Bracconi, G. Groppi, and E. Tronconi, "Analytical Geometrical Model of Open Cell Foams with Detailed Description of Strut-Node Intersection," no. 7, pp. 915–925, 2017, doi: 10.1002/cite.201600173.
- [37] T. Zeiser, W. Schwieger, and A. Inayat, "Determining the specific surface area of ceramic foams : The tetrakaidehedra model revisited," vol. 66, pp. 1179–1188, 2011, doi: 10.1016/j.ces.2010.12.031.
- [38] "Progress In Electromagnetics Research B, vol. 38, 225–239, 2012," vol. 38, no. December 2011, pp. 225–239, 2012.

- [39] S. Particles, "Porous Silicon Carbide Ceramics Produced by a Carbon Foam Derived from Mixtures of Mesophase Pitch and Si Particles," vol. 263, no. 24907, pp. 260–263, 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02842.x.
- [40] G. Ercolino, P. Stelmachowski, and S. Specchia, "Catalytic Performance of Pd/Co₃O₄ on SiC and ZrO₂ Open Cell Foams for Process Intensification of Methane Combustion in Lean Conditions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 23, pp. 6625–6636, 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b01087.
- [41] G. Ercolino, A. Grodzka, G. Grzybek, P. Stelmachowski, S. Specchia, and A. Kotarba, "The Effect of the Preparation Method of Pd-Doped Cobalt Spinel on the Catalytic Activity in Methane Oxidation Under Lean Fuel Conditions," *Top. Catal.*, vol. 60, no. 3–5, pp. 333–341, 2017, doi: 10.1007/s11244-016-0620-0.
- [42] S. Nasr, N. Semagina, R. E. Hayes, and R. E. Hayes, "Kinetic Modelling of Co₃O₄ - and Pd / Co₃O₄ - Catalyzed Wet Lean Methane Combustion," 2019.
- [43] Y. Zheng, Y. Yu, H. Zhou, W. Huang, and Z. Pu, "Combustion of lean methane over Co₃O₄ catalysts prepared with different cobalt precursors," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 8, pp. 4490–4498, 2020, doi: 10.1039/c9ra09544f.
- [44] G. B. Hoflund and Z. Li, "Surface characterization study of a Pd/Co₃O₄ methane oxidation catalyst," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 5, pp. 2830–2834, 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.05.115.
- [45] S. Specchia, G. Ercolino, S. Karimi, C. Italiano, and A. Vita, "Solution Combustion Synthesis for Preparation of Structured Catalysts : A Mini-Review on Process Intensification for Energy Applications and Pollution Control 1," vol. 26, no. 3, pp. 166–186, 2017, doi: 10.3103/S1061386217030062.
- [46] A. G. Ercolino and P. Stelmachowski, "Optimization of Pd catalysts supported on Co₃O₄ for low-temperature lean combustion of residual methane", 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.01.055.
- [47] G. Ercolino, A. Grodzka, G. Grzybek, P. Stelmachowski, S. Specchia, and A. Kotarba, "The Effect of the Preparation Method of Pd-Doped Cobalt Spinel on the Catalytic Activity in Methane Oxidation Under Lean Fuel Conditions," *Top. Catal.*, pp. 0–8, 2016, doi: 10.1007/s11244-016-0620-0.

