

POLITECNICO DI MILANO
Facoltà di Ingegneria Industriale
Laurea Specialistica in Ingegneria Energetica



**COMPORTAMENTO TERMICO DI REATTORI DI
OSSIDAZIONE PARZIALE CATALITICA**

Relatore: Prof. Gianpiero GROPPI

**Co-relatori: Prof.ssa Alessandra BERETTA
Ing. Alessandro DONAZZI**

**Tesi di Laurea di:
Gabriele VERNIZZI Matr. 707962**

Anno Accademico 2008-2009

Introduzione

Capitolo 1: Stato dell'arte	5
1.1 Introduzione	7
1.2 Produzione di gas di sintesi	8
1.3 Ossidazione parziale catalitica	11
1.4 Applicazioni	14
1.5 Meccanismo di reazione	17
1.6 Materiali di supporto	18
Capitolo 2: Apparato sperimentale e strumentazione	
2.1 Introduzione	21
2.2 Descrizione dell'impianto di CPO	22
2.2.1 Sezione di alimentazione	23
2.2.2 Sezione di reazione	26
2.2.3 Sezione di acquisizione delle misure di temperatura	27
2.3 Sezione di analisi	29
2.3.1 Microgascromatografo	29
2.3.2 Analizzatore in continuo	35
2.4 Pirometria a fibra ottica	41
2.4.1 Fisica del fenomeno	42
2.4.2 Pirometro	45
2.4.3 Fibra ottica	46
2.4.4 Perdite nelle fibre ottiche	49
2.5 Tecniche di caratterizzazione	55

Capitolo 3: Preparazione e caratterizzazione di catalizzatori a base di Rh/Al₂O₃	
3.1 Introduzione	58
3.2 Supporti: la schiuma ceramica in SiC	59
3.3 Supporti: il monolita a nido d'ape in cordierite	63
3.4 Processo di deposizione della fase attiva	65
3.5 Caratterizzazione della fase attiva	69
Capitolo 4: Modello matematico monodimensionale	
4.1 Introduzione	71
4.2 Schema cinetico	76
4.3 Metodo numerico	79
4.4 Proprietà del letto catalitico	79
4.5 Analisi del comportamento del reattore monolitico in condizioni operative di riferimento	80
Capitolo 5: Misure di temperatura in esperimenti di CPO	
5.1 Introduzione	83
5.2 Prove sperimentali nella schiuma	84
5.3 Variazione dell'angolo della testa della fibra	91
5.4 Variazione della portata di alimentazione	95
5.5 Prove sperimentali in honeycomb	100
5.6 Variazione del verso d'inserimento	108
5.7 Discussione dei risultati	110
Conclusioni	116
Bibliografia	119

INTRODUZIONE

Attualmente la produzione di gas di sintesi avviene per processi di reforming in grandi reattori. Questi impianti necessitano di elaborare grandi quantità di idrocarburi per poter essere economicamente sostenibili a causa degli elevati costi per installazione e costruzione degli impianti. Nel campo delle piccole produzioni l'impossibilità economica di usufruire di tali tecnologie ha spostato l'interesse della ricerca verso metodi di produzione alternativi. Tra questi la combustione parziale catalitica (Catalytic Partial Oxidation, CPO) di metano rappresenta una promettente soluzione. Rispetto ai sistemi tradizionali l'aggiunta di un catalizzatore a base di metalli nobili permette di abbassare pressioni e temperature operative, inibire la formazione di nerofumo, operare a basso tempo di contatto in reattori di dimensioni ridotte e impiegando aria come comburente al posto di ossigeno puro. Inoltre l'esotermicità della reazione consente il funzionamento in condizioni stazionarie anche in regime auto-termico.

Questi aspetti, uniti alla rapida risposta ai transitori, rendono il processo adatto sia alle applicazioni stazionarie che a quelle mobili. La produzione d'idrogeno per piccole applicazioni, l'alimentazione di celle a combustibile per impianti residenziali o per unità di potenza ausiliarie (Auxiliary Power Unit, A.P.U) su veicoli pesanti sono esempi per l'utilizzo dei prodotti della CPO. E' attualmente oggetto di studio la combustione catalitica in regime di miscela ricca come tecnica per il miglioramento delle performance dei combustori di metano in turbine a gas più avanzate (Ultra Low NO_x).

Il meccanismo con cui la reazione avviene sviluppa nei primi millimetri del volume del catalizzatore regioni a temperatura molto elevata (*hot spot*).

Quest'aspetto comporta seri rischi per la vita utile del materiale catalitico, che tende a disattivarsi: la riduzione di tale massimo rappresenta il primo ostacolo da affrontare per l'utilizzo della CPO con idrocarburi più pesanti che sviluppano maggiore energia nella loro combustione e rendono ancor più critico questo aspetto.

Il monitoraggio comportamento termico del volume catalitico è stato ottenuto grazie all'utilizzo di un pirometro a una fibra ottica.

Tale indagine ha rivelato aspetti complessi riguardanti la misura che sono stati razionalizzati sulla base di un'ampia campagna sperimentale e dell'analisi di modello dei risultati [1].

In particolare sono state effettuate prove sperimentali riguardanti l'effetto del tipo di supporto (schiuma, honeycomb) e la portata volumetrica; sono emersi importanti effetti collegati alle geometria del supporto, della fibra ottica (angolo della testa) e del layout interno del reattore.

Capitolo 1:

Stato dell'arte

1.1 Introduzione

La maggior parte dell'energia elettrica viene prodotta grazie all'utilizzo di combustibili fossili come carbone, olio combustibile e gas naturale. Negli ultimi anni è stato riconosciuto dalla comunità scientifica un peggioramento della qualità dell'aria a causa delle continue emissioni dovute alla combustione, sia distribuita che localizzata, di questi idrocarburi. Infatti per ogni mole di carbonio ossidata se ne crea una di biossido di carbonio, gas non direttamente nocivo ma principale responsabile dell'effetto serra. Oltre a queste vengono rilasciati in atmosfera ossidi d'azoto (composto dannoso per la salute) e polveri. Al fine di evitare tali emissioni si sta cercando di ricorrere in misura sempre maggiori a tecnologie a più basso impatto ambientale. Si apre quindi la strada a quello che si propone come il vettore energetico del futuro: l'idrogeno.

L'unico prodotto della sua combustione è vapore acqueo inoltre il suo utilizzo in celle a combustibile accoppiate a turbogas potrebbe portare aumenti di rendimento stimati attorno ai 10 punti percentuali [2].

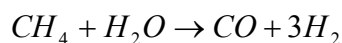
Il problema fondamentale è che l'idrogeno non può essere considerato una fonte energetica vera e propria. Non esistendo in natura deve essere prodotto. In futuro si potrebbe pensare alla sua creazione da biomasse o da elettrolisi dell'acqua partendo da fonti rinnovabili ma attualmente lo si ottiene da combustibili fossili tramite processi di reforming partendo da idrocarburi o gassificazione del carbone.

1.2 Produzione di gas di sintesi

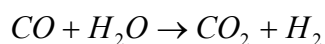
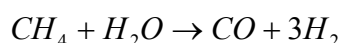
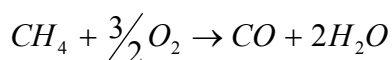
L'attenzione per la qualità dell'aria ha comportato una restrizione nei limiti d'emissione. A ciò è seguito un aumento della richiesta di idrogeno, elemento indispensabile ai processi di idrodesolforazione e hydro-treating per la rimozione di benzene e composti a base di zolfo dai carburanti.

Le principali vie per la produzione di idrogeno sono:

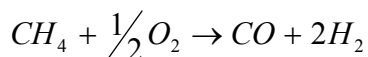
- *Steam reforming*



- *Reforming autotermico*



- *Ossidazione parziale non catalitica*



Industrialmente il processo più utilizzato è lo steam reforming. Questo viene condotto in forni di enormi dimensioni (migliaia di tubi della lunghezza di 10-12 di metri ciascuno) con il consumo di elevate quantità di metano sia per l'attività di reforming sia per mantenere elevata la temperatura operativa necessaria per ottenere buone conversioni, data l'endotermicità della reazione: bruciatori esterni mantengono a circa 900 °C i fasci di tubi all'interno dei quali avviene la conversione.



Figura 1.1 Impianto di steam reforming di Milazzo (ME) da 12.000.000 t/anno di prodotti

Le problematiche legate allo steam reforming sono molteplici [3], tra queste le più importanti, oltre alla richiesta di grandi spazi per le infrastrutture, sono:

- la formazione di coke: per contrastarla si conduce la reazione in eccesso d'acqua. Ne consegue un aumento della potenza termica richiesta perché l'acqua deve essere precedentemente scaldata e fatta evaporare;
- l'elevata concentrazione di CO_2 nei prodotti: specie solitamente da separare;
- il riscaldamento tramite combustione esterna: solo il 50% circa dell'energia messa a disposizione dai bruciatori viene trasmessa alla reazione.

Quest'ultimo problema è il più oneroso dal punto di vista energetico. Per minimizzare il consumo di metano (valore che ha effetto diretto sul rendimento di produzione) l'energia residua sotto forma di gas combustibili caldi viene reintrodotta, laddove fisicamente ed economicamente fattibile, nella filiera di produzione (preriscaldamento del metano, produzione di vapore).

Un modo per evitare questo spreco (e la corrispondente perdita di rendimento) è far avvenire la combustione all'interno del reattore assieme a quelle di reforming. Questo principio è alla base del reforming autotermico dove si alimenta una miscela di reagenti composta da metano in eccesso, ossigeno puro e vapore e si fa avvenire internamente la combustione. Nella prima parte di reattore si libera calore necessario alle reazioni endotermiche di reforming che avvengono nella zona successiva con la frazione di metano che non viene ossidata. Non essendoci bisogno di un riscaldamento dall'esterno vi è quindi una minore richiesta di gas e, inoltre, è possibile raggiungere temperature molto più alte al centro del reattore essendo la combustione interna.

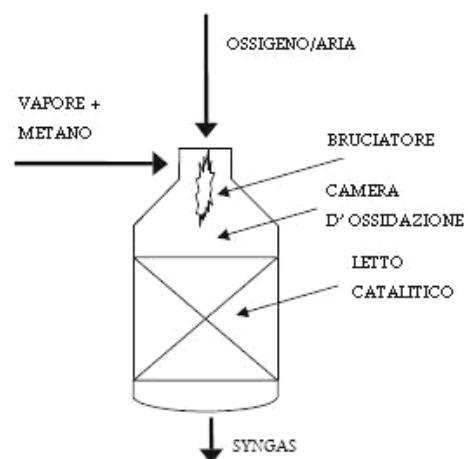


Figura 1.1 Schema di reformer autotermico

Affinché i processi di steam reforming e reforming autotermico diventino convenienti dal punto di vista economico sono necessari impianti ad alta potenzialità: il primo, infatti, è un processo energy intensive, a cui corrisponde un notevole consumo (con bassi rendimenti) di combustibile per l'alimentazione dei bruciatori esterni. Nel reforming autotermico una rilevante percentuale dei costi d'impianto (40% circa) e di quelli operativi [4] è dovuta all'installazione dell'unità criogenica di separazione dell'aria (Air Separation Unit, ASU), componente che richiede molta energia per funzionare. Una via alternativa per la produzione di gas di sintesi è rappresentata dall'ossidazione parziale non catalitica. Questa reazione è debolmente esotermica e pertanto, può essere condotta in un bruciatore in cui si deve raggiungere una temperatura tale da garantire la conversione completa del metano. Opera a 30-100 atm con ossigeno puro, rendendo perciò anche questo processo costoso e non adatto a impianti di piccola scala.

Queste tecnologie si dimostrano quindi non adatte per le piccole produzioni. Per tali taglie è quindi necessaria una tecnologia in grado di svolgere un compito analogo contenendo i costi: l'ossidazione parziale catalitica risponde a questo requisito.

1.3 Ossidazione Parziale Catalitica

I primi studi sulla CPO sono stati pubblicati da Liander nel 1929 [5]. Quattro anni dopo Padovani e Franchetti [6] sono riusciti a ottenere una conversione del metano prossima all'unità in un intervallo di temperatura compreso tra 850 e 950°C. Ulteriori studi [7] hanno mostrato problemi di formazione di nerofumo sul catalizzatore a base di Ni. A causa di tali problemi e del successo commerciale avuto dallo steam reforming, la ricerca sulla CPO si è fermata fino agli anni '70, quando studi di Huszar [8] hanno mostrato l'importanza dei fenomeni diffusivi nell'ossidazione parziale catalitica del metano. Questi studi hanno portato a concludere che la cinetica di produzione di gas di sintesi attraverso catalizzatori a base di Ni era limitata dalla diffusione di O₂ dal bulk del gas ai pori del catalizzatore. Negli anni '90, Schmidt [9, 10, 11] e collaboratori hanno dimostrato che la reazione può essere condotta senza formazione di nerofumo su catalizzatori a base di metalli nobili, con conversioni prossime a quelle dettate dall'equilibrio termodinamico (94% per il metano e 100% per l'ossigeno con selettività a H₂ e CO attorno al 93%).

Questi lavori hanno mostrato le migliori prestazioni del Rh in termini di alte selettività ad H₂, resistenza alla formazione di nerofumo e bassa volatilità rispetto agli altri metalli nobili.

L'utilizzo di catalizzatore consente inoltre l'abbassamento della temperatura operativa e permette l'uso di aria atmosferica come comburente non dovendo ricorrere all'uso di un'unità criogenica di separazione d'aria per la produzione di O₂ puro.

La CPO presenta inoltre alcuni vantaggi dal punto di vista termodinamico:

- E' una reazione debolmente esotermica: sarebbe quindi in grado di autosostenersi una volta avviata. Può inoltre essere combinata con reazioni endotermiche, come dry e steam reforming, per aumentare la selettività;
- La composizione in uscita ha un basso contenuto di CO₂, specie che generalmente deve essere rimossa prima dell'utilizzo del syngas;
- Il rapporto H₂/CO stechiometrico è pari 2, questo valore è l'ideale per processi di sintesi di metanolo e Fischer-Tropsch. E' anche adatto all'utilizzo diretto in fuel cell tipo SOFC.
- Non necessita ingenti quantità di vapore.

Uniti a questi vantaggi sono presenti punti a sfavore [12] che contrastano l'introduzione della CPO nella grande produzione:

- Le condizioni operative sono favorevoli alla formazione di coke dovuta al cracking di idrocarburi soprattutto se pesanti (nel caso di metano questo è molto contenuto);
- L'uso di aria atmosferica, che permette di risparmiare sull'unità di separazione criogenica dell'aria, introduce di contro elevate quantità di azoto nella miscela reagente e, conseguentemente, anche nel syngas (circa il 50% v/v) con maggiori oneri da parte di compressori e scambiatori di calore;
- Vi è formazione di andamenti a massimo all'interno della zona del catalizzatore.

In particolare quest'ultimo aspetto è critico per la vita utile del catalizzatore. Nella zona dove si osserva il picco (zona di hot spot), le temperature che si raggiungono possono portare alla perdita di attività del catalizzatore per sinterizzazione, ovvero riduzione di area metallica superficiale e di wash-coat per occlusione dei pori o transizione di fase. Come immediata conseguenza si ha un graduale decadimento delle prestazioni.

Questo aspetto è di cruciale importanza per l'estensione della CPO a idrocarburi più pesanti (come il propano) che presentano, per via della maggiore energia liberata sotto forma di calore dalla loro combustione, picchi di entità tale da portare il catalizzatore alla rapida perdita di attività se non pesantemente diluiti.

Emerge quindi l'importanza di controllare la temperatura raggiunta dal supporto solido dove, per contatto, avvengono le reazioni di combustione che liberano il calore responsabile dell'aumento delle temperature e di riscaldamento del sistema.

Il primo passo verso la valutazione del livello termico del supporto, e argomento di questa tesi, è la misura della sua temperatura superficiale. A tale scopo si è introdotto un pirometro a fibra ottica capace di valutare questa in base alla radiazione elettromagnetica emessa dalla superficie.

1.4 Applicazioni

L'applicazione del processo di CPO riguarda la generazione distribuita di H_2 in impianti di piccola scala, l'alimentazione di celle a combustibile, la produzione di gas di sintesi su autoveicoli e l'utilizzo, nell'ambito della combustione catalitica, all'interno di bruciatori per turbine a gas.

Per quanto riguarda le celle a combustibile, le tipologie in cui la CPO può essere sfruttata con maggiore facilità sono quelle a ossidi solidi (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) e quelle a carbonati fusi (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC), poiché non è necessaria la rimozione di monossido di carbonio prima dell'immissione nella camera elettrolitica. Delle due tipologie, la tecnologia SOFC è la più usata poiché l'elettrolita solido consente molta libertà nella realizzazione delle forme e dei volumi della cella ed evita i problemi di corrosione connessi al liquido.

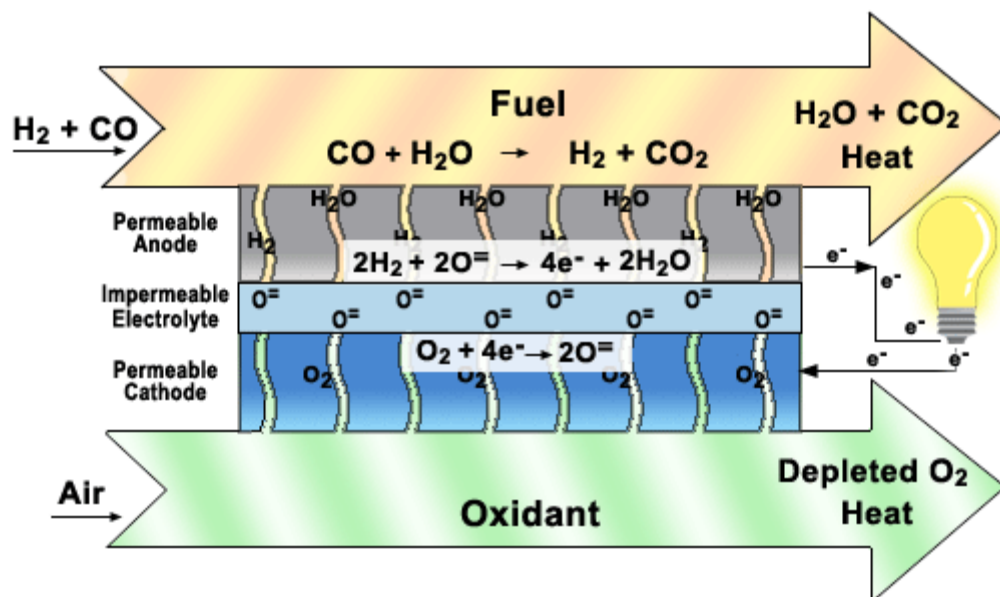


Figura 1.3 Schema di una cella combustibile ad ossidi solidi

Nel campo dell'autotrazione sono attualmente in fase di sviluppo unità di potenza elettrica ausiliaria (APU, Auxiliary Power Unit) da applicare su automezzi leggeri e pesanti [16]. La richiesta di potenza elettrica dei veicoli per il trasporto terrestre è in continua crescita grazie alla possibilità di assicurare all'utente sicurezza (tramite programmi di stabilità, guida e freno elettronico) e comfort (riscaldamento elettrico dei vetri, regolazione dei sedili ecc.) [17] sempre maggiori.

Sono stati anche presentati progetti di APU che fanno uso di celle PEM (Polymer Electrolyte Membrane) un processo di abbattimento del CO prodotto dal reformer offre la possibilità di sfruttare l'uso di combustibili diversi all'idrogeno puro. Con questi sistemi si raggiungono potenze superiori, pari a circa 50 kW, ma basse densità di potenza che rendono la tecnologia difficilmente applicabile [18]. Secondo i più recenti sviluppi, è stata sviluppata da Delphi Automotive Systems un'unità di potenza ausiliaria alimentata a benzina che dovrebbe garantire 2 kW usati per l'alimentazione dei sistemi elettrici e in grado di gestire il funzionamento dell'aria condizionata [19].

In campo automobilistico esistono applicazioni che fanno uso di idrogeno viste le stringenti limitazioni sulle emissioni inquinanti: l'idrogeno prodotto mediante ossidazione parziale catalitica rigenera trappole per il particolato e riduce gli NOx adsorbiti in motori ad accensione spontanea, permette una combustione magra e manda velocemente in temperatura i catalizzatori a tre vie durante l'avvio in motori ad accensione comandata.

Per quanto riguarda le applicazioni stazionarie di potenza, la CPO viene studiata come soluzione alternativa ai combustori tradizionali in turbine a gas.

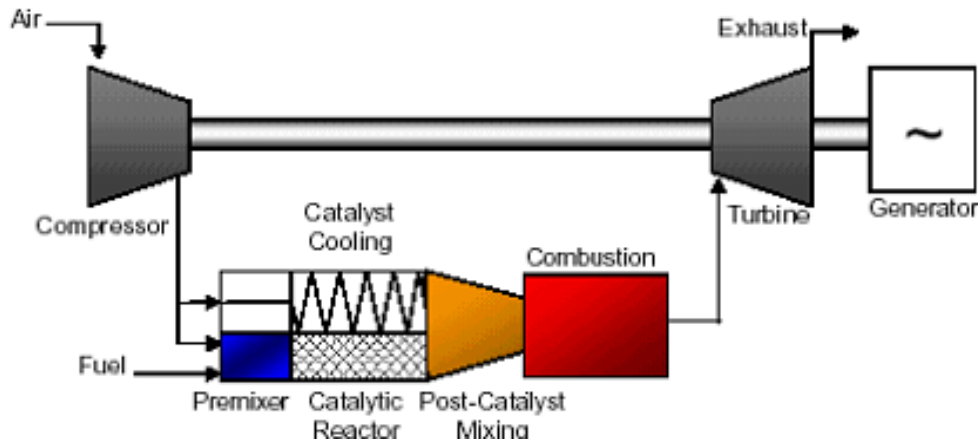


Figura 1.4 Schema di un combustore catalitico

La combustione catalitica viene realizzata con approccio fuel rich, dove il combustibile è miscelato con aria a formare una miscela ricca, che reagisce sul catalizzatore, dando prodotti di ossidazione totale e parziale. Tali prodotti vengono miscelati con aria in eccesso (Post-Catalyst Mixing) e bruciati fino a combustione completa, realizzando un processo di tipo RCL (Rich Catalytic-Lean Burn). La combustione omogenea in condizioni magre è condotta a valle della zona catalitica ed è stabilizzata dalla presenza di H_2 , che permette di raggiungere temperature più basse, riducendo così le emissioni inquinanti (NO_x , CO, incombusti). Il processo di combustione risulta globalmente più efficiente. Condizioni di miscela ricca permettono di lavorare al di fuori dei limiti di infiammabilità ed eliminano il pericolo di pre-accensione o di ritorno di fiamma nel combustore; i problemi di disattivazione del catalizzatore diminuiscono, poiché l'eccesso di combustibile riduce l'ossidazione superficiale e la volatilità del metallo attivo. Infine, la temperatura di light-off è inferiore e la tolleranza a miscele non perfette di combustibile e aria risulta superiore [20].

1.5 Meccanismo di reazione

La causa principale dell'andamento a massimo è da ricercare nel meccanismo con cui avvengono le reazioni.

Una teoria univoca riguardante lo schema di reazione dell'ossidazione parziale catalitica di metano non è tuttora stata formulata poiché sono parecchie le evidenze sperimentali contrastanti. Il meccanismo è ancora ampiamente discusso in letteratura ma si può individuare il seguente schema di reazione:

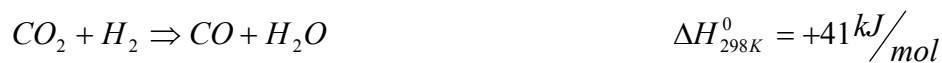
- Combustione completa del metano



- Steam reforming



- Reverse water gas shift



Il metano reagisce con l'ossigeno formando come prodotti primari quelli di combustione completa, CO_2 e H_2O ; la reazione è esotermica e libera una grande quantità di energia sotto forma di calore (802 kJ/mol). Una frazione di tale energia sostiene la reazione endotermica di reforming mentre la gran quantità rimanente scalda l'ambiente circostante provocando un innalzamento repentino della temperatura con gradienti dell'ordine dei 100 °C/mm nella zona di combustione e il conseguente raggiungimento dell'hot spot.

Terminata la disponibilità di ossigeno, il metano non convertito reagisce con CO_2 e H_2O secondo le reazioni endotermiche di reforming che sottraggono energia al sistema. Si osserva la comparsa di H_2 e CO nella distribuzione dei prodotti unita ad un abbassamento delle temperatura fino al raggiungimento di condizioni prossime a quelle dettate dall'equilibrio termodinamico.

1.6 Materiali di supporto e catalizzatori

Il livello di riscaldamento dei primi millimetri di catalizzatore dipende da diversi fattori: portata e composizione dei reagenti, livello termico del loro preriscaldamento, ecc.

Elemento importante è anche il materiale utilizzato come supporto. Tali materiali si dividono principalmente in metallici e ceramici.

I supporti metallici sono molto duttili, per cui si possono ottenere bassi spessori di parete, grazie ai quali si assicura un rapporto superficie/volume che non influenza in modo significativo le perdite di carico, che risultano quindi basse. Il materiale più utilizzato per questi scopi è il FeCrAlloy, una lega di Fe, Cr e Al [13, 14]. Inoltre offrono una buona resistenza agli stress meccanici e una elevata conducibilità termica, caratteristica quest'ultima che è di beneficio per lo smaltimento del calore sviluppato nella zona di reazione.

I secondi assicurano una buona resistenza e stabilità ad elevate temperature che consente a questi di lavorare a maggiori temperature d'esercizio grazie alla loro limitata espansione termica (che con i materiali metallici può provocare cracking tra lo stato di materiale e lo strato di washcoat). Di contro, la peggiore conducibilità comporta la creazione di hot spot più marcati e di maggiore importanza nella disattivazione del catalizzatore.

In questo lavoro, si è scelto di adottare supporti ceramici e di diversa geometria: honeycomb in cordierite e schiume in SiC.

Lo studio dell'ossidazione parziale del metano in monoliti a nido d'ape offre molti vantaggi, inclusi una geometria del catalizzatore più semplice e la possibilità di conoscere in modo certo i valori assunti dai coefficienti di scambio di massa e calore. Inoltre presentano alcune caratteristiche ideali per le applicazioni tecnologiche della CPO, come per esempio bassa perdita di carico e possibilità di scale-up.

La Tabella 1.1 illustra le principali geometrie e i catalizzatori proposti in letteratura.

Catalizzatore	Tempo di contatto	Referenze
Single gauze		
Pt	0.21	[37]
Pt/10%Rh	0.21	[38]
Schiume		
11.6 wt.-%Pt (50 ppi)	0.5	[11]
9.8 wt.-%Rh (80 ppi)	<10	[11]
0.56 wt.-%Rh (50 ppi)	<10	[11]
9.9/9.9 Rh/Pt (40 ppi)	<10	[11]
Monoliti estrusi		
1.5 wt.-%Pt (400 cps)	10	[11]
5 wt.-%Ni (400 cps)	140	[11]
5 wt.-%Ni (400 cps)	70	[39]
5 wt.-%Pd (400 cps)	70	[40]
Reattore anulare		
0.5 wt.-%Rh/ α -Al ₂ O ₃ (400 cps)	32	[41]

Tabella 1.1: Catalizzatori e geometrie usate negli studi sperimentali della produzione del syngas

Per quanto riguarda l'uso di schiume Schmidt e Hickman hanno studiato il caso comparato di allumina impregnata con rodio per la CPO di metano [15]. Si è visto che, anche su questi supporti, il rodio offre una migliore selettività ad H₂ rispetto ad altri metalli nobili [13].

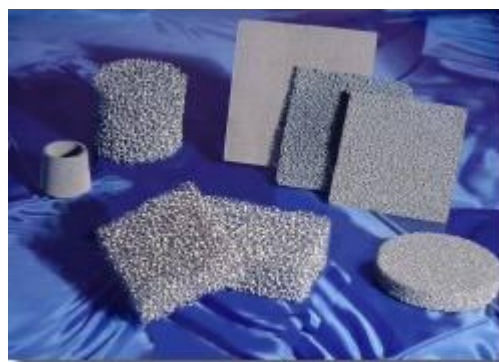


Figura 1.5 Schiume

Si è inoltre osservato dai profili di O₂ che la reazione nella zona d'ossidazione è condotta sotto controllo diffusivo quando si usa rodio come fase attiva [15], quindi lo sviluppo dei profili di temperatura all'interno del reattore dipende esclusivamente dalle caratteristiche fisiche del supporto (geometria, conducibilità termica, ecc.). Al contrario, le reazioni di reforming, limitate dalla cinetica del processo, dipendono da quantità e caratteristiche della fase attiva.

La scelta di Rh come fase attiva per la CPO è dovuta alla sua elevata stabilità [16, 17] nei confronti della volatilizzazione e alla minore tendenza a formare depositi carboniosi rispetto ad altri metalli nobili. L' α -Al₂O₃ è stata scelta come supporto per la sua stabilità alle alte temperature per la sua capacità di non subire transizioni alle elevate temperature.

Capitolo 2:

Apparato sperimentale e strumentazione

2.1 Introduzione

Le prove di attività catalitica descritte nel presente capitolo sono state condotte su un impianto pilota interamente posto sotto cappa e capace di alimentare miscele fino a 45 Nl/min. In questo capitolo si descrive l'impianto, il reattore e gli strumenti adoperati per la misurazione e il monitoraggio di prestazioni e temperature.

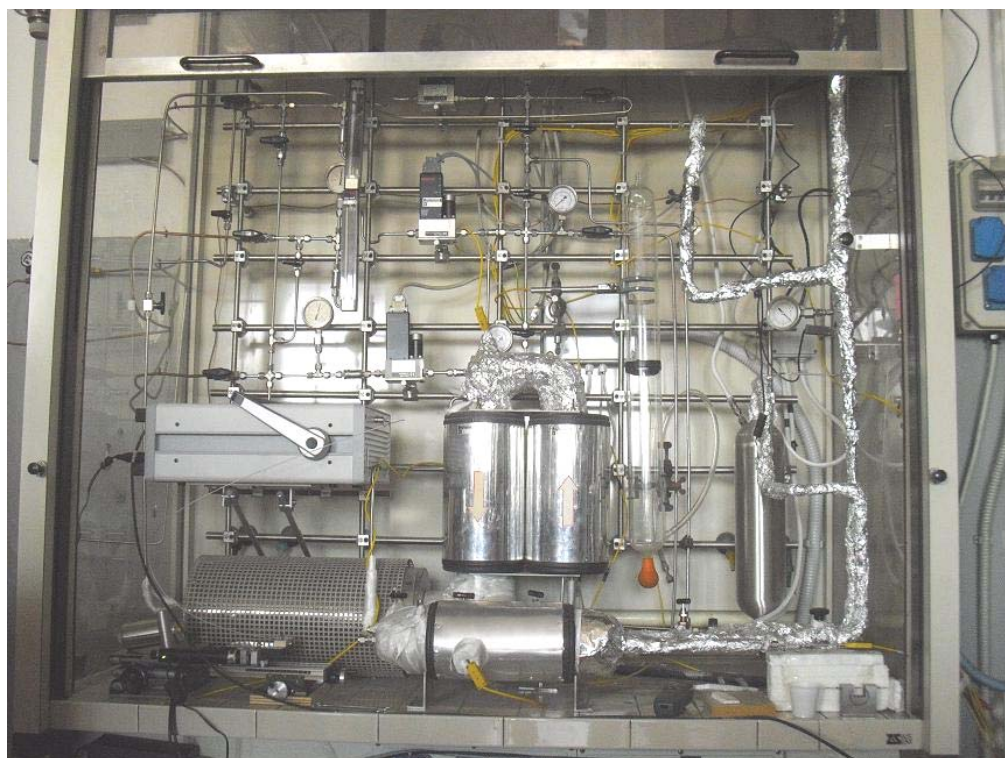


Figura 2.1 Impianto pilota

2.2 Descrizione dell'impianto di CPO

In figura è riportato lo schema dell'impianto in cui è possibile distinguere tre sezioni: alimentazione, reazione e analisi. Esse sono connesse fra loro mediante linee in acciaio, aventi diametro nominale di ¼ di pollice.

