

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Energetica

Dipartimento di Energia

Laboratorio di Catalisi e Processi Catalitici



**STUDIO DELLE PRESTAZIONI DI SISTEMI CATALITICI
"3 VIE" PER L'ABBATTIMENTO DI EMISSIONI DI
METANO**

Relatore: Prof. Giampiero GROPPI

Tesi di Laurea di:

Marco Castiglioni

Matr. 740166

Anno Accademico 2011/2012

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1	3
<i>Introduzione</i>	3
1.1 <i>Stato dell'arte della combustione catalitica del metano</i>	5
1.2 <i>Catalizzatori per la combustione del metano</i>	7
1.3 <i>Catalizzatori a base di palladio</i>	8
1.4 <i>Interazioni col supporto</i>	9
1.5 <i>Catalizzatori a "tre vie" per motori stechiometrici</i>	10
Capitolo 2	14
2.1 <i>Introduzione</i>	14
2.2 <i>Impianto per prove di combustione catalitica</i>	14
2.2.1 <i>Sezione di alimentazione</i>	16
2.2.1.1 <i>Regolatori di portata massiva</i>	18
2.2.1.2 <i>Alimentazione di H₂O: Saturatore</i>	20
2.2.2 <i>Sezione di reazione</i>	22
2.2.2.1 <i>Catalizzatore</i>	22
2.2.2.2 <i>Reattore</i>	23
2.2.2.3 <i>Forno elettrico</i>	25
2.2.3 <i>Sezione d'analisi</i>	26
2.2.3.1 <i>Spettrometro di massa</i>	27
2.2.3.2 <i>Gasromatografo</i>	32
2.2.3.3 <i>Analizzatore NO "limas 11"</i>	36
2.3 <i>Procedure eseguite per le prove sperimentali</i>	38
2.3.1 <i>Condizionamento</i>	40
2.3.2 <i>Oscillazioni progressive del modulo stechiometrico</i>	42
2.3.3 <i>Prova a gradino di temperatura</i>	44

2.3.4 Disattivazione	44
Capitolo 3	46
3.1 introduzione.....	46
3.2 Condizionamento del catalizzatore a base di Pd/Rh	48
3.3 Disattivazione del catalizzatore a base di Pd/Rh.....	49
3.4 Effetto del modulo stechiometrico in prove con condizioni alternate lean-rich.....	51
3.4.1 Analisi della prova di riferimento del catalizzatore a base di Pd/Rh.....	51
3.5 Influenza di NO	56
3.6 Influenza di H ₂ O	58
3.7 Influenza del combustibile alimentato	60
3.8 Influenza della temperatura	61
3.9 Conversione di NO in NO ₂	67
Capitolo 4	71
4.1 Introduzione	71
4.2 Condizionamento del catalizzatore a base di Pd.....	71
4.3 Confronto tra la prova di riferimento dei catalizzatori a base di Pd e a base di Pd/Rh	72
4.4 Confronto delle prove di riferimento alimentando come combustibile il solo metano.....	74
4.5 Influenza di NO sul catalizzatore a base di solo palladio	79
4.4.1 Influenza di NO a diverse concentrazioni	81
4.4.2 Inibizione di NO e disattivazione	82
4.5 Influenza di H ₂ O sul catalizzatore a base di palladio.....	83
4.6 Influenza della temperatura sul catalizzatore a base di palladio.....	86
Conclusioni	89
Bibliografia	91

Indice delle figure

Figura 1.1 Concentrazioni di metano dal 1978 al 2010 fonte: NOAA Earth System Research Laboratory..	4
Figura 1.2 Curve di light-off per il metano e per gli idrocarburi non metanici e il range di temperature dei gas di scarico di un veicolo alimentato a gas naturale (NGV)[8].....	8
Figura 1.3 Struttura di un convertitore a tre vie.	10
Figura 1.4 Conversioni dei principali inquinanti in funzione del rapporto di equivalenza ($\phi=1/\lambda$), risposta del sensore lambda, finestra di funzionamento del convertitore catalitico a 3 vie, in un motore a gas naturale. Sensore OZA-21-F, catalizzatore: (a) fresco (Pt=1.2 g/l Rh=0.3 g/l); (b) dopo 9000 h di funzionamento. Motore a gas: Yanmar Diesel Engine Co., Ltd. 4GP100-C, temperatura=873 K, GHSV=40,000 h ⁻¹	11
Figura 1.5 invecchiamento ed avvelenamento, distribuzione idealmente uniforme del catalizzatore attivo (caso 1), sinterizzazione del catalizzatore (caso 2), sinterizzazione del rivestimento poroso (caso 3), avvelenamento (caso 4) [21].....	12
Figura 2.1 Impianto sperimentale.	14
Figura 2.2 Schema d'impianto.....	15
Figura 2.3 Modalità di funzionamento elettrovalvole.	17
Figura 2.4 Regolatore Brooks tipo 58050S.....	18
Figura 2.5 Centraline di controllo dei regolatori di flusso.....	19
Figura 2.6 Retta di calibrazione per il Brooks dell'ossigeno.....	20
Figura 2.7 Saturatore.....	20
Figura 2.8 Reattore (privo di termocoppia).....	24
Figura 2.9 forno elettrico, valvola raffreddamento T < 500°C (1) e T < 200°C (2).....	25
Figura 2.10 spettrometro di massa Balzer QMS 200.....	28
Figura 2.11 Schermata tipo di una prova sul programma Dispsav.....	30
Figura 2.12 Gascromatografo modello HP 6890.	32
Figura 13 Cromatogramma a temperatura ambiente di un feed solo metano.	34
Figura 2.14 Sistema di valvole per l'alimentazione della miscela da analizzare al GC.....	35
Figura 2.15 Analizzatore UV limas 11 HW, serie AO2020.	36
Figura 2.16 schema delle miscele alimentate durante l'attivazione.....	40
Figura 2.17 Schema dell'analisi dei reagenti.....	40
Figura 2.18 Schema della fase di reazione di una prova ad oscillazioni progressive del modulo stechiometrico.....	43

Figura 2.19 Schematizzazione della prova a gradino di temperatura.....	44
Figura 3.1 Catalizzatore commerciale Ecoat a base di Pd-Rh/Al ₂ O ₃ promosso con Ce-Zr-O.....	46
Figura 3.2 Confronto tra le conversioni medie di metano sotto oscillazioni periodiche di λ ($\lambda = 1 \pm 0.02$, $t = 60$ s) e sotto condizioni stazionarie stechiometriche ($\lambda = 1.00$) a $t = 0$ (quadrati neri) e dopo 30 minuti (quadrati bianchi) [22].....	47
Figura 3.3 Andamento della conversione di CH ₄ in presenza di composizioni di alimentazione oscillante ($\lambda = 1 \pm 0.02$) al variare della frequenza [22].....	48
Figura 3.4 Conversione del metano durante la prova di condizionamento del catalizzatore.	49
Figura 3.5 Andamento della conversione del metano durante una prova di disattivazione.....	50
Figura 3.6 Prova di riferimento del catalizzatore Pd-Rh/Al ₂ O ₃ promosso con Ce-Zr.....	52
Figura 3.7 Conversioni e concentrazioni di NO, misurate in uscita dal reattore ed all'equilibrio termodinamico durante una prova con oscillazioni progressive del modulo stechiometrico.....	54
Figura 3.8 Conversioni di metano, d'ossigeno e produzione d'idrogeno, in presenza di NO, linea continua, e in assenza di NO, linea punteggiata, in prove con oscillazioni progressive del modulo stechiometrico.....	56
Figura 3.9 Conversioni di metano, d'ossigeno e produzione d'idrogeno, in presenza di NO, linea continua, e in assenza di NO, linea punteggiata, con la correzione del modulo stechiometrico nella prova contenente il monossido d'azoto, in prove con oscillazioni progressive del modulo stechiometrico.	57
Figura 3.10 Conversioni di metano, d'ossigeno e produzione d'idrogeno nelle due diverse prove sperimentali ad 1% di H ₂ O, linea punteggiata, e 3% di H ₂ O, linea continua.	59
Figura 3.11 Conversioni di metano, d'ossigeno e produzione d'idrogeno nelle due diverse prove sperimentali alimentata con CH ₄ /CO/H ₂ , linea punteggiata, e alimentata con CH ₄ , linea continua.	60
Figura 3.12 Conversione di metano, d'ossigeno e produzione di idrogeno in prove con oscillazione progressiva del modulo stechiometrico a diverse temperature: 425°C, 400°C, 350°C.	62
Figura 3.13 Conversione di metano, d'ossigeno e produzione d'idrogeno, alimentando CH ₄ , in prove con oscillazioni progressive del modulo stechiometrico a diverse temperature: 425°C, 400°C, 350°C.....	63
Figura 3.14 Conversione di metano, d'ossigeno e produzione di idrogeno in prove con oscillazioni progressive del modulo stechiometrico alimentata con CH ₄ /CO/H ₂ , linea punteggiata, alimentata con CH ₄ , linea continua.	64
Figura 3.15 Conversione di metano, d'ossigeno e produzione d'idrogeno, in prove con oscillazioni progressive del modulo stechiometrico con 1% H ₂ O, linea punteggiata, e con il 3% H ₂ O, linea continua.....	65
Figura 3.16 Conversioni di metano in un prova a gradino di temperatura in presenza ed in assenza di monossido d'azoto.	67
Figura 3.17 Conversioni e concentrazioni di NO a diverse temperature, in una prova a gradino di temperatura, misurate in uscita dal reattore ed all'equilibrio termodinamico.....	68

Figura 3.18 Conversioni e concentrazioni di NO in una prova a gradino di temperatura, misurate in uscita dal reattore ed all'equilibrio termodinamico, con 1% H ₂ O, linea punteggiata, e senza H ₂ O, linea continua.	69
Figura 4.1 Confronto delle conversioni di metano durante la prova di condizionamento dei due differenti catalizzatori.	72
Figura 4.2 Confronto tra l'andamento dei due differenti catalizzatori nelle condizioni di riferimento, Pd-Rh tratto punteggiato, Pd tratto continuo.	73
Figura 4.3 Conversioni e concentrazioni di NO, misurate in uscita dal reattore ed all'equilibrio termodinamico durante una prova con oscillazioni progressive del modulo stechiometrico, Pd e NO 960 ppm, linea continua, Pd-Rh e NO 900 ppm, linea punteggiata.	74
Figura 4.4 Prove di riferimento usando come combustibile il solo metano, Pd-Rh linea punteggiata, Pd linea continua.	75
Figura 4.5 Conversioni e concentrazioni di NO, in una prova ad oscillazioni del modulo stechiometrico utilizzando il catalizzatore a base di Pd, alimentando CH ₄	76
Figura 4.6 Conversioni e concentrazioni di NO, in una prova ad oscillazioni del modulo stechiometrico utilizzando il catalizzatore a base di Pd-Rh, alimentando CH ₄	77
Figura 4.7 Confronto del comportamento dei due differenti catalizzatori durante la ripetizione della prova di riferimento, Pd-Rh linea punteggiata, Pd linea continua.	78
Figura 4.8 Conversioni di metano, d'ossigeno e la produzione d'idrogeno in una prova ad oscillazioni del modulo stechiometrico per il catalizzatore a base di Pd, linea tratteggiata in assenza di NO, linea continua in presenza di NO.	79
Figura 4.9 Conversioni di metano, d'ossigeno e la produzione d'idrogeno in una prova ad oscillazioni del modulo stechiometrico per il catalizzatore a base di Pd, linea tratteggiata in assenza di NO, linea continua in presenza di NO, con la correzione del modulo stechiometrico.	80
Figura 4.10 Confronto del comportamento dei due differenti catalizzatori, linea tratteggiata Pd-Rh, linea continua Pd, in assenza di NO.	81
Figura 4.11 Conversioni di metano e produzione d'idrogeno in prove con oscillazioni progressive del modulo stechiometrico con diverse concentrazioni di monossido d'azoto.	82
Figura 4.12 Conversione di metano in una prova di disattivazione senza e con monossido d'azoto con catalizzatore a base di Pd.	83
Figura 4.13 Conversioni di metano, d'ossigeno e produzione d'idrogeno nelle due diverse prove sperimentali ad 1% di H ₂ O, linea punteggiata, e 3% di H ₂ O, linea continua.	84
Figura 4.14 Conversioni di metano, d'ossigeno e produzione d'idrogeno nelle due diverse prove sperimentali ad 0% H ₂ O e GHSV = 600000, linea punteggiata, e 3% di H ₂ O e GHSV = 400000, linea continua.	85

Figura 4.15 Conversioni del metano in un prova a gradino di temperatura in presenza di NO, linea punteggiata, e in assenza di monossido d'azoto, linea continua.....	86
Figura 4.16 Conversioni e concentrazioni di NO, in una prova a gradino di temperatura con catalizzatore a base di Pd.	87
Figura 4.17 Confronto del raggiungimento dell'equilibrio termodinamico nei due diversi catalizzatori, Pd, grafico sotto,e Pd/Rh, grafico sopra.....	88

Indice delle tabelle

Tabella 1.1 Limiti emissioni d'inquinanti della normativa euro 5.....	6
Tabella 1.2 limiti emissioni d'inquinanti della normativa euro 4.....	7
Tabella 2.1 Composizione delle bombole	16
Tabella 2.2 Flusso nominale dei Brooks.....	18
Tabella 2.3 Caratteristiche delle colonne.....	33
Tabella 2.4 Specie separate dalle colonne e rispettivi tempi di ritenzione.....	33
Tabella 2.5 miscela CH ₄ /CO/H ₂	38
Tabella 2.6 miscela CH ₄	39

Introduzione

Introduzione al lavoro di tesi

Nel presente lavoro di tesi sono stati studiati sistemi catalitici a base di palladio per l'abbattimento di metano presente nei gas di scarico di veicoli alimentati a gas naturale operanti in ciclo otto.

Il gas naturale appare come un'alternativa molto interessante ai combustibili tradizionali per svariati motivi, di origine strategico, economico e ambientale. Al settore dei trasporti è stato imputato circa un quarto delle emissioni di gas serra della unione europea, per limitare il più possibile l'emissione di CO₂ causata da questo settore si può ricorrere all'utilizzo di veicoli alimentati a gas naturale, in quanto il CH₄, principale componente del gas naturale, ha il più elevato rapporto idrogeno su carbonio, portando così ad avere le minori emissioni di CO₂ per kilometro, inoltre anche per quanto riguarda gli altri inquinanti, NOx, SOx e particolato questi veicoli presentano basse emissioni.

D'altro canto i veicoli alimentati a gas naturale hanno il problema della presenza di CH₄ nei gas esausti, il metano è infatti un forte gas serra che presenta un GWP, Global Warming Potential, di circa 20 volte superiore a quello dell'anidride carbonica. L'attuale sistema di abbattimento utilizzato è quello dei catalizzatori a "3 vie", che contemporaneamente hanno la funzione di abbattere le emissioni di CO, incombusti e di NOx. Nonostante i catalizzatori a "3 vie" siano un sistema consolidato per i motori a benzina incontrano delle problematiche per la loro applicazione ai veicoli a gas naturale, questo perché il metano presenta una certa refrattarietà nei riguardi delle reazioni di ossidazione, che rende i sistemi attualmente utilizzati non del tutto adeguati.

Allo scopo di migliorare l'efficienza di abbattimento di CH₄ dei moderni catalizzatori a "3 vie" è necessario comprendere i fattori che ne determinano le prestazioni nelle diverse condizioni di esercizio in funzione della composizione della fase attiva.

In questa ottica nel presente lavoro di tesi è stato analizzato il comportamento di un catalizzatore commerciale della società ECOCAT, avente una formulazione a base di Pd con aggiunta di piccole quantità di Rh, disperso su Al₂O₃ stabilizzata e promossa per aggiunta di ossido misto Ce-Zr-O avente proprietà OSC (Oxygen Storage Capacity). Sul sistema commerciale sono state effettuate numerose prove in varie condizioni, sottoponendolo a diverse temperature (350°C, 375°C, 400°, 425°C, 450°C), alla presenza di diverse concentrazioni di monossido d'azoto (1000 ppm, 500 ppm, 0 ppm), diversi livelli di concentrazione di vapore acqueo (0%, 1%, 3%) ed utilizzando due diverse miscele combustibili (CH₄, CH₄/CO/H₂). Tutte le prove sono state eseguite in un'ampia finestra del modulo stechiometrico (0.5-0.3-

0.2-0.1-1.0-1.1-1.2-1.3-1.5) in modo da riprodurre l'effetto delle variazioni di lambda in alimentazione al motore. I risultati ottenuti sono stati analizzati al fine di valutare e comprenderne le interazioni che vi sono tra l'efficienza di conversione di metano ed i vari possibili fattori agenti, tra cui appunto: temperatura, presenza d'acqua e di NO, stechiometria (difetto/eccesso di O₂) stato di ossidazione del catalizzatore.

Infine la campagna di prove sperimentali è stata ripetuta per un altro tipo di catalizzatore, sempre fornito dalla stessa società ma differente dal primo in quanto non vi è aggiunta finale di rodio nella formulazione, con lo scopo di analizzare l'effetto di tale elemento sulle prestazioni di conversione di CH₄ nelle diverse condizioni. È importante valutare l'effetto del rodio poiché nonostante sia presente in quantità modeste porta ad un sensibile aumento del costo di produzione del catalizzatore, che quindi va opportunamente giustificato.

Capitolo 1

Stato dell'arte della combustione catalitica del metano

Introduzione

Secondo una recente stima dell'European Environment Agency (EEA) il settore dei trasporti europei è fortemente dipendente da mezzi a combustione interna alimentati con derivati dal petrolio (circa il 96% del totale)[1]. I principali prodotti della combustione degli idrocarburi sono l'anidride carbonica (CO_2) e l'acqua (H_2O), il primo è un rinomato gas serra. Nella stessa relazione è stato stimato che il settore dei trasporti è responsabile del 24% dell'emissione di gas serra della EU nel 2009 [1]. Da quando secondo l'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) vi è una possibile connessione tra l'incremento di gas serra emessi dall'uomo e l'incremento di temperatura della terra osservato in questi ultimi 50 anni [2], è diventata una necessità ridurre il più possibile la dipendenza del settore dei trasporti dal petrolio. Se non bastasse oltre la produzione di CO_2 e H_2O , vi sono altri prodotti della combustione che sono dannosi all'uomo: il particolato (PM), il monossido di carbonio (CO), i composti organici volatili non metanici (NMVOCs), l'ozono (O_3), gli ossidi d'azoto (NO_x), gli ossidi di zolfo (SO_x). Difatto in molti paesi si sta affrontando questo problema introducendo limitazioni sempre più rigide sull'emissioni di questi prodotti.

La sostituzione dei combustibili prodotti dalla filiera del petrolio con risorse rinnovabili, come i biocombustibili, o l'utilizzo di motori elettrici o alimentati ad idrogeno, è la soluzione auspicabile per il lungo termine, ma in questo momento non sono sufficienti per poter soddisfare la richiesta d'energia. Proprio per questo motivo, la sostituzione dell'utilizzo di benzine e diesel con il gas naturale è la migliore soluzione attuabile in tempi brevi per la riduzione di emissioni di gas serra e non solo. Difatti, tra tutti gli idrocarburi il metano, che è il maggiore componente del gas naturale, ha il maggior rapporto tra idrogeno e carbonio, questo permette di ottenere una certa diminuzione di emissioni di CO_2 per km. Inoltre, i motori alimentati a gas naturale hanno una minore emissione di particolato rispetto ai motori diesel e il gas naturale non contiene componenti aromatici, che sono cancerogeni, ed ha una bassa concentrazione di zolfo rispetto a quella dei combustibili tradizionali [3]. D'altronde la presenza di metano incombusto nei gas di scarico rappresenta il maggior problema riguardo la sostenibilità del sistema, avendo difatti il metano un elevato Global Warming Potential (un potenziale di circa 20 volte superiore di quello della CO_2).

La concentrazione atmosferica globale di metano è cresciuta da un valore pre-industriale di circa 790 ppb a 1732 ppb nei primi anni novanta, ed ha raggiunto un valore di 1800 ppb nel 2010. La concentrazione atmosferica di metano del 2010 eccede abbondantemente il livello naturale degli ultimi 650.000 anni, che ha portato un incremento della concentrazione di metano da 320 a 790 ppb, come determinato dall'analisi delle carote di ghiaccio. I tassi di crescita sono diminuiti a partire dai primi anni novanta, consistentemente con le emissioni totali (somma delle sorgenti antropogeniche e naturali) che sono rimaste quasi costanti durante questo periodo. E' molto probabile che l'incremento osservato della concentrazione di metano sia dovuto alle attività antropiche, principalmente l'agricoltura e l'uso dei combustibili fossili, ma i contributi relativi delle diverse tipologie di sorgenti non sono ancor ben determinati.

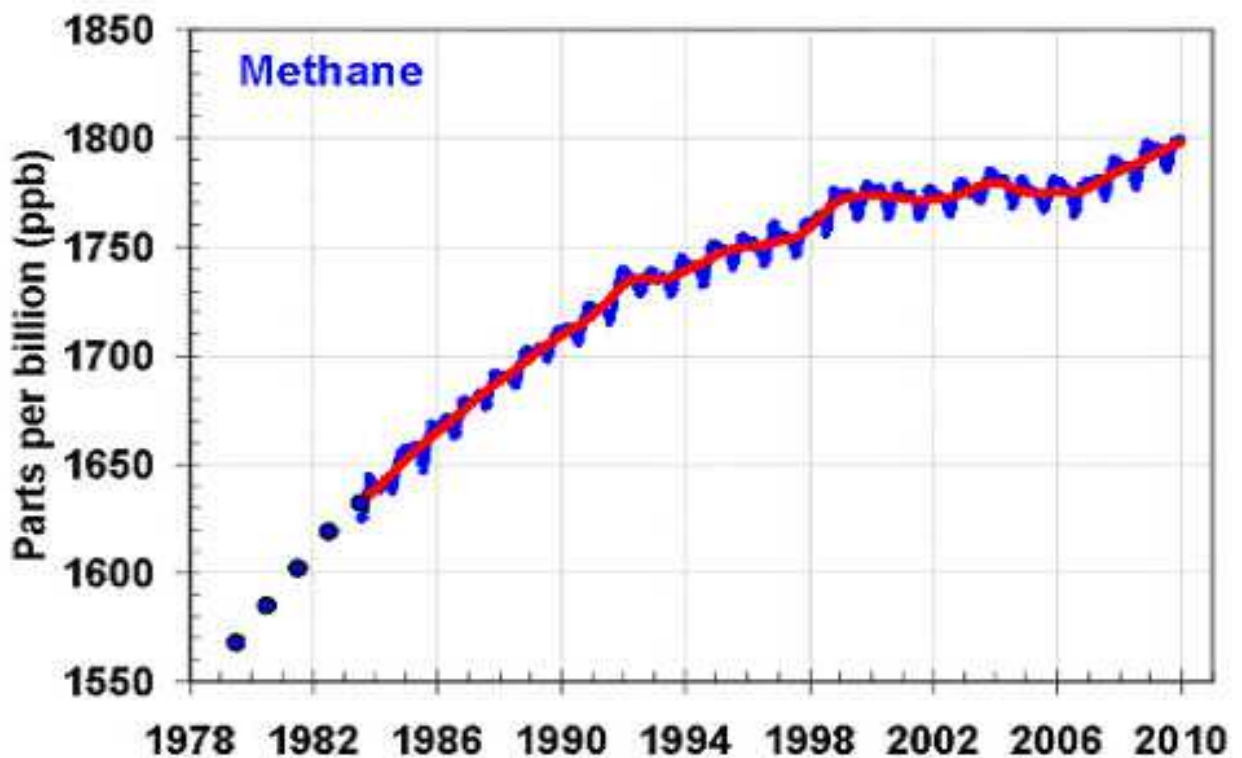


Figura 1.1 Concentrazioni di metano dal 1978 al 2010 fonte: NOAA Earth System Research Laboratory

I motori a ciclo Otto possono essere divisi in due categorie, stechiometrici o ad eccesso d'ossigeno, a seconda del rapporto tra aria e combustibile [4]. La tecnologia a combustione magra permette di ottenere minori emissioni di CH_4 e di NO_x rispetto ai motori stechiometrici. Tuttavia necessitano di complicati sistemi di trattamento dei gas esausti per poter abbattere gli inquinanti al di sotto delle soglie

richieste dalla legge. Il monossido di carbonio e gli idrocarburi incombusti vengono bruciati attraverso un catalizzatore ossidante, mentre i più promettenti sistemi per l'abbattimento di NOx sono le Lean NOx trap (LNT) e la Selective Catalytic Reduction (SCR) attraverso ammoniaca ed idrocarburi [5]. Per quanto riguarda i sistemi stechiometrici la tecnologia a cui ci si affida per l'abbattimento degli agenti inquinanti è principalmente il catalizzatore a "tre vie" (TWCs), che simultaneamente riduce le emissioni dei principali inquinanti (NOx, CO, CH₄). Definendo lambda (λ) come il rapporto tra l'effettiva quantità d'aria alimentata al motore e quella stechiometrica necessaria per bruciare completamente il combustibile, la finestra di lambda in cui opera al meglio la tecnologia TWCs è molto sottile: operando al di fuori di questa finestra si riduce fortemente l'efficienza di abbattimento del sistema, che quindi porta ad un aumento delle emissioni. Per questo è necessaria una sonda lambda che a seconda del livello di ossigeno nei gas di scarico controlla l'alimentazione d'aria al motore, in modo d'avere sempre un'alimentazione di ossigeno intorno al valore stechiometrico. D'altronde i TWCs sono un sistema ormai ben consolidato per il trattamento dei gas esausti dei motori a benzina, ma non sono ancora stati ottimizzati per quanto riguarda le applicazioni su motori a gas naturale. Oltretutto la combustione del metano è ostica, soprattutto a basse temperature (350°-500°), per colpa dell'alta stabilità della molecola del metano. Quindi è necessario studiare nuovi materiali e strategie in modo da migliorarne le prestazioni.

1.1 Stato dell'arte della combustione catalitica del metano.

La combustione catalitica del metano è stata ampiamente studiata come alternativa alla combustione termica tradizionale, dimostrando di poter essere efficace nei combustori di turbine a gas, riuscendo così a diminuire le temperature di combustione ottenendo così una minor produzione di inquinanti e riducendo il problema del raffreddamento delle prime schiere di pale della turbina, d'altronde una riduzione della temperatura massima in ingresso porta a riduzioni del rendimento di primo principio del sistema, quindi ad oggi la combustione catalitica del metano viene principalmente utilizzata per l'abbattimento delle emissioni di gas metano, gas con elevato GWP, da veicoli a gas naturale (NGVs).

Negli ultimi anni sono state introdotte severe limitazioni nelle emissioni di sostanze inquinanti quali, NOx, SOx e gas serra. Ovviamente anche i NGVs, il cui utilizzo sta subendo un notevole sviluppo in diversi paesi sviluppati, debbono sottostare a tali limitazioni.

Mezzo/classe veicolo	Motorizzazione	CO	THC/NMHC	NOx	Particolato	Unità di misura
Autoveicolo e Autocarri leggeri M	Benzina	1	0,1/0,068	0,06	0,005	g/km
	Diesel	0,5	0,23 (THC + NO _x)	0,18	0,005	
Autocarri leggeri N ≤ 1.305 kg Autocarri leggeri ≤ 1.760 kg Autocarri leggeri > 1.760 kg	Benzina	1	0,1/0,68	0,06	0,005	g/km
		1,81 2,27	0,13/0,9 0,16/0,108	0,075 0,082		
	Diesel	0,5	0,23 (THC + NO _x)	0,2	0,005	g/km
		0,63 0,74	0,265 (THC+NO _x) 0,35 (THC + NO _x)	0,26 0,31		

Tabella 1.1 Limiti emissioni d'inquinanti della normativa euro 5.

L'utilizzo del gas naturale come combustibile per applicazioni automobilistiche offre numerosi vantaggi dal punto di politico, economico ed ambientale. L'elevata disponibilità e la necessità di diversificare le risorse energetiche rendono il GN un'alternativa interessante ai tradizionali combustibili prodotti dalla filiera del petrolio.

Con l'introduzione della norma Euro 5 nel 2009 sono state introdotte delle nuove limitazioni per le emissioni degli idrocarburi non metanici, limitando il loro rilascio nella atmosfera a 68 mg/km [6]. Inoltre è stato Confermato il limite di 100 mg/km per le emissioni totali di idrocarburi, già introdotto nella normativa euro 4, quindi anche il metano è sottoposto a delle limitazioni. Inoltre è stato ridotto il limite delle emissioni degli NOx fino a 60 mg/km, ossia una riduzione del 25% delle emissioni rispetto alla norma Euro 4, ed è stata introdotta anche una limitazione sul particolato di 5 mg/km per i motori a benzina ad ignizione diretta che funzionano in miscela magra. Mentre la normativa euro 6 porterà a stringenti limitazioni a riguardo delle emissioni totali di THC ed NOx per i motori diesel, non modificando le limitazioni introdotte dalla normativa euro 5 per quanto i riguarda i motori a ciclo otto e tale norma scatterà il 1° settembre del 2014 per le omologazioni di nuovi modelli mentre diventerà obbligatoria dal 1° gennaio del 2016 per tutte le vetture immatricolate.

Mezzo/classe veicolo	Motorizzazione	CO	THC	NO _x	Particolato	Unità di misura
Autoveicolo e Autocarri leggeri M	Benzina	1	0,1	0,08		g/km
	Diesel	0,5	0,3 (HC + NO _x)	0,25	0,025	
Autocarri leggeri N ≤ 1.250 kg Autocarri leggeri ≤ 1.700 kg Autocarri leggeri > 1.700 kg	Benzina	1	0,1	0,08		g/km
		1,82	0,13	0,10		
		2,27	0,16	0,11		
Diesel	0,5	0,3 (THC + NO _x)	0,25	0,025		
	0,63	0,39 (THC + NO _x)	0,33	0,04		
	0,74	0,46 (THC + NO _x)	0,39	0,06		
Autocarri pesanti	qualsiasi	1,5	0,46	3,5	0,02	g/kWh

Tabella 1.2 limiti emissioni d'inquinanti della normativa euro 4.

Ad oggi due tecnologie vengono usate per soddisfare queste limitazioni, i motori a combustione magra ($\lambda = 1,7-1,8$) che permettono di ottenere buoni consumi e basse emissioni di NO_x, ma allo stesso tempo si hanno delle elevate emissioni di incombusti, quindi necessitano comunque una combustione catalitica dei gas di scarico [3]. L'altra tecnologia è la combustione stechiometrica con ricircolo dei gas esausti (EGR), che consente di avere alte efficienze nella conversione del combustibile [3], ed utilizzano catalizzatori a "tre vie", per il simultaneo abbattimento di CO, CH₄ e NO_x. Quest'ultima è considerata come la più promettente tecnologia per soddisfare le future norme sull'emissioni di inquinanti.

1.2 Catalizzatori per la combustione del metano

Ad oggi il sistema più comune per l'abbattimento degli incombusti e del monossido di carbonio è la combustione catalitica. Normalmente minore è la lunghezza della catena dell'idrocarburo e maggiore è la stabilità della molecola, quindi maggiore sarà la temperatura necessaria per iniziarne

l'ossidazione[7,8]. Questo fa del metano l'idrocarburo più difficile da bruciare a basse temperature (fig 1.2).

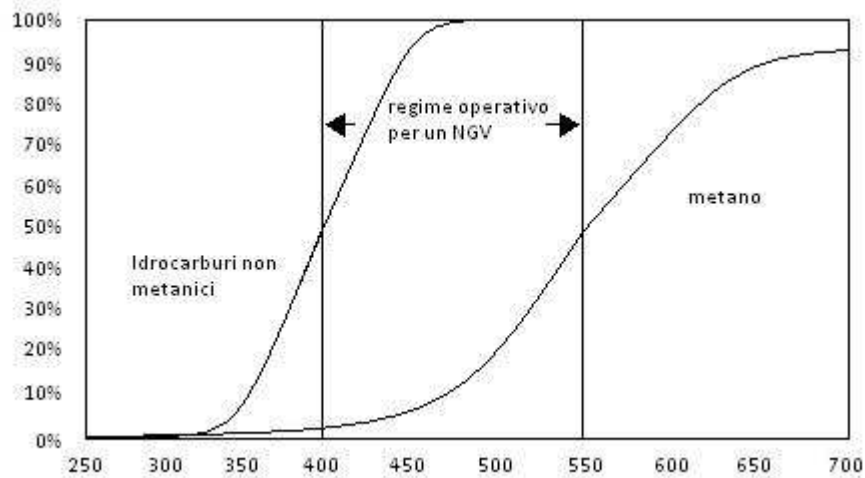


Figura 1.2 Curve di light-off per il metano e per gli idrocarburi non metanici e il range di temperature dei gas di scarico di un veicolo alimentato a gas naturale (NGV)[8].

Inoltre con l'aumentare dell'efficienza dei motori si hanno dei gas di scarto sempre più freddi, questo fa sì che lavorare a basse temperature non sia più solo un problema legato all'avviamento a freddo. Quindi il catalizzatore dovrà lavorare con una piccola concentrazione di metano (500-1000 ppm) e a basse temperature (minori di 500°C). Inoltre vi sono elevate concentrazioni di H₂O (10-15%) e CO₂ (15%) dovute alla combustione del metano nel motore, che come vedremo soprattutto per quanto riguarda la presenza di H₂O, possono condizionare negativamente l'attività del catalizzatore. D'altra parte vi possono essere tracce di zolfo non solo per via del contenuto residuo nel gas naturale (circa 1 ppm) ma anche per via degli oli lubrificanti, sarà quindi necessario che il catalizzatore sia resistente all'avvelenamento da zolfo. Infine anche la presenza degli NO_x incide sul comportamento del catalizzatore.

1.3 Catalizzatori a base di palladio

Per la completa combustione del metano, nelle condizioni citate sopra, sono state studiate due famiglie di catalizzatori: i metalli nobili e gli ossidi di metalli di transizione. Gli studi si sono principalmente occupati dei metalli nobili, in quanto avendo un'elevata attività sono i più indicati per lavorare a basse

temperature, inoltre hanno una buona affinità verso il metano, che come detto prima è l'idrocarburo più difficile da ossidare.

I catalizzatori a base di palladio sono riconosciuti come i materiali più attivi per l'ossidazione in applicazioni con eccesso d'ossigeno, grazie anche alla proprietà di elevata stabilità termica e di bassa volatilità nelle condizioni operative [7,8]. È riconosciuto che si possono formare diverse specie di ossidi di palladio in atmosfera ricca d'ossigeno, questo a seconda della temperatura, della pressione parziale dell'ossigeno e della dispersione delle particelle di Pd [9,10], inoltre sia il PdO che il Pd possono essere presenti contemporaneamente nel catalizzatore [11,12].

In presenza di ossigeno, il palladio si ossida a PdO, principale specie attiva nella combustione catalitica, a temperatura compresa tra i 300 e i 400°C: esso risulta stabile in aria a pressione atmosferica fino a 800°C. Oltre questa temperatura, la specie stabile è il palladio metallico. Invece in presenza di una percentuale di ossigeno pari a 2-4%, la specie PdO risulta essere termodinamicamente stabile in un intervallo di temperatura in cui il catalizzatore è attivo, a partire da 300°C fino ad arrivare a circa 600°C. Comunque, la stabilità della specie PdO risulta essere notevolmente influenzata dalla tipologia di supporto utilizzato: la spiegazione è da ricercarsi nell'esistenza di particolari interazioni che nascono tra il supporto e l'ossido di palladio [13]. D'altra parte anche la rigenerazione dell'ossido di palladio da palladio metallico risulta essere influenzata dalla tipologia di supporto.

1.4 Interazioni col supporto

L'attività del catalizzatore può essere notevolmente aumentata se esso viene depositato su un supporto che ha un'elevata superficie specifica di contatto, come l'allumina, questo perché ne aumentano la dispersione e la stabilità contro la sinterizzazione. Il materiale con cui è costituito il supporto può anche modificare le proprietà del catalizzatore influenzando la struttura delle particelle attive depositate sul supporto. D'altronde si ritiene che avvengano molte reazioni solo all'interfaccia tra metallo e supporto, dove grazie a dei fenomeni di trasferimento di carica, vi è una diversa densità di elettroni che può portare a dei cambiamenti delle proprietà di chemisorbimento del metallo [14,15].

1.5 Catalizzatori a “tre vie” per motori stechiometrici

Come già accennato il sistema su cui si fa affidamento per il trattamento dei gas di scarico per un motore stechiometrico è principalmente un adattamento della tecnologia del catalizzatore a “tre vie” (TWCs) utilizzata per i motori a benzina (figura 1.3).

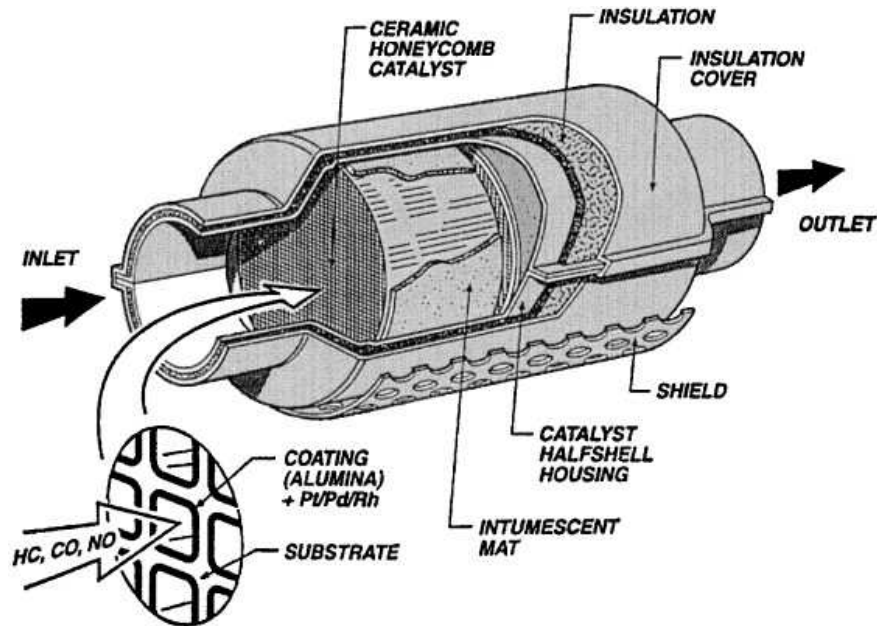


Figura 1.3 Struttura di un convertitore a tre vie.

