

POLITECNICO DI MILANO
Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica
Dipartimento di Energia
Laboratorio di Catalisi e Processi Catalitici



**SISTEMI CATALITICI “TRE VIE” A BASE DI PALLADIO
PER L’ABBATTIMENTO DI EMISSIONI DI METANO DA
VEICOLI ALIMENTATI A GAS NATURALE**

Relatore: Prof. Gianpiero GROPPI

**Tesi di Laurea di:
Samuel Dossi
Matr. 766686**

Anno Accademico 2012/2013

INDICE

INDICE	II
INDICE DELLE FIGURE	V
INTRODUZIONE	1
1. COMBUSTIONE CATALITICA DI METANO: UNA PANORAMICA SULLO STATO DELL'ARTE	3
1.1 Introduzione	3
1.2 Quadro di riferimento normativo	6
1.3 Catalizzatori TWC per motori stechiometrici	7
1.4 Catalizzatori a base di palladio	11
1.5 Supporti e promotori	12
1.4.1 Ceria (CeO ₂)	12
2. IMPIANTI E PROCEDURE SPERIMENTALI	15
2.1 Introduzione	15
2.2 Impianto per combustione catalitica di metano	15
2.3 Sezione di alimentazione	16
2.3.1 Regolatori di flusso	18
2.3.2 Saturatore	20
2.4 Sezione di reazione	22
2.4.1 Catalizzatore	22
2.4.2 Reattore	23
2.4.3 Forno	25
2.5 Sezione di Analisi	26

2.5.1	gascromatografo	26
2.5.2	Spettrometro di massa	29
2.5.3	Analizzatore in continuo UV limas	35
2.6	Procedure delle prove sperimentali	37
2.6.1	Condizionamento	39
2.6.2	Oscillazioni del Modulo Stechiometrico	41
2.6.3	TPR	43
2.7	Tecniche di caratterizzazione	44
2.7.1	Porosimetria ad intrusione di mercurio	45
2.7.2	BET Misure di area superficiale specifica	47
2.7.3	Misure di Volume poroso ad azoto	49
2.7.4	Diffrazione a raggi X (XRD)	50
2.7.5	Misure di dispersione	52
2.7.6	Temperature Programmed Oxidation (TPO)	55
3.	PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI 6% PD/AL₂O₃ E 6% PD/CEO₂-AL₂O₃	57
3.1	Introduzione	57
3.2	Preparazione dei catalizzatori a base di CeO₂-Al₂O₃-Pd e Al₂O₃-Pd	57
3.2.1	Preparazione del supporto di Al ₂ O ₃ .	57
3.2.2	Preparazione del supporto CeO ₂ -Al ₂ O ₃ .	58
3.2.3	Impregnazione del supporto con Pd.	59
3.3	Risultati di caratterizzazione	61
3.3.1	Area Superficiale BET	61
3.3.2	Porosimetria BET e Hg	62
3.3.3	XRD	63
3.3.4	CHEMISORBIMENTO	65
3.3.5	TPO	67
4.	STUDIO DI ATTIVITÀ CATALITICA DEI SISTEMI PD/AL₂O₃ E PD/CEO₂-AL₂O₃ PREPARATI	71
4.1	Introduzione	71
4.2	Prova di condizionamento	72
4.3	Effetti del Modulo stechiometrico	74

4.3.1	Analisi di prova di riferimento	75
4.4	Influenza di composizione in alimentazione	81
4.4.1	Effetto di NO	81
4.4.2	Effetto di miscela combustibile	82
4.5	Effetti termici	85
4.6	Effetto di velocità spaziale	86
4.7	Effetto di composizione del catalizzatore: analisi del catalizzatore Pd/CeO₂-Al₂O₃	87
4.7.1	Prova di condizionamento	88
4.7.2	Confronto di prova di riferimento tra catalizzatore Pd/Al ₂ O ₃ e Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	89
4.7.3	Confronto effetto di NO	92
4.7.4	Effetto di miscela combustibile alimentata	93
4.7.5	Confronto di effetto di Temperatura	96
5.	STUDIO DI COMPORTAMENTO ALLA RIDUZIONE DEL CATALIZZATORE ECOCAT 9% PD/CEO₂-AL₂O₃.	99
5.1	Introduzione	99
5.2	Condizionamento ed attività catalitica:	99
5.3	TPR:	101
5.3.1	Analisi di prova in assenza di ossigeno	103
5.3.2	Analisi di prove in presenza di ossigeno	105
5.3.3	Quantificazioni	107
5.3.4	Risultati	108
CONCLUSIONI		113
BIBLIOGRAFIA		116

Indice delle Figure

Capitolo 1.....	3
Figura 1.1, Concentrazione di metano in atmosfera dal 1978 al 2012. Fonte: NOAA Earth System Research Laboratory	4
Figura 1.2, Struttura convertitore monolitico "tre vie"	8
Figura 1.3, 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 ($P_t=1.2$ g/l $R_h=0.3$ 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	9
Figura 1.4, Tipico andamento di conversione di idrocarburi in funzione della temperatura [11]	10
Figura 1.5, Curva di light off per metano ed idrocarburi non metanici. Range di temperatura di gas esausti di veicoli alimentati a gas naturale. [8].....	11
Capitolo 2.....	15
Figura 2.1, Impianto sperimentale.	15
Figura 2.2.2, Schema d'impianto.....	16
Figura 2.3. Elettrovalvole.....	17
Figura 2.4, regolatore di flusso Brooks 5850TR.....	18
Figura 2.5. Centralina Brooks 0154	19
Figura 2.6. Retta di calibrazione per il regolatore di flusso sulla linea della bombola di metano.....	20
Figura 2.7, Saturatore.....	20
Figura 2.8. Reattore in quarzo.....	24
Figura 2.9. Forno elettrico (1), alloggiamento del reattore (2) e valvole di circuito di raffreddamento (3)	25
Figura 2.10, Esempio di cromatogramma. Colonna A (a) e colonna B (b).	28
Figura 2.11. Spettrometro di massa.....	30
Figura 2.12, Segnale scansione pesi delle specie rilevate da spettrometro di massa.....	32
Figura 2.13, Esempio di segnale di spettrometro di massa.....	34
Figura 2.14, Schema Analizzatore UV limas 11.....	36
Figura 2.15, Schema di miscela alimentata durante la prova di condizionamento	39
Figura 2.16, Tipico andamento delle concentrazioni delle specie più importanti durante un pulso riducente	40
Figura 2.17, Descrizione di andamento del modulo stechiometrico durante la prova. Ogni sezione dura 20 minuti	42
Figura 2.18, Andamento della temperatura durante una prova TPR.....	44

Figura 2.19, esempio di analisi di porosimetria al mercurio	46
Figura 2.20, Esempio di adsorbimento fisico multistrato.....	47
Figura 2.21, Grafico sperimentale di isoterma BET.....	48
Figura 2.22, Esempio di analisi di porosimetria ad azoto	50
Figura 2.23, Riflessione dei raggi X dal reticolo cristallino.....	51
Figura 2.24, Esempio di diffrattogramma di analisi XRD. Campione contenente ceria ed allumina.....	52
Figura 2.25, TPD/R/O 1100 (catalytic surface analyzer)	54
Capitolo 3.....	57
Figura 3.1 , Risultati analisi XRD. In verde chiaro si riporta il riferimento di CeO ₂ mentre in rosso il riferimento di PdO.....	63
Figura 3.2, Schermata del programma di acquisizione dati TPD/R/O	65
Figura 3.3, Risultati di analisi TPO per il campione Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	68
Figura 3.4, Risultati di analisi TPO per il campione Pd/Al ₂ O ₃	68
Figura 3.5, Confronto di analisi TPO, terzo ciclo, tra i campioni Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (in verde)e Pd/Al ₂ O ₃ (in nero)	69
Capitolo 4.....	71
Figura 4.1, Andamento di conversioni di metano al variare della temperatura. Oscillazioni periodiche di λ (triangoli) condizioni stazionarie stechiometriche a t=0 (quadrati pieni) e dopo 30 minuti (quadrati vuoti) [30].....	71
Figura 4.2, Andamento della conversione di metano nel tempo durante una prova di condizionamento.....	73
Figura 4.3, Andamento di conversione di metano nel tempo quando il catalizzatore è sottoposto ad alimentazione in condizioni magre.....	74
Figura 4.4, Andamento di conversioni di metano ed ossigeno e produzione di idrogeno durante la prova di riferimento con catalizzatore Pd/ Al ₂ O ₃	75
Figura 4.5 Prova di riferimento del catalizzatore Pd-Rh/ Al ₂ O ₃ promosso con Ce-Zr.....	76
Figura 4.6, Conversione di NO e concentrazione di ammoniaca rilevati dall'analizzatore UV limas durante la prova di riferimento.....	79
Figura 4.7 produzione di idrogeno, conversioni di metano ed ossigeno per prove in presenza di 10000 [ppm] di NO (tratteggiata) e in assenza (linea continua)	81
Figura 4.8 Conversioni di metano ed ossigeno e produzione di idrogeno in assenza di NO (linea continua) ed in presenza di 1000 [ppm] di NO (tratteggiata).....	82
Figura 4.9, Confronto conversioni di CH ₄ , di O ₂ , produzione di H ₂ per diverse miscele combustibili alimentate: CH ₄ /CO/H ₂ (linea tratteggiata) CH ₄ (linea continua).	83
Figura 4.10, Schematizzazione di riduzione di palladio per mezzo di metano e di idrogeno [35]	84

Figura 4.11, Conversioni di metano, di ossigeno e produzione di idrogeno in due prove a diverse temperature: 425 °C in alto e 400 °C in basso.....	85
Figura 4.12 Andamento delle conversioni di metano e ossigeno e della produzione di idrogeno per prove con GHSV = 400000 [Ncm ³ /h·g _{cat}] (linea continua) e GHSV = 600000 [Ncm ³ /h·g _{cat}] (linea tratteggiata).....	86
Figura 4.13, Confronto delle conversioni di metano durante le prove di condizionamento fra i catalizzatori Pd/Al ₂ O ₃ (linea tratteggiata) e Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (linea continua).....	88
Figura 4.14, Confronto di effetto di disattivazione dovuto a permanenza prolungata in atmosfera magra tra i catalizzatori Pd/Al ₂ O ₃ (linea nera) e Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (linea rossa).....	89
Figura 4.15, Confronto conversioni di CH ₄ , di O ₂ e produzione di H ₂ in prove di riferimento per i catalizzatori Pd/Al ₂ O ₃ (linea tratteggiata) e Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (linea continua).....	90
Figura 4.16, Confronto conversione di NO (%) e produzione di NH ₃ (ppm) tra le prove di riferimento dei catalizzatori Pd/Al ₂ O ₃ (linea tratteggiata) e Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (linea continua).....	91
Figura 4.17, Andamento delle conversioni di metano ed ossigeno e della produzione d'idrogeno senza NO in alimentazione (linea continua) ed in presenza di 1000 ppm di NO alimentati (linea tratteggiata).	92
Figura 4.18, Confronto conversioni di metano e di ossigeno e di produzione d'idrogeno tra i due catalizzatori: Pd/Al ₂ O ₃ linea tratteggiata e Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ linea continua.....	93
Figura 4.19, Conversioni di metano e di ossigeno e produzione di idrogeno per il catalizzatore Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ quando si alimenta solo metano (linea continua) e quando si alimenta la miscela combustibile CH ₄ /CO/H ₂ (linea tratteggiata).	94
Figura 4.20, Confronto conversioni di CH ₄ , di O ₂ e produzione idrogeno per i catalizzatori Pd/Al ₂ O ₃ (linea tratteggiata) e Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (linea continua).....	95
Figura 4.21, Conversioni di metano, di ossigeno e produzione di idrogeno per il catalizzatore Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ in due prove a diverse temperature: 425 °C in alto e 400 °C in basso.....	96
Figura 4.22, Confronto conversioni di metano e di ossigeno e produzione di idrogeno in miscela ed a temperatura di 400 °C per i catalizzatori Pd/Al ₂ O ₃ (linea tratteggiata) e Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ (linea continua).	97
Capitolo 5.....	99
Figura 5.1, Andamento della conversione di metano nel tempo durante una prova di condizionamento.	100
Figura 5.2, Andamento di conversioni di metano, di ossigeno e produzione di idrogeno in prova ad oscillazione del modulo stechiometrico per il catalizzatore 9% Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ fornito dalla ditta ECOCAT.....	101

Figura 5.3, Concentrazioni di metano, ossigeno, idrogeno ed anidride carbonica per le tre differenti prove TPR svolte a diversi valori di modulo stechiometrico.....	102
Figura 5.4, Concentrazioni di metano, anidride carbonica ed idrogeno per la prova TPR in assenza di ossigeno	103
Figura 5.5, Schematizzazione del fenomeno di riduzione del letto catalitico durante la prova TPR in assenza di ossigeno.....	105
Figura 5.6, concentrazioni di metano, ossigeno, idrogeno ed anidride carbonica per le prove TPR in presenza di ossigeno. Modulo stechiometrico 0,25 in alto e modulo stechiometrico 0,5 in basso.....	106
Figura 5.7, valori di conversione di metano attribuita a steam reforming durante le prove TPR a vari valori del modulo stechiometrico. S=0 linea nera, S=0,25 linea rossa ed S=0,5 linea blu.....	108
Figura 5.8. Quantitativi di ossigeno ridotto in micromol/secondo per la prova in assenza di ossigeno	109
Figura 5.9, Ossigeno del catalizzatore reagito per ossidare il metano. TPR con modulo stechiometrico nullo (a sinistra) e confronto tra le due prove TPR in presenza di ossigeno (a destra)	110
Figura 5.10, Quantità cumulata di palladio ridotta durante le tre prove TPR a diversi valori del modulo stechiometrico.	111
Figura 5.11, Schematizzazione delle condizioni ipotizzate del catalizzatore durante la prova TPR.....	112

Indice delle Tabelle

Capitolo 1	
Tabella 1.1, Quote di mercato immatricolazione autovetture in Italia suddivise per alimentazione. [5].....	5
Tabella 1.2, Limiti emissioni inquinanti di normativa Euro 6. [10]	7
Capitolo 2	
Tabella 2.1. Composizione delle bombole.....	17
Tabella 2.2. Flusso nominale dei regolatori di portata Brooks	18
Tabella 2.3, Specie separate dalle colonne di GC e rispettivi tempi di ritenzione	27
Tabella 2.4, Caratteristiche tecniche delle colonne capillari del GC	27
Tabella 2.5. Frazione molare in miscela stechiometrica alimentata al variare del combustibile alimentato	38
Capitolo 3	
Tabella 3.1. Quantità utilizzate per l'impregnazione del campione $CeO_2-Al_2O_3$	59
Tabella 3.2. Caratteristiche di soluzione $Pd(NO_3)_3$ della ditta Alfa Aesar	59
Tabella 3.3. Quantitativi di palladio e supporto utilizzati durante la procedura di impregnazione	61
Tabella 3.4. Risultati di analisi di area superficiale BET.....	61
Tabella 3.5. Risultati di porosimetria al mercurio e ad azoto. Campione Al_2O_3	62
Tabella 3.6. Risultati di porosimetria al mercurio e ad azoto. Campione $CeO_2-Al_2O_3$	62
Tabella 3.7. Risultati di porosimetria al mercurio e ad azoto. Campione Pd/Al_2O_3	62
Tabella 3.8. Risultati di porosimetria al mercurio e ad azoto. Campione $Pd/CeO_2-Al_2O_3$	62
Tabella 3.9. Valori di diametro di particelle di palladio e dispersione calcolati a seguito di analisi XRD	64
Tabella 3.10. Riassunto risultati di analisi TPO per i due campioni nei tre cicli	70
Capitolo 5	
Tabella 5.1. Risultati di prove TPR. Temperatura d'inizio riduzione, Temperatura di fine riduzione e quantità complessiva di palladio ridotto per i diversi valori del modulo stechiometrico.....	110

Introduzione

Nel presente lavoro di tesi sono stati studiati sistemi catalitici a base di palladio per l'abbattimento di emissioni di metano applicati a veicoli alimentati a gas naturale con motori stechiometrici operanti in ciclo Otto.

La crescente attenzione posta al problema di emissioni inquinanti e le rigide regolazioni imposte rendono il gas naturale una valida alternativa ai combustibili di derivazione petrolifera. In particolare i motori alimentati a gas naturale consentono una generale diminuzione delle emissioni di NO_x , SO_x e particolato sufficiente a garantire il rispetto delle normative. Inoltre al settore dei trasporti si imputa una parte consistente delle emissioni di gas serra all'interno dell'unione europea. Anche da questo punto di vista il gas naturale presenta ottime proprietà. Infatti l'alto rapporto H/C che si ritrova nella molecola di metano, principale componente del gas naturale, consente di limitare notevolmente le emissioni di CO_2 per kilometro.

Un problema rilevante però nell'utilizzo di questi motori sono le emissioni di CH_4 . Questo è infatti un gas a forte effetto serra con un global warming potential (GWP) di circa venti volte superiore a quello dell'anidride carbonica. Il sistema di abbattimento di emissioni dei mezzi di trasporto attualmente più diffuso per motori a ciclo Otto si basa sull'utilizzo di catalizzatori "tre vie" monolitici a nido d'ape, che permettono la contemporanea ossidazione di CO ed idrocarburi incombusti (tra i quali è annoverato anche il metano) e la riduzione degli ossidi di azoto. Pur essendo una tecnologia largamente utilizzata e consolidata per quanto riguarda l'abbattimento di emissioni derivanti da veicoli alimentati a benzina, essa incontra notevoli difficoltà nell'ossidazione della molecola di metano che è la più stabile tra quelle idrocarburiche.

Il sistema d'abbattimento di emissioni con catalizzatori "tre vie" prevede l'impiego di metalli nobili quali Pt, Pd e Rh che vengono depositati in forma di strato sottile sulle pareti del supporto. Tra questi è generalmente riconosciuto come il palladio sia il più attivo nell'ossidazione del metano. Per migliorare le prestazioni dei catalizzatori è però necessario conoscere a fondo il loro comportamento nelle diverse condizioni operative e comprendere gli effetti derivanti da differenti formulazioni della fase attiva.