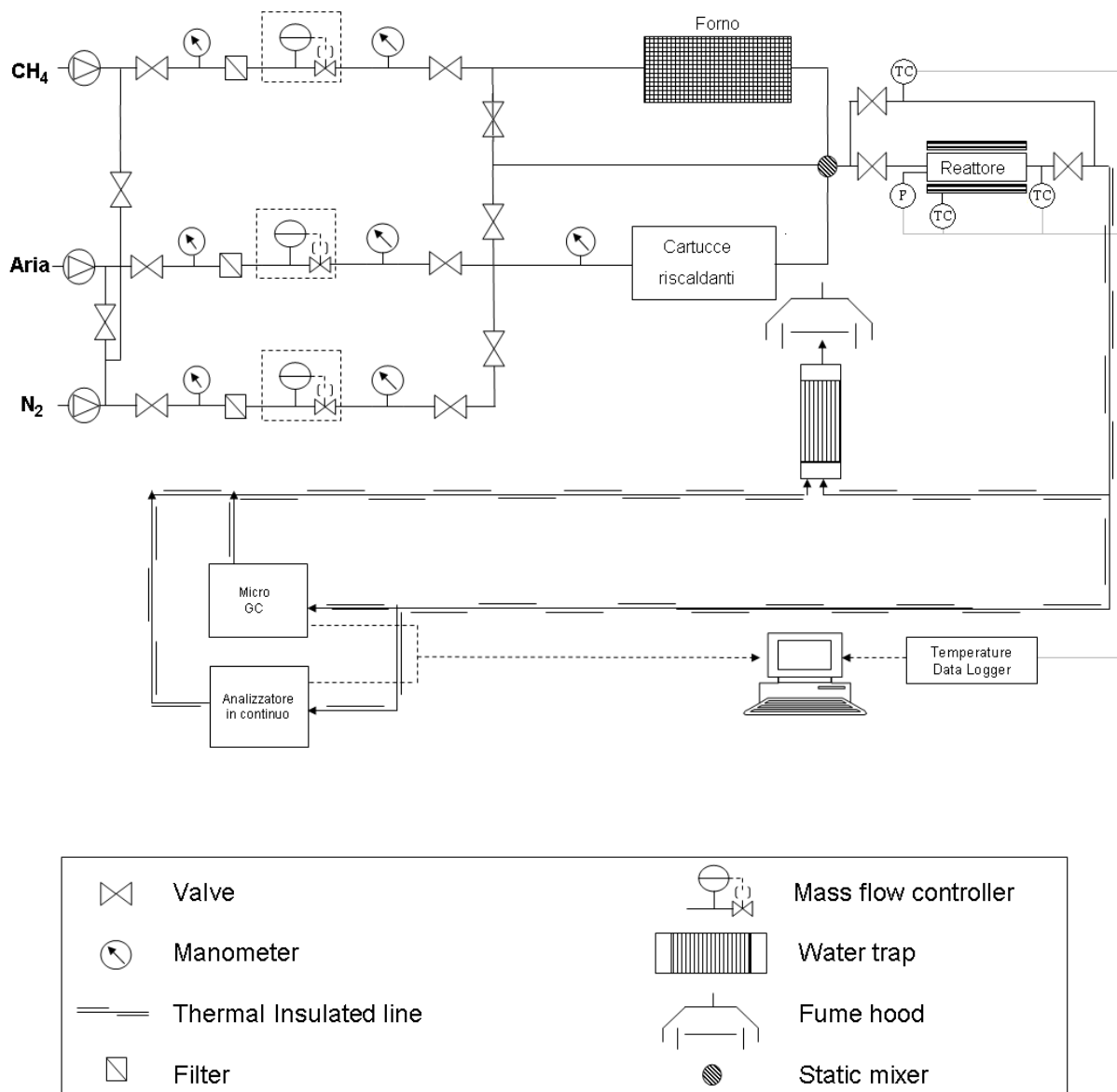


Figura 2.2 schema d'impianto

2.2.1 Sezione di alimentazione

La sezione di alimentazione è costituita da tre linee dalle quali si alimentano:

- metano, stoccato in bombole all'esterno del laboratorio, sulla prima linea;
- aria, stoccata anch'essa in bombole all'esterno del laboratorio, sulla seconda linea;
- azoto di diluizione, proveniente da un serbatoio di azoto liquido situato all'esterno dell'edificio, sulla terza linea.

Le bombole sono munite di riduttori di pressione che consentono di decomprimere il gas dalla pressione di stoccaggio (200 bar di pressione massima) alla pressione di utilizzo (3-4 bar). Su ciascuna linea di trasporto sono presenti:

- Valvola di intercettazione della linea di bassa pressione proveniente dalle bombole e posta in testa alle linee di alimentazione;
- Manometro a molla Bourdon con fondo-scala 6 bar;
- Rotametro (solo le linee di metano ed aria), per verificare che effettivamente il flusso sia pari a quello imposto al regolatore;
- Filtro a maglie metalliche (2 μm), per proteggere la strumentazione da impurità presenti nel flusso gassoso;
- Regolatore e misuratore di portata massivi;
- Secondo manometro a molla Bourdon con fondo-scala 6 bar;
- Valvola di intercettazione.

I regolatori di portata massivi (DMFC) delle prime due linee sono del tipo 5850S della ditta Brooks, con un flusso massimo pari a:

- 15 NI/min calibrato su CH₄;
- 30 NI/min calibrato su aria;
- 15 NI/min calibrato su CO₂, non utilizzata durante questo lavoro.

Per ogni controllore di flusso è stato necessario ricavare una retta di calibrazione misurando, tramite un flussimetro a bolle, le portate di gas corrispondenti a valori di aperture del controllore differenti; effettuando una regressione lineare dei punti misurati si ottengono il coefficiente angolare e l'intercetta della retta cercata. La retta di calibrazione consente di ricavare l'apertura da assegnare al controllore per garantire il passaggio della portata desiderata. Un esempio di retta di calibrazione è riportato in figura.

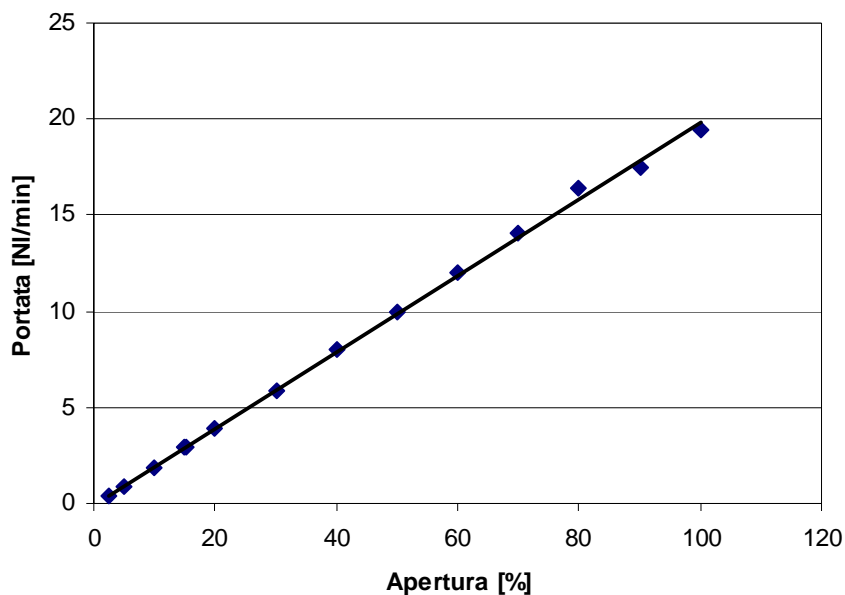


Figura 2.3 Esempio di retta di calibrazione del controllori massivi

Sono inoltre presenti dispositivi necessari al preriscaldamento dei gas reagenti. Per motivi di sicurezza i flussi vengono scaldati separatamente. L'aria è riscaldata in due cartucce Starflow della ditta Watlow®, con temperatura massima della resistenza elettrica rispettivamente pari a 650 °C e 800 °C, mentre il metano è riscaldato in un forno elettrico suddiviso in tre zone a regolazione indipendente. Tutte le linee a valle del sistema di preriscaldamento sono isolate termicamente con un rivestimento a base di lana di vetro e avvolte in un nastro isolante per evitare la dispersione di calore. L'interconnessione tra le linee permette di portare il letto a temperature prossime ai 500°C in corrente di azoto. Dopo il preriscaldamento le correnti di reagenti vengono unite in un miscelatore statico della ditta Sulzer®, composto da tre elementi a canali incrociati, per essere alimentate al reattore.

2.2.2 Sezione di reazione

Il reattore è un tubo di quarzo (liner) lungo 11.3 cm, diametro interno di 2.5 cm e diametro esterno di 2.9 cm.. Il liner viene inserito in un cilindro coassiale in acciaio, coibentato, per permetterne la connessione alle linee di trasporti dei gas.

In seguito a precedenti studi di ottimizzazione [47], è stata adottata la seguente configurazione reattoristica all'interno:

- 3 schiume metalliche di FeCrAlloy, per una lunghezza totale pari a 3,7 cm che, grazie alla particolare struttura di canali dal percorso e lunghezza variabile, permettono di distribuire in modo uniforme il flusso di gas lungo tutta la sezione. Le schiume agiscono anche da scudo termico, minimizzando la dispersione assiale di calore;
- Zona di vuoto per una lunghezza pari a circa 1,5 cm necessaria alla buona miscelazione del gas e a impedire che si abbia parziale occlusione dei canali del supporto catalitico;
- Catalizzatore su cui è stata depositata la fase attiva;
- Ulteriore zona di vuoto per una lunghezza di 1,5 cm;
- Monolita inerte di cordierite di lunghezza pari a 2 cm, che svolge funzione di scudo termico e supporto.

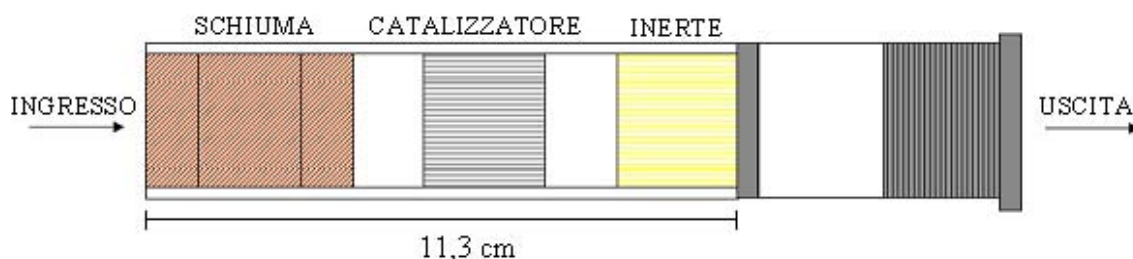


Figura 2.4 Configurazione reattoristica standard

Tale configurazione verrà denominata “Standard” e sarà usata durante le prove sperimentali come termine di paragone per l'indagine degli effetti emersi dalle diverse prove.

Allo scopo di impedire fenomeni di by-pass, tutte le parti interne sono state avvolte in un nastro a base di Dalfratex®, materiale composto da filamenti continui di quarzo che combina la flessibilità della struttura fibrosa con le proprietà refrattarie del quarzo: questo è in grado di resistere a una temperatura di 1000°C se si opera in continuo e fino a 1600°C per limitati periodi temporali.

2.2.3 Sezione di acquisizione delle misure di temperatura

L'acquisizione delle temperature è stata effettuata grazie a termocoppie telescopiche e capillari i cui valori sono stati acquisiti con un registratore di temperatura Pico®Technology. E' stato inoltre introdotto un pirometro a fibra ottica modello IGA5-LO dell'azienda Impac Mikron Infrared.

Il reattore è munito di due termocoppie tipo K (Ni-Cr/Ni-Al) per la misurazione della temperatura. Alla prima, telescopica e posta in coda, è permesso scorrere assialmente da 1,5 cm a monte fino a 6 cm a valle del catalizzatore. La seconda, fissa e disposta in direzione radiale a circa 7 cm di distanza dalla scudo termico di testa del reattore, viene usata per monitorare la temperatura d'ingresso del gas. Altre termocoppie sono poste all'uscita delle cartucce riscaldanti e nel canale di by-pass.

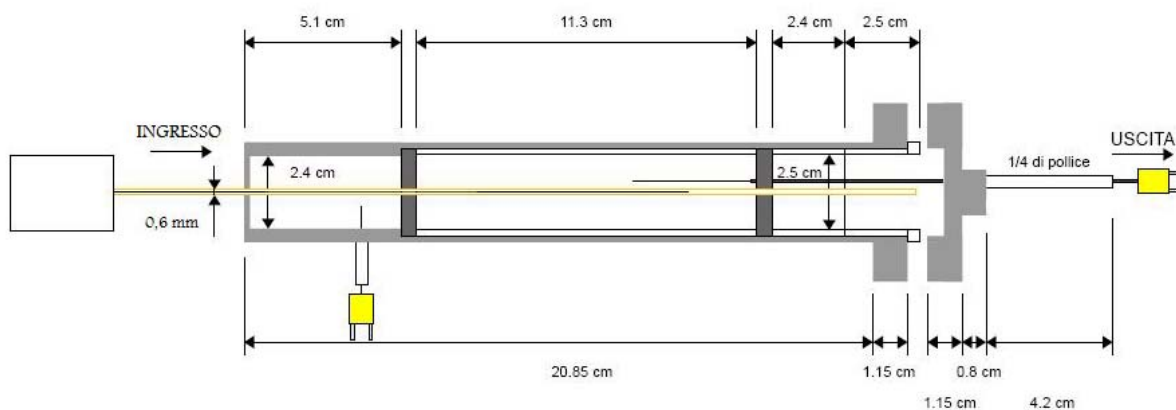


Figura 2.5 Schema della sezione di reazione

Dal lato di testa è stato introdotto un tubo capillare in quarzo prodotto da Agilent dal diametro esterno di 600 μm , ricoperto di acrilato per conferirgli elasticità e resistenza meccanica. Al fine di evitare la fuoriuscita di gas attraverso la punta, questa è stata chiusa per fusione con un cannello osso-acetilenico tipo 555H200 del Gruppo Kemper.



Figura 2.6 Capillare chiuso tramite fusione

Il capillare ha esclusivamente funzione di sostegno e protezione degli strumenti di misura al suo interno. La movimentazione, necessaria per la registrazione dell'intero profilo, è realizzata tramite un attuatore lineare Zaber TLA-16, comandato tramite PC, e in grado di coprire una distanza di 6 cm ad una velocità anche molto ridotta, secondo le richieste dell'utente.



Figura 2.7 Attuatore lineare Zaber TLA-16

All'interno del capillare è possibile alloggiare alternativamente la fibra ottica, dal diametro esterno di 370 μm , per la misurazione tramite pirometro, oppure una termocoppia capillare dal diametro esterno di 500 μm .



Figura 2.8 Particolare di termocoppia capillare e fibra ottica inserite nel capillare

2.3 Sezione di analisi dei gas

Per l'analisi delle miscele di reagenti e prodotti sono disponibili due apparecchiature a seconda che si voglia effettuare un'analisi in continuo o a regime stazionario della corrente. Per l'analisi in stazionario sono state utilizzate tecniche di tipo gas cromatografico realizzate mediante ausilio di un micro-gascromatografo modello Agilent 3000 della ditta Agilent Technologies. Per l'analisi in continuo è stato utilizzato uno strumento ABB della serie AO2020.

2.3.1 Micro-gascromatografo



Figura 2.9 Micro-Gascromatografo

I principali vantaggi rispetto a un tradizionale gascromatografo sono i minori tempi e i minori volumi di gas necessari per l'analisi. Lo strumento è equipaggiato con due colonne che usano Ar come gas di trasporto:

- Setacci molecolari (5\AA), in grado di separare H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO ;
- Plot Q, in grado di separare CH_4 , CO_2 , H_2O e un picco unico composto da aria, CO e H_2 .

I componenti della miscela vengono analizzati in un rivelatore a conducibilità termica (TCD). Il TCD è costituito da un ponte di Wheatstone con due rami opposti lambiti dal gas di riferimento e gli altri due dal gas di uscita dalla colonna. Quando dalla colonna escono componenti diversi dal gas di

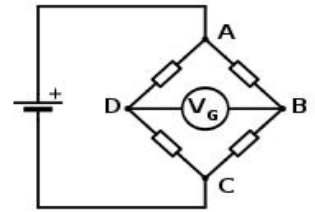


Figura 2.10 Ponte di Wheatstone

trasporto, la temperatura dei filamenti lambiti cambia per effetto della diversa conducibilità termica, determinando una variazione della resistenza. Le variazioni uguali di resistenza su lati opposti sbilanciano il ponte, generando un segnale elettrico che consente l'individuazione di un componente in uscita dalla colonna. Il gas di trasporto non deve contenere impurezze per non alterare le analisi; per questo motivo sulle linee di trasporto di Ar è stato installato un filtro (2 μm) per trattenere le polveri eventualmente trascinate e una trappola per O₂.

Le analisi forniscono come risultato un cromatogramma, come quello mostrato in figura 2.7, che riporta in ordinata il segnale di tensione in μV fornito dal TCD e in ascissa il tempo.

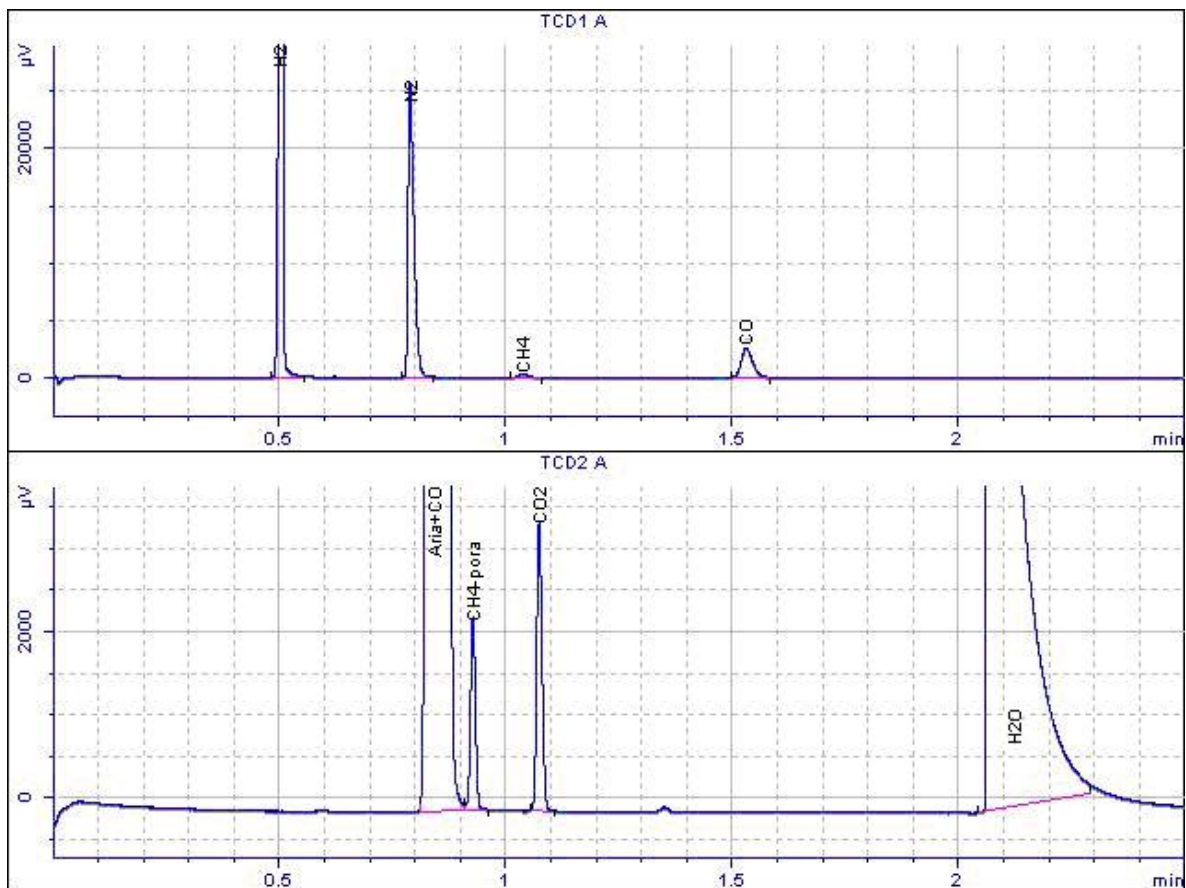


Figura 2.11 Esempio di cromatogramma

Ciascun picco, caratterizzato da un preciso e distinto tempo di ritenzione indipendente da quantità e concentrazione, rappresenta un diverso componente del gas entrante nelle colonne per l'analisi. L'area sottesa è proporzionale alla quantità della specifica sostanza.

L'integrazione numerica delle aree sottese permette di risalire al flusso di una determinata specie all'interno della miscela in analisi.

Per il calcolo dei differenti flussi è necessario introdurre i fattori di risposta relativi ad una specie di riferimento. Il flusso di questa specie deve essere noto sia in ingresso che in uscita: nel caso in esame, si è scelto come riferimento l'azoto molecolare (N₂): non prendendo parte alla reazione, il suo flusso non varia di quantità tra ingresso ed uscita. I fattori di risposta sono definiti come:

$$\alpha_i = \frac{Q_i / Q_{N_2}}{A_i / A_{N_2}}$$

Dove:

- Q_i, rappresenta il flusso volumetrico della specie i-esima;
- Q_{N₂} rappresenta il flusso volumetrico della specie di riferimento (N₂);
- A_i, rappresenta l'area del cromatogramma associata al picco della specie i-esima;
- A_{N₂} rappresenta l'area del cromatogramma associata al picco della specie di riferimento (N₂).

I fattori di risposta, determinati sperimentalmente per ciascuna specie mediante l'analisi di miscele a composizione certificata, e i tempi di ritenzione sono riportati in seguito:

Specie	Colonna	Tempo di ritenzione [min]	α_i
H ₂	Setacci	0.500	0.086
O ₂	Setacci	0.618	0.829
N ₂	Setacci	0.754	1.000
CH ₄	Setacci	1.048	0.412
CO	Setacci	1.387	1.062
Aria + CO + H ₂	Plot Q	0.885	-
CH ₄	Plot Q	0.950	0.412
CO ₂	Plot Q	1.101	2.143
H ₂ O	Plot Q	2.253	0.357

Tabella 2.1 Tempi di ritenzione e fattori di risposta del μ GC

Ottenuti i flussi volumetrici di ciascuna specie è possibile calcolare la composizione della miscela uscente dal reattore, quindi le sue prestazioni in termini di conversione, selettività.

Le conversioni possono essere correlate direttamente alle aree attraverso le formule:

$$\chi_{CH_4} = \left(1 - \frac{Q_{CH_4}^{out}}{Q_{CH_4}^{in}}\right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{A_{CH_4}^{out} / A_{N_2}^{out}}{A_{CH_4}^{in} / A_{N_2}^{in}}\right) \cdot 100 \quad [\%]$$

$$\chi_{O_2} = \left(1 - \frac{Q_{O_2}^{out}}{Q_{O_2}^{in}}\right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{A_{O_2}^{out} / A_{N_2}^{out}}{A_{O_2}^{in} / A_{N_2}^{in}}\right) \cdot 100 \quad [\%]$$

Le selettività al carbonio e all'idrogeno si calcolano tramite:

$$\sigma_C = \frac{F_i^{out} \cdot nC_i \cdot 100}{FC_{conv}} \quad [\%]$$

$$\sigma_H = \frac{F_i^{out} \cdot nH_i \cdot 100}{FH_{conv}} \quad [\%]$$

Dove:

nC_i è il numero di atomi di carbonio della specie i-esima;

nH_i è il numero di atomi di idrogeno della specie i-esima;

F_i è il flusso molare della specie i-esima

Per verificare la bontà di ogni analisi sono stati definiti i bilanci atomici di carbonio, idrogeno e ossigeno. Ciascun bilancio è definito come il rapporto tra gli atomi di carbonio, ossigeno e idrogeno presenti nella miscela in uscita dal reattore e quelli convertiti: valori diversi dall'unità per tali rapporti indicano una sovrastima (se maggiore) o sottostima (se minore) dei prodotti. In tutte le prove sperimentali l'errore è risultato inferiore al 5%.

Le formule adoperate nei bilanci sono:

$$CB = \frac{\sum F_i \cdot nC_i}{FC_{conv}}$$

$$CO = \frac{\sum F_i \cdot nO_i}{FO_{conv}}$$

$$CH = \frac{\sum F_i \cdot nH_i}{FH_{conv}}$$

dove:

nC_i è il numero di atomi di carbonio della specie i-esima;

nH_i è il numero di atomi di idrogeno della specie i-esima;

nO_i è il numero di atomi di ossigeno della specie i-esima;

FC_{conv} è il flusso molare di atomi di carbonio convertiti;

FH_{conv} è il flusso molare di atomi di idrogeno convertiti;

FO_{conv} è il flusso molare di atomi di ossigeno convertiti;

2.3.2 Analizzatore in Continuo

Il monitoraggio in continuo della composizione è eseguito tramite un analizzatore ABB® modello della serie AO2020 che consente di quantificare le specie CH₄, CO, CO₂, O₂ e H₂.

La miscela da analizzare viene aspirata tramite pompa a membrana con una portata variabile fino a un massimo di 60 l/h che necessita di una sovra-pressione di 0.05 bar per un ottimale funzionamento dei moduli di analisi.

Un condensatore deumidifica la corrente gassosa prima che questa possa entrare negli analizzatori. La presenza di acqua falserebbe la misurazione, oltre a danneggiare lo strumento. Si dovrà quindi tenere conto che le concentrazioni volumetriche date dall'analisi sono da ritenersi su base secca.



Figura 2.12
Analizzatore ABB

Lo strumento è costituito da tre differenti moduli, collegati in serie:

- Uras 14, che permette l'analisi di CH₄, CO e CO₂;
- Magnos 106, che permette l'analisi di O₂;
- Caldos 17, che permette l'analisi di H₂.

Per assicurarsi di ottenere corrette misurazioni si è proceduto a calibrazioni regolari dei moduli grazie a bombole a concentrazione nota di:

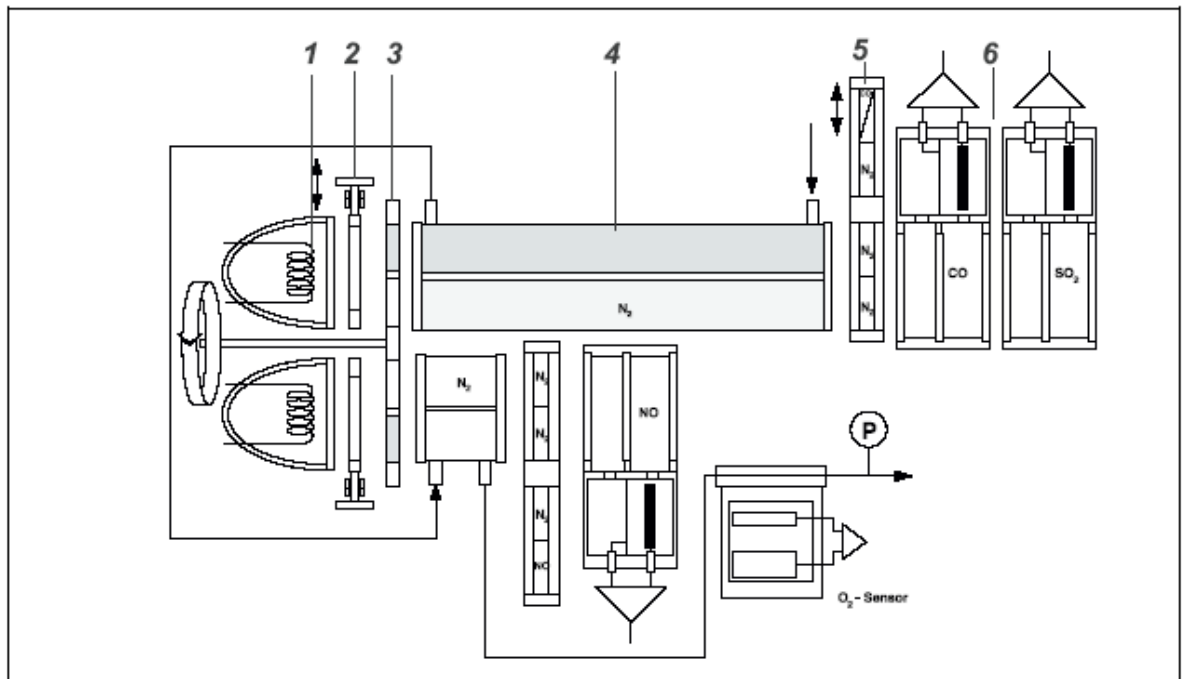
- Miscela di CO₂, CO, CH₄ in N₂ rispettivamente al 16.09%, 23.97% e 24.01% per il modulo Uras 14;
- O₂ in N₂ al 20.96% (aria) per il modulo Magnos 106;
- H₂ in N₂ al 20.34% per il modulo Caldos 17;

Modulo Uras 14

Il modulo Uras 14, analizzatore a infrarossi, è un fotometro che può misurare da uno a quattro componenti simultaneamente e in continuo. Nel presente lavoro tale modulo è stato usato per misurare le specie CH_4 , CO e CO_2 .

Il modulo è costituito da:

- Trasmettitore con modulatore (chopper wheel);
- Cella di campionamento;
- Trasmettitore di riempimento di gas con pre-amplificatore.



- | | |
|-----------------|-------------------------------------|
| 1 Emitter | 4 Sample cell |
| 2 Aperture | 5 Adjusting unit / Calibration cell |
| 3 Chopper wheel | 6 Receiver |

Figura 2.13 Schema del modulo Uras 14

Il modulo utilizza il processo di assorbimento non dispersivo degli infrarossi (NDIR), basato sull'assorbimento alle bande spettrali sia rotazionali che vibrazionali. Queste bande sono caratteristiche di gas non elementari nella regione dei medi infrarossi compresi tra 2 e 12 μm . Le molecole di gas interagiscono con gli infrarossi emessi a causa del loro momento bipolare.

Il fotometro è formato da un trasmettitore termico le cui emissioni arrivano, tramite un modulatore (chopper wheel), alla cella di campionamento che consiste in un tubo diviso in due parti: lato campionamento, lato riferimento. Questa tecnica di analisi è in grado di misurare concentrazioni dei gas da 100% fino a pochi ppm.

I gas, che possono convertire la radiazione elettromagnetica in energia rotazionale e vibrazionale, sono attivi nei confronti dell'infrarosso e assorbono la radiazione termica in uno specifico intervallo di lunghezze d'onda. Durante la misurazione, una serpentina di riscaldamento genera la necessaria radiazione infrarossa. Questa radiazione passa attraverso il modulatore, e, grazie alla sua speciale forma, raggiunge alternativamente il lato di campionamento e quello di riferimento della cella con uguale intensità. Dietro a questa cella di analisi, la radiazione passa attraverso un secondo filtro e raggiunge il rivelatore di gas, che, paragonando l'intensità della radiazione del lato di campionamento con quella del lato di riferimento, produce un segnale elettrico di differenza di potenziale, che è una misura della concentrazione del gas.

Modulo Magnos 106

Il modulo Magnos 106 è adoperato esclusivamente per misurare l'ossigeno. È costituito da:

- Camera termostata;
- Collegamenti termici;
- Magnete permanente;
- Controllori di flusso e temperatura;
- Plug connection.