Dove vengono usati metalli nobili tra cui il platino e il palladio, o combinazioni tra essi, questo perché hanno un'elevata capacità di ossidare il metano e il monossido di carbonio [16]. Inoltre, si è dimostrato che il rodio è il più attivo dei metalli nobili per l'abbattimento degli NOx, questo perché ha un'alta capacità di ridurre il NO [17,18]. Difatti, piccole quantità di rodio vengono introdotte nella produzione di TWCs.

Per ottimizzare la loro efficacia è necessario avere una grande area esposta al flusso dei gas esausti, quindi questi vengono guidati da un involucro metallico attraverso un elemento cilindrico monolitico in materiale ceramico, avente forma di nido d'ape. Tale struttura assicura un'ampia superficie di contatto con i gas, piccole perdite fluidodinamiche ed una buona resistenza meccanica e termica.

Considerando ora i processi chimici che avvengono nel catalizzatore, si capisce come esso necessiti di lavorare in un'atmosfera strettamente stechiometrica, difatti per l'ossidazione degli incombusti occorre la presenza di O₂, mentre la riduzione degli NOx richiede la presenza di componenti riducenti. La sottile finestra di lavoro e l'andamento delle conversione degli inquinanti sono mostrati dalla figura 1.4.

Per ottenere un'atmosfera sempre intorno allo stechiometrico vi è una sonda di O_2 , detta anche sonda lambda, che indica se il motore sta funzionando con miscela ricca o magra e quindi grazie ad un sistema di controllo ad anello chiuso regola l'alimentazione di combustibile al motore, comunque per ampliare la finestra operativa del TWC vengono introdotti dei componenti che possono immagazzinare ossigeno, come il cerio e lo zirconio, che difatti hanno la capacità di immagazzinare/rilasciare ossigeno in atmosfere magre/ricche[19,20].

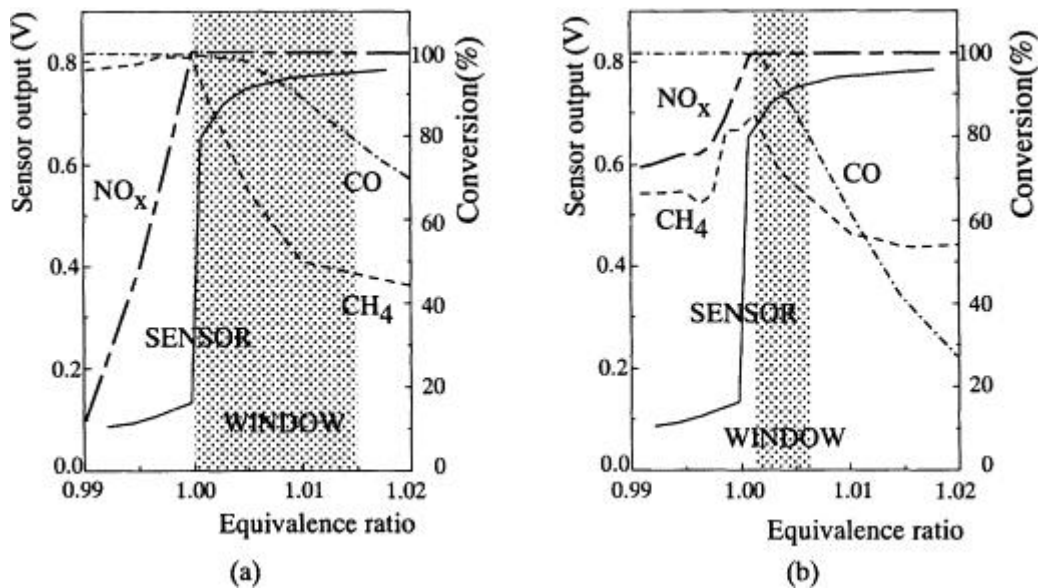


Figura 1.4 Conversioni dei principali inquinanti in funzione del rapporto di equivalenza ($\phi = 1/\lambda$), risposta del sensore lambda, finestra di funzionamento del convertitore catalitico a 3 vie, in un motore a gas naturale. Sensore OZA-21-F, catalizzatore: (a) fresco (Pt=1.2 g/l Rh=0.3 g/l); (b) dopo 9000 h di funzionamento. Motore a gas: Yanmar Diesel Engine Co., Ltd. 4GP100-C, temperatura=873 K, GHSV=40,000 h⁻¹.

L'efficienza di conversione di un convertitore trivalente dipende principalmente dai seguenti parametri:

- Tempo di permanenza dei gas nel convertitore;
- Temperatura di funzionamento del substrato attivo.
- Invecchiamento e/o avvelenamento dei catalizzatori.

Il tempo di permanenza è funzione del volume del convertitore e della portata di gas combusti scaricati. Per mantenere un'elevata efficienza il convertitore dovrebbe essere fatto funzionare in un intervallo di temperatura ottimale, tra circa 300 e 800°C [21]. Per valori superiori di temperatura vi è il rischio di processi di sinterizzazione, che portano ad una conseguente riduzione della superficie catalitica attiva;

mentre per valori inferiori di temperatura si hanno bassi livelli di conversione, questo porta a collocare la marmitta catalitica ad una distanza opportuna dagli scarichi dei cilindri.

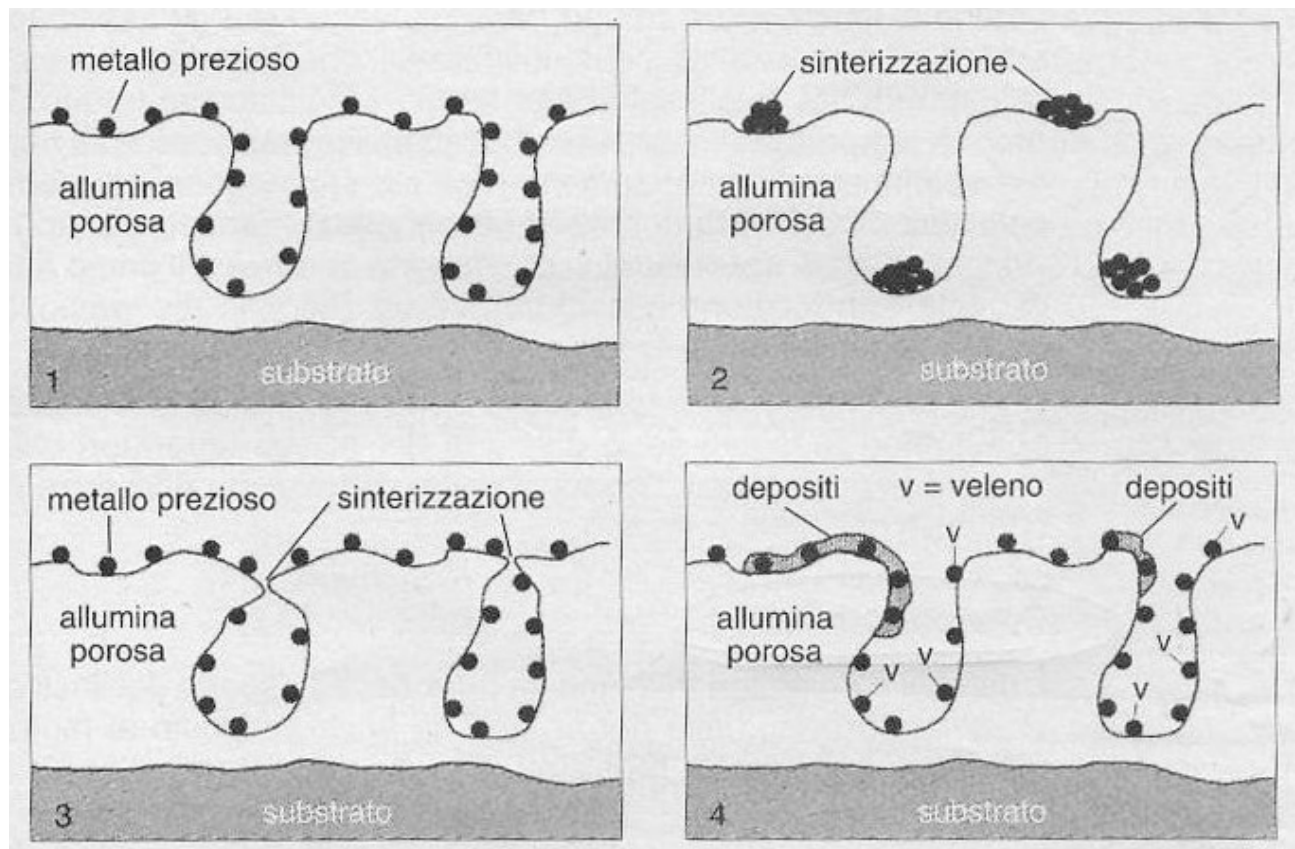


Figura 1.5 invecchiamento ed avvelenamento, distribuzione idealmente uniforme del catalizzatore attivo (caso 1), sinterizzazione del catalizzatore (caso 2), sinterizzazione del rivestimento poroso (caso 3), avvelenamento (caso 4) [21].

Tra le varie cause che possono provocare processi di invecchiamento e/o avvelenamento dei catalizzatori una delle più ricorrenti è l'eventuale eccessiva temperatura di funzionamento raggiunta dal rivestimento attivo. In questi casi, figura 1.5, si può passare da una ideale distribuzione uniforme (caso 1) del catalizzatore sulla superficie porosa del supporto, alla loro combinazione in grossi cristalli, a causa di un processo di sinterizzazione termica (caso 2), che porta ad una evidente diminuzione della superficie attiva. Alti valori di temperatura possono portare alla sinterizzazione del rivestimento poroso dei canali, con conseguente ostruzione dei canali (caso 3).

L'avvelenamento dei catalizzatori invece avviene tramite alcuni materiali, tra i quali Pb, Hg, Cd che reagiscono selettivamente con i metalli nobili formando leghe inattive attraverso dei processi irreversibili (caso 4). Oppure il veleno viene solo selettivamente adsorbito, come avviene con gli ossidi di zolfo, che porta in questo caso ad un processo di disattivazione del sito del tipo reversibile. Si possono

anche avere processi di avvelenamento non selettivi causati dal deposito di impurità sui metalli nobili (caso 4), che ne bloccano l'attività.

Nonostante la tecnologia dei catalizzatori trivalenti per i motori a benzina sia ben consolidata, è necessario continuare lo studio di questa tecnologia per le applicazioni su veicoli alimentati a gas naturale.

Capitolo 2

Descrizione dell'impianto, dell'attrezzature e delle prove sperimentali

2.1 Introduzione

In questo capitolo viene descritto l'impianto utilizzato per le prove di combustione catalitica del metano, illustrandone le varie attrezzature e introducendo le varie procedure durante questo lavoro di tesi.

2.2 Impianto per prove di combustione catalitica

Le prove di combustione catalitica del metano, effettuate durante questo lavoro di tesi, sono state svolte sull'impianto raffigurato in figura 2.1, il cui schema è mostrato in figura 2.2.

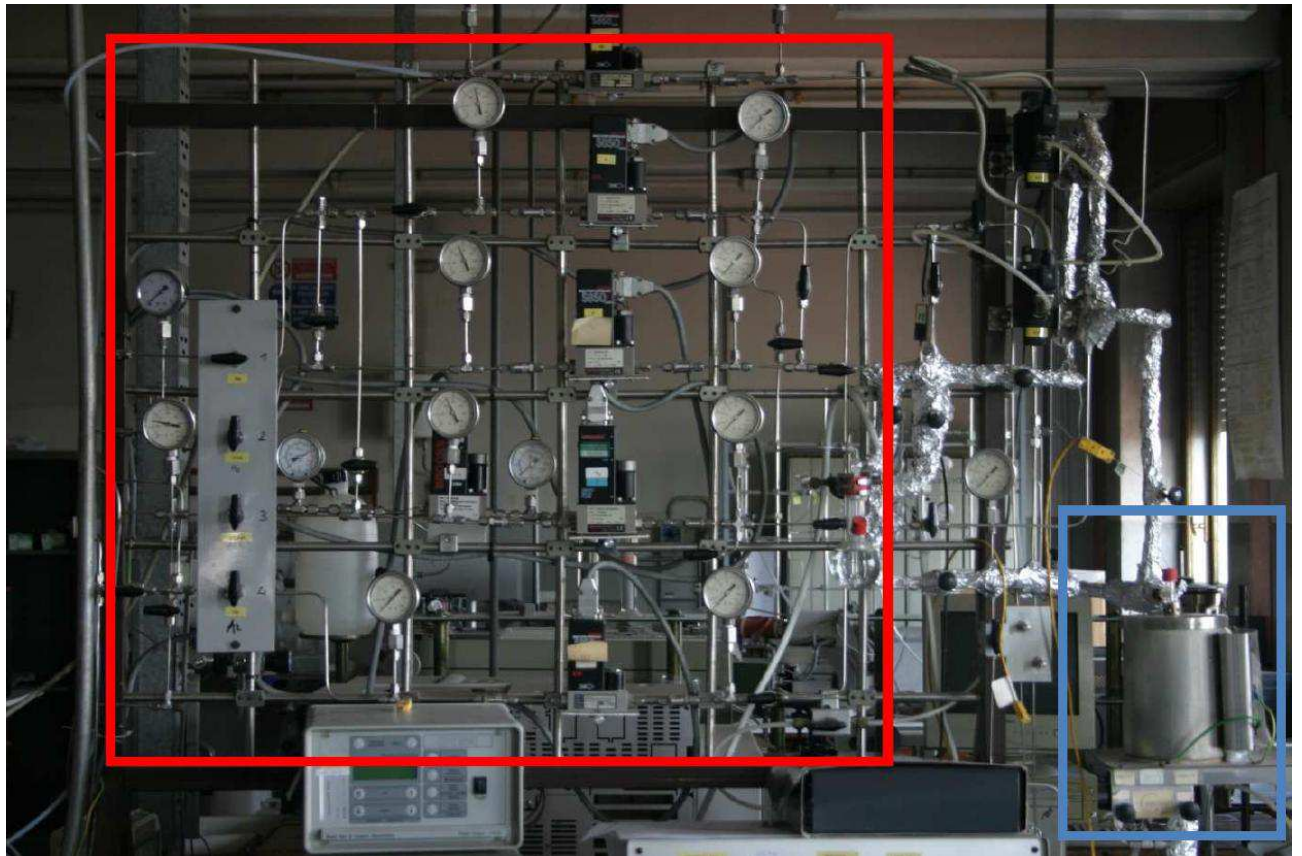


Figura 2.6 Impianto sperimentale.

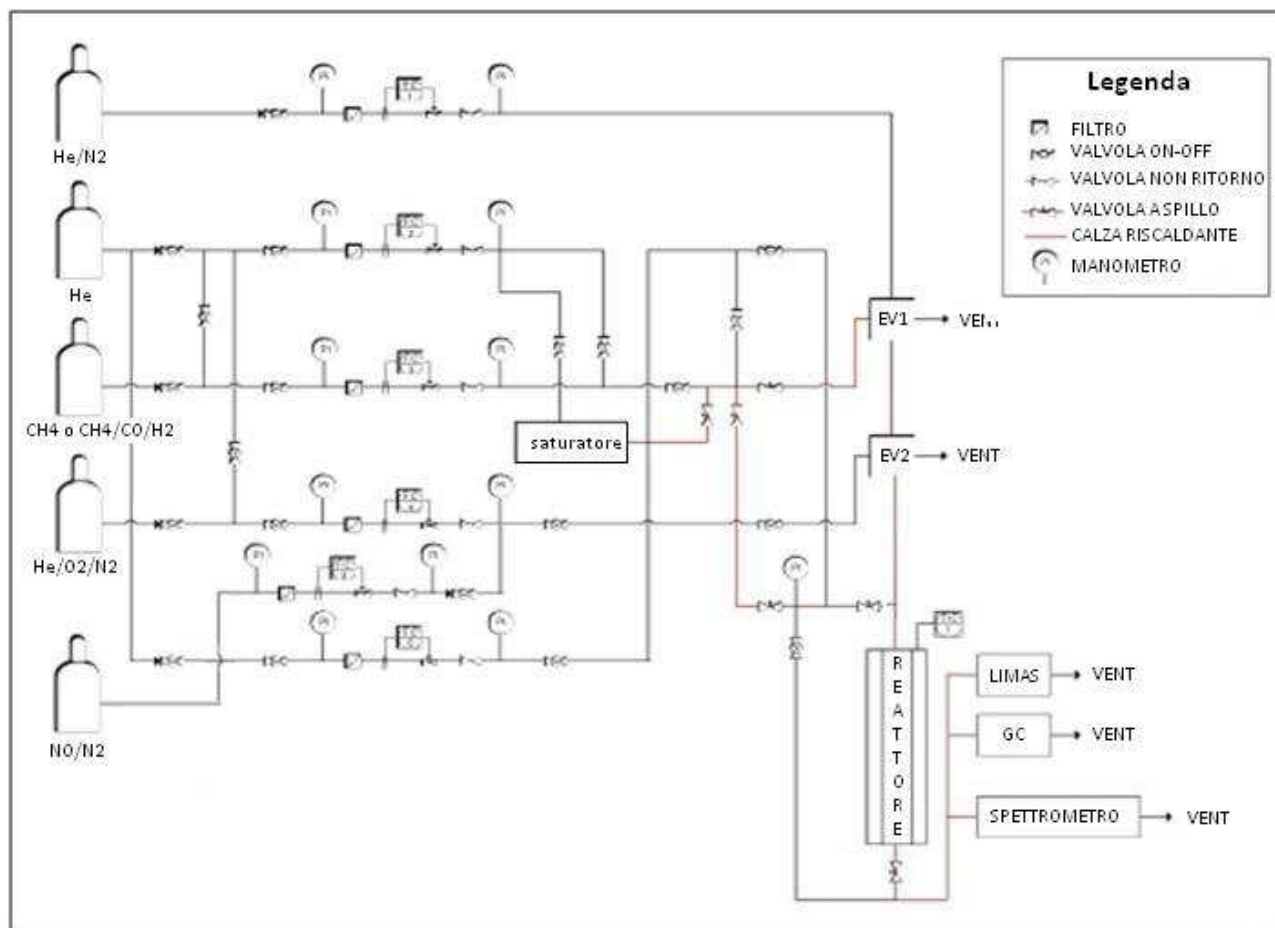


Figura 2.7 Schema d'impianto.

L'impianto è composto da tre sezioni principali:

1. Sezione di alimentazione (evidenziata di rosso);
2. Sezione di reazione (evidenziata di blu);
3. Sezione di analisi.

Tutte le linee dell'impianto sono mantenute a temperature adeguate mediante l'utilizzo di calze riscaldanti, collegate a controllori e regolatori di tipo PID. La misura della temperatura è effettuata in vari punti mediante termocoppie di tipo j. Siccome durante la quasi totalità delle prove viene alimentata dell'acqua nell'impianto, il set point è stato impostato a 120°C per evitare fenomeni di condensazione lungo le linee dell'impianto. In particolare le linee dell'impianto mantenute in temperatura sono:

- Linea di alimentazione del reattore;
- Linea di uscita dal reattore;
- Linee di ingresso e uscita delle elettrovalvole;
- Zona di ingresso, uscita ed il forno del gascromatografo;
- Linea d'ingresso e spettrometro di massa.

2.2.1 Sezione di alimentazione

I reagenti utilizzati per le prove sperimentali (elio, metano, idrogeno, monossido di carbonio, monossido d’azoto, ossigeno ed azoto) sono stoccati in bombole poste all’esterno del laboratorio. Le miscele contenute nelle bombole usate presentano le composizioni mostrate nella tabella 2.1.

Bombola	Composizione (v/v)
CH ₄	CH ₄ = 1,63% Ar = 1999 ppm He a bilancio
Miscela	CH ₄ = 3,05 % H ₂ = 2 % CO = 11,98 % N ₂ a bilancio
O ₂	O ₂ = 20,23% N ₂ = 10,08 % He a bilancio
NO	NO = 1,53 % N ₂ a bilancio

Tabella 2.3 Composizione delle bombole

Tutte le bombole sono dotate di dispositivi di riduzione della pressione che consentono di decomprimere il gas dalla pressione di stoccaggio (120-200 bar) alla pressione di utilizzo dei regolatori di portata massiva (3 bar).

L’alimentazione all’impianto dei reagenti è costituita da una serie di linee in acciaio inox del diametro interno di 1/8 di pollice, ognuna dotata di:

- Valvole di intercettazione di tipo on/off;
- Manometri a molla Bourdon (fondo scala 6 bar o 1,6 bar);
- Filtri a maglie metalliche (per proteggere la strumentazione da eventuali impurezze presenti nel gas alimentato);
- Regolatori di portata (Brooks, vedi paragrafo 2.2.1.1);
- Valvole di non ritorno;
- Valvole di by-pass;
- trappole per ossigeno ed acqua, con filtro in sodio idrossido silicato, posto a monte della valvola di intercettazione dell’elio (Oxiclear).

L'impianto è dotato di due elettrovalvole a pulso (EV1 e EV2 in figura 2.2), che permettono istantaneamente di variare la miscela alimentata al reattore nel corso delle prove sperimentali. Il loro funzionamento è illustrato in figura 2.3:

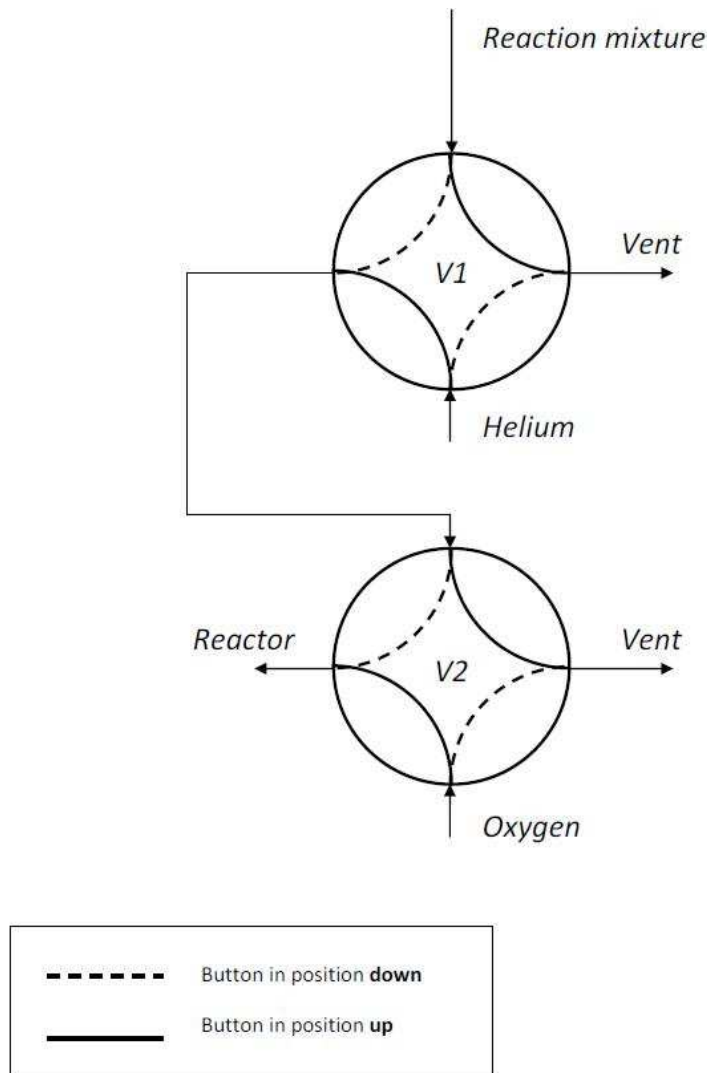


Figura 2.8 Modalità di funzionamento elettrovalvole.

La dinamica di funzionamento delle elettrovalvole coinvolge la miscela di reazione e un flusso di gas inerte, composto da He e N₂. L'abbassamento dell'interruttore della EV1 permette alla miscela reagente di raggiungere il reattore, mentre il gas inerte viene scaricato al vent. Viceversa, alzando l'interruttore andremo ad alimentare il gas inerte al reattore, scaricando la miscela reagente al vent.

2.2.1.1 Regolatori di portata massiva

I regolatori di flusso (figura 2.4) posti lungo le linee di alimentazione dei reagenti sono del tipo 5850S e 5850TR della ditta Brooks: sono dei misuratori termici di flusso massivo. Il flusso nominale dei vari regolatori è descritto in tabella 2.2:

Linea di alimentazione	Flusso nominale (Ncc/min)
He di purga	200
He al saturatore	500
Metano/Miscela	200
NO	200
Ossigeno	50
He di bilancio	100

Tabella 2.4 Flusso nominale dei Brooks.



Figura 2.9 Regolatore Brooks tipo 5850S.

Tutti i regolatori di flusso sono collegati ad una coppia di centraline (figura 2.5) a quattro canali, sempre della ditta Brooks, di tipo 0154, che permettono di impostare l’apertura dei regolatori.



Figura 2.10 Centraline di controllo dei regolatori di flusso.

Per ogni regolatore di flusso è stato necessario ricavare una retta di calibrazione associata al gas in uso (rispettivamente elio di purga, elio al saturatore, metano, ossigeno, monossido d’azoto ed elio di bilancio), misurando le portate dei gas corrispondenti alle varie aperture dei regolatori di flusso, che variano da 0 a 100. Per misurare i flussi effettivi, viene utilizzato un flussimetro a bolle collegato al vent posto a valle dell’impianto. La retta di calibrazione si ottiene mediante regressione dei punti (flussi in funzione dell’apertura dei Brooks) misurati in questo modo; così facendo è possibile ricavare l’apertura del Brooks che garantisce il passaggio della portata desiderata. Un esempio di calibrazione è illustrato in figura 2.6.

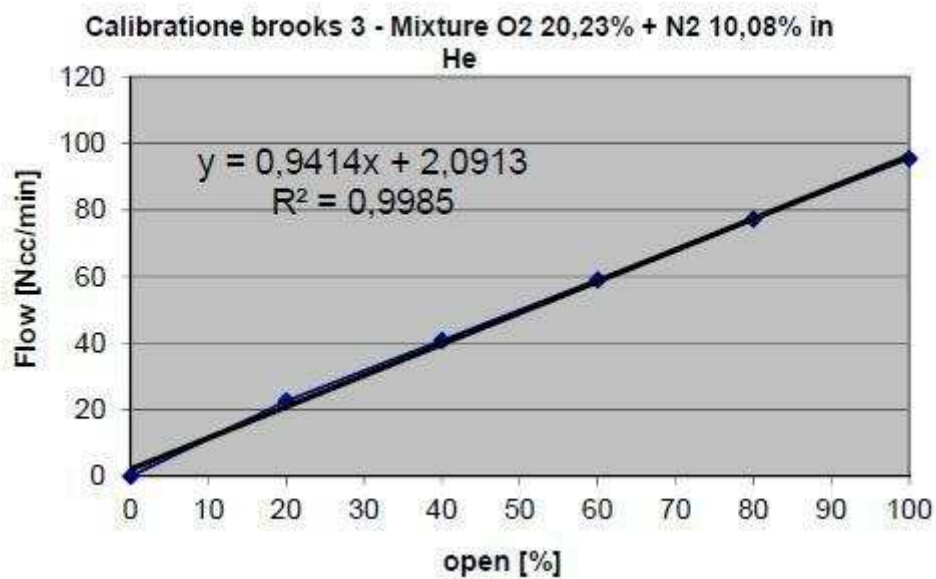


Figura 2.11 Retta di calibracione per il Brooks dell'ossigeno.

2.2.1.2 Alimentazione di H₂O: Saturatore

La linea che consente il flusso di elio al reattore è dotata di un saturatore (figura 2.7), che permette l'alimentazione di acqua durante le prove sperimentali. Questa linea è munita di un'opportuna valvola, aprendo la quale è possibile inviare il flusso di elio nel saturatore, contenente acqua distillata, che gorgoglia ed esce saturo.



Figura 2.12 Saturatore.

Attraverso l'ipotesi del raggiungimento della saturazione, è possibile calcolare la portata di elio necessaria al saturatore per poter alimentare determinate portate di acqua, necessarie per lo svolgimento delle prove sperimentali.

Si calcola la frazione molare di acqua in fase gas a temperatura e pressione fissate sulla base dell'equilibrio liquido-vapore:

$$y_{H_2O} = \frac{p^{\circ}_{H_2O}(T)}{p}$$

Con:

y_{H_2O} = frazione molare di acqua in condizioni di saturazione;

$p^{\circ}_{H_2O}(T)$ = tensione di vapore dell'acqua alla temperatura di esercizio del saturatore (T ambiente);

p = pressione di esercizio del saturatore (pressione ambiente).

La tensione di vapore alla temperatura di esercizio (T) è stata calcolata attraverso la seguente equazione:

$$p^{\circ}_{H_2O}(T) = p_c * \exp [((1 - X)^{-1} * (a * X + b * X^{1,5} + c * X^3 + d * X^6))]$$

Con:

$X = 1 - (T/T_c)$;

T_c = temperatura critica (647,3 K per H₂O);

p_c = pressione critica (221,6 bar per H₂O);

$a = -7,74651; b = 1,45838; c = -2,7758; d = -1,23308$.

La portata molare di H₂O alimentata al reattore è quindi pari a:

$$F_{H_2O} = F_{TOT} * y_{H_2O} = \frac{F_{He}^{sat}}{(1 - y_{H_2O})} * y_{H_2O} = F_{He}^{sat} * \frac{y_{H_2O}}{(1 - y_{H_2O})}$$

Con:

F_{H_2O} = flusso di acqua uscente dal saturatore;

F_{TOT} = flusso totale uscente dal saturatore;

F_{He}^{sat} = flusso di elio entrante nel saturatore.

Dal momento che non è possibile regolare la temperatura del saturatore, non essendo contenuto in un termostato o in un bagno di sostanza, è possibile regolare la portata d'acqua alimentata al reattore solamente modificando la portata di elio che flussa nel saturatore.

2.2.2 Sezione di reazione

Questa sezione è quella in cui avvengono le reazioni chimiche. E' costituita quindi dal catalizzatore, che viene caricato in forma di letto impaccato di polveri dentro un reattore in quarzo, alloggiato a sua volta in un forno elettrico , che fornisce il calore necessario a regolare la temperatura.

2.2.2.1 Catalizzatore

Normalmente i catalizzatori utilizzati per l'abbattimento di emissioni da autoveicoli si presentano sotto forma di monolita a nido d'ape, dove la polvere attiva del catalizzatore viene dispersa su un supporto ceramico a forma di nido d'ape. Per l'impianto è necessario avere dei campioni in polvere, quindi o si ha direttamente il catalizzatore stesso in polvere, oppure è possibile macinare direttamente la struttura a nido d'ape ove è stato distribuito il catalizzatore. La polvere di catalizzatore caricata nel reattore deve possedere una granulometria precisa, cioè con dimensioni comprese tra 76 e 104 μm), per evitare l'insorgere di eccessive perdite di carico lungo il reattore, limitando l'influenza di fenomeni diffusivi intra e inter-fase. A questo scopo si effettua una vagliatura con setacci di opportune dimensioni (tra 140 mesh e 200 mesh).

Dei due catalizzatori sottoposti a prove, uno è stato ottenuto per macinazione da un catalizzatore commerciale nella suo stato ultimo, la struttura a nido d'ape. L'altro era fornito direttamente sotto forma di polvere. Per poter confrontare le prestazioni dei due catalizzatori è stato necessario diluire il secondo, con polvere di quarzo, in maniera che in entrambi casi il rapporto tra polvere attiva ed inerte fosse lo stesso. Difatti quando si macina la struttura a nido d'ape, la parte inerte dello scheletro ceramico del nido d'ape sarà presente insieme alla polvere attiva del catalizzatore.

Avendo queste informazioni del catalizzatore commerciale:

- Numero di celle per pollice quadrato: 400 CPSI (Cells Per Square Inches);
- Spessore di parete: 6,5 mils=0,0165 cm
- Quantità di polvere catalitica riferita alla superficie del catalizzatore: 50 g / m²;
- Dimensione delle celle del nido d'ape [mm].

E' stato possibile stimare la quantità di fase attiva per volume macinato nel modo seguente:

$$m = \frac{2,54}{\sqrt{400}} = 0,127 \text{ cm} \quad (\text{ampiezza cella})$$

$$d = m - \delta = 0,1105 \text{ cm} \quad (\text{diametro equivalente cella})$$

$$\epsilon = \frac{d^2}{m^2} = 0,757 \quad (\text{grado di vuoto})$$

$$\frac{S}{V} = \frac{4\sqrt{\epsilon}}{m} = 27,4 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{superficie/ volume})$$

$$\frac{m}{V} = 5 \text{ mg/cm}^2 \times \frac{S}{V} = 137 \text{ mg/cm}^3$$

Macinando 1 cm³ di monolita a nido d'ape si ottengono 460 mg di polvere contenenti 137 mg di fase attiva. Prelevando un campione di 201 mg si avranno quindi 60 mg di fase attiva con un rapporto diluente inerte/catalizzatore = 2,35.

Nel caso del catalizzatore disponibile in polvere il letto catalitico è stato ottenuto miscelando 60 mg di catalizzatore attivo con 141 mg di polvere di quarzo inerte allo scopo di ottenere lo stesso rapporto diluente/fase attiva.

2.2.2.2 Reattore

Per le prove sperimentali è stato usato un reattore a letto impaccato di polveri (figura 2.8), costituito da un tubo cilindrico di quarzo dallo spessore di 2 mm e del diametro interno di 7 mm. Il corpo centrale, in cui viene inserito il letto catalitico, presenta una lunghezza di 140 mm e si restringe nel tratto in uscita, lungo 100 mm e con diametro interno di 1 mm. La miscela reagente viene alimentata tramite un braccio esterno, di lunghezza 20 mm e di diametro esterno di 1/8 di pollice (corrispondente al diametro interno della linea di alimentazione, alla quale il braccio verrà collegato), posto in prossimità dell'ingresso del reattore. Una volta montato, il reattore il braccio di alimentazione rimane sempre all'esterno del forno.

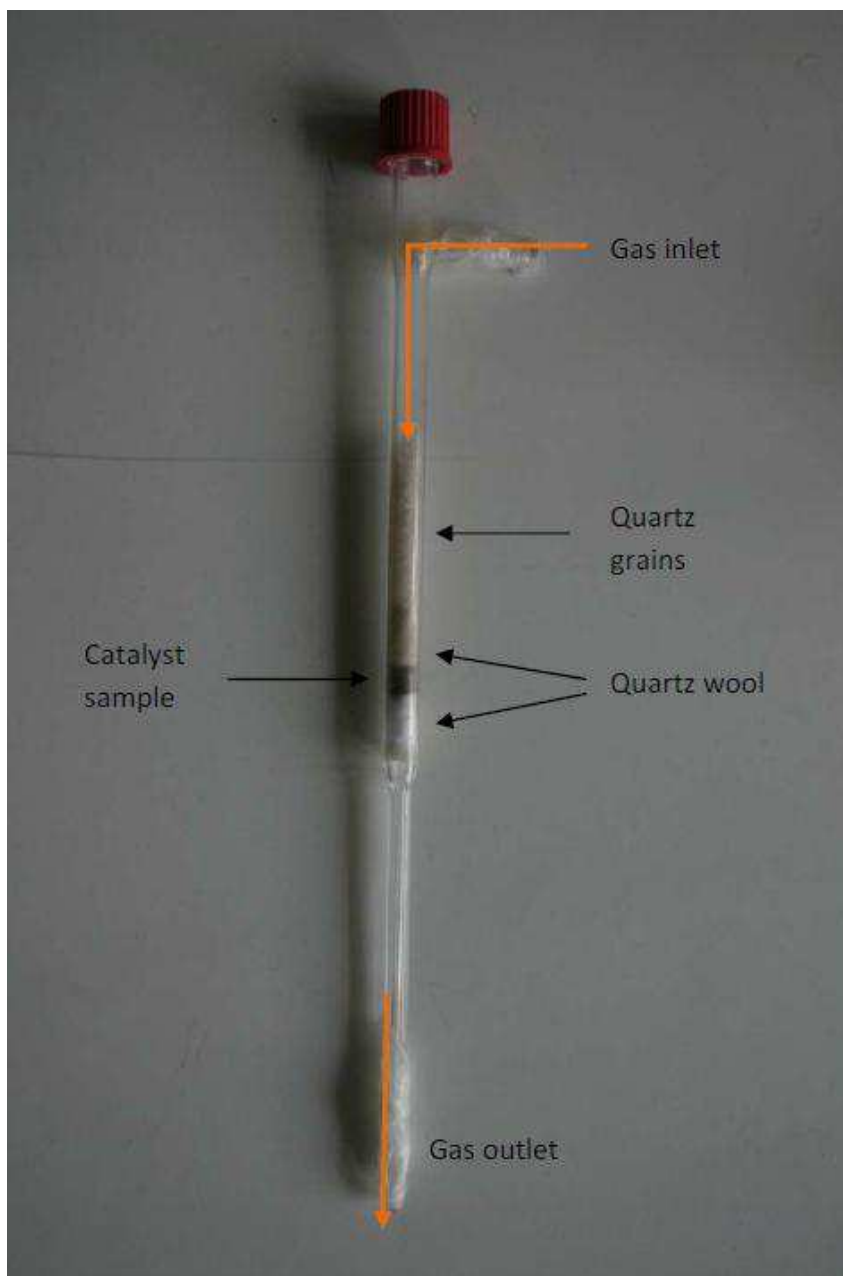


Figura 2.13 Reattore (privo di termocoppia).