Nei precedenti lavori di tesi e dottorato che si sono occupati dell'argomento veniva testato il comportamento di catalizzatori commerciali della ditta ECOCAT di cui non era possibile conoscere in dettaglio la formulazione a causa dei vincoli di riservatezza conseguenti all'accordo di fornitura. Nel presente

lavoro invece i catalizzatori indagati sono stati preparati in laboratorio secondo due diverse composizioni: uno contenente 6 % in peso di Pd su un supporto di Al_2O_3 stabilizzato, l'altro invece comprendente anche l'aggiunta di 12,5 % in peso di CeO_2 . È stato dunque possibile procedere ad una caratterizzazione delle proprietà di composizione, area superficiale, volume poroso e dispersione del metallo attivo. I sistemi catalitici sono stati poi sottoposti a diverse prove di attività con l'intento di evidenziare il comportamento al variare delle condizioni operative. In particolare sono state condotte prove a diverse temperature (400 [°C], 425 [°C]), in assenza ed in presenza di ossidi d'azoto (1000 [ppm]), con differenti miscele combustibile alimentate (CH_4 e $\text{CH}_4/\text{CO}/\text{H}_2$) e variando la velocità spaziale ($\text{GHSV}=400000$ [$\text{Ncm}^3/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$] e $\text{GHSV}=600000$ [$\text{Ncm}^3/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$]). Queste prove, in analogia con quanto svolto nei precedenti lavori di tesi, sono state effettuate in un'ampia finestra del modulo stechiometrico (1-0,9-1,1-0,8-1,2-0,7-1,3-0,6-1,4-0,5-1,5). È stato così possibile confrontare gli effetti di questi fattori per i due sistemi catalitici in esame riuscendo in questo modo ad evidenziare le differenze conseguenti l'apporto di CeO_2 alla formulazione.

Sono state inoltre effettuate prove di riduzione in programmata di temperatura (TPR: Temperature Programmed Reduction) in assenza ed in presenza di ossigeno allo scopo di meglio comprendere il comportamento redox di palladio, proprietà che si ritiene avere un'importante influenza sulle prestazioni di combustione di metano.

1. Combustione catalitica di metano: una panoramica sullo stato dell'arte

1.1 Introduzione

Grande attenzione è stata posta in maniera sempre crescente negli ultimi anni al problema della qualità dell'aria. A partire dal clean air act del 1970 anche le istituzioni si sono occupate del problema attraverso l'adozione di leggi e di regolamenti volti a ridurre le emissioni antropiche nocive all'uomo e all'ambiente. In particolare una fonte notevole di emissioni sono i mezzi di trasporto e sono per questa ragione soggetti a rigide regolazioni.

Le principali emissioni inquinanti dovute ai motori a combustione interna per autoveicoli si possono suddividere in due principali sottoinsiemi a seconda dell'area su cui il loro effetto è rilevante:

inquinanti ad impatto locale ed inquinanti ad impatto globale.

I primi sono estremamente nocivi per la salute dell'uomo e per l'ambiente e per questa ragione sono stati i primi ad essere interessati dalle varie regolamentazioni nazionali. Di questo gruppo fanno parte monossido di carbonio (CO), incombusti (HC), particolato (PM) ed altri prodotti di incompleta combustione che sono altamente tossici e capaci di produrre notevoli danni fisiologici a seconda della loro concentrazione, ma anche prodotti di completa combustione quali ossidi di zolfo (SO_x) ed ossidi di azoto (NO_x).

I secondi invece sono specie già presenti in atmosfera, ma per i quali si modificano i cicli naturali di produzione e distruzione contribuendo ad alterare in questo modo il bilancio tra l'energia assorbita ed irradiata dal pianeta Terra. Anche tra questi si annoverano sia prodotti di combustione completa (quali anidride carbonica CO₂ e vapore acqueo H₂O) che incombusti (metano CH₄). In particolar modo, il metano presenta un valore di Global Warming Potential (GWP) stimato di circa 20 volte superiore a quello del biossido di carbonio.

Una recente stima dell'European Environment Agency (EEA) afferma che il settore dei trasporti incideva nel 2010 per il 19,7 % delle emissioni di gas ad effetto serra all'interno dell'unione europea dei 27 ed in maniera anche maggiore per quanto riguarda l'emissione di altri inquinanti (passando dal 58% delle emissioni totali di NO_x al 30% di CO al 21% di SO_x). [1]

Secondo l'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) vi è una molto probabile connessione tra l'incremento rilevato di gas serra emessi dall'uomo e l'incremento di temperatura osservato negli ultimi 50 anni [2]. Nello stesso rapporto si riferisce come discernibili influenze umane si estendono oltre che alle temperature medie, anche ad altri aspetti climatici quali le temperature estreme e i venti. È poi inoltre riportato che la concentrazione atmosferica globale di metano è cresciuta da un valore pre-industriale di circa 715 ppb a 1732 ppb nei primi anni novanta, ed ha raggiunto un valore di circa 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 rilevato dall'analisi delle carote di ghiaccio. [2]

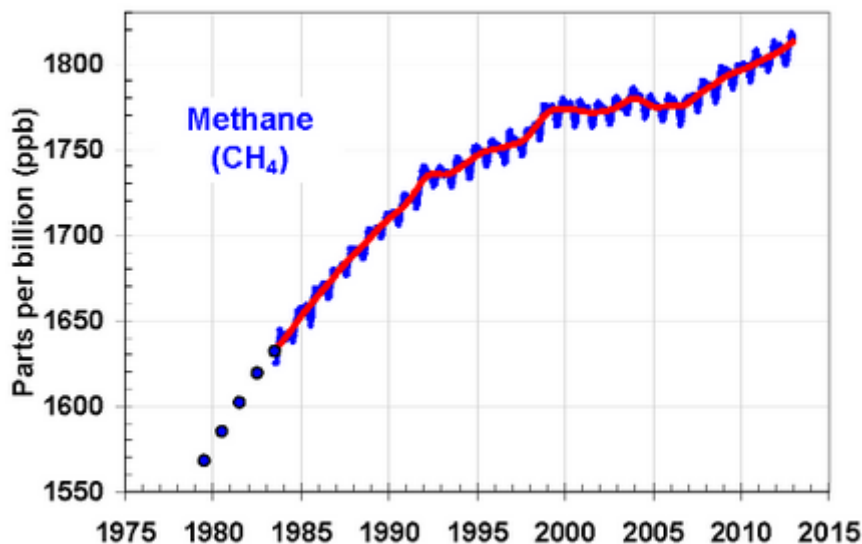


Figura 1.1, Concentrazione di metano in atmosfera dal 1978 al 2012. Fonte: NOAA Earth System Research Laboratory

Già da qualche anno la concentrazione dell'interesse pubblico si è notevolmente focalizzata sull'aspetto delle emissioni ad effetto serra. Con il protocollo di Kyoto siglato nel 1997 ed entrato in vigore nel 2005 anche la comunità internazionale ha dato un forte segnale di attenzione al problema. Ora l'Unione Europea ha deciso di intensificare il proprio impegno, cercando inoltre di coinvolgere rapidamente i paesi industrializzati e incentivare i paesi in via di sviluppo a partecipare al processo di abbattimento delle emissioni ad effetto serra. [3] Nello stesso documento si riferisce anche che: "al fine di rafforzare la certezza e la prevedibilità del sistema comunitario, è opportuno definire disposizioni affinché il sistema comunitario contribuisca maggiormente ad

abbattere le emissioni complessive di oltre il 20 %, in particolare alla luce della riduzione del 30 % entro il 2020 auspicata dal Consiglio europeo, obiettivo ritenuto necessario dal punto di vista scientifico per evitare cambiamenti climatici pericolosi”. Questo è da aggiungersi all’impegno, sempre riferito nel documento, ad utilizzare il 20 % di energia rinnovabile e ad aumentare l’efficienza energetica del 20 % entro il 2020.

Per raggiungere gli obiettivi comunitari, uno dei passaggi principali è la sostituzione dei combustibili prodotti dalla filiera del petrolio. Tra le varie soluzioni trovate nell’ambito dei trasporti, come l’utilizzo di biocombustibili, di motori elettrici od alimentati ad idrogeno, una delle più promettenti a breve termine è l’utilizzo di Gas Naturale. La combustione di gas naturale (ed in particolare di metano che ne è il principale componente) infatti presenta emissioni di NO_x contenute (per le ridotte temperature), basse emissioni di CO₂ (legate all’elevato rapporto H/C della molecola di metano), ridotto contenuto di SO_x nei gas di scarico (per il basso contenuto di zolfo nella miscela), bassissime emissioni di particolato (perché non contiene composti aromatici quali benzene ed è iniettato in fase gassosa) e alto numero di ottano (circa 130). [4]

In Tabella 1.1 si riportano le quote di mercato delle automobili immatricolate in Italia secondo l’alimentazione usata (dati UNRAE 2012) [5].

alimentazione	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
benzina	41,38	40,38	40,48	40,57	42,17	36,17	36,24	39,1	33,33
benzina + elettrica	0,02	0,05	0,09	0,14	0,15	0,35	0,25	0,29	0,4
benzina + etanolo						0,01			
benzina + gpl	0,02	0,08	0,15	1,2	3,43	15,73	14,23	3,19	9,18
benzina + metano	0,4	0,86	1,06	2,09	3,28	5,66	3,18	2,04	3,44
diesel	58,04	58,47	58,13	55,66	50,57	41,82	45,94	55,2	53,13
diesel + elettrica									0,09
elettrica					0,01		0,01	0,02	0,04
solo metano	0,14	0,15	0,08	0,34	0,38	0,26	0,16	0,15	0,38
TOTALE MERCATO	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabella 1.1, Quote di mercato immatricolazione autovetture in Italia suddivise per alimentazione. [5]

Si può notare dai valori riportati come il mercato dell’auto a metano abbia seguito un trend crescente negli anni dal 2004 al 2009 si per quanto riguarda la configurazione di utilizzo con benzina sia, in parte minore, per motori dedicati

solamente all'alimentazione di metano. Gli ultimi tre anni invece sono stati segnati da una leggera diminuzione di immatricolazioni di auto a metano (in quota percentuale) a favore soprattutto dei tradizionali motori diesel e benzina. Nel 2012 si vede infine una leggera ripresa del mercato dell'auto a metano di buon auspicio per gli sviluppi futuri.

Il metano può essere usato sia in motori operanti in condizioni lean (rapporto aria combustibile 20 -27 in massa) che in condizioni stechiometriche. Nel primo caso la combustione avviene in condizioni di largo eccesso di ossigeno (miscela magra) e l'introduzione di gas naturale consente un notevole abbattimento delle emissioni di NO_x e particolato. Per raggiungere però i sempre più stringenti requisiti regolatori, è necessario in questo caso comunque fare uso di complicati sistemi di abbattimento degli NO_x come le Lean NO_x Trap (LNT) e i catalizzatori per riduzione selettiva (SCR) ad opera di ammoniaca (NH_3) ed idrocarburi. [6] Questo può avvenire anche in un motore ad accensione comandata. Spesso però questo tipo di motore opera con un sistema di abbattimento delle emissioni di tipo "tre vie" (TWC), che consente di agire contemporaneamente su CO, gas incombusti e NO_x . I catalizzatori che consentono un tale risultato e che permettono quindi il rispetto delle normative richiedono però che il motore operi in condizioni moto prossime allo stechiometrico. Infatti se l'atmosfera fosse troppo riducente sarebbe impedita l'ossidazione del monossido di carbonio e degli incombusti, mentre al contrario in eccesso di ossigeno risulterebbe molto problematica la diminuzione delle emissioni di ossidi di azoto [7]. I TWCs sono un sistema di controllo delle emissioni largamente utilizzato ed estremamente consolidato per il trattamento dei gas esausti da motori a benzina. Essi non sono però ancora ottimizzati per quanto riguarda l'applicazione a veicoli alimentati a gas naturale. In particolare risulta estremamente difficoltosa la riduzione della molecola di metano (alteamente stabile) che è la maggiore emissione di incombusti per questo genere di veicoli (tipicamente il 93%) [8]

1.2 Quadro di riferimento normativo

Come già visto, numerosi sono i provvedimenti presi dall'Unione Europea con l'obiettivo di raggiungere livelli di qualità dell'aria che non abbiano un impatto negativo sulla salute umana e sull'ambiente. [9] In particolare le direttive sulla qualità dell'aria regolano le concentrazioni di SO_2 , NO_2 , PM10, PM2.5, CO, O3, benzene e piombo. [9]

Per quanto riguarda le emissioni da veicoli, a partire dal primo gennaio 2014 entrerà in vigore per le vetture di nuova immatricolazione la norma Euro VI che sarà obbligatoria per tutti i veicoli dopo il primo settembre 2016. I valori delle emissioni consentite da tale normativa sono riportati in tabella 1.2. [10]

classe	categoria	CO [mg/km]	THC [mg/km]	NMHC [mg/km]	Nox [mg/km]	THC+Nox [mg/km]	PM [mg/km]
M	accensione comandata	1000	100	68	60	-	4,5
M	accensione spontanea	500	-	-	80	170	4,5
N1 RM<1.305	accensione comandata	1000	100	68	60	-	4,5
	accensione spontanea	500	-	-	80	170	4,5
N1 1.305<RM<1.760	accensione comandata	1810	130	90	75	-	4,5
	accensione spontanea	630	-	-	105	195	4,5
N1 RM>1.760	accensione comandata	2270	160	108	82	-	4,5
	accensione spontanea	740	-	-	125	215	4,5

Tabella 1.2, Limiti emissioni inquinanti di normativa Euro 6. [10]

La norma in vigore al momento è la Euro V. Essa è identica alla nuova per quanto riguarda le emissioni da veicoli a ciclo Otto. La norma Euro VI invece impone limiti assai più restrittivi per i motori Diesel sia per quanto riguarda le emissioni di NO_x che quelle della somma di idrocarburi incombusti totali ed NO_x arrivando a ridurle fino al 55 %. La norma Euro V introduceva già delle restrizioni sulle emissioni sia di incombusti totali (THC) che di incombusti non metanici (NMHC) per i motori a benzina. Questo consente ai costruttori di avere un grado di libertà in più, pur tenendo sotto controllo anche le emissioni di metano. Tale norma ha notevolmente ridotto il limite di emissioni di NO_x rispetto alla norma Euro IV e introdotto una limitazione alle emissioni di particolato pari a 5 [mg/km] anche per motori alimentati a benzina. La norma Euro V è stata la prima inoltre ad introdurre la differenza tra incombusti totali ed incombusti non metanici ponendo quindi l'accento sul diverso trattamento riservato al metano.

1.3 Catalizzatori TWC per motori stechiometrici

A partire dall'originale clean air act degli anni settanta, si sono fatti grandi passi avanti nella riduzione di emissioni dei motori a combustione interna per

mezzo dell'applicazione di tecnologie catalitiche. [6] Come si è già visto in precedenza la normativa si preoccupa di limitare principalmente le emissioni di NO_x, idrocarburi incombusti (dovuti ad un incompleto mescolamento della carica, al quenching sulle pareti ed alla espulsione degli idrocarburi trattenuti in alcune parti del motore) e CO. È pratica comune l'uso di catalizzatori che consentono l'abbattimento di tutte e tre queste tipologie di emissioni, i cosiddetti catalizzatori a tre vie (TWCs).

Il supporto dominante per la catalisi dei gas di scarico di autoveicoli è una struttura monolitica o a nido d'ape. Essa si può pensare come una serie di tubi paralleli con densità di celle compresa tra 300 e 1200 cpsi (cells per square inch). Avanzamenti nella tecnologia monolitica, metodi di montaggio del catalizzatore, flessibilità nel design del reattore, piccole cadute di pressione e alti tassi di scambio termico e di massa sono le ragioni principali per cui i supporti monolitici dominano il mercato. Come si vede in figura il monolite iniziale è formato da materiale ceramico. In particolare il materiale preferito è la cordierite (la cordierite sintetica ha una composizione circa di 2MgO, 5SiO₂ e 2Al₂O₃) sulla quale poi è apposto uno strato di washcoat contenente la fase attiva del catalizzatore (e che ne aumenta la dispersione) facendo particolare attenzione a che le proprietà di espansione termica delle due componenti non creino problemi al raggiungimento delle temperature desiderate. [6]

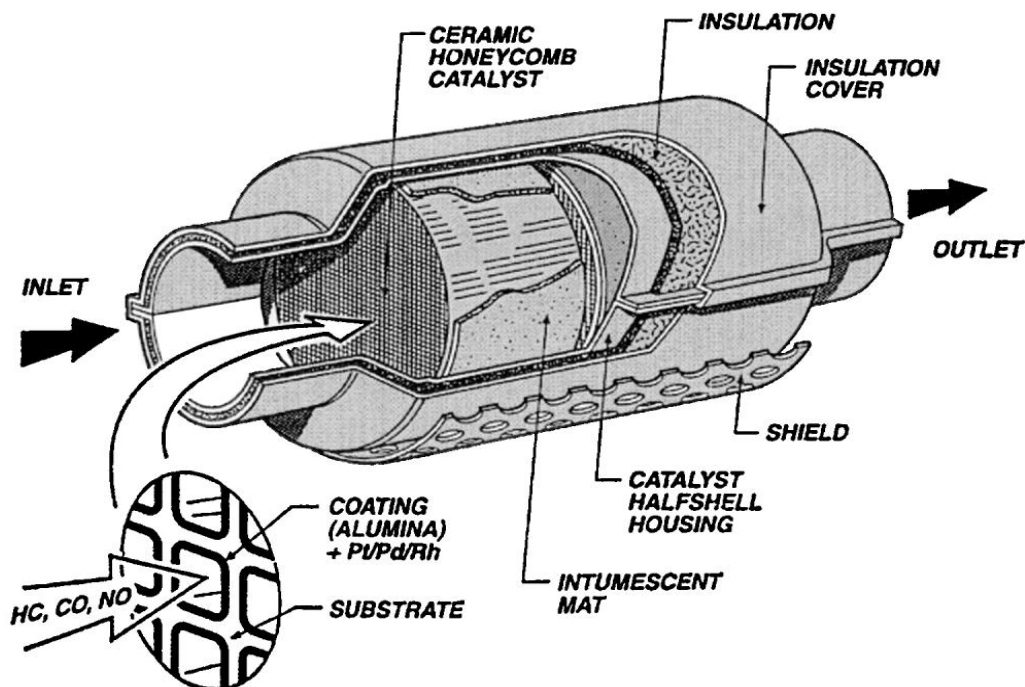


Figura 1.2, Struttura convertitore monolitico "tre vie".

La fase attiva del catalizzatore è composta da metalli nobili (solitamente platino, palladio e rodio) dispersi finemente su un supporto che aumenta notevolmente l'area superficiale.