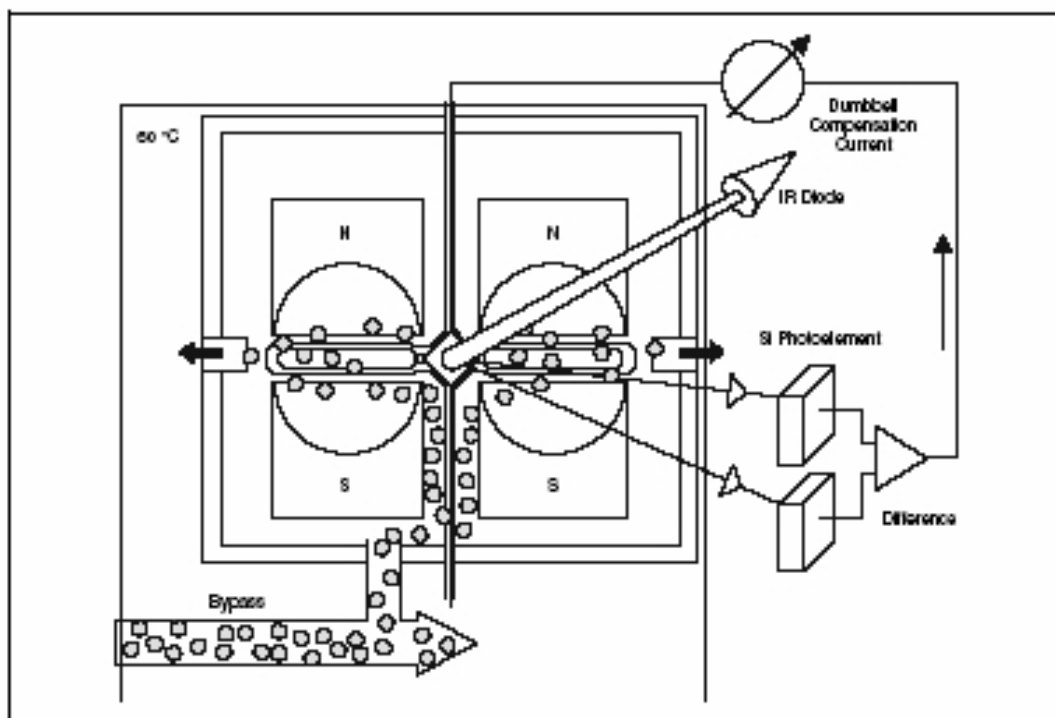


Figura 2.14 Schema del modulo Magnos 106

La camera termostata è un corpo cilindrico di poliestere. Il gas da analizzare circola all'interno della camera di campionamento. Un dispositivo di quarzo, cavo, a forma di manubrio, è sospeso nella camera di campionamento libero di ruotare. Le due braccia del manubrio cilindrico sono inserite in un campo magnetico non omogeneo creato da un magnete permanente. Le molecole di ossigeno, attratte all'interno del campo magnetico, esercitano una forza sul manubrio in grado di provocarne la rotazione, rispetto alla sua posizione originale.

Un diodo a infrarossi genera un raggio che è riflesso da uno specchio, situato al centro del manubrio, di fronte a delle celle di silicio.

Una corrente elettrica, mandata attraverso l'anello di conduzione, produce un campo magnetico che a sua volta genera una forza in grado di opporsi a quella prodotta dalle molecole di O_2 . La corrente richiesta per equilibrare esattamente la forza dovuta alle molecole di O_2 è una misura diretta della concentrazione di ossigeno nel campione che fluisce nella camera.

Modulo Caldos 17

Il modulo Caldos 17 viene usato per misurare l' H_2 . Il modulo è formato da:

- Camera termostata;
- Supporto flangiato e camera di campionamento con sensore elettronico con misuratore di temperatura;
- Sensore di conducibilità termica;
- Riscaldatore e collegamenti termici;
- Plug connections.

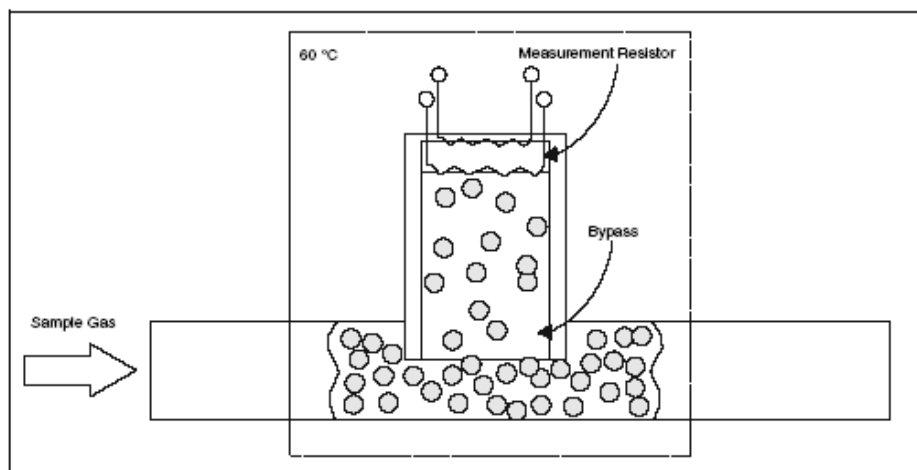


Figura 2.15 Schema del modulo Caldos 17

Il gas da analizzare si diffonde all'interno della camera di campionamento dove è presente un sensore di conducibilità termica. L'intera cella di campionamento è termostata a una temperatura pari a 60°C. Una membrana selettiva all'idrogeno lo separa dal resto della corrente gassosa affinché la misura non sia influenzata da quest'ultima.

Un sensore micromeccanico di silicio, che consiste in un ponte di Wheatstone miniaturizzato, produce un segnale proporzionale alla densità di H₂ nello stesso modo di un normale TCD. Un circuito elettronico amplifica il segnale e lo trasmette sia all'indicatore dello strumento sia al connettore del segnale di uscita.

2.4 Pirometria a fibra ottica



Figura 2.16 Pirometro a fibra ottica Impac IGA5-LO

In molte attività industriali ed anche nella ricerca scientifica la misura del corretto valore di temperatura superficiale rappresenta un parametro molto importante la cui necessità è in continuo aumento. Non sempre questa misura può essere eseguita tramite contatto, ma in moltissimi casi deve essere effettuata a distanza. Il complesso delle tecniche e dei metodi di cui ci si avvale per misurare la temperatura superficiale di un corpo a distanza rientra nella cosiddetta “*pirometria*” che utilizza come strumenti i “*pirometri*”, strumenti già noti da tempo, ma che negli ultimi anni hanno subito un’evoluzione straordinaria permettendo misure molto affidabili anche in situazioni considerate impossibili. Questi strumenti sono in grado di misurare la radiazione elettromagnetica irradiata da un corpo e risalire alla temperatura del corpo che l’ha emessa. L’utilizzo di strumenti per la misurazione con pirometro a fibra ottica all’interno di reattori catalitici rappresenta al giorno d’oggi una tecnica all’avanguardia per lo studio del loro comportamento termico. L’equipe diretta dal professor L. D. Schmidt presso la University of Minnesota rappresenta stato l’unico gruppo di ricerca ad aver utilizzato tale tecnica applicata a supporti tipo foam. Tale tecnica sarà impiegata in questo lavoro di tesi per replicare gli esperimenti americani e applicata ad un diverso tipo di supporto: l’honeycomb.

2.4.1 Fisica del fenomeno

Ogni corpo emette energia sotto forma di radiazione elettromagnetica dovuta principalmente alla sua temperatura. Fisicamente questa emissione è generata da atomi e molecole eccitati dall'agitazione termica che, tornando allo stato non eccitato, emettono fotoni di lunghezza d'onda proporzionale alla loro temperatura: per esempio i corpi a temperatura ambiente emettono in prevalenza fotoni nel campo degli infrarossi (lunghezza d'onda compresa tra 0,7 μm e 1000 μm), i corpi molto freddi irradiano microonde (lunghezza d'onda compresa tra 1 mm e 10 cm) mentre i corpi molto caldi arrivano ad emettere luce visibile al nostro occhio (400 nm – 700 nm). Man mano che la temperatura aumenta, la frequenza dell'emissione aumenta fino a far brillare il corpo raggiungendo il colore rosso. Aumentando ulteriormente la temperatura il corpo diventa bianco e poi azzurrino, infine passa ad emettere nel campo dei raggi ultravioletti o dei raggi X nel caso di temperature dell'ordine di milioni di gradi.

Questo fenomeno è spiegabile se si osserva l'andamento dell'intensità spettrale in funzione della lunghezza d'onda. Il grafico in figura 2.17 mostra tale andamento per un corpo che segue la legge di Planck secondo la teoria dei quanti:

$$W(T, \lambda) = \frac{C_1}{\lambda^5 \cdot e^{C_2/T \cdot \lambda}}$$

Dove C_1 e C_2 sono le costanti di Planck, il loro valore è:

$$C_1 = 3,74 \cdot 10^{-16} \text{ J m}^2 / \text{s} \quad C_2 = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ mK}$$

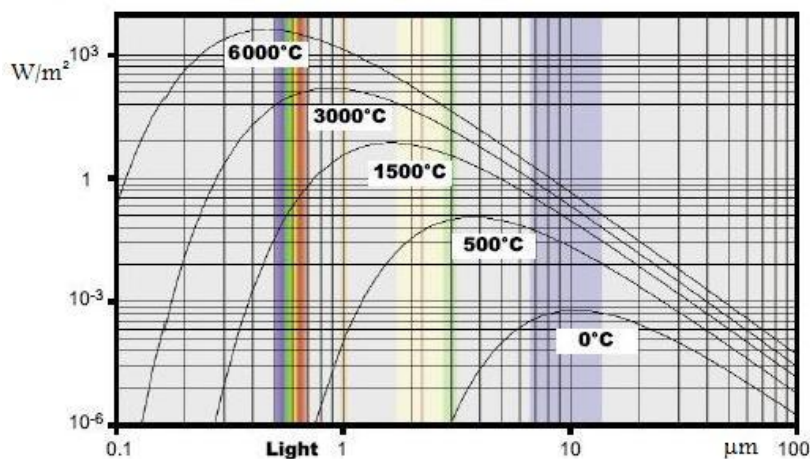


Figura 2.17 Andamento dell'intensità spettrale in funzione della lunghezza d'onda

Con l'aumento di temperatura la curva trasla verso sinistra e verso lunghezze d'onda più corte. Al raggiungimento dei 550 °C circa la curva entra la regione del visibile: il nostro occhio comincia a percepire la radiazione emessa dall'oggetto, che inizia a brillare.

L'energia totale messa a disposizione dal corpo corrisponde all'area sottesa dalla curva del grafico in fig. 2.17 e risulta proporzionale alla quarta potenza della temperatura secondo la legge di Stefan-Boltzmann:

$$W = \sigma \cdot T^4$$

Dove:

W è la potenza irradiata per unità di superficie dal corpo(emittanza), $[W / m^2]$

σ è la costante di Stefan-Boltzmann pari a $5,67 \cdot 10^{-8} W / m^2 K^4$

T è la temperatura del corpo espressa in Kelvin $[K]$

I pirometri a radiazione totale sono strumenti in grado di raccogliere la radiazione emessa lungo tutto lo spettro e quantificare questa potenza e, di conseguenza, restituire la temperatura della sorgente che l'ha emessa. Quello adoperato nel seguente lavoro valuta la radiazione della finestra spettrale compresa tra i 1450 e i 1800 nm (zona del vicino infrarosso)

Quanto è detto è vero per un corpo nero, perfetto emettitore e perfetto assorbitore, ma gli oggetti reali hanno proprietà spesso molto differenti. In questi l'assorbimento non è totale ma soltanto parziale: parte della radiazione incidente sul corpo viene riflessa, parte trasmessa attraverso il corpo e solo parte di questa viene assorbita.

Le superfici lisce e lucide riflettono gran parte della radiazione diretta incidente, quelle opache o ruvide riflettono luce diffusa in tutte le direzioni. Un'altra porzione di radiazione incidente viene trasmessa, eventualmente con attenuazioni e rifrazioni, attraverso il corpo: è il caso delle superfici trasparenti. La parte rimanente è assorbita dal corpo e contribuisce allo scambio termico.

Per il bilancio energetico è necessario che la somma di queste tre quantità sia pari alla radiazione incidente la superficie. Da cui deriva

$$\alpha + \tau + \rho = 1$$

Dove:

α è il rapporto tra energia assorbita e quella incidente (assorbanza)

τ è il rapporto tra energia trasmessa e quella incidente (trasmittanza)

ρ è il rapporto tra energia riflessa e quella incidente (riflettenza)

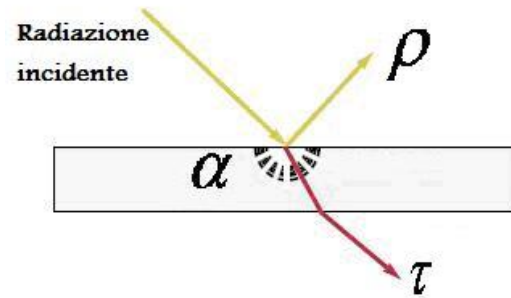


Fig. 2.18 Bilancio di potenze alla parete

Per definizione un corpo nero è un assorbitore perfetto quindi presenterà

$$\alpha = 1$$

L'equilibrio termico ci dice anche che tanto un corpo assorbe tanto un corpo è in grado di emettere. Ciò implica l'uguaglianza tra coefficiente di emissione e di assorbimento (Principio di Kirchoff)

$$\alpha = \varepsilon$$

L'emissività è definita come rapporto fra l'intensità della radiazione emessa da un oggetto e quella emessa da un corpo nero a ugual lunghezza d'onda e temperatura. Dipende dal materiale, dalla forma geometrica, dalla temperatura e dalla lunghezza d'onda a cui avviene l'emissione. A livello pratico, i valori dell'emissività sono molto influenzati dallo stato di ossidazione, dalla rugosità e dal grado di finitura meccanica della superficie. Materiali non metallici e opachi hanno emissività generalmente maggiori di metalli non ossidati.

E' stata assunta un'emissività unitaria all'interno del programma di acquisizione per il catalizzatore, vista la natura porosa del wash-coat che garantisce un alto assorbimento.

2.4.2 Pirometro

Il pirometro fu inventato da Josiah Wedgwood (1730-1795), uno dei maggiori esponenti della rivoluzione industriale inglese, per misurare la temperatura dei forni per la realizzazione di ceramiche. Le odierne applicazioni della misura di temperatura per mezzo di pirometri sono innumerevoli e riguardano i settori più diversi come quello della manutenzione (soprattutto preventiva), il controllo di prodotti in linea, ecc.

Un pirometro è formato da un sistema ottico e da un detector: il sistema ottico, fatto di lenti acromatiche, focalizza l'energia emessa dall'oggetto da misurare sul rilevatore (detector). Questo è un fotodiode PIN costituito da una giunzione p-n modificata con l'introduzione di una regione intermedia intrinseca (non drogata). Il funzionamento è basato sull'effetto fotovoltaico.

I fotoni in arrivo dalla fibra incidono la superficie del fotorivelatore facendo registrare un differenza di potenziale proporzionale al numero di fotoni che incide la superficie. L'equazione fondamentale che descrive il segnale in uscita è:

$$V(T) = \varepsilon \cdot K \cdot T^N$$

Dove:

V(T)	è la differenza di potenziale sviluppata	[V]
K	è una costante che dipende dalla costruzione del pirometro	[V/K]
ε	è l'emissività del corpo	
T	è la temperatura assoluta	[K]
λ	è la lunghezza d'onda dell'emissione	[m]
N	$= \frac{C_2}{\lambda \cdot T} = 1,44 \cdot 10^{-2} \frac{mK}{\lambda \cdot T}$	

Il segnale in uscita è funzione della temperatura dell'oggetto, della sua emissività e della lunghezza d'onda della radiazione. Il valore K è un coefficiente che fornisce una quantificazione in termini di d.d.p. sviluppata dall'effetto fotovoltaico

2.4.3 Fibra ottica

La radiazione viene trasportata al detector grazie all'uso di una fibra ottica che viene introdotta nel reattore. La fibra usata negli esperimenti è composta da due strati concentrici di silice trasparente diversamente drogata: il nucleo cilindrico centrale, detto *core* e il mantello detto *clad* attorno ad esso. Il core presenta un diametro di 300 μm , mentre il clad ha un diametro di circa 330 μm . I due strati sono realizzati con materiali con indice di rifrazione (rapporto tra la velocità della luce nel vuoto rispetto alla velocità della luce nel mezzo) leggermente diverso ma sempre maggiore per il core.

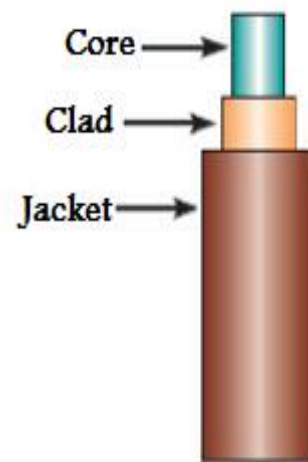


Figura 2.19 Fibra ottica divisa in sezioni

E' inoltre rivestita da una guaina protettiva polimerica (*jacket*) dal diametro esterno di 370 μm che le conferisce resistenza meccanica, resistenza alla corrosione ed evita il contatto fra la fibra e l'ambiente esterno.

Il funzionamento della fibra ottica si basa sulla riflessione della luce. Un raggio incidente una superficie si divide in due componenti, una riflessa e una rifratta (trasmessa) all'interno del materiale. Detti n_1 e n_2 gli indici di rifrazione dei due materiali la legge di Snell afferma che:

$$n_1 \sin \theta_I = n_2 \sin \theta_T$$

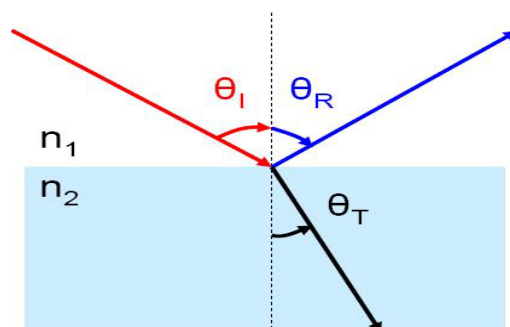


Figura 2.20 Legge di Snell

Esiste un angolo d'incidenza, detto *angolo critico* (che per la fibra adoperata risulta essere pari a $25,4^\circ$ nel vuoto), tale per cui la parte trasmessa risulta perpendicolare alla normale delle superficie. Oltre tale valore il raggio è completamente riflesso all'interno del materiale più denso senza subire rifrazioni. Dalla legge di Snell si ricava:

$$\theta_C = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

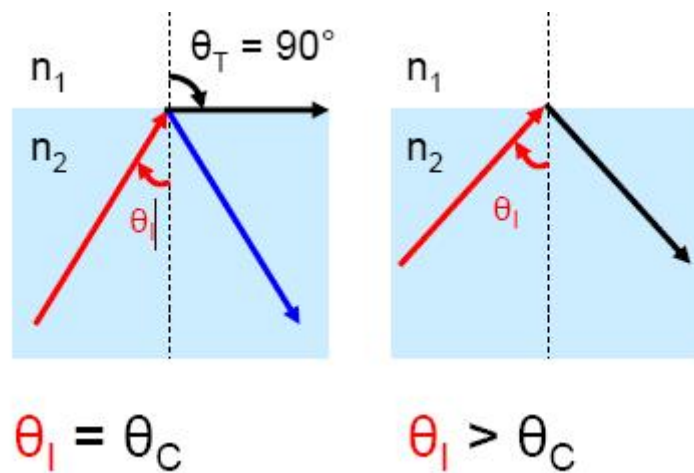


Figura 2.21 Angolo critico

La luce che entra nel core entro il cono d'accettazione descritto dall'angolo critico si propaga quindi all'interno mediante continue riflessioni, che avvengono lungo superficie di separazione fra i due materiali. Se l'angolo d'incidenza della radiazione è superiore all'angolo massimo d'accettazione il raggio ha anche una componente di rifrazione all'interno del mantello che provoca progressiva dissipazione del segnale.

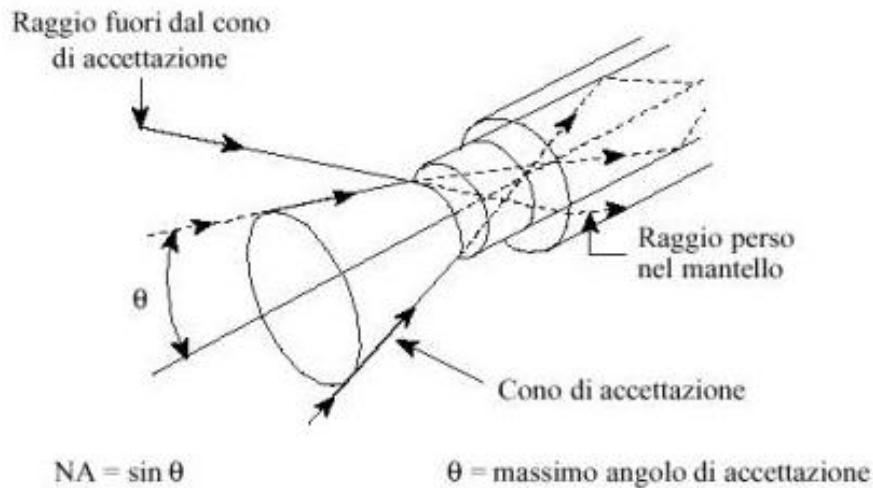


Figura 2.22 Cono d'accettazione

Quest'angolo di massima accettazione è calcolabile analiticamente conoscendo gli indici di rifrazione di core, clad e ambiente esterno tramite la formula:

$$\sin \theta_{\max} = \frac{1}{n_{\text{Ambiente}}} \sqrt{(n_{\text{Core}}^2 - n_{\text{Clad}}^2)}$$

Solitamente si definisce un altro parametro, definito tramite caratteristiche fisiche proprie dei materiali della fibra, che permette di ottenere il valore dell'angolo massimo di accettazione conoscendo l'indice di rifrazione dell'ambiente.

Tale valore è definito "Apertura Numerica" (N.A.) ed è pari a 0,22 nella fibra adottata:

$$N.A. = n_{\text{Ambiente}} \sin \theta_{\max} = \sqrt{(n_{\text{Core}}^2 - n_{\text{Clad}}^2)}$$

2.4.4 Perdite nelle fibre ottiche

Le perdite causate dalle fibre ottiche si possono classificare in quelle che riducono la sua potenza, cioè ne determinano l'*attenuazione*, e in quelle che ne deformano il segnale d'ingresso, che quindi determinano *dispersione*.

Attenuazione

Il rapporto tra la potenza ottica trasmessa attraverso una fibra e quella ricevuta definisce l'attenuazione della fibra stessa, che è una funzione della lunghezza d'onda, del tipo di fibra e delle eventuali sollecitazioni meccaniche che agiscono su di essa.

L'attenuazione di una fibra viene in genere misurata con l'utilizzo del cosiddetto coefficiente di attenuazione ricavabile dalla seguente formula:

$$dB = 10 \log_{10} \left(\frac{P_0}{P} \right)$$

Dove:

- P è la potenza ottica trasmessa attraverso la fibra che giunge al fotodiodo;
- P₀ è la potenza ottica entrante nella fibra;

Principali forme di attenuazione nelle fibre sono:

Assorbimento e Diffusione (Scattering di Raileigh): Si tratta dell'assorbimento totale o parziale di energia elettromagnetica a livello molecolare da parte di impurezze presenti nei materiali della fibra (ioni metallici di Fe, Co, Ni, Cu, Cr, ecc.) e ioni di acqua OH.. Inoltre la ri-emissione è diffusa e a lunghezza d'onda maggiore. Nonostante il sofisticato trattamento delle fibre per ottenere un elevato grado di purezza, esiste sempre una presenza residua di alcune sostanze che manifestano maggior assorbimento (picchi) a particolari lunghezze d'onda. Pertanto l'assorbimento risulta funzione della lunghezza d'onda.

Perdite per curvature (microbending) e waveguide: Sollecitazioni di tipo direzionale (curvature) o irregolarità nel diametro provocano una dispersione del raggio incidente in quanto il corrispondente angolo può superare l'angolo di accettazione.

Evanescenza: anche quando il raggio è totalmente riflesso all'interfaccia fra Core e Clad, si ha penetrazione e trasmissione di una frazione del raggio all'interno del Clad. Il decadimento di tale raggio avviene con legge esponenziale.

Solarizzazione e Irraggiamento: l'esposizione della fibra a radiazione troppo elevata possono degradare la fibra e aumentare l'attenuazione. Il processo avviene per ionizzazione e formazione di punti ad alto assorbimento.

Dispersione

La scelta dei valori degli indici di rifrazione di core e clad di una fibra ottica è fatta per compromesso fra l'esigenza di ottenere un sufficiente valore dell'apertura numerica (per avere grandi angoli di accettazione) e la necessità di evitare che la fibra induca distorsioni eccessive sui segnali trasmessi. Al riguardo va osservato che in una fibra multimodale (cioè con più modi guidati di propagazione a seconda dell'inclinazione del raggio incidente la testa) l'energia immessa ad un certo istante sulla faccia d'entrata non impiega tutta lo stesso tempo a raggiungere la faccia d'uscita. Infatti la frazione di energia che si propaga lungo l'asse (freccia nera in Fig. 2.23) della fibra di lunghezza L , impiega il tempo minimo:

$$t_{\min} = \frac{L}{v} = L \frac{n_{\text{core}}}{c}$$

mentre quella che si propaga per successive riflessioni totali secondo il raggio più inclinato impiega il tempo massimo (freccia rossa in Fig. 2.23):

$$t_{\max} = L \frac{n_{\text{core}}}{c \cdot \sin \theta_{\max}} = L \frac{n_{\text{Core}}^2}{c \cdot n_{\text{Clad}}}$$

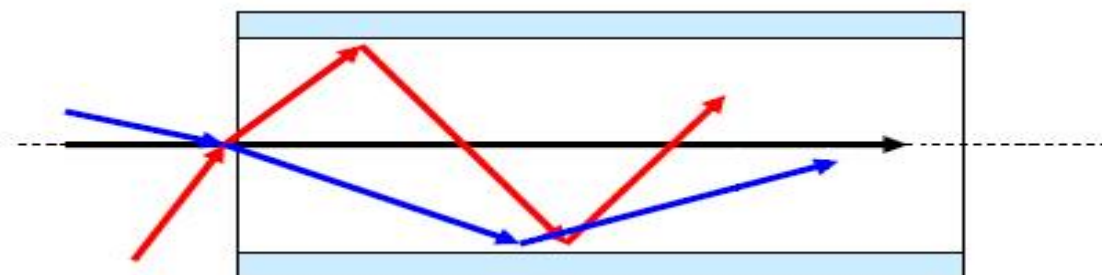


Figura 2.23 Modi di propagazione entro una fibra

Dalla differenza

$$\Delta t = t_{\max} - t_{\min} = \frac{L \cdot n_{\text{Core}}}{c \cdot n_{\text{Clad}}} \cdot (n_{\text{Core}} - n_{\text{Clad}})$$

dipende l'entità della dispersione modale indotta dalla fibra sui segnali trasmessi. La dispersione modale degrada la qualità dei singoli impulsi allargandoli nel tempo come mostra la fig. 2.24 dove il secondo impulso, legato al secondo modo di trasmissione, con il suo ritardo provoca la deformazione del segnale d'entrata.

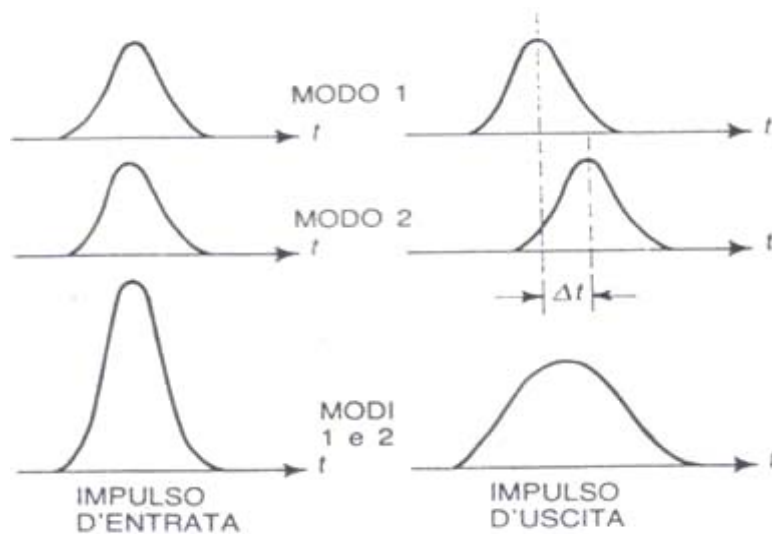


Figura 2.24 Dispersione nelle fibre ottiche

Per ridurre questo fenomeno di allargamento degli impulsi (e degli errori di misurazione che ne conseguono) è necessario diminuire il valore di Δt scegliendo materiali i cui indici di rifrazione differiscono poco fra loro (fibre debolmente guidanti). Con ciò si penalizza la fibra nei riguardi dell'apertura numerica, ma si riduce il numero dei modi di propagazione guidati facendo sì che i raggi che si propagano nel nucleo procedano tutti quasi assialmente, con piccole differenze nella lunghezza dei percorsi. Al limite si può interdire la propagazione di tutti i modi meno uno, ottenendo così delle fibre monomodali.

Una possibilità di controllare la dispersione modale è l'impiego di fibre ottiche con indice di rifrazione del core decrescente gradualmente dal centro alla periferia; tali fibre vengono perciò dette a profilo d'indice graduale (indicate con la sigla GI = Graded Index), in contrapposto alle fibre con nucleo a indice di rifrazione costante, che vengono dette a salto (SI = Step Index, come quella usata negli esperimenti). In una fibra GI, a causa della variazione continua dell'indice di rifrazione, i raggi relativi ai vari modi di propagazione non si propagano secondo linee rette ma seguendo percorsi di forma sinusoidale; tra i vari raggi, quelli che si allontanano maggiormente dall'asse della fibra seguono percorsi più lunghi ma in compenso raggiungono punti del nucleo a minor indice di rifrazione dove quindi la velocità di propagazione è più elevata ($v = c/n$): pertanto il tempo di propagazione tende a rimanere costante per tutti i raggi, con conseguente riduzione della dispersione modale.

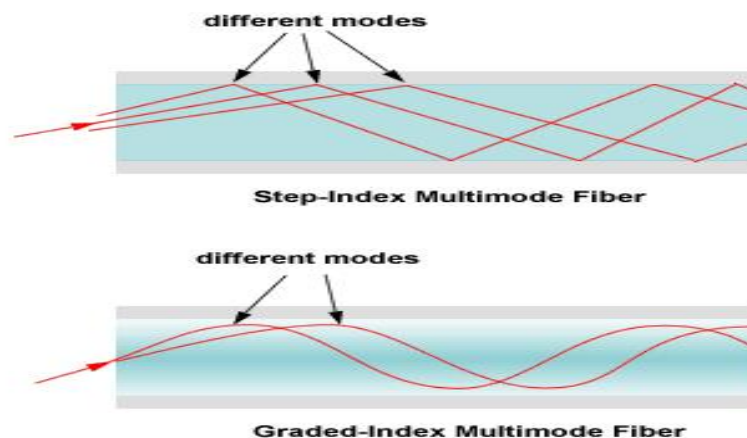


Figura 2.25 Fibre SI e GI

Oltre a questo tipo di dispersione dovuto all'esistenza di più modi di propagazione, ne esiste una seconda denominata dispersione cromatica (o anche dispersione del materiale), che è presente anche se è attivato un solo modo ed è causata dalla variazione dell'indice di rifrazione in funzione della frequenza. Tale fenomeno porta infatti ad una diversa velocità di propagazione delle componenti spettrali che costituiscono il modo di propagazione considerato e quindi, nell'ambito del modo stesso, a conseguenze analoghe, anche se di entità molto inferiore, a quelle della dispersione modale.