Il collegamento tra il braccio di ingresso al reattore e la linea di alimentazione è realizzato tramite un raccordo di acciaio inox dotato di ferula e contro-ferula in teflon, che hanno il compito di assicurare la tenuta ed evitare perdite.

In testa, il reattore è chiuso da un tappo filettato in plastica che mantiene in posizione un setto in gomma attraverso il quale è inserita nel reattore una termocoppia di lettura della temperatura del letto catalitico. Grazie a questo sistema, il gas alimentato è costretto a percorrere il reattore verticalmente verso il basso.

All'interno del reattore è presente un setto poroso in quarzo, che ha la doppia funzione di fornire un appoggio per la lana di quarzo che fa da letto per la polvere catalitica e di bloccare l'eventuale passaggio di lana di quarzo o polvere catalitica nelle linee di uscita dal reattore.

Gli strati di lana di quarzo hanno lo scopo di mantenere in posizione la polvere catalitica e di fornirgli il più possibile una superficie orizzontale su cui depositarsi. Al di sopra del primo strato di lana di quarzo vi è posto del quarzo in grani, con lo scopo di minimizzare i volumi morti, di garantire una distribuzione uniforme dei gas di alimentazione al letto catalitico e di mantenere in posizione la termocoppia.

Una non corretta preparazione del reattore può portare a problemi di perdite di carico, data anche la tendenza ad aumentare con la temperatura, non è accettabile lavorare con perdite di carico superiori a 0,6 -0,8 bar, in quanto ne risentirebbe la riproducibilità dei dati ottenuti.

2.2.2.3 Forno elettrico



Figura 2.14 forno elettrico, valvola raffreddamento $T < 500^{\circ}\text{C}$ (1) e $T < 200^{\circ}\text{C}$ (2).

Il forno elettrico è costituito da una struttura in acciaio inox di forma cilindrica di diametro 14 cm e di altezza di 18 cm. Il reattore viene montato in esso grazie ad una cavità, di diametro 12 cm, che percorre tutto l'asse del forno.

Il riscaldamento del forno avviene grazie ad una resistenza a spirale avvolta intorno all'alloggiamento del reattore, che fornisce calore per effetto joule; la resistenza è contenuta all'interno di uno strato di materiale ceramico coibente, per non causare danni alla struttura metallica del forno durante il riscaldamento. La lettura della temperatura all'interno del letto catalitico avviene tramite una termocoppia di tipo k da 0,5 mm, la quale invia un segnale in tensione alla centralina del forno, modello eurotherm 812. Il controllore del forno svolge un'azione di tipo PID (proporzionale, integrale e derivativa), che garantisce un'elevata precisione nel raggiungimento del set point impostato, poiché consente di anticipare l'entità dell'errore nell'immediato futuro e di applicare una correzione proporzionale alla velocità di variazione dell'errore.

Il raffreddamento del forno è effettuato tramite aria compressa, che raggiunge il reattore tramite due valvole raffigurate in figura 2.9; la valvola 1 aziona il raffreddamento dello stato coibente e viene attivata quando la temperatura scende al di sotto dei 500°C, mentre la valvola 2 apre il flusso d'aria direttamente sulla superficie del reattore e viene attivata solo al di sotto di 200°C. Questi limiti sono imposti per scongiurare il pericolo di un raffreddamento troppo brusco e di conseguenza la possibile rottura del reattore per shock termico.

2.2.3 Sezione d'analisi

La sezione di analisi è composta da:

- Uno spettrometro di massa (consente di monitorare la composizione del gas in uscita dal reattore in continuo durante la prova sperimentale);
- Un gascromatografo (permette di analizzare la composizione del gas in uscita dal reattore in un dato istante durante la prova sperimentale);
- Analizzatore NO "Limas" (Consente di monitorare in continuo il flusso in uscita di NO, NO₂ ed ammoniacca);

2.2.3.1 Spettrometro di massa

Lo spettrometro di massa, illustrato in figura 2.10, è un modello Balzer QMS 200 ed è collegato alla sezione di reazione tramite una valvola a spillo.

Lo spettrometro di massa misura la composizione della miscela di gas in uscita dal reattore in continuo, con un intervallo tra ogni acquisizione dati di circa 8 secondi circa.

A monte della valvola a spillo una pompa differenziale crea il vuoto (fino a valori di $2,5-3 \cdot 10^{-1}$ mmHg) e il flusso in ingresso è mantenuto costante. La presenza di due orifizi calibrati di diametro 30 2 50 μm , fa sì che dei 10 Ncc/min introdotti, soltanto 1 – 2 Ncc/min entrino in zona di analisi dello spettrometro.

Esiste una portata minima necessaria per il funzionamento dello spettrometro, pari a circa 10 Ncc/min, al di sotto della quale la pompa differenziale non funziona. Se la velocità spaziale della prova in svolgimento è molto bassa, può accadere che la portata non raggiunga questo limite pertanto sarà necessario aumentarla. Questo può essere fatto aggiungendo al flusso del gas inerte. La diluizione è richiesta anche quando si opera in presenza di forti concentrazioni di ossidanti; questi potrebbero rovinare i filamenti di iridio ittriato presenti all'interno dello spettrometro.

Lo spettrometro di massa è costituito da quattro parti fondamentali: la sorgente ionica (o camera di ionizzazione), l'analizzatore, il rivelatore ed il sistema di vuoto.

Tutte le parti dello spettrometro di massa lavorano sotto vuoto spinto (dell'ordine di 10^{-8} mmHg), che la sola pompa differenziale non è in grado di raggiungere, per questo motivo sono presenti anche una pompa rotativa ad anello liquido (pompa di pre-vuoto) associata alla camera di ionizzazione e una pompa turbo molecolare a funzionamento continuo (che opera fino a 10^{-10} mmHg) associata all'analizzatore.

I gas entrano nella camera di ionizzazione per la differenza di pressione. All'interno, due filamenti di iridio ittriato, riscaldati ad una temperatura compresa tra 1600 e 2000°C, generano elettroni per effetto termico emissivo, ciascuno dei quali possiede un'energia di 70 eV (circa 6700 kJ/mol). Circa 10 eV sono sufficienti per ionizzare specie neutre; i restanti servono a frammentare ulteriormente le specie già ionizzate. Grazie a questo sistema i gas in ingresso vengono ionizzati.

Il fascio di ioni generato nella camera di ionizzazione incontra una serie di piastre forate caricate in modo alternato, in modo da generare un campo elettrico. Inizialmente, è presente un elettrodo carico positivamente, contro cui gli anioni collidono; i cationi sono invece accelerati verso un secondo elettrodo. Carico negativamente. A valle di quest'ultimo è posto un secondo elettrodo carico

positivamente in maniera tale da fornire agli ioni la necessaria accelerazione. Tra la piastra caricata positivamente e quella negativa è posta una piastra neutra, con il compito di indirizzare il fascio di ioni.



Figura 2.15 spettrometro di massa Balzer QMS 200.

L’analizzatore magnetico quadrupolare è costituito da quattro barre di acciaio di sezione cilindrica, collegate a coppie ad un generatore di potenziale elettrostatico e ad un generatore di radiofrequenza. Gli ioni, che escono dalla camera spinti da un debole potenziale di accelerazione (tra i 5 e i 15 V), entrano nell’analizzatore lungo il suo asse longitudinale e, sotto l’azione combinata dei due campi, assumono traiettorie complicate. Questo sistema permette di separare gli ioni in base alla loro massa. Ad ogni ione è associato un particolare rapporto carica/massa (m/Z); per un certo valore del rapporto potenziale elettrostatico/radiofrequenza, solo gli ioni con un certo valore di m/Z arrivano al rivelatore. Variando potenziale elettrostatico e radiofrequenza (mantenendo tale rapporto costante) si rivelano m/Z differenti.

La rivelazione degli ioni avviene emettendo un segnale in corrente elettrica con amperaggio definito dalla carica media del composto ionizzato e dalla sua quantità; all'aumentare della concentrazione, si avrà un maggior numero di cariche che raggiungono il collettore ionico nell'unità di tempo e di conseguenza verrà rivelata una corrente di intensità superiore.

I segnali emessi dallo spettrometro, per essere rilevati, devono essere amplificati utilizzando un moltiplicatore elettronico e degli elettrometri (amplificatore ad elevata impedenza). Il segnale è acquisito, visualizzato e memorizzato su computer con l'ausilio dei programmi Measure e Dispsav.

Per attivare il monitoraggio di una specie o di un suo frammento, è necessario impostare un parametro corrispondente all'incirca al suo peso molecolare; il valore esatto è ottenuto tramite una calibrazione che consente di individuare l'intervallo di massima sensibilità del segnale.

Il segnale rilevato dallo spettrometro di massa è espresso in mA, per determinare la concentrazione è necessario determinare un parametro, definito il fattore di risposta β , che correla le due grandezze. Il fattore di risposta è specifico per ogni specie. Di seguito viene spiegata la procedura con cui vengono calcolati i fattori di risposta delle diverse specie. Il valore di riferimento del fondo scala, che fa da zero, è assegnato al segnale di risposta che si ha inviando al macchinario solo gas inerte. Al segnale ottenuto inviando al reattore a temperatura ambiente la miscela si assegna il valore della composizione nota. La procedura è la seguente:

1. Si invia successivamente una miscela di composizione nota (con il reattore a temperatura ambiente);
2. Si svolge la prova sperimentale;
3. Una volta terminato il raffreddamento del reattore, cioè quando esso raggiunge nuovamente la temperatura ambiente, si registra di nuovo il segnale corrispondente alla miscela alimentata ad inizio prova; non sempre quest'ultimo coincide con il segnale di inizio prova, a causa di fenomeni di deriva del segnale stesso;
4. Viene alimentato solo l'inerte per registrare il valore di fondo.

La portata di inerte inviata per valutare i segnali di fondo deve essere pari a quella totale di alimentazione usata durante tutta la prova.

I segnali provenienti dallo spettrometro di massa vengono inviati al computer e diagrammati in funzione del tempo, espresso in unità di cicli. Un esempio di diagramma è illustrato in figura 2.11.

Si procede adesso con il calcolo dei fattori di risposta, in modo da poter correlare i segnali di corrente ionica inviati dallo spettrometro di massa a segnali di concentrazione (in ppm).

Si assegna alla variabile y_f di corrente ionica il valore di fondo scala, il valore di corrente corrispondente alla alimentazione a temperatura ambiente a inizio prova viene indicato con la variabile y_1 e y_2 è il valore di corrente assegnato all’alimentazione a fine prova. Infine, la variabile y_i indica il valore di corrente al generico istante t_i .

Il valore del fattore di risposta, per la generica specie i viene calcolato come:

$$\beta_i = \frac{\Delta(\text{segnale di corrente ionica})}{ppm_i} = (y_i - y_f)/ppm_i$$

Poiché i valori di corrente ionica y_1 e y_2 dell’alimentazione non sempre coincidono, per problemi di deriva del segnale, è necessario esprimere β in funzione del tempo, assumendo che il fondo scala non subisca derive anch’esso. La relazione è:

$$\beta(t) = \beta_1 + \frac{\beta_2 - \beta_1}{t_2 - t_1} * (t - t_1)$$

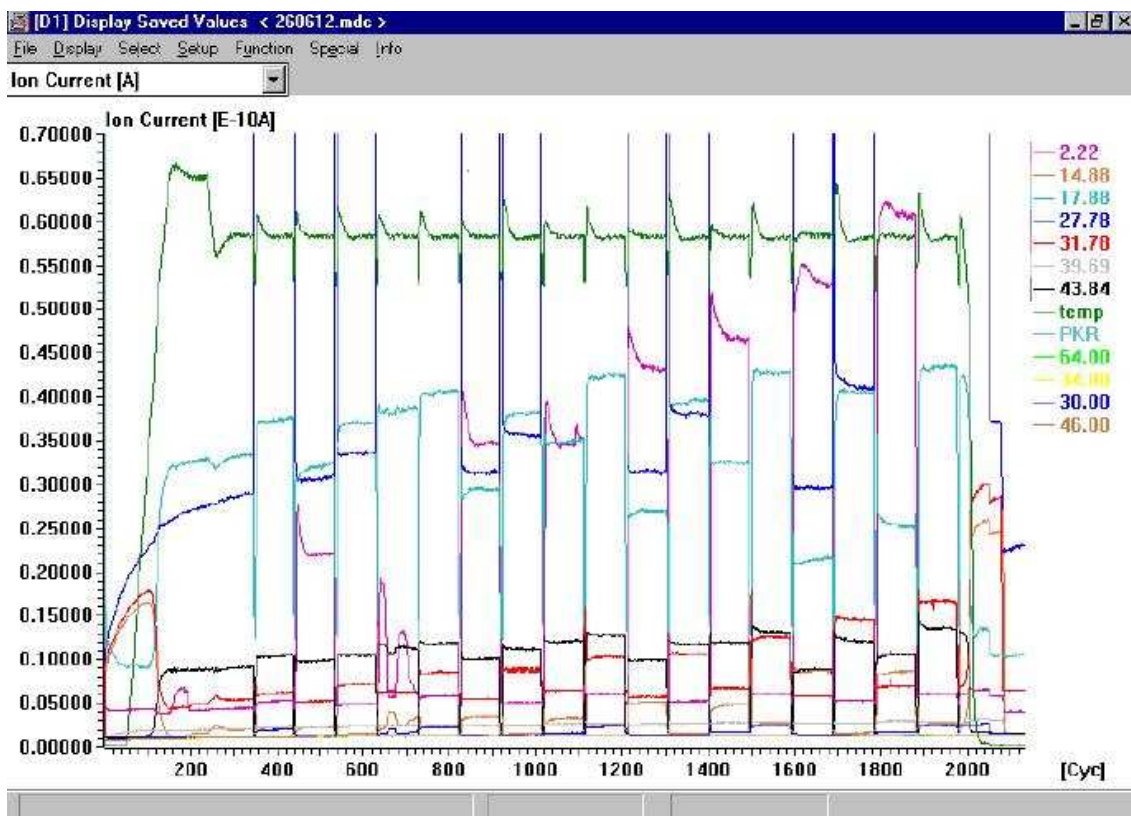


Figura 2.16 Schermata tipo di una prova sul programma Dispsav.

Avendo i fattori di risposta dipendenti dal tempo, è possibile esprimere, per ogni istante, la concentrazione della specie in esame:

$$ppm_i(t) = \frac{y_i(t) - y_{i,FONDO}}{\beta_i(t)}$$

Note le concentrazioni, si ricava per ogni istante la conversione delle specie reagenti attraverso la formula:

$$X_i(t) = \frac{ppm_{i,ALIMENTAZIONE} - ppm_i(t)}{ppm_{i,ALIMENTAZIONE}}$$

2.2.3.2 Gascromatografo

Il gascromatografo (definito d'ora in avanti come GC), utilizzato per le analisi è un modello HP 6890 (figura 2.12) posto in parallelo allo spettrometro di massa. A differenza dello spettrometro, il GC non lavora in continuo, ma fornisce analisi puntuali della composizione della miscela in uscita dal reattore. I dati ottenuti, registrati e visualizzati sul computer tramite il programma HP Chemstation, vengono utilizzati per effettuare una verifica puntuale dei dati raccolti con lo spettrometro di massa e per calcolare i fattori di risposta delle specie che non sono alimentate al reattore.



Figura 2.17 Gascromatografo modello HP 6890.

L'analisi viene effettuata prelevando, grazie ad un gas di trasporto, circa 1 cm^3 di gas in uscita dal reattore. Il campione passa inizialmente attraverso due linee riscaldate a 150°C e, successivamente, viene introdotto nella sezione di analisi. Il GC è dotato di due rilevatori a conducibilità termica (TCD), mantenuti a 250°C , e di due colonne: la colonna A (setacci molecolari 5 \AA) e la colonna B (Poraplot Q), operanti rispettivamente a pressioni di 25 e 48 psi. Il gas di trasporto utilizzato è elio. Le caratteristiche delle colonne utilizzate e i tempi caratteristici di ritenzione dei composti eluiti da ciascuna colonna sono riportati nelle tabelle 2.3 e 2.4:

Linea di alimentazione	Colonna A	Colonna B
Spessore di rivestimento	50 μm	20 μm
Lunghezza	30 m	25 m
Diametro interno	0,53 mm	0,53 mm
Temperatura massima	350°C	250°C
Flusso in colonna	2,8 Ncc/min	2,8 Ncc/min
Pressione di testa	25 psi	48 psi

Tabella 2.5 Caratteristiche delle colonne.

Colonna A		Colonna B	
Ar	2,2 min	N ₂ + CO + Ar + O ₂	2,3 min
O ₂	2,3 min	CH ₄	2,5 min
N ₂	3,6 min	CO ₂	2,9 min
CH ₄	4,6 min	H ₂ O	5,8 min
CO	6,2 min		

Tabella 2.6 Specie separate dalle colonne e rispettivi tempi di ritenzione.

L'analisi effettuata dal GC viene illustrata sotto forma di cromatogramma, un grafico che riposta dei picchi corrispondenti alle diverse specie presenti nella miscela. I picchi compaiono a intervalli regolari dettati dai tempi di ritenzione che sono specifici per ciascuna sostanza. Un esempio di cromatogramma fornito dalle due colonne è mostrato in figura 2.13.

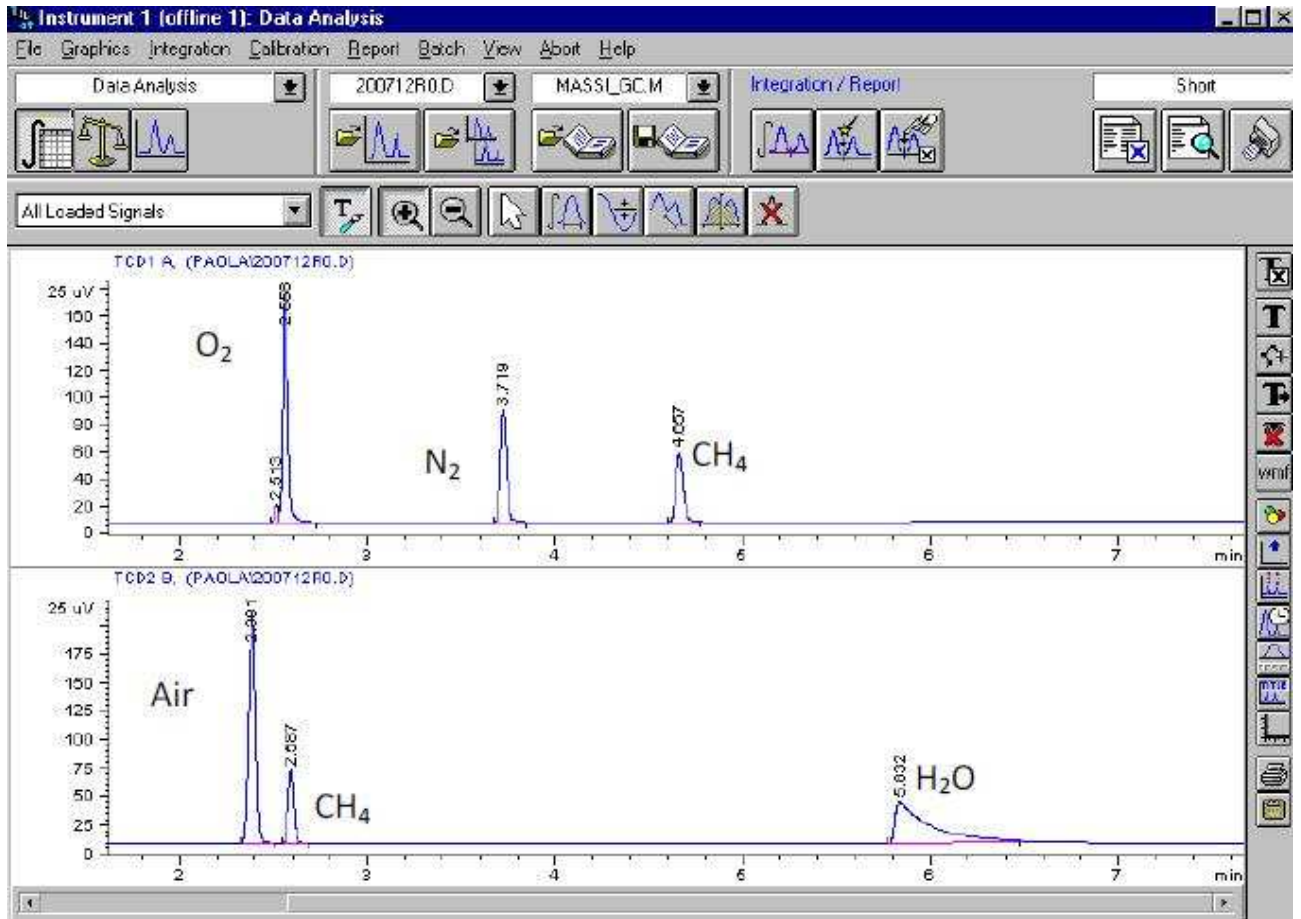


Figura 18 Cromatogramma a temperatura ambiente di un feed solo metano.

I tempi di ritenzione sono indicativi e posso variare leggermente durante l'utilizzo del GC. L'area dei picchi del cromatogramma è associabile alla concentrazione delle specie attraverso un fattore di risposta α determinato sperimentalmente mediante l'utilizzo di miscele a composizione nota e utilizzando uno standard interno costituito da N_2 . I fattori di risposta sono così calcolati:

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

Con:

Q_i = portata volumetrica della specie considerata;

Q_{N_2} = Portata volumetrica di azoto;

A_i = area del picco della specie considerata;

A_{N_2} = area del picco di azoto.

Sulla base dell'area dei picchi, noti i fattori di risposta e considerando N₂ come standard interno (è un gas inerte), si calcolano le portate molari in uscita:

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

$$F_i = \frac{Q_i}{22,414 * 10^{-3}}$$

Con:

F_i = portata molare della specie considerata.

In questo modo possiamo calcolarci la conversione del metano da confrontare con quella ottenuta dall'analisi effettuata con lo spettrometro di massa.

$$X_{CH_4} = 1 - \frac{F_{CH_4}^{OUT}}{F_{CH_4}^{IN}}$$

I valori tra le due analisi spesso differiscono, ma l'errore non supera mai il 10 %.

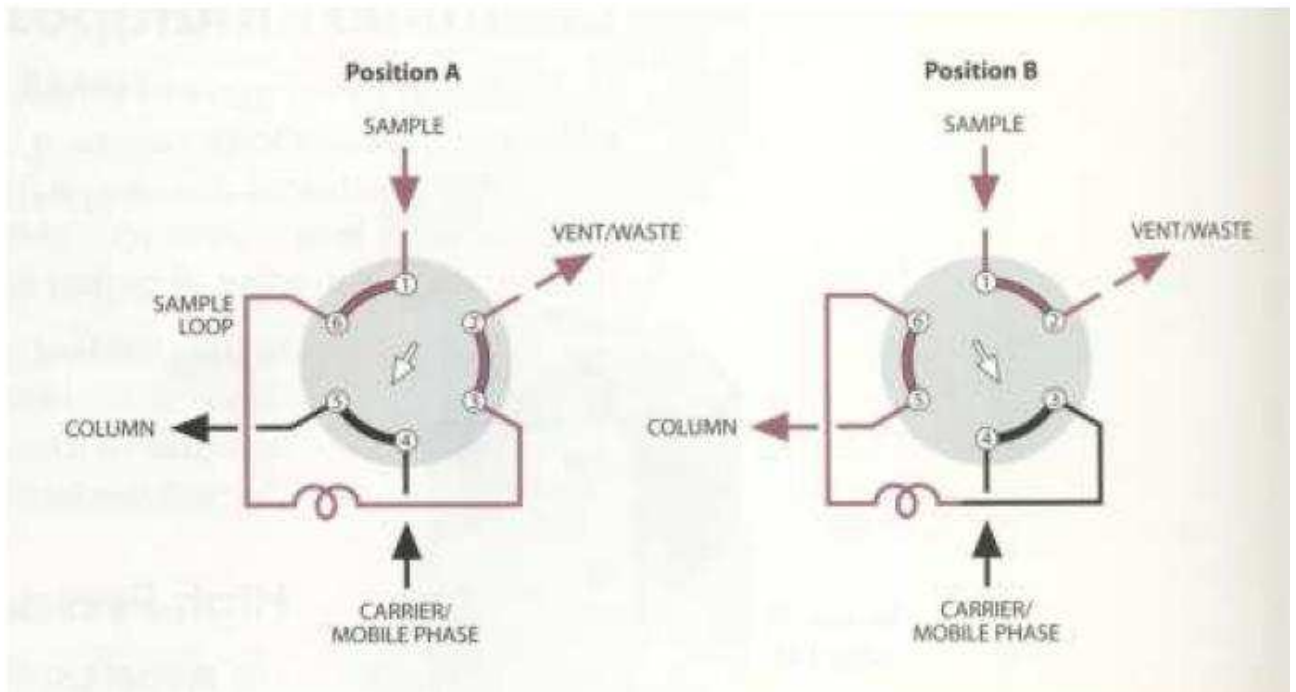


Figura 2.19 Sistema di valvole per l'alimentazione della miscela da analizzare al GC.

È importante precisare che con il sistema di valvole (figura 2.14) che alimentano l’analisi del GC portano alle colonne sempre la stessa quantità di gas da analizzare, quindi in questo caso possiamo confrontare le aree dell’analisi per controllare che il GC stia lavorando correttamente.

Il punto forza del GC è che effettua delle analisi molto accurate ma d’altra parte effettua solo delle analisi puntuali, che durano circa 8 minuti e ne impiega altrettanti per raffreddarsi ed essere nuovamente pronto per una nuova analisi. È difatti questo limite tecnico che ha imposto la durata delle diverse fasi di alcune prove sperimentali.

2.2.3.3 Analizzatore NO “limas 11”

L’analizzatore UV limas 11 HW, serie AO2020 della ditta ABB (figura 2.15), è utilizzato per le misure di concentrazione relative alle specie NO, NO₂ e NH₃. Lo strumento si basa sulla spettrometria UV.



Figura 2.20 Analizzatore UV limas 11 HW, serie AO2020.

Le misure a raggi ultravioletti sfruttano l’assorbimento selettivo da parte del gas da rilevare nel campo dell’UV (lunghezza d’onda compresa fra 10 nm e 780 nm) secondo la legge di Lambert-Beer, di seguito riportata:

$$I = I^0 e^{-kxc}$$

Con:

I = intensità del raggio emergente;

I^0 = intensità del raggio incidente;

k = coefficiente di assorbimento;

x = cammino ottico;

C = concentrazione della sostanza assorbente (incognita).

Le radiazioni promuovono nelle molecole transizioni elettroniche e quindi richiedono un'energia superiore rispetto alle infrarosse. L'eccitazione degli elettroni di valenza di una molecola richiede energie tanto più elevate quanto più grande è la separazione fra i livelli elettronici di partenza e di arrivo delle transizioni.

Gli strumenti usati per misurare l'assorbimento di radiazioni sono detti spettrofotometri, i quali sono costituiti da: sorgente, monocromatore, compartimento celle, rivelatore e sistema di elaborazione dei segnali.

La radiazione emessa dalla lampada (sorgente), con una lunghezza d'onda nel campo dell'UV, deve attraversare un monocromatore, ossia un dispositivo in grado di trasformare la radiazione policromatica in bande il più possibile monocromatiche. La radiazione che esce dal monocromatore viene poi sdoppiata con un apposito sistema, per esempio un chopper a due settori che ruota con una ben determinata frequenza. Un settore è a specchio, e riflette la radiazione che lo colpisce, mentre l'altro la trasmette. Si ottengono così due raggi pulsanti che hanno un'intensità che è circa la metà di quello emesso dalla sorgente. Un raggio viene poi direzionato ad un primo rivelatore senza attraversare il campione (bianco), mentre il secondo, dopo avere attraversato il compartimento contenente la miscela gassosa, viene inviato ad un secondo rivelatore. La composizione della miscela gassosa viene quindi calcolata comparando l'intensità delle radiazioni che arrivano ai due diversi rivelatori.

Per una maggiore precisione di analisi è consigliabile calibrare frequentemente lo strumento. La calibrazione manuale viene effettuata inviando al macchinario una corrente di solo elio, una volta stabilizzatasi la lettura del macchinario si procede alla sistemazione degli zeri di concentrazione di NO, NO₂ e NH₃.

2.3 Procedure eseguite per le prove sperimentali

Durante questo lavoro di tesi si possono distinguere quattro principali tipologie di prove sperimentali, alimentate poi con diverse miscele di gas; le quattro procedure sono:

- Condizionamento;
- Oscillazioni progressive del modulo stechiometrico;
- Prova a gradino di temperatura;
- Disattivazione.

Per quanto riguarda le miscele utilizzate si possono evidenziare due composizioni stechiometriche principali, illustrate nelle seguenti tabelle 2.5 e 2.6.

Miscela CH ₄ /CO/H ₂	Frazione molare (%)
CH ₄	0,23
H ₂	0,15
CO	0,9
H ₂ O	1
O ₂	1
N ₂	6,76
He di bilancio	89,96

Tabella 2.7 miscela CH₄/CO/H₂.

Miscela CH ₄	Frazione molare (%)
CH ₄	0,5
H ₂ O	1
O ₂	1
N ₂	0,5
He di bilancio	96

Tabella 2.8 miscela CH₄.

Partendo dalle composizioni appena illustrate, sono state effettuate delle variazioni nella concentrazione d’ossigeno per modificarne il modulo stechiometrico, passando da concentrazioni d’ossigeno di 0,5% a 1,5%, ovviamente bilanciando la variazione di portata aggiungendo o togliendo la stessa portata in elio.

Anche la concentrazione d’acqua è stata modificata. Difatti sono state effettuate oltre alle prove all’1% anche prove senza alimentare l’acqua all’impianto e prove al 3% di H₂O.

In fine sono state effettuate anche prove alimentando due diverse concentrazioni di monossido d’azoto (500 ppm e 1000 ppm)

Altro importante parametro riguardante l’alimentazione all’impianto è la GHSV (Gas Hourly Space Velocity), definita come la portata normale per grammo di catalizzatore.

$$GHSV \left[\frac{N_{cc}}{h * g_{cat}} \right] = \frac{Q_N \left[\frac{N_{cc}}{h} \right]}{w_{cat} [g]}$$

Durante le prove sono state usate diverse GHSV (150000 , 300000 , 400000, 600000). Queste variazioni sono necessarie per cercare di mantenere i valori delle conversioni del metano al di sotto del 100%, poiché alte GHSV portano ad avere minori tempi di residenza del gas nel reattore.

2.3.1 Condizionamento

Lo stato attivo del Pd rispetto alla combustione del metano è lo stato ossidato, Pd-O. L’obiettivo del condizionamento è quello di ossidare la polvere catalitica alimentandolo alternativamente con una miscela magra ed una riducente, a 350°C, come schematizzato in figura 2.16. Prima di tutto viene impostata l’alimentazione a temperatura ambiente e vengono effettuate un paio di analisi al GC in modo da verificare il corretto rapporto tra combustibile e comburente. Una volta che si ottiene la composizione desiderata si accende il forno portando il reattore alla temperatura a cui si vuole svolgere la prova. Come illustrato dalla figura 2.17.

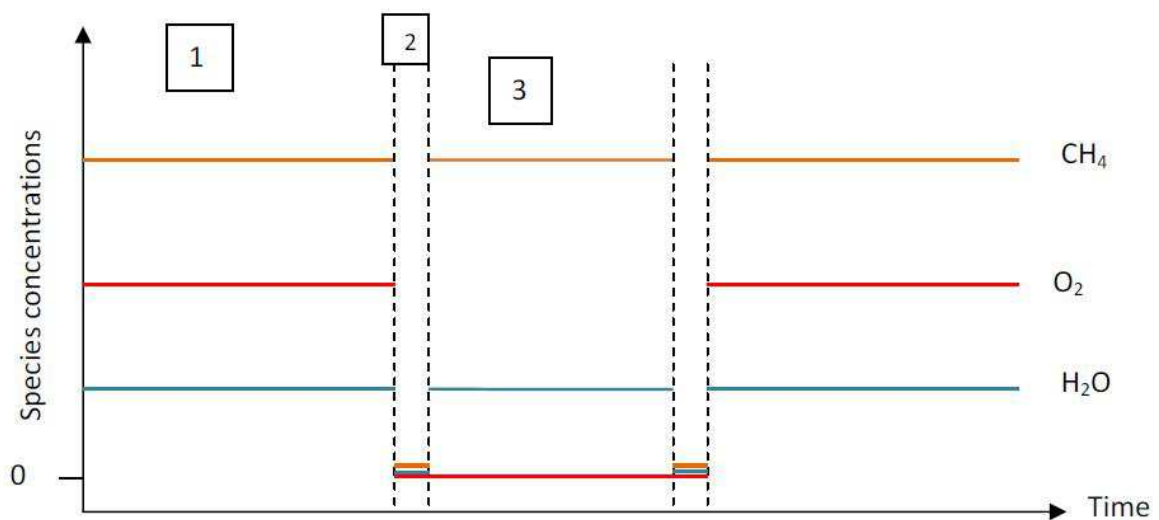


Figura 2.21 schema delle miscele alimentate durante l’attivazione.

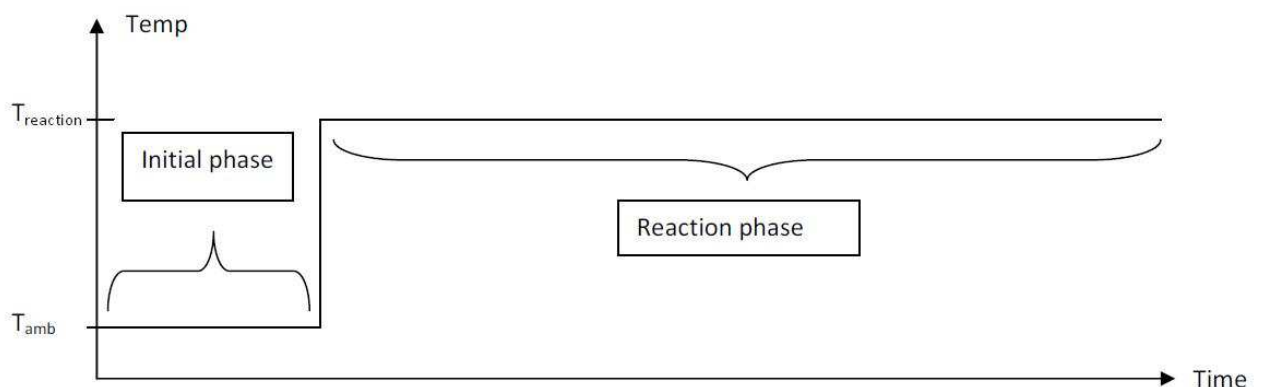


Figura 2.22 Schema dell’analisi dei reagenti.

Nella figura 2.16 ogni linea colorata rappresenta una molecola. Possiamo notare tre diverse fasi:

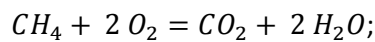
- La prima è la fase ossidante ove si alimenta una miscela magra ed 1% di H₂O per 30 minuti, durante la quale si effettua un'analisi GC dopo 15 minuti.
- La seconda è l'alimentazione di miscela inerte, solo He, che dura 30 secondi, e serve per mantenere un flusso costante allo spettrometro di massa mentre si sta effettuando un cambio di alimentazione.
- In fine si manda la miscela riducente, quindi viene fermata l'alimentazione di O₂, questa fase dura per 2 minuti.

Il tutto viene ripetuto più volte fino a quando la conversione del metano in fase magra si stabilizza. In questo modo portiamo il catalizzatore nella sua fase attiva.

2.3.2 Oscillazioni progressive del modulo stechiometrico

Buona parte dei test svolti in questo lavoro di tesi ha seguito questa procedura, alternando in modo progressivo delle fasi ricche a delle fasi magre andando a variare la concentrazione di ossigeno e bilanciando con elio. Per quantificare lo scostamento e la simmetria delle oscillazioni intorno allo stechiometrico abbiamo usato il modulo stechiometrico, S , che è definito come il rapporto tra la quantità d'ossigeno effettivamente alimentata sulla quantità di ossigeno richiesto dalla stechiometria per l'ossidazione completa del combustibile alimentato. Se $S = 1$ allora siamo in condizioni stechiometriche, se $S < 1$ allora siamo in condizioni ricche (difetto di ossigeno) e quindi se $S > 1$ saremo in condizioni magre (eccesso di ossigeno).

Per ottenere una miscela in condizioni stechiometriche nel caso di solo metano alimentato è molto semplice, basta alimentare secondo la combustione stechiometrica del metano:



Nel caso della miscela $CH_4/CO/H_2$ abbiamo voluto trovare la composizione stechiometrica da alimentare mantenendo la concentrazione d'ossigeno all'1%; quindi abbiamo tenuto conto dei coefficienti stechiometrici per le tre diverse specie:

$$\frac{1}{2} \%_{CO} + \frac{1}{2} \%_{H_2} + 2 \%_{CH_4} = 1\% = [O_2]$$

Ed ovviamente della composizione della miscela combustibile nella bombola:

$$\frac{\%_{CO}}{\%_{CH_4}} = \frac{11,98}{3,05}$$

$$\frac{\%_{H_2}}{\%_{CH_4}} = \frac{2}{3,05}$$

Ottenendo quindi una concentrazione della miscela di 0,23% di metano.

Si noti che in condizioni reali di esercizio il modulo stechiometrico discende dal "lambda" motoristico, λ , ovvero dal modulo stechiometrico in alimentazione al motore, che si può calcolare a partire dalla composizione degli esausti utilizzando la seguente equazione:

$$\lambda = \frac{y_{O_2,air}}{2} * \frac{4y_{CH_4} + 3y_{CO} + 3y_{H_2} - 2y_{O_2} - y_{NO} - 4}{(y_{CO} + y_{H_2} - 2) * y_{O_2,air} + (2y_{O_2} + y_{NO} - y_{CO} - y_{H_2} - 4y_{CH_4})}$$

Con:

y_i = frazione molare della specie i-esima nei fumi.