L'attività dei catalizzatori è fortemente dipendente da alcuni fattori principali: Temperatura di utilizzo, tempo di contatto dei gas con il catalizzatore e presenza di fenomeni di invecchiamento e avvelenamento legati alle condizioni operative.

Come si è detto i catalizzatori “tre vie” consentono l'abbattimento contemporaneo delle tre maggiori emissioni inquinanti: CO, NO_x ed idrocarburi incombusti. Per ottenere questo risultato è però necessario che il motore lavori in condizioni prossime al valore stechiometrico. Il campo operativo di normale utilizzo di questi catalizzatori è mostrato in Figura 1.3. Per il mantenimento delle condizioni di alimentazioni il più prossime possibile allo stechiometrico, viene fatto uso di una sonda che misura la concentrazione di ossigeno presente nei gas combusti (detta sonda lambda). Grazie al segnale della sonda il regolatore è in grado di apportare il giusto quantitativo di combustibile ed aria per il corretto funzionamento del catalizzatore. Per effetto della regolazione in retroazione però il motore non lavorerà in condizioni stabili di alimentazione ma i quantitativi di ossigeno oscilleranno in maniera lieve attorno al valore stechiometrico.

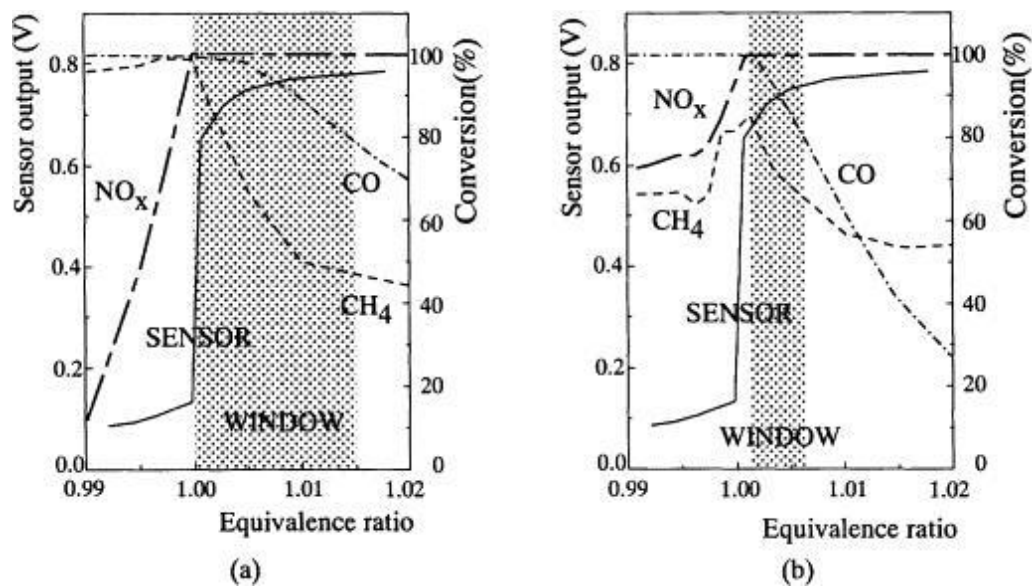


Figura 1.3, Conversioni dei principali inquinanti in funzione del rapporto di equivalenza ($\varphi=1/\lambda$), risposta del sensore lambda, finestra di funzionamento del convertitore catalitico a 3 vie, in un motore a gas naturale. Sensore OZA-21-F, catalizzatore: (a) fresco (Pt=1.2 g/l Rh=0.3 g/l); (b) dopo 9000 h di funzionamento. Motore a gas: Yanmar Diesel Engine Co., Ltd. 4GP100-C, temperatura=873 K, GHSV=40,000 h⁻¹.

Lo schema generale di combustione catalitica di idrocarburi è ben nota. Al crescere della temperatura, l'ossidazione comincia con tempistiche diverse a seconda della specie idrocarburica e del catalizzatore (lettera A in figura 1.4). Un ulteriore incremento di temperatura porta ad un aumento esponenziale della velocità di reazione (B) e il calore sprigionato dalla reazione supera quello fornito dall'esterno. La reazione giunge poi in condizioni di controllo diffusivo di massa (C) ed infine tutti i reagenti sono consumati (area D in figura). In questo schema la cinetica di combustione catalitica è rilevante solo a bassa temperatura, prima del "light off" quando cioè la velocità di reazione è controllata dalla diffusione di materia. [11]

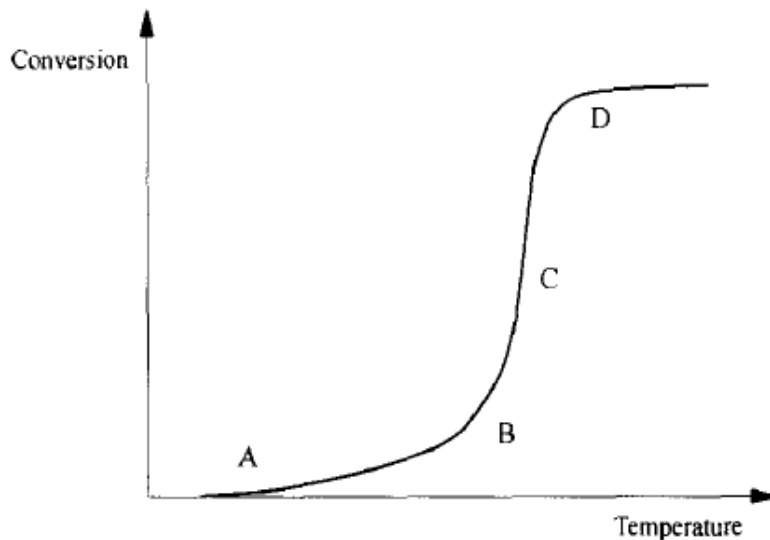


Figura 1.4, Tipico andamento di conversione di idrocarburi in funzione della temperatura [11]

I catalizzatori utilizzati su monoliti hanno temperature di utilizzo ottimali che variano tra 300 e 800 [°C]. A temperature inferiori le conversioni non sono adeguate al raggiungimento dei limiti normativi mentre alle alte temperature subentrano effetti di sinterizzazione che portano al rapido degrado del catalizzatore. Altri possibili meccanismi di disattivazione includono l'accumulo di impurità, avvelenamento per mezzo di materiali (Pb, Hg, Cd) che reagiscono selettivamente col catalizzatore e adsorbimento reversibile

1.4 Catalizzatori a base di palladio

Come già detto, ossidi metallici e metalli nobili come Pt, Rh e Pd sono stati usati sin da principio come catalizzatori per la combustione catalitica di metano. Il metano è una molecola altamente stabile che si è rivelata quindi di difficile ossidazione.

In particolare la figura 1.5 riportata mostra il confronto di conversione che si ha al variare della temperatura per la molecola di metano e quella di idrocarburi non metanici.

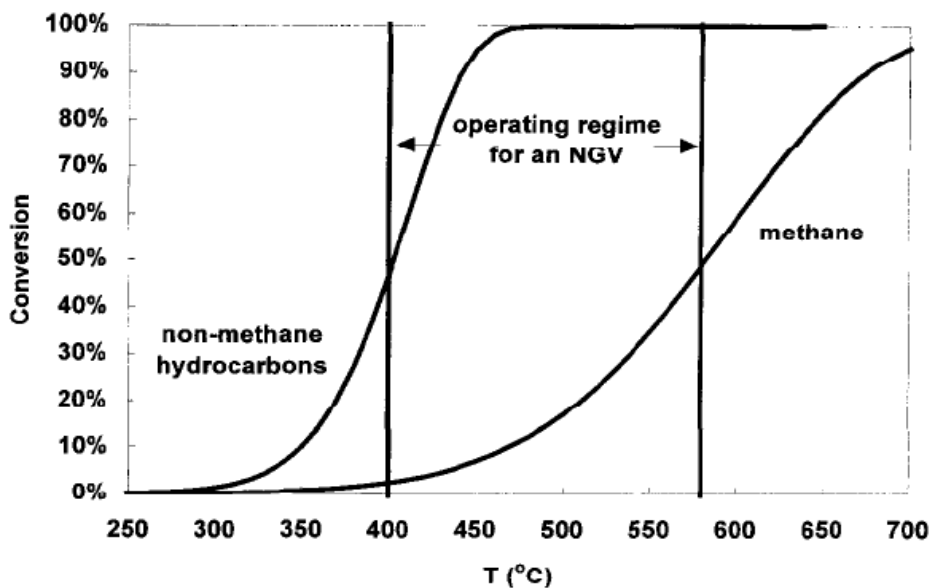


Figura 1.5, Curva di light off per metano ed idrocarburi non metanici. Range di temperatura di gas esausti di veicoli alimentati a gas naturale. [8]

In figura è rappresentato anche il campo di temperatura all'interno del quale si trovano i gas esausti provenienti da un motore alimentato a gas naturale. Le basse temperature di scarico dei gas e l'alta stabilità della molecola di CH_4 costringono a cercare sistemi catalitici estremamente attivi.

Tra i vari metalli nobili utilizzati, i catalizzatori a base di palladio si sono dimostrati i più efficaci per l'ossidazione di metano in CO_2 e H_2O a basse temperature [11, 12, 7]. In presenza di ossigeno e in condizioni di temperatura comprese tra 300 e 400 [°C] il palladio si ossida a PdO, principale specie attiva nella combustione di CH_4 . Il PdO mostra infatti un'attività in conversione di metano estremamente superiore rispetto al palladio metallico. [8, 13] Le reazioni

di ossidazione e riduzione del Pd si sono rivelate strettamente legate all'attività catalitica andando a modificare le interazioni col supporto.

1.5 Supporti e promotori

I metalli nobili attivi nella reazione di combustione di metano possono essere utilizzati con o senza supporto. In realtà è dimostrato nettamente migliore l'utilizzo di un supporto. In particolare questo permette di avere un livello di attività superiore dovuto alle interazioni che il metallo ha col suo supporto e riduce il degrado per sinterizzazione legato alle alte temperature. [11] Inoltre la presenza di materiale altamente poroso come supporto consente di disperdere il metallo nobile su una superficie maggiore. Un parametro importante che influenza l'attività catalitica è infatti proprio la dispersione di palladio.

Due principali fattori intervengono per la valutazione del valore ottimale di dispersione. Se infatti ci si porta a valori troppo piccoli delle particelle di palladio è stato osservato che l'ossigeno si lega con forza troppo elevata al palladio e ne ricopre l'intera superficie rendendo difficoltosa l'attivazione del metano [14]. Per valori troppo bassi di dispersione invece l'area superficiale del palladio a disposizione per la reazione viene a ridursi in maniera troppo significativa e ciò è stato rilevato essere dannoso per la conversione di metano [15].

Per ottenere un valore ottimo di dimensione delle particelle di metallo nobile, l'elemento attivo del catalizzatore è disperso su supporti convenzionali a elevata area superficiale, come per esempio l'allumina (Al_2O_3). L'area superficiale deve essere molto elevata per garantire un'adeguata dispersione del metallo depositato, che determina la capacità di ossidazione e, quindi, l'attività del catalizzatore.

In alcuni casi, anziché supportare direttamente il Pd su diversi ossidi che potrebbero modificare le proprietà catalitiche del metallo per effetto induttivo, o potrebbero partecipare essi stessi alla reazione di ossidazione, si è introdotto su un supporto convenzionale sia il palladio sia un ossido potenzialmente attivo (in qualità di promotore): questo per incrementare la dispersione del metallo e del promotore, nella speranza di migliorare l'effetto sinergico dei due componenti. Nel nostro caso il promotore utilizzato è la ceria (CeO_2).

1.4.1 Ceria (CeO_2)

Il cerio è un elemento molto noto per le sue qualità di accumulo di ossigeno

(OSC Oxygen Storage Capacity). Infatti esso è usato per trattener ossigeno durante i cicli magri, quando viene ossidato a CeO_2 , e restituirlo in quelli successivi ricchi per mezzo della riduzione a sesquiossido di cerio (Ce_2O_3). In realtà il cerio è un elemento che interviene in parecchie reazioni che presentano scambi di ossigeno.

Alcuni autori [16] riportano delle capacità della ceria di influenzare le reazioni di water gas shift e steam reforming [17]. Per esempio si sono osservati aumenti di velocità di reazione per steam reforming da metano fino ad un fattore 10^4 per Pd/ceria in confronto al semplice Pd su un supporto non riducibile. Si riporta inoltre anche un aumento nella stabilità termica ad opera del Ce per supporti di allumina. [18]

Secondo alcuni autori [18, 19, 20], inoltre, l'aggiunta di ceria influenzerebbe la dinamica di decomposizione/riformazione del PdO che si è visto essere strettamente legata all'attività catalitica: essa infatti sembra promuovere la riossidazione del palladio, aumentando la temperatura di riformazione di oltre 100 [°C] rispetto all'allumina.

Inoltre è riportato in letteratura che le modifiche dell'allumina ad opera della ceria promuovono l'attività catalitica incrementando la dispersione delle particelle attive di PdO sulla superficie del catalizzatore e ne migliorano la stabilità impedendo la sinterizzazione di PdO e mantenendo il Pd superficiale in uno stato ossidato durante la fase di combustione. [21, 18]

Per Arosio et al. [22] la presenza di CeO_2 potrebbe aumentare la perdita di attività catalitica durante il tempo di marcia in condizioni di eccesso di ossigeno, dovuta ad una maggiore sensibilità all'avvelenamento del catalizzatore con H_2O .

In condizioni stazionarie, infine, è stato osservato che la disattivazione dovuta alle alte temperature dipende dal carico di palladio nel washcoat. Investigando l'influenza di diversi promotori si sono trovati risultati incoraggianti proprio grazie all'utilizzo di ceria. La ceria sembrerebbe aumentarne la durabilità limitando il fenomeno di sinterizzazione. [23]

I test svolti nel presente lavoro di tesi prendono spunto dai lavori di dottorato e tesi specialistica precedenti e si concentrano sullo studio di sistemi noti a base di palladio. In particolare si è posta attenzione proprio allo studio dell'effetto che l'aggiunta di ceria al supporto produce sulla conversione catalitica del metano e sulle prestazioni generali del catalizzatore. Le prove sono state condotte in parte maggiore con oscillazioni del modulo stechiometrico per simulare le condizioni di reale utilizzo dei catalizzatori.

2. Impianti e procedure sperimentali

2.1 Introduzione

In questo capitolo è descritto l'impianto utilizzato per le prove di combustione catalitica di metano. Dopo averne descritto i singoli componenti e il loro funzionamento, si illustrano le prove svolte durante il lavoro di tesi.



Figura 2.1, Impianto sperimentale.

2.2 Impianto per combustione catalitica di metano

L'impianto si può suddividere in 3 sezioni principali:

- la sezione di alimentazione composta da bombole di diversa composizione, linee di condotti che portano i gas desiderati a miscelarsi ognuna delle quali è munita di regolatore di flusso "Brooks" con relativo controllore e svariati manometri, un saturatore e due elettrovalvole che permettono di passare da un flusso di alimentazione ad un altro in tempi molto brevi tali da evitare problemi per abbassamento di flusso o pressione nel reattore e nello spettrometro di massa.

- La sezione di reazione vera e propria, composta da reattore a letto impaccato e dal forno munito di opportuno regolatore.
 - La sezione di analisi, composta da flussimetro a bolle, gascromatografo, spettrometro di massa e analizzatore UV “limas11”
- Analizziamo ora singolarmente le componenti delle varie sezioni.

2.3 Sezione di alimentazione

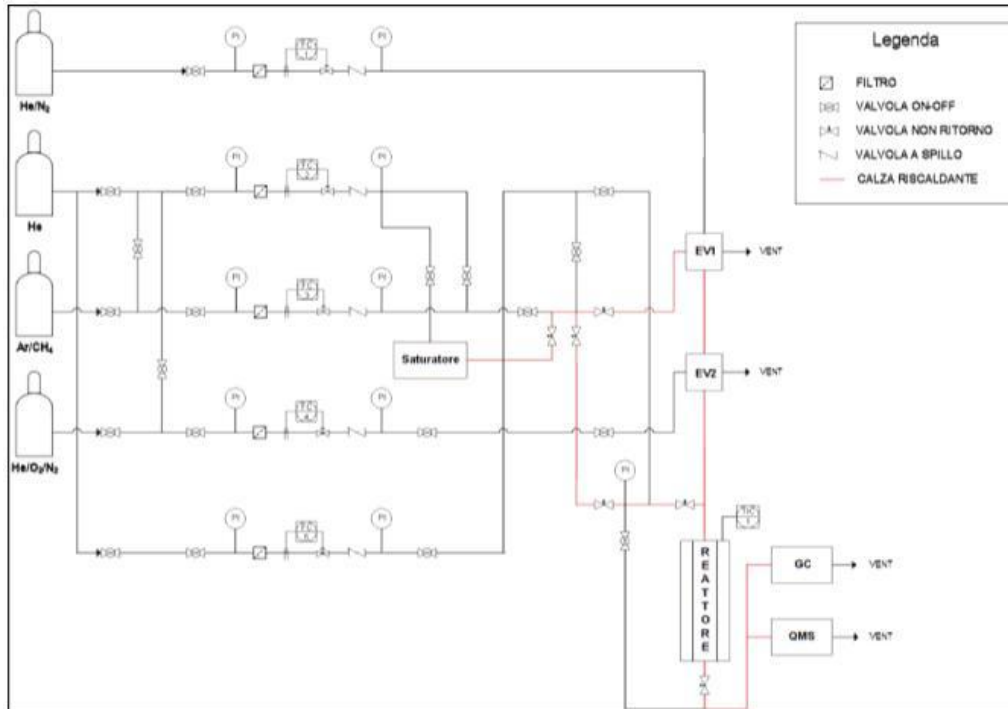


Figura 2.2.2, Schema d'impianto

La sezione di alimentazione è composta da più elementi. A monte troviamo le bombole di diversa composizione (come mostrato in Tabella 2.1) tenute a pressioni variabili da 40 a 120 bar. Ogni bombola è munita di riduttore che permette di avere una pressione misurata a monte delle linee di alimentazione pari a 3 bar. Le bombole sono posizionate all'esterno del laboratorio per motivi di sicurezza. Le linee sono di materiale inox ed hanno il diametro interno di 1/8 di pollice.

Tabella 2.1. Composizione delle bombole.