La finestra di misurazione del pirometro è tra i 1450 nm e i 1800 nm. Dalla Fig. 2.26, dove è riportata l'attenuazione della fibra usata, si nota come nell'intervallo tra i 1450 nm e i 1500 nm siano presenti picchi di attenuazione molto elevati quantificabili attorno ai 2000 dB/km. Tale andamento provoca in quella regione una perdita di radiazione molto elevata (circa il 50%). Nonostante ciò, la breve lunghezza della fibra unita all'ampiezza della finestra di misurazione del pirometro, che si estende anche a regioni dove l'attenuazione è molto contenuta, permette la misurazione con perdite di trasmissione limitate e quantificabili attorno al 5%

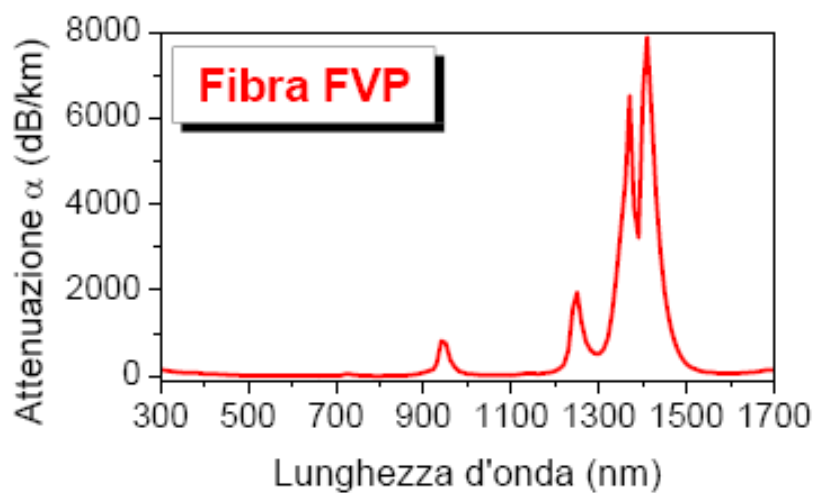


Figura 2.26 Attenuazione

Non avendo le possibilità di valutare direttamente attenuazioni e dispersioni legate all'uso della fibra di 1,5 m all'interno di un tubo capillare in quarzo immerso in un ambiente di gas con presenza di frazioni di CO_2 e H_2O si fatto calibrare il sistema presso la casa produttrice dello strumento di misura.

2.5 Tecniche di caratterizzazione

Diffrazione a raggi X

La composizione di fase dei campioni di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ è stata determinata mediante un diffrattometro per polveri a goniometro verticale Philips PW 1710, con le seguenti condizioni sperimentali:

- Radiazione: $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54\text{\AA}$) filtrata con un filtro di Ni;
- Intervallo di scansione: $2\theta = 10\text{-}90^\circ$;
- Velocità di scansione: $0.05^\circ 2\theta/\text{s}$;
- Tempo di conteggio: 12.5 s.

L'identificazione della fase è stata valutata mediante il confronto, con ricerca automatica, con spettri di libreria (JCPDS). Le dimensioni medie dei cristalli sono state calcolate mediante l'equazione di Scherrer [58]:

$$\tau = \frac{(0.9 \cdot \lambda)}{(\pi/180 \cdot \cos \theta \cdot \Delta 2\theta)}$$

dove τ è la dimensione media dei cristalliti, $\Delta 2\theta$ è la larghezza a media altezza del picco (valutata mediante l'analisi di Rietveld degli spettri), λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente e θ è l'angolo corrispondente al massimo picco di diffrazione.

Misure di area superficiale specifica (analisi BET)

Le misure di area superficiale specifica sono state effettuate con uno strumento Tristan della Micromeritics, utilizzando la tecnica BET di adsorbimento di N₂ alla temperatura di azoto liquido (77 K). La tecnica impiega N₂, che è in grado di adsorbirsi fisicamente sulla superficie catalitica. Essendo il fisisorbimento non specifico, esso interessa tutti i siti presenti: risulta quindi possibile valutare l'area superficiale.

Il numero di moli di azoto adsorbite aumenta all'aumentare della pressione e il legame fra le due grandezze costituisce l'isoterma di adsorbimento. I dati sperimentali (pressione – quantità adsorbita) sono ben descritti, per basse pressioni ($P < 0.35 P^o$), dall'isoterma BET:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C \frac{P}{P^o}}{\left(1 - \frac{P}{P^o}\right) \cdot \left[1 + (C - 1) \cdot \frac{P}{P^o}\right]}$$

con:

P^o = tensione di vapore alla saturazione;

n = moli di gas adsorbito per grammo di catalizzatore alla pressione P ;

n_m = moli di gas adsorbito per grammo di catalizzatore corrispondenti alla frazione del primo monostrato;

C = costante riferita alla differenza fra calore liberato dall'adsorbimento di una molecola di gas sulla superficie e calore liberato dall'adsorbimento su strati di molecole già adsorbite (condensazione).

L'isoterma BET tiene conto della formazione di più strati adsorbiti e del fatto che l'adsorbimento del gas sulla superficie a formare il primo strato libera più calore rispetto alla condensazione del gas su molecole già adsorbite, a formare strati successivi; il calore di adsorbimento sul primo strato è costante e non varia in funzione del grado di ricoprimento della superficie (superficie omogenea).

Per il calcolo dell'area superficiale è necessario ricavare dalla relazione precedente le moli n_m di N_2 per grammo di catalizzatore adsorbite in corrispondenza del primo strato, e nota l'area occupata da una molecola di azoto si calcola l'area specifica del catalizzatore:

$$Area = n_m \cdot Area_{N_2} \cdot N_{Av}$$

dove l'area è quella superficiale specifica, espressa in m^2 /grammo di catalizzatore, $Area_{N_2}$ è l'area occupata da una molecola di azoto e N_{Av} è il numero di Avogadro.

Misura del volume poroso (intrusione a mercurio)

Per la preparazione dei catalizzatori tramite impregnazione dry è indispensabile conoscere con precisione il volume poroso delle polveri. In questo lavoro di tesi il volume poroso dell' $\alpha-Al_2O_3$ è stato determinato mediante porosimetria a mercurio. La misura è stata effettuata utilizzando un porosimetro AutoPore IV 9500 VI. 05 della Micromeritics. Le condizioni sperimentali sono le seguenti:

- Pretrattamento: vuoto fino a 5 psi a 5 psi/min e hold di 5 minuti a temperatura ambiente;
- Analisi di bassa pressione: 50 – 900 μ mHg;
- Analisi di alta pressione: 2 – 33000 psi.

La tecnica sfrutta la proprietà del mercurio di essere un liquido che non bagna, per cui occorre esercitare pressione per spingerlo all'interno dei pori.

Si eseguono due pressurizzazioni: con la prima il mercurio entra negli spazi intraparticellari e rompe gli aggregati, mentre con la seconda penetra solamente nei pori.

La pressione necessaria a spingere il mercurio in un poro è inversamente proporzionale al raggio del poro stesso tramite la seguente relazione:

$$r_p = \frac{63000}{P}$$

dove r_p è il raggio del poro in Armstrong e P è la pressione in atmosfere.

Capitolo 3:

Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori a base di Rh/ α -Al₂O₃

3.1 Introduzione

Un reattore adiabatico è caratterizzato da complessi fenomeni chimico-fisici, riguardanti il trasporto di materia e la cinetica di reazione, insieme a problemi di fluidodinamica connessi alla geometria. L'uso di reattori a basso tempo di contatto consente di lavorare con piccole dimensioni: per tale scopo è necessario l'impiego di supporti catalitici con basse perdite di carico e omogenea distribuzione dei reagenti. Caratteristiche quali la bassa capacità termica, l'alto grado di vuoto, l'alta conducibilità di calore e il buono scambio convettivo sono apprezzabili in quanto consentono avvii più veloci.

Nel presente lavoro sono stati condotti esperimenti su entrambi i supporti citati in precedenza : più precisamente si è utilizzato monoliti a nido d'ape a base di cordierite da 400 cpsi (celle per pollice quadrato) e schiume in SiC da 20 ppi (pori per pollice lineare) nominali sui quali è stato deposto uno strato catalitico di Rh al 2% w/w su α -Al₂O₃.

3.2 Supporti: la schiuma ceramica

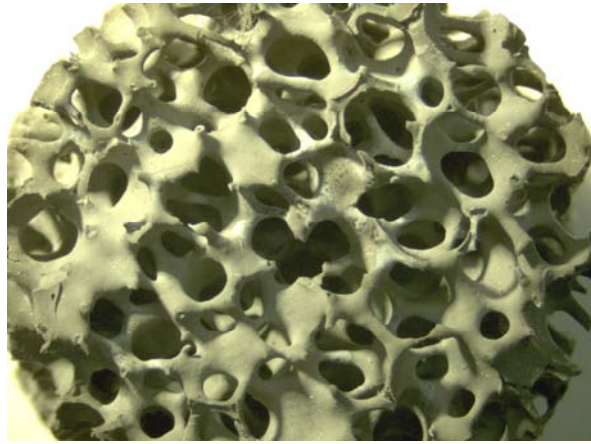


Figura 3.1 Schiuma ceramica in SiC

I ceramici a celle sono una classe di materiali altamente porosi che vengono utilizzati per una grande quantità di applicazioni tecnologiche. La presenza di porosità in un materiale è spesso vista come una problematica. Nonostante ciò, ci sono molte applicazioni in cui l'uso di materiali porosi può essere vantaggioso o necessario: filtri, membrane, substrati catalitici, isolanti termici e materiali refrattari. Le schiume ceramiche sono una classe specifica di materiale poroso che consiste in arrangiamenti tridimensionali di cellule poliedriche con dimensioni lineari medie che vanno dai 10 μm ai 7 mm [22]. Ad oggi, le schiume ceramiche più comuni dal punto di vista commerciale sono costituite da alluminia, mullite, zirconia, carburi di silicio e silice. A seconda della loro natura e struttura, sono comunemente adoperate in opere di filtrazione (metalli fusi, particelle da gas esausti), in bruciatori radiali, attrezzature biomediche, accessori per forni, rinforzi per compositi a matrice metallica, bioreattori, sistemi di protezione termica.

Possono essere utilizzate in un largo campo di applicazioni poiché posseggono una combinazione unica di proprietà come ad esempio bassa densità, bassa conducibilità termica, bassa costante dielettrica, bassa massa termica, alta resistenza specifica, alta permeabilità, alta resistenza agli shock termici, alta porosità, alta resistenza alla corrosione chimica.

La schiuma adottata nelle prove sperimentali è identificata come filtro SEDEX prodotta dalla ditta FOSECO ed è composta di carburo di silicio per il 60% del suo peso. La parte rimanente si è verificato sperimentalmente essere $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tramite processo di diffrazione ai raggi X (XRD).

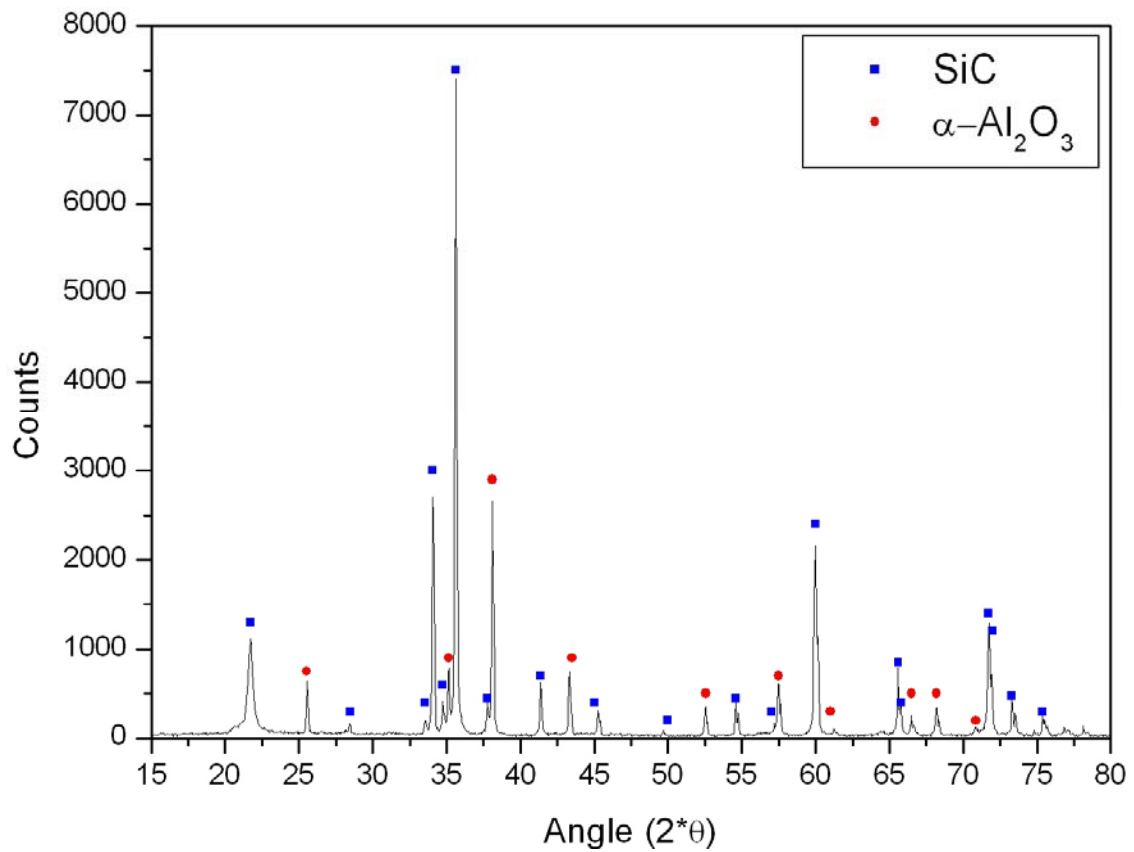


Figura 3.2 Diffrazione ai raggi X della schiuma

Per caratterizzare la schiuma è stata condotta un'indagine statistica sul diametro dei pori al fine di valutarne il corretto ppi. Si è riscontrata una discrepanza tra il ppi dichiarato dal fornitore (20 ppi) e quello ricavato dall'indagine. Si è calcolato che i pori hanno un diametro medio di 3.1 mm, il che riduce il PPI dal valore nominale a 8,2.

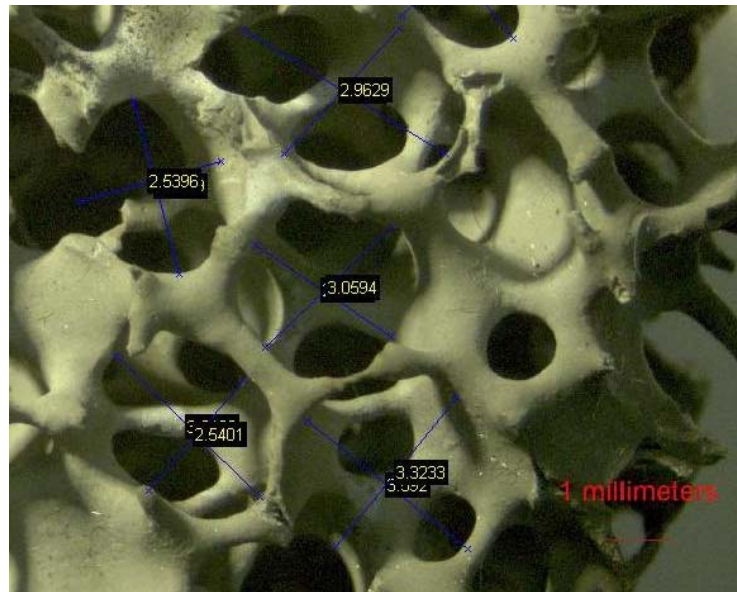


Figura 3.3 Dettaglio dei pori della schiuma

Tramite metodo di galleggiamento si è potuto calcolare la densità reale della schiuma.

Questa è correlabile direttamente al grado di vuoto, valore necessario nel calcolo dell'area superficiale e nella modellazione, della schiuma secondo la formula:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{App}}{\rho_R}$$

Dove:

ε è il grado di vuoto della schiuma, risultato pari all'85%;

ρ_{App} è la densità apparente della schiuma definita come rapporto tra il peso della schiuma e il suo volume geometrico;

ρ_R è la densità reale della schiuma ottenuta tramite misurazione con metodo a galleggiamento.

L'area superficiale è stata calcolata usando il modello di configurazione geometrica cubica per schiume proposta da Lu, Stone e Ashby [30].

Tale modello propone di calcolare l'area superficiale specifica come funzione del diametro dei pori e grado di vuoto secondo la formula:

$$A_{\text{sup}} = \frac{2}{d_p} \cdot [3 \cdot \pi \cdot (1 - \varepsilon)]^{1/2}$$

Dove:

d_p è il diametro medio dei pori;

ε è il grado di vuoto della schiuma.

Schiuma in SiC		
8,2 PPI		
Lunghezza	2	cm
Diametro	2,25	cm
Grado di vuoto	85	%
Area superficiale specifica	767	m ⁻¹

Tabella 3.1 Caratteristiche del supporto schiuma

3.3 Supporti: il monolita a nido d'ape in cordierite

Catalizzatori strutturati a forma di monoliti a nido d'ape sono largamente usati nella generazione di energia, nel trasporto e nel settore ambientale. Tipiche applicazioni sono la produzione di energia mediante combustione catalitica in turbine a gas, il trattamento dei gas di scarico dei veicoli e l'abbattimento di composti organici volatili da fumi industriali.

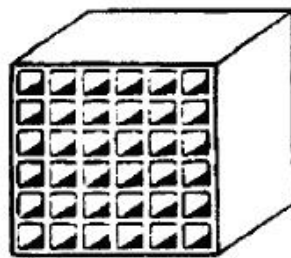


Figura 3.4 Monolita a nido d'ape (Honeycomb)

I catalizzatori strutturati sono costituiti da molti canali paralleli con elevata area di passaggio frontale e preparati mediante wash-coating di un monolita ceramico o metallico.

L'importante proprietà della configurazione catalitica è quella di unire un elevato rapporto area/volume con basse perdite di carico. La configurazione delle celle e le altre proprietà del monolita sono descritti in funzione dei parametri idraulici [24].

Queste proprietà possono essere definite dalla grandezza L , che rappresenta il passo, e dallo spessore t .

- La densità di cella N è definita come il numero di celle per unità di area della sezione trasversale ed è misurata in CPSI:

$$N = \frac{1}{L^2}$$

- Diametro idraulico D_h :

$$D_h = L - t$$

- Grado di vuoto ε , è funzione dello spessore di parete, di L e di N . Spesso è indicato come una percentuale, è rappresentata la percentuale di area a sezione trasversale libera:

$$\varepsilon = N(L - t)^2$$

Considerata la simmetria longitudinale del monolita a nido d'ape il grado di vuoto coincide con l'area frontale libera

In Tabella 3.2 sono riportate le misure di lunghezza e area geometrica specifica i catalizzatori monolitici usati in questo lavoro

	Campione 1 400 CPSI	Campione 2 400 CPSI	Campione 3 400 CPSI
Lunghezza [cm]	2,25	1,95	2,1
Diametro [cm]	2,45	2,4	2,4
Grado di vuoto [%]	84,6	84,6	84,6
Area geometrica specifica [m⁻¹]	2,9*10 ³	2,9*10 ³	2,9*10 ³

Tabella 3.2 Caratteristiche dei supporti monolitici

3.4 Processo di deposizione della fase attiva

Il processo di deposizione della fase attiva sui supporti geometrici descritti in precedenza prevede la seguente procedura:

1. Preparazione dell' α -allumina;
2. Preparazione delle polveri catalitiche;
3. Preparazione dello slurry catalitico;
4. Deposizione dello slurry sul supporto

Preparazione dell' α -allumina

L' α -Al₂O₃ è stata preparata mediante calcinazione dell'allumina commerciale PURALOX Sba-200 (Sasol). Questa è γ -Al₂O₃ (96,9 %) con tracce di impurezze e l'area superficiale è pari a 202 m²/g.

La γ -Al₂O₃ è stata calcinata fino a 1100 °C eseguendo una scalata termica alla velocità di 1°C/min e mantenuta a tale temperatura per 10. Al termine dell'hold il campione è stato raffreddato secondo una rampa di raffreddamento di 2°C/min fino a temperatura ambiente.

La scelta di 1100°C per la calcinazione è legata al fatto che a tale temperatura la transizione di fase dell'allumina da γ a θ ed infine ad α è completa.

Il risultato dell'intrusione a mercurio riporta per l' α -Al₂O₃ calcinata a 1100 °C un volume poroso pari a 1.06 ml/g e un diametro medio dei pori pari a 68 nm [21].

Il valore del diametro medio dei pori ottenuto è coerente con quello di area superficiale specifica riportato.

L'area superficiale del batch di α - Al_2O_3 calcinata durante il presente lavoro di tesi è stata misurata con l'analisi BET. Il risultato evidenzia un'area superficiale pari a $7 \text{ m}^2/\text{g}$. [21]

La misura di area superficiale risulta quindi coerente con i risultati della diffrazione a raggi X che individuano come unica fase presente come calcinazione la fase α - Al_2O_3 , tipicamente caratterizzata da elevata cristallinità e bassa area superficiale.

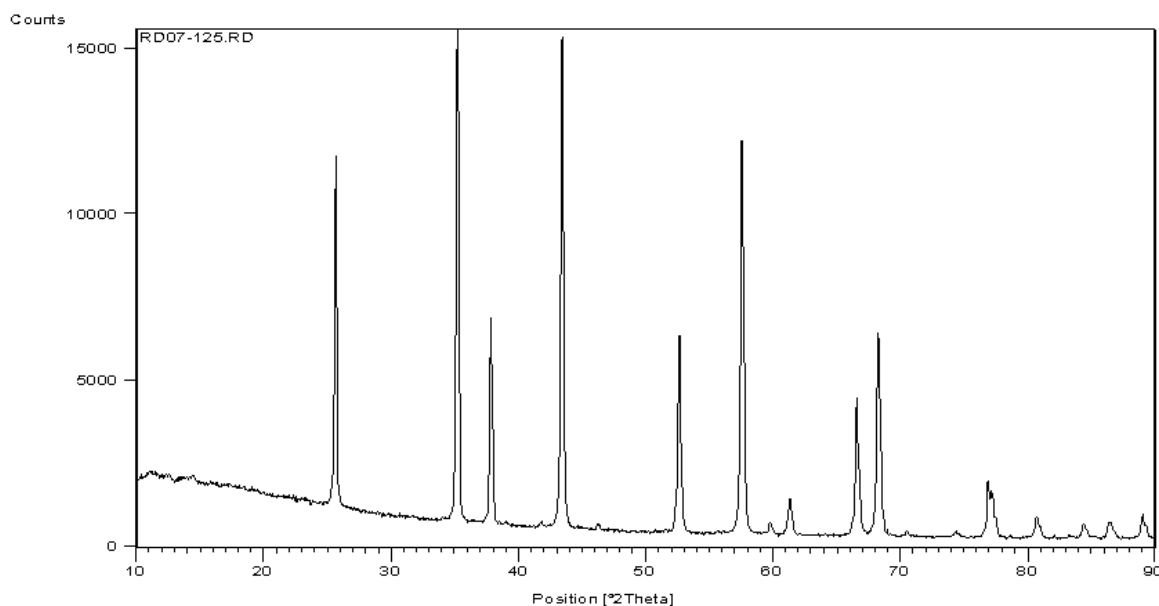


Fig. 3.5 Difrattogramma ai raggi X

Preparazione delle polveri catalitiche

Le polveri catalitiche sono state preparate impregnando il supporto con una soluzione di $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ mediante la tecnica dell'impregnazione dry, detta anche incipiente bagnatura.

Il precursore della fase attiva utilizzato è $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ in soluzione acquosa al 14,68 % w/w in Rh (Chempur®) e con densità 1,62 g/ml.

La tecnica dell'incipiente bagnatura consiste nell'impregnare goccia a goccia le polveri catalitiche con una soluzione (soluzione madre) costituita da un precursore termolabile del rodio e da un solvente sufficientemente volatile come l'acqua.

Viene aggiunto un volume di soluzione esattamente uguale al volume dei pori ottenuto dalle misure di porosimetria. Dopo l'impregnazione il catalizzatore viene essiccato a 1100°C per 24 ore allo scopo di evaporare la soluzione.

Preparazione dello slurry catalitico

Lo slurry catalitico viene creato tramite tecnica di ball-milling.

Le polveri vengono miscelate con acido nitrico e acqua secondo la seguente ricetta, messa a punto in lavori precedenti [43]:

- 1,4 mmol di HNO₃ per g di polvere;
- 1,7 ml di acqua per g di polvere;

Viene aggiunto un numero di sfere di ZrO₂ tale per cui il loro peso complessivo sia pari a 8 volte il peso della polvere.

Il tutto viene posto in rotazione per 24 ore su rulli rotanti dove l'effetto chimico dell'acido e meccanico delle sfere riduce le polveri, miscelate con acqua, ad uno slurry.

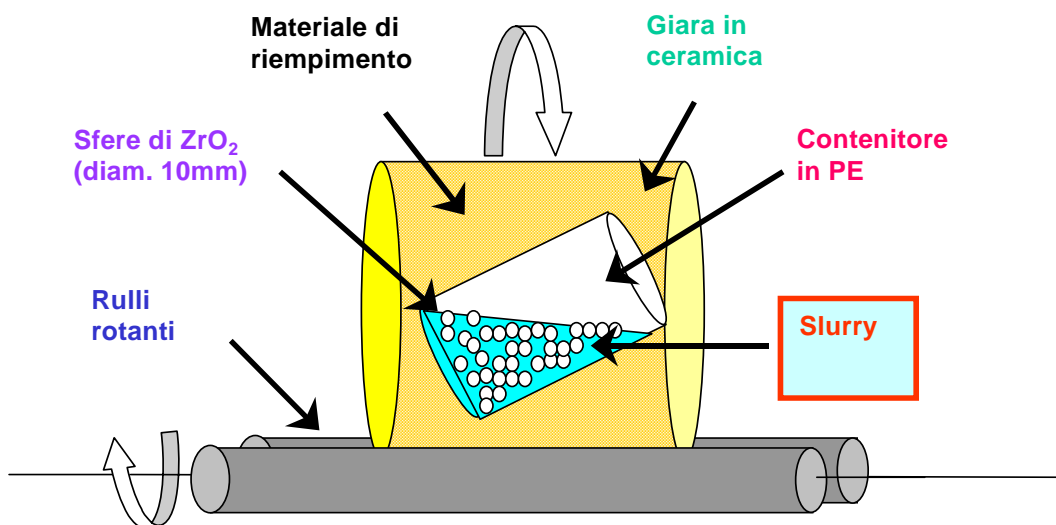


Figura 3.6 Ball milling

Deposizione dello slurry sul supporto

Una volta ottenuto lo slurry catalitico si passa alla deposizione su inerti, monolita o schiuma, opportunamente tagliati e aventi la forma di un cilindro della lunghezza di circa 2 cm e diametro circa 2,4 cm. Per depositare lo slurry il cilindro di inerte viene immerso nella soluzione e lasciato in immersione qualche secondo. Una volta estratto lo slurry non impregnato viene soffiato via tramite compressore. I catalizzatori così preparati subiscono un trattamento termico finale in stufa a 280 °C (flash drying) per circa 5-10 minuti, in modo da fissare lo strato catalitico al supporto.

Terminato il flash drying si procede alla determinazione del peso, valutato per differenza fra il peso del supporto ceramico prima e dopo la deposizione. Potrebbe essere necessario ripetere l'operazione più volte per ottenere la quantità desiderata di catalizzatore depositato.

Questo processo è stato applicato sia per l'impregnazione della schiuma di SiC sia per quella del monolita a nido d'ape di cordierite.

3.5 Caratterizzazione della fase attiva

Conoscendo volume geometrico, quantità di catalizzatore depositato (calcolato per differenza tra prima e dopo l'impregnazione), peso, densità superficiale del rodio, dispersione e carico di catalizzatore è possibile ricavare l'area superficiale specifica, dato indispensabile nei calcoli modellistici.

L'area metallica è stata calcolata con la seguente formula:

$$A_{met} = \frac{D * C * W}{PM_{Rh} * \rho_{supRh} * V_{geometrico}}$$

Dove:

D è la dispersione, valutata al 20% tramite misure di chemisorbimento;

C è il carico di catalizzatore usato per la creazione del washcoat;

W è il peso di catalizzatore depositato misurato per differenza tra prima e dopo l'impregnazione;

PM_{Rh} è il peso molecolare del rodio pari a 102,9 g/mol;

ρ_{supRh} è la densità superficiale del rodio pari a $1,192 * 10^{-9}$ mol/cm² [23];

V_g è il volume geometrico della supporto.

	Campione 1 400 CPSI	Campione 2 400 CPSI	Campione 3 400 CPSI	Schiuma in SiC 8,2 PPI
Catalizzatore depositato [g]	0,242	0,259	0,192	0,542
Spessore del washcoat [µm]	6	8	5	64
Dispersione [%]	20	20	20	20
Carico [%]	2	2	2	2
Area metallica [m⁻¹]	$3,11 * 10^5$	$3,33 * 10^5$	$2,47 * 10^5$	$1,12 * 10^5$

Tabella 3.3 Caratteristiche della fase attiva depositata sui diversi supporti

A causa della non perfetta struttura della schiuma, che presentava pori occlusi non comunicanti che impedivano di fatto lo scambio di materia e segregavano parzialmente il flusso di gas, la superficie metallica attiva può essere ridotta. L'analisi numerica dei risultati degli esperimenti di CPO ha confermato che sono necessari valori pari al 30% dello sperimentale per descrivere correttamente il comportamento osservato. Un'ulteriore ipotesi può essere quella di non accessibilità di gran parte del catalizzatore impregnato (molto più alto rispetto all'honeycomb) a causa dell'impregnazione della struttura interna della schiuma che ha trabecole cave come visibile in Fig. 3.3

Capitolo 4:

Modello matematico monodimensionale

4.1 Introduzione

In precedenti lavori [25] è stato sviluppato e convalidato il modello matematico del reattore catalitico, al fine di indagare il ruolo dei fenomeni di trasporto in reattori a basso tempo di contatto. In questo lavoro sarà usato esclusivamente in maniera predittiva senza alcun adattamento di parametri o correlazioni.

Il modello è monodimensionale, dinamico ed eterogeneo: simula il processo catalitico con uno schema cinetico dettagliato. Il modello include:

- bilanci di massa in fase gas e all'interfaccia gas-solido per ogni specie;
- bilanci di energia: sia per la fase gas che per la fase solida;
- bilancio delle specie adsorbite;
- bilancio di quantità di moto;
- termini di accumulo: in tutte le equazioni tranne che nei bilanci massivi per la fase solida. Infatti il volume del fluido nei pori del catalizzatore è più piccolo rispetto al volume del fluido in fase bulk; in questo caso sono considerate condizioni stazionarie per ogni differente specie.

Dato l'elevato valore del numero di Peclet in fase gas, che misura il rapporto tra il calore trasferito per convezione e quello trasferito per conduzione, la diffusione assiale è stata trascurata [27]. La retrodiffusione termica (conduzione) è quindi introdotta solamente per la fase solida.

Le equazioni usate dal modello sono riportate in Tabella 4.1

Fase gas

Bilanci di massa delle specie:

$$\frac{\delta \omega_i}{\delta t} = -\frac{G}{\rho_g \varepsilon} \frac{\delta \omega_i}{\delta z} - \frac{a_V}{\varepsilon} K_{mat,i} (\omega_i - \omega_{i,wall})$$

Bilancio di energia:

$$\frac{\delta T_g}{\delta t} = -\frac{G}{\rho_g \varepsilon} \frac{\delta T_g}{\delta z} - \frac{a_V}{\varepsilon} h \frac{1}{\rho_g \hat{C}_{p,g}} (T_g - T_s) - \frac{4}{d_{rct} \rho \varepsilon \hat{C}_{p,g}} U_{ext} (T_g - T_{amb})$$

Bilancio di quantità di moto:

$$\left(-\frac{1}{\rho_g} + \frac{G^2}{\rho_g^2 p} \right) \frac{dp}{dz} - \frac{G^2}{\rho_g^2 T_g} \frac{dT_g}{dz} = \frac{1}{2} \frac{G^2}{\rho_g^2} a_V f$$

Fase solida

Bilanci di massa delle specie:

$$0 = a_V \rho_g K_{i,mat} (\omega_i - \omega_{wall}) + \left(\sum_{j=1}^{NR} v_{i,j} r_j^{eff} \right) MW_i \rho_s \xi$$

Bilancio di energia:

$$\frac{\delta T_s}{\delta t} = a_V h (T_g - T_s) / \left(\rho_s \hat{C}_{p,s} (1 - \varepsilon) \right) + k_{ax}^{eff} / \left(\rho_s \hat{C}_{p,s} \right) \frac{\delta^2 T_s}{\delta z^2} + \left(\sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_j^R) \cdot r_j^{eff} \right) \xi / \left(\hat{C}_{p,s} (1 - \varepsilon) \right)$$

Bilancio delle specie adsorbite:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \frac{s_i}{\Gamma_{Rh}}$$

Tabella 4.1 Equazioni di bilancio

Nell'equazione di bilancio di energia della fase gas è incluso un termine di scambio di calore tra reattore e ambiente esterno attraverso l'introduzione del coefficiente globale di scambio U_{ext} tra asse del reattore e ambiente esterno.