Si noti che per effetto della combustione nel motore piccole variazioni di λ comportano ampie variazioni del modulo stechiometrico caratteristico dei fumi. Ad esempio con la composizione utilizzata nelle prove sperimentali corrispondente ad $S=0.5$ si ottiene $\lambda=0.974$ e simmetricamente con la composizione corrispondente ad $S=1.5$ si ottiene $\lambda=1.026$. Tali variazioni di λ sono ampiamente interne all’ampiezza dell’intervallo di funzionamento dei motori stechiometrici controllati con sonda λ (es $\lambda=0.95-1.05$).

Quindi dopo aver deciso la velocità spaziale, GHSV, scelta a seconda della temperatura a cui si vuole fare la prova (350, 400, 425°C), poiché a temperature maggiori sarà necessaria una spaziale maggiore per contrastare l’effetto promotore della temperatura, così da non avere conversioni del 100% ovunque che renderebbero la prova poco significativa. E dopo aver analizzato la composizione a temperatura ambiente, si accende il forno per raggiungere la temperatura desiderata, a questo punto si inizia la fase di reazione descritta dalla figura 2.18.

Nella figura si può notare il graduale allontanamento dalla condizione stechiometrica, ogni segmento contraddistinto da un certo modulo stechiometrico dura venti minuti, dettato dalle tempistiche del GC, ed al decimo minuto di ogni passo vi è stata fatta un’analisi al GC, e tra un passo e l’altro è stato alimentato dell’inerte, He, per un minuto, tempo in cui si andava a modificare la composizione da alimentare.

Come si può notare le parti arancioni sono identiche alle parti che le precedono, questo perché all’inizio era necessario verificare la ripetibilità dell’esperimento e siccome i risultati ottenuti nelle ripetizioni sono sempre stati uguali a quelli precedenti si è passato a modificare la ripetizione, di solito facendola con l’aggiunta di 1000 ppm di NO, in maniera tale da raccogliere un maggior numero di informazioni sul lavoro del catalizzatore in un’unica prova.

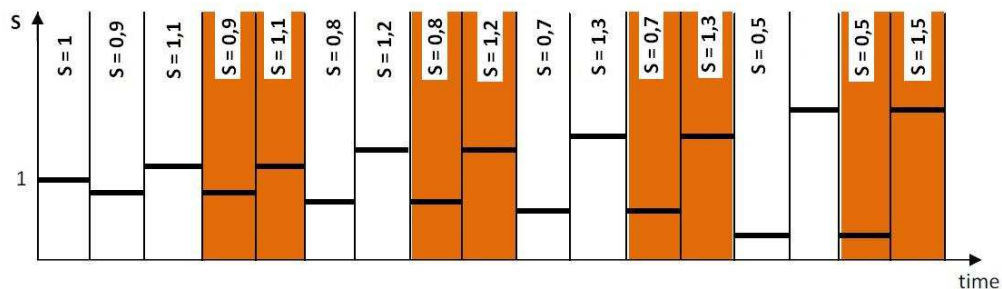


Figura 2.23 Schema della fase di reazione di una prova ad oscillazioni progressive del modulo stechiometrico.

2.3.3 Prova a gradino di temperatura

La prova a gradino di temperatura analizza l’intervallo di temperature tipiche dei gas di scarico di una NGV, quindi dai 350°C ai 425°C, con un passo di 25°C a gradino.

La prova standard, illustrata in figura 2.19, di questo genere consiste: dopo la solita analisi GC a temperatura ambiente si raggiunge la temperatura di 350° e si effettua un pulso riducente di tre minuti, per mantenere attivo il catalizzatore, dopo lo si lascia lavorare in atmosfera magra (S=1,2) per mezzora, con un analisi dei prodotti dopo 15 minuti, dopo viene cambiata l’alimentazione aggiungendo 1000 ppm di NO e si fa andare sempre per mezzora con un’analisi dopo 15 minuti, infine si fa un pulso riducente sia prima che dopo la scalata di temperatura di 25°C.

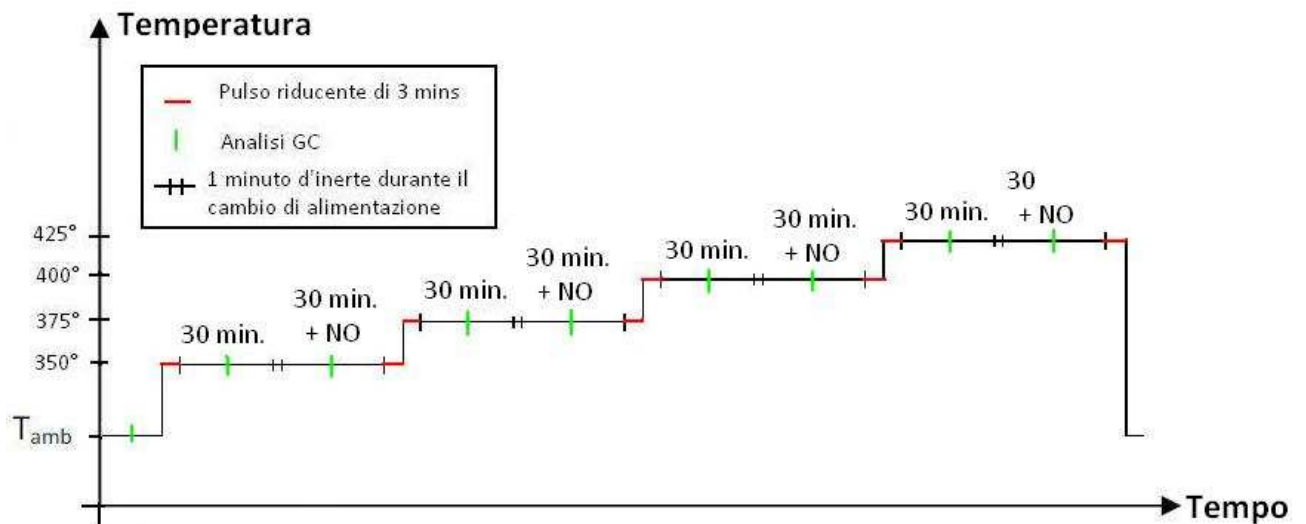


Figura 2.24 Schematizzazione della prova a gradino di temperatura.

2.3.4 Disattivazione

Questa prova consiste nel lasciar lavorare il catalizzatore in atmosfera ossidante per un lungo periodo ed esplicita un fenomeno incontrato più volte durante le prove.

Innanzitutto è necessario controllare i reagenti a temperatura ambiente con un paio di analisi al gascromatografo, dopo si può portare il forno alla temperatura desiderata (425°C) e da allora si effettua un’analisi al GC ogni 30 minuti. Il fenomeno che viene mostrato con questa tipologia di prova è quello

della disattivazione del catalizzatore, fenomeno che mostra come col passare del tempo peggiori l'attività del catalizzatore.

Capitolo 3

Comportamento del catalizzatore commerciale Pd-Rh/Al₂O₃ promosso con Ce-Zr

3.1 introduzione

I risultati riportati in questo capitolo sono stati ottenuti utilizzando un catalizzatore commerciale fornito da Ecocat nell'ambito del progetto europeo INGAS. Il catalizzatore viene prodotto in forma di monolita a nido d'ape (Figura 3.1). Viene prodotto depositando la fase attiva su di un supporto ceramico in cordierite con geometria tipica per applicazioni di tipo motoristico: 400 celle per pollice quadro (CPSI); spessore di parete 6,5 mills; grado di vuoto 0.75. La fase attiva è costituita principalmente da Pd, presente con un carico elevato pari a 7.1 g/l, disperso su Al₂O₃ ad elevata area superficiale. Nella formulazione della fase attiva sono presenti anche piccole quantità di Rh (Rh/Pd=1/40 w/w) ed elevate quantità di un ossido misto Ce-Zr-O aggiunto per garantire le proprietà OSC (Oxygen Storage Capacity) necessarie garantire il buon funzionamento del sistema nelle condizioni di funzionamento oscillanti intorno alla stechiometria tipiche dei catalizzatori a 3-Vie. Non è possibile fornire informazioni più dettagliate sul catalizzatore né sono state eseguite analisi di caratterizzazione a causa dei vincoli di riservatezza legati all'accordo di fornitura.



Figura 3.25 Catalizzatore commerciale Ecocat a base di Pd-Rh/Al₂O₃ promosso con Ce-Zr-O.

Studi condotti nell'ambito del progetto europeo INGAS e pubblicati in una precedente tesi di dottorato [22] hanno evidenziato che il sistema commerciale investigato fornisce migliori conversioni del metano lavorando sotto continue oscillazioni di lambda che in una atmosfera con composizione stazionaria. Ad esempio in figura 3.2 sono riportati i risultati ottenuti alimentando al catalizzatore una miscela mediamente stechiometrica con composizione complessa rappresentativa degli esausti di un veicolo alimentato a gas naturale: 0,15 % CH₄, 0,6 % CO, 0,1 % H₂, 0,13 % NO, 0,58 % O₂, 10% H₂O, 10,7 % CO₂, N₂ a bilancio. Si osserva come la conversione media di CH₄ sia sensibilmente superiore in esperimenti realizzati facendo oscillare, mediante variazioni di concentrazione di O₂ con un periodo di 60 s, la composizione tra condizioni ricche ($\lambda=0.98$) e condizioni magre ($\lambda=1.02$), rispetto a quella ottenuta mantenendo l'alimentazione invariata nel tempo ($\lambda=1.00$).

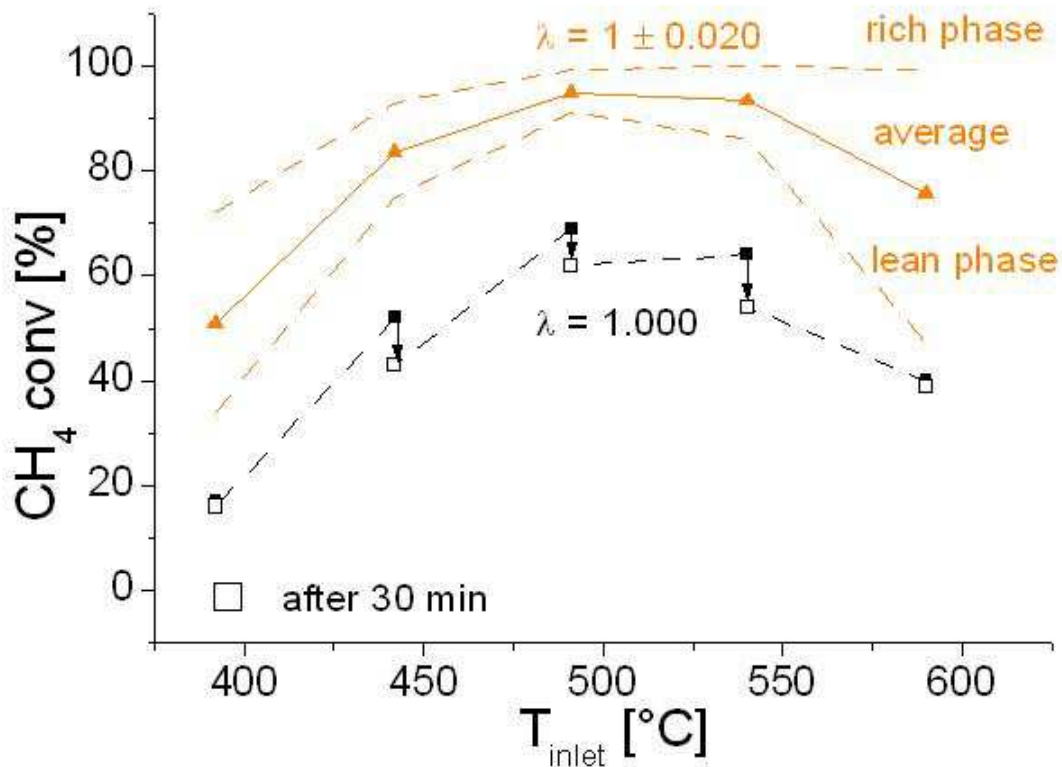


Figura 3.26 Confronto tra le conversioni medie di metano sotto oscillazioni periodiche di λ ($\lambda = 1 \pm 0.02$, $t = 60$ s) e sotto condizioni stazionarie stechiometriche ($\lambda = 1.00$) a $t = 0$ (quadrati neri) e dopo 30 minuti (quadrati bianchi) [22].

L'analisi del comportamento oscillante durante gli esperimenti a concentrazione variabile (Figura 3.3) ha inoltre evidenziato come si ottengano migliori conversioni durante il regime "ricco" rispetto a quello "magro" [22] indipendentemente dalla frequenza delle oscillazioni.

Partendo da questi risultati si è voluto esaminare il comportamento del catalizzatore in condizioni corrispondenti a diversi valori di lambda, ottenuti facendo variare la concentrazione di O₂, differenti valori di concentrazione di H₂O ed NO allo scopo di meglio comprendere gli effetti delle diverse variabili composizionali sulle prestazioni del sistema.

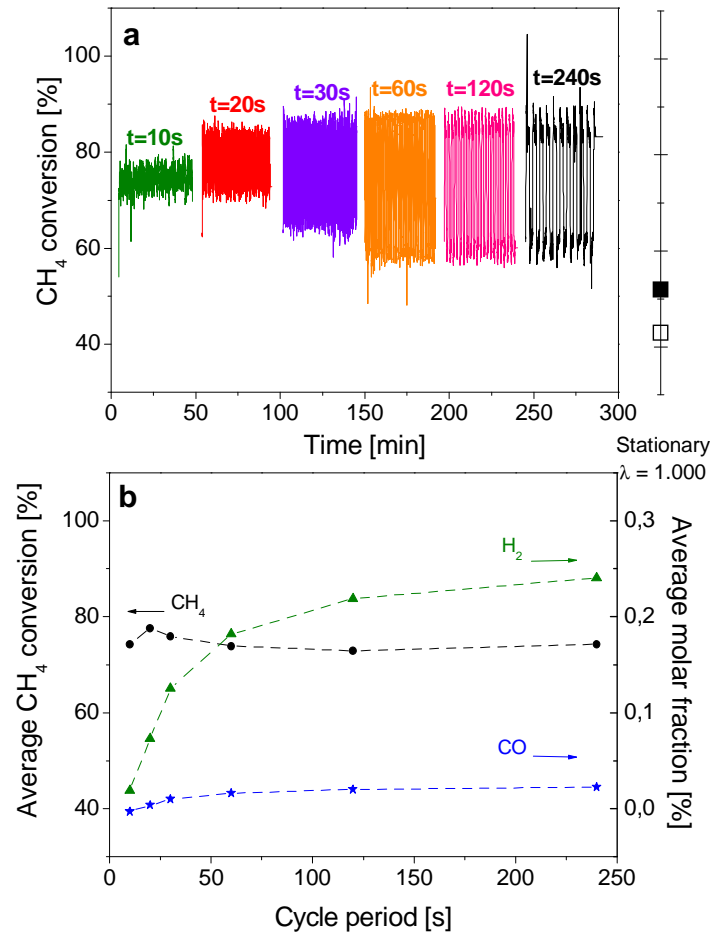


Figura 3.27 Andamento della conversione di CH₄ in presenza di composizioni di alimentazione oscillante ($\lambda = 1 \pm 0.02$) al variare della frequenza [22].

3.2 Condizionamento del catalizzatore a base di Pd/Rh

Preliminarmente alla campagna di prove sperimentali il catalizzatore è stato sottoposto ad un trattamento di condizionamento, effettuato secondo le procedure illustrate nel capitolo 2, allo scopo di portarlo ad uno stato di attività elevata e stabile.

Come si vede dalla figura 3.4, il catalizzatore inizialmente si trova in uno stato meno attivo e man mano che subisce pulsi riducenti seguiti dal ripristino delle condizioni magre incrementa sempre di più la conversione di metano fino a raggiungere un valore stabile di circa 83%. Il fenomeno chiave in questa prova è la riduzione del catalizzatore che avviene durante i pulsi riducenti, che portano il palladio da uno stato ossidato, Pd-O, a quello metallico, Pd, che poi una volta ristabilita l'atmosfera ossidante torna in fase Pd-O ma con un livello d'attività maggiore per effetto di una modifica permanente delle interazioni con il supporto [23]. Questo fenomeno risulterà molto importante per la valutazione dei risultati in tutte le prove effettuate.

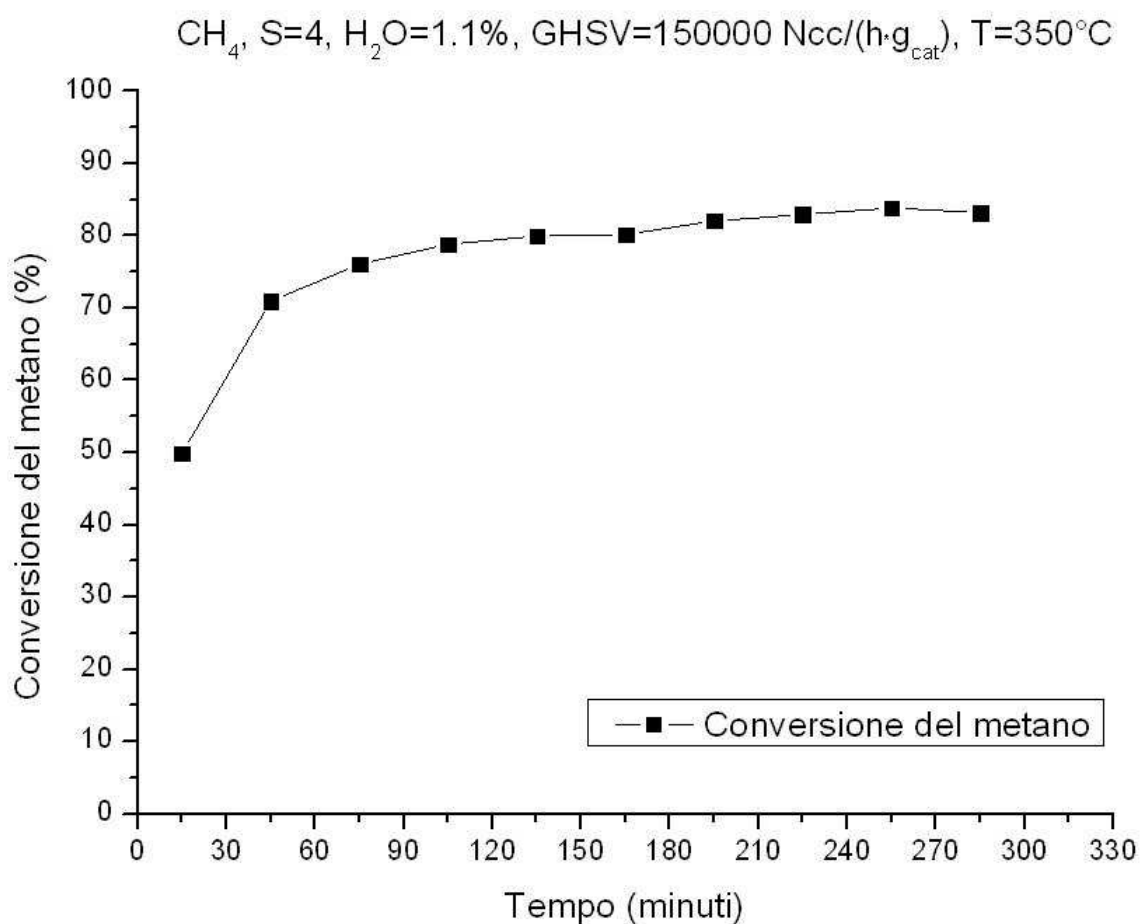


Figura 3.28 Conversione del metano durante la prova di condizionamento del catalizzatore.

3.3 Disattivazione del catalizzatore a base di Pd/Rh

Preliminarmente all'illustrazione dei risultati riportati nel capitolo, viene descritta, in questo paragrafo, una caratteristica fenomenologia tipicamente osservata su catalizzatori a base di palladio e riscontrata

anche nel sistema allo studio, che risulta importante sia per comprendere la logica di esecuzione delle prove sia, in alcuni casi, per interpretarne i risultati.

L'andamento della conversione riportato in Figura 3.5 si riferisce ad una prova della durata di 6 ore effettuata mantenendo costante la composizione dell'alimentazione in condizioni di eccesso di ossigeno. Si osserva una continua diminuzione di conversione di metano nel tempo corrispondente ad una progressiva disattivazione del catalizzatore.

Alla fine della prova il catalizzatore è stato sottoposto ad un pulso riducente con una modalità analoga a quella utilizzata nella procedura di condizionamento. Questo ciclo di riduzione riossidazione porta alla riattivazione del catalizzatore, come evidenziato da un netto miglioramento della conversione di metano.

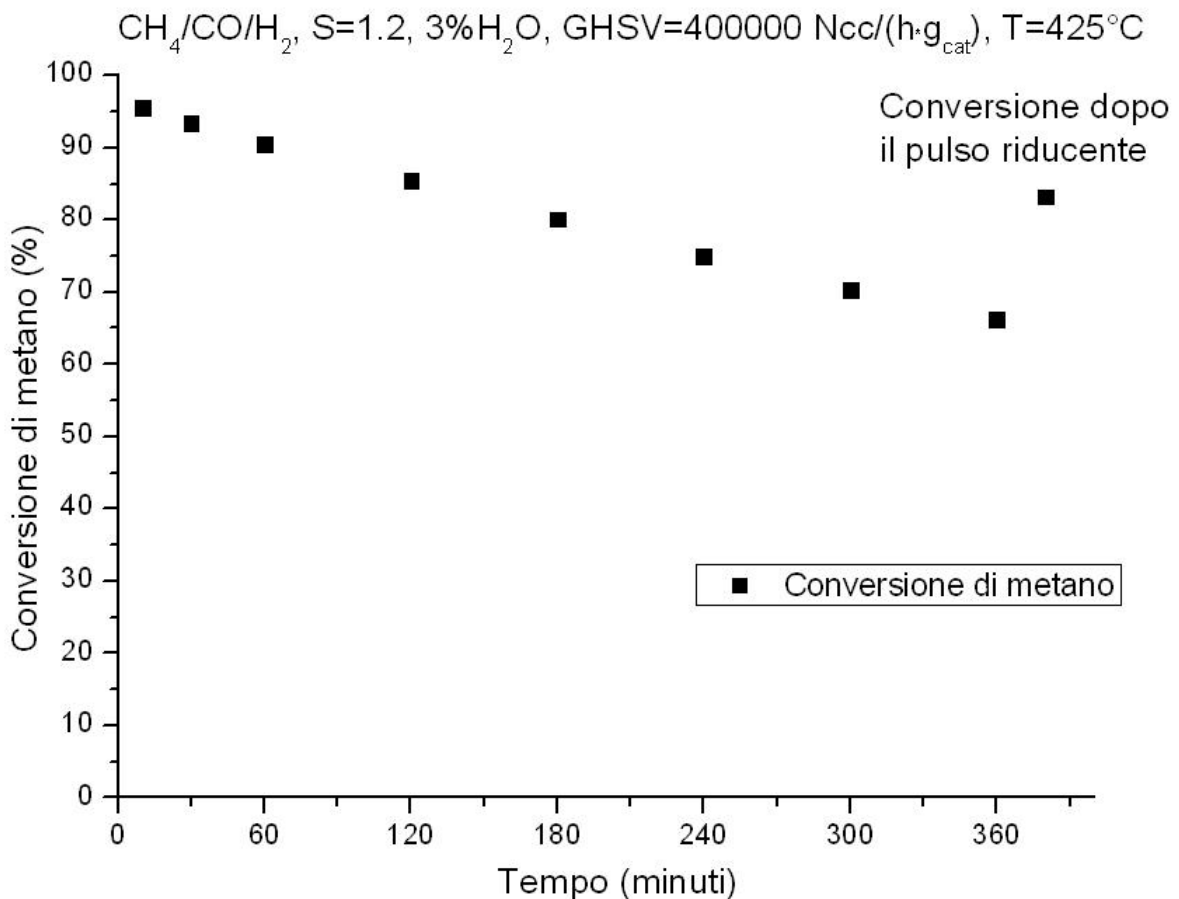


Figura 3.29 Andamento della conversione del metano durante una prova di disattivazione.

Come premesso questo comportamento era stato più volte osservato in precedenti esperienze condotte nel laboratorio dove si è svolto il presente lavoro di tesi. Sebbene non vi sia una spiegazione consolidata tali evidenze empiriche suggeriscono di eseguire i test a lambda variabile alternando fasi in condizioni

magre a fasi in condizioni ricche allo scopo di minimizzare i fenomeni di disattivazione associati alla prolungata esposizione in atmosfere con eccesso di ossigeno.

Inoltre questo punto è molto importante per la valutazione delle prove con oscillazione della concentrazione di ossigeno intorno allo stechiometrico, perché se durante le fasi in atmosfera riducente non vi è la riduzione del catalizzatore esso sarà comunque soggetto alla disattivazione che andrà considerata ai fini di una corretta valutazione dei dati raccolti.

3.4 Effetto del modulo stechiometrico in prove con condizioni alternate lean-rich

Prendendo in considerazione le condizioni di lavoro reali del catalizzatore commerciale Pd-Rh/Al₂O₃ promosso con Ce-Zr prodotto dalla società ECOCAT quindi, concentrazione del metano 500-1000 ppm, temperature inferiori ai 500°C, abbondante concentrazione d'acqua intorno ai 10-15% e di anidride carbonica 15% ed in presenza di ossidi d'azoto, la prova che più si avvicina a queste condizioni è quella in cui si eseguono delle oscillazioni progressive del modulo stechiometrico alimentata con miscela CH₄/H₂/CO, con 3% H₂O e 1000 ppm NO, operante alla temperatura di 425°C.

3.4.1 Analisi della prova di riferimento del catalizzatore a base di Pd/Rh

In Figura 3.6 sono diagrammati i dati di conversione di CH₄, conversione di O₂ e di concentrazione di H₂ nei prodotti ottenuti al variare del modulo stechiometrico. Il dato di maggior interesse è la conversione di metano che rimane stabile in presenza di eccesso di O₂, diminuisce leggermente a cavallo della composizione stechiometrica per poi riaumentare bruscamente in condizioni lievemente sottostechiometriche e tornare infine a diminuire progressivamente nei punti caratterizzati da un crescente difetto di O₂. In corrispondenza del brusco aumento di conversione di CH₄ si osserva anche il completamento della conversione di O₂, che si mantiene al 100% anche per successive ulteriori diminuzioni del modulo stechiometrico, e la comparsa di H₂ nei prodotti con concentrazione che cresce progressivamente all'aumentare del difetto di ossigeno.

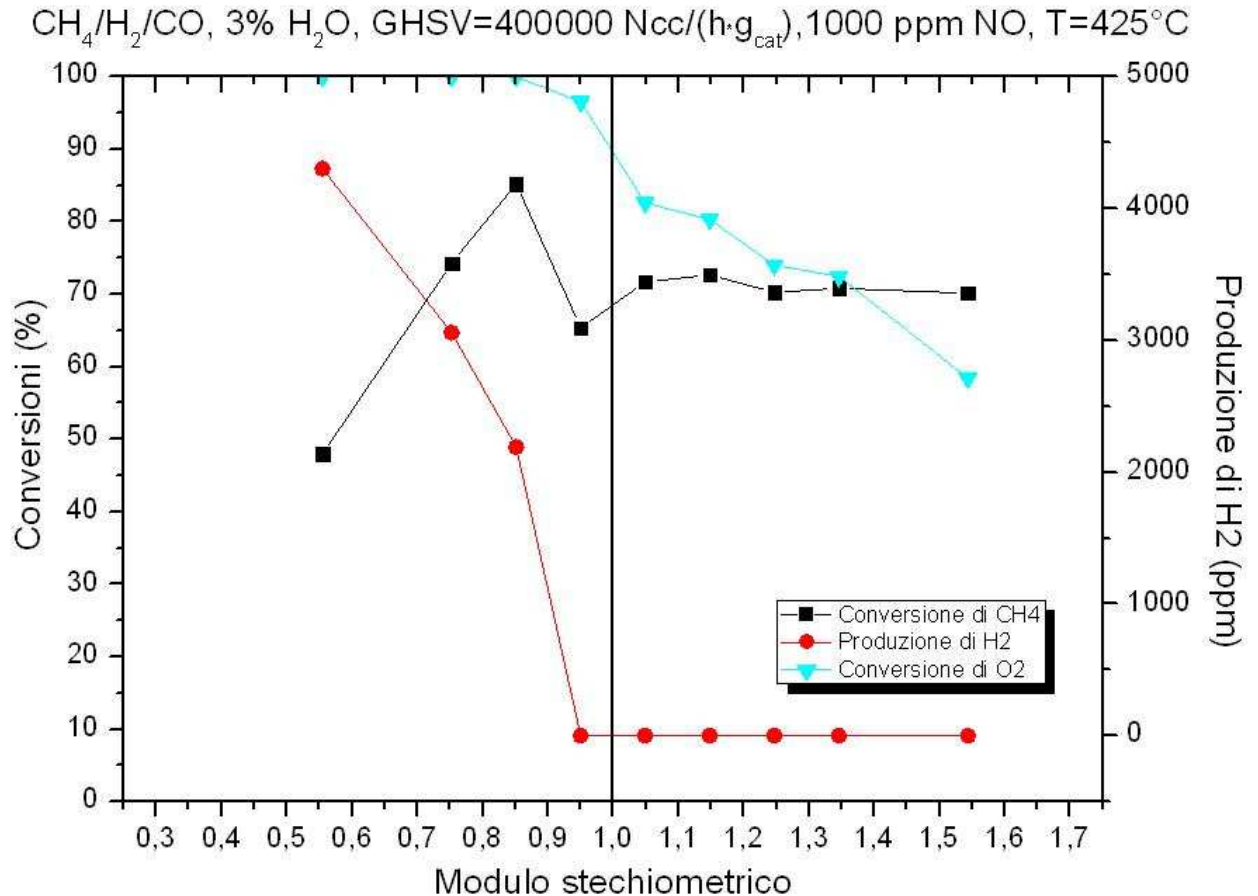
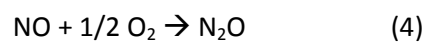
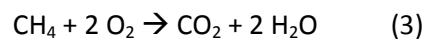
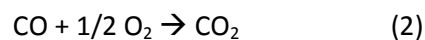
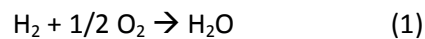


Figura 3.30 Prova di riferimento del catalizzatore Pd-Rh/Al₂O₃ promosso con Ce-Zr.

Gli andamenti osservati suggeriscono il seguente quadro interpretativo. In presenza di eccesso di O₂ avvengono le sole reazioni di ossidazione totale:



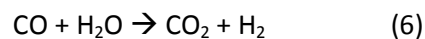
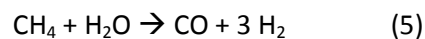
Le prime due procedono fino a completo consumo di H₂ e CO mentre la terza procede solo fino ad una conversione parziale pari a circa il 70% a causa della molto minore reattività del metano.

Per quanto riguarda l'ossidazione di NO, la Figura 3.7 illustra gli andamenti della conversione e della concentrazione di NO in uscita confrontati con i valori corrispondenti all'equilibrio termodinamico della reazione. I dati indicano che la modesta conversione di NO osservata in condizioni magre è in linea con il

valore di equilibrio, dimostrando come la reazione (4) nelle condizioni della prova sia termodinamicamente e non cineticamente limitata.

Il comportamento osservato in condizioni ricche è decisamente più complesso. Tale complessità non si manifesta nelle immediate vicinanze del valore stechiometrico; in presenza di un lieve difetto di ossigeno infatti si mantiene il comportamento osservato in condizioni magre. Tuttavia il brusco aumento di conversione di CH₄ che si osserva superato un valore critico del modulo stechiometrico è indice di un significativo aumento dell'attività del sistema, si noti inoltre che il completo consumo di O₂ e di NO (Figura 3.7) che si registra in corrispondenza di tale variazione indica che il nuovo regime è, per quanto riguarda le reazioni di ossidazione, sufficientemente rapido da essere limitato dalla stechiometria e non dalla cinetica. La presenza di H₂ e di CO (non riportato in figura) nei prodotti in concomitanza con l'assenza di O₂ ed NO suggerisce che, almeno nella parte terminale del letto catalitico, sia avvenuta la completa riduzione sia di PdO a Pd metallico sia di Ce⁺⁴ a Ce⁺³ del Cerio nella soluzione solida Ce-Zr-O. Sebbene non siano state raccolte evidenze dirette di tali trasformazioni è infatti assai improbabile che forme ossidate di tali elementi siano stabili nelle condizioni di temperatura e concentrazione rilevate in uscita dal reattore.

L'avvenuta riduzione del palladio rende plausibile che la formazione di H₂ e CO osservata sia dovuta alle reazioni di steam reforming del CH₄ (5) e di water gas shift (6)



E' infatti nota l'attività catalitica di metalli nobili (Pd e Rh) rispetto a tali reazioni.

Molto più complessa è l'interpretazione dell'effetto che tale riduzione, ed in particolare quella del palladio, esercita sulle prestazioni di conversione di CH₄. L'attività di steam reforming non è infatti sufficiente a giustificare le elevate conversioni di CH₄ osservate, come evidenziato dal diminuire della conversione stessa al decrescere della concentrazione di O₂ alimentato. Ad esempio in corrispondenza del valore 0.5 del modulo stechiometrico quasi tutto l'ossigeno è consumato dalla combustione di CO ed H₂ e la conversione di CH₄, ragionevolmente imputabile allo steam reforming, scende al di sotto del 50%. Inoltre la reazione di steam reforming non può certo spiegare il completo consumo di O₂ per moduli stechiometrici anche superiori a 0.8 in corrispondenza dei quali è necessario che una larga parte di O₂ sia consumata da CH₄.

E' generalmente riportato in letteratura [24], che la fase maggiormente attiva nella combustione di CH₄ sia ossido di palladio mentre il palladio metallico manifesta scarsa attività nella stessa reazione. Tuttavia la maggior parte delle evidenze in questo senso sono derivate da esperimenti condotti in largo eccesso

di ossigeno. E' possibile che in condizioni magre l'ossigeno si chemisorba con forza eccessiva sulla superficie di palladio inibendone la capacità di attivare la molecola di CH₄. Si può ipotizzare che al progressivo diminuire della pressione parziale di O₂ tale inibizione diminuisca sensibilmente consentendo ai siti rimasti liberi sulla superficie di Pd di chemisorbire CH₄ attivandone la combustione. In quest'ottica è anche interessante considerare i risultati relativi alla combustione di CH₄ su sistemi a base di palladio riportati da Iglesia e collaboratori, che indicano come l'attivazione di CH₄ sia particolarmente favorita in presenza di un coppia di siti *-O*, rispettivamente libero e ingombro da ossigeno chemisorbito, sulla superficie di Pt in grado di chemisorbire dissociativamente la molecola di metano [25]. Secondo quanto riportato dagli autori tale condizione è in grado di aumentare la velocità di conversione di CH₄ fino a 100 volte rispetto a quanto osservabile sia su superfici completamente sature di ossigeno (attivazione su siti O*-O*) sia su superfici completamente sgombrare (attivazione su siti *-*).).

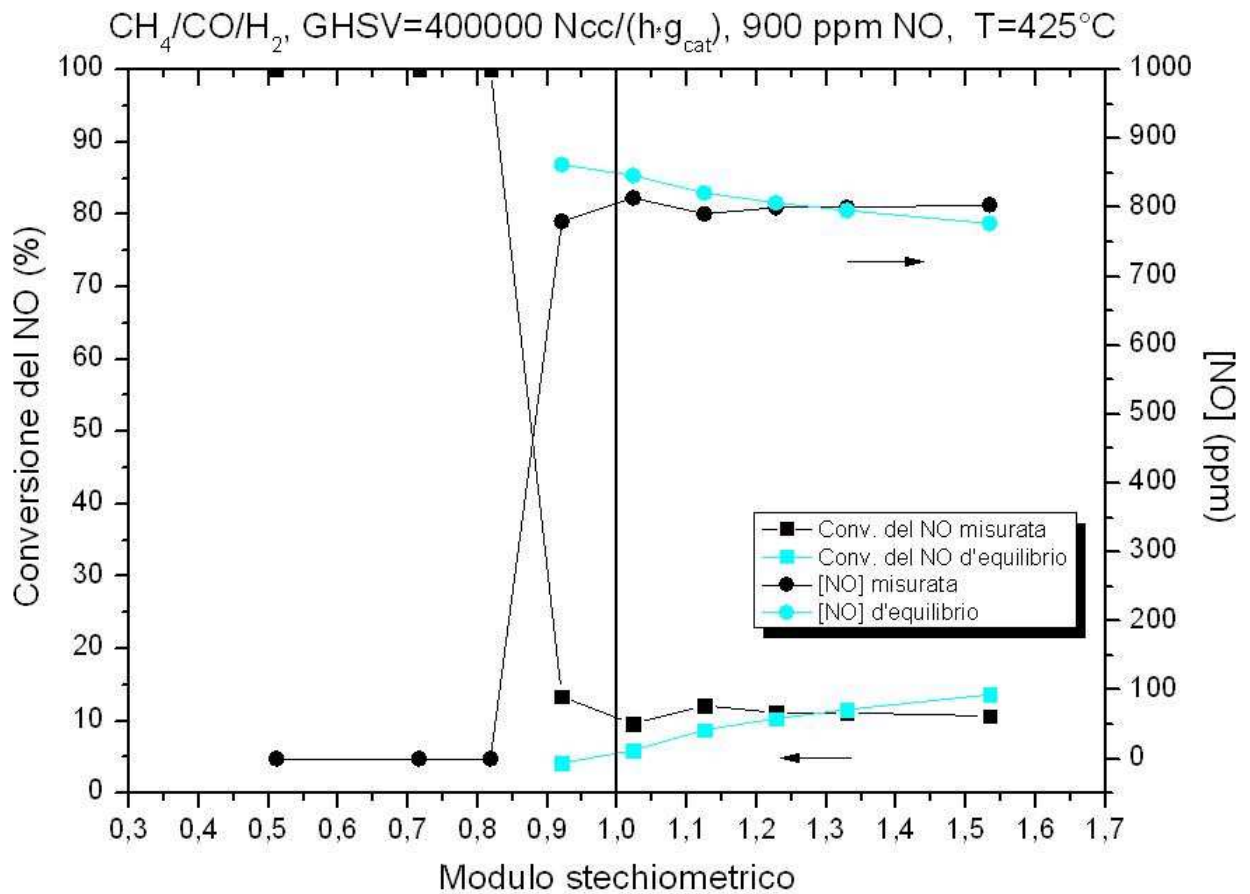


Figura 3.31 Conversioni e concentrazioni di NO, misurate in uscita dal reattore ed all'equilibrio termodinamico durante una prova con oscillazioni progressive del modulo stechiometrico.