Specie\Bombola	Metano	Miscela	Aria sintetica	Azoto diluito
CH₄	1,77%	3,05%	0%	0%
H₂	0%	2%	0%	0%
CO	0%	11,96%	0%	0%
O₂	0%	0%	20,23%	0%
N₂	0%	82,99%	10,08%	5,77%
He	98,03%	0%	69,69%	94,23%
Ar	0,20%	0%	0%	0%

Ogni linea di alimentazione è dotata di almeno un manometro a molla di tipo Bourdon per la misura della pressione con fondo scala variabile da 1,6 a 6 [bar], valvole di intercettazione di tipo on/off, filtri a maglie metalliche per proteggere gli strumenti da eventuali impurità contenute nel gas alimentato, valvole di non ritorno, valvole di by-pass, trappole di ossigeno ed acqua con filtro in sodio idrossido silicato posto a monte della valvola di intercettazione dell'elio (Oxiclear).

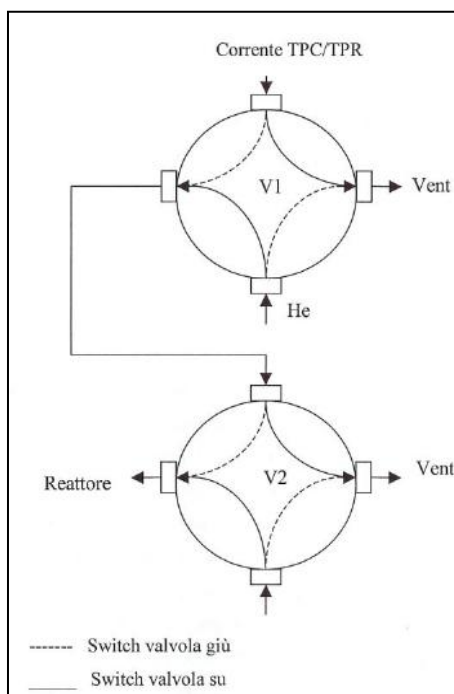


Figura 2.3. Elettrovalvole

L'impianto è inoltre munito di due elettrovalvole a pulso che permettono di passare da un flusso di alimentazione ad un altro in tempi molto brevi tali da evitare problemi per abbassamento di flusso o pressioni nel reattore durante le prove. Come si può vedere dalla Figura 2.3, l'attivazione della valvola V1 permette di alternare la composizione di gas inviati al reattore tra due diversi flussi (solitamente uno dei quali inerte). La leva di controllo della valvola V2 invece è sempre mantenuta in posizione abbassata, inviando quindi sempre al reattore la portata ricevuta dalla prima valvola.

2.3.1 Regolatori di flusso

I regolatori di flusso utilizzati sono modelli 5850TR e 5850S della ditta Brooks. Essi forniscono una misura termica del flusso ed un controllo PI. I regolatori consistono in tre unità di base: un sensore di flusso termico, una valvola di controllo ed un sistema integrato di controllo elettronico di tipo PI. In questo modo è possibile ottenere un flusso di gas stabile eliminando il bisogno di continui monitoraggi ed aggiustamenti.

Tabella 2.2. Flusso nominale dei regolatori di portata Brooks

Linea di alimentazione	Flusso nominale [Ncm ³ /min]
He di purga	200
NO	200
He al saturatore	500
Metano/Miscela	200
Ossigeno	50
He di bilancio	100



Figura 2.4, regolatore di flusso Brooks 5850TR

I regolatori di flusso sono collegati ad una coppia di centraline a quattro canali della ditta Brooks di tipo 0154 che ne controllano l'apertura (Figura 2.5).



Figura 2.5. Centralina Brooks 0154

Per ogni regolatore di flusso è stata calcolata una retta di calibrazione. Il comportamento dei Brooks infatti dipende anche dalla composizione del gas che viene fatto passare. La retta è stata ottenuta misurando le portate dei gas corrispondenti a diverse aperture dei regolatori comprese tra 0 e 100 e poi attuando una regressione dei punti risultanti.

Per la misura dei flussi effettivi è stato utilizzato un flussimetro a bolle posto a valle dell'impianto. Come si vede dall'esempio riportato in figura 2.6, l'ipotesi di linearità è ben rispettata e si può quindi conoscere l'apertura del Brooks corrispondente alla portata desiderata durante le diverse condizioni a cui viene operato l'impianto.

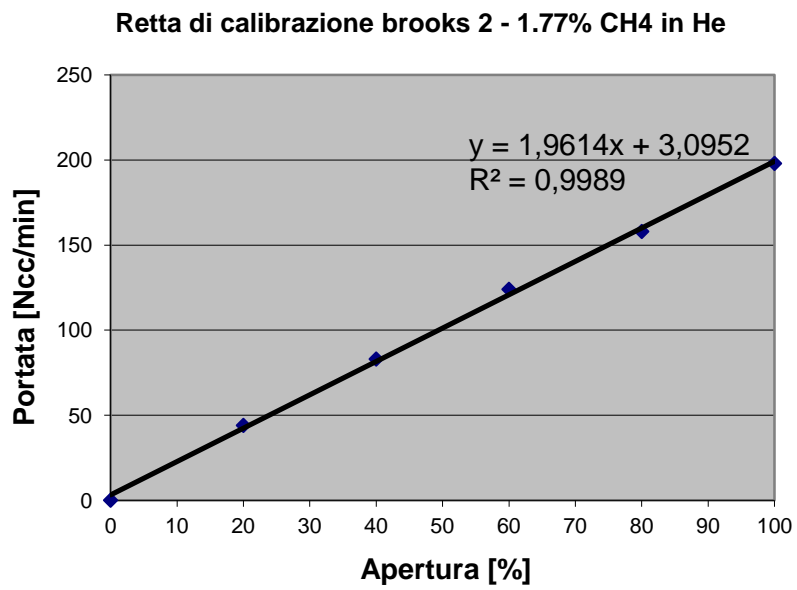


Figura 2.6. Retta di calibrazione per il regolatore di flusso sulla linea della bombola di metano

2.3.2 Saturatore



Figura 2.7, Saturatore

Il saturatore è composto da un'ampolla di H₂O distillata collegato alla linea di alimentazione dell'He1. In esso l'He proveniente dalla bombola viene fatto gorgogliare nell'acqua ed è poi portato a mescolarsi con i restanti gas che compongono la miscela di reazione.

A partire dall'uscita del saturatore, tutte le linee (comprese quelle che conducono agli strumenti di analisi) sono avvolte con calze riscaldanti e mantenute (per mezzo di regolatori PID) ad una temperatura fissata di 120°C per assicurare che non avvengano fenomeni di condensazione all'interno dei condotti. Le temperature delle linee sono monitorate da termocoppie di tipo j dislocate in vari punti delle stesse.

Facendo le ipotesi che: la temperatura all'interno del saturatore sia sempre costante e pari alla temperatura dell'ambiente esterno e che il flusso di He si porti in condizioni di saturazione a quella data temperatura, si può calcolare la quantità di acqua che evapora secondo le relazioni seguenti.

$$LN \left(\frac{P_v(T)}{P_c} \right) = T_r^{-1} * [a(1 - T_r) + b(1 - T_r)^{\frac{1}{2}} + c(1 - T_r)^3 + d(1 - T_r)^6] \quad (2.1)$$

Dove:

- $T_r = \frac{T}{T_c}$
- $a = -7,74651$; $b = 1,45838$; $c = -2,7758$; $d = -1,23308$;
- $T_c =$ temperatura critica = 647,3 [K]
- $P_c =$ pressione critica = 22,1 [bar]

Da cui si può ricavare la tensione di vapore P_v alla temperatura di funzionamento del saturatore (T ambiente). La frazione molare di vapore sarà quindi: $y_v = \frac{P_v(T)}{P}$.

Noti quindi la frazione di vapore y_v , il flusso molare totale desiderato \dot{n}_{tot} e la frazione molare di acqua che si desidera nel flusso totale, è possibile calcolare il flusso di He richiesto al saturatore dalla seguente equazione:

$$\frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{tot}} = \frac{y_v}{(1-y_v)} \frac{\dot{n}_{He}^{sat}}{\dot{n}_{tot}} = y_{H_2O} \quad (2.2)$$

Per accertarsi comunque che la portata alimentata di acqua corrispondesse a quella desiderata, prima di ogni prova è prassi l'effettuazione di una serie (solitamente tre) di analisi gascromatografiche.

2.4 Sezione di reazione

La sezione di reazione prende in considerazione il catalizzatore, il reattore in quarzo in cui esso è deposto e il forno che serve a mantenere una temperatura dei gas di alimento desiderata e simulare la temperatura dei gas di scarico di un veicolo a gas naturale.

2.4.1 Catalizzatore

Come si è visto nell'introduzione i catalizzatori commerciali per la combustione di metano utilizzati su veicoli a gas naturale sono formati da monoliti a nido d'ape. In questo caso il del catalizzatore attivo è presente in forma di strato sottile depositato sulle pareti di un supporto ceramico. Essendo il reattore montato sull'impianto di tipo a letto impaccato, è necessario ottenere da questi un catalizzatore in polvere.

Nel caso di reattore montato con il catalizzatore commerciale ECOCAT, la polvere è stata ottenuta mediante macinazione e successivo setacciamento del monolite originario. È infatti necessario che la polvere caricata abbia una granulometria ben precisa, con dimensioni comprese tra 76 e 104 μm , per evitare l'insorgere di eccessive perdite di carico lungo il reattore che influenzano i fenomeni diffusivi intra- e inter-fase. Per ottenere questo è dunque necessario vagliare con opportuni setacci (di mesh 100 e 200) la polvere ottenuta.

Misurando sperimentalmente la densità del monolite pari a $\rho_{\text{mon}} = 472,6$ $[\text{mg}/\text{cm}^3]$ ed essendo noti dalle caratteristiche commerciali:

- Spessore di parete: $\delta = 6$ [mils] = 0,0015 [cm]
- Numero di celle sull'area: 600 [CPSI] (Cells Per Square Inch)
- Quantità di Pd per volume di catalizzatore: $f = 300$ $[\text{g}/\text{ft}^3]$
- Frazione massiva del Pd sul washcoat: 9% [w/w]

È possibile calcolare la quantità di fase attiva per volume macinato come segue:

$$m = \frac{2,54}{\sqrt{600}} = 0,1037 \text{ [cm]} \quad (\text{ampiezza cella}) \quad (2.3)$$

$$d = m - \delta = 0,0887 \text{ [cm]} \quad (\text{diametro equivalente cella}) \quad (2.4)$$

$$\varepsilon = \frac{d^2}{m^2} = 0,7316 \quad (\text{grado di vuoto}) \quad (2.5)$$

$$\frac{S}{V} = \frac{4\sqrt{\varepsilon}}{m} = 33 [cm^{-1}] \quad \left(\frac{\text{superficie}}{\text{volume}}\right) \quad (2.6)$$

$$X_{Pd} = \frac{1000 f}{28316 \rho_{mon}} = 0,0224 \left[\frac{mg_{Pd}}{mg_{mon}}\right] \quad (2.7)$$

(frazione massiva di Pd nel monolite)

$$X_{washcoat} = \frac{X_{Pd}}{0,09} = 0,249 \left[\frac{mg_{washcoat}}{mg_{mon}}\right] \quad (2.8)$$

(frazione massiva di washcoat nel monolite)

Si vede così che macinando 100 mg di monolite si ottengono 24,9 mg di fase attiva. Prelevando un campione di 241 mg di monolite si avranno 60 mg di fase attiva con un rapporto diluente inerte/fase attiva di 3,02.

Nel caso dei due catalizzatori preparati in laboratorio, essi sono stati già ottenuti in polvere. È stato quindi sufficiente diluire 60 mg di polvere attiva con 181 mg di quarzo inerte, anch'essa setacciata con le stesse dimensioni, per ottenere lo stesso rapporto diluente/fase attiva.

2.4.2 Reattore

Viene utilizzato un reattore a letto impaccato, come mostrato in figura 2.8, formato da un tubo cilindrico di quarzo dello spessore di 2 mm e del diametro interno di 7 mm. Il catalizzatore è introdotto nel corpo centrale del reattore di lunghezza 140 mm che presenta un restringimento nel tratto di uscita, avente diametro di 1 mm e lunghezza 100 mm.

Il flusso di gas reagenti entrando dal braccio laterale della lunghezza di 20 mm e diametro esterno di 6 mm (poi raccordato alla linea di alimentazione attraverso adeguata bulloneria) è forzato ad attraversare il letto catalitico verticalmente ed esce alla base. Il braccio laterale rimane sempre esterno al forno ed è collegato alle linee tramite un raccordo inox munito di ferula e contro ferula (o-ring) in teflon, che ne assicura la tenuta ed evita perdite.

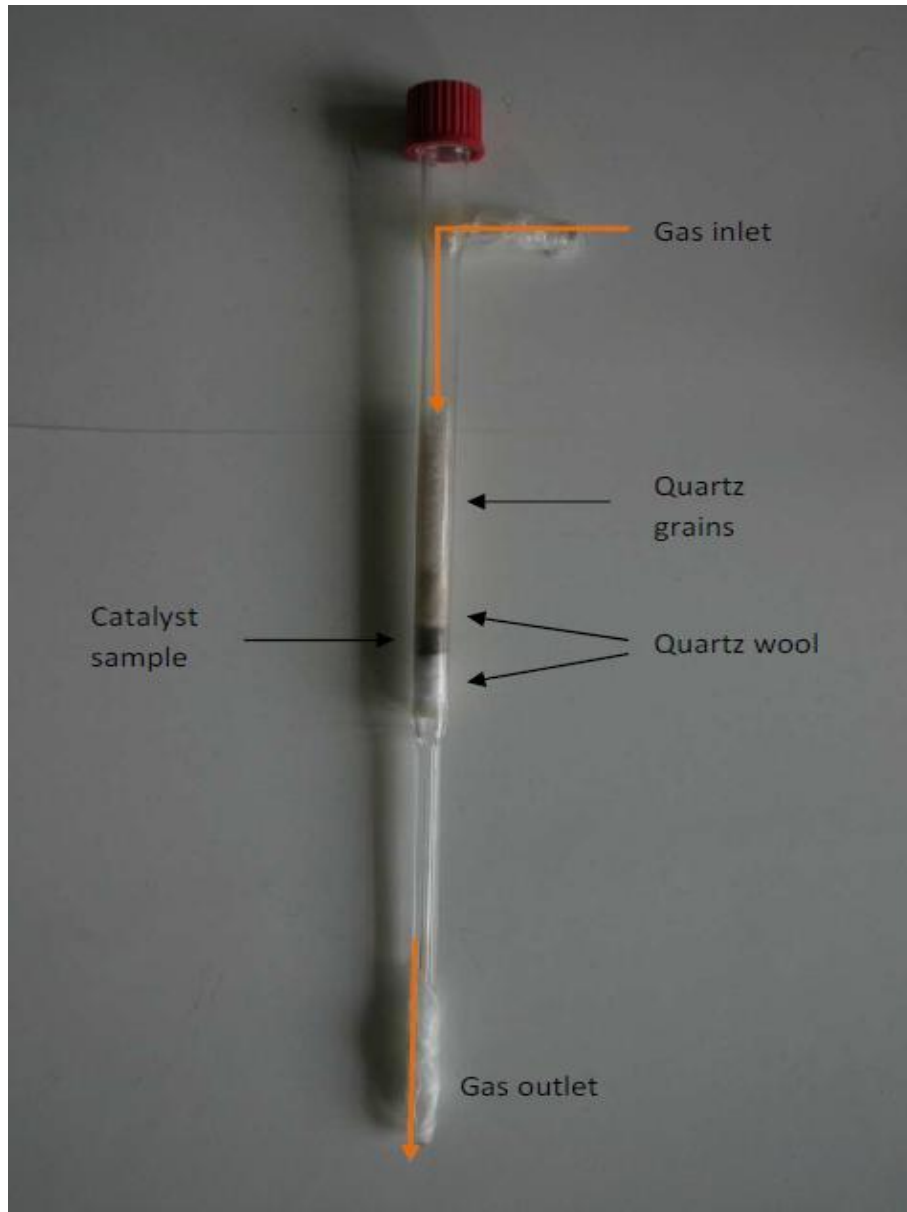


Figura 2.8. Reattore in quarzo

Partendo dalla base, il letto è composto da un setto poroso che serve a mantenerlo in posizione ed evitare il trascinamento delle polveri e fornisce un appoggio ad un primo strato di lana di quarzo che rialza il letto e funge da primo filtro alle polveri catalitiche. Lo strato successivo è effettivamente formato dalla polvere catalitica caratterizzata in dettaglio nel paragrafo 2.4.1, sovrastata da un secondo strato di lana di quarzo che tiene il letto in posizione. Al di sopra di questo si trova uno strato di grani di quarzo che, oltre a garantire una distribuzione uniforme dei gas di alimentazione al letto, agevola la turbolenza

della miscela reagente (uniformando in questa maniera anche le temperature) e minimizzare i volumi morti, mantiene in posizione la termocoppia inserita verticalmente in un setto nel tappo filettato che chiude il reattore in testa.

Una non corretta preparazione del reattore (se per esempio si comprime troppo la lana di quarzo aumentando la densità di impaccamento del letto) può portare a problemi di perdite di carico che tendono ad aumentare con la temperatura. Non è accettabile lavorare con perdite di carico superiori a 0,6-0,8 bar perché si comprometterebbe la riproducibilità dei dati ottenuti.

2.4.3 Forno

Il forno elettrico utilizzato durante questo lavoro di tesi è costituito da una struttura rivestita in acciaio inox con forma cilindrica di diametro 14 [cm] e di altezza 18 [cm]. Il reattore è inserito all'interno di un elemento tubolare ceramico co-assiale del diametro interno di 2 [cm].