Tale parametro è definito dall'integrale:

$$\dot{Q}_{lost} = \int_{Z_{in}}^{Z_{out}} U_{ext} \cdot (T_{gas}(x) - T_{\infty}) \cdot \pi \cdot D \cdot dx$$

Dove:

\dot{Q}_{lost} è il calore dissipato dal reattore;

T_{gas} è la temperatura puntuale del gas lungo l'asse del reattore ;

T_{∞} è la temperatura ambiente (25 °C);

D è il diametro interno del reattore.

Con l'introduzione del termine di scambio radiale con l'ambiente è possibile rendere conto della presenza di una fuoriuscita di calore radiale lungo il reattore; questo termine consente di simulare il reattore anche nei casi in cui il valore dell'efficienza termica del reattore sia inferiore all'unità e quindi quando il sistema non sia adiabatico.

Le condizioni al contorno (Tabella 4.2) mostrano che per la fase gas la temperatura e la pressione in ingresso sono assegnate. Per la fase solida, le simulazioni tengono conto della presenza di una porzione di supporto inerte a monte del letto catalitico, si considerano inoltre le dispersioni radiative assiali ai limiti del reattore con l'uso di una conducibilità termica efficace k_{ax}^{eff} . Questo parametro tiene conto del contributo di dispersione per irraggiamento.

Le proprietà termodinamiche sono stimate sulla base delle correlazioni di CHEMKIN [28] e le proprietà del gas sono calcolate secondo le correlazioni riportate in letteratura [29].

È stato assunto un comportamento volumetrico ideale della miscela gassosa per ottenere la dipendenza della densità da temperatura e pressione tramite la legge dei gas ideali.

Ingresso reattore ($z_1 = 0$)
$\omega_{i,z=z_1} = \omega_{i,feed} \quad T_{g,z=z_1} = T_{feed} \quad P_{z=z_1} = P_{feed}$
$-k_{ax}^{eff} \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big _{z_1} = \sigma \varepsilon_s \left(T_g^4 - T_s^4 \Big _{z_1} \right)$
Uscita reattore ($z_2 = L_{rct}$)
$-k_{ax}^{eff} \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big _{z_2} = -\sigma \varepsilon_s \left(T_g^4 - T_s^4 \Big _{z_2} \right)$
Condizioni iniziali
$\omega_i(z,0) = 0 \quad T_g(z,0) = T_{g,feed} \quad T_s(z,0) = T_{amb}$

Tabella 4.2: Condizioni al contorno e condizioni iniziali

Dove:

a_v	area specifica per unità di volume	$[m^{-1}]$
\hat{C}_p	calore specifico	$[J/(kg \cdot K)]$
f	fattore di frizione	
G	portata massiva superficiale	$[kg/(s \cdot m^2)]$
h	coefficiente di trasferimento di calore	$[W/(K \cdot m^2)]$
ΔH_j^R	calore di reazione	$[J/mol]$
k_{ax}^{eff}	conduttività termica effettiva del solido	$[W/(m \cdot K)]$
$K_{mat,i}$	coefficiente di trasferimento di massa	$[m/s]$
L_{rct}	lunghezza reattore	$[m]$
p	pressione	$[Pa]$
r_j	velocità della reazione j-esima	$[mol/(kg_{cat} \cdot s)]$
t	tempo	$[s]$
T	temperatura	$[K]$
z	coordinata assiale del reattore	$[m]$
ε	frazione di vuoto del letto	
ε_s	emissività	

ζ	frazione volumetrica catalitica (definito come rapporto tra il volume del catalizzatore e il volume totale del reattore)	
ρ	densità del gas	[kg/m ³]
ρ_s	densità del solido	
σ	costante di Stefan - Boltzmann	[W/(m ² *K ⁴)]
ω	frazione massiva	
s_i	Velocità di produzione della specie i-esima	[mol/(s*cm)]
Γ_{Rh}	densità superficiale del Rh	[mol _{Rh} /cm ²]
θ_i	grado di ricoprimento della specie i-esima	

Al fine di stimare i coefficienti laminari di trasferimento di massa e di calore sono state utilizzate le correlazioni empiriche di:

- Shah e London [32], per il supporto Honeycomb:

$$Nu = 2.977 + \left(8.827 \cdot (10^3 \cdot Z^*)^{-0.545}\right) \cdot \exp(-48.2 \cdot Z^*)$$

$$Sh = 2.977 + \left(8.827 \cdot (10^3 \cdot Z^*)^{-0.545}\right) \cdot \exp(-48.2 \cdot Z^*)$$

$$Z^* = \frac{z}{d_{cell} \cdot Re \cdot Pr} \text{ per } Nu \quad Z^* = \frac{z}{d_{cell} \cdot Re \cdot Sc} \text{ per } Sh$$

$$f = \frac{14.3}{Re} \quad Re = \frac{d_{cell} \cdot G}{\mu \cdot \varepsilon}$$

- Giani et al [18], per le schiume:

$$Nu = Re^{0,43} \cdot Pr^{0,333};$$

$$Sh = 0,91 \cdot Re^{0,43} \cdot Sc^{0,333};$$

$$f = \left(0,87 + \frac{13,65}{Re} \cdot \left(\frac{l_{cell} - d_{str}}{l_{cell}} \right)^2 \right);$$

$$Re = \frac{d_{str} \cdot G}{\mu}$$

4.2 Schema cinetico

Nel modello del reattore è stato incorporato uno schema cinetico dettagliato [34, 35] per la ossidazione parziale di CH_4 su catalizzatori a base di Rh. Lo schema cinetico può analizzare il meccanismo di reazione in modo rigoroso descrivendo la cinetica in stadi elementari. L'obiettivo dell'approccio microcinetico è l'individuazione di una sequenza di reazione elementari tra le specie adsorbite sul catalizzatore e la successiva stima dei parametri in termini di fattore pre-esponenziale ed energia di attivazione.

Il modello comprende 82 reazioni elementari e 13 specie adsorbite (Tab 4.3)

Il modello cinetico dettagliato è stato convalidato sulla base di dati sperimentali di CPO di CH_4 indipendenti e raccolti impiegando un micro reattore anulare in condizione controllate e isoterme [36]. Ciascuna reazione elementare ha velocità s_i proporzionale alla concentrazione dei reagenti coinvolti.

La concentrazione delle specie adsorbite è espressa in forma di grado di ricoprimento (θ_i), valore che esprime la frazione dei siti totali occupata dalla specie i o liberi. Il numero di siti totali presenti sul catalizzatore è un dato di input del modello. In questo lavoro è stato sempre stimato sulla base di misure sperimentali appositamente condotte.

No.	Reaction	A (unitless or s ⁻¹)	beta	Bond index	Activation Energy [kcal/mol] and (typical estimations for $\theta_O = 0.9$ and for $\theta_H = 0.1$ and $\theta_{CO} = 0.05$ at 1173.15K)
1	H ₂ + 2* → 2H*	7.73 × 10 ⁻⁰¹	0.9387	0.5	0.0
2	2H* → H ₂ + 2*	5.56 × 10 ⁺¹¹	-0.4347	0.5	20.4 - 5 θ_H - 7.4 θ_{CO} + f(T) {12.7; 11.7}
3	O ₂ + 2* → 2O*	4.81 × 10 ⁻⁰²	1.9965	0.5	0.0
4	2O* → O ₂ + 2*	4.31 × 10 ⁺¹²	1.1995	0.5	80.9 - 52.0 θ_O + f(T) {27.0; 73.8}
5	OH* + * → H* + O*	5.20 × 10 ⁺¹²	-0.2659	0.3	14.5 + f($\theta_O, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {12.3; 15.4}
6	H* + O* → OH* + *	4.69 × 10 ⁺¹²	-0.8196	0.3	4.6 + f($\theta_O, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {4.4; 0.48}
7	H ₂ O* + * → H* + OH*	5.74 × 10 ⁺¹¹	0.0281	0.55	16.9 + f($\theta_O, \theta_{OH}, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {31.9; 18.7}
8	H* + OH* → H ₂ O* + *	1.80 × 10 ⁺⁰⁹	1.2972	0.55	19.1 + f($\theta_O, \theta_{OH}, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {0.0; 16.0}
9	H ₂ O* + O* → 2OH*	2.08 × 10 ⁺¹³	-2.1130	0.3	6.9 + f($\theta_O, \theta_{OH}, \theta_{H_2O}, T$) {24.0; 6.4}
10	2OH* → H ₂ O* + O*	7.22 × 10 ⁺¹⁰	-0.2902	0.3	19.0 + f($\theta_O, \theta_{OH}, \theta_{H_2O}, T$) {19.0; 18.3}
11	OH + * → OH*	2.66 × 10 ⁻⁰¹	-0.2891	0.5	0.0
12	OH* → OH + *	1.14 × 10 ⁺¹³	-0.9500	0.5	70.0 - 33.0 θ_O - 25.0 θ_{H_2O} + f(T) {36.8; 66.5}
13	H ₂ O + * → H ₂ O*	7.72 × 10 ⁻⁰²	1.4067	0.5	0.0
14	H ₂ O* → H ₂ O + *	2.06 × 10 ⁺¹³	-1.8613	0.5	10.8 - 25.0 θ_{OH} - 4.5 θ_{H_2O} + f(T) {6.5; 6.5}
15	H + * → H*	1.93 × 10 ⁻⁰¹	1.5313	0.5	0.0
16	H* → H + *	2.40 × 10 ⁺¹²	1.3208	0.5	62.3 - 2.5 θ_H - 3.7 θ_{CO} + f(T) {59.7; 59.2}
17	O + * → O*	4.46 × 10 ⁻⁰²	-1.9236	0.5	0.0
18	O* → O + *	9.74 × 10 ⁺¹²	-1.9701	0.5	100.0 - 26.0 θ_O + f(T) {74.0; 97.4}
19	CO + * → CO*	5.00 × 10 ⁻⁰¹	-2.0000	0.5	0.0
20	CO* → CO + *	5.65 × 10 ⁺¹²	1.9879	0.5	38.5 - 3.7 θ_H - 15.0 θ_{CO} + f(T) {35.0; 34.3}
21	CO ₂ + * → CO ₂ *	3.67 × 10 ⁻⁰¹	-2.3294	0.5	0.0
22	CO ₂ * → CO ₂ + *	7.54 × 10 ⁺¹⁰	2.1831	0.5	5.2 + f(T) {1.7; 1.7}
23	CO ₂ * + * → CO* + O*	4.12 × 10 ⁺⁰⁹	1.9698	0.9	19.5 + f($\theta_O, \theta_H, \theta_{CO}, T$) {40.0; 21.0}
24	CO* + O* → CO ₂ * + *	3.27 × 10 ⁺⁰⁹	1.3560	0.9	25.6 + f($\theta_O, \theta_H, \theta_{CO}, T$) {19.3; 23.0}
25	COOH + * → COOH*	5.34 × 10 ⁻⁰¹	-1.0767	0.5	0.0
26	COOH* → COOH + *	1.12 × 10 ⁺¹¹	1.6803	0.5	62.2 + f(T) {57.9; 57.9}
27	HCOO + 2* → HCOO**	1.89 × 10 ⁻⁰²	-0.5548	0.5	0.0
28	HCOO** → HCOO + 2*	3.74 × 10 ⁺¹³	0.5548	0.5	69.2 + f(T) {64.9; 64.9}
29	CO ₂ * + H* → CO* + OH*	7.99 × 10 ⁺¹³	0.0301	0.7	6.1 + f($\theta_O, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {21.5; 4.1}
30	CO* + OH* → CO ₂ * + H*	7.02 × 10 ⁺¹³	-0.0301	0.7	22.2 + f($\theta_O, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {8.7; 20.9}
31	COOH* + * → CO* + OH*	1.07 × 10 ⁺¹²	-0.4123	0.5	6.2 + f($\theta_O, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {20.0; 6.8}
32	CO* + OH* → COOH* + *	9.37 × 10 ⁺¹¹	0.4123	0.5	18.6 + f($\theta_O, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {0.0; 15.8}
33	COOH* + * → CO ₂ * + H*	1.00 × 10 ⁺¹⁰	-0.4424	0.5	4.23 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {7.3; 7.8}
34	CO ₂ * + H* → COOH* + *	9.99 × 10 ⁺⁰⁹	0.4424	0.5	0.6 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {0.0; 0.0}
35	CO* + H ₂ O* → COOH* + H*	3.34 × 10 ⁺¹¹	-0.2222	0.5	20.7 + f($\theta_{OH}, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {20.6; 20.5}
36	COOH* + H* → CO* + H ₂ O*	1.20 × 10 ⁺⁰⁹	0.2223	0.5	10.5 + f($\theta_{OH}, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {8.7; 8.8}
37	CO ₂ * + OH* → COOH* + O*	1.05 × 10 ⁺¹¹	0.7192	0.5	22.3 + f($\theta_O, \theta_{H_2O}, T$) {16.5; 21.6}
38	COOH* + O* → CO ₂ * + OH*	9.51 × 10 ⁺¹⁰	-0.7192	0.5	16.0 + f($\theta_O, \theta_{H_2O}, T$) {15.9; 16.0}
39	CO ₂ * + H ₂ O* → COOH* + OH*	1.78 × 10 ⁺¹²	-0.1922	0.5	13.5 + f($\theta_O, \theta_{OH}, \theta_{H_2O}, T$) {24.6; 12.9}
40	COOH* + OH* → CO ₂ * + H ₂ O*	5.60 × 10 ⁺⁰⁹	0.1922	0.5	19.4 + f($\theta_O, \theta_{OH}, \theta_{H_2O}, T$) {0.0; 18.0}
41	CO ₂ * + H* → HCOO**	1.04 × 10 ⁺⁰⁹	1.1254	0.5	4.2 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {0.2; 4.2}
42	HCOO** → CO ₂ * + H*	3.86 × 10 ⁺¹³	-1.1253	0.5	0.0 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {0.0; 0.3}
43	CO ₂ * + OH* + * → HCOO** + O*	1.09 × 10 ⁺⁰⁹	1.4022	0.5	27.6 + f($\theta_O, \theta_{H_2O}, T$) {21.3; 26.7}
44	HCOO** + O* → CO ₂ * + OH* + *	3.67 × 10 ⁺¹³	-1.4022	0.5	13.4 + f($\theta_O, \theta_{H_2O}, T$) {13.2; 12.3}
45	CO ₂ * + H ₂ O* + * → HCOO** + OH*	9.24 × 10 ⁺⁰⁹	0.4908	0.5	18.4 + f($\theta_O, \theta_{OH}, \theta_{H_2O}, T$) {32.1; 17.6}
46	HCOO** + OH* → CO ₂ * + H ₂ O* + *	1.08 × 10 ⁺¹²	-0.4908	0.5	16.4 + f($\theta_O, \theta_{OH}, \theta_{H_2O}, T$) {0.0; 16.4}
47	C + * → C*	4.98 × 10 ⁻⁰²	-1.8618	0.5	0.0
48	C* → C + *	1.42 × 10 ⁺¹³	1.8618	0.5	159.0 + f(T) {156.4; 156.4}
49	CH + * → CH*	2.29 × 10 ⁻⁰²	-1.0798	0.5	0.0
50	CH* → CH + *	3.08 × 10 ⁺¹³	1.0798	0.5	151.2 + f(T) {147.7; 147.7}
51	CH ₂ + * → CH ₂ *	4.09 × 10 ⁻⁰²	-0.4265	0.5	0.0
52	CH ₂ * → CH ₂ + *	1.73 × 10 ⁺¹³	0.4265	0.5	109.3 + f(T) {105.0; 105.0}
53	CH ₃ + * → CH ₃ *	1.35 × 10 ⁻⁰¹	0.0326	0.5	0.0
54	CH ₃ * → CH ₃ + *	5.22 × 10 ⁺¹²	-0.0325	0.5	42.4 + f(T) {38.1; 38.1}
55	CH ₄ + 2* → CH ₃ * + H*	5.72 × 10 ⁻⁰¹	0.7883	0.5	9.8 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {15.3; 15.6}
56	CH ₃ * + H* → CH ₄ + 2*	7.72 × 10 ⁺¹⁰	-0.7883	0.5	9.5 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {5.4; 5.1}
57	CH ₃ * + * → CH ₂ * + H*	2.49 × 10 ⁺¹⁰	0.0862	0.5	10.6 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {12.2; 12.3}
58	CH ₂ * + H* → CH ₃ * + *	2.57 × 10 ⁺⁰⁹	-0.0862	0.5	29.1 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {25.9; 25.5}
59	CH ₂ * + * → CH* + H*	5.50 × 10 ⁺¹⁰	-0.1312	0.5	20.5 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {21.7; 21.8}
60	CH* + H* → CH ₂ * + *	7.27 × 10 ⁺⁰⁹	0.1312	0.5	23.6 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {20.9; 20.5}
61	CH* + * → C* + H*	4.58 × 10 ⁺¹²	-0.2464	0.5	27.6 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {28.9; 29.0}
62	C* + H* → CH* + *	2.18 × 10 ⁺¹¹	0.2464	0.5	17.1 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {14.3; 14.0}
63	CH ₃ * + O* → CH ₂ * + OH*	2.96 × 10 ⁺¹¹	-0.1906	0.5	7.1 + f($\theta_O, \theta_{H_2O}, T$) {2.9; 6.4}
64	CH ₂ * + OH* → CH ₃ * + O*	3.38 × 10 ⁺¹⁰	0.1906	0.5	35.5 + f($\theta_O, \theta_{H_2O}, T$) {24.4; 34.3}
65	CH* + OH* → CH ₂ * + O*	3.83 × 10 ⁺¹⁰	0.4081	0.5	32.6 + f($\theta_O, \theta_{H_2O}, T$) {25.2; 31.9}
66	CH ₂ * + O* → CH* + OH*	2.61 × 10 ⁺¹¹	-0.4081	0.5	19.6 + f($\theta_O, \theta_{H_2O}, T$) {18.2; 18.6}
67	C* + OH* → CH* + O*	2.30 × 10 ⁺¹⁰	0.5232	0.5	29.8 + f($\theta_O, \theta_{H_2O}, T$) {21.3; 29.2}

68	$\text{CH}^* + \text{O}^* \rightarrow \text{C}^* + \text{OH}^*$	$4.35 \times 10^{+11}$	-0.5232	0.5	$30.4 + f(\theta_{\text{O}}, \theta_{\text{H}_2\text{O}}, T) \{28.0; 29.5\}$
69	$\text{CH}_2^* + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{OH}^*$	$5.73 \times 10^{+10}$	-0.7208	0.5	$21.3 + f(\theta_{\text{O}}, \theta_{\text{OH}}, \theta_{\text{H}_2\text{O}}, T) \{45.6; 20.0\}$
70	$\text{CH}_3^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_2^* + \text{H}_2\text{O}^*$	$1.74 \times 10^{+09}$	0.7208	0.5	$5.1 + f(\theta_{\text{O}}, \theta_{\text{OH}}, \theta_{\text{H}_2\text{O}}, T) \{0.0; 4.2\}$
71	$\text{CH}^* + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{CH}_2^* + \text{OH}^*$	$6.49 \times 10^{+11}$	-0.5033	0.5	$21.8 + f(\theta_{\text{O}}, \theta_{\text{OH}}, \theta_{\text{H}_2\text{O}}, T) \{31.1; 21.1\}$
72	$\text{CH}_2^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{CH}^* + \text{H}_2\text{O}^*$	$1.54 \times 10^{+10}$	0.5033	0.5	$20.9 + f(\theta_{\text{O}}, \theta_{\text{OH}}, \theta_{\text{H}_2\text{O}}, T) \{0.0; 19.7\}$
73	$\text{C}^* + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{CH}^* + \text{OH}^*$	$9.74 \times 10^{+11}$	-0.3882	0.5	$17.6 + f(\theta_{\text{O}}, \theta_{\text{OH}}, \theta_{\text{H}_2\text{O}}, T) \{23.4; 16.8\}$
74	$\text{CH}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{C}^* + \text{H}_2\text{O}^*$	$6.41 \times 10^{+10}$	0.3882	0.5	$30.3 + f(\theta_{\text{O}}, \theta_{\text{OH}}, \theta_{\text{H}_2\text{O}}, T) \{6.1; 30.3\}$
75	$\text{CO}^* + * \rightarrow \text{C}^* + \text{O}^*$	$1.25 \times 10^{+09}$	0.5712	0.5	$49.1 + f(\theta_{\text{O}}, \theta_{\text{H}}, \theta_{\text{CO}}, T) \{64.1; 49.1\}$
76	$\text{C}^* + \text{O}^* \rightarrow \text{CO}^* + *$	$7.22 \times 10^{+09}$	-0.5712	0.5	$12.3 + f(\theta_{\text{O}}, \theta_{\text{H}}, \theta_{\text{CO}}, T) \{0.0; 10.0\}$
77	$\text{CO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}^* + \text{O}^*$	$9.07 \times 10^{+09}$	0.8176	0.8	$69.1 + f(\theta_{\text{O}}, \theta_{\text{H}}, \theta_{\text{CO}}, T) \{79.1; 66.9\}$
78	$\text{CH}^* + \text{O}^* \rightarrow \text{CO}^* + \text{H}^*$	$1.10 \times 10^{+12}$	-0.8176	0.8	$42.9 + f(\theta_{\text{O}}, \theta_{\text{H}}, \theta_{\text{CO}}, T) \{29.5; 42.0\}$
79	$\text{CO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{C}^* + \text{OH}^*$	$1.18 \times 10^{+12}$	0.2944	0.15	$26.8 + f(\theta_{\text{O}}, \theta_{\text{H}}, \theta_{\text{CO}}, \theta_{\text{H}_2\text{O}}, T) \{56.2; 25.3\}$
80	$\text{C}^* + \text{OH}^* \rightarrow \text{CO}^* + \text{H}^*$	$7.60 \times 10^{+12}$	-0.2944	0.15	$0.0 + f(\theta_{\text{O}}, \theta_{\text{H}}, \theta_{\text{CO}}, \theta_{\text{H}_2\text{O}}, T) \{0.0; 0.0\}$
81	$2\text{CO}^* \rightarrow \text{C}^* + \text{CO}_2^*$	$1.11 \times 10^{+09}$	0.2644	0.5	$42.9 + f(\theta_{\text{H}}, \theta_{\text{CO}}, T) \{43.5; 41.2\}$
82	$\text{C}^* + \text{CO}_2^* \rightarrow 2\text{CO}^*$	$8.10 \times 10^{+09}$	-0.2644	0.5	$0.0 + f(\theta_{\text{H}}, \theta_{\text{CO}}, T) \{0.0; 0.0\}$

Tabella 4.3 Schema micro cinetico

Adiabaticità del reattore

L'adiabaticità del reattore è stato valutata sulla base del valore assunto da un parametro α , che mette a confronto l'innalzamento sperimentale di temperatura del gas con quello atteso in un reattore adiabatico alla medesima composizione di uscita. E' definito come segue:

$$\alpha = \frac{T_{out}^{\text{exp}} - T_{in}^{\text{exp}}}{T_{out}^{\text{AD}} - T_{in}^{\text{exp}}}$$

Dove:

T_{out}^{exp} è la temperatura registrata sperimentalmente all'uscita del reattore;

T_{in}^{exp} è la temperatura registrata sperimentalmente all'ingresso del reattore, valutata da prove condotte in assenza di catalizzatore;

T_{out}^{AD} è la temperatura adiabatica calcolata numericamente.

L'algoritmo per il calcolo della temperatura adiabatica si fa uso di valori proposti dalla banca dati STANJAN [26]. Il suo valore numerico è ottenuto minimizzando l'energia libera di Gibbs a pressione ed entalpia costanti. Le specie considerate nel calcolo sono O_2 , N_2 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2 e H_2O .

4.3 Metodo numerico

Il modello è costituito da un sistema di equazioni algebrico-differenziale alle derivate parziali nelle variabili indipendenti tempo (t) e coordinata assiale del reattore (z). Il sistema è stato risolto numericamente con il metodo delle linee, discretizzando il dominio della variabile con differenze finite (metodo di Eulero Backward). Il sistema è stato risolto tramite l'integratore C++ Class BzzDae per problemi stiff [31] della libreria BzzMath 5.0 [32]. La convergenza della soluzione è stata verificata variando il numero di punti della griglia lungo z , attraverso il metodo di refinement della griglia descritto in [33]

4.4 Proprietà del letto catalitico

In questa campagna sperimentale sono stati usati due differenti tipi di supporti. Le proprietà dei supporti, la loro geometria e le caratteristiche del washcoat sono riassunte in Tabella 4.4 per i monoliti a nido d'ape da 400 CPSI. Per il supporto schiuma in SiC sono state assunti valori di conduttività e calore specifico analoghi all'allumina vista la natura ceramica di entrambi e la presenza di questa nella composizione reale della schiuma (Tabella 4.5).

Proprietà della monolita	
ρ [kg m ⁻³]	2300
c_P [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	925
k_S [W m ⁻¹ K ⁻¹]	2.5

Tabella 4.4 Caratterizzazione del monolita

Proprietà della schiuma	
ρ [kg m ⁻³]	2300
c_P [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	925
k_S [W m ⁻¹ K ⁻¹]	2.5

Tabella 4.5 Caratterizzazione della schiuma

4.5 Analisi del comportamento del reattore monolitico in condizioni operative di riferimento

In Figura 4.1 e in Figura 4.2 sono riportati i tipici risultati ottenuti con il modello numerico nel caso della simulazione di un esperimento di CPO di metano per un catalizzatore supportato da honeycomb con densità di cella di 400 cpsi. La simulazione fa riferimento a un esperimento in condizioni autotermiche, con miscela metano/aria ($\text{CH}_4 = 27\% \text{ v/v}$), flusso di 10 NI/min preriscaldato a 266°C . In Figura 4.1 viene riportata per ciascuna specie reagente l'evoluzione lungo l'asse del reattore dei profili di concentrazione, sia in fase gassosa che alla parete del catalizzatore. In Figura 4.2 vengono mostrati i profili assiali di temperatura per la fase solida e per quella gassosa.

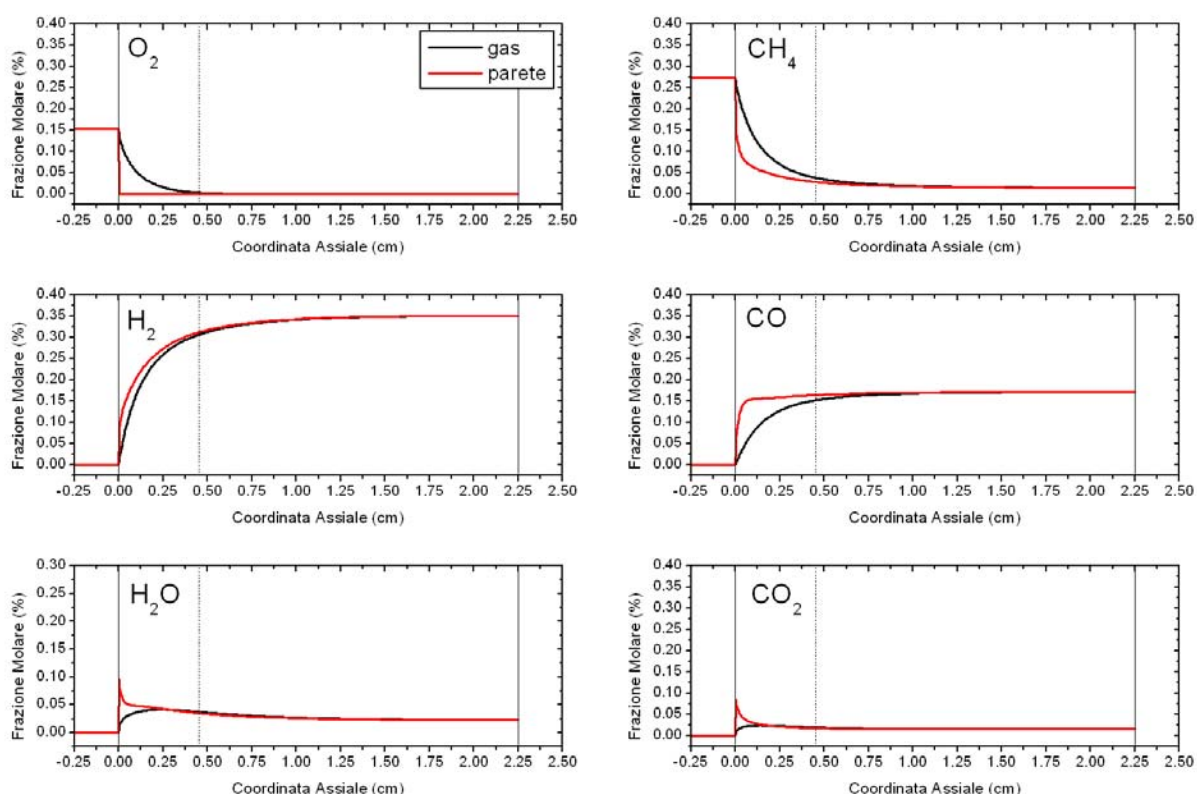


Figura 4.1: profili assiali di concentrazione delle specie reagenti. Condizioni autotermiche, flusso 10 NI/min, $P = 1 \text{ atm}$, miscela CH_4/aria ($\text{CH}_4 = 27\% \text{ v/v}$), $T_{\text{IN}} = 266^\circ\text{C}$.

Con riferimento alla Figura 4.1, l'andamento del profilo di conversione dell'ossigeno mostra che la concentrazione nella fase gassosa diminuisce rapidamente, mentre la concentrazione in parete è nulla a partire dalla sezione di ingresso del catalizzatore. La velocità di consumo di ossigeno è molto elevata ed è governata dal trasporto diffusivo esterno di materia, come indicato dal forte gradiente di concentrazione gas-solido.

La porzione di catalizzatore in cui l'ossigeno è presente in fase gassosa (fra 0 e 0.45 cm) è tipicamente denominata *zona di ossidazione*, poiché in questa zona sono attive le reazioni esotermiche di ossidazione (di CH_4 , CO e H_2). Diversamente dall'ossigeno, l'andamento del consumo di metano è graduale e distribuito lungo tutta l'asse del catalizzatore. Nella zona di ossidazione, il metano reagisce con l'ossigeno a formare H_2 , CO , H_2O e CO_2 . Quando l'ossigeno in fase gassosa è completamente consumato, la conversione del metano prosegue a spese dell'acqua, con formazione di H_2 e CO .

Questa seconda porzione di catalizzatore (compresa fra 0.45 e 2.25 cm) è denominata *zona di reforming*, in relazione al fatto che il metano viene consumato per reazione endotermica di reforming. Analizzando l'evoluzione dei prodotti, si nota che H_2 e CO vengono formati anche nella zona di ossidazione e che proprio in questa zona avviene gran parte del consumo di metano: in linea con la presenza del regime diffusivo nella conversione di O_2 , si deduce che le reazioni di reforming sono attive anche in presenza di ossigeno.

Sulla base dei profili di concentrazione descritti, la reazione di CPO procede attraverso una sequenza di reazioni esotermiche ed endotermiche che provocano l'insorgere di un hot spot molto pronunciato sulla superficie del catalizzatore e in fase gassosa, come mostrato dall'andamento delle temperature (Figura 4.2).