Alternativamente si può ipotizzare che prima di giungere a completa riduzione la fase di palladio ossido passi per uno stato parzialmente ridotto ricco di vacanze ossigeno che secondo alcuni autori [26] potrebbero essere particolarmente efficaci nell'attivazione del metano.

Per meglio comprendere come entrambe le ipotesi potrebbero spiegare gli andamenti osservati è bene considerare che il reattore catalitico utilizzato nella sperimentazione lavora in condizioni integrali, presentando quindi ampie variazioni di concentrazioni di reagenti e prodotti lungo la coordinata assiale. In particolare in condizioni ricche la concentrazione di O₂ (e di NO) varia dal valore di ingresso al valore nullo registrato in uscita, è quindi possibile che vi sia un'evoluzione dello stato del catalizzatore lungo l'asse e che solo in una zona limitata si manifestino le condizioni necessarie alla formazione dello stato superattivo.

Al di là delle interpretazioni i dati registrati evidenziano che sia possibile ottenere prestazioni superiori nella conversione di CH₄ operando in condizioni leggermente ricche, confermando i risultati emersi nel precedente lavoro di tesi di dottorato.

Nelle fasi successive dello studio si è andati ad esaminare l'influenza dei vari agenti presenti, cioè temperatura, acqua, NO, combustibile alimentato, cercando, per quanto sia possibile, di isolare l'effetto di ciascuno di questi fattori.

3.5 Influenza di NO

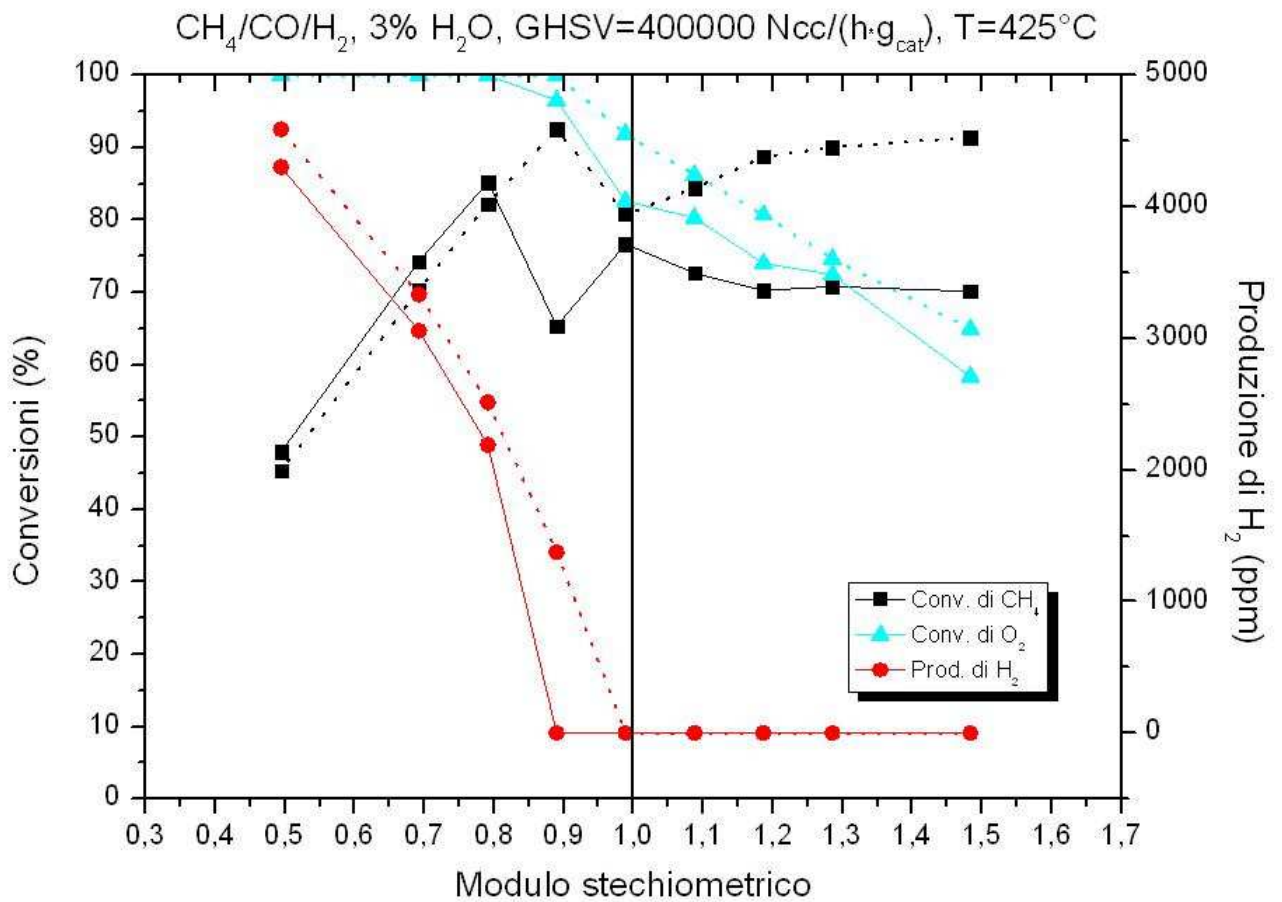


Figura 3.32 Conversioni di metano, d’ossigeno e produzione d’idrogeno, in presenza di NO, linea continua, e in assenza di NO, linea punteggiata, in prove con oscillazioni progressive del modulo stechiometrico.

Viceversa sembrerebbe che in fase ricca la presenza di NO agevoli la conversione di metano, spostando però la transizione al regime “ricco” verso valori più bassi del modulo stechiometrico come si evidenzia dall’andamento della curva di produzione di H₂. Tuttavia questi effetti apparenti praticamente scompaiono se il potere ossidante di NO viene correttamente incluso nel calcolo del modulo stechiometrico. Come si osserva in Figura 3.9 così facendo gli andamenti della transizione tra regime “magro” e regime “ricco” e della conversione di CH₄ in regime “ricco” praticamente si allineano.

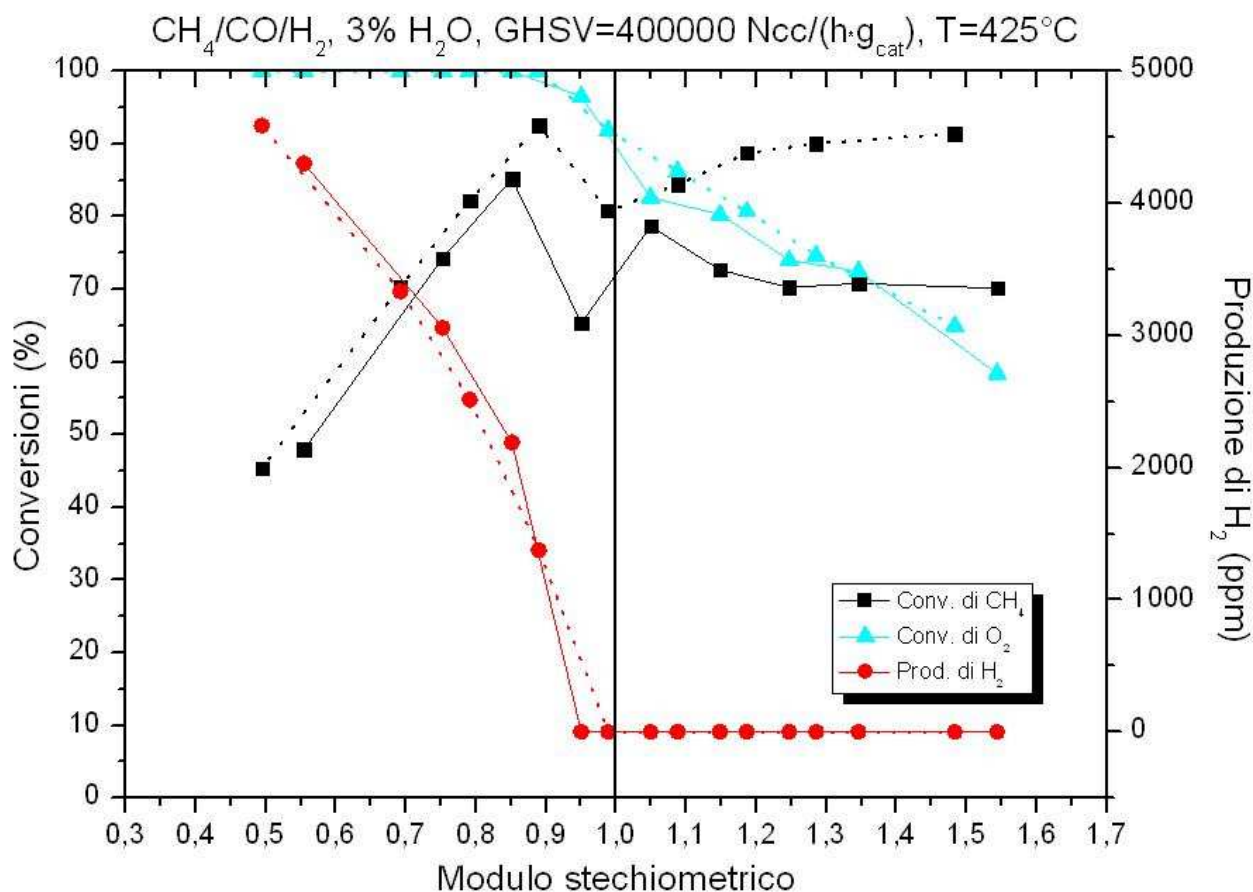
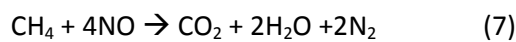
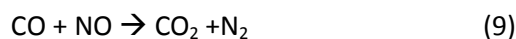
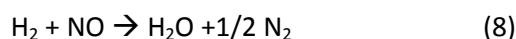


Figura 3.33 Conversioni di metano, d’ossigeno e produzione d’idrogeno, in presenza di NO, linea continua, e in assenza di NO, linea punteggiata, con la correzione del modulo stechiometrico nella prova contenente il monossido d’azoto, in prove con oscillazioni progressive del modulo stechiometrico.

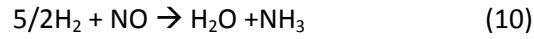
Questo indica che in regime “ricco” NO ha un effetto ossidante quasi equivalente ad O₂, come del resto evidenziato dal fatto che entrambi i reagenti si convertono completamente. Ciò non implica che NO debba reagire direttamente con CH₄ secondo la stechiometria:



E’ infatti sufficiente che NO reagisca con H₂ e CO secondo le note reazioni di letteratura:



Rendendo l'ossigeno non utilizzato disponibile per la reazione (3) di combustione del CH₄. E' bene osservare che nelle prove effettuate con NO in alimentazione in regime "ricco" è stata anche rilevata la formazione di piccole quantità di NH₃ che si può formare secondo la stechiometria.



La presenza di un effetto inibitore di NO in condizioni magre e la sua assenza in condizioni ricche conferma che nei due regimi il catalizzatore opera in stati differenti. In presenza di eccesso di O₂ la fase attiva è certamente PdO. Non ci sono in letteratura indagini sistematiche sull'effetto di NO, né relative interpretazioni. Tuttavia in studi riguardanti l'ossidazione di NO su sistemi a base di palladio [27] viene descritta la presenza di un effetto inibitore, attribuito ad NO₂, associato all'assorbimento competitivo su vacanze ossigeno presenti sulla superficie di PdO. Come accennato nel paragrafo precedente, tali vacanze potrebbero svolgere un ruolo chiave anche nell'attivazione di CH₄ ed una loro saturazione spiegherebbe l'inibizione osservata.

In condizioni ricche la natura dei siti attivi presenti sul palladio parzialmente o totalmente ridotto sarebbe tale da non essere influenzata dalla presenza di NO. Ciò può essere attribuito a diversi fattori: i) diversa natura dei siti attivi; ii) rapida rimozione di NO eventualmente assorbito secondo le reazioni di riduzione sopra richiamate; iii) Assenza di NO₂ per effetto della mancata ossidazione di NO.

3.6 Influenza di H₂O

Per evidenziare l'influenza dell'acqua sul catalizzatore è stata ripetuta la prova di riferimento due volte, rimuovendo in entrambe la presenza del monossido d'azoto ed alimentando in un caso 3% di H₂O e nell'altro caso 1% di H₂O. Gli andamenti della conversione di CH₄ riportati in Figura 3.10 evidenziano un forte effetto inibitore di H₂O in condizioni magre. A basse concentrazioni di H₂O si raggiunge infatti una conversione praticamente completa di CH₄ in tutto l'intervallo con O₂ sovrastechiometrico, condizione che non consente di valutare compiutamente l'entità dell'inibizione. Viceversa l'acqua non manifesta alcun effetto sulla conversione di CH₄ in condizioni ricche, nelle quali l'unica variazione osservata è un leggero aumento della quantità di H₂ prodotto probabilmente dovuto all'effetto di H₂O sull'equilibrio della reazione di shift.

Si può osservare che la presenza di un forte effetto inibitore di H₂O solo in condizioni magre fa sì che a basse concentrazioni di H₂O (ed in assenza di NO) non sia più riscontrabile l'incremento di conversione di CH₄ in corrispondenza della transizione tra regime "magro" e regime "ricco".

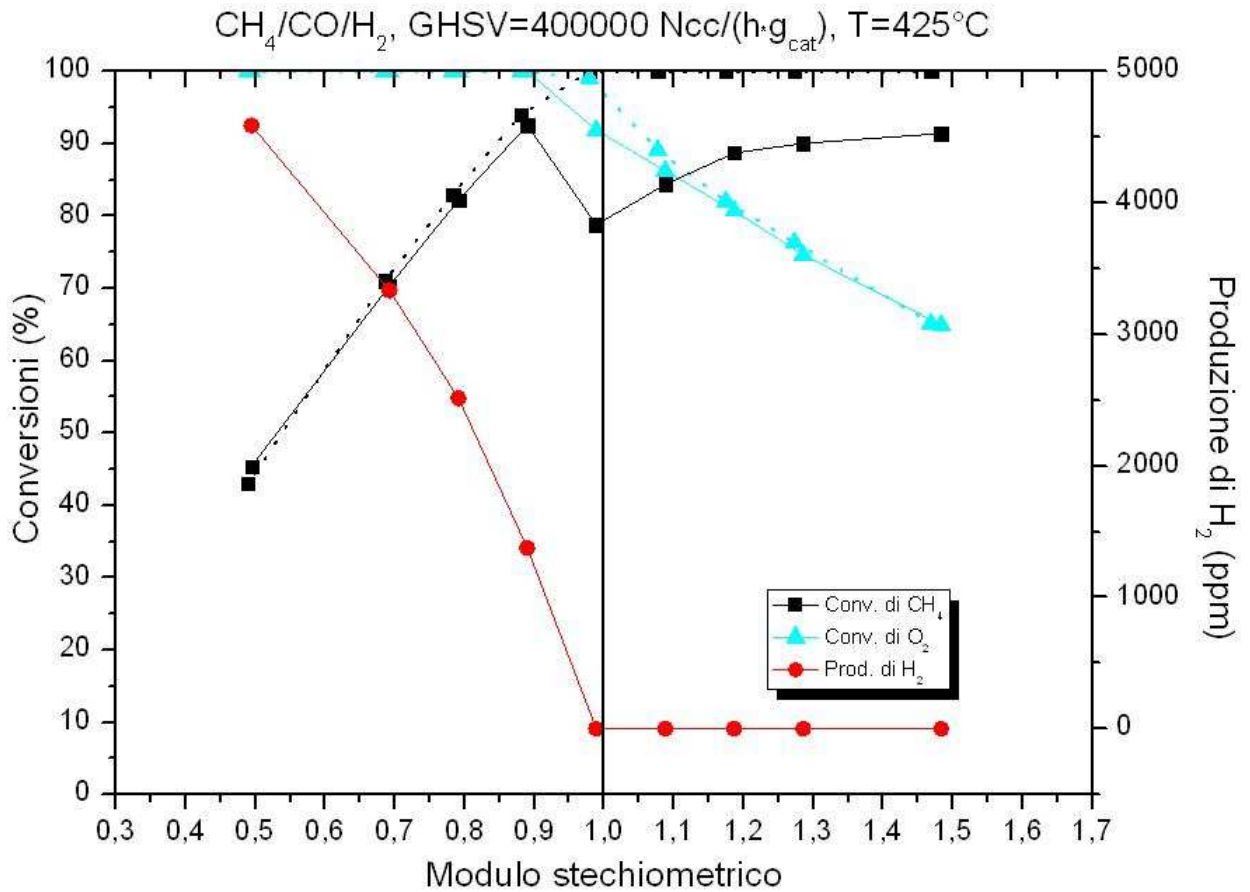


Figura 3.34 Conversioni di metano, d'ossigeno e produzione d'idrogeno nelle due diverse prove sperimentali ad 1% di H₂O, linea punteggiata, e 3% di H₂O, linea continua.

Ancora una volta il diverso comportamento osservato nei due regimi suggerisce che il catalizzatore stia operando in due stati differenti. L'inibizione osservata in presenza di ossigeno è un effetto ampiamente documentato in letteratura [28, 29, 30] e tipicamente attribuito ad un fenomeno di adsorbimento competitivo di H₂O sui siti attivi responsabili dell'attivazione di CH₄ sulla superficie di PdO, eventualmente le vacanze ossigeno già citate per spiegare l'effetto inibitore di NO.

Viceversa è riportato che tale effetto non si manifesta quando il palladio si trova allo stato metallico a causa dello scarso adsorbimento di H₂O sulla superficie in questo stato [31]. Sebbene i dati di letteratura si riferiscano tipicamente a condizioni di alta temperatura nelle quali lo stato metallico si ottiene per riduzione termica del palladio, si può ipotizzare che una situazione simile si manifesti anche nelle condizioni qui investigate, nelle quali la formazione di palladio metallico avviene per effetto della natura riducente dell'atmosfera di reazione.

3.7 Influenza del combustibile alimentato

Come già illustrato nel capitolo 2 durante le prove sono state usate due differenti miscele di combustibile, una composta da solo metano, l'altra presenta oltre al metano anche concentrazioni di monossido di carbonio ed idrogeno.

In Figura 3.11, sono riportati i valori di conversione di CH₄, conversione di O₂ e produzione di H₂ ottenuti nelle prove a modulo stechiometrico variabile effettuate con i due combustibili utilizzando una bassa concentrazione di H₂ ed in assenza di NO in alimentazione. Si noti che nel caso delle prove effettuate utilizzando solo CH₄ non è stato possibile pervenire ad una quantificazione della concentrazione di H₂. L'andamento riportato ha quindi solo un valore qualitativo.

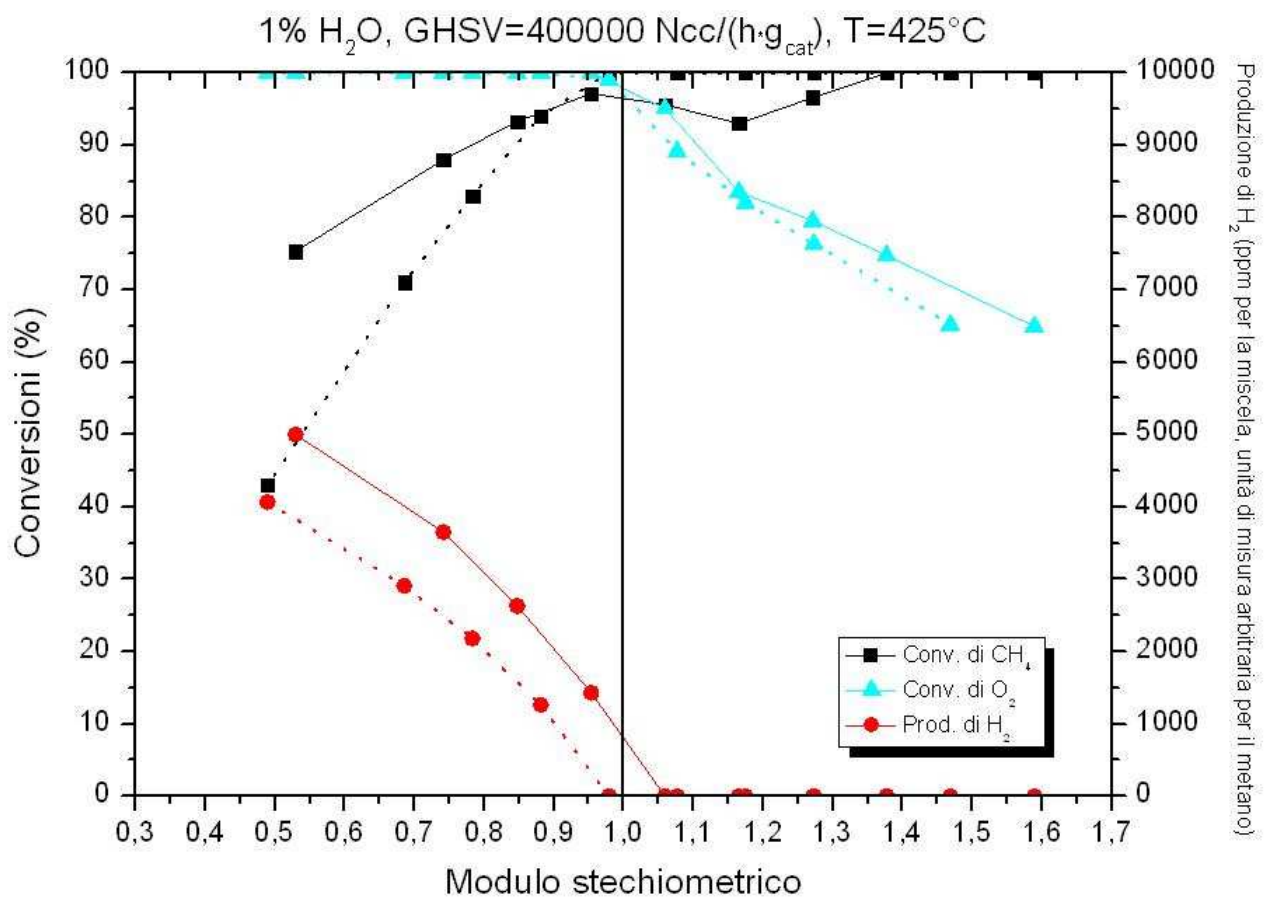


Figura 3.35 Conversioni di metano, d'ossigeno e produzione d'idrogeno nelle due diverse prove sperimentali alimentata con CH₄/CO/H₂, linea punteggiata, e alimentata con CH₄, linea continua.

La conversione di CH₄ presenta alcune differenze in tutto il campo sperimentale esplorato mantenendosi, nel caso di impiego di solo metano, leggermente inferiore in regime “magro”, divenendo progressivamente superiore in regime “ricco” ed esibendo, diversamente da quanto osservato con la miscela combustibile CH₄/CO/H₂, un incremento in corrispondenza della transizione tra i due regimi.

L’andamento osservato in regime “ricco” si può spiegare considerando che nei test con miscela CO ed H₂ prevalgono su CH₄ nel consumo di O₂. L’assenza di tale competizione fa sì che, quando si ha la transizione allo stato superattivo del catalizzatore corrispondente al regime “ricco”, il CH₄ abbia a disposizione un quantitativo superiore di O₂, reagente limitante che comunque si converte completamente, che ne consente una conversione maggiore.

Per quanto riguarda l’interpretazione dell’andamento osservato in regime “magro”, la minore conversione osservata può essere ascritta a fattori cinetici legati alla maggiore concentrazione di CH₄, non per effetto diretto, essendo la cinetica tipicamente riportata per queste condizioni del 1° ordine nella concentrazione del metano stesso, ma per un effetto indiretto associato alla quantità di H₂O lievemente maggiore prodotta dalla combustione di CH₄ rispetto a quella prodotta dalla miscela.

3.8 Influenza della temperatura

Per investigare l’effetto della temperatura sono state condotte prove a modulo stechiometrico variabile in assenza di NO e con bassa concentrazione di H₂O a 425°C, 400°C e 350°C. Per mantenere la conversione a livelli elevati la velocità spaziale è stata progressivamente ridotta al diminuire della temperatura, eseguendo le prove rispettivamente a 400000, 300000 e 150000 Ncm₃/g/h. L’analisi dei risultati ottenuti con miscela combustibile CH₄/CO/H₂ riportati in Figura 3.12 evidenzia che passando da 425°C a 400°C non vi sono variazioni marcate di comportamento se non una lieve riduzione della conversione di CH₄ e sulla produzione di H₂ in regime “ricco” probabilmente dovuta alla non sufficiente compensazione della diminuzione di temperatura mediante aumento del tempo di contatto sul grado di avanzamento della reazione di steam reforming. Non è viceversa possibile fare analoghe valutazioni sulle prestazioni in regime “magro” essendo la conversione di CH₄ in entrambi i casi praticamente completa e quindi non limitata cinematicamente.

Variazioni assai marcate di comportamento si osservano viceversa passando da 400°C a 350°C. La conversione di CH₄ si mantiene infatti su valori decisamente inferiori a quelli osservati alle temperature più elevate in tutto l’intervallo stechiometrico investigato, presentando un anomalo aumento in

corrispondenza dei valori più elevati del modulo stechiometrico. Inoltre il raggiungimento della completa conversione di O₂ e la parallela comparsa di H₂ nei prodotti, testimoni dell'avvenuta riduzione del catalizzatore, non si osserva immediatamente entrando nel campo delle stechiometrie con difetto di O₂, ma si verifica solamente a partire dal valore 0.7 del modulo stechiometrico.

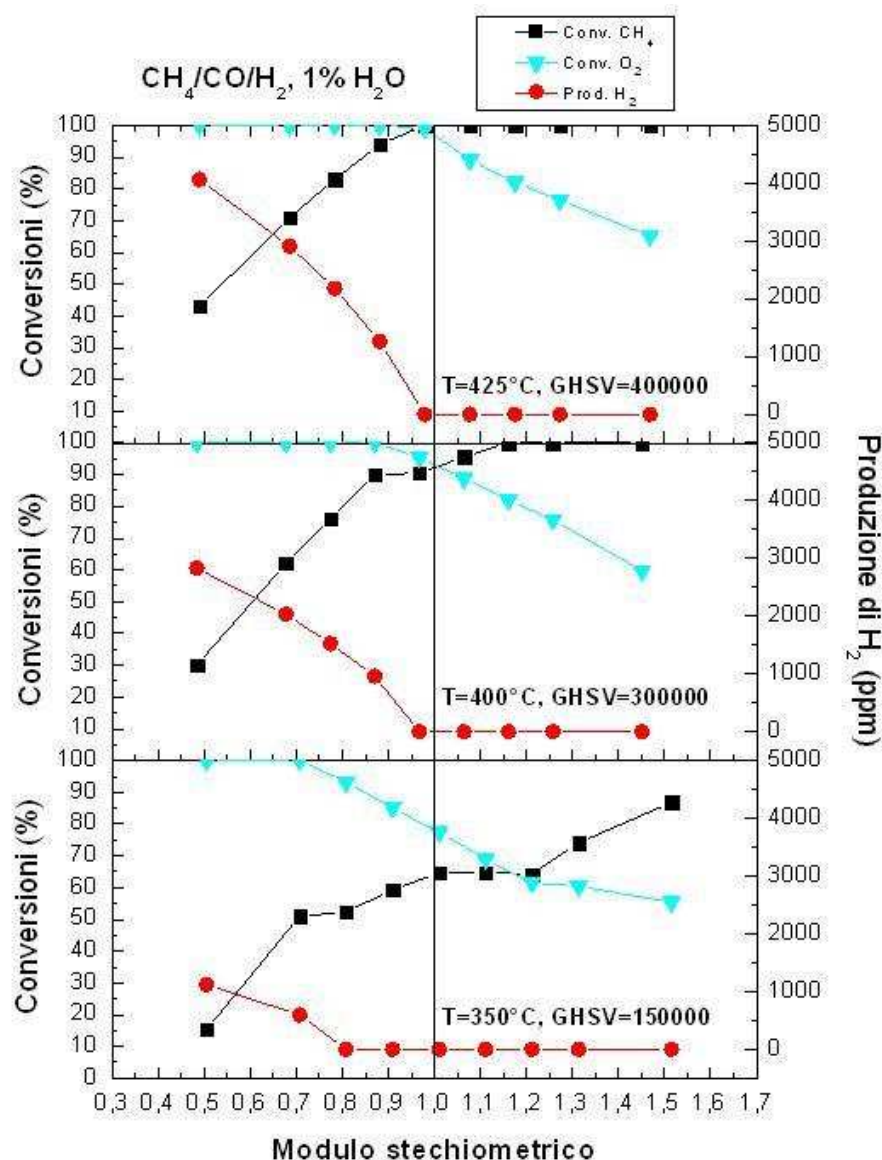


Figura 3.36 Conversione di metano, d'ossigeno e produzione di idrogeno in prove con oscillazione progressiva del modulo stechiometrico a diverse temperature: 425°C, 400°C, 350°C.

La mancata riduzione del catalizzatore è probabilmente responsabile dell'anomalo andamento della conversione di CH₄ osservato in condizioni magre. A questo proposito si deve ricordare che l'esperimento viene eseguito alternando condizioni di difetto ed eccesso di O₂ secondo la sequenza di

valori del modulo stechiometrico: 1,0-0,9-1,1-0,8-1,2-0,7-1,3-0,6-1,4-0,5-1,5; ciò proprio allo scopo di non esporre il catalizzatore a periodi prolungati di prova in eccesso di O₂ senza l'effettuazione di cicli di riduzione e riossidazione in grado di contrastare gli effetti di disattivazione descritti nel paragrafo 3.3. Nella prova a 350°C il catalizzatore beneficia di tale effetto di rigenerazione solo a partire dalla fase con valore 1,3 del modulo stechiometrico effettuata successivamente a quella con modulo stechiometrico 0,7, valore in cui si evidenzia l'avvenuta riduzione del catalizzatore, e conseguentemente manifesta in corrispondenza di tale valore un marcato aumento della conversione di CH₄, che risulta ancor più evidente per modulo stechiometrico pari ad 1,5.

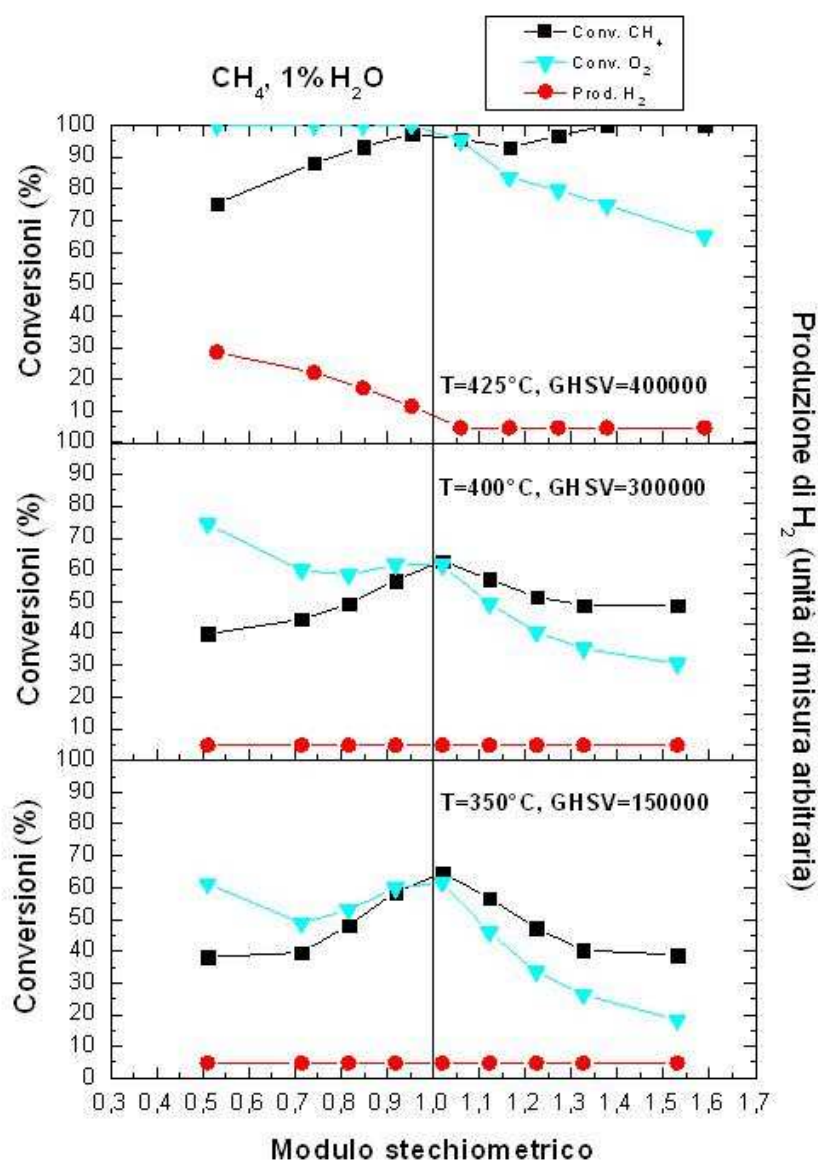


Figura 3.37 Conversione di metano, d'ossigeno e produzione d'idrogeno, alimentando CH₄, in prove con oscillazioni progressive del modulo stechiometrico a diverse temperature: 425°C, 400°C, 350°C.

In Figura 3.13 sono riportati i risultati delle prove a temperatura variabile effettuate nelle stesse condizioni sopra riportate utilizzando solo CH₄ come combustibile al posto della miscela CH₄/CO/H₂.

Si osserva che le criticità associate alla mancata riduzione del catalizzatore, in questo caso si manifestano in modo molto più evidente già a partire da 400°C. A questa temperatura non si ha infatti né produzione di H₂ né raggiungimento della completa conversione di O₂ in tutto l'intervallo stechiometrico esplorato. Conseguentemente la conversione di metano presenta un massimo in corrispondenza della miscela stechiometrica con una progressiva riduzione sia al diminuire che all'aumentare della concentrazione di O₂ in alimentazione. Tale andamento rispetta l'ordine temporale di esecuzione delle diverse fasi della prova e si può quindi ascrivere non alla variazione di O₂, ma alla progressiva disattivazione del catalizzatore associata all'assenza di cicli di riduzione/riossidazione intermedi. Lo stesso andamento si osserva anche nella prova eseguita a 350°C.

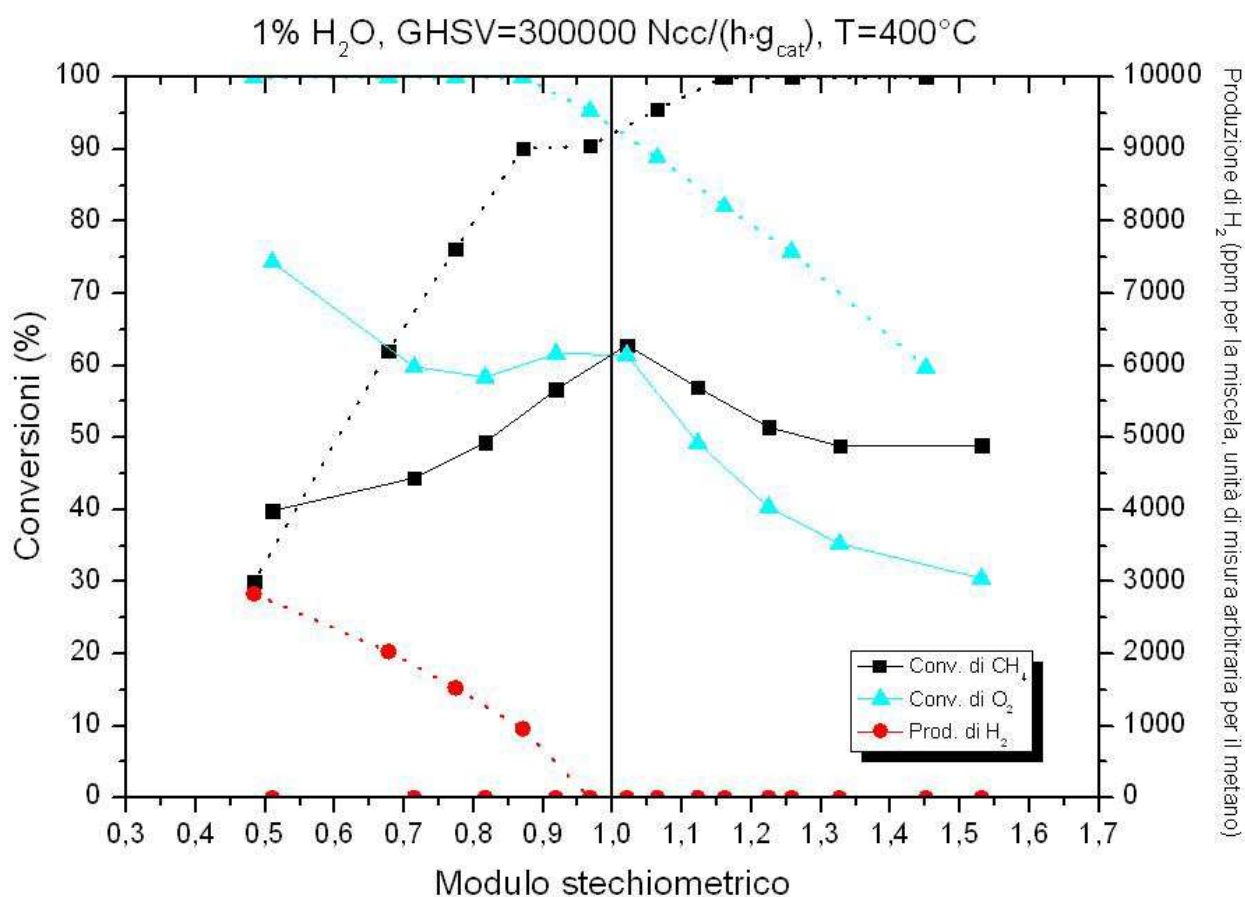


Figura 3.38 Conversione di metano, d'ossigeno e produzione di idrogeno in prove con oscillazioni progressive del modulo stechiometrico alimentata con CH₄/CO/H₂, linea punteggiata, alimentata con CH₄, linea continua.