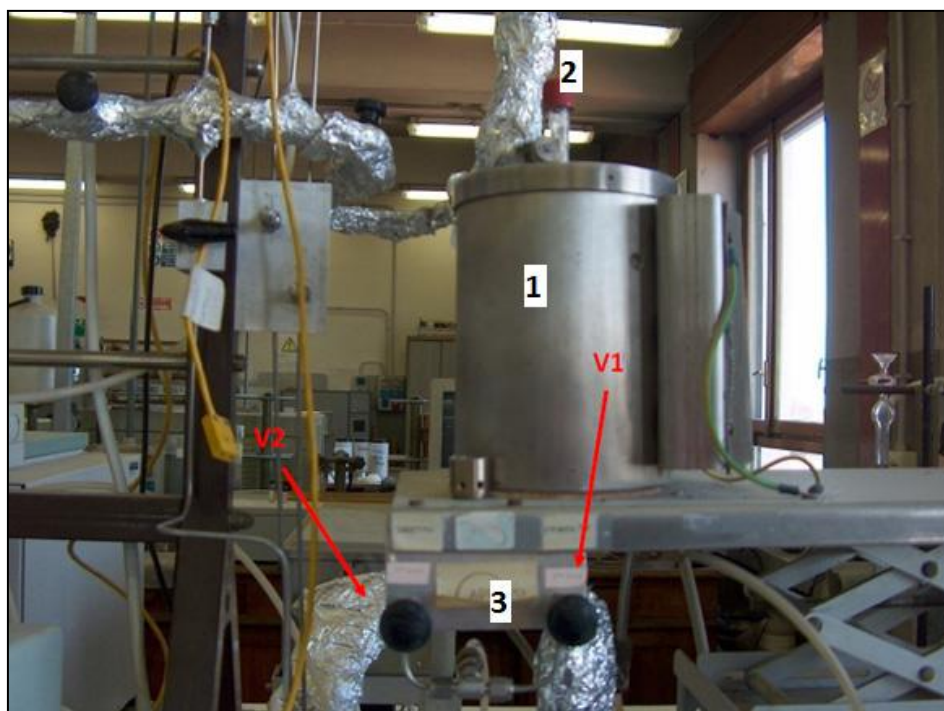


Figura 2.9. Forno elettrico (1), alloggiamento del reattore (2) e valvole di circuito di raffreddamento (3)

Il forno è dotato di una resistenza elettrica a spirale avvolta intorno all'alloggiamento del reattore che si surriscalda per effetto joule e cede calore al

forno ed al reattore. Questa è contenuta in uno strato ceramico coibente che le permette di raggiungere elevate temperature evitando di causare danni al rivestimento metallico. La temperatura all'interna del forno è regolata da una centralina eurotherm 812 che si avvale della misura effettuata da una termocoppia di tipo k da 0,5 [mm], il cui giunto caldo è posto all'interno del letto catalitico, per chiudere l'anello di retroazione del controllore. Il controllore svolge un'azione di tipo PID che garantisce un'elevata precisione nel raggiungimento del setpoint imposto poiché consente di anticipare l'entità dell'errore nell'immediato futuro e di applicare una correzione proporzionale alla variazione dello stesso (azione derivativa) assicurando il raggiungimento asintotico del setpoint (azione integrale).

Il raffreddamento del forno è affidato all'aria compressa (fornita da un circuito esterno) che raggiunge il reattore attraverso due valvole, come mostrato in figura. La valvola 1 apre il circuito diretto nello strato coibente e può essere azionata quando la temperatura scende al di sotto di 500 [°C]. La valvola 2 invece apre il flusso indirizzato direttamente sulla superficie del reattore e può essere attivata solo con temperature inferiori ai 200 [°C]. I limiti alle temperature sono imposti dal pericolo di rotture del reattore per raffreddamenti troppo bruschi e shock termici.

2.5 Sezione di Analisi

La sezione di analisi è composta da:

- Gascromatografo: permette di avere analisi puntuali e precise della composizione dei gas in uscita dal reattore;
- Spettrometro di massa: consente un'analisi rapida della composizione dei gas permettendo di studiare più attentamente i transitori;
- Analizzatore NO "Limas": consente di monitorare con analisi molto rapide il flusso di NO, NO₂ ed NH₃ in uscita dal reattore con elevata precisione.

2.5.1 *gascromatografo*

Il gascromatografo (d'ora in avanti semplicemente definito come GC), utilizzato durante le prove sperimentali è del modello HP 6890 ed è posto in parallelo allo spettrometro di massa. Questo strumento, a differenza dello spettrometro, fornisce analisi puntuali della composizione della miscela in uscita dal reattore necessitando però di tempi lunghi (dell'ordine di una decina di minuti). I dati ottenuti sono visualizzati e registrati sul computer mediante il programma HP

Chemstation e vengono utilizzati, tra le altre cose, per calcolare i fattori di risposta dello spettrometro di massa per delle specie presenti.

L'analisi del GC è fatta su un volume costante di circa 1 [cm³] di gas in uscita dal reattore. Questa quantità è prelevata tramite un sistema di valvole ed è trasportato grazie al gas di trasporto (carrier gas) fino al GC. Il campione passa quindi attraverso due linee a 150°C e viene poi introdotto nella sezione di analisi. Il GC è dotato di due rilevatori di conducibilità termica (TCD) mantenuti a 250°C e di due colonne capillari: la colonna A (setacci molecolari 5 Å) e la colonna B (Poraplot Q) che operano rispettivamente alle pressioni di 25 e 48 psi. Per entrambe le colonne il gas di trasporto utilizzato è elio. Le due colonne contengono sostanze diverse che permettono la separazione di diversi componenti del campione secondo una determinata scansione temporale. Mentre la successione degli elementi separati rimane costante, i tempi di ritenzione dipendono da diversi fattori (pressioni, tipo di colonna, portata di gas di trasporto, funzione di temperatura a cui sono sottoposte le colonne). Le caratteristiche delle colonne utilizzate e i tempi caratteristici di ritenzione dei composti eluiti da ciascuna colonna nelle condizioni operative durante le prove sperimentali sono riportati in Tabelle 2.3 e 2.4.

Tabella 2.3, Specie separate dalle colonne di GC e rispettivi tempi di ritenzione

A Setacci Molecolari		B PoraplotQ	
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	6,2 [min]
CO	6,2 [min]		

Tabella 2.4, Caratteristiche tecniche delle colonne capillari del GC

Caratteristiche\Colonna	A Setacci Molecolari	B PoraplotQ
<i>Spessore di rivestimento</i>	50 [µm]	20 [µm]
<i>Lunghezza</i>	30 [m]	25 [m]
<i>Diametro interno</i>	0,53 [mm]	0,53 [mm]
<i>Temperatura massima</i>	350 [°C]	250 [°C]
<i>Flusso in colonna</i>	2,8 [cm ³ /min]	2,8 [cm ³ /min]
<i>Pressione di testa</i>	25 [psi]	48 [psi]

Gli elementi separati vengono poi mandati ai rilevatori TCD che ne confrontano la conducibilità termica con quella di riferimento di un flusso costante di gas di trasporto e restituiscono un segnale di voltaggio inviato al computer. L'analisi effettuata dal GC viene poi visualizzata sotto forma di cromatogramma. Un esempio di cromatogramma fornito dalle due colonne è mostrato in Figura 2.10.

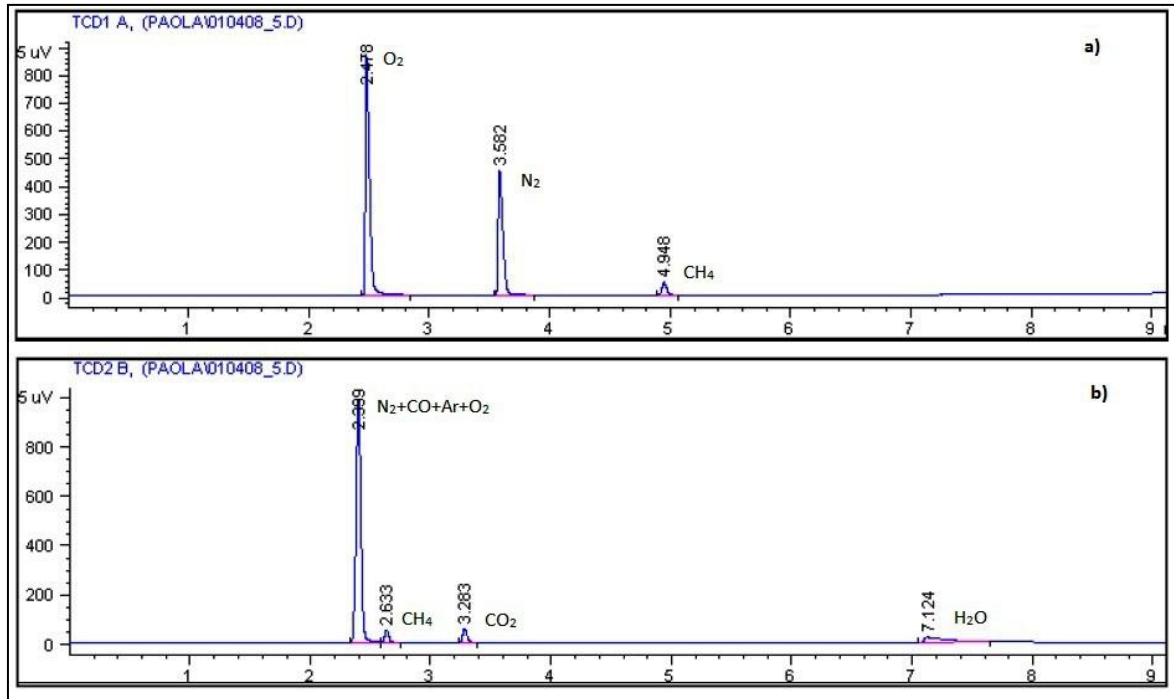


Figura 2.10, Esempio di cromatogramma. Colonna A (a) e colonna B (b).

L'area dei picchi del cromatogramma è associabile alla concentrazione della specie attraverso un fattore di risposta α determinato sperimentalmente mediante l'utilizzo di miscele a composizione nota e utilizzando uno standard interno costituito da N₂. Per la misura dei fattori di risposta di H₂O e CO₂, che non sono presenti nelle bombole a disposizione, ci si deve portare in condizioni di completa combustione di metano. I fattori di risposta sono così calcolati dalla seguente equazione:

$$\frac{Q_i}{A_i} = \alpha_i \frac{Q_{N_2}}{A_{N_2}} \quad (2.9)$$

Dove:

- Q_i = portata volumetrica della specie considerata
- Q_{N₂} = portata volumetrica di azoto

A_i = area del picco considerato

A_{N_2} = area del picco di azoto

Nel caso di miscela nota sono noti tutte le componenti dell'equazione riportata sopra tranne i fattori di risposta che sono in questo modo calcolabili. Durante poi le effettive prove sperimentali, ritenendo il fattore di risposta costante e indipendente dal rapporto tra le concentrazioni alimentate (cosa che è vera in un intorno dei valori di concentrazione utilizzati per il calcolo dei fattori di risposta), si può mediante la stessa equazione calcolare la portata molare F_i dell' i -esima specie in uscita dal reattore, ricordando che:

$$F_i = \frac{Q_i}{22,414 \cdot 10^{-3}} \quad (2.10)$$

In questo modo si possono calcolare le conversioni del metano da confrontare poi con quelle ottenute dallo spettrometro di massa.

$$\chi_{CH_4} = 1 - \frac{F_{CH_4}^{out}}{F_{CH_4}^{in}} \quad (2.11)$$

La precisione dei dati sperimentali è controllata tramite bilancio atomico del carbonio presente nella miscela, definito come segue:

$$C_{BILANCIO} = \frac{F_{CO}^{out} + F_{CO_2}^{out}}{F_{CH_4}^{in} \cdot \chi_{CH_4}} \quad (2.12)$$

Il bilancio deve risultare unitario: se maggiore dell'unità, è indice di una sovrastima delle concentrazioni dei prodotti di reazione; se inferiore invece ne mostra una sottostima. In entrambi i casi questo evidenzerebbe un errore nell'analisi. Si verifica che il bilancio al carbonio non si discosta mai dall'unità per più del 5%.

2.5.2 Spettrometro di massa

Lo spettrometro di massa utilizzato durante le prove sperimentali e mostrato in Figura 2.11 è un modello Balzer QMS 200.



Figura 2.11. Spettrometro di massa.

Lo spettrometro di massa è uno strumento che permette di misurare le concentrazioni delle specie molarie in uscita dal reattore per mezzo di scansioni molto rapide della durata di circa 8 secondi.

Esso è costituito da quattro parti fondamentali: il sistema di vuoto, la sorgente ionica (o camera di ionizzazione), l'analizzatore e il rivelatore. Il sistema di vuoto è composto da una camera differenziale delimitata da due orifizi ($30\ \mu\text{m}$ davanti e $50\ \mu\text{m}$ dietro) dalla quale si dividono tre linee, una che vi porta il flusso in uscita dal reattore attraverso un primo orifizio, un'altra diretta alla pompa differenziale e l'ultima (attraverso il secondo orifizio) diretta allo strumento vero e proprio. Qui la pressione è mantenuta a livelli molto inferiori a quelli atmosferici (circa 10^{-6} [mbar]) da una pompa turbo molecolare a funzionamento continuo. Per evitare che il salto di pressione a cavallo della turbopump sia troppo elevato, eccedendo quindi i valori da essa sopportabili, a

valle è posta una pompa di pre-vuoto (“forepump” rotativa ad anello liquido) che riporta la pressione a livello atmosferico rilasciando i gas analizzati al vent.

Lo spettrometro di massa, a differenza del GC, non lavora a volume controllato ma preleva un piccolo flusso (circa $10 \text{ [cm}^3\text{/min]}$) dalla corrente di gas diretta al vent mantenendo un determinato salto di pressione (circa $3 \cdot 10^{-2} \text{ [mbar]}$) a cavallo del primo orifizio ($30 \text{ }\mu\text{m}$). Di questo poi solo una parte (circa $1 \text{ [cm}^3\text{]}$) attraversa il secondo orifizio diretto alla camera di ionizzazione ed è effettivamente analizzato.

È necessario porre grande attenzione a che i valori di pressione nelle varie camere si mantengano prossimi ai valori sopra indicati. Questi sono infatti i primi indici che si rilevano in caso di problemi agli orifizi quali otturazione (che poi rende estremamente aleatorio il flusso entrante nella sezione di analisi dello strumento) e/o trafiletti di aria dall'esterno (che vanno a modificare le quantità misurate dallo strumento, principalmente per azoto ed ossigeno). In particolare la presenza di agenti dannosi per i metalli, quali per esempio l' NH_3 , è da limitare.

Esiste una portata minima necessaria per il funzionamento dello spettrometro, pari a circa $10 \text{ [cm}^3\text{/min]}$, 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 valore e pertanto sarà necessario aumentarla. Questo può essere fatto grazie all'immissione di gas inerte. La diluizione è richiesta anche quando si opera in presenza di forti concentrazioni di ossidanti: questi, infatti, potrebbero rovinare i filamenti di iridio ittriato presenti all'interno dello spettrometro.

Come detto, i gas entrano nella camera di ionizzazione per differenza di pressione. All'interno, due filamenti di iridio ittriato, riscaldati ad una temperatura compresa tra 1600 e 2000°C , emettono elettroni per effetto termoionico ciascuno dei quali possiede un'energia di 70 eV (circa 1600 kcal/mol). Il flusso di elettroni così generato investe i gas da analizzare con energia bastante non solo a ionizzare le specie neutre ma anche a frammentare ulteriormente le specie già ionizzate. Grazie a questo sistema, i gas in ingresso vengono riscaldati e ionizzati.

Il fascio di ioni generato nella camera di ionizzazione incontra una serie di piastre forate caricate in modo alternato, tale da generare un campo elettrico e permette di bloccare gli anioni ed accelerare e indirizzare il fascio di ioni rimanenti.

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 complicate traiettorie. 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 rilevata una corrente di intensità superiore.

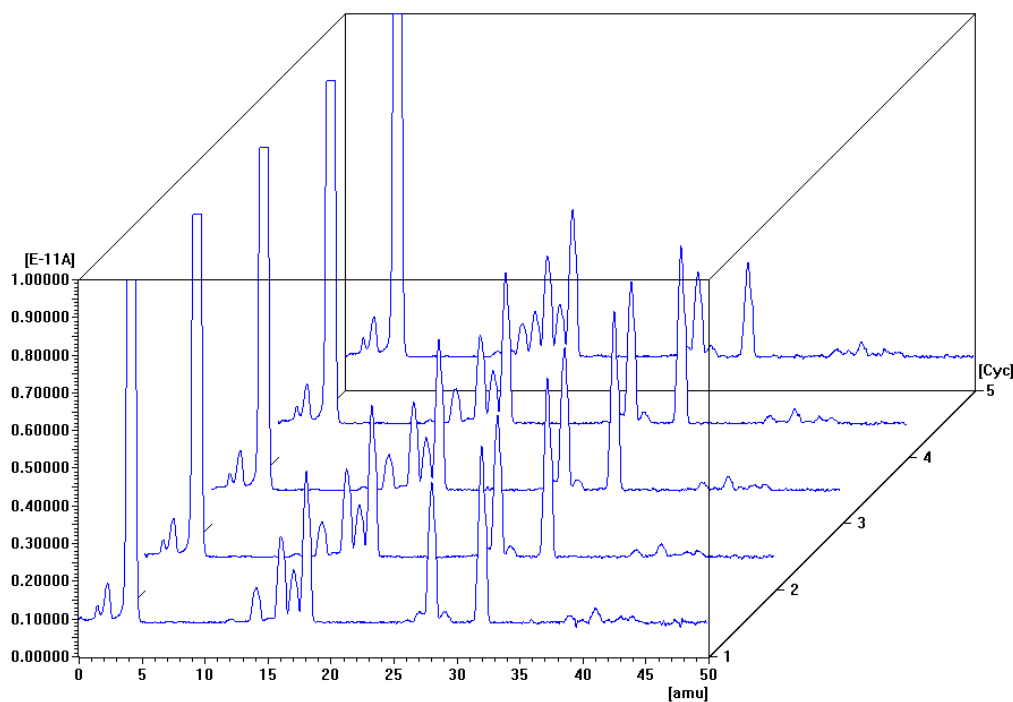


Figura 2.12, Segnale scansione pesi delle specie rilevate da spettrometro di massa.

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 peso dello ione che si intende rilevare. Il valore esatto è ottenuto tramite una calibrazione che consente di individuare l'intervallo di massima sensibilità del segnale attraverso una scansione dell'intero spettro di valori di pesi. Un esempio di tale scansione è riportato in Figura 2.12 per cinque cicli consecutivi.

Il segnale rilevato dallo spettrometro di massa è espresso in ampere: per convertire il segnale in concentrazione è necessario determinare un parametro, definito 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 deve essere operato l'impianto per poter calcolare i fattori di risposta delle diverse specie:

1. Si invia una miscela di alimentazione di composizione nota a temperatura ambiente, mantenendo freddo il forno del reattore;
2. Si inizia la prova sperimentale, attivando il reattore;
3. Una volta terminato il raffreddamento, quando il reattore è nuovamente a temperatura ambiente, si registra ancora il segnale corrispondente all'alimentazione a fine prova; non sempre quest'ultimo coincide con il segnale registrato a inizio prova, a causa di fenomeni di deriva del segnale;
4. Viene alimentato unicamente l'inerte per registrare il valore di fondo di fine prova.