- [48] F. Deganello, A. Tyagi, "Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 64, pp. 23-61, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.03.001>.
- [49] E. Carlos, R. Martins, E. Fortunato and R. Branquinho, "Solution combustion synthesis: towards a sustainable approach for metal oxides", *Chemistry -A European Journal*, 2020, <https://doi.org/10.1002/chem.202000678>.
- [50] E. Novitskaya, J. P. Kelly, S. Bhaduri, O. A. Graeve, "A review of solution combustion synthesis: an analysis of parameters controlling powder characteristics", 2020, *International Materials Reviews*, DOI: 10.1080/09506608.2020.1765603
- [51] A. Kotarba and V. Specchia, "for residual methane oxidation in lean conditions," *Catal. Today*, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2015.03.006.
- [52] K. Vojisavljevic, S. Wicker, I. Can, A. Bencan, N. Barsan, B. Malica, " Nanocrystalline cobalt-oxide powders by solution-combustion synthesis and their application in chemical sensors", *Advanced Powder Technology*, 2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2016.10.029>.
- [53] G. Ercolino, G. Grzybek, P. Stelmachowski, S. Specchia, A. Kotarba, V. Specchia, "Pd/Co₃O₄-based catalysts prepared by solution combustion synthesis for residual methane oxidation in lean conditions", *Catalysis Today*, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.03.006>.
- [54] C. W.M. Quintero, G. Ercolino, S. Specchia, " Combined silicon carbide and zirconia open cell foams for the process intensification of catalytic methane combustion in lean conditions: Impact on heat and mass transfer", *Chemical Engineering Journal*, vol. 429, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132448>.
- [55] C. W. Moncada Quintero, G. Ercolino, and S. Specchia, "Effect of the Co₃O₄ load on the performance of PdO/Co₃O₄/ZrO₂ open cell foam catalysts for the lean combustion of methane: Kinetic and mass transfer regimes," *Catal. Today*, vol. 383, no. March, pp. 247–258, 2022, doi: 10.1016/j.cattod.2021.03.014.
- [56] F. C. Buciuman and B. Kraushaar-Czarnetzki, "Ceramic foam monoliths as catalyst carriers. 1. Adjustment and description of the morphology," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 9, pp. 1863–1869, 2003, doi: 10.1021/ie0204134.
- [57] G. Incera Garrido, F. C. Patcas, S. Lang, and B. Kraushaar-Czarnetzki, "Mass transfer and pressure drop

in ceramic foams: A description for different pore sizes and porosities," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 63, no. 21, pp. 5202–5217, 2008, doi: 10.1016/j.ces.2008.06.015.

- [58] M. Bhattacharya, M. P. Harold, and V. Balakotaiah, "Mass-transfer coefficients in washcoated monoliths," *AIChE J.*, vol. 50, no. 11, pp. 2939–2955, 2004, doi: 10.1002/aic.10212.
- [59] A. Inayat, M. Klumpp, M. Lämmermann, H. Freund, and W. Schwieger, "Development of a new pressure drop correlation for open-cell foams based completely on theoretical grounds: Taking into account strut shape and geometric tortuosity," *Chem. Eng. J.*, vol. 287, pp. 704–719, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.11.050.
- [60] T. A. Davidson, "A simple and accurate method for calculating viscosity of gaseous mixtures," *United States Dep. Inter. - Bur. Mines*, pp. 1–12, 1993.
- [61] S. Mokhatab, W. A. Poe, and J. Y. Mak, *Natural Gas Fundamentals*. 2019.
- [62] E. N. Fuller, P. D. Schettler, and J. C. Giddings, "A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 58, no. 5, pp. 18–27, 1966, doi: 10.1021/ie50677a007.
- [63] C. W. Moncada Quintero, R. Z. Babar, S. Specchia, "Performance and Controlling Regimes Analysis of Methane Steam Reforming on Ru/ γ -Al₂O₃ Cordierite Monoliths", *Sustainable Development for Energy, Power, and Propulsion*, no. 41, pp. 91-131, 2021.
- [64] S. Y. Joshi, M. P. Harold, and V. Balakotaiah, "On the use of internal mass transfer coefficients in modeling of diffusion and reaction in catalytic monoliths," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 64, no. 23, pp. 4976–4991, 2009, doi: 10.1016/j.ces.2009.08.008.
- [65] S. Y. Joshi, M. P. Harold, and V. Balakotaiah, "Overall mass transfer coefficients and controlling regimes in catalytic monoliths," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 65, no. 5, pp. 1729–1747, 2010, doi: 10.1016/j.ces.2009.11.021.
- [66] V. Balakotaiah and D. H. West, "Shape normalization and analysis of the mass transfer controlled regime in catalytic monoliths," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, no. 8, pp. 1269–1286, 2002, doi: 10.1016/S0009-2509(02)00059-3.
- [67] M. A. Ashraf, O. Sanz, C. Italiano, A. Vita, M. Montes, and S. Specchia, "Analysis of Ru/La-Al₂O₃ catalyst loading on alumina monoliths and controlling regimes in methane steam reforming," *Chem. Eng. J.*, vol. 334, no. November 2017, pp. 1792–1807, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.11.154.