Le marcate differenze di comportamento tra le prove con miscela combustibile e con CH₄ puro risultano ancora più evidenti in Figura 3.14 dove vengono confrontati direttamente i risultati delle prove effettuate a 400°C.

La minore capacità del CH₄ nella riduzione del catalizzatore ed in particolare del palladio ossido può dipendere dai seguenti fattori: i) il CH₄ ha un minore potere riducente come evidenziato da esperimenti TPR di letteratura che evidenziano come in assenza di O₂, H₂ e CO siano in grado di ridurre PdO già a temperatura ambiente mentre con CH₄ occorrono temperature intorno ai 300°C; ii) H₂ e CO essendo molto reattivi bruciano completamente (salvo poi riformarsi via steam reforming) abbassando la concentrazione di O₂ e facilitando quindi la riduzione del PdO da parte del metano residuo. Ad esempio partendo da un modulo stechiometrico di 0,7 a valle della combustione totale di H₂ e CO si ottiene un modulo stechiometrico pari a circa 0.4 condizione in cui è più facile avvenga la riduzione anche per effetto del solo CH₄.

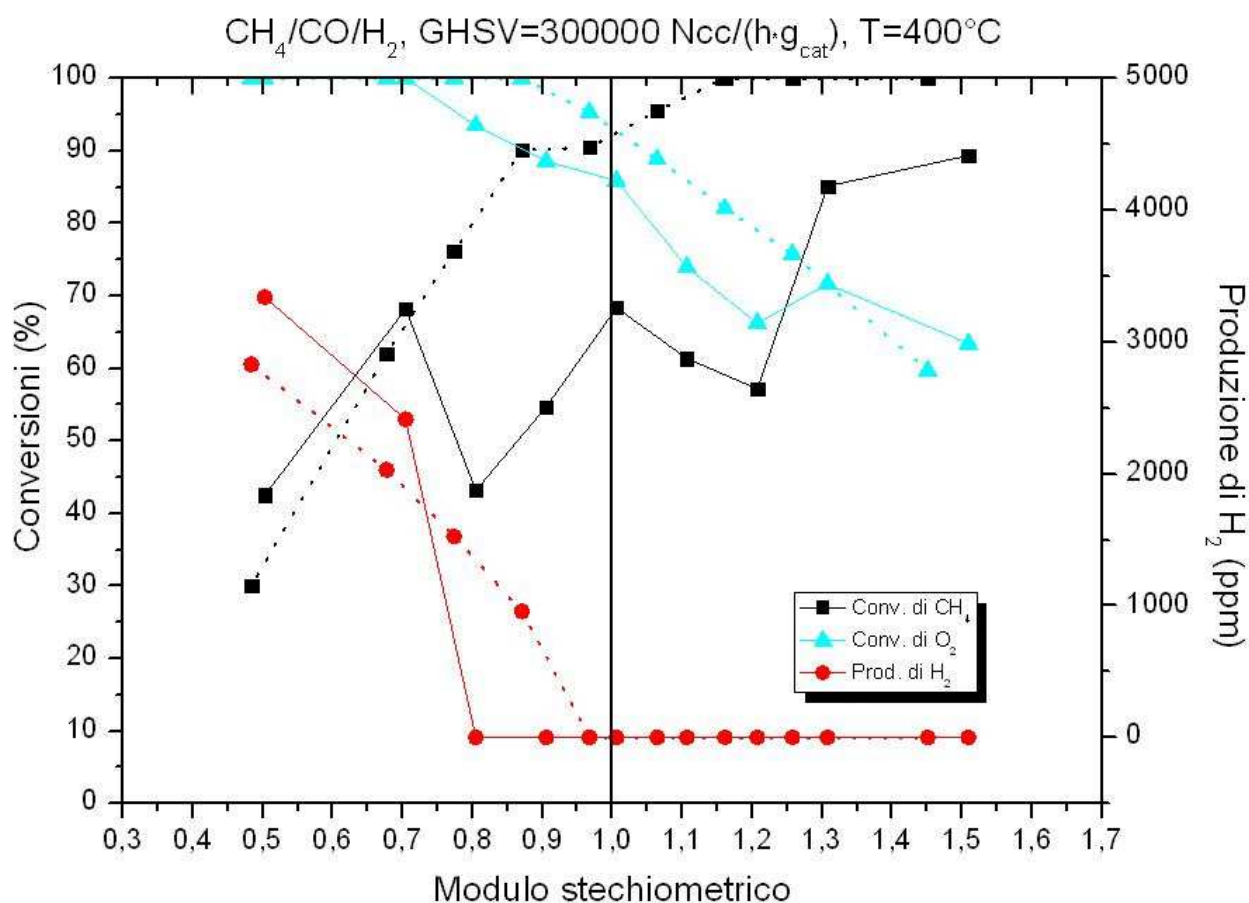


Figura 3.39 Conversione di metano, d’ossigeno e produzione d’idrogeno, in prove con oscillazioni progressive del modulo stechiometrico con 1% H₂O, linea punteggiata, e con il 3% H₂O, linea continua.

Oltre alla temperatura ed alla natura del combustibile anche la concentrazione di H₂O influenza la riducibilità del sistema. Ad esempio dai risultati riportati in figura 3.15 si evidenzia che anche con la miscela CH₄/CO/H₂ è sufficiente incrementare la concentrazione di H₂O in alimentazione dall'1% al 3% per incontrare difficoltà nella riduzione del catalizzatore a 400°C. La probabile spiegazione è che l'elevata concentrazione di H₂O inibisce l'attività di combustione di metano del catalizzatore, facendo sì che la pressione parziale d'ossigeno non si abbassi a sufficienza per consentire la riduzione del catalizzatore, che avviene solo spingendosi a valori del modulo stechiometrico pari a 0,7.

L'andamento risultante della conversione di CH₄ al variare del modulo stechiometrico evidenzia molto bene gli effetti negativi associati alla mancata riduzione e, viceversa quelli positivi conseguenti alla riduzione/riossidazione del palladio. Infatti all'intervallo 0.8-1.2 del modulo stechiometrico la conversione di CH₄ diminuisce progressivamente allontanandosi dalla composizione stechiometrica coerentemente con la sequenza temporale dell'esecuzione delle fasi, a riprova della crescente disattivazione. Viceversa all'esterno di tale intervallo si ha un brusco aumento della conversione di CH₄, in regime "ricco" per effetto della formazione dello stato ridotto superattivo, in regime "magro" a causa della riattivazione conseguente al ciclo di riduzione/riossidazione.

Tenendo presente le difficoltà incontrate nella riduzione del catalizzatore con la diminuzione della temperatura e la conseguente interferenza degli effetti di disattivazione già descritti nel paragrafo 3.3, si è deciso di investigare l'effetto della temperatura sulle prestazioni del catalizzatore cambiando modalità di esecuzione della prova. Come già descritto nel capitolo 2, le prove sono state eseguite incrementando la temperatura con gradini di 25°C, mantenendo sempre la stessa concentrazione di O₂, pari ad 1,2%, corrispondente a condizioni magre con modulo stechiometrico 1,2 e variando la concentrazione di NO su due livelli, tipicamente 0 e 1000 ppm. All'inizio di ciascun gradino di temperatura viene eseguito un pulso riducente con concentrazione nulla di O₂ ed NO allo scopo di ripristinare l'attività del catalizzatore contrastando gli effetti di disattivazione riscontrati durante fasi prolungate di esercizio in condizioni magre.

In Figura 3.16 sono riportate le curve di conversione di CH₄ in funzione della temperatura ottenute in assenza ed in presenza di NO in alimentazione. La conversione, come atteso, aumenta con la temperatura evidenziando una energia di attivazione apparente, calcolata nell'ipotesi di cinetica del 1° ordine nella concentrazione di metano e di comportamento ideale plug flow del reattore catalitico, pari a 135 kJ/mole, in linea con valori riportati in letteratura per la combustione di CH₄ in condizioni di eccesso di ossigeno ed in presenza di H₂O in alimentazione su sistemi a base di palladio [31].

La conversione ottenuta in presenza di NO in alimentazione risulta inferiore in tutto l'intervallo investigato, evidenziando un andamento praticamente parallelo a quello ottenuto in assenza di NO da

cui si stima un'energia di attivazione apparente di 143 kJ/mole, praticamente uguale a quello ottenuto senza NO in alimentazione. Tali risultati indicano che l'effetto inibitore di NO è praticamente indipendente dalla temperatura.

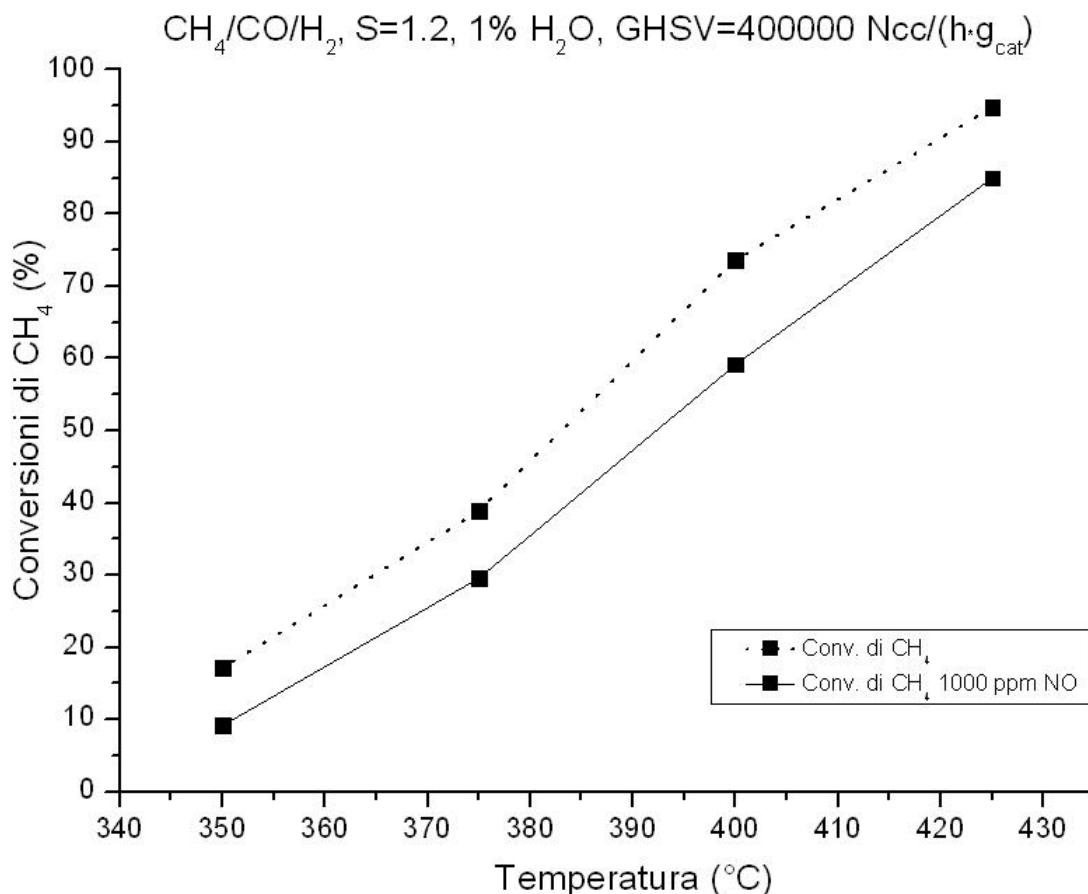


Figura 3.40 Conversioni di metano in un prova a gradino di temperatura in presenza ed in assenza di monossido d'azoto.

3.9 Conversione di NO in NO₂

Per indagare ulteriormente la possibile origine dell'effetto inibitore osservato è stato anche analizzato l'andamento della conversione di NO ad NO₂, confrontando le conversioni ottenute attraverso le misurazioni delle concentrazioni delle specie in esame, con quelle calcolate dall'equilibrio termodinamico mediante le equazioni:

$$\rho_{NO} = \frac{y_{NO}^{in} - y_{NO}^{out}}{y_{NO}^{in}}$$

$$y_{NO}^{out} = \frac{1}{K_{eq}\sqrt{P}} \frac{y_{NO2}^{out}}{\sqrt{y_{O2}^{out}}}$$

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}(T)}{RT}}$$

$$y_{NO2}^{out} = y_{NO}^{in} - y_{NO}^{out}$$

Dove il termine $\Delta G^{\circ}(T)$ viene calcolato mediante integrazione dell'equazione di Kirchoff e di Vant'Hoff a partire dai dati disponibili a 25°C.

Come risulta dai dati riportati in figura 3.17 la conversione di NO, che diminuisce all'aumentare della temperatura in tutto l'intervallo sperimentale indagato, raggiunge il valore previsto dall'equilibrio già intorno ai 375°C. I risultati confermano quindi che il catalizzatore è attivo nell'ossidazione di NO già a 350°C

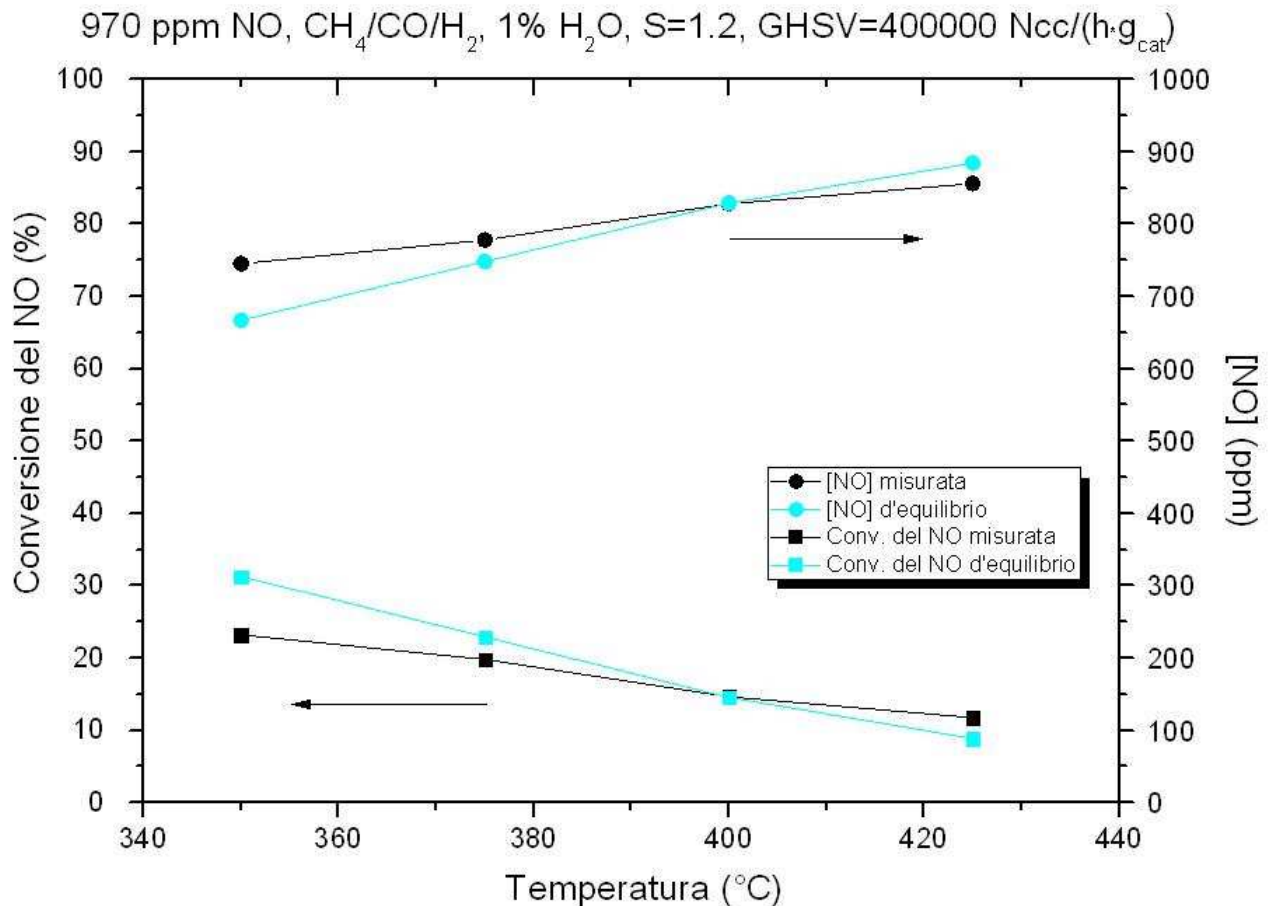


Figura 3.41 Conversioni e concentrazioni di NO a diverse temperature, in una prova a gradino di temperatura, misurate in uscita dal reattore ed all'equilibrio termodinamico.

Le prestazioni del catalizzatore nella ossidazione di NO sono anche state studiate in assenza di reazioni concorrenti alimentando una miscela reagente contenete solo NO (circa 1000 ppm) ed O₂ (1,1% molare) in assenza ed in presenza (1% molare) di H₂O.

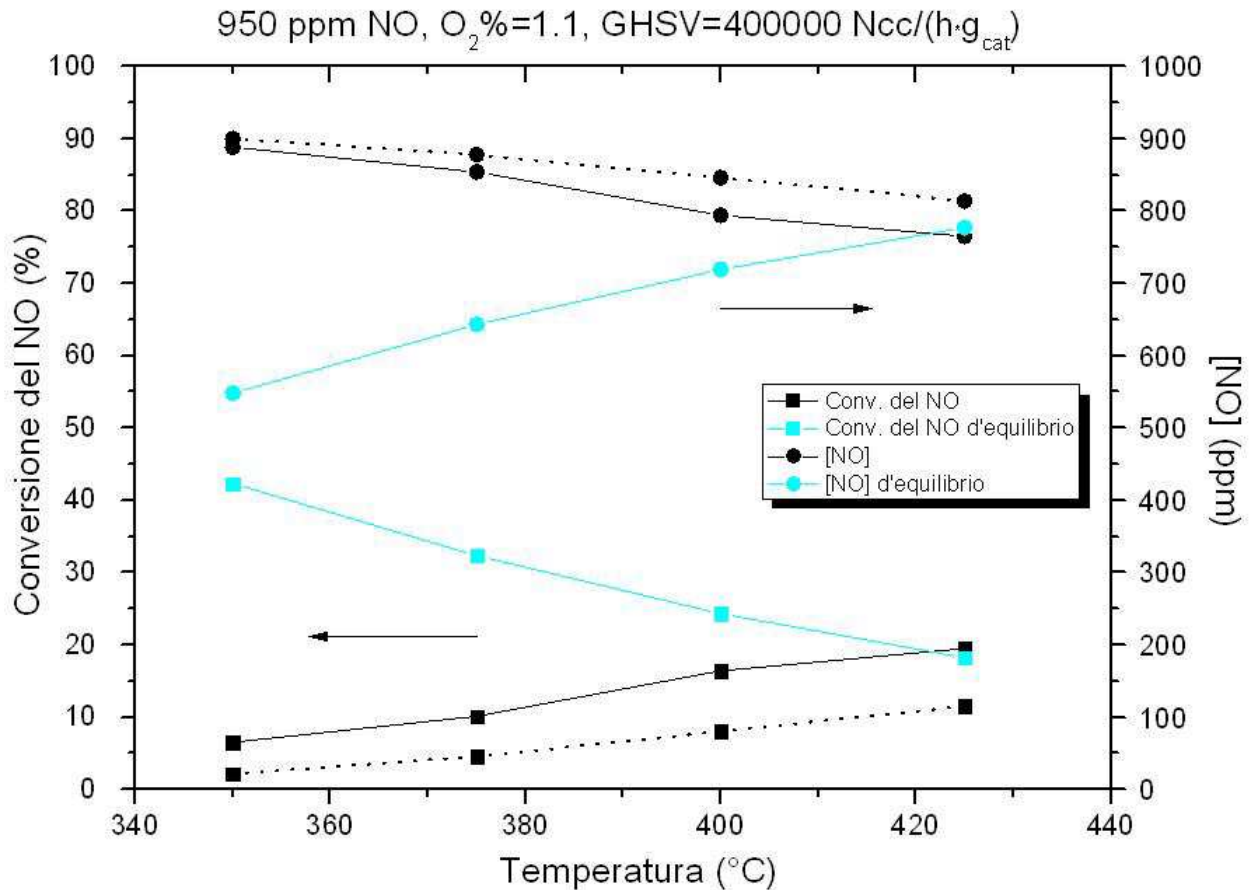


Figura 3.42 Conversioni e concentrazioni di NO in una prova a gradino di temperatura, misurate in uscita dal reattore ed all'equilibrio termodinamico, con 1% H₂O, linea punteggiata, e senza H₂O, linea continua.

I risultati diagrammati in Figura 3.18 confermano che il catalizzatore è attivo nell'ossidazione di NO già a partire da 350°C tuttavia i livelli di attività riscontrati appaiono sensibilmente inferiori a quelli osservati durante i test di combustione. A bassa temperatura le conversioni di NO sono infatti più basse, nonostante le condizioni siano più favorevoli dal punto di vista termodinamico (concentrazione di ossigeno più elevata). La conversione di NO in questo caso cresce con la temperatura raggiungendo il valore di equilibrio solo a 425°C. La minore attività osservata potrebbe essere dovuta ad effetti di disattivazione associati alla mancata effettuazione di cicli di riduzione/riossidazione del catalizzatore analoghi a quelli descritti per l'attività di ossidazione del metano. Ciò suggerisce che l'ossidazione di NO e CH₄ avvengono sugli stessi siti ed è consistente con l'effetto di inibizione di NO sull'ossidazione di CH₄ che sarebbe dovuto ad un effetto di adsorbimento competitivo o dello stesso NO o di NO₂ prodotto sui

siti responsabili dell'attivazione di CH₄. Ulteriori evidenze a supporto dell'ipotesi che ossidazione di CH₄ ed NO avvengano sugli stessi siti si deducono dall'effetto di H₂O che, analogamente a quanto riscontrato per l'ossidazione di CH₄, inibisce marcatamente l'ossidazione di NO in tutto il campo di temperatura investigato.

Capitolo 4

Comportamento del catalizzatore a base di Pd rispetto al catalizzatore commerciale Pd-Rh/Al₂O₃ promosso con Ce-Zr

4.1 Introduzione

Come riportato nel capitolo 3, la formulazione del catalizzatore commerciale investigato contiene piccole quantità di Rh (Rh/Pd=1/39 w/w). Allo scopo di investigare eventuali effetti di tale elemento sulle prestazioni osservate, nel presente capitolo vengono presentati e confrontati i risultati ottenuti con il catalizzatore descritto nel capitolo precedente con quelli di un catalizzatore privo di Rh. Tale sistema è stato prodotto dallo stesso fornitore (Ecocat), utilizzando l'identica formulazione e la medesima procedura preparativa del sistema commerciale precedente ad eccezione dell'aggiunta finale di Rh. Il sistema è stato fornito in forma di polvere, trattandosi del materiale precursore utilizzato per la deposizione dello strato attivo sul supporto a nido d'ape mediante tecniche di washcoating. Come descritto nel capitolo 2 nella preparazione del reattore è stato aggiunto del diluente inerte allo scopo di ottenere approssimativamente lo stesso carico di fase attiva e lo stesso grado di diluizione risultante dalla macinazione del monolita.

4.2 Condizionamento del catalizzatore a base di Pd

Come per il catalizzatore a base di rodio e palladio preliminarmente alla campagna di prove sperimentali il catalizzatore è stato sottoposto ad un trattamento di condizionamento, effettuato secondo le procedure illustrate nel capitolo 2, allo scopo di portarlo ad uno stato di attività elevata e stabile.

Come si nota dalla figura 4.1 il comportamento dei due differenti catalizzatori durante l'attivazione è molto simile, difatti possiamo osservare come il catalizzatore parta da una condizione di minor attività per poi subire un forte incremento dopo il primo pulso riducente, fino a raggiungere un livello di attività stabile ed elevato. Tale livello è simile a quello raggiunto con il sistema contenente Rh, anche in considerazione delle incertezze sperimentali riguardanti il carico effettivo di fase attiva nei due casi.

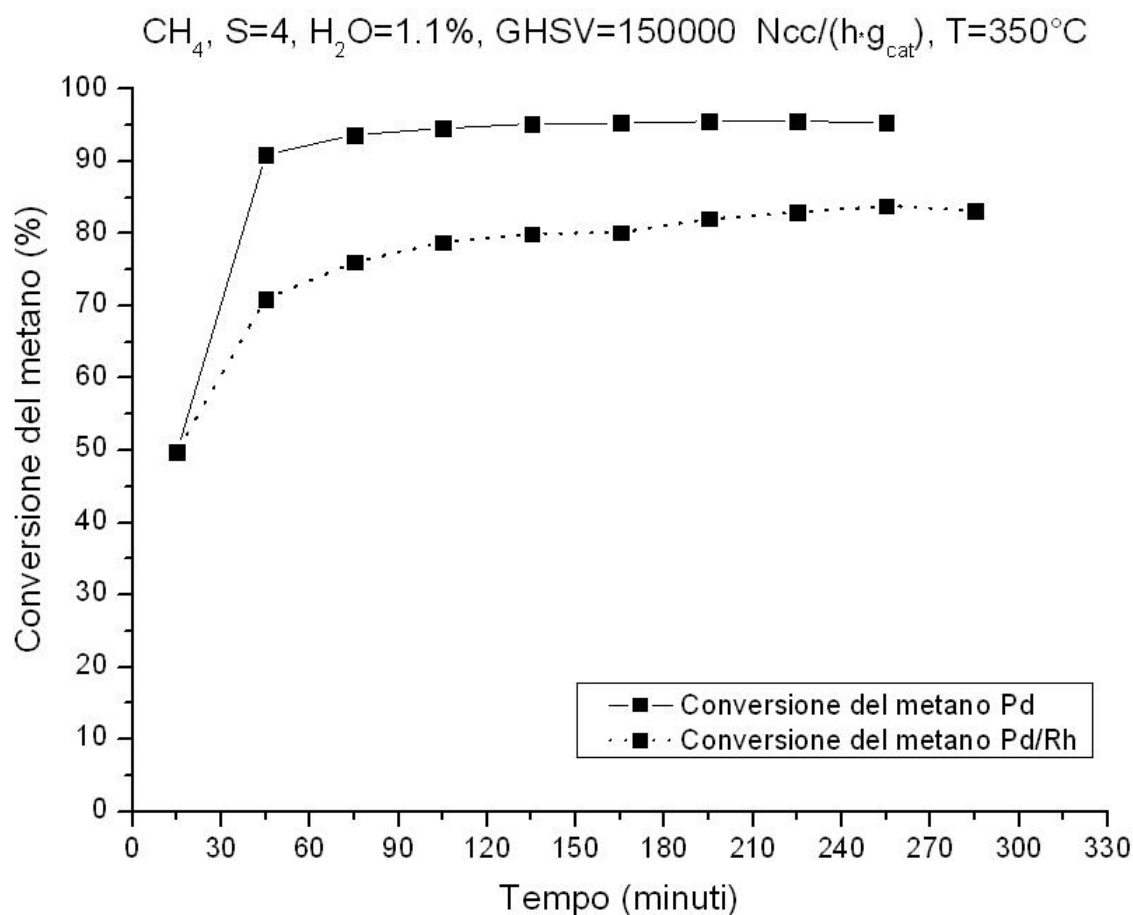


Figura 4.43 Confronto delle conversioni di metano durante la prova di condizionamento dei due differenti catalizzatori.

4.3 Confronto tra la prova di riferimento dei catalizzatori a base di Pd e a base di Pd/Rh

Sottoponendo il catalizzatore alla prova in condizioni di riferimento: alimentazione della miscela CH₄/CO/H₂, temperatura del reattore di 425°C, una concentrazione volumetrica d'acqua del 3% e 1000 ppm di monossido d'azoto, i risultati ottenuti mostrano un comportamento simile a quello esibito dal catalizzatore a base di palladio e rodio, come illustrato dalla figura 4.2.

Difatti riscontriamo conversioni di metano piuttosto stabili nella fase magra che si attestano intorno al 70% mentre nella fase ricca vi è un salto di prestazione in corrispondenza della riduzione del catalizzatore, testimoniata dalla completa conversione d'ossigeno e dalla presenza di H₂ all'uscita del

reattore. Quindi anche in questo caso possiamo ipotizzare che il catalizzatore, durante la fase ricca, si trovi in tutto o in parte in una condizione di superattività, che sarebbe quindi ascrivibile, come già discusso nel capitolo 3, alle variazioni di stato di ossidazione superficiale del palladio, con un ruolo marginale del rodio.

Vengono inoltre confermate le migliori prestazioni nella conversione di CH_4 fornite dal catalizzatore lavorando in un'atmosfera leggermente ricca, come veniva illustrato nel precedente lavoro di tesi di dottorato [22].

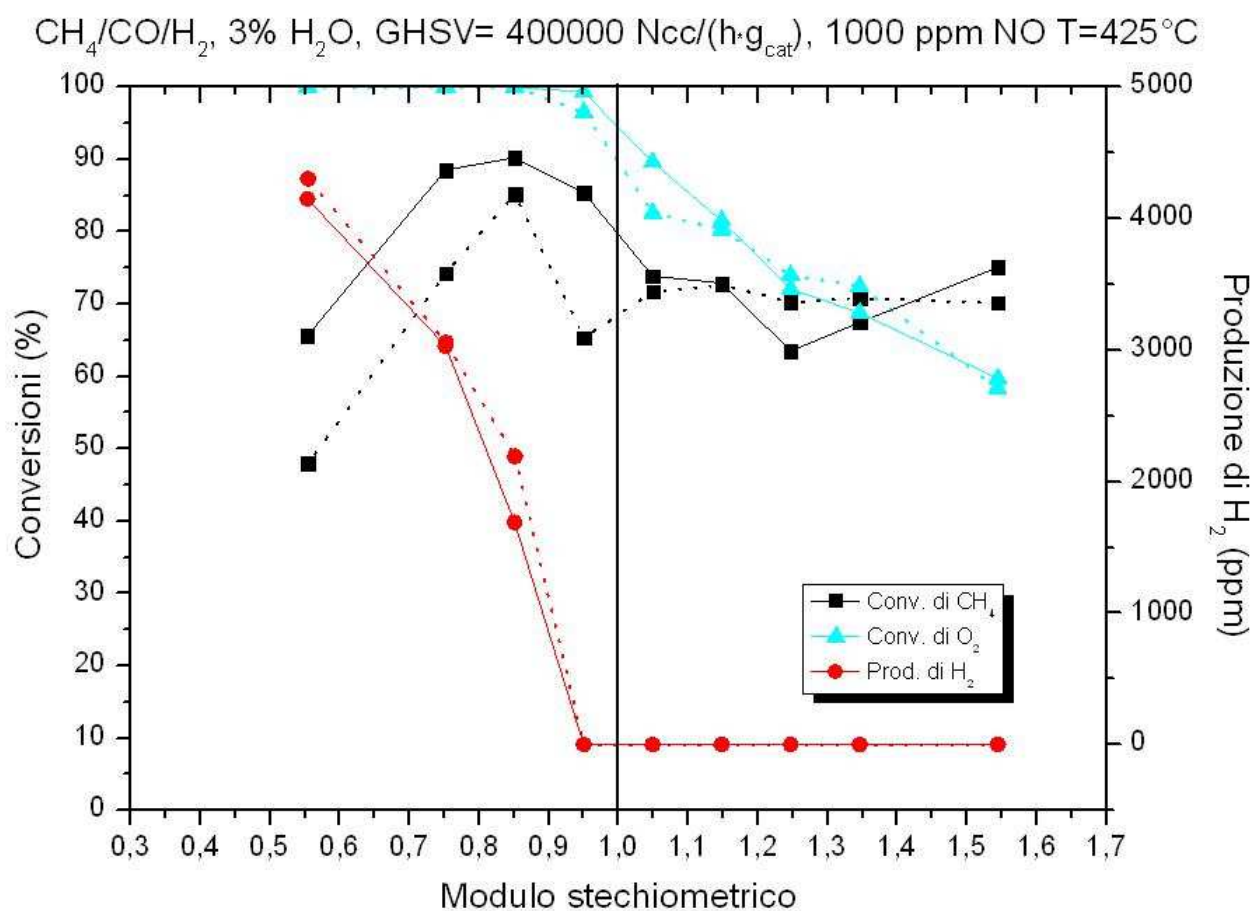


Figura 4.44 Confronto tra l'andamento dei due differenti catalizzatori nelle condizioni di riferimento, Pd-Rh tratto punteggiato, Pd tratto continuo.

La similarità del comportamento dei catalizzatori nelle condizioni della prova di riferimento è anche evidente dall'andamento della conversione di NO e della concentrazione di NO in uscita riportato in Figura 4.3. Le curve ottenute con i due sistemi sono infatti praticamente sovrapponibili a meno di effetti dovuti alle piccole differenze della concentrazione di NO in alimentazione: in regime "magro" NO viene ossidato ad NO_2 con valori di conversione limitati dall'equilibrio termodinamico; in corrispondenza della transizione a regime "ricco" si ha completa conversione di NO con eccezione del punto a modulo

stechiometrico 0.8 nel quale con il catalizzatore privo di Rh la conversione di NO si ferma ad un valore pari al 50%. Quest'ultimo dato sembrerebbe coerente con un effetto specifico di Rh sulla riduzione di NO riportato in letteratura [32]. Tuttavia anche il solo palladio risulta molto efficace nella riduzione di NO non appena ci si sposta in condizioni sufficientemente ricche.

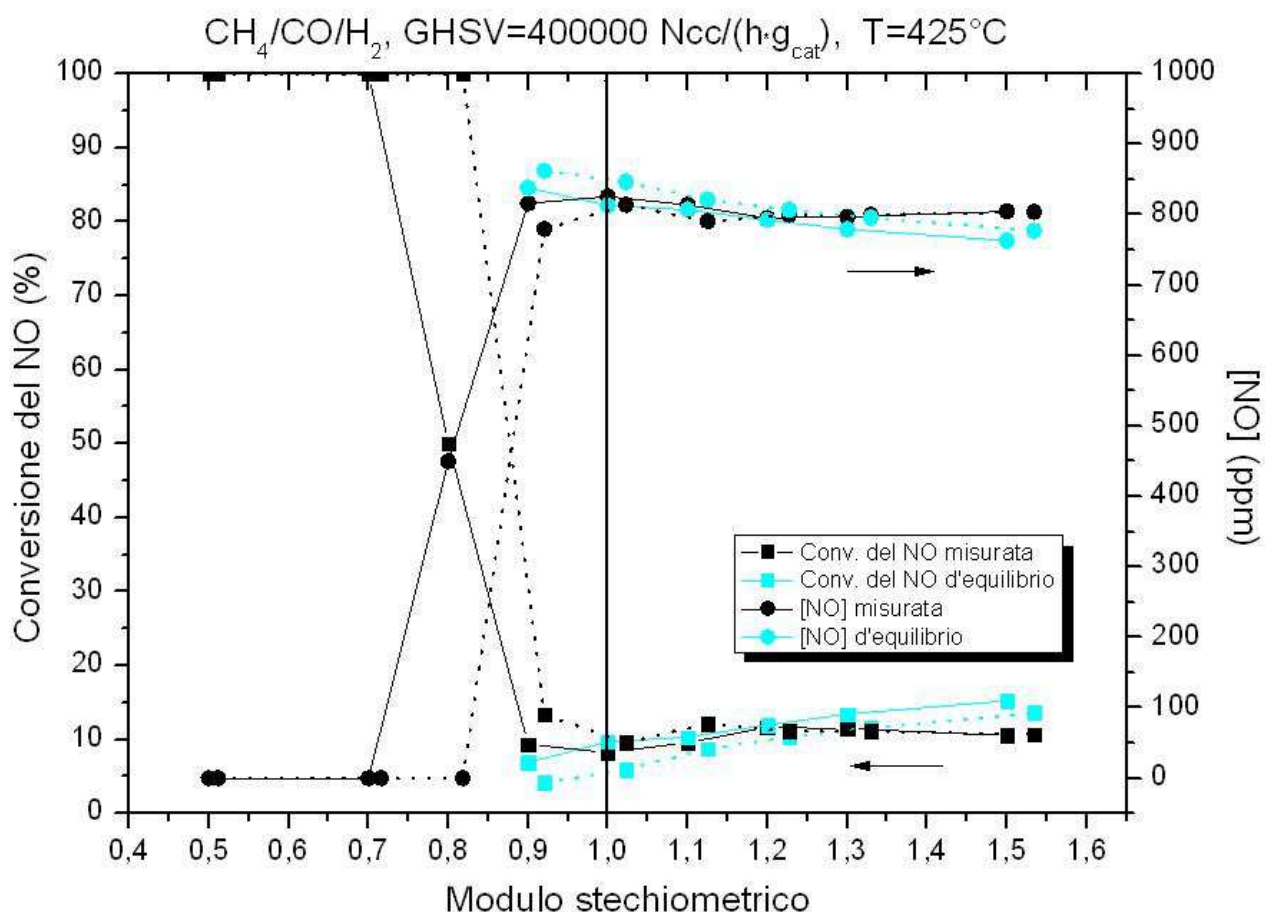


Figura 4.45 Conversioni e concentrazioni di NO, misurate in uscita dal reattore ed all'equilibrio termodinamico durante una prova con oscillazioni progressive del modulo stechiometrico, Pd e NO 960 ppm, linea continua, Pd-Rh e NO 900 ppm, linea punteggiata.