I segnali provenienti dallo spettrometro vengono inviati al computer e diagrammati in funzione del tempo, espresso in unità di cicli (ogni ciclo corrisponde a circa 8 secondi). Un esempio di diagramma è illustrato in Figura 2.13.

In questo modo vengono registrati diversi valori del segnale di ogni specie utili poi per il calcolo dei β . 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 [ppm].

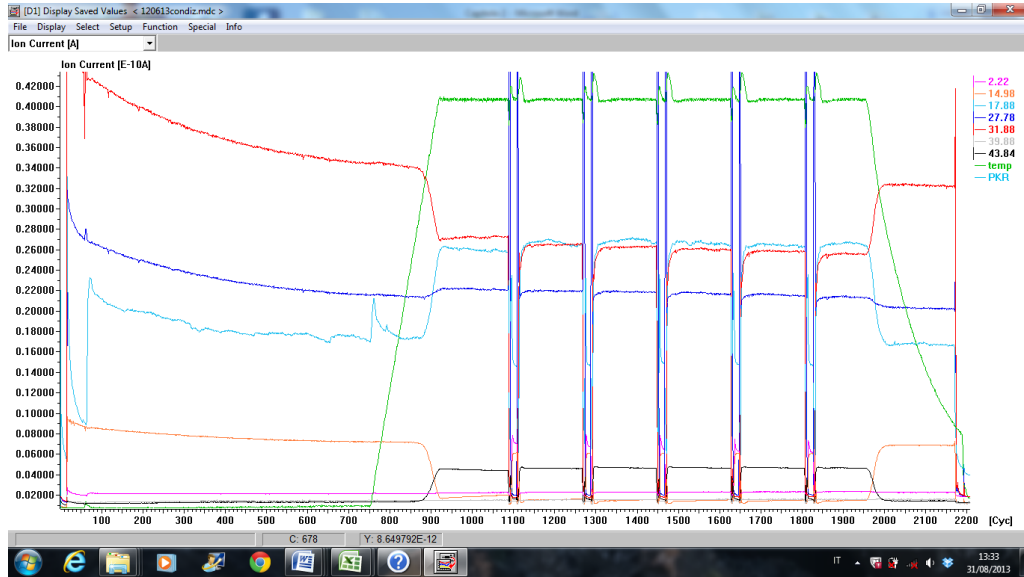


Figura 2.13, Esempio di segnale di spettrometro di massa

Il valore di riferimento del fondo scala (y_f), che funge da zero, è assegnato al segnale ottenuto inviando allo strumento solo gas inerte (4). La portata di inerte inviata per valutare i segnali di fondo delle diverse specie deve essere pari a quella totale di alimentazione mantenuta durante la prova. Si definisce poi y_1 come il segnale ottenuto inviando al reattore la miscela di alimentazione nota iniziale a temperatura ambiente. y_2 è invece il valore di corrente ionica assegnato alla alimentazione a temperatura ambiente a fine prova ed infine y_i indica il valore di corrente al generico istante t_i , durante la prova.

Il valore del fattore di risposta, per la generica specie j , viene calcolata come:

$$\beta_{i,j} = \frac{\Delta(\text{segnale di corrente ionica})}{x_i} = \frac{(y_{i,j} - y_{f,j})}{x_{i,j}} \quad (2.13)$$

Dove $x_{i,j}$ rappresenta la concentrazione all'istante i della specie j -esima [ppm].

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

$$\beta(t) = \beta_1 + \frac{\beta_2 - \beta_1}{t_2 - t_1} \cdot (t - t_1) \quad (2.14)$$

Dove:

- β_1 è il fattore di risposta calcolato con y_1
- β_2 è il fattore di risposta calcolato con y_2

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

$$x_j(t) = \frac{y_j(t) - y_{f,j}}{\beta_j(t)} \quad (2.15)$$

Note le concentrazioni e ritenendo la variazione di moli totali a seguito delle reazioni trascurabile, si ricava per ogni istante la conversione delle specie reagenti attraverso la formula:

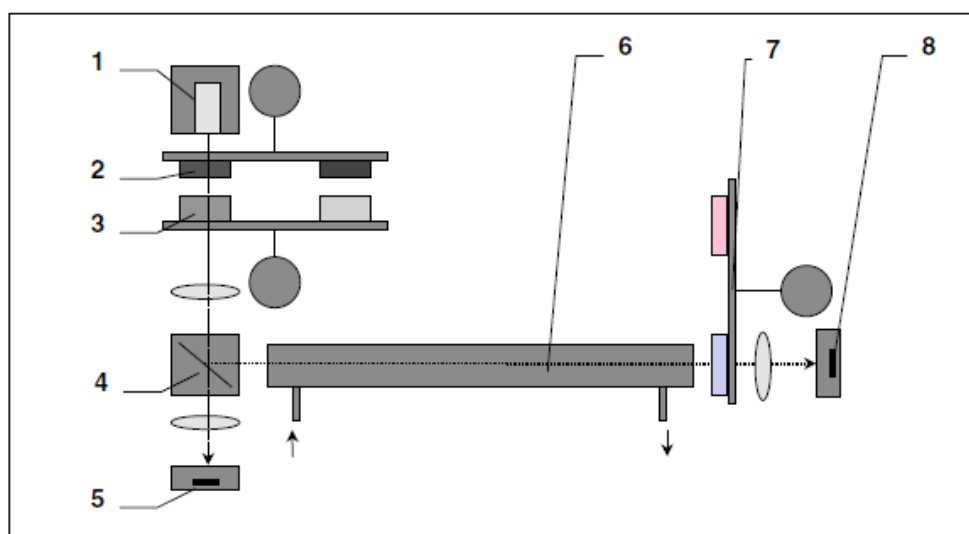
$$\chi_j = \frac{x_{j,ALIMENTAZIONE} - x_j(t)}{x_{j,ALIMENTAZIONE}} \quad (2.16)$$

Diversamente dal gascromatografo, la calibrazione dello spettrometro di massa deve essere eseguita molto frequentemente (più volte nell'ambito della stessa prova) in virtù della forte variabilità dei fattori che determinano l'intensità del segnale.

2.5.3 *Analizzatore in continuo UV limas*

Per le misure di concentrazione relative alle specie NO, NO₂ e NH₃ durante le prove è stato utilizzato un analizzatore UV limas 11 HW, serie AO2020 della ditta ABB (schematizzato in figura 2.14). Le misure a raggi ultravioletti si basano sulla proprietà di assorbimento selettivo da parte del gas da rilevare di radiazioni nel campo dell'UV e del visibile (lunghezza d'onda compresa fra 10 nm e 780 nm).

Le radiazioni, eccitando gli elettroni, promuovono infatti nelle molecole transizioni elettroniche che richiedono energie tanto più elevate quanto più grande è la separazione fra i livelli elettronici di partenza e di arrivo delle transizioni. Per questa ragione specie diverse avranno bisogno di diverse energie per far avvenire le transizioni elettroniche e quindi diverse lunghezze d'onda di massimo assorbimento.



- | | |
|---|--|
| 1 UV Lamp | 5 Reference Receiver |
| 2 Filter Wheel with Interference Filter | 6 Sample Cell |
| 3 Filter Wheel with Gas Filter | 7 Calibration Wheel with Calibration Cells |
| 4 Beam Splitter | 8 Measurement Receiver |

Figura 2.14, Schema Analizzatore UV limas 11.

Definita la trasmittanza T come il rapporto fra l'intensità del raggio emergente I (quello che viene trasmesso dal campione) e l'intensità del raggio incidente I_0 ($T = \frac{I}{I_0}$) essa è legata al cammino ottico e alla concentrazione di sostanza assorbente per mezzo della legge di Lambert-Beer:

$$T = e^{-k_{\lambda}x C} \quad (2.17)$$

Dove:

- T = trasmittanza;
- K_{λ} = coefficiente di assorbimento (dipendente dalla lunghezza d'onda);
- x = cammino ottico;
- C = concentrazione della sostanza assorbente

Lo strumento usato per misurare l'assorbimento di radiazioni, detto spettrofotometro, è costituito da: sorgente, monocromatore, compartimento celle, rivelatore e sistema di elaborazione dei segnali.

La radiazione emessa dalla sorgente (lampada), avente una lunghezza d'onda nel campo dell'UV, viene fatta attraversare un monocromatore, cioè un dispositivo

che trasforma la radiazione policromatica in bande il più possibile monocromatiche. La radiazione che ne esce viene quindi 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 ognuno dei quali con intensità pari a circa la metà di quello emesso dalla sorgente. Un raggio viene inviato ad un primo rilevatore senza attraversare il campione (bianco), mentre il secondo, dopo avere attraversato il compartimento contenente la miscela gassosa, viene diretto ad un altro rilevatore. La composizione della miscela gassosa viene quindi calcolata comparando l'intensità delle radiazioni che arrivano ai due diversi rilevatori per mezzo della già citata relazione di Lambert-Beer.

In realtà la legge di Lambert-Beer è valida solo per un campione largamente diluito a causa della formazione di aggregati sovramolecolari derivanti dalla elevata concentrazione che modificano il valore relativo al massimo di assorbimento. Nel nostro caso quindi è bene non superare i 1000 ppm di sostanza da analizzare.

Per una maggiore precisione di analisi è consigliabile inoltre 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.

2.6 Procedure delle prove sperimentali

Durante le prove inserite in questo lavoro di tesi sono state eseguite tre tipologie principali di procedure:

- Condizionamento
- Prove ad oscillazione del modulo stechiometrico
- Riduzione con scalata di temperatura programmata (TPR, Temperature Programmed Reduction) con diversi quantitativi di Ossigeno

I principali parametri che si possono variare durante le prove sono: Temperatura operativa del forno, composizione della miscela alimentata, e velocità spaziale. Quest'ultima, nota come GHSV (Gas Hourly Space Velocity), è definita come la portata normale di gas in riferimento al peso di catalizzatore:

$$GHSV \left[\frac{Ncm^3}{h \cdot g_{cat}} \right] = \frac{Q \left[\frac{Ncm^3}{h} \right]}{w_{cat}[g]} \quad (2.18)$$

Questo parametro ha un'importante legame col valore di conversione di metano. Ritenendo infatti [24] che la conversione di metano su metalli nobili segua una cinetica del primo ordine, si può giungere facilmente per reattori plug flow all'equazione (valida in prima approssimazione):

$$\chi_i = 1 - \exp\left(-K \cdot \frac{w_{cat}}{Q}\right) \quad (2.19)$$

Le prove di condizionamento sono state eseguite sempre a GHSV =150000 [Ncm³/hg_{cat}], le prove ad oscillazione del modulo stechiometrico a GHSV variabile 400000 e 600000 [Ncm³/hg_{cat}] mentre le prove TPR a GHSV 150000 e 50000 [Ncm³/hg_{cat}].

La composizione della miscela reagente alimentata è stata modificata durante le prove per evidenziare diversi fenomeni. Durante le prove ad oscillazione del modulo stechiometrico, a partire dalle condizioni stechiometriche mostrate in Tabella 2.5 si sono operate variazioni della concentrazione di ossigeno passando da 0,5% a 1,5%.

Tabella 2.5. Frazione molare in miscela stechiometrica alimentata al variare del combustibile alimentato

Specie/Bombola di combustibile	CH ₄ /CO/H ₂	CH ₄
CH ₄	0,23%	0,50%
H ₂	0,15%	0%
CO	0,90%	0%
H ₂ O	1%	1%
O ₂	1%	1%
N ₂	6,76%	0,50%
He al bilancio	89,96%	96%

Nel caso di prove programmate di temperatura invece le concentrazioni di ossigeno sono state più ridotte (0%; 0,25% e 0,5%). In entrambi i casi si sono mantenute costanti le concentrazioni delle specie combustibili andando a compensare le modifiche variando le quantità di inerte di bilancio introdotto.

Ultimo componente che si è modificato in alimentazione è stata l'introduzione in alcune prove di oscillazione del modulo stechiometrico di 1000 [ppm] di NO.

2.6.1 Condizionamento

Come si è visto nell'introduzione, secondo molti studi la fase attiva del palladio nell'ossidazione completa del metano è il PdO. Si è peraltro anche descritto come il comportamento del catalizzatore sia dipendente dalla storia delle trasformazioni da esso subite. In particolare una procedura che si ritiene essere efficace nell'innalzamento e nella stabilizzazione delle prestazioni del catalizzatore è il condizionamento. [25]

Questa pratica prevede di sottoporre il catalizzatore in maniera alternata ad una corrente magra ossidante e ad una ricca riducente come schematizzato in Figura 2.15 in modo da ottenere una serie di ossidazioni-riduzioni del palladio ad opera del metano a temperatura di 350°C.

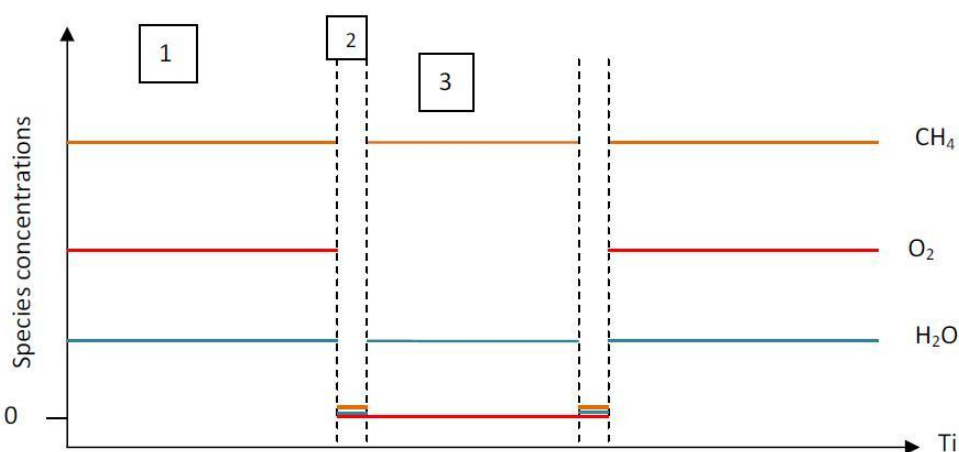


Figura 2.15, Schema di miscela alimentata durante la prova di condizionamento

La procedura richiede di:

- alimentare la miscela reagente magra ($O_2=4\%$; $CH_4=0,5\%$; $H_2O=1\%$; $Q_{tot}=150$ [Ncm³/min]) a forno freddo a temperatura ambiente e verificare per mezzo di analisi GC che la composizione corrisponda a quella desiderata;
- portare il forno alla temperatura di 350°C da mantenersi costanti per tutto il resto della prova;
- mantenere l'alimentazione magra per 20 minuti durante i quali si effettua un'analisi GC dopo 15 minuti; (fase 1 in figura)
- azionando l'elettrovalvola (vedere capitolo 2.1) alimentare una miscela inerte di solo He per 30 secondi in modo da mantenere un flusso costante allo spettrometro di massa durante il cambio di alimentazione; (fase 2 in figura)

- azionando nuovamente l'elettrovalvola introdurre ora la miscela riducente (nelle stesse condizioni di prima ma completamente priva di O₂, per mantenere la portata costante si aumenta la quantità di He inerte) da mantenersi per 2 minuti.

Il tutto viene poi ripetuto più volte finché la conversione in fase magra non si stabilizza e non si notano apprezzabili miglioramenti nella conversione tra due pulsus successivi.

Un tipico andamento di pulso si può vedere in Figura 2.16.

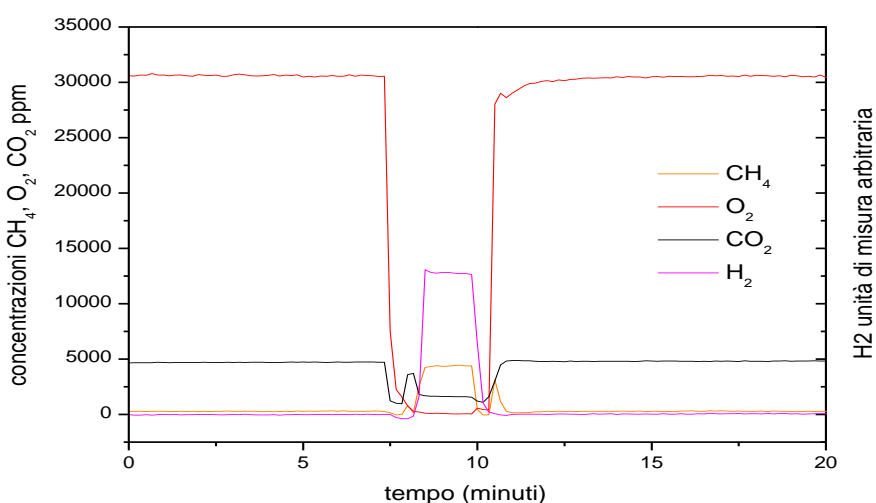


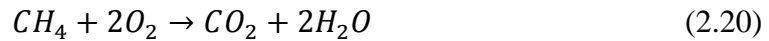
Figura 2.16, Tipico andamento delle concentrazioni delle specie più importanti durante un pulso riducente

Non appena il catalizzatore si trova in un ambiente riducente in completa assenza di ossigeno il palladio ossido subisce la trasformazione in palladio metallico. Si vede quindi che una parte del metano è ancora ossidata a produrre anidride carbonica (picco nella CO₂ misurata dallo spettrometro) per mezzo dell'ossigeno presente sul catalizzatore. Quando questo si esaurisce, si assiste alla comparsa dell'idrogeno come conseguenza delle reazioni di Steam Reforming e di Water Gas Shift favorite dal Palladio metallico. In questo caso non è stato possibile giungere ad una quantificazione dell'idrogeno per mancanza di dati relativi agli avanzamenti delle due reazioni sopra citate ed è quindi mostrato solo a titolo indicativo della comparsa delle suddette reazioni e dell'avvenuta riduzione del catalizzatore. Al ritorno di alimentazione in condizioni magre il palladio torna ad ossidare e recupera l'alta attività nei confronti della reazione di ossidazione del metano.