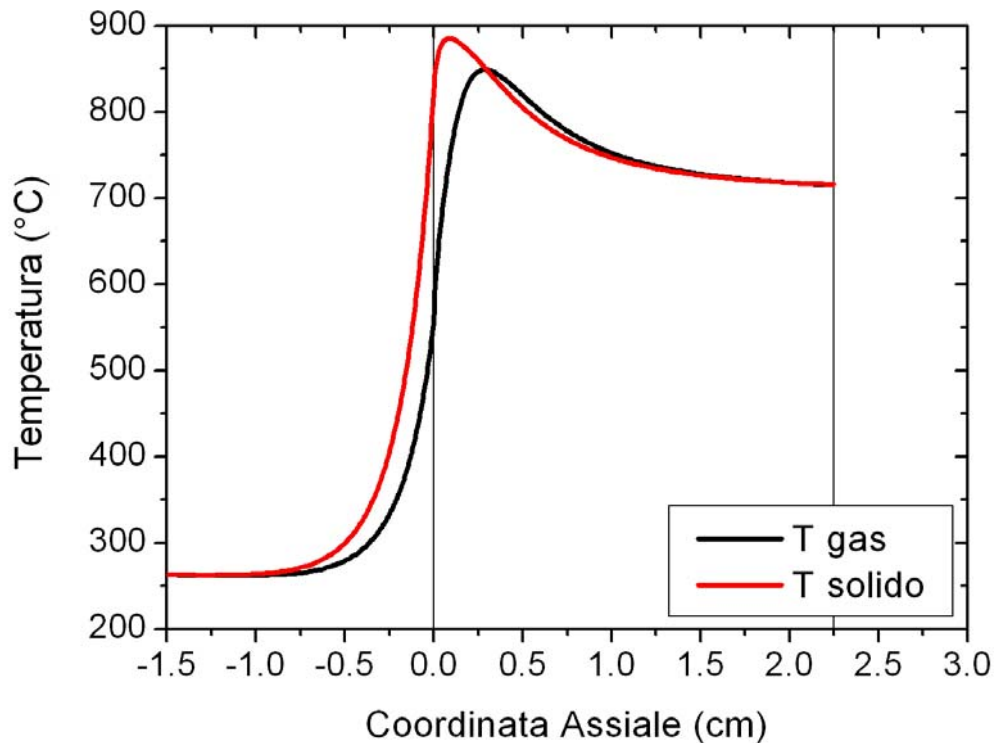


Figura 4.2: profili assiali di temperatura.

Il calore di reazione rilasciato nella zona di ossidazione attiva e sostiene le reazioni di reforming, che sono distribuite lungo tutta la coordinata assiale. Il bilancio fra contributi esotermici ed endotermici determina la formazione dell'hot spot in ingresso al catalizzatore, seguita dalla progressiva diminuzione della temperatura verso la sezione di uscita. Si deduce pertanto che la severità dell'hot spot (che determina la durata del materiale catalitico) è controllata, da un lato, dalla velocità di consumo dell'ossigeno, che è unicamente funzione delle caratteristiche di scambio materiale del supporto, dall'altro, dalla velocità delle reazioni di endotermiche reforming, che sono controllate dalle caratteristiche chimiche del catalizzatore (attività e selettività). Pertanto, la minimizzazione dell'hot spot può essere ottenuta sia attraverso l'ottimizzazione delle caratteristiche geometriche del supporto, sia attraverso la massimizzazione dell'area metallica attiva per la catalisi.

Capitolo 5:

Misure di temperatura in esperimenti di CPO

5.1 Introduzione

In questo capitolo sono riportati i risultati ottenuti nelle prove sperimentali di metano sulla schiuma e sugli honeycomb. Le misure di temperatura e composizione sono state eseguite in stato stazionario. Per quanto riguarda la registrazioni delle temperature, sono stati misurati i profili lungo l'asse del catalizzatore attraverso l'utilizzo di pirometro, termocoppia capillare e telescopica. La composizione è stata analizzata esclusivamente all'uscita del reattore.

Le prove sono state condotte in condizioni operative tali da garantire la stabilità delle proprietà del catalizzatore. Queste condizioni operative, denominate "Standard", sono normalmente utilizzate per valutare i livelli di disattivazione dei catalizzatori e saranno usate come termine di paragone per l'analisi dei vari effetti.

Tali condizioni corrispondono a:

- Miscela composta al 27,4 % metano e 72,6% aria;
- Portata pari a 10 NI/min;
- Rapporto O_2/C sovra-stechiometrico e pari a 0,56;
- Configurazione reattoristica descritta al Cap. 2.

5.2 Prove sperimentali in schiume catalitiche

In questo capitolo si espongono i risultati ottenuti dagli esperimenti condotti sulla schiuma, confrontati con le simulazione del modello matematico.

La campagna di misure è stata effettuata su una schiuma ceramica le cui proprietà sono descritte al Cap. 3. Non essendo possibile l'utilizzo della termocoppia telescopica di coda per la misurazione del gas è stata usata quella capillare introducendola nel medesimo verso di percorrenza del pirometro, quindi a partire dalla sezione di testa.

Sono indicate sull'asse delle ordinate le temperature registrate in gradi centigradi mentre sull'asse delle ascisse viene riportata la coordinata assiale in termini adimensionali (posizione di misura / lunghezza del letto catalitico) in modo da rendere più facilmente comparabili gli esperimenti svolti su supporti di lunghezza variabile tra 1,95 e 2,25 cm (Cap.3, Tab. 3.2). L'origine della scala è fatta coincidere con la sezione d'ingresso del catalizzatore dalla quale entra la miscela reagente.

La prima prova di misurazione della temperatura del solido è stata effettuata con una fibra dalla testa piatta la cui foto, ottenuta tramite ingrandimento al microscopio ottico, è proposta in Fig. 5.1. Oltre a questa si è utilizzata la termocoppia capillare.

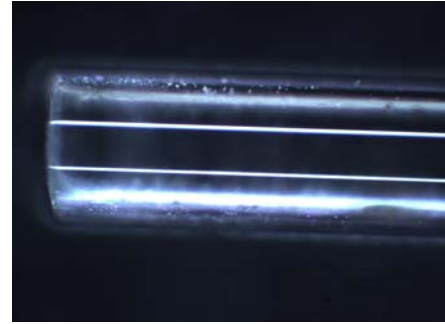


Figura 5.1 Fotografia a microscopio ottico di fibra con testa piatta

Gli andamenti ottenuti sono riportati nella figura 5.2.

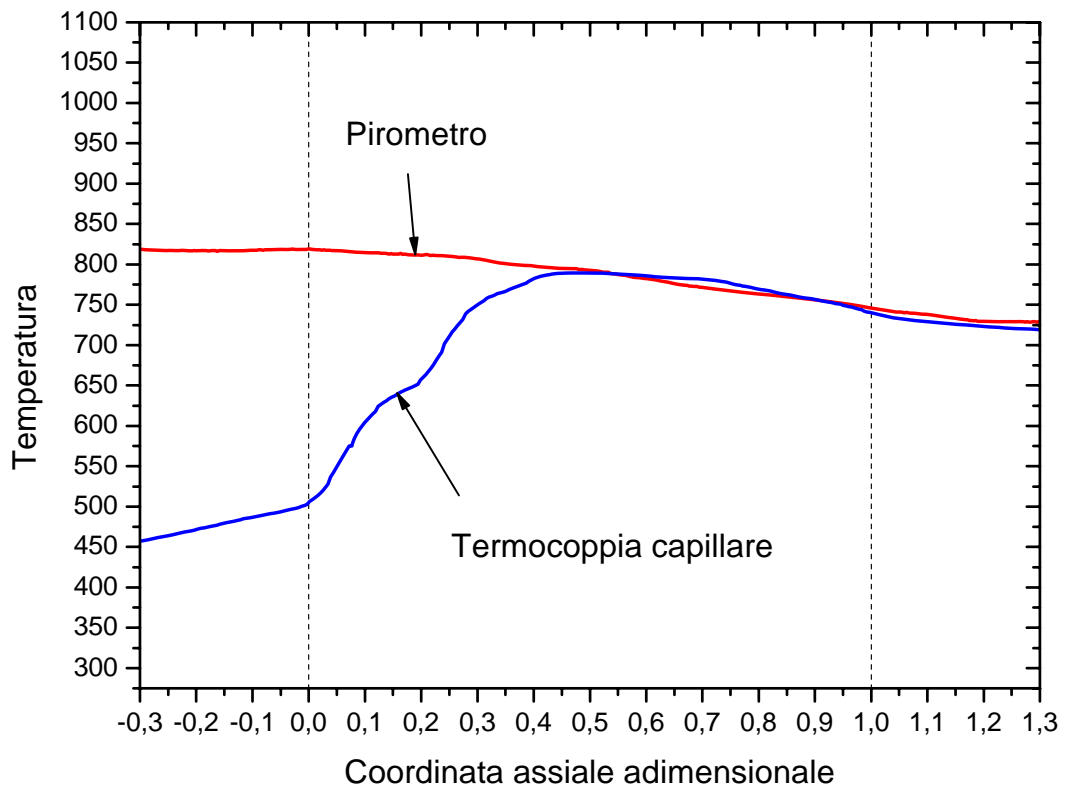


Figura 5.2 Profilo di temperatura registrato con fibra a testa piatta

10 NI/min	Conversione		Selettività		T Out	α
	O ₂ [%]	CH ₄ [%]	H ₂ [%]	CO[%]	[°C]	[%]
Misurato	98,4	89,4	93,6	91,0	740	91
Equilibrio	100	94,1	94,3	92,2	734	100

Tabella 5.1 Prestazioni

Dal confronto delle prestazioni con l'equilibrio termodinamico si vede come la conversione di metano sia inferiore a quella d'equilibrio (quasi 5% in meno) e come non sia raggiunta la completa conversione dell'ossigeno. L'utilizzo di Rh come fase attiva comporta limitazione diffusiva (trasporto di materia dal bulk alla parete) nel consumo di O_2 : il parametro importante per l'avanzamento della reazione risulta pertanto essere la superficie geometrica messa a disposizione dal supporto e non la quantità di catalizzatore depositata su di esso. Come calcolato in precedenza (Cap. 3, Tab. 1-2) a parità di volume geometrico l'area superficiale della schiuma usata negli esperimenti risulta essere molto inferiore rispetto a quella degli honeycomb tipicamente utilizzati. Questo determina una riduzione del flusso di ossigeno che raggiunge la parete catalitica nell'unità di tempo: ciò rende il consumo più graduale e distribuito su una zona più estesa; comporta, inoltre, lo sviluppo di gradienti termici assiali di minore intensità nella zona di combustione. Questo viene messo in evidenza dall'andamento del profilo registrato tramite termocoppia che mette in risalto le limitate caratteristiche di scambio termico e materiale del supporto adottato attraverso l'assenza un picco di temperatura concentrato nei primi millimetri del volume catalitico diversamente da quanto si osserva nel caso di honeycomb (Fig 4.2).

Focalizzando l'attenzione sul profilo ottenuto tramite termocoppia si osserva infatti un aumento di temperatura con gradiente pressoché costante di $45^\circ\text{C}/\text{mm}$ fino a metà catalizzatore (con massimo a 790°C). Raggiunto questo valore la temperatura assume un andamento decrescente caratterizzato da un gradiente costante di raffreddamento di circa $6^\circ\text{C}/\text{mm}$. Il profilo risulta molto appiattito e la zona di combustione appare aumentata d'estensione a tutta la lunghezza del catalizzatore (lunghezza comunque insufficiente visto la conversione non completa di ossigeno).

L'andamento registrato tramite pirometro è molto pressoché monotono decrescente. A fronte di 825°C d'ingresso si hanno 740°C d'uscita raggiunti attraverso un graduale calo di temperatura, il gradiente è di 3-4°C/mm costanti lungo tutta la schiuma.

La differenza tra le temperature nella sezione d'ingresso è molto elevata, il pirometro registra temperature circa 360°C maggiori della termocoppia. L'alta temperatura registrata per la fase solida è provocata dalla reazione di ossidazione completa che avviene su di essa. Procedendo lungo l'asse la differenza tende a diminuire fino a giungere, significativamente e nella parte finale del catalizzatore (0,6 – 1 sulla scala adimensionale a cui corrisponde un tratto reale lungo circa 8 mm che termina con la sezione d'uscita della schiuma), all'uguaglianza tra le temperature misurate. Si è localmente raggiunto l'equilibrio termico tra temperature registrate sperimentalmente.

Per valutare la correttezza delle misurazioni tramite pirometro è stato introdotto il confronto con il profilo simulato. La simulazione permette di ottenere profili di temperatura per la fase solida e fase gassosa sulla base di un modello dettagliato di reattore e di uno schema cinetico precedentemente validato attraverso sperimentazione dedicata: i risultati numerici sono pertanto ottenuti con un approccio interamente predittivo introducendo nel modello, come dato di input, l'area metallica e le caratteristiche fisiche della schiuma (diametro dei pori, volume, conducibilità termica) riportate al Cap. 3 Tab.1.

Gli andamenti di temperatura teorici dimostrano come i profili ottenuti sperimentalmente siano ben rappresentativi della situazione all'interno del catalizzatore (Fig. 5.3), inoltre le prestazioni simulate sono molto prossime a quelle ottenute con gli esperimenti.

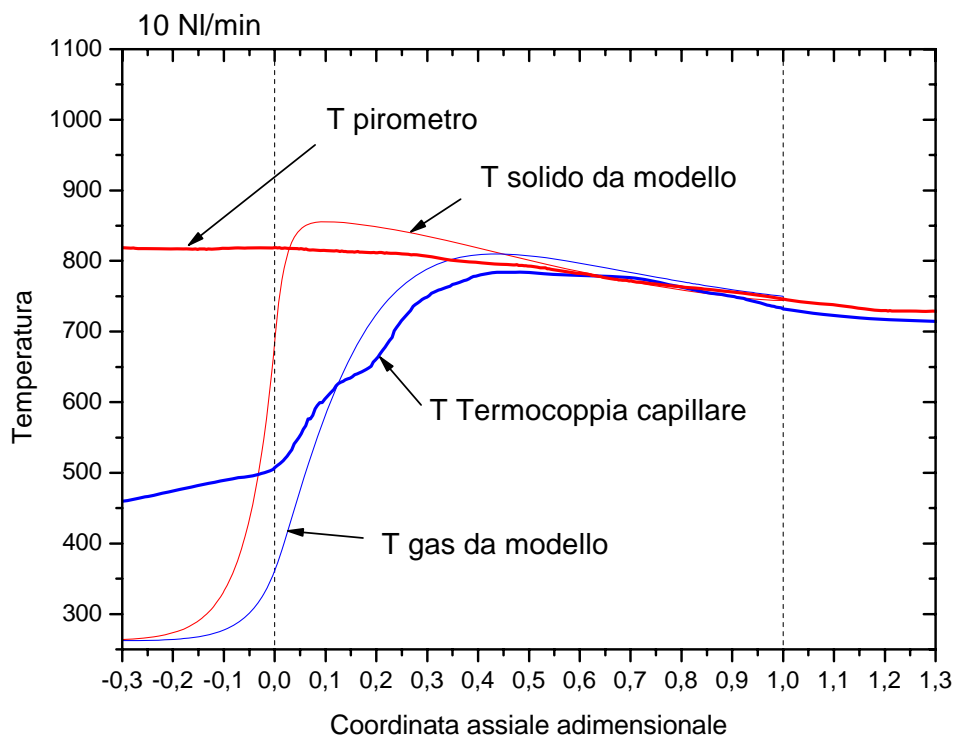


Figura 5.3 Profilo di temperatura registrato con fibra a testa piatta a confronto con il modello

10 NI/min	Conversione		Selettività		T Out	α
	O ₂ [%]	CH ₄ [%]	H ₂ [%]	CO [%]	[°C]	[%]
Misurato	98,4	89,4	93,6	91,0	732	91
Simulato	99,7	89,6	93,0	91,1	750	96
Equilibrio	100	94,1	94,3	92,2	734	100

Tabella 5.2 Confronto tra prestazioni simulate e sperimentali

Per quanto riguarda il profilo misurato dalla termocoppia nella sezione a valle la temperatura registrata e quella fornita dalla simulazione sono identiche.

Il confronto fra risultati sperimentali e numerici mostra che la temperatura simulata è leggermente più alta della sperimentale: questo trova spiegazione nel verso d'inserimento della termocoppia. Siccome questa entra in equicorrente con il flusso gassoso, quando la sua punta si trova nella zona calda della schiuma (790 °C), il resto del corpo è immerso in una zona a temperatura molto inferiore. Ciò comporta gradienti assiali di temperatura tra punta e corpo che influenzano la misura facendo registrare temperature inferiori, analogamente a quanto registrato in esperimenti riportati in lavori precedenti su supporti monolitici [42].

Fatto importante da evidenziare è che anche la temperatura sperimentale del solido ricalca bene quella simulata nella zona a valle dell'hot spot (0,5-1 sulla scala in Fig. 5.2, a cui corrisponde 1 cm circa) mentre nella zona d'ingresso (tratto 0-0,5 sulla scala del grafico) di testa fornisce una leggera sottostima quantificabile in 40°C.

Si osserva inoltre la convergenza dei profili sperimentali in prossimità della stessa posizione (0,6 in scala adimensionale a cui corrisponde un punto posto a 1,2 cm dall'inizio del supporto) e della medesima temperatura (780°C) predetta dal modello.

Le differenze maggiori per entrambe le fasi sono ravvisabili nella sezione a monte del catalizzatore. Il contributo radiativo proveniente dalla faccia calda del catalizzatore provoca una variazione nella misura fornita dalla termocoppia che le fa registrare temperature maggiori rispetto a quelle simulate.

E' tuttavia possibile asserire che in supporti tipo foam la termocoppia capillare è ben rappresentativa della temperatura del gas.

Per quanto riguarda la temperatura registrata dal pirometro (Fig. 5.3) nella sezione a monte, questa appare molto più elevata di quella simulata (quasi 450°C in più) e troppo alta per essere congruente con quella rilevata sperimentalmente dalla termocoppia. Questo è dovuto alla posizione della testa della fibra. La sonda ricevente non si trova vicino al solido bensì è posta in un ambiente vuoto: la sua misura è pertanto da considerarsi poco attendibile e non rappresentativa. In questa posizione la fibra riceve molteplici contributi radiativi provenienti dalle pareti interne metalliche del reattore e, soprattutto, dalla testa del catalizzatore. La radiazione emessa da tale zona, poiché ha una lunghezza d'onda minore rispetto all'infrarosso vista l'alta temperatura raggiunta in questa porzione, possiede un'intensità maggiore come il grafico in Fig. 2.17 mette in evidenza.

Ciò ha una pesante influenza sulla misurazione che si traduce in una grande sovrastima della temperatura nella zona a monte del reattore, dove si registrano valori molto prossimi quelli massimi rilevati nel profilo. Questo aspetto suggerisce che il pirometro raccoglie la radiazione da un'area posta a valle della testa della fibra. Per rendere più ristretta l'area intercettata, e quindi più puntuale la misura, si è provato a cambiare l'inclinazione della punta della fibra.

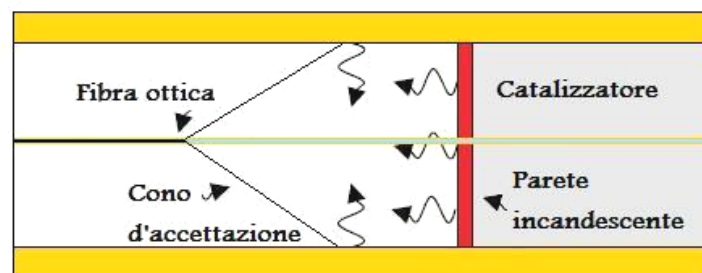


Figura 5.4 Schematizzazione della condizione d'ingresso a monte del catalizzatore

5.3 Variazione dell'angolo della testa della fibra

Il cambio d'inclinazione della testa ricevente è stato ottenuto tramite molatura per mezzo di una levigatrice a disco modello Proxxon TG 125/E e un disco abrasivo a grana finissima. Si sono create teste a 45°. Sono state inoltre eseguite le misurazioni nel corso della medesima prova in modo da minimizzare l'errore sperimentale.

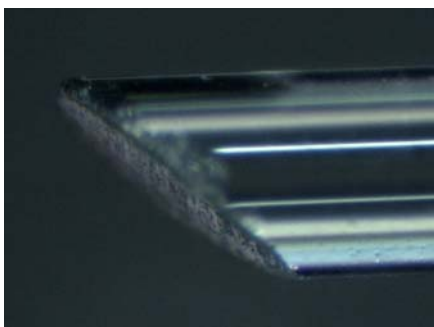


Figura 5.5 Dettaglio della testa a 45°

Le nuove misurazioni ottenute sono riportate nel grafico sottostante (Fig. 5.6). E' inoltre proposto il confronto con la simulazione modellistica e la fibra a testa piatta.

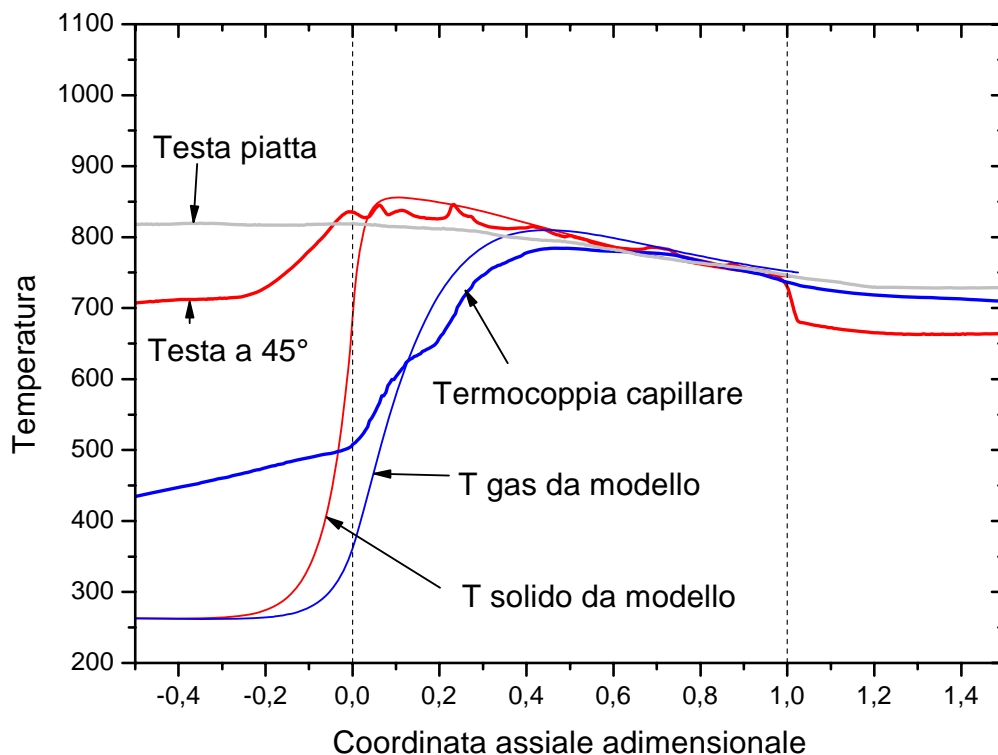


Figura 5.6 Andamento di temperatura ottenuto con fibra a 45° a confronto con testa piatta e simulazione

Si nota come un cambio d'inclinazione della testa produca una variazione nella misura della temperatura del solido dovuta alla diversa area intercettata dal cono d'accettazione.

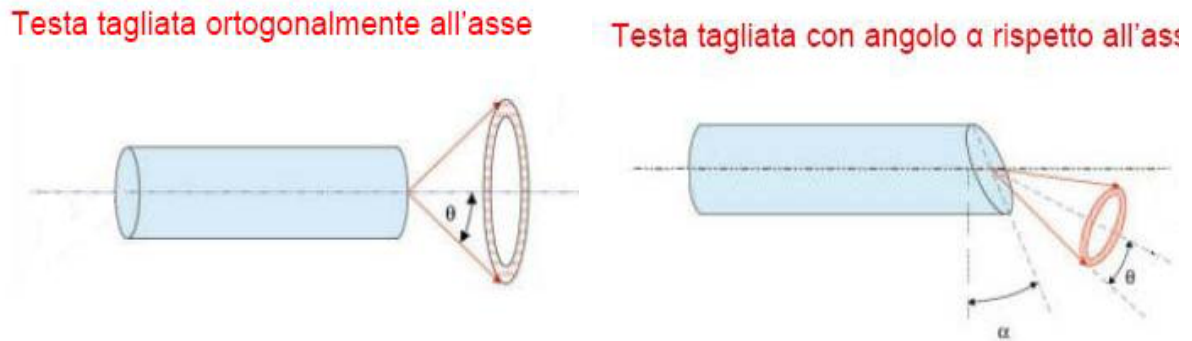


Figura 5.7 Coni d'accettazione di fibra con diverso taglio della testa

Gli effetti maggiori sono ravvisabili nelle sezioni a monte del letto catalitico. Le minori temperature registrate suggeriscono che, con la nuova inclinazione della testa, l'area frontale della schiuma è meno inquadrata e, di conseguenza, influenzi meno la misura (Fig. 5.8). Inoltre nei primi millimetri del catalizzatore la temperatura è riprodotta più fedelmente rispetto al caso con testa piatta, avvicinandosi maggiormente al profilo simulato.

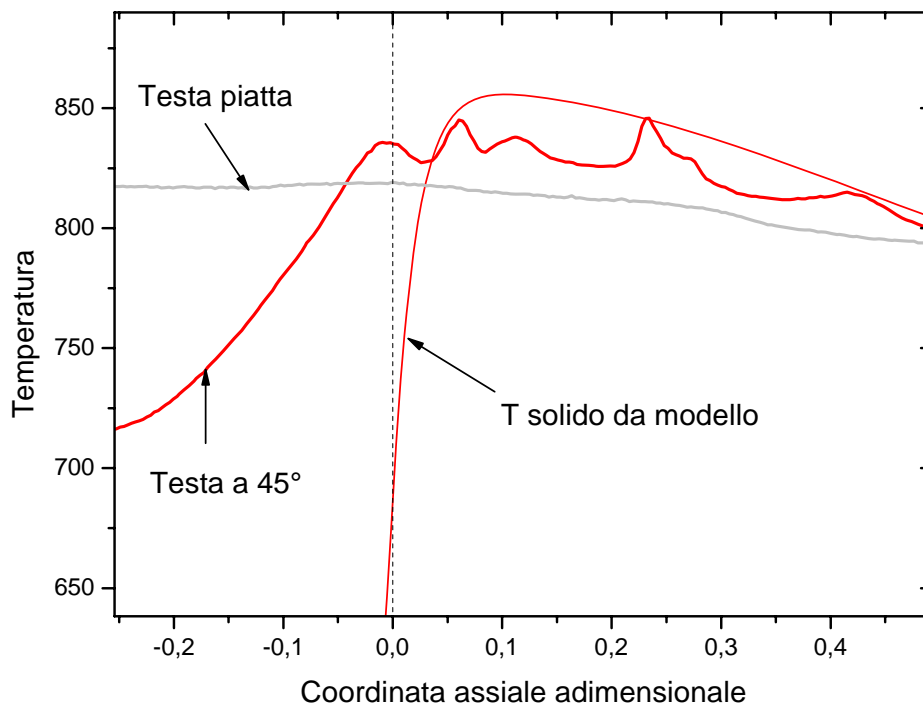


Figura 5.8 Dettaglio della sezione di testa

La fibra con inclinazione dell'angolo della testa ha quindi dimostrato una maggiore puntualità nella misura permettendo di quantificare più correttamente la temperatura d'ingresso e di apprezzare dettagli che quella a testa piatta non ha messo in evidenza come la struttura fine del supporto (raffigurata dai piccoli picchi di temperatura locale nel profilo in Fig. 5.8) e l'abbassamento rapido di temperatura nella sezione di coda. Gli esperimenti successivi saranno quindi eseguiti solo con fibre dalla testa inclinata e non più con teste piatte.

Nonostante la maggiore puntualità della misura la fibra intercetta contributi radiativi proveniente da zone a valle. Elemento che fa supporre ciò lo si distingue nell'osservazione del profilo nella zona di coda del reattore con la fibra a 45° mostrato in Fig. 5.8. Si vede un repentino abbassamento di temperatura (circa 80°C in 2 mm). In questa zona la fibra inizia a raccogliere radiazione proveniente dall'ambiente oltre la fine della schiuma, tale zona è a temperatura minore rispetto al supporto e fa abbassare le temperature registrate dal pirometro.

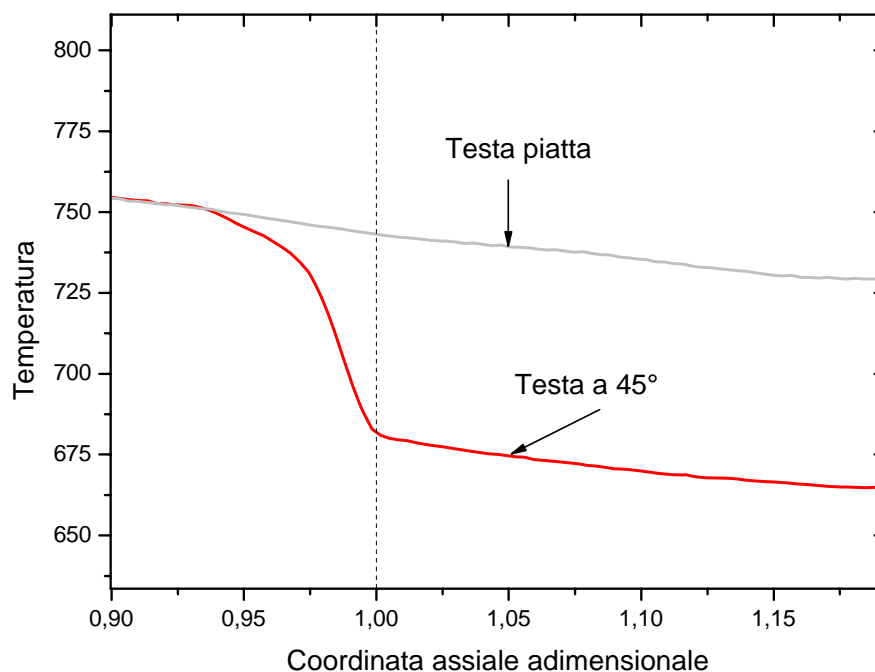


Figura 5.9 Dettaglio della sezione d'uscita

Il calo di temperatura diventa sempre più marcato mano a mano che ci si avvicina al punto di uscita (il gradiente aumenta). Avanzando in equicorrente verso la coda, si riduce la superficie del supporto percepita dalla fibra a vantaggio di contributi provenienti dalla superficie esterna, più fredda e posta a distanza maggiore.

La misura della temperatura fornita dal pirometro appare essere una media pesata dei contributi ricevuti dalla fibra.

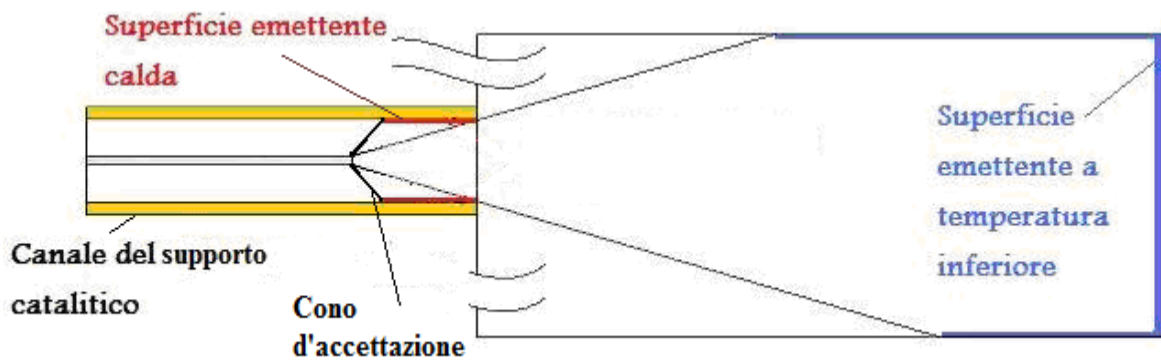


Figura 5.10 Schematizzazione della sezione d'uscita

5.4 Variazione della portata d'alimentazione

A seguito della convergenza di temperature tra pirometro e termocoppia capillare nella zona centrale, come predetto dalla simulazione modellistica, si è provato ad aumentare le portate per valutarne il comportamento e per verificare che la corretta misura del pirometro non fosse un evento singolo o ristretto a un campo di indagine particolare ma che questa sia da considerarsi valida in un campo più esteso. I risultati ottenuti sono visibili nei grafici in seguito (Fig. 5.11).