4.4 Confronto delle prove di riferimento alimentando come combustibile il solo metano

Ripetendo la prova di riferimento, ma alimentando una miscela il cui combustibile è costituito da solo metano (figura 4.4), possiamo notare un forte cambiamento del comportamento del catalizzatore privo di rodio, difatti le conversioni di metano sono marcatamente più basse in tutto l'intervallo di

stechiometrie esplorato e parallelamente non si osserva né il completamento della conversione di ossigeno né la comparsa di H_2 tra i prodotti, se non in corrispondenza delle condizioni più ricche investigate con modulo stechiometrico pari a 0,5.

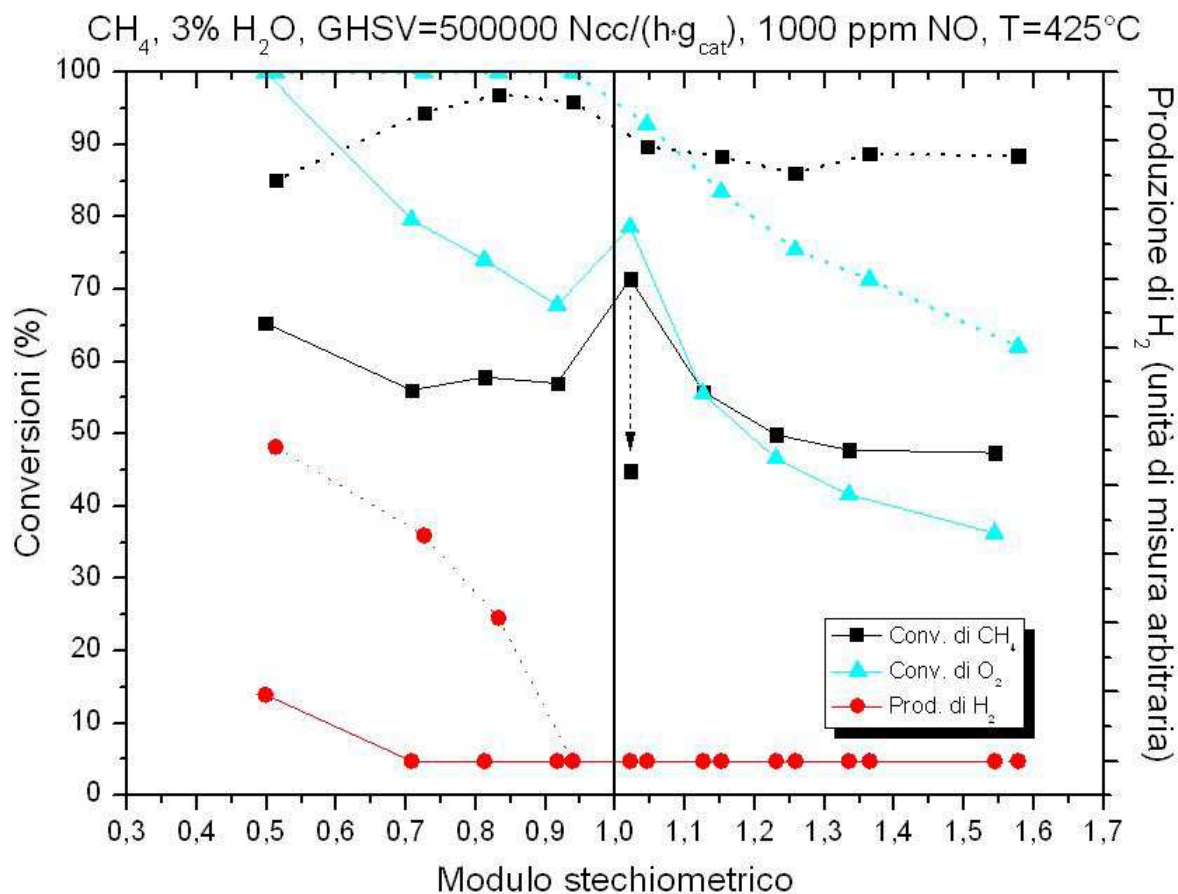


Figura 4.46 Prove di riferimento usando come combustibile il solo metano, Pd-Rh linea punteggiata, Pd linea continua.

Le differenze osservate sembrano quindi imputabili alla maggior difficoltà del catalizzatore privo di Rh a ridursi, difficoltà esaltate mediante l'impiego di un combustibile che ha un minor potere riducente come illustrato nel paragrafo 3.7., e non può essere imputato semplicemente alla alimentazione del solo metano poiché come riscontrato nella prova di condizionamento, prova in cui avviene forzatamente la riduzione del catalizzatore sottoponendolo a dei pulsivi fortemente riducenti in cui la pressione parziale dell'ossigeno alimentato è nulla, il suo livello di attività è confrontabile se non superiore a quello del catalizzatore con Rh.

Difatti la mancata riduzione del catalizzatore porta minori conversioni in entrambe i regimi, "ricco" e "magro", poiché nel regime "ricco" non si instaura lo stato superattivo del catalizzatore che porta a migliori conversioni di metano, mentre nel regime "magro" la mancata riduzione e successiva

riossidazione del catalizzatore porta ad una progressiva disattivazione del catalizzatore, analoga a quella descritta per le prove a temperature più basse nel capitolo 3, confermata dal fatto che l'andamento della conversione di CH_4 è consistente con l'ordine temporale di esecuzione delle prove.

Ad ulteriore conferma che l'andamento osservato sia dovuto alla disattivazione progressiva nel tempo e non un effetto causato dalla variazione della stechiometria, in figura 4.4 è riportato anche il dato ottenuto ripetendo la fase con alimentazione stechiometrica al termine della intera procedura di prova. Si osserva una marcata diminuzione della conversione di CH_4 rispetto a quella ottenuta nelle medesime condizioni all'inizio della prova stessa.

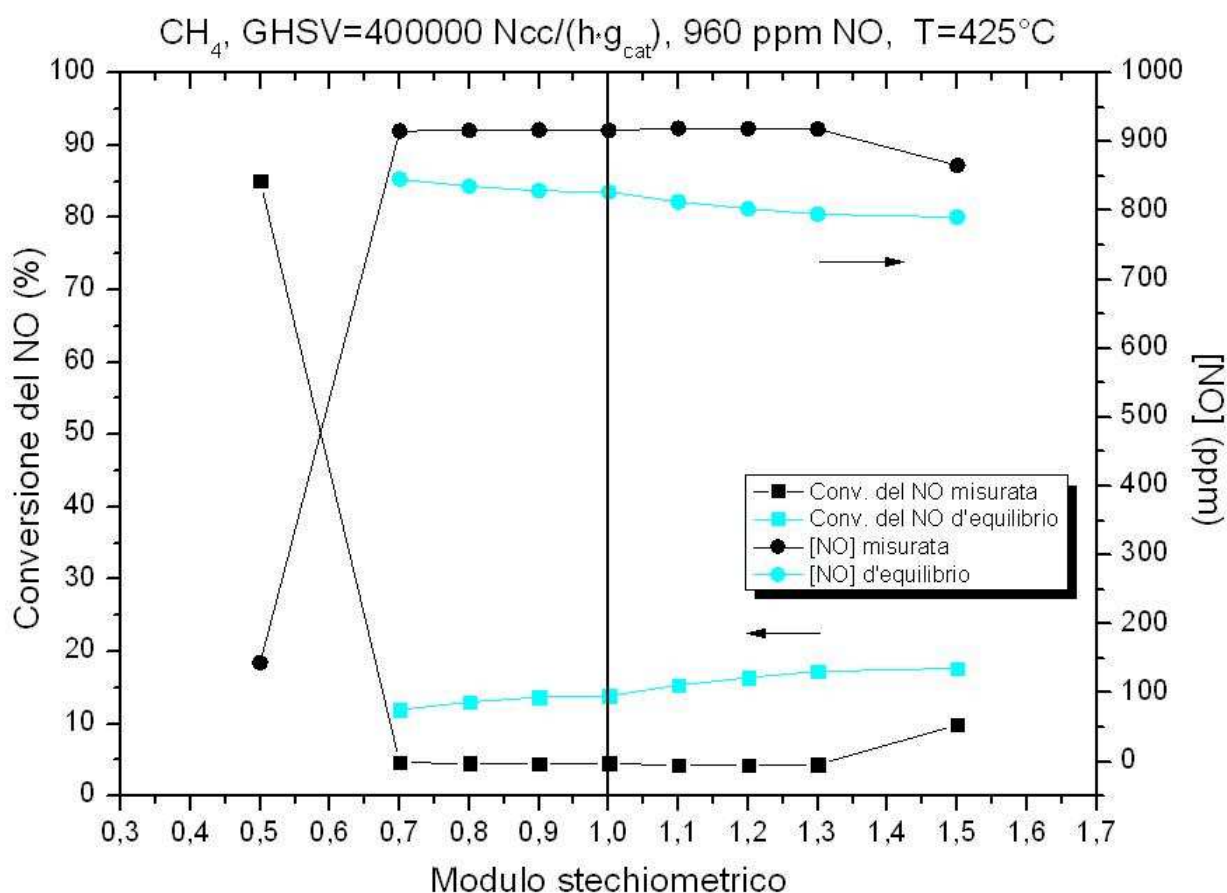


Figura 4.47 Conversioni e concentrazioni di NO, in una prova ad oscillazioni del modulo stechiometrico utilizzando il catalizzatore a base di Pd, alimentando CH_4 .

Gli effetti della mancata riduzione del catalizzatore privo di Rh sono anche ben evidenti dall'andamento della conversione di NO riportato in Figura 4.5. Si osserva infatti che la conversione di NO rimane bassa in quasi tutto l'intervallo stechiometrico indagato mantenendosi su livelli più bassi rispetto a quelli corrispondenti all'equilibrio di ossidazione NO/NO_2 . Solo con modulo stechiometrico 0,5 si osserva il brusco aumento della conversione di NO corrispondente all'insorgere del regime "ricco" associato

all'avvenuta riduzione di almeno una parte del catalizzatore. Tuttavia anche in queste condizioni non si raggiunge conversione completa di NO.

Viceversa l'andamento riscontrato con catalizzatore promosso con Rh (Figura 4.6) è molto simile a quello descritto nel caso di impiego della miscela combustibile $\text{CH}_4/\text{CO}/\text{H}_2$ con conversione prossima all'equilibrio di ossidazione in presenza di eccesso di O_2 e brusco incremento della conversione di NO in difetto di O_2 , con consumo completo a partire da $s=0,8$.

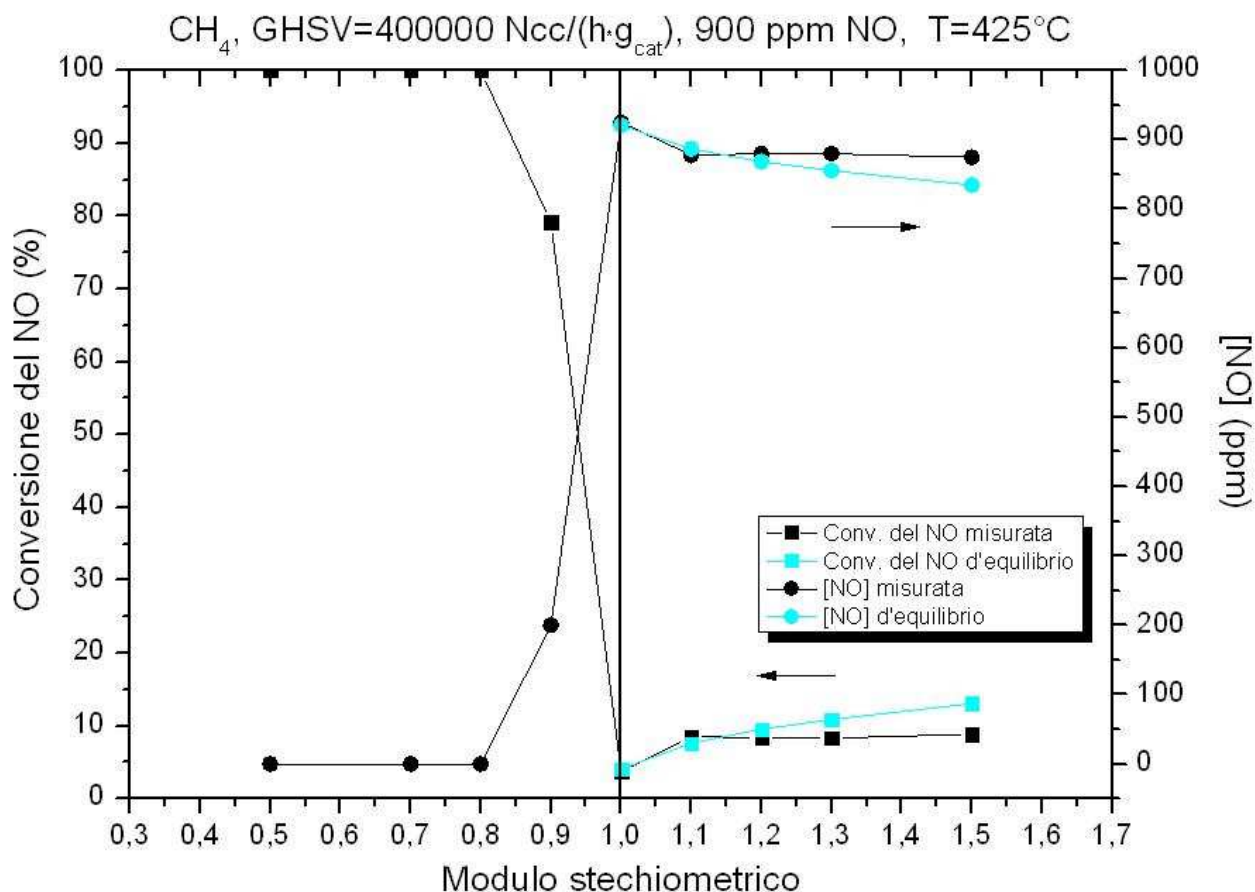


Figura 4.48 Conversioni e concentrazioni di NO, in una prova ad oscillazioni del modulo stechiometrico utilizzando il catalizzatore a base di Pd-Rh, alimentando CH_4 .

In conclusione i risultati indicano quindi che le piccola quantità di rodio presenti nella formulazione commerciale esercitano un effetto promotore sulla riducibilità del catalizzatore, che possono portare ad un significativo miglioramento delle prestazioni in condizioni in cui la riduzione diventa critica.

I fenomeni di disattivazione osservati, come già discusso in precedenza sono comunque reversibili. Ripetendo infatti la prova con miscela di combustibile si tornano ad osservare buone prestazioni di conversione di CH_4 del tutto analoghe a quelle riscontrate con il catalizzatore con rodio (Figura 4.7).

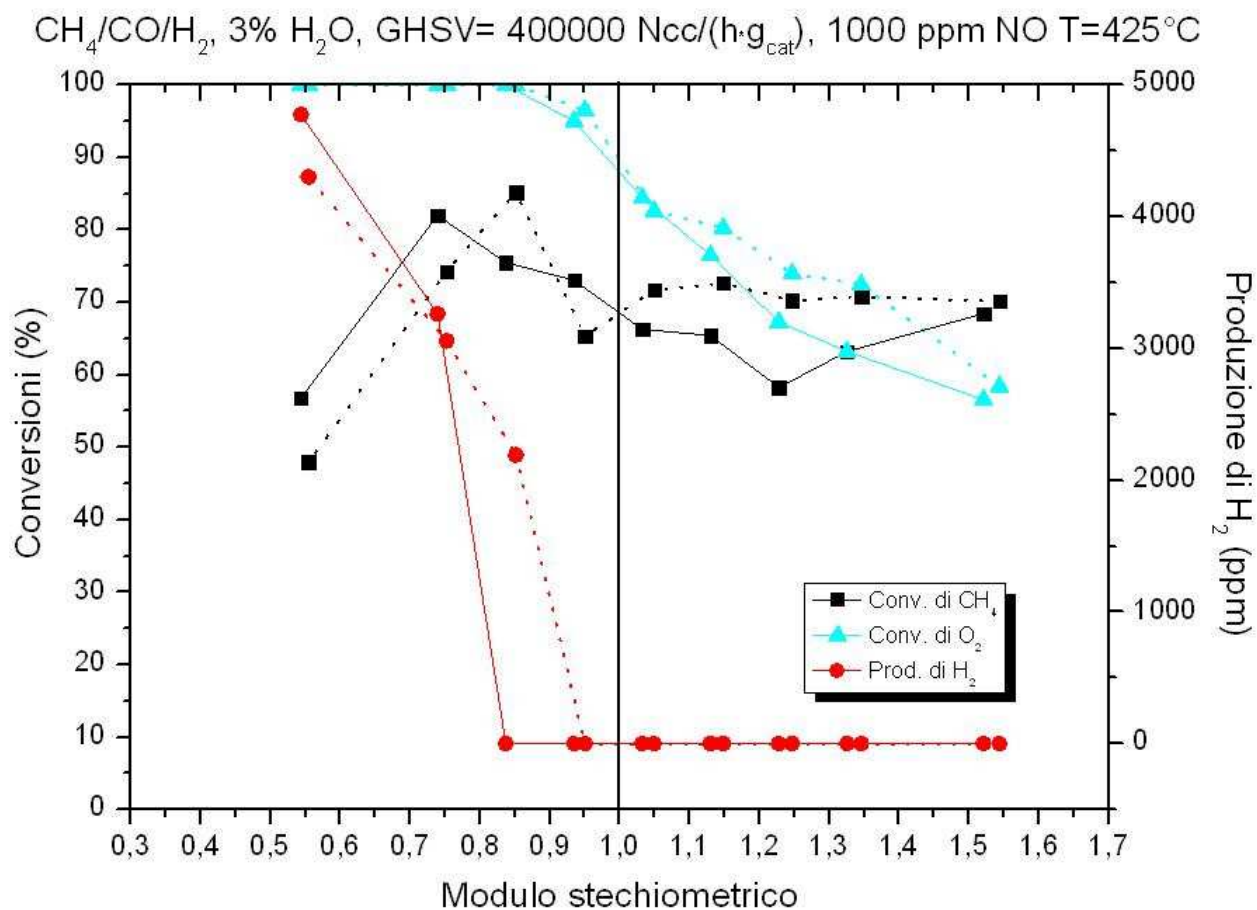


Figura 4.49 Confronto del comportamento dei due differenti catalizzatori durante la ripetizione della prova di riferimento, Pd-Rh linea punteggiata, Pd linea continua.

4.5 Influenza di NO sul catalizzatore a base di solo palladio

Effettuando una prova con oscillazioni progressive del modulo stechiometrico in assenza ed in presenza di monossido d'azoto possiamo valutarne l'effetto sull'attività del catalizzatore.

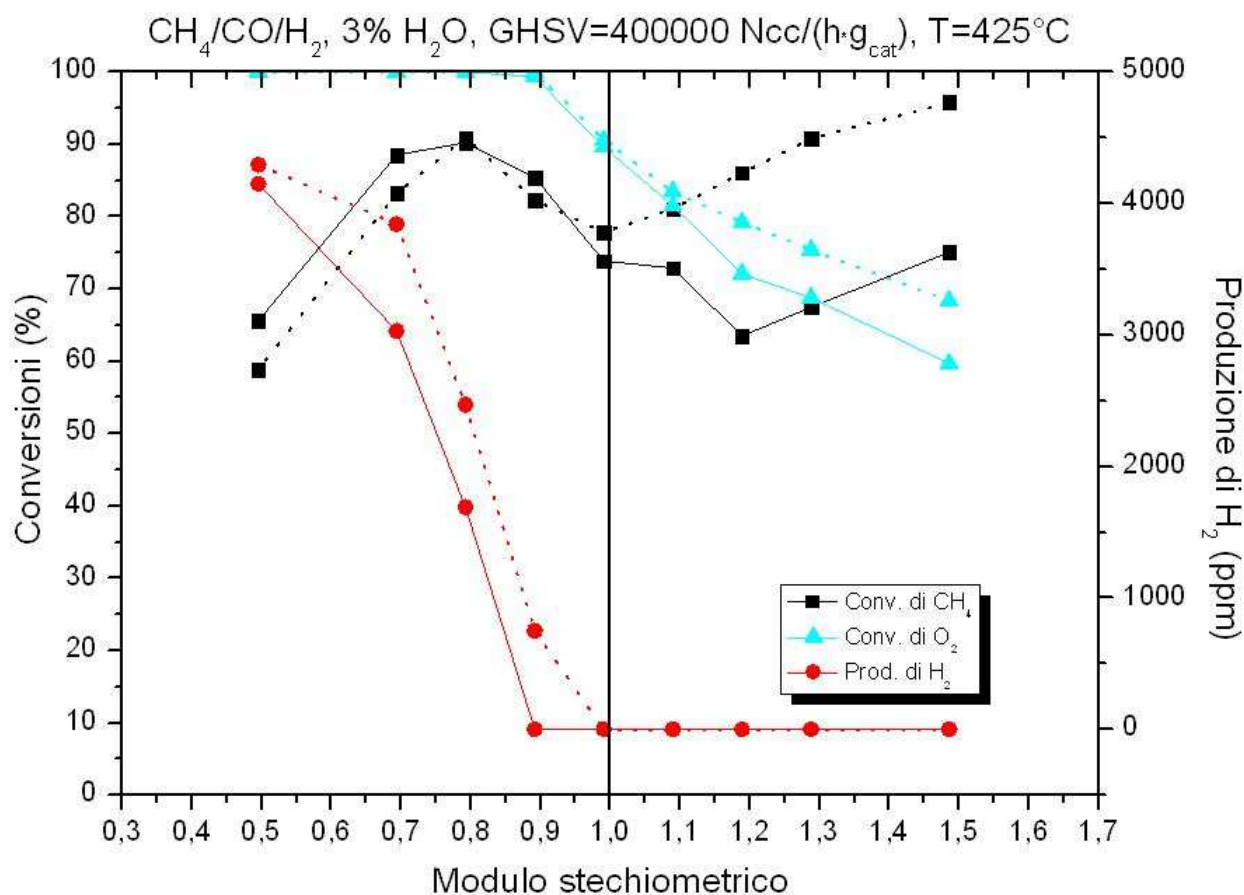


Figura 4.50 Conversioni di metano, d'ossigeno e la produzione d'idrogeno in una prova ad oscillazioni del modulo stechiometrico per il catalizzatore a base di Pd, linea tratteggiata in assenza di NO, linea continua in presenza di NO.

Come illustrato nella figura 4.8 riscontriamo due differenti effetti in regime "ricco" ed in regime "magro", in regime "ricco" si ha una promozione della conversione del metano, questo è spiegabile come un effetto stechiometrico legato alla partecipazione alla combustione di metano da parte dell'ossigeno presente nel monossido d'azoto, difatti correggendo il modulo stechiometrico considerando anche

l'ossigeno del monossido d'azoto, come in figura 4.9, quest'effetto promotore viene a meno. Esattamente come già riscontrato per il catalizzatore a base di rodio e palladio nel paragrafo 3.7.

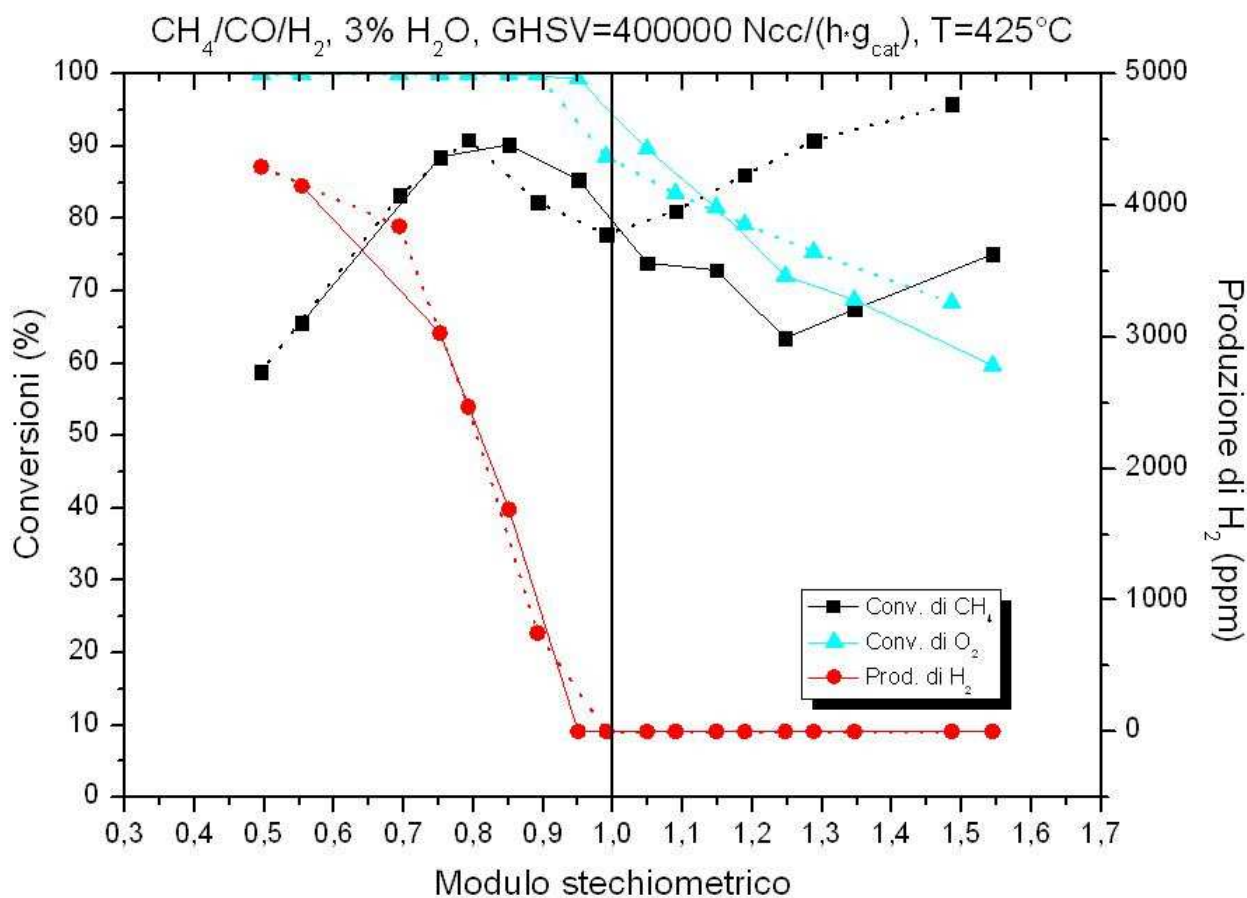


Figura 4.51 Conversioni di metano, d'ossigeno e la produzione d'idrogeno in una prova ad oscillazioni del modulo stechiometrico per il catalizzatore a base di Pd, linea tratteggiata in assenza di NO, linea continua in presenza di NO, con la correzione del modulo stechiometrico.

Viceversa in regime "magro" si osserva un forte effetto inibitore sulla conversione del metano esercitato da NO o direttamente o indirettamente da parte di NO₂ formatosi nell'ossidazione come già discusso per il catalizzatore con rodio nel capitolo 3.

I risultati evidenziano quindi l'assenza di effetti primari del Rh nelle condizioni investigate, assenza che ben si evidenzia dall'analisi dei dati già descritti riportati in Figura 4.2 e 4.7 e da quelli riportati in Figura 4.10 dove sono confrontate le curve di conversione di CH₄ ed O₂ e la curva di produzione di H₂ ottenute con i catalizzatori con e senza Rh in assenza di NO in alimentazione.

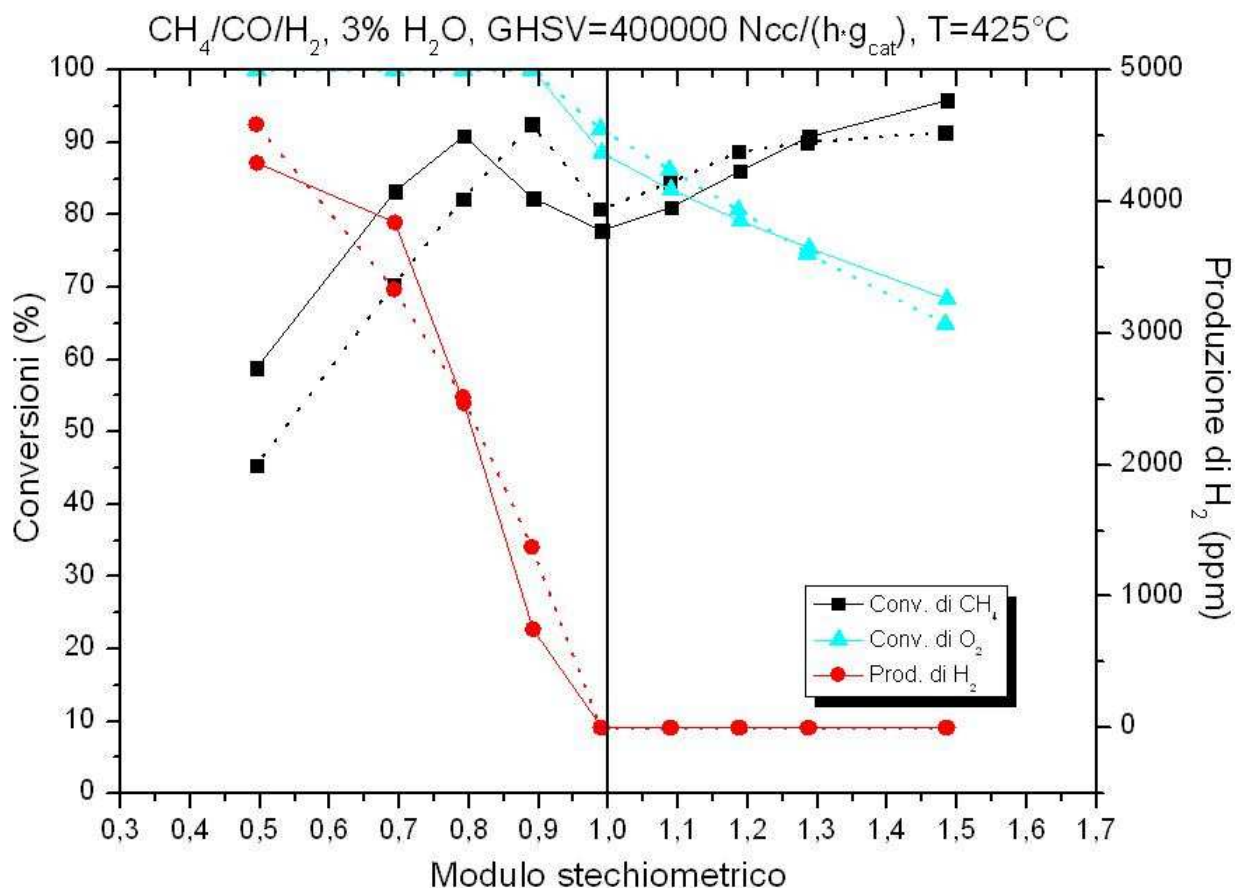


Figura 4.52 Confronto del comportamento dei due differenti catalizzatori, linea tratteggiata Pd-Rh, linea continua Pd, in assenza di NO.

4.4.1 Influenza di NO a diverse concentrazioni

Per comprendere al meglio l'entità dell'effetto del monossido d'azoto sono state ripetute le prove con oscillazione progressiva del modulo stechiometrico in presenza del monossido d'azoto con diversi livelli di concentrazione: 1000 ppm, 500 ppm e 0 ppm. Come si può notare dalla figura 4.11, l'effetto inibitore dell'ossido d'azoto sulla conversione di CH_4 in condizioni magre è molto marcato anche dimezzandone la concentrazione.

Il punto ad $S=0,8$ con mille ppm di NO non mostra un maggiore effetto inibitore dell'ossido d'azoto, ma è una situazione d'incipiente riduzione del catalizzatore dove si hanno delle onde di produzione di idrogeno ed il valore puntuale dell'analisi al GC è stata fatta in un momento di non riduzione del catalizzatore, quindi vi è una conversione di metano più bassa.

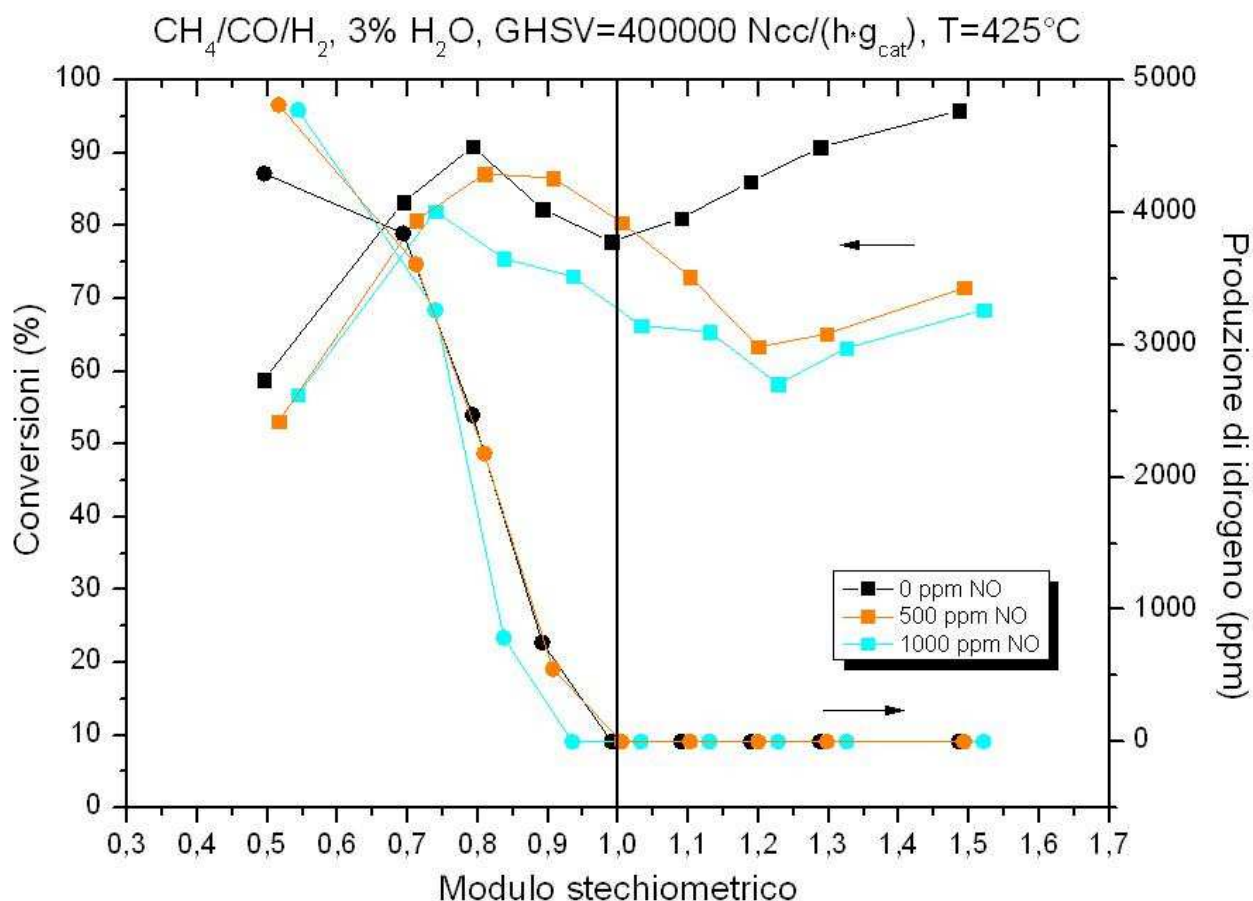


Figura 4.53 Conversioni di metano e produzione d'idrogeno in prove con oscillazioni progressive del modulo stechiometrico con diverse concentrazioni di monossido d'azoto.

4.4.2 Inibizione di NO e disattivazione

Il forte potere di inibizione di NO anche a concentrazioni molto basse ed anche il fatto che le conversioni di metano, sotto l'effetto inibitore del NO, sono abbastanza stabili inducono ad ipotizzare che l'inibizione osservata possa essere associata non ad un effetto di adsorbimento competitivo, ma alla capacità del monossido d'azoto di portare istantaneamente il catalizzatore nel suo stato disattivato.

Per verificare questa ipotesi sono state effettuate una prove di disattivazione con e senza NO secondo la procedura illustrata nel paragrafo 2.3.4. I dati di conversione di CH_4 riportati in figura 4.12 evidenziano che, sebbene in misura meno marcata la disattivazione proceda progressivamente nel tempo anche in presenza di NO in alimentazione. Inoltre togliendo il monossido di azoto al termine della prova la conversione di CH_4 torna a salire evidenziando che l'inibizione di NO si manifesta anche sul catalizzatore

disattivato. Specularmente aggiungendo NO al termine della prova di disattivazione condotta in assenza di NO si osserva una sensibile diminuzione di conversione.