2.6.2 Oscillazioni del Modulo Stechiometrico

Le prove ad oscillazione del modulo stechiometrico servono a testare il catalizzatore in condizioni che si avvicinano concettualmente a quelle di utilizzo su un veicolo a gas naturale. In questa tipologia di prove si alternano alimentazioni magre e ricche con scostamenti sempre maggiori dallo stechiometrico. Per quantificare la distanza dalle condizioni stechiometriche si è utilizzato il modulo stechiometrico S definito come il rapporto tra la quantità di ossigeno alimentata e quella corrispondente alle condizioni stechiometriche di ossidazione completa del combustibile alimentato. Quindi più S è inferiore ad 1 più la miscela alimentata sarà ricca e viceversa per $S > 1$ la miscela sarà magra.

Per ottenere il valore di ossigeno stechiometrico è necessario conoscere la miscela alimentata e le reazioni di ossidazione. Nel caso di alimentazione di solo metano la reazione è semplicemente:



da cui l'ossigeno stechiometrico risulta essere pari al doppio del metano alimentato (solitamente rispettivamente pari alle concentrazioni di 1% e 0,5%).

Se invece la miscela di combustibile prevede anche l'introduzione di CO ed H_2 , si dovranno aggiungere altre due relazioni:



Volendo per comodità pratica mantenere il valore di concentrazione dell'ossigeno stechiometrico pari all'1%, visti i coefficienti stechiometrici delle reazioni, deve valere la relazione:

$$\frac{1}{2}\%_{CO} + \frac{1}{2}\%_{H_2} + 2\%_{CH_4} = \%_{O_2,stech} = 1\% \quad (2.23)$$

Nota poi la composizione delle bombole e quindi i rapporti tra CO e H_2 alimentati in rapporto al metano (pari rispettivamente a 3,92 e 0,656) si può risalire alla concentrazione di CH_4 nella miscela (pari a 0,233%).

In realtà il modulo stechiometrico non è altro che un valore molto sensibile che discende dal più motoristico indice di eccesso d'aria λ che si può calcolare a partire dalla composizione dei gas esausti utilizzando l'equazione:

$$\lambda = \frac{y_{O_2,air}}{2} \frac{4y_{CH_4} + 3y_{CO} + 3y_{H_2} - 2y_{O_2} - y_{NO} - 4}{(y_{CO} + y_{H_2} - 2)y_{O_2,air} + (2y_{O_2} - 4y_{CH_4} - y_{CO} - y_{H_2} + y_{NO})} \quad (2.24)$$

Dove y_i è la frazione molare dell' i -esima specie presente nei fumi.

Si noti che, come già detto, il modulo stechiometrico è molto sensibile a variazioni di λ . Per piccole variazioni di λ infatti si vedono grandi variazioni di S . Ad esempio con la composizione usata durante le prove corrispondente a $S=0,5$ si ottiene $\lambda=0,974$ mentre per $S=1,5$ il valore di λ si porta a 1,026. Questo è dovuto alla combustione del motore. Il peso relativo degli scostamenti dallo stechiometrico assume infatti un peso maggiore se calcolato rispetto alle concentrazioni che si trovano nei fumi, molto minori rispetto all'ingresso sia per il combustibile che per l'ossidante.

La prova consiste quindi nel variare il modulo stechiometrico intervenendo sull'alimentazione di ossigeno (e mantenendo invece costante quella di combustibile) tenute costanti la temperatura e la velocità spaziale GHSV, come descritto in Figura 2.17.

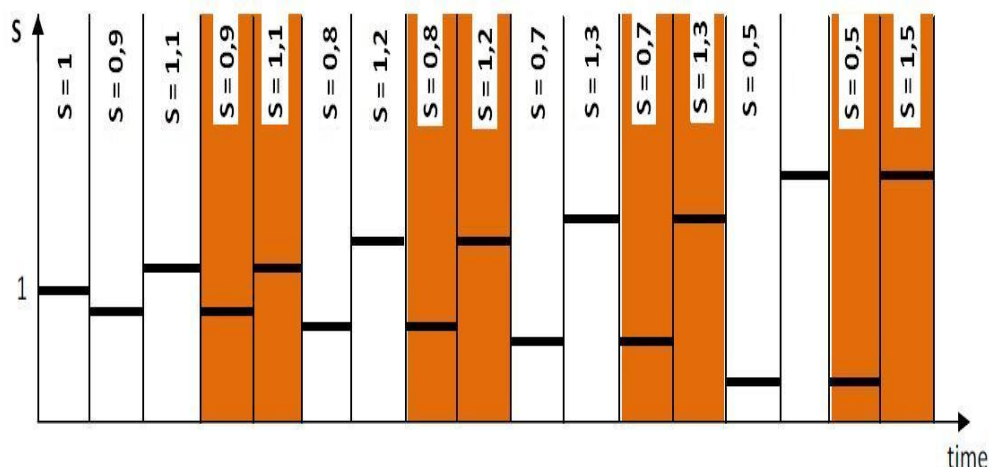


Figura 2.17, Descrizione di andamento del modulo stechiometrico durante la prova. Ogni sezione dura 20 minuti

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 quindicesimo minuto di ogni passo viene fatta un'analisi al GC. Tra un passo e l'altro è stato alimentato un flusso di gas inerte, He, per un minuto attraverso l'attivazione dell'elettrovalvola in maniera analoga alle prove di

condizionamento. Durante questo tempo è stato quindi possibile modificare i set point dei regolatori di flusso Brooks per preparare la nuova miscela da alimentare.

Le sezioni evidenziate in arancione nella Figura 2.17 rappresentano le prove con aggiunta di 1000 [ppm] di NO. Si è deciso di introdurre gli ossidi di azoto in questa maniera per evitare di sottoporre il catalizzatore ad un flusso magro per un tempo troppo elevato (con conseguenti problemi di disattivazione) e quindi mantenere l'alternanza del modulo stechiometrico.

2.6.3 TPR

L'ultima tipologia di prove utilizzata durante il lavoro di tesi è quella di riduzione in scalata programmata di temperatura. Questa prova è stata effettuata con l'intento di evidenziare le caratteristiche del catalizzatore alla riduzione in metano e per comprenderne più a fondo i meccanismi.

Per fare ciò si sono prese in considerazione miscele estremamente ricche ($S=0$; 0,25 e 0,5) e si è sottoposto il catalizzatore ad una rampa controllata di temperatura da 200 [°C] a 500 [°C]. Da notare che affinché si potessero effettuare analisi al GC anche senza alimentare ossigeno (con il quale viene solitamente alimentato anche l' N_2) è stato necessario usare la bombola di azoto diluito. In questo modo è infatti stato possibile rilevare al GC la portata di N_2 richiesta per fornire lo standard interno a cui sono riferiti tutti i fattori di risposta delle altre specie presenti.

Le portate spaziali utilizzate sono state variate: per le prove ad $S=0,25$ e 0,5 si è mantenuta una GHSV di 150000 [$Ncm^3/h_{g_{cat}}$] mentre per la prova a 0% di ossigeno, la velocità spaziale è stata ridotta a 50000 [$Ncm^3/h_{g_{cat}}$] per mettere in risalto alcuni fenomeni notevoli.

La concentrazione dell' H_2O è stata mantenuta invariata per tutte le prove e pari al valore di 1,1%.

Non sono mai stati introdotti ossidi di azoto.

La procedura della prova prevede:

- 1 apertura e verifica dell'alimentazione prevista con analisi GC a temperatura ambiente
- 2 riscaldamento del forno fino a temperatura di 350 [°C] in condizioni di alimentazione magra (Ossigeno in concentrazione di 4% e CH_4 a 0,5%).
- 3 Alla temperatura di 350 [°C] si procede a sottoporre il catalizzatore ad un pulso riducente in condizioni di zero ossigeno come nel caso già visto nella procedura di condizionamento, seguito poi da venti minuti di ossidazione sempre in ambiente magro.

- 4 Raffreddamento del forno fino a temperatura di 200 [°C]. A questa temperatura il catalizzatore è inattivo e si può modificare la portata di alimentazione riportandola alle condizioni desiderate per la prova di riduzione.
- 5 Programmazione e attuazione di rampa di temperatura da 200 [°C] a 500 [°C] con velocità di 5 [°C/min]
- 6 Mantenimento delle condizioni di alta temperatura per 10 minuti per permettere alle condizioni del catalizzatore di stabilizzarsi. Al quinto minuto viene effettuata un'analisi al GC che viene poi utilizzata per la quantificazione dei dati dello spettrometro di massa.
- 7 Spegnimento e raffreddamento del forno con l'attivazione delle valvole di aria refrigerante.

In Figura 2.18 si schematizzano le sette fasi della procedura, ben riassunte dall'andamento della temperatura del forno durante la prova.

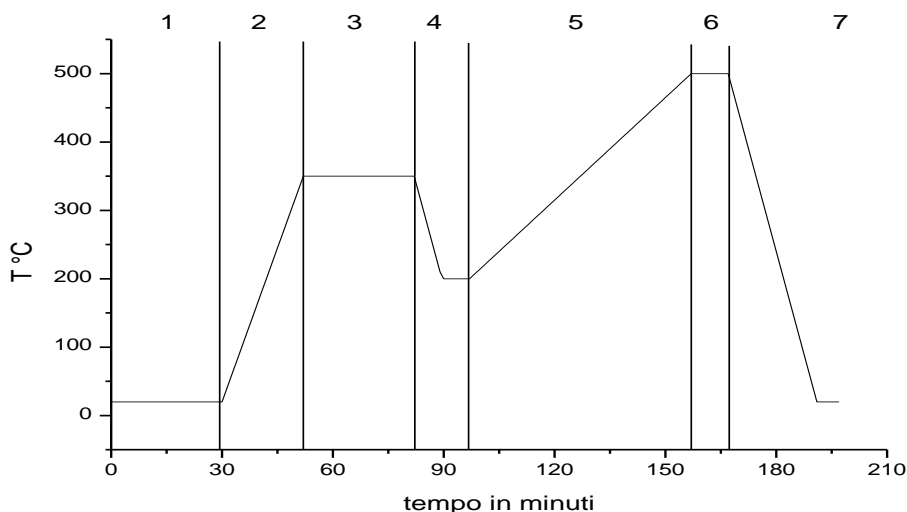


Figura 2.18, Andamento della temperatura durante una prova TPR.

2.7 Tecniche di caratterizzazione

Si procede ora con l'esposizione delle tecniche di caratterizzazione utilizzate. Essendo i catalizzatori stati prodotti in ambiente controllato e con procedure note, è infatti possibile giungere ad una più sicura caratterizzazione degli elementi presenti all'interno delle polveri. Per fare ciò si è ricorso alle seguenti tecniche:

- Misura di area superficiale specifica e porosimetria BET ad adsorbimento di azoto
- Porosimetria al mercurio
- Diffrazione a raggi X (XRD)
- Misure di dispersione di elemento attivo con chemisorbimento di H₂ e CO
- TPO

2.7.1 Porosimetria ad intrusione di mercurio

La frazione di volume occupata dai pori del grano catalitico è diffusamente determinata con degli strumenti detti porosimetri in cui si fa uso di un liquido non bagnante e inerte come il mercurio (in questo caso si tratta di “porosimetria a intrusione di mercurio”). Lo strumento utilizzato per le nostre analisi è un porosimetro AutoPore IV 9500 VI.05 della ditta Micromeritics.

Questa tecnica si basa sull'immissione del liquido all'interno dei pori a determinate pressioni che servono a far penetrare il mercurio in pori di dimensioni progressivamente inferiori, cosa che sarebbe altrimenti impedita dalla tensione superficiale del mercurio.

Si segue la procedura sotto descritta:

- 1 Pretrattamento: il campione viene sottoposto a vuoto spinto (5 [psi]) a temperatura ambiente e con velocità controllata di 5 [psi/min]. Lo scopo del pretrattamento è quello di togliere la maggior parte d'aria presente nei pori che ostacolerebbe l'intrusione.
- 2 Analisi a bassa pressione (50-900 [μ mHg])
- 3 Analisi ad alta pressione (2-33000 [psi]).

La pressione necessaria per far entrare il mercurio all'interno dei pori è inversamente proporzionale al diametro dei pori secondo la seguente relazione:

$$P = \frac{k}{r_p} \quad (2.25)$$

Dove:

- P = pressione [atm]
- k = costante che prende in considerazione vari fattori tra cui la tensione superficiale e l'angolo di contatto e che nel caso in esame assume il valore di 63000 [Å atm]
- r_p = raggio del poro [Å]

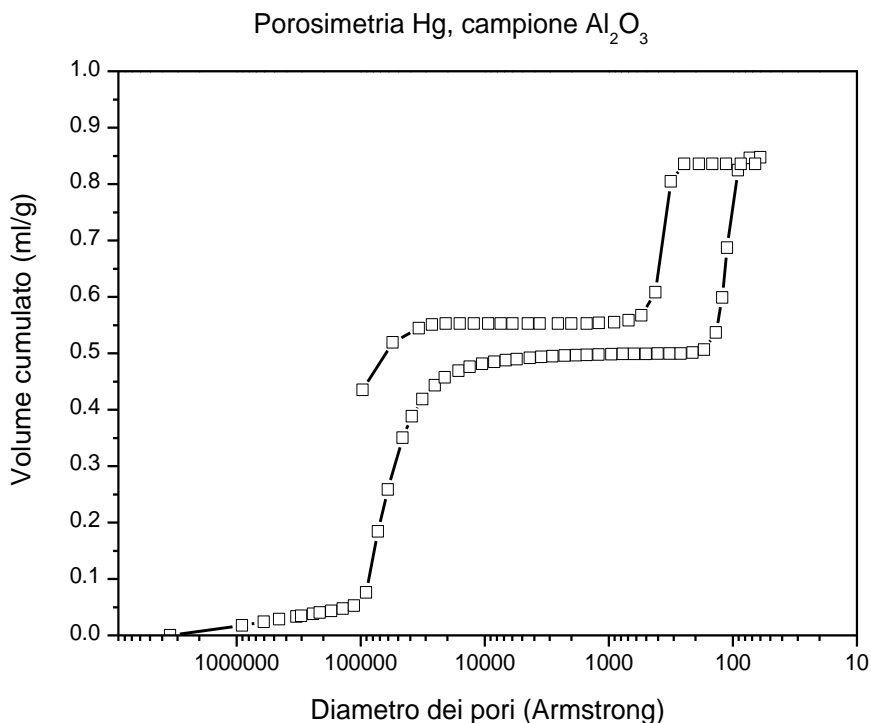


Figura 2.19, esempio di analisi di porosimetria al mercurio

Rappresentando il diametro dei pori sull'asse delle ascisse (in Amstrong) e sull'asse delle ordinate il volume cumulato del mercurio penetrato nel grano catalitico in $[ml/g_{cat}]$ si ottiene un grafico come quello in figura 2.19.

È evidente la presenza di due distinti tratti in cui la curva presenta una notevole derivata prima: il primo tratto coincide con la fase in cui il mercurio si inserisce tra i grani di catalizzatore adiacenti, il secondo rappresenta invece la fase in cui il mercurio viene effettivamente immesso nei pori dei grani. Il volume poroso è dato quindi dalla differenza di volume cumulato tra il massimo valore e il plateau centrale. La misura di porosimetria al mercurio non rileva pori con diametri inferiori agli 80 Amstrong; per superare questo problema si fa ricorso alla prova di adsorbimento e desorbimento di azoto liquido (paragrafo successivo). In compenso essa permette di individuare velocemente il volume vuoto tra particelle adiacenti (l'altezza del plateau centrale espressa in $[ml/g]$), elemento fondamentale durante la progettazione di un letto catalitico.

2.7.2 BET Misure di area superficiale specifica

Le misure di area superficiale specifica sono state condotte grazie ad uno strumento Tristan della ditta Micromeritics, utilizzando la tecnica BET di adsorbimento di N₂ alla temperatura di azoto liquido (77 [K]). Questa tecnica permette di misurare l'area superficiale della polvere catalitica sfruttando la capacità dell'azoto molecolare di adsorbirsi fisicamente e non selettivamente sulla superficie catalitica.

Il modello di adsorbimento fisico utilizzato prende in considerazione la formazione di vari strati di adsorbato (un esempio è illustrato in figura 2.20) e distingue tra due possibili metodi di interazione fondamentali: adsorbato-superficie e adsorbato-adsorbato verticale (interazione attrattiva) trascurando invece le interazioni adsorbato-adsorbato orizzontali (cioè tra le molecole che formano lo stesso strato).

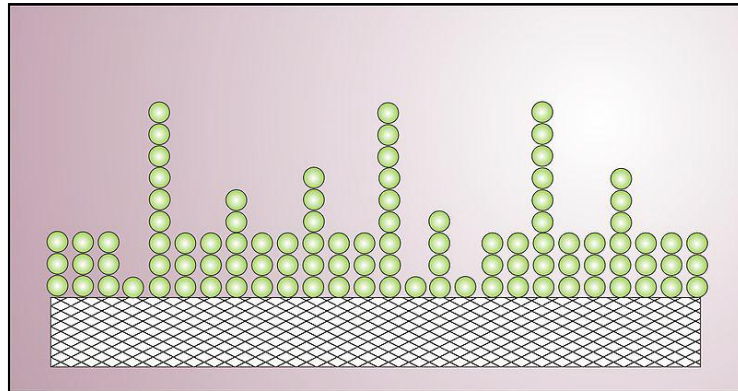


Figura 2.20, Esempio di adsorbimento fisico multistrato

Sfruttando il modello di Langmuir di adsorbimento isoterma ed ampliandolo al caso di adsorbimento su più strati, Brauner Emmet e Teller (da cui BET) sono giunti alla scrittura della seguente equazione lineare:

$$\frac{1}{n \cdot [(P^{\circ}/P)-1]} = \frac{c-1}{n_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P^{\circ}} + \frac{1}{n_m \cdot c} \quad (2.26)$$

Dove:

- P[°] = tensione di vapore dell'adsorbato alla temperatura di adsorbimento;
- P = pressione operativo a cui viene condotto l'adsorbimento;
- n_m = numero di moli di gas adsorbito per grammo di catalizzatore

costituenti il primo monostrato;

- n = numero di moli di gas adsorbito per grammo di catalizzatore;
- C = costante BET.

La costante C ingloba gli effetti legati alla differenza tra il calore liberato dall'adsorbimento di una molecola di gas sulla superficie (primo strato) e il calore liberato dall'adsorbimento su strati di molecole già adsorbite (condensazione). Il calore liberato dall'adsorbimento del primo strato infatti è maggiore di quello della condensazione di molecole per formare gli strati successivi.

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R \cdot T}\right) \quad (2.27)$$

Dove:

- E_1 = entalpia di adsorbimento del primo strato (che interagisce con la superficie);
- E_L = entalpia di adsorbimento di tutti gli altri strati indipendentemente dallo strato considerato e corrispondente all'entalpia di condensazione.