10 NI/min	Conversione		Selettività		T Out	α
	O ₂ [%]	CH ₄ [%]	H ₂ [%]	CO [%]	[°C]	[%]
Sperimentale	98,4	89,4	93,6	91,0	732	91
Simulata	99,7	89,6	93,0	91,1	750	96
Equilibrio	100	93,0	94,5	92,2	728	100

15 NI/min	Conversione		Selettività		T Out	α
	O ₂ [%]	CH ₄ [%]	H ₂ [%]	CO [%]	[°C]	[%]
Sperimentale	97,5	88,7	93,0	92,9	765	92
Simulata	98,5	89,9	93,0	92,7	802	97
Equilibrio	100	95,8	95,2	94,0	757	100

21 NI/min	Conversione		Selettività		T Out	α
	O ₂ [%]	CH ₄ [%]	H ₂ [%]	CO [%]	[°C]	[%]
Sperimentale	97	85,5	91,9	93,6	816	91
Simulata	97,0	88,7	92,7	93,0	844	98
Equilibrio	100	97,0	95,7	94,9	777	100

Tabella 5.3 Confronto tra prestazioni sperimentali e simulate a diverse spaziali

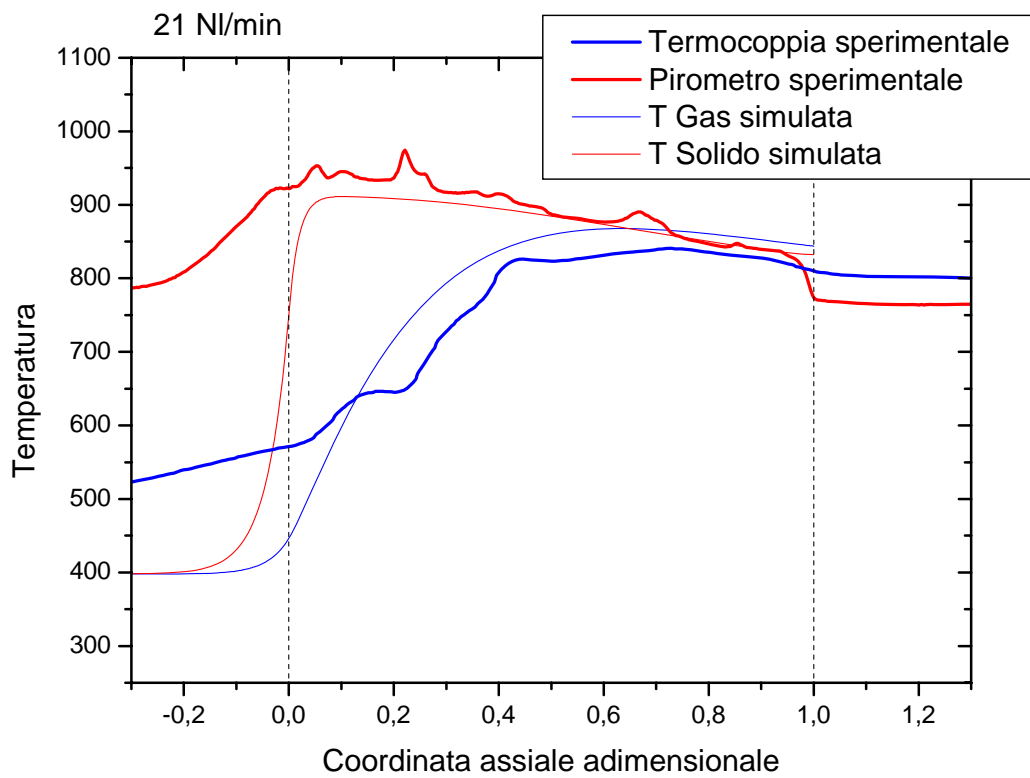
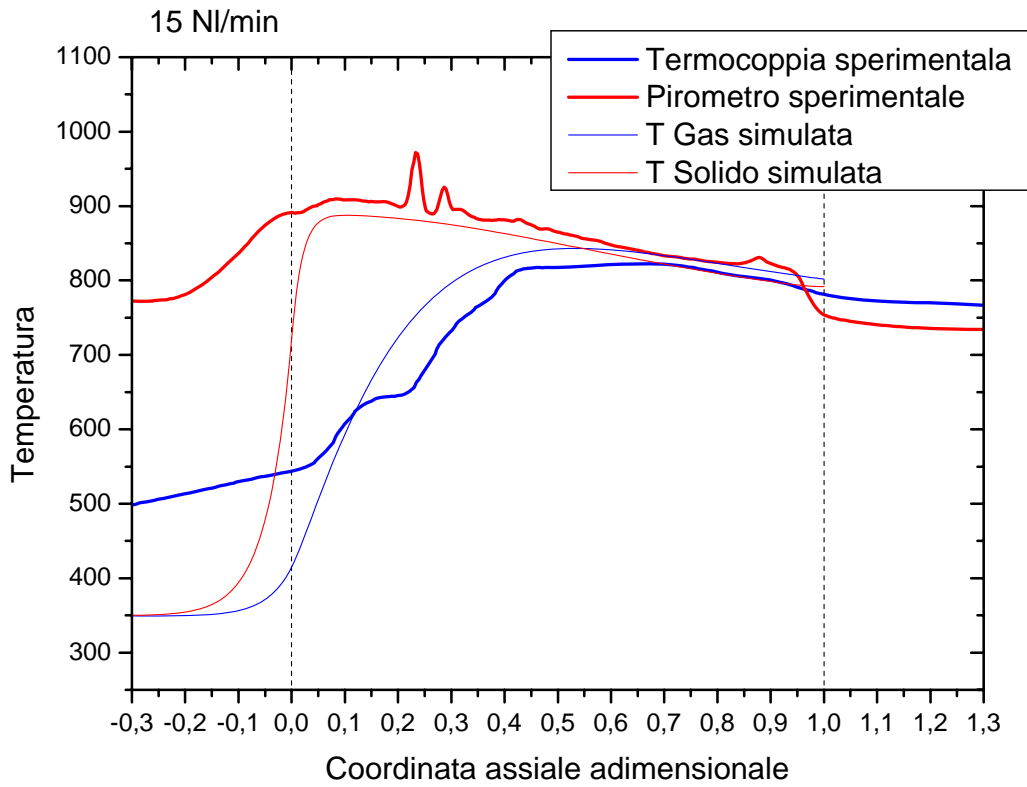


Figura 5.11 Profili sperimentali e simulati in una schiuma a 15NI/min e 21 NI/min

All'aumentare della portata, il massimo di temperatura del gas si sposta in avanti lungo la coordinata assiale e subisce un innalzamento, si raggiungono gli 820 °C nel caso di 15 NI/min e 840 nel caso a 21 NI/min. Anche in uscita la temperatura risulta aumentata (Tab. 5.3). I profili di termocoppia mantengono andamenti privi di hot spot pronunciati mentre quelli di pirometro continuano a presentare alte temperature di testa che vanno leggermente abbassandosi all'interno del catalizzatore prima di mostrare la diminuzione marcata nella zona finale del supporto.

Confrontando le prove sperimentali tra loro si vede come le conversioni ottenute di metano e ossigeno tendano ad un peggioramento a seguito dell'aumento di velocità del flusso della miscela di reagenti. Con l'aumento del flusso si ha un incremento della temperatura d'ingresso dovuto alla migliore efficienza delle cartucce riscaldanti, elemento che migliora la reazione dal punto di vista cinetico, ma contemporaneamente dà alla miscela un tempo di residenza (rapporto tra volume del catalizzatore e portata volumetrica dei gas) più breve all'interno del reattore. Questo tempo ridotto non è sufficiente perché la reazione avanzi e si concluda, si ottiene un aumento del flusso di reagenti che attraversa la zona catalitica senza convertirsi e, come conseguenza, un basso grado di avanzamento della reazione. Continuando a ridurre il tempo d'attraversamento il grado d'avanzamento della reazione risulta sempre meno elevato.

Nonostante la temperatura d'ingresso sia maggiore e si apporti un maggiore carico entalpico al catalizzatore le prestazioni tendono a peggiorare. Questo è messo in evidenza dalla tendenza all'abbassarsi delle conversioni all'aumentare della portata (Tab. 5.3). Il confronto tra conversione attesa all'equilibrio termodinamico e conversione sperimentale, nel caso di metano, suggerisce una forte penalizzazione del reforming. Conversioni inferiori all'equilibrio, associate a temperature maggiori in uscita, sono indice che il calore di reazione prodotto dall'ossidazione non viene quindi smaltito dal reforming e causa un riscaldamento del sistema. Aumenta quindi la differenza tra le temperature registrate e quelle d'equilibrio all'aumentare delle portate.

Osservando le selettività registrate si nota un aumento della selettività di CO all'aumentare della portata concorde con i valori dell'equilibrio.

Un effetto contrario è osservato nella selettività a H₂ dove un aumento della portata comporta un aumento della selettività all'equilibrio ma una diminuzione nei dati sperimentali. La diminuzione della selettività a H₂ è associata all'effetto delle post-combustioni di idrogeno nella zona di combustione del catalizzatore secondo la formula $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow H_2O$: all'aumentare della portata e conseguentemente al diminuire del tempo di contatto l'effetto della combustione di H₂, reazione molto veloce, viene esaltato rispetto a reazione più lente quali il reforming e l'ossidazione del CO ($CO + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow CO_2$). Si ha pertanto un effetto selettivo sul consumo di H₂

Il grafico (Fig. 5.12) mostra l'andamento simulato della concentrazione di ossigeno in fase gassosa che conferma come maggiori portate, quindi minori tempo di attraversamento, comportino un aumento nella quantità di ossigeno all'uscita, quindi un peggioramento delle conversioni.

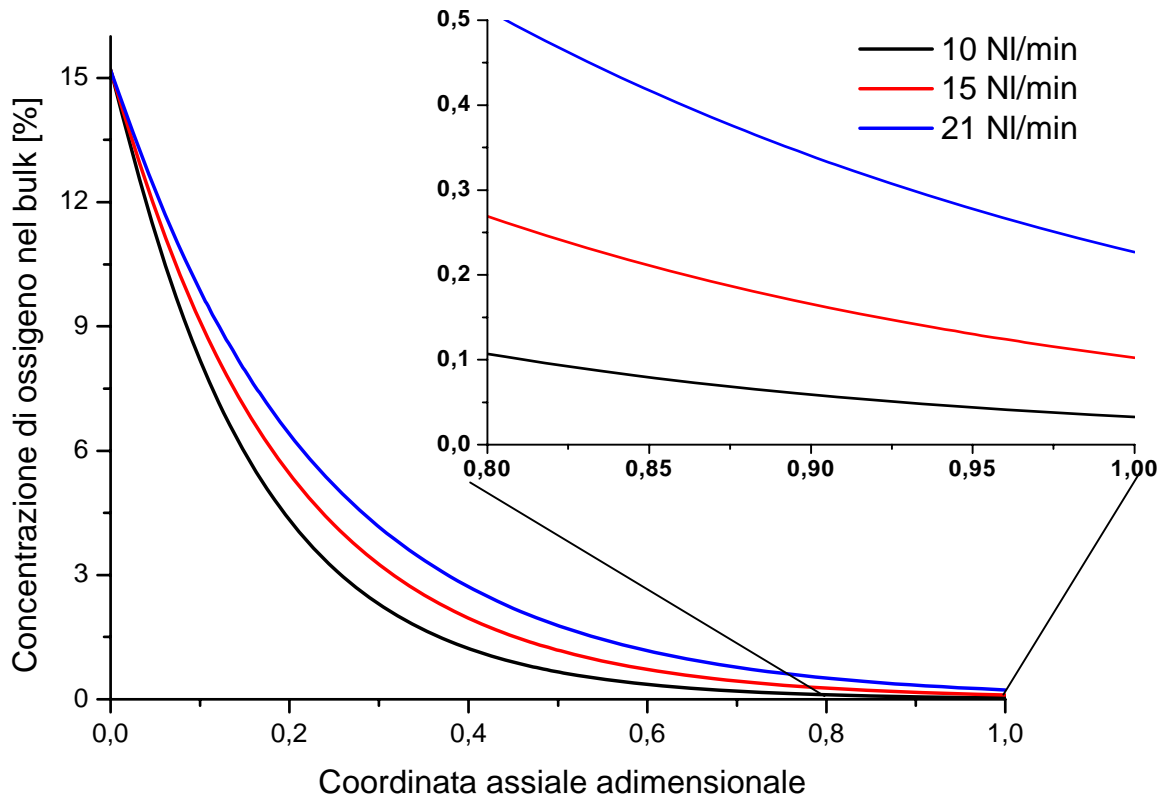


Figura 5.12 Andamento simulato dell'ossigeno in fase gas a diverse portate

Dal confronto tra prove simulate e sperimentali, le temperature appaiono ben rappresentate anche a diverse portate. Gli andamenti simulati e sperimentali continuano ad essere paragonabili nonostante le maggiori temperature comportino maggiori fenomeni di irraggiamento. Questo dimostra che, all'interno di questo tipo di supporti, termocoppia e pirometro a fibra ottica forniscono misurazioni che possono ritenersi corrette e valide. Sono state ben riprodotti gli esperimenti condotti presso la University of Minnesota che confermano che l'esperimento è ripetibile.

5.5 Prove sperimentali in honeycomb

A seguito dei buoni risultati ottenuti con i supporti a matrice schiumosa si è proceduto all'estensione della tecnica di misurazione al secondo tipo di supporto: il monolita a nido d'ape. Per l'acquisizione sono state usate la termocoppia telescopica entrante dalla coda e la fibra ottica con la testa tagliata a 45° vista la sua maggiore precisione nella misura. Le caratteristiche dei monoliti adoperati negli esperimenti sono esposte al Cap. 3. Le condizioni di alimentazione sono quelle in precedenza denominate "Standard".

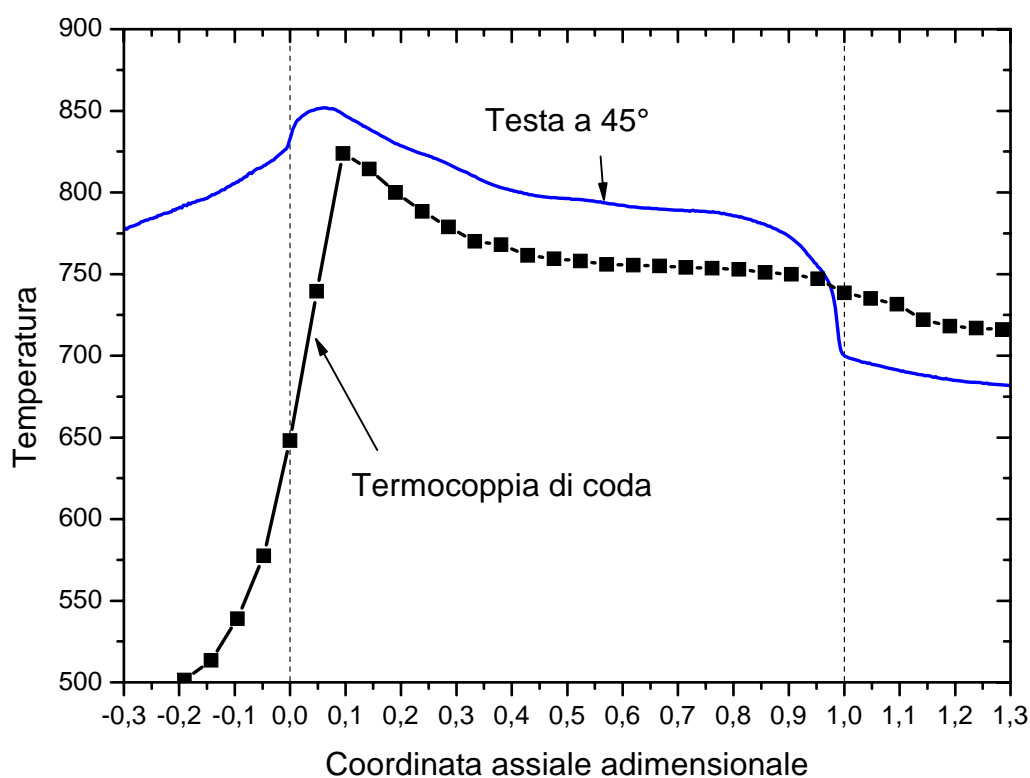


Figura 5.13 Profili di temperatura registrati nell'honeycomb (Campione 1)

	Conversione		Selettività		T Out	α
	O ₂ [%]	CH ₄ [%]	H ₂ [%]	CO [%]	[°C]	[%]
Sperimentale	99,7	90,4	93,2	90,8	717	90
Equilibrio	100	94,4	93,8	91,7	733	100

Tabella 5.4 Prestazioni

La termocoppia misura una temperatura di 450°C a monte, la formazione di un picco a 825°C seguiti da un raffreddamento fino 717°C a valle. Tale andamento è in linea con quelli tipicamente registrati nel caso di honeycomb [21, 42].

La maggiore area geometrica di queste strutture permettere alla reazione di combustione di avvenire in maniera completa un tratto molto ridotto di catalizzatore, circa 2 mm (da 0 a 0,1 sulla scala adimensionale). Il consumo di ossigeno per la reazione di combustione completa libera grandi quantità di energia che sviluppano elevati gradienti (95°C/mm, quasi doppi rispetto a quelli registrati nelle schiume) e creano l'hot spot in prossimità dell'ingresso. Terminata la disponibilità d'ossigeno, quindi la zona di combustione, la sezione successiva vede un graduale calo di temperatura dovuta alle reazioni di reforming che avvengono in essa. Le selettività sono molto prossime a quelle dettate dall'equilibrio termodinamico riportate in Tab. 5.4.

La conversione di ossigeno è pressoché completa mentre quella di metano risulta essere leggermente inferiore rispetto a quella d'equilibrio, circa 5% in meno. Questo comporterebbe la registrazione di una temperatura maggiore rispetto all'equilibrio all'uscita del reattore ma le dispersioni termiche attraverso la cassa, responsabili della registrazione di un valore di adiabaticità α pari al 90%, abbassano la temperatura facendola risultare inferiore a quella d'equilibrio.

La temperatura registrata dal pirometro a monte del catalizzatore è, anche in questi supporti, molto elevata (circa 775°C). Si ha un aumento quasi lineare della temperatura (8-9°C/mm) nella zona a monte fino all'ingresso nel monolita. Qui è presente un riscaldamento di maggiore entità (25°C/mm) fino al raggiungimento dell'hot spot (852°C). A questo segue da un calo di temperatura con un gradiente di 7-10 °C/mm fino al raggiungimento dei 785°C a circa 5 mm dalla coda. La parte in corrispondenza dell'uscita è contraddistinta da un repentino abbassamento di temperatura (gradienti di 35-40 °C/mm) prima del raggiungimento di un plateau a 680°C oltre la coda del monolita.

Nella sezione di monte, come osservato nel caso della schiuma, il pirometro registra valori molto più elevati e spiegabili come in precedenza. In coda l'abbassamento di temperatura appare anticipato rispetto alla schiuma di circa 2 mm (0,8 sulla scala adimensionale nel caso di honeycomb contro 0,9 nel caso di schiuma), ciò mette in evidenza come la natura canalare dell'honeycomb risenta maggiormente dei contributi della radiazione proveniente da ambienti lontani dalla testa della sonda. Inoltre all'interno del monolita non vi è il raggiungimento dell'equilibrio termico tra gas e solido che si osservava in precedenza. La temperatura del solido è differente da quella del gas lungo tutto il monolita.

Introducendo il confronto con in modello (che anche in questo caso utilizza valori completamente predittivi e correlazioni note esposte al Cap. 4) si ottiene il grafico in Fig. 5.14.

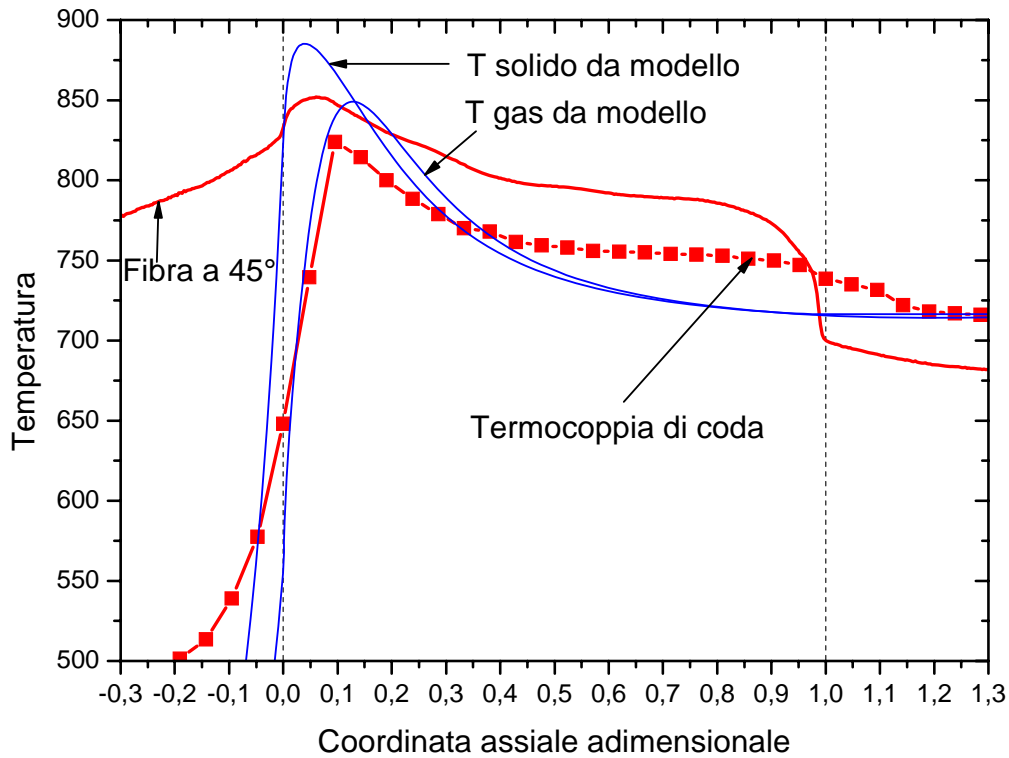


Figura 5.14 Confronto tra andamento sperimentale e simulato (Campione 1)

	Conversione		Selettività		T Out	α
	O ₂ [%]	CH ₄ [%]	H ₂ [%]	CO [%]	[°C]	[%]
Sperimentale	99,7	90,4	93,2	90,8	717	90
Simulato	100	92,5	93,9	91,3	716	92
Equilibrio	100	94,4	93,8	91,7	733	100

Tabella 5.5 Prestazione sperimentali e simulate

Nella zona di coda le temperatura di gas sperimentale e simulata sono uguali (Tab. 5.5) e le prestazioni risultano paragonabili a quelle sperimentali.

La differenza all'interno del letto catalitico tra i profili in fase gas simulata e sperimentale (di circa 25-30°C) è originata da una semplificazione modellistica per rendere monodimensionale il modello e meno onerosi i tempi di calcolo. Nella modellazione la portata è considerata equamente distribuita tra tutti i canali: ciò sta a significare che tutti i canali sono percorsi da flussi di velocità pari alla velocità media (rapporto tra portata volumetrica e area di passaggio, dati d'input del modello). Nel caso reale gli effetti di strato limite dovuti alla presenza delle pareti fisse modificano il profilo radiale di velocità rendendolo più lento della media nelle zone di bordo e più veloce in quelle centrali (dove avviene la misurazione).

Ad una maggiore velocità locale corrisponde una maggiore portata locale di miscela (quindi di ossigeno) che, reagendo tramite combustione, libera energia e riscalda maggiormente il canale. Per tale motivo, al fine di valutare la correttezza del modello, sono da confrontare le temperature (calcolata e sperimentale) all'uscita del monolita e dopo il miscelamento delle correnti provenienti dai diversi canali (cup-mix), non quelle all'interno del monolita, come fatto nel caso della schiuma. Dalla figura 5.14 si può notare l'ottimo accordo tra la temperatura calcolata dal modello e quella registrata sperimentalmente dalla termocoppia a valle della regione di cup-mix.

Per misurare la zona a monte del reattore la termocoppia di coda è sottoposta a forti gradienti provenienti dalla zona di hot spot necessariamente attraversata, l'intensità di questi crea fenomeni di conduzione assiale nel corpo della termocoppia che ne influenzano la misura di temperatura, sovrastimandola [42].

Si può concludere che il profilo del gas è riprodotto con precisione anche sui supporti monolitici fatta esclusione per la zona di monte.

Contrariamente a quanto avviene per il gas, il profilo sperimentale del solido appare molto differente da quello simulato. Si nota una differenza che perdura per la totale lunghezza del letto catalitico. Nella zona di hot spot il pirometro sottostima la temperatura (circa 40°C in meno) mentre a valle di questo la misura appare sovrastimata di circa 60°C.

Si registrano differenze tra le temperature registrate dal pirometro sia nel confronto diretto con il modello sia nella non convergenza con la fase gas sperimentale in zone dove è atteso l'equilibrio termodinamico da risultati di simulazione modellistica e analisi delle prestazioni sperimentali. Per assicurarsi che queste differenze siano da attribuire allo strumento di misura e non ad altri fenomeni (ad esempio disattivazione del catalizzatore) si è condotta una campagna di esperimenti su un nuovo catalizzatore. In tale campagna si è valutata la riproducibilità delle misurazioni acquisite con il pirometro assicurandosi tramite monitoraggio delle prestazioni e dei profili con la termocoppia che gli esperimenti fossero riproducibili.

Come mostrato Fig. 5.15 i profili ottenuti dimostrano che l'andamento della temperatura della fase gassosa non varia da prova a prova sul medesimo catalizzatore.

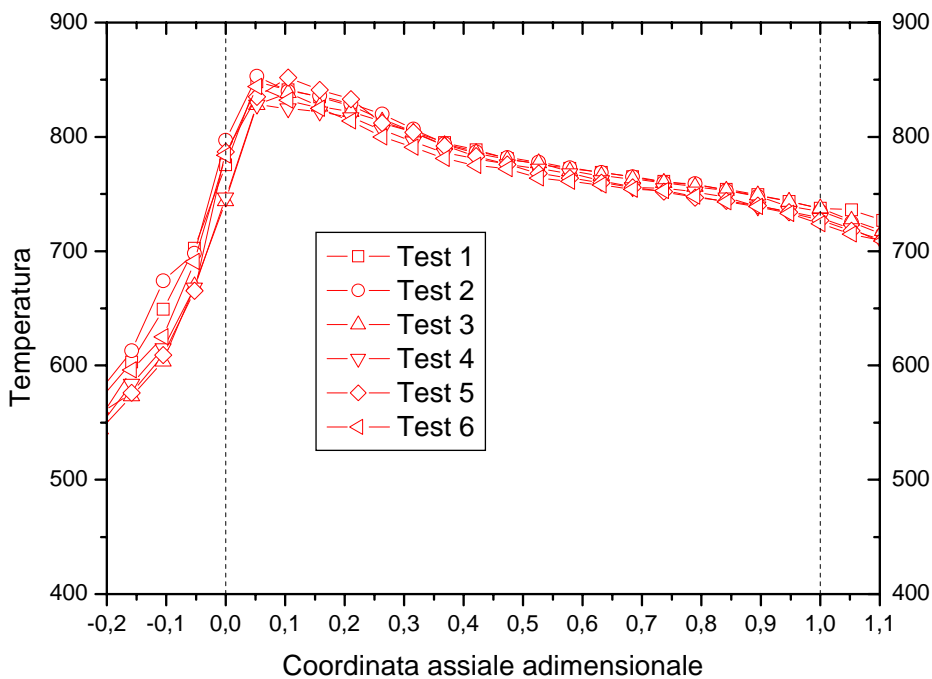


Figura 5.15 Riproducibilità della misura (Campione 2)

Le prestazioni ottenute sono risultate confrontabili in tutte le diverse prove condotte sui diversi supporti come mostrato in tabella 5.6

	Conversione		Selettività		T Out	α
	O ₂ [%]	CH ₄ [%]	H ₂ [%]	CO [%]	[°C]	[%]
Campione 1	99,0±0,5	90,1±0,5	93,2±1	90,1±1	714±3	89±2
Campione 2	99,4±0,4	90,3±0,6	93,8±0,2	90,5±1	710±1	88±1
Equilibrio	100	94,4	93,8	91,7	733	100

Tabella 5.6 Prestazioni dei diversi catalizzatori rispetto all'equilibrio

I profili ottenuti con il pirometro, eseguendo prove con testa a 45° hanno mostrato una modesta variabilità come mostrato in Fig. 5.16.

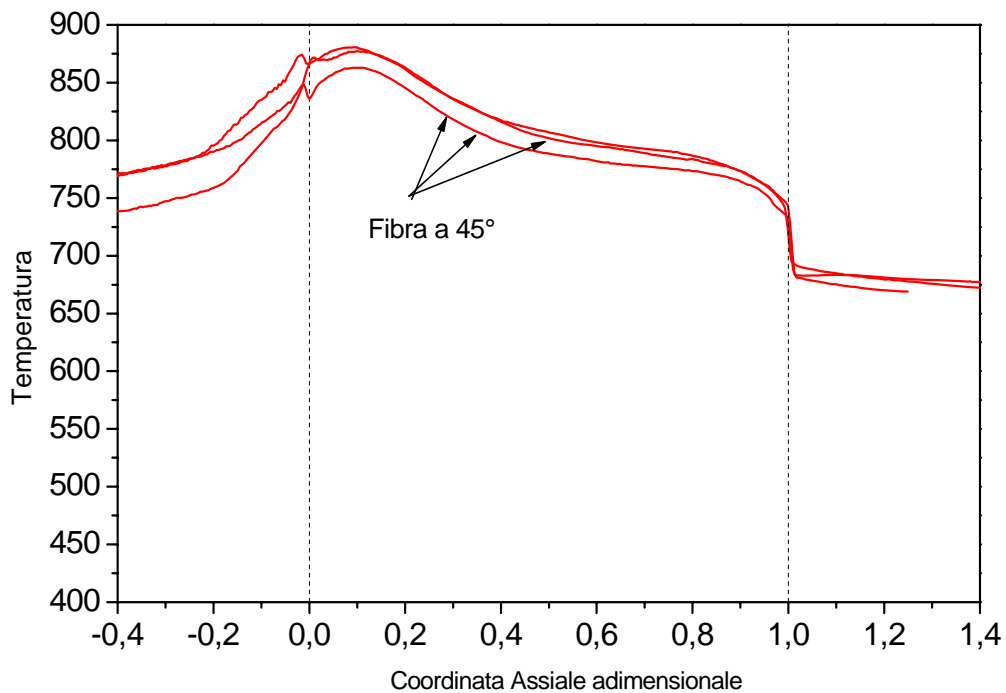


Figura 5.16 Riproducibilità del pirometro (Campione 2)

Le differenze che si registrano sono di circa 40 °C nella zona a monte del catalizzatore. Tale differenza cala all'interno del monolita attestandosi attorno ai 20°C lungo quasi tutta la sua lunghezza. Nella zona di coda lo scarto si riduce ulteriormente a valori di circa 10 °C per poi pareggiare in uscita.

Queste differenze rappresentano la variabilità della misura e si sono dimostrate inferiori a quelle riscontrate dal confronto con la termocoppia (30°C contro 20°C di variabilità) e con la temperatura simulata (65°C contro 20 di variabilità).

Pertanto non sono esclusivamente associabili ad un'incertezza sperimentale della misura ma vanno attribuite ad un artefatto ottico, che comporta: sottostima delle temperature registrate per il solido nella zona di hot spot e sovrastima nelle altre zone del reattore, mancata convergenza di temperature tra profili sperimentali di gas e solido contrariamente a quanto atteso dalla simulazione e dalla condizione di equilibrio termodinamico a cui conversioni e selettività dicono di trovarsi.

5.6 Variazione del verso d'inserimento

Per investigare la differenza tra i profili sperimentali all'interno del monolita, che vede in tutte le prove condotte la temperatura fornita dal pirometro circa 30°C più alta rispetto a quella data dalla termocoppia, si è eseguita una misurazione con ingresso del pirometro dalla coda del reattore ritenendo che l'orientamento della fibra avesse influenza. Il risultato è mostrato in figura 5.17 a confronto con una prova analoga in configurazione standard.