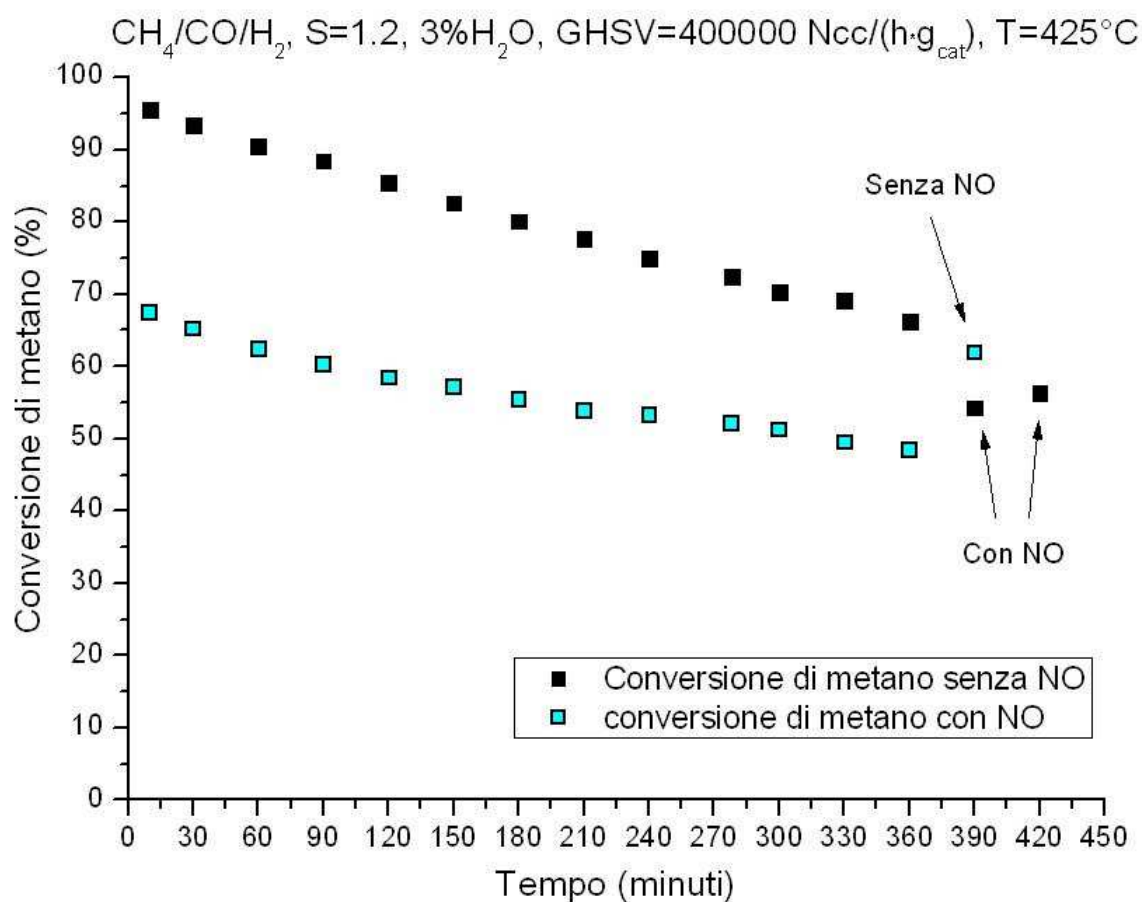


Figura 4.54 Conversione di metano in una prova di disattivazione senza e con monossido d'azoto con catalizzatore a base di Pd.

Quindi l'ipotesi di istantanea disattivazione non è stata confermata e si può quindi attribuire l'effetto del monossido d'azoto ad un classico effetto inibitore dovuto all'assorbimento competitivo sui siti attivi.

4.5 Influenza di H_2O sul catalizzatore a base di palladio

Per evidenziarne l'influenza sul catalizzatore sono state effettuate prove a con diverse concentrazioni di H_2O in alimentazione, rispettivamente 1% e 3% molare. Come si osserva in figura 4.13, in presenza di eccesso di O_2 l'acqua ha un effetto inibitore sulla conversione di metano, difatti nel

regime “magro” si ha una diminuzione di conversione di CH_4 di circa 20 punti percentuali all’aumentare della concentrazione di H_2O in alimentazione.

Viceversa per quanto riguarda il regime “ricco” si nota come non vi è alcun effetto inibitore, anzi la maggior concentrazione d’ H_2O , che è un reagente sia della reazione di steam reforming sia di quella di water gas shift, favorisce la produzione d’idrogeno.

Anche in questo caso si ha una completa analogia qualitativa con quanto riscontrato sul sistema contenente rodio, essendo il comportamento riscontrato in linea a quanto riportato in letteratura e discusso nel precedente capitolo sia sull’inibizione di H_2O nella combustione di CH_4 su palladio ossido sia sull’assenza di inibizione quando l’ossidazione avviene su palladio metallico.

Si può tuttavia notare come la conversione di metano sia molto inferiore a quella riscontrata nelle precedenti prove, questo è probabilmente dovuto al fatto che riprendendo la campagna di prove dopo la pausa estiva il catalizzatore a base di solo palladio ha subito un qualche effetto di disattivazione.

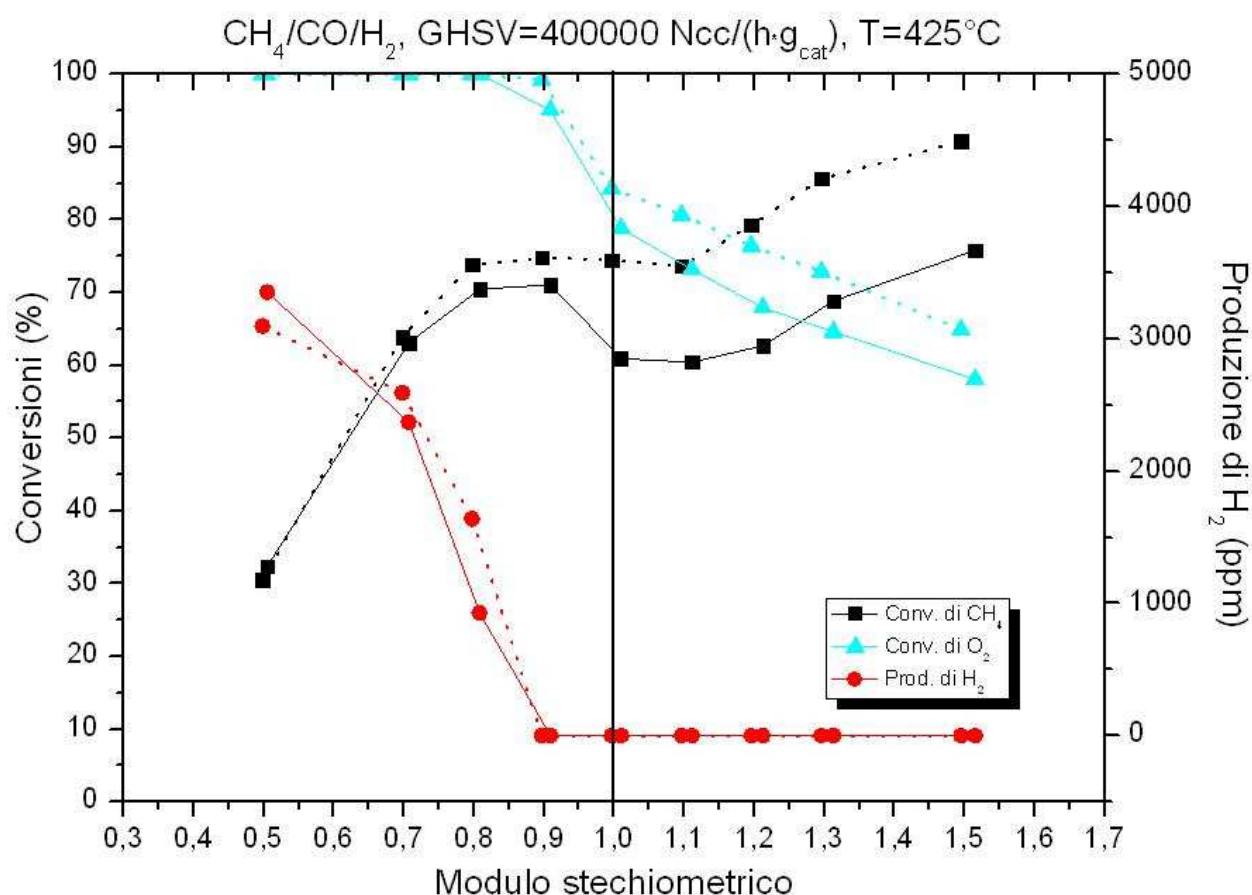


Figura 4.55 Conversioni di metano, d’ossigeno e produzione d’idrogeno nelle due diverse prove sperimentali ad 1% di H_2O , linea punteggiata, e 3% di H_2O , linea continua.

L'effetto di inibizione di H₂O era comunque già evidente sul catalizzatore non disattivato come si può dedurre dal confronto tra due prove con 0% e 3% di H₂O, effettuate però a diversa velocità spaziale, rispettivamente 600000 Ncm³/g/h e 400000 Ncm³/g/h, i cui risultati sono riportati in figura 4.14. Come si può notare la conversione di CH₄ ottenuta nella prova al 3% di H₂O è decisamente più elevata di quella registrata nelle medesime condizioni successivamente alla disattivazione. In assenza di H₂O in alimentazione la conversione di CH₄ in regime "magro" risulta più elevata nonostante il minore tempo di contatto. Viceversa, in regime "ricco", dove non vi sono effetti cinetici significativi della concentrazione di H₂O l'accorciamento del tempo di contatto comporta una marcata diminuzione della conversione di CH₄.

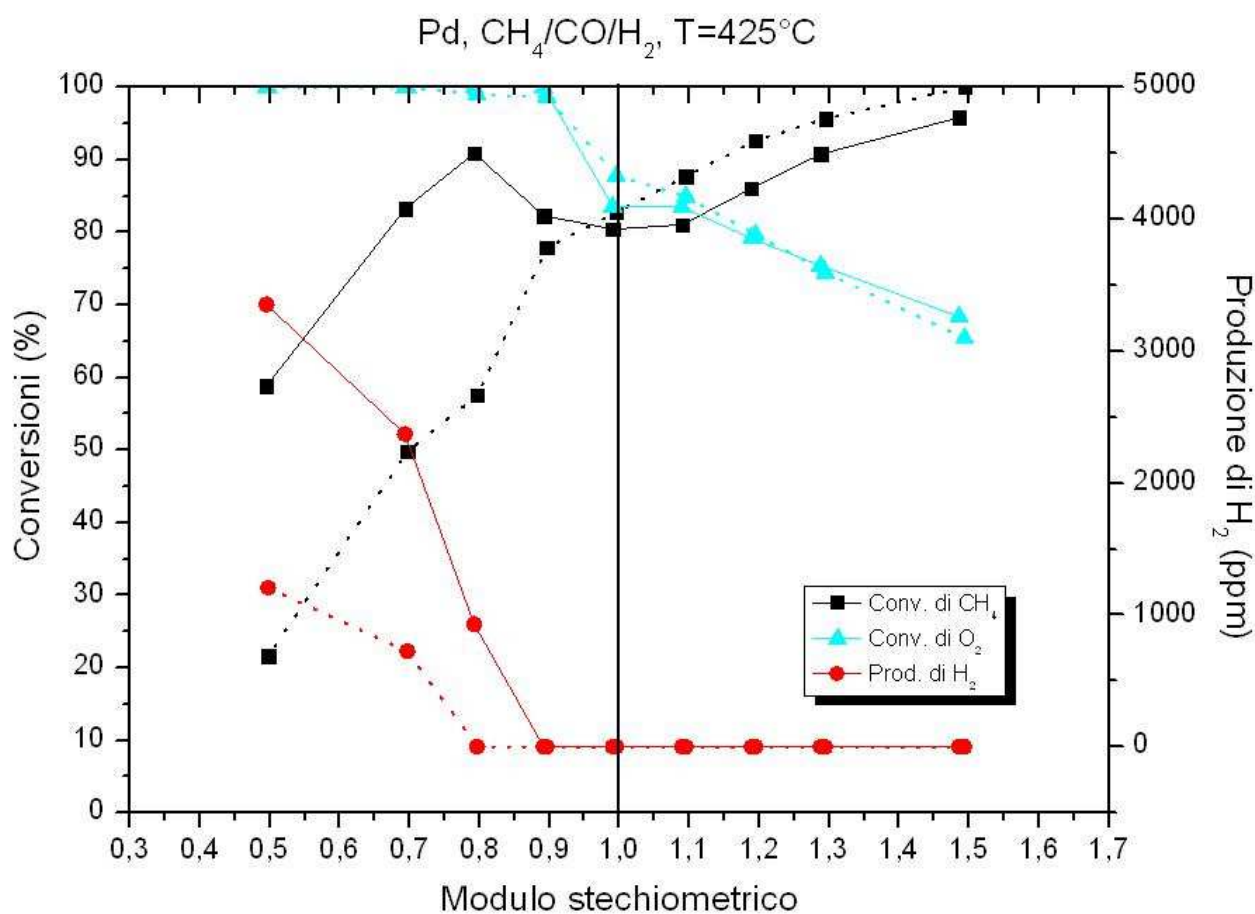


Figura 4.56 Conversioni di metano, d'ossigeno e produzione d'idrogeno nelle due diverse prove sperimentali ad 0% H₂O e GHSV = 600000, linea punteggiata, e 3% di H₂O e GHSV = 400000, linea continua.

4.6 Influenza della temperatura sul catalizzatore a base di palladio

In figura 4.15 sono riportati i valori di conversione di metano in funzione della temperatura ottenuti in prove a gradino con riduzione del catalizzatore all'inizio di ciascuno step. Il confronto tra i risultati ottenuti in presenza ed in assenza di NO in alimentazione evidenziano come l'effetto di inibizione di NO sulla conversione di CH₄ sia presente in tutto l'intervallo di temperatura esplorato.

Diversamente da quanto riportato nel paragrafo 3.8 per il catalizzatore promosso con Rh per il quale è stato verificato che l'entità dell'effetto di NO è praticamente indipendente dalla temperatura, nel caso del catalizzatore privo di Rh l'effetto inibitore sembra esaltarsi al diminuire della temperatura, come evidenziato dall'andamento decrescente del rapporto tra le costanti cinetiche calcolate per le prove senza e con NO nell'ipotesi di dipendenza di pseudo-primo ordine della velocità di reazione dalla concentrazione di CH₄.

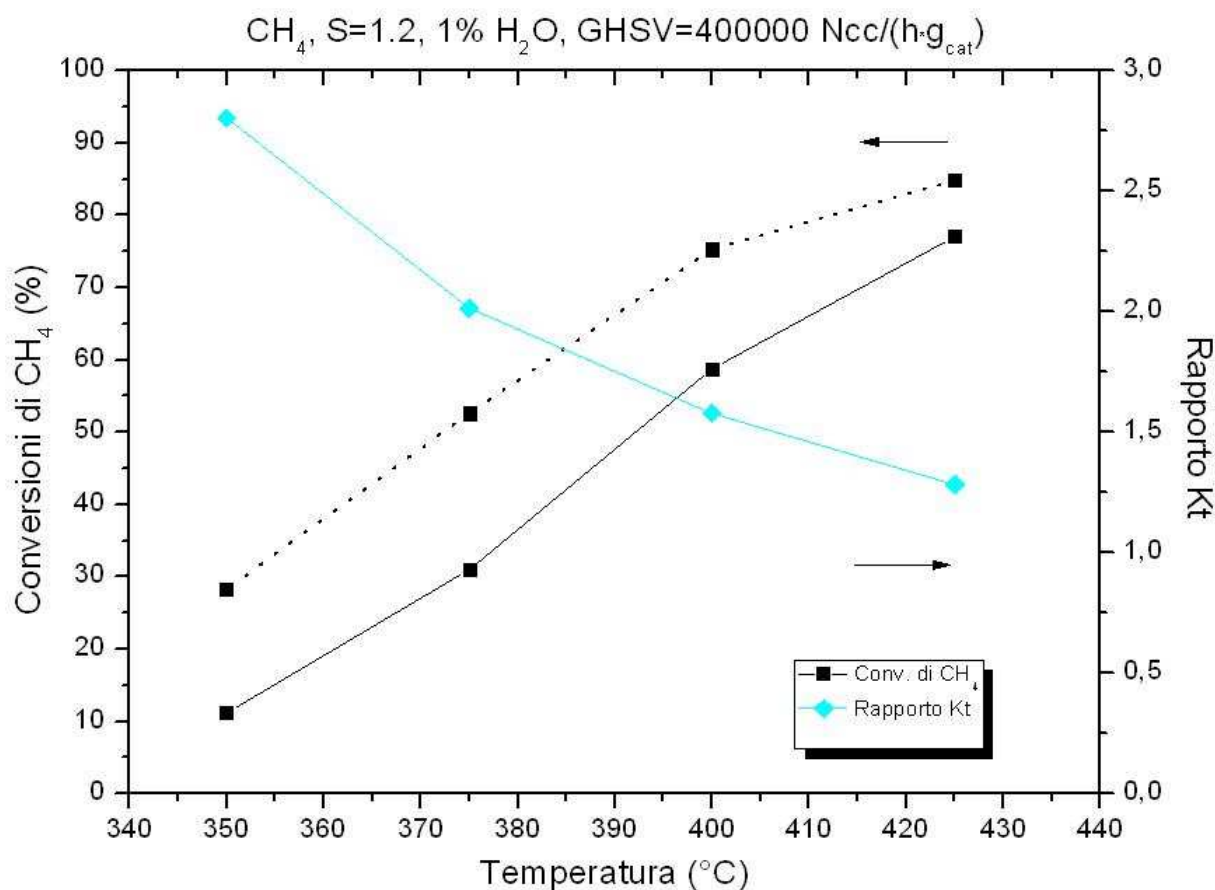


Figura 4.57 Conversioni del metano in un prova a gradino di temperatura in presenza di NO, linea punteggiata, e in assenza di monossido d'azoto, linea continua.

La conversione di NO ad NO₂ ottenute nelle stesse prove mostra un andamento quasi costante intorno ad un valore pari al 10% , particolarmente basso soprattutto nelle condizioni di bassa temperatura dove risulta ampiamente scostato dal valore di equilibrio. Anche in questo caso si evidenzia quindi una associazione tra gli effetti di inibizione sulle reazioni di ossidazione di CH₄ ed NO, in analogia con quanto già riscontrato con il catalizzatore contenente rodio. Non sono tuttavia chiare le ragioni che porterebbero ad un'accentuazione degli effetti di inibizione di NO a bassa temperatura.

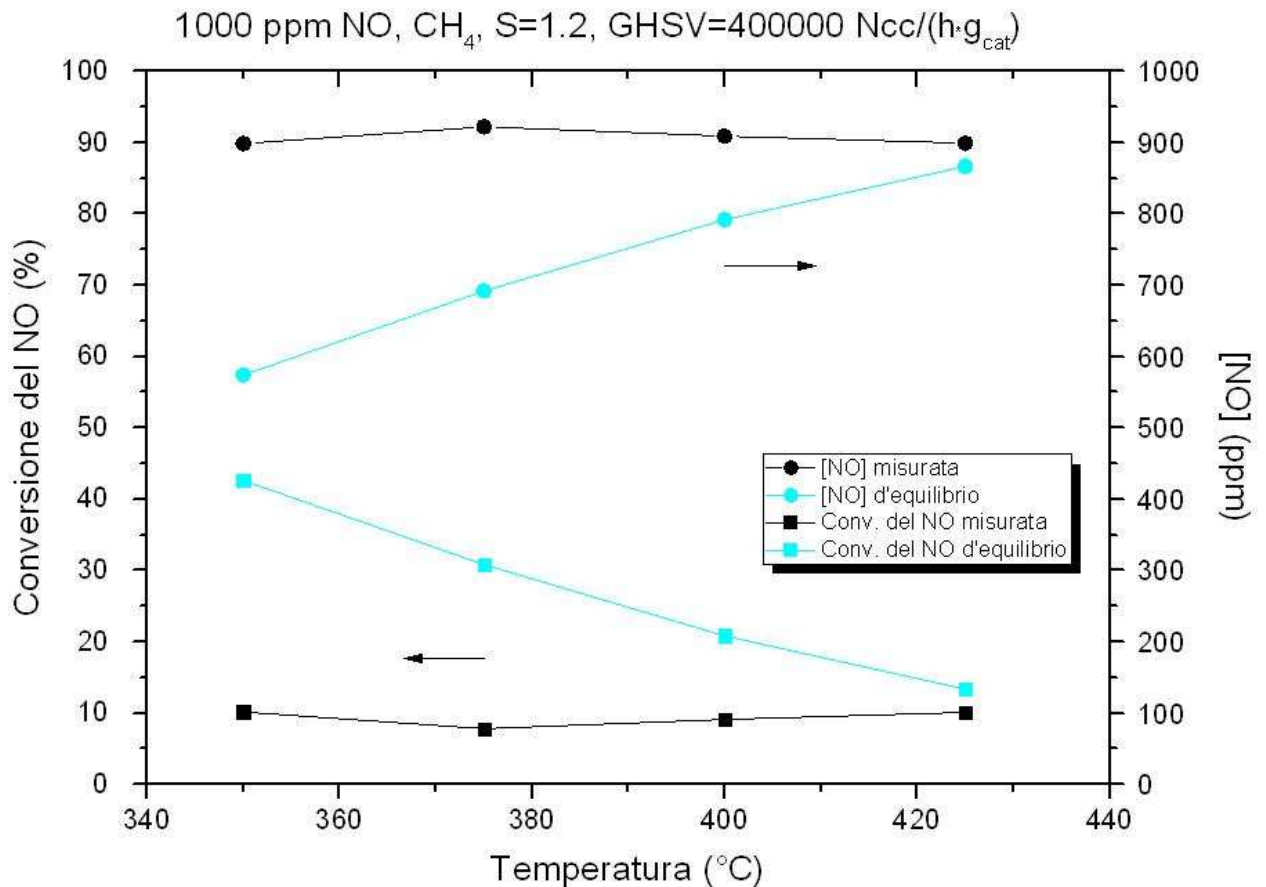


Figura 4.58 Conversioni e concentrazioni di NO, in una prova a gradino di temperatura con catalizzatore a base di Pd.

E' stata infine investigata l'attività del catalizzatore nell'ossidazione di NO in assenza di sostanze combustibili i dati riportati in Figura 4.17 non evidenziano sostanziali differenze associate alla presenza di Rh. In entrambi i catalizzatori la conversione di NO aumenta in modo monotono con la temperatura raggiungendo il valore di equilibrio a 425°C.

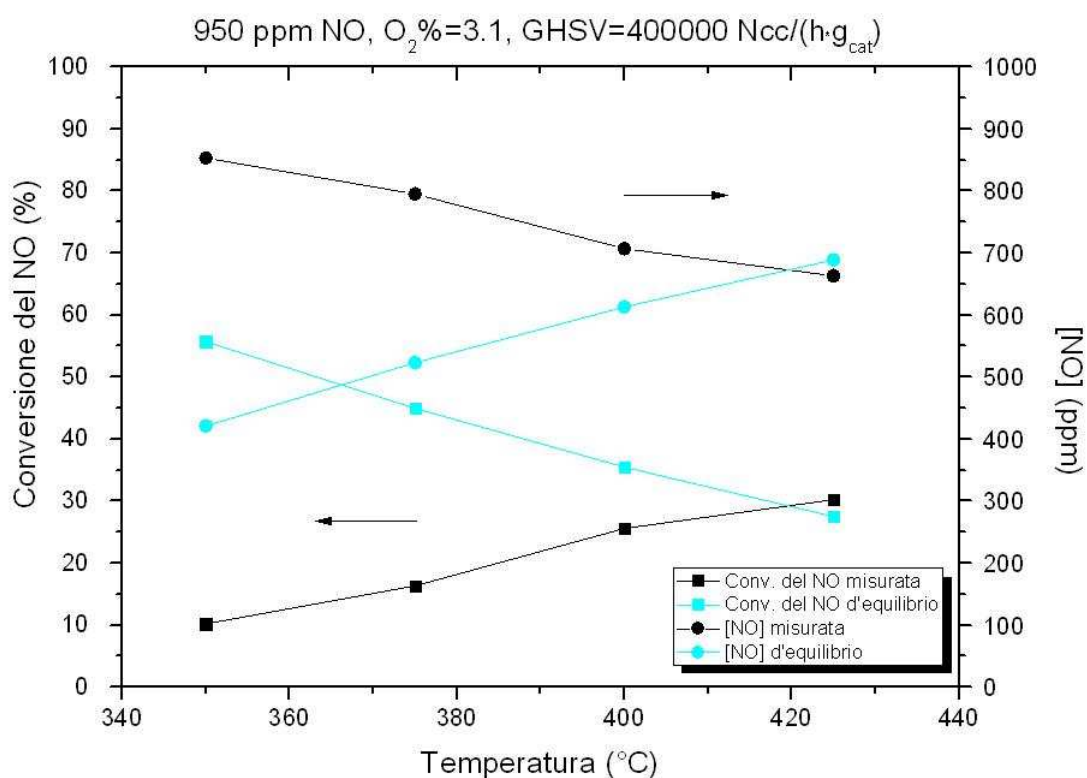
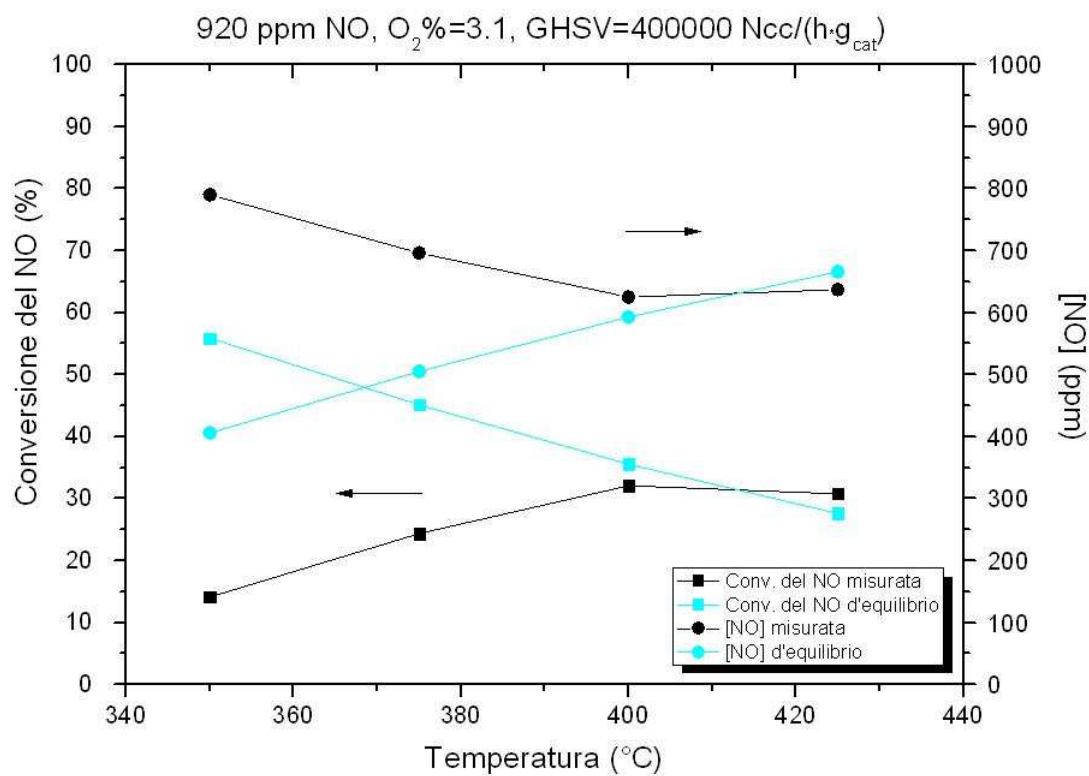


Figura 4.59 Confronto del raggiungimento dell'equilibrio termodinamico nei due diversi catalizzatori, Pd, grafico sotto, e Pd/Rh, grafico sopra.

Conclusioni

Sia per motivi economici che per motivi ambientali il mercato delle vetture a metano sta riscontrando un notevole aumento, passando dal 2,18% di vetture immatricolate in Italia nel 2011 al 4,15% nel 2012 (gennaio/settembre) [33], difatti rispetto ai combustibili tradizionali il metano ha sia un minor costo, che minori emissioni di CO₂ per kilometro, dovute all'alto rapporto tra l'idrogeno ed il carbonio.

La maggiore diffusione pone però l'accento sul problema delle emissioni di metano incombusto, poiché il metano ha un elevato Global Warming Potential. Il sistema ad oggi più promettente ed utilizzato consiste nei catalizzatori a "tre vie" (TWC), che nonostante siano un sistema consolidato per quanto riguarda i veicoli a benzina, necessita di ulteriori studi per l'applicazione sui veicoli a gas naturale.

Nel presente lavoro di tesi è stato effettuato uno studio estensivo sulle prestazioni di un sistema commerciale fornito da ECOCAT, avente una formulazione a base di Pd con aggiunta di piccole quantità di Rh, disperso su Al₂O₃ stabilizzata e promossa per aggiunta di ossido misto Ce-Zr-O avente proprietà OSC (Oxygen Storage Capacity). Lo scopo è stato quello di comprendere l'influenza della composizione degli effluenti (concentrazione di O₂, H₂O, NO, CH₄ CO ed H₂) e della temperatura sull'efficienza di conversione di CH₄. E' stato inoltre effettuato uno studio su un sistema con caratteristiche analoghe, ma privo di Rh allo scopo di meglio comprendere gli effetti di tale costoso elemento sulle prestazioni osservate.

I dati raccolti nella sperimentazione hanno messo in evidenza i seguenti effetti:

Vi è forte influenza del modulo stechiometrico sulle prestazioni osservate, in particolare si ha una completa variazione di comportamento a seconda che si operi in eccesso o in difetto di O₂. In condizioni magre si osserva una scarsa dipendenza della conversione di CH₄ dalla concentrazione di O₂. In condizioni ricche si osserva l'insorgere di uno stato superattivo del catalizzatore che porta ad un completo consumo del reagente limitante, l'ossigeno e, quando presente, il monossido di azoto. La comparsa di H₂ nei prodotti suggerisce che tale stato sia associato alla riduzione del palladio ossido. Complessivamente si osserva che il catalizzatore fornisce la massima conversione di CH₄ in condizioni di O₂ leggermente sottostechiometrico, comunque sufficienti a portare il catalizzatore nello stato ridotto.

L'effettuazione di periodici cicli di riduzione e riossidazione del catalizzatore, ed in particolare del palladio in esso contenuto, risulta inoltre necessaria per sostenere l'attività anche in regime "magro",

ovvero in presenza di catalizzatore ossidato. In assenza di tali cicli si osservano infatti fenomeni di disattivazione che comportano un progressivo scadimento dell'efficienza di conversione di CH_4 .

Le prove effettuate a diverse concentrazioni di H_2O in alimentazione evidenziano la presenza di un forte effetto inibitore sulla combustione di CH_4 in condizioni magre, nelle quali il catalizzatore opera nello stato ossidato. Viceversa l' H_2O non esibisce alcun effetto sulla conversione di CH_4 in condizioni ricche, nelle quali il catalizzatore opera nello stato ridotto. Similmente l'aggiunta di NO comporta una diminuzione di conversione di CH_4 in condizioni magre, mentre in condizioni ricche si registra un leggero aumento coerente con l'effetto stechiometrico sulla capacità ossidante complessiva.

La temperatura ha un atteso effetto positivo sulle prestazioni di abbattimento delle emissioni di CH_4 . Tale effetto diviene particolarmente accentuato quando si combina con quello esercitato sulla riducibilità del catalizzatore. Al diminuire della temperatura diviene infatti necessario spingersi verso moduli stechiometrici sempre più bassi, ovvero difetto di O_2 più marcato, per ottenere gli effetti benefici associati alla riduzione del catalizzatore. La riducibilità del catalizzatore risulta più difficile in presenza di elevate concentrazioni di H_2O e nel caso delle prove effettuate con solo CH_4 combustibile in sostituzione della miscela $\text{CH}_4/\text{CO}/\text{H}_2$.

Le prove effettuate sul catalizzatore privo di Rh hanno infine evidenziato che tale elemento svolge un'importante effetto promotore sulla riducibilità del sistema. Viceversa una volta stabilitosi lo stato ossidato o lo stato ridotto del catalizzatore stesso, la presenza di Rh non sembra avere effetti significativi sulla cinetica delle diverse reazioni coinvolte.

Complessivamente i risultati ottenuti hanno fornito indicazioni sia su possibili strategie di esercizio sia su modifiche della formulazione del catalizzatore utili a migliorare l'efficienza di abbattimento di CH_4 in condizioni operative reali.

Bibliografia

- [1] ISSN 1725-9177, EEA Report No 7/2011 (2011)
- [2] IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007: Synthesis report (2007)
- [3] H.M. Cho e B.-Q. He, *Energy Conv. Manag.* Vol. **48** (2007) pp. 608-618
- [4] N.-O. Nylund e A. Lawson, *IANGV Emissioni Report* (2000)
- [5] R.M. Heck e R.J. Farrauto, *Appl. Catal. A: Gen.* Vol. **221** (2001) pp.443-457
- [6] *Regulation (EC) 715/2007* (2007)
- [7] R. Burch, P.K. Loader e F.J. Urbano, *Catal. Today* Vol. **27** (1996) pp.443-457
- [8] J.K. Lampert, M.S. Kazi , R.J. Farrauto, *Appl. Catal. B: Environ.* Vol. **14** (1997) pp.211-223
- [9] R.F.Hicks, H. Qi, M.L. Young and R.G. Lee, *J. Catal.* Vol. **122** (1990) pp280-294
- [10] P. Briot and M. Primet, *Appl. Catal.* Vol. **68** (1991) pp.301-314
- [11] L.W. Konopny, A. Juan e D.E. Damiani, *Appl. Catal. B: Environ.* Vol. **15** (1998) pp.115-127
- [12] M Santhosh Kumar, M.H. Aguirre, A Weidenkaff e D. Ferri, *J. Phys. Chem. C* Vol. **114** (2010) pp.9439-9443
- [13] R.J. Ferrauto, J.K. Lampert, M.C. Hobson, T. Kennelly, E.M. Waterman, *Appl. Catal. B: Environ.* **6** (1995) pp.227
- [14] g.M. Schwab, *Disc. Far. Soc.* Vol. **8** (1950) pp.166-171
- [15] M. Boudart e G. Djenga-Mariadassou, *Kinetic of Heterogeneous Catalytic Reactions*, Princeton University Press, Princeton (1984)
- [16] H.S. Gandhi, G.W.f. Graham e R.W. McCabe, *J. Catal.* Vol. **216** (2003) pp.433-442
- [17] R.J. Gorte, L.D. Schmidt e J.L. Gland, *Surf. Sci.* Vol. **109** (1981) pp367-380
- [18] D.T. Wickham, B.A. Banse e B.E. koel, *Surf. Sci.* Vol. **243** (1991) pp.83-95
- [19] B. Harrison, A.F. Didwell e C. Hallett, *Platinum Metals Rev.* Vol. **32** (1988) pp.73-83
- [20] G. Fisher, J. Theis, M. Casarella e S. Mahan, *SAE 931034* (1993)
- [21] G. Ferrari, *Motori a Combustione Interna* (2005) pp.530-536

- [22] D. Bounechada, Tesi di dottorato presso il politecnico di Milano (2012)
- [23] P. Castellazzi, G. Groppi, P. Forzatti, E. Finocchio e G. Busca, *J. Catal.* Vol **275** (2010) pp. 218-227
- [24] P. Forzatti, *Catal. Today* Vol **83** (2003) pp. 3-18
- [25] Y. Chin (Cathy), C. Buda, M. Neurock e E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.* Vol **133** (2011) pp. 15958-15978
- [26] K. Fujimoto, F. H. Ribeiro, M. Avalos-Borja e E. Iglesia, *J. Catal.* Vol **179** (1998) pp. 431-442
- [27] B. M. Weiss e E. Iglesia, *J. Catal.* Vol **272** (2010) pp. 74-81
- [28] P. Gélin, L. Urfels, M. Primet e E. Tena, *Catal. Today* Vol **83** (2003) pp. 45-57
- [29] J.C. Van Giezen, F.R. Van Den Berg, J.L. Kleinen, A.J. Van Dillen e J.W. Geus, *Catal Today* Vol **47** (1999) pp. 287-293
- [30] F.H. Ribeiro, M. Chow e R.A. Dallabetta, *J. Catal.* Vol **146** (1994) pp. 537-544
- [31] G. Zhu, J. Han, Y. Zemlyanov e F.H. Ribeiro, *J. Am. Chem. Soc.* Vol **126** (2004) pp. 9896-9897
- [32] M. Twigg, *Applied Catalysis B-Environmental* Vol **70** (2007) pp. 2-15
- [33] Elaborazione UNRAE su dati del CED - Ministero dei Trasporti (2012)

Ringraziamenti

Sicuramente voglio ringraziare il mio relatore Giampiero Groppi per avermi dato la possibilità di svolgere questa tesi nel laboratorio di catalisi del politecnico ed avermi dato così la possibilità di avere un assaggio del mondo della ricerca, inoltre vorrei ringraziare anche tutte le persone che lavorano nel laboratorio di catalisi e processi catalitici che sanno creare un ottima atmosfera, tra gli altri ringrazio Nicola che mi ha introdotto all'impianto ed all'ambiente del laboratorio.

Ovviamente ringrazio la mia famiglia che mi ha sostenuto in questi lunghi anni di università.

Un pensiero va anche a Brice che ha portato una ventata di buona musica e simpatia da Grenoble, inoltre non posso dimenticare tutti i miei compagni di questi ultimi "2" anni di specialistica.

Non posso dimenticarmi di ringraziare tutti i miei amici extra politecnico che hanno contribuito a far si che il mio periodo universitario sia durato il più possibile e nel miglior dei modi, tra i quali si sono guadagnati una mozione particolare Casu e Cisco.

In fine voglio ringraziare anche il mio portatile che mi ha accompagnato durante questo lavoro di tesi, perché nonostante le innumerevoli malattie di cui è affetto è riuscito a rimanere in vita fino alla fine.