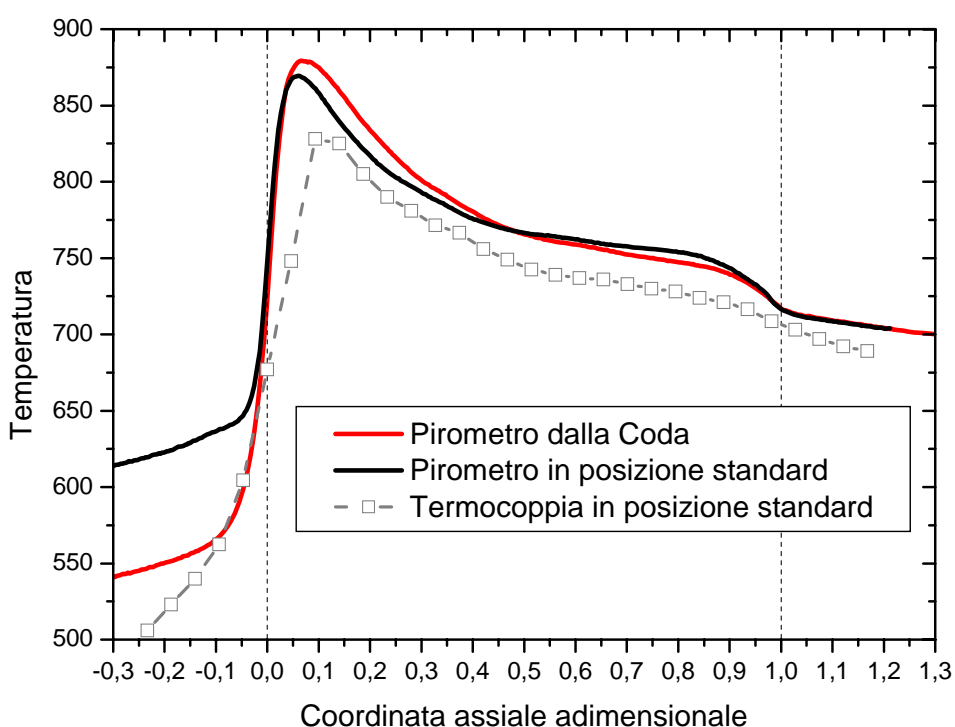


Figura 5.17 Confronto tra andamenti sperimentali nelle diverse configurazioni (Campione 3)

	Conversione		Selettività		T Out	α
	O ₂ [%]	CH ₄ [%]	H ₂ [%]	CO [%]	[°C]	[%]
Sperimentale	99,37	87,74	93,55	90,45	690	87
Equilibrio	100	94,42	93,80	91,66	733	100

Tabella 5.7 Prestazioni (Campione 3)

I due andamenti sono molto simili nella sezione di coda e nella zona di hot spot: la differenza massima in questo tratto è di 12 °C su 870 °C di picco (meno dell'2% e all'interno della variabilità sperimentale). L'unica zona che ha una differenza apprezzabile è quella a monte del catalizzatore dove la temperatura del solido appare inferiore di 150 °C rispetto al caso con la configurazione standard. Questa differenza è probabilmente associata all'orientamento della fibra: nel caso in cui l'inserimento avviene dalla testa (come visto in precedenza in Fig. 5.4), la fibra riceve radiazione dalla faccia di ingresso del catalizzatore, ad alta temperatura; nel caso di inserimento con verso opposto, la fibra riceve la radiazione da una sorgente molto più fredda, la faccia della schiuma di FeCrAlloy posta a monte.

All'interno dei canali del monolita, quando la fibra viene inserita a partire dalla coda, la punta è costantemente rivolta verso la zona calda localizzata in testa al catalizzatore. Nonostante vi sia forte irraggiamento proveniente da tale zona (Fig. 5.4), non si registrano aumenti significativi della temperatura misurata rispetto alla configurazione standard. Questa osservazione mette in evidenza la presenza di una distanza oltre la quale la radiazione ha scarsa influenza sulla misura e suggerisce che la radiazione emessa dalla parete (e assorbita dalla fibra) ha un contributo decrescente all'aumentare della distanza tra punto emittente e testa della fibra. Le regioni vicino alla sonda influenzeranno molto la misura mentre quelle più lontane avranno effetti minori o trascurabili, laddove la distanza diventasse eccessiva.

Avvicinandosi alla testa del monolita, la fibra inizia ad apprezzare il contributo della zona di hot spot quando si trova a circa 5 mm da essa. Si registra un aumento di temperatura maggiore rispetto alla configurazione standard ma di entità contenuta e paragonabile al precedente: la vicinanza della fine del monolita, cui corrisponde l'abbassamento di temperatura messo in evidenza in Fig. 5.8, limita l'influenza dalla zona di hot spot contenendo l'aumento e facendo registrare andamenti analoghi alla configurazione standard. I profili ottenuti, molto simili tra loro nelle zone centrali del canale, indicano come l'orientamento della testa sia poco influente sulla misura: avendo precedentemente dimostrato che la testa accoglie radiazione da zone poste davanti a sé ne consegue che la fibra debba accettare anche una parte di radiazione proveniente dalle sue spalle e che quindi venga irraggiata da più parti.

5.7 Discussione dei risultati

I risultati sperimentali ottenuti mostrano che la misura di temperatura della superficie catalitica all'interno del supporto di tipo honeycomb è affetta da artefatti principalmente associati alla geometria degli elementi interni al reattore e a quella della fibra ottica. Da queste osservazioni, si deduce che il valore di temperatura misurato dal pirometro non è riconducibile al valore di temperatura di un punto in una determinata posizione, ma piuttosto a una media locale determinata dal profilo di temperatura dell'area intercettata dal cono ottico d'accettazione della fibra e di un contributo proveniente dalle sue spalle. Dal punto di vista matematico, è possibile ipotizzare che la temperatura misurata sia una media pesata delle temperature reali lungo l'asse del canale secondo l'equazione:

$$\bar{T}(x) = \sqrt[4]{\frac{\int_{Z_0}^{Z_0+d_2} \omega(x) \cdot T^4(x) \cdot dx + \int_{Z_0-d_1}^{Z_0} \omega(x) \cdot T^4(x) \cdot dx}{\int_{Z_0}^{Z_0+d_2} \omega(x) \cdot dx + \int_{Z_0-d_1}^{Z_0} \omega(x) \cdot dx}} \quad (1)$$

Dove:

$\bar{T}(x)$ è la temperatura registrata sperimentalmente dal pirometro;

$T(x)$ è la temperatura reale del solido;

Z_0 è la coordinata assiale che identifica il punto in cui la testa della fibra si trova;

d_1 è la distanza tra la testa della fibra (osservatore) e l'inizio del canale;

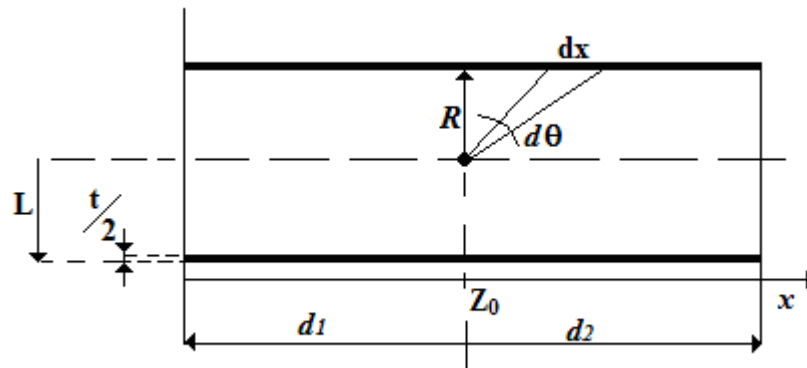
d_2 è la distanza tra la testa della fibra (osservatore) e la fine del canale;

$\omega(x)$ è una funzione di trasformazione.

L'integrazione è stata estesa in entrambe le direzioni a monte (d_1) e a valle (d_2) della posizione Z_0 per rendere conto di eventuali effetti di simmetria della misura.

È stato inizialmente ipotizzato che la testa sensibile della fibra potesse essere approssimata a un osservatore puntiforme posto sull'asse del canale a distanza R dalla parete del catalizzatore.

Definendo inoltre $z = x/R$



Si ottiene, tramite considerazioni puramente geometriche, la funzione

$$\omega(z) = \frac{d\theta}{dz} = \frac{1}{1+z^2} \quad (2)$$

Questa funzione rende conto del peso di ciascun area differenziale dx e temperatura $T(x)$ rispetto ad un osservatore puntiforme che vede l'areola con angolo sotteso di ampiezza $d\theta$.

Tale funzione è stata utilizzata all'interno dell'equazione (1): la trasformazione è stata applicata al profilo di temperatura calcolato e i risultati sono stati confrontati con quelli sperimentali (Fig. 5.18)

L'integrazione è stata limitata alla lunghezza del canale nel caso in cui la fibra si trovasse all'interno del catalizzatore ponendo $z = x/R_{canale}$. Non è stato quindi considerato l'effetto della temperatura esterna al catalizzatore.

Nel caso in cui la fibra fosse a monte del catalizzatore l'integrazione è stata risolta ponendo $z = x/R_{reattore}$

Applicando questa legge di trasformazione al profilo di temperatura calcolato per il solido si ottiene il risultato proposto in figura 5.18 a confronto con il modello e la fibra a 45°.

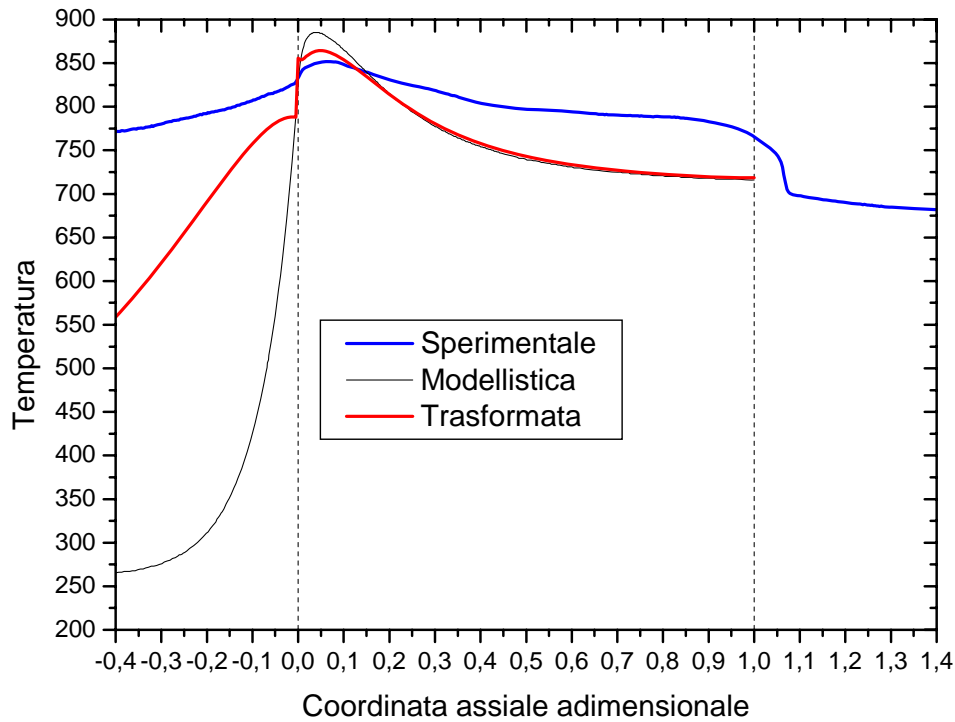


Figura 5.18 Andamento della trasformata

Il grafico mostra come dovrebbe apparire il profilo misurato se la fibra seguisse tale comportamento. Si osserverebbe una sovrastima delle temperature nella sezione a monte del monolita e una sottostima nella zona dell'hot spot. La misura non dovrebbe essere influenzata in maniera significativa a valle di tale regione, le curve calcolata e trasformata appaiono molto schiacciate l'una sull'altra.

Una migliore rappresentazione del profilo di temperatura è ottenibile assumendo

che $\omega(z) = \frac{1}{1+z}$ (Fig. 5.19).

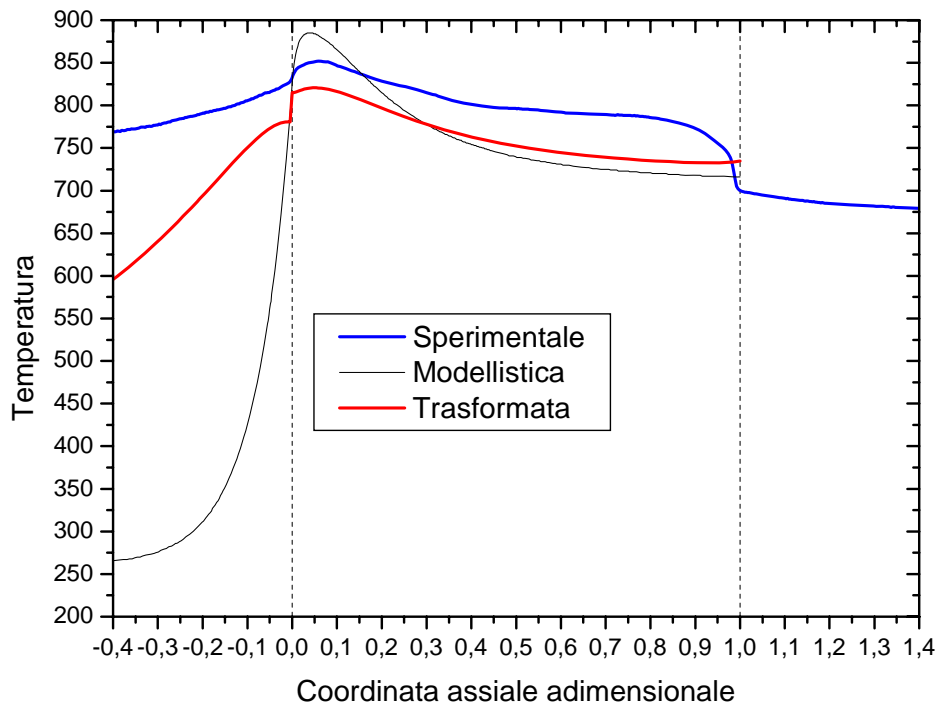


Figura 5.19 Andamento della trasformata

Tale andamento, benché non riproponga esattamente l'andamento sperimentale, mette in evidenza come la temperatura sperimentale dovrebbe, oltre a sottostimare l'hot spot, sovrastimare le zone di testa e di coda. La temperatura della zona di hot spot viene limitata dalle zone più fredde a valle mentre la zona seguente risente del contributo proveniente dalla testa del catalizzatore.

Questa nuova forma funzionale di $\omega(z)$, benché ottenuta soltanto sulla base del confronto con il dato sperimentale, suggerisce l'esistenza di possibili contributi di volume da parte della fibra all'interno del canale di misura: in sostanza non soltanto la testa sensibile permetterebbe la misura ma anche la parte del corpo della fibra immersa nel canale trasparente (mostrato in Fig. 5.1 e Fig. 5.5)

Emerge un effetto molto complesso legato alla perturbazione dell'ambiente di misura da parte della fibra che è oggetto di indagine al momento della stesura della tesi. In ogni caso le misura all'interno dell'honeycomb hanno evidenziato la possibilità di misurare temperature di hot spot a meno di 40°C del valore atteso.

La geometria dell'honeycomb, permettendo la propagazione della radiazione all'interno dei canali, rende quindi la misurazione del pirometro molto suscettibile a contributi interni e di difficile trattazione.

Contrariamente a quanto avviene negli l'honeycomb, nelle schiume catalitiche gli esperimenti hanno mostrato che le temperature di solido e gas giungono a convergenza nella posizione ed alla temperatura predetta dalla simulazione modellistica anche a differenti portate. Non è necessario effettuare trasformazioni dei profili simulati per ricostruire quelli sperimentali. Questa caratteristica indica la capacità di questo tipo di supporto di non incanalare la radiazione lungo l'asse ma di contenerla ed estinguerla in distanze assiali molto brevi, anche in virtù della sua geometria isotropa.

L'estinzione dei contributi proveniente da zone distanti dalla testa della fibra nelle schiume viene tipicamente associata a una legge d'estinzione esponenziale tipo Lambert-Beer:

$$P = P_0 \cdot e^{-\mu_{\text{ext}}d}$$

Dove:

P è la potenza radiante che raggiunge la testa della fibra;

P_0 è la potenza radiante emessa dalla parete;

μ_{ext} è il coefficiente d'estinzione, attribuibile a fenomeni di assorbimento e scattering; è funzione di geometria e materiale del sistema, del mezzo fluido attraversato e della sua concentrazione;

d è distanza tra il punto d'emissione e la sonda ricevente

Se confrontato con le leggi di decadimento ipotizzate nel caso di honeycomb rappresentati da $\omega(z)$ all'interno dell'equazione (1), si nota come un decadimento esponenziale porti la radiazione ad annullarsi in tratti più brevi rispetto alle altre forme di decadimento (Fig. 5.20). Questo suggerisce la limitata influenza di zone distanti dal punto di osservatore e, di conseguenza, la registrazione di temperature locali più precise perché meno soggette a contributi parassiti.

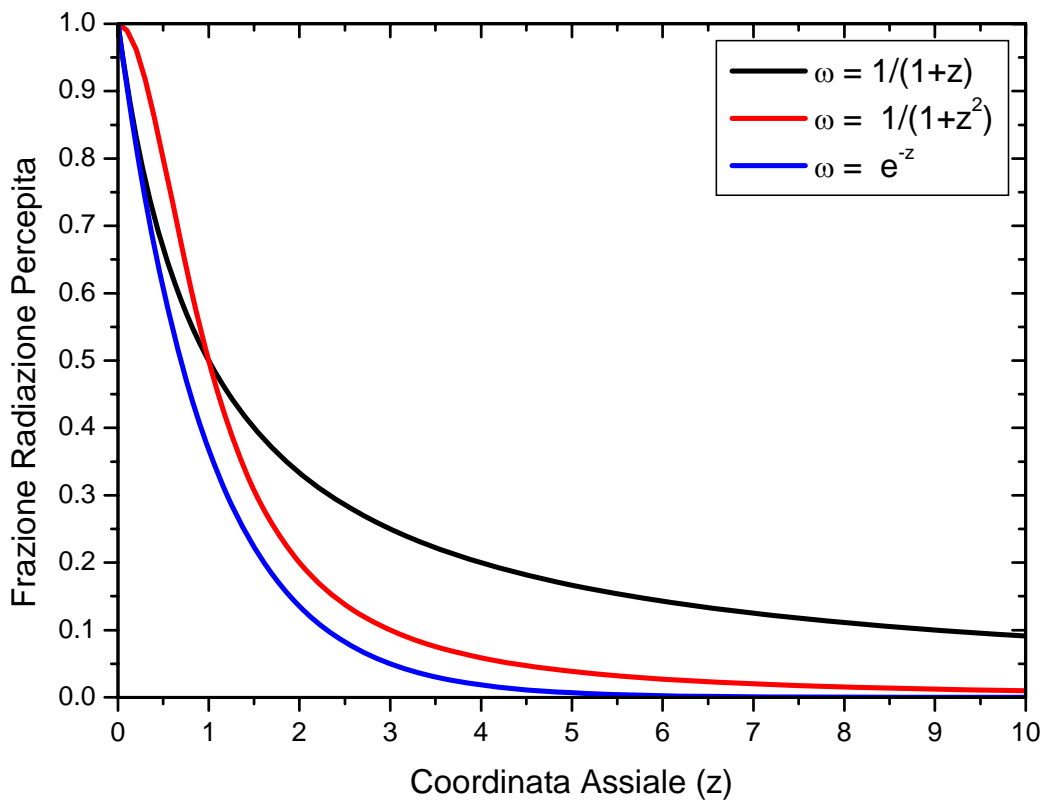


Figura 5.20: confronto fra leggi di decadimento della radiazione percepita (nel caso della schiuma: $z = \mu \cdot d$).

CONCLUSIONI

Nel seguente lavoro di tesi è stato investigato il comportamento termico di reattori catalitici strutturati di ossidazione parziale di metano per la produzione di gas di sintesi. Tale problematica è di importanza chiave nella progettazione e lo sviluppo dei reattori poiché la natura eso-endotermica del processo associata alla sequenza di reazioni di combustione e reforming causa profili di temperatura caratterizzati da hot-spot molto marcati, da cui conseguono forti sollecitazioni termiche del catalizzatore che, se non correttamente gestite, possono portare al rapido degrado se non alla completa distruzione del reattore.

Sebbene tale fenomenologia sia stata più volte riportata in letteratura la misura sperimentale dei profili di temperatura del catalizzatore e della fase gas all'interno del reattore, e quindi l'esatta quantificazione dei problemi conseguenti, non è di facile determinazione a causa della presenza di gradienti termici che possono eccedere 10^5 °C/m e della difficoltà di rilevare le differenze tra temperatura di gas e solido in matrici caratterizzate da canali di passaggio con dimensioni dell'ordine del millimetro.

Nel presente lavoro di tesi è stata messa a punto una metodologia di misura dei profili di temperatura all'interno di reattori di ossidazione parziale basata sull'impiego congiunto di termocoppie e di pirometri a fibre ottiche in grado di scorrere all'interno del letto catalitico. Questi strumenti sono stati utilizzati per indagare il comportamento di catalizzatori strutturati di geometria differente: schiume e monoliti a nido d'ape. I catalizzatori sono stati preparati per deposizione di una fase catalitica a base di Rh su supporti ceramici con caratteristiche geometriche ben definite.

Le prove sperimentali di ossidazione parziale di metano hanno evidenziato per tutti i catalizzatori investigati buone prestazioni caratterizzate dal raggiungimento, con tempi di contatto di pochi millisecondi, di conversioni di ossigeno praticamente completa, elevate conversioni di metano ($> 90\%$), molto prossime a quelle di equilibrio termodinamico, ed alta selettività ($>90\%$) a CO ed H_2 .

Le misure di temperatura effettuate durante tali prove con termocoppia e fibra ottica scorrevoli all'interno del catalizzatore hanno evidenziato profili termici che nella zona di ingresso del letto catalitico si differenziano anche di alcune centinaia di gradi, essendo quello fornito dal pirometro a fibra ottica decisamente più caldo. Il confronto dei dati sperimentali con i risultati di simulazioni effettuate con un modello matematico del reattore sviluppato in precedenti lavori di tesi ha portato ad attribuire una corrispondenza tra i profili misurati dalla termocoppia e la temperatura della fase gas e tra il profilo misurato dal pirometro a fibra ottica e la temperatura della fase solida. Tali attribuzioni sono coerenti con l'equilibrio termico del giunto caldo della termocoppia con la fase gas in virtù di una prevalenza del contributo di scambio convettivo tra termocoppia e gas, rispetto a quello radiativo tra termocoppia e parete solida ed a quello conduttivo attraverso la guaina della termocoppia. Viceversa il pirometro a fibra ottica risentendo del solo contributo radiativo fornisce un riscontro coerente con la temperatura del solido.

Nel lavoro di tesi sono state anche indagate le procedure sperimentali che possono contribuire ad una maggiore accuratezza delle misure. Per quanto riguarda le misure con termocoppia si è osservato un effetto del verso di introduzione nel letto catalitico attribuibile ad un ruolo residuo della conduzione attraverso la guaina della termocoppia. In particolare si è riscontrato che l'introduzione della termocoppia dal retro del catalizzatore consente di ottenere una misura più attendibile della temperatura nella zona calda all'ingresso minimizzando la dispersione per conduzione.

Maggiori criticità si sono riscontrate nella misura con il pirometro a fibra ottica per il quale si sono osservati effetti del verso di introduzione, dell'angolo con cui viene tagliata la testa della fibra stessa e, soprattutto, della geometria del letto in cui viene effettuata la misura. Tutti i problemi osservati si possono qualitativamente associare a problemi legati alla non puntualità della misura dovuta all'ampiezza del "cono" ottico intercettato dalla testa della fibra. Questo fa sì che la fibra veda una zona del catalizzatore di una certa estensione portando ad una misura mediata della temperatura che, in presenza di punti caldi caratterizzati da gradienti molto marcati, può risultare in significative deviazioni della misura rispetto alla temperatura puntuale, ad esempio fornendo una significativa sottostima della temperatura di "hot spot".

Alla luce di questa interpretazione miglioramenti significativi sono stati ottenuti utilizzando fibre con testa tagliata a 45° che consentono di ridurre l'estensione della zona vista dalla fibra e, conseguentemente, di localizzare maggiormente la misura di temperatura. Risultati particolarmente soddisfacenti sono stati ottenuti per le misure effettuate in supporti con geometria tipo schiuma che, in virtù della loro isotropia, smorzano rapidamente la radiazione proveniente dalle zone non immediatamente prossime al punto di misura.

Viceversa problemi maggiori sono stati riscontrati nelle misure in catalizzatori monolitici con struttura a nido d'ape nei quali la geometria fortemente anisotropa a canali paralleli determina una legge di estinzione molto più lenta dei fattori di vista delle porzioni di parete al crescere della distanza lungo l'asse longitudinale dei canali.

Complessivamente le metodologie sviluppate in questo lavoro di tesi hanno comportato un significativo miglioramento della accuratezza delle misure dei profili di temperatura in reattori di ossidazione parziale ed in particolare di quelli del catalizzatore che sono determinanti per poter valutare il livello di sollecitazione termica dei materiali utilizzati, informazione di importanza chiave al fine della progettazione di moduli catalitici robusti ed affidabili.

Bibliografia

- [1] M. Maestri, *Modellazione matematica di reattori autotermici a letto fisso per l'ossidazione parziale di metano*, PhD thesis, Politecnico di Milano, 2004.
- [2] F. Calise, *MODELLAZIONE, ANALISI EXERGETICA ED OTTIMIZZAZIONE TERMOECONOMICA DI CICLI IBRIDI SOFC-GT*, Tesi di dottorato, Università degli studi di Napoli, 2005
- [3] S. S. Bharadwaj and L. D. Schmidt, *Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas*. Fuel Processing Technology, 42:109–127, 1995.
- [4] J. R. Rostrup-Nielsen. *New aspects of syngas production and use*. Catalysis Today, 63:159–164, 2000.
- [5] H. Liander. Trans. Faraday Soc., 25:462, 1929.
- [6] C. Padovani and P. Franchetti. Giorn. Chim. Ind. Applicata, 15:429, 1933.
- [7] M. Prettre, C. H. Eichner, and M. Perrin. *Catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen*. Trans. Faraday Soc., 43:335–340, 1946.
- [8] K. Huszar, G. Racz, and G. Szekely. *Investigation of the partial catalytic oxidation of methane*. Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, 70:287–299, 1971.
- [9] D. A. Hickman, E.A. Haupfear, and L. D. Schmidt. *Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Rh monoliths*. Catalysis letters, 17:223–237, 1993.
- [10] D.A Hickman and L.D. Schmidt. *Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths*. Journal of Catalysis, 138:267–282, 1992.
- [11] D. A. Hickman, E. A. Haupfear, and L. D. Schmidt, *Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Rh monoliths*, Catalysis letters 17, 223-237, 1993.
- [12] L. Maiocchi, *Ossidazione parziale di metano per la produzione del gas di sintesi su catalizzatori supportati a base di Rh*. PhD thesis, Politecnico di Milano, 1999.

- [13] A. Ersson, *Materials for High-Temperature Catalytic Combustion*, PhD thesis, KTH, Chemical and Engineering and Technology, 2003.
- [14] J. W. Geus, J. C. van Giezen, *Monoliths in catalytic oxidation*, *Catalysis Today* 47, 169-180, 1999.
- [15] D.A. Hickman and L.D. Schmidt, *Science* 259 (1993), p. 343
- [16] S. Murkerjee J. Zizelman, S. Shaffer. *Solid Oxide Fuel Cell Auxiliary Power Unit - A devolpment update*. 2002.
- [17] J. Ogrzewalla C. Severin, S. Pischinger. *Compact gasoline fuel processor for passanger vehicle APU*. *Journal of Power Sources*, 145:675–682, 2005.
- [18] M. Krumpelt, S. Ahmed, R. Kumar, S. Chalk, and J. Milliken. Third international fuel cell conference. 1999.
- [19] M. Lyubovski, R. La Pierre, L. Smith, and M. Castaldini. B. Netwick, 5IWCC, Seoul. 2002
- [20] A. Ersson, *Materials for High-Temperature Catalytic Combustion*, PhD thesis, KTH, Chemical and Engineering and Technology, 2003.
- [21] D. Livio, *Ossidazione parziale catalitica di propano a bassi tempi contatto: analisi sperimentale e teorica di un reformer di scala pilota*, Tesi di laurea, Politecnico di Milano, 2009
- [22] M. Quarta, A. Licciulli, *LE SCHIUME CERAMICHE: METODI DI PRODUZIONE ed APPLICAZIONI*, Tesi di laurea, Università degli studi di Lecce, 2006
- [23] G.Ertl, H. Knötzinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of eterogeneous catalysis*, Wiley-VCH
- [24] J. L. Williams, *Monolith structures, materials, properties and uses*, *Catalysis Today* 69, 3-9, 2001.
- [25] C. Saggese, *Analisi dettagliata di esperimenti di ossidazione parziale catalitica di metano con risoluzione spaziale*, Politecnico di Milano, 2009
- [26] <http://navier.engr.colostate.edu/tools/equil.htm>.

- [27] M. Bizzi, L. Basini, G. Saracco, and V. Specchia. *Modeling a transport phenomena limited reactivity in short contact time catalytic partial oxidation reactors*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 42:62–71, 2002.
- [28] R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, *The CHEMKIN thermodynamic data base*, Technical report, Sandia National Laboratories, 1987.
- [29] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw Hill, 1988.
- [30] Lu, T. J.; Stone, H. A.; Ashby, M. F. *Heat Transfer in Open-Cell Metal Foams*. Acta Metall. 1998, 46 (10), 3619-3635.
- [31] D. Manca, G. Buzzi-Ferraris, T. Favarelli, E. Ranzi, *Numerical problems in the solution of oxidation and combustion models*, Combustion Theory and modelling, 5, 185-199, 2001
- [32] <http://www.chem.polimi.it/homes/gbuzzi>.
- [33] M. Maestri, A. Beretta, T. Favarelli, G. Groppi, E. Tronconi, D. G. Vlachos, *Two-dimensional detailed modeling of fuel-rich H₂ combustion over Rh/Al₂O₃ catalyst*, Chemical Engineering, Science 63, 2657-2669, 2008
- [34] M. Maestri, D. G. Vlachos, A. Beretta, T. Favarelli, G. Groppi, E. Tronconi, *A C₁ microkinetic model for methane conversion to syngas on Rh/Al₂O₃*, AIChE journal 55, 993-1008, 2009
- [35] A. B. Mhadeshwar and D. G. Vlachos, *Hierarchical Multiscale Mechanism Development for Methane Partial Oxidation and Reforming and for Thermal Decomposition of Oxygenates on Rh*, J. Phys. Chem. B 109, 16819-16835, 2005
- [36] A. Donazzi, A. Beretta, G. Groppi, P. Forzatti, *Catalytic partial oxidation of methane over a 4% Rh/a-Al₂O₃ catalyst, Part I: Kinetic study in anular reactor*, Journal of catalysis, 255, 241-258, 2008
- [37] K. Heitnes Hofstad, O. A. Rokstad, A. Holmen, *Partial oxidation of methane over platinum metal gauze*, Catalysis letters 36, 25-30, 1996.
- [38] K. Heitnes Hofstad, T. Sperle, O. A. Rokstad, A. Holmen. *Partial oxidation of methane to synthesis gas over a Pt/10 perc. Rh gauze*, Catalysis letters 45, 97-105, 1997.

- [39] K. Heitnes Hofstad, S. Lindberg, O. A. Rokstad, A. Holmen. *Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas using monolithic reactors*, Catalysis Today 21, 471-480, 1994.
- [40] K. Heitnes Hofstad, S. Lindberg, O. A. Rokstad, A. Holmen. *Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas*, Catalysis Today 24, 211-216, 1995.
- [41] A. Beretta, I. Tavazzi, G. Groppi, P. Forzatti, *Development of a molecular kinetic scheme for methane partial oxidation over Rh/ α -alumina catalyst*, Journal of Catalysis 214, 1-13, 2006.
- [42] S. Consiglio, F. Drago, *Ossidazione parziale catalitica di metano: studio sperimentale e teorico di reattore autotermico*, Tesi di laurea presso il Politecnico di Milano, 2008
- [43] M. Malasomma, *Termometria ed irraggiamento*, appunti di lezioni
- [44] A. Licciulli, *Fibre ottiche*, Tesi, Politecnico di Lecce, 2003
- [45] A. Donazzi, *Misure ottiche di temperatura*, dispense del corso
- [46] Bill Fullam, *IR Sensor Construction*, Mikron Infrared
- [47] Susanne Dalley, *Pyrometerhandbuch*, Mikron Infrared
- [48] Tisol S.R.L, *controllo termografico*, 2008