Coerentemente col modello Langmuir si considera l'entalpia di adsorbimento sulla superficie indipendente dal grado di ricoprimento (superficie omogenea).

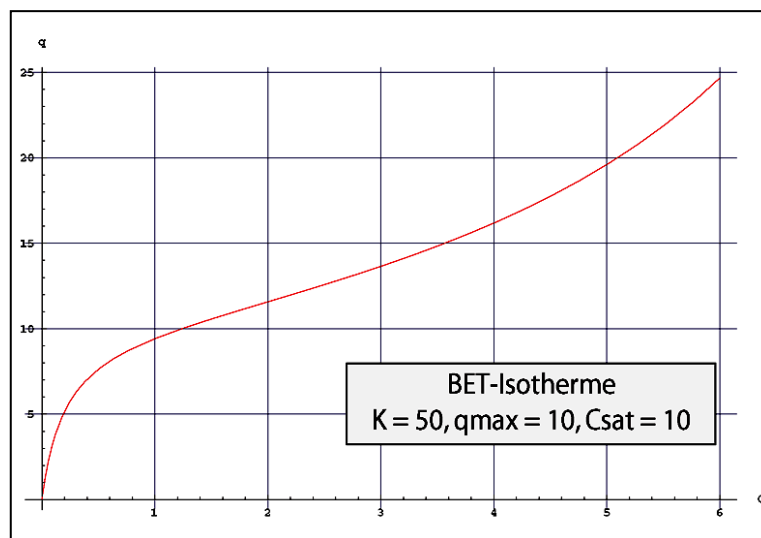


Figura 2.21, Grafico sperimentale di isoterma BET

In figura 2.21 è mostrato un esempio di curva sperimentale di adsorbimento in cui sulle ascisse è riportato (P^0/P) mentre sull'asse delle ordinate si trova

$1/n \cdot [(P^0/P) - 1]$. Si può facilmente vedere che la relazione lineare suggerita da Brauner Emmet e Teller è valida solo in un campo molto ristretto di valori di (P^0/P) . In particolare essa è utilizzata all'interno dell'intervallo $0,05 < (P^0/P) < 0,35$.

In pratica, una volta calcolata la pendenza della retta e la sua intercetta con l'asse delle ordinate, è possibile risalire grazie all'equazione precedente ai valori della quantità di azoto adsorbita per monostato n_m [mol/g_{cat}] e della costante BET C. Nota l'area occupata da una singola molecola di azoto, si calcola quindi l'area superficiale del catalizzatore:

$$A_{CAT} = n_m \cdot A_{MOL} \cdot N_{AV} \quad (2.28)$$

Con:

- A_{CAT} = area superficiale specifica del catalizzatore [m²/g_{cat}];
- A_{MOL} = area occupata da una molecola di azoto [m²/molecola];
- N_{AV} = numero di Avogadro.

2.7.3 Misure di Volume poroso ad azoto

Le condizioni di prova di porosimetria ad azoto sono le stesse viste nella prova di misura di area superficiale BET. L'unica differenza sono le pressioni a cui essa è condotta. Aumentando la pressione infatti si instaurano fenomeni di condensazione capillare che possono essere ricondotti alle dimensioni dei pori per mezzo dell'equazione di Kelvin:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2\sigma V_m}{rRT} \quad (2.29)$$

Dove:

- P_0 = pressione di vapore saturo
- V_m = volume molare
- R = costante universale dei gas
- r = raggio della goccia (e quindi del poro)
- T = temperatura
- P = pressione
- σ = tensione superficiale del liquido (azoto)

In questo modo è quindi possibile risalire ad un grafico che ponga in relazione il volume poroso cumulato e la dimensione dei pori. Un esempio è mostrato in figura 2.22 dove si nota la somiglianza con la porosimetria a mercurio.

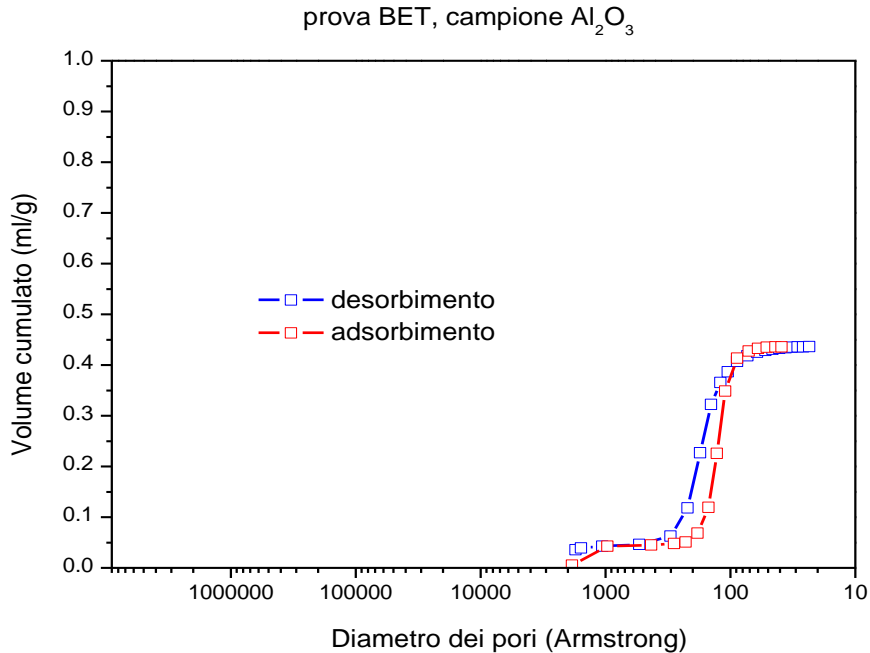


Figura 2.22, Esempio di analisi di porosimetria ad azoto

2.7.4 Diffrazione a raggi X (XRD)

La composizione di fase dei campioni è stata determinata tramite la tecnica di diffrazione a raggi X effettuata per mezzo di un diffrattometro per polveri a goniometro verticale Philips PW 10507/70 secondo le seguenti caratteristiche sperimentali:

- Radiazione $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54$ [Å]) attraverso filtro Ni;
- Intervallo di scansione (2θ) = 10-90 [°];
- Velocità di scansione = 0,05 [°/s];
- Tempo di conteggio = 12,5 [s];

Quando i raggi X incidono sulla struttura reticolare del cristallo e ne vengono riflessi affinché si verifichi una interferenza costruttiva tra le diverse onde è necessario che la differenza di cammino ottico tra le onde stesse sia pari ad un numero intero di lunghezze d'onda come descritto dalla legge di Bragg:

$$2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (2.30)$$

Con:

- d = distanza tra i piani cristallografici;
- θ = angolo di rifrazione misurato;
- λ = lunghezza d'onda incidente.
- n = ordine di diffrazione

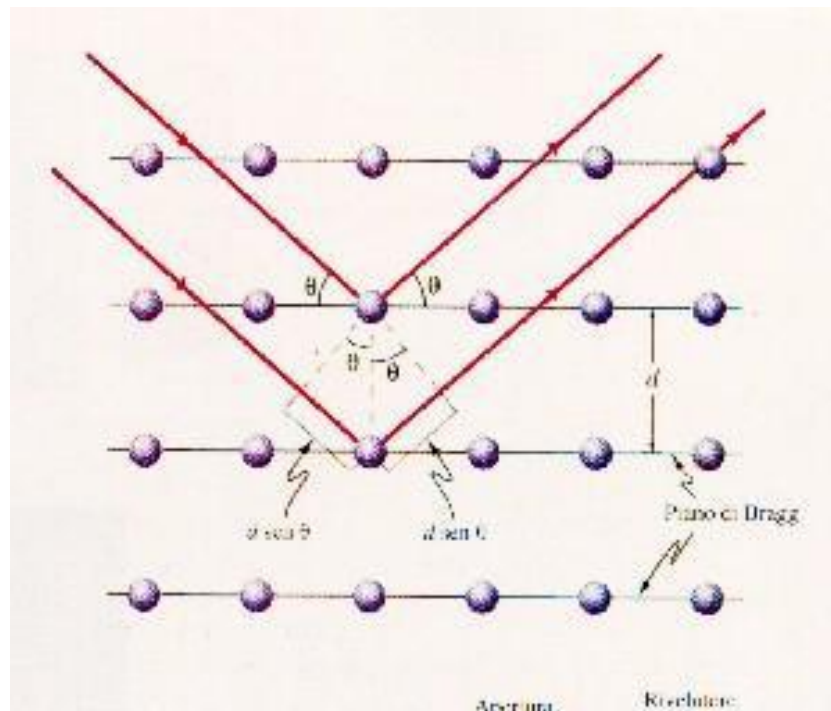


Figura 2.23, Riflessione dei raggi X dal reticolo cristallino

La diffrazione individua quindi le distanze interplanari e quindi l'ordine di distribuzione spaziale nei cristalli.

Un fascio di raggi X monocromatici (con lunghezza d'onda assegnata) incide sul campione e ne viene diffratto. Tali radiazioni vengono raccolte da un rivelatore che le trasforma in impulsi elettrici poi amplificati ed inviati ad un computer che ne consente l'elaborazione.

Un esempio di diffrattogramma è mostrato in figura 2.24.

L'identificazione delle fasi è stata ottenuta confrontando il diffrattogramma del campione con le oltre 50000 schede di sostanze cristalline di cui si conoscono gli effetti di diffrazione (J.C.P.D.S.).

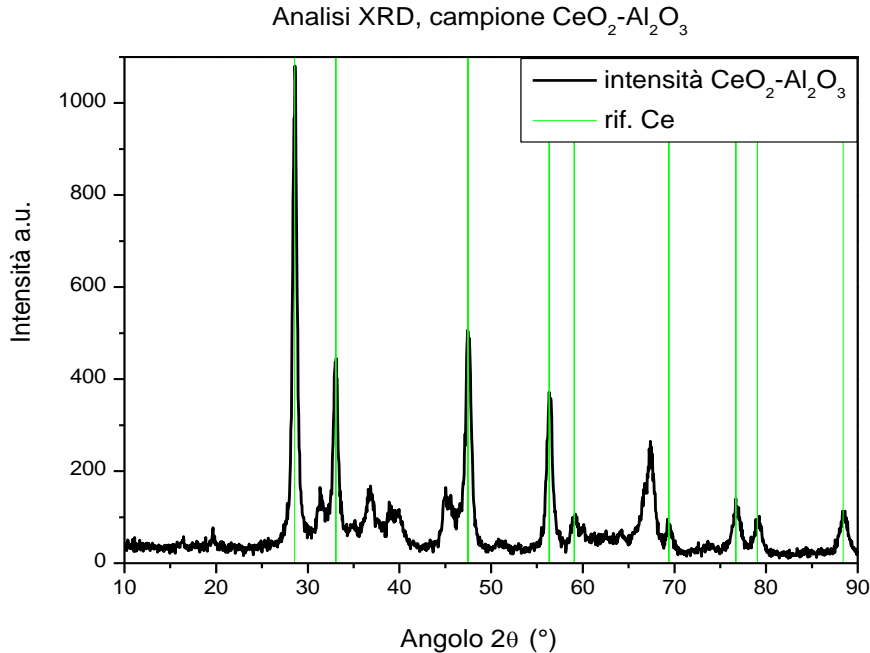


Figura 2.24, Esempio di diffrattogramma di analisi XRD. Campione contenente ceria ed allumina.

La dimensione media delle cristalliti, domini all'interno del cristallo che presentano un ordine cristallografico perfetto, può essere determinata calcolando da grafico, per i picchi dello spettro della fase d'interesse, l'angolo di rifrazione del picco e la sua ampiezza a metà altezza per mezzo dell'equazione di Scherrer:

$$d = \frac{c \lambda}{\cos(\theta)\delta} \quad (2.31)$$

Dove:

- C = costante
- λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente
- θ = angolo corrispondente al picco considerato
- δ = ampiezza a metà altezza del picco considerato

2.7.5 Misure di dispersione

La dispersione di Pd (elemento attivo) sul supporto è definita come il rapporto tra il numero di atomi di palladio accessibile ai reagenti e il numero di atomi totali di Pd presenti nel campione in esame. Questo valore si può valutare

mediante la tecnica dell'adsorbimento chimico di H_2 o di CO , che possiedono la capacità di chemisorbirsi specificatamente sulle superfici metalliche dell'elemento attivo e non sul supporto ossido. Dalla misura delle moli di gas chemisorbito ed essendo nota la stechiometria di adsorbimento, si possono calcolare le moli di elemento attivo disponibili all'adsorbimento e quindi, nota la quantità complessiva di metallo, la dispersione da esse dipendente.

L'analisi di chemisorbimento può essere condotta in due modi:

- Adsorbimento statico: il campione è lasciato in un'atmosfera a volume costante e pressione nota (e quindi a quantità di moli nota) di reagente per un determinato tempo (10-60 minuti) al termine del quale si misura nuovamente la pressione di gas e se ne determina il numero di moli adsorbite. La stessa procedura è ripetuta a diversi valori di pressione iniziale e se ne ricava la quantità di moli adsorbite in funzione della pressione (isoterma di adsorbimento).
- Adsorbimento a pulsioni: il campione è sottoposto ad un flusso alternato di miscela reagente (H_2 o CO_2 in concentrazioni note) e alimentazione inerte per eliminare le specie eventualmente fisisorbite. Dei pulsioni di miscela reagente sono note le concentrazioni di reagenti e le portate. A valle del campione è posto un rilevatore (TCD) che permette di determinare la quantità di gas che non viene adsorbita sulla superficie catalitica. In questo modo si può risalire facilmente alle quantità adsorbite e di conseguenza alla quantità di palladio superficiale che è disponibile alle reazioni. L'analisi è interrotta quando la superficie catalitica è satura e quindi il rilevatore a valle del campione non riesce ad evidenziare apprezzabili differenze tra un pulso ed il successivo.

Le analisi di misura della dispersione per i campioni preparati sono state condotte utilizzando sia H_2 che CO come gas reattivo.

Le prove di adsorbimento chimico sono effettuate utilizzando uno strumento TPD/R/O 1100 (Catalytic surface analyzer) della ditta ThermoQuest (figura 2.25).

L'apparecchiatura è composta da:

- Reattore, costituito da una provetta tubolare di quarzo.
- Una speciale valvola a 4 vie che permette di isolare il catalizzatore dall'ambiente esterno. In questo modo è possibile effettuare il pretrattamento e poi l'analisi senza che il campione venga a contatto con l'aria.
- Forno;
- Loop di campionamento per il pulso di H_2 e CO ;
- Rilevatore TCD.



Figura 2.25, TPD/R/O 1100 (catalytic surface analyzer)

L'idrogeno in uscita dal reattore è rilevato tramite un TCD: il segnale produce un tracciato a picchi la cui area è proporzionale alla quantità di H_2 uscente dal reattore.

Prima di effettuare questa misura la procedura prevede che il campione sia trattato in idrogeno al 5% in Ar a $500\text{ [}^\circ\text{C]}$ per un'ora, per ridurre tutto il palladio allo stato di ossidazione zero, cioè in fase metallica. In seguito il campione è sottoposto ad una purga in argon ($20\text{ [Ncm}^3\text{/min]}$, a $500\text{ [}^\circ\text{C]}$ per 2 ore) al fine di rimuovere eventuali specie adsorbite fisicamente sulla superficie del catalizzatore. Il campione è quindi raffreddato in Ar dalla temperatura di $500\text{ [}^\circ\text{C]}$ fino a $70\text{ [}^\circ\text{C]}$, temperatura a cui viene effettuato il chemisorbimento. Questo valore di temperatura è sufficiente a garantire la completa decomposizione degli idruri di palladio, la cui presenza falserebbe l'esito della misura.

Quando si raggiunge la temperatura desiderata, vengono inviati impulsi di H_2 oppure di CO sul campione a concentrazione costante e volume noto. Tra un impulso ed il successivo si lascia fluire dell'Ar che permette di ripulire la superficie da eventuali specie debolmente fisisorbite. L'analisi è interrotta quando la superficie è saturata e non vengono più rilevate dallo strumento apprezzabili differenze tra i impulsi.

2.7.6 *Temperature Programmed Oxidation (TPO)*

L'ultima tecnica usata per la caratterizzazione dei catalizzatori preparati è stata l'ossidazione in scalata programmata di temperatura. Questa tipologia di prove è molto simile alla già vista TPR. In questo caso però il campione è sottoposto ad un'atmosfera ossidante. La prova è stata effettuata utilizzando un TPD/R/O 1100 (Catalytic surface analyzer) della ditta ThermoQuest (lo stesso usato per le prove di chemisorbimento). La procedura prevede:

- 1 Il catalizzatore, caricato in un reattore in quarzo, è sottoposto ad un flusso di 50 [Ncm³/min] in He puro e portato ad una temperatura di 150 [°C] con velocità 10 [°C/min]
- 2 A questa temperatura viene mantenuto per 30 minuti e poi raffreddato nuovamente fino a 40 [°C].
- 3 Il flusso di gas alimentati al reattore è quindi modificato e portato ad un valore di 20 [Ncm³/min] con una concentrazione di O₂ pari al 2% in He diluente.
- 4 La temperatura è variata, in maniera del tutto analoga alla prova TPR, da temperatura ambiente a 950 [°C] (temperatura a cui è termodinamicamente il Pd metallico anche in presenza di discrete quantità di ossigeno in atmosfera [26] con una velocità di 10 [°C/min].
- 5 Raggiunta la temperatura massima, la si mantiene costante per 60 minuti.
- 6 Si raffredda nuovamente il campione fino a temperatura ambiente con una velocità di 10 [°C/min]

La prova consiste in tre cicli di temperatura.

A valle del campione un rilevatore di conducibilità termica (TCD) analizza la quantità di ossigeno presente nei gas permettendo la determinazione della quantità di ossido di palladio che si riduce a palladio, e viceversa.

3. Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori 6% Pd/Al₂O₃ e 6% Pd/CeO₂-Al₂O₃

3.1 Introduzione

Durante le prove sono stati utilizzati tre catalizzatori diversi. Il primo è stato ricavato per macinazione e setacciamento di un monolite a nido d'ape prodotto dalla ditta ECOCAT su ricetta nota. Gli altri due invece sono stati ottenuti a partire direttamente da allumina, sale di nitrato di cerio esaidrato (Ce(NO₃)₃·6H₂O) e una soluzione di Pd(NO₃)₂ per mezzo della tecnica di dry impregnation. Questa tecnica, anche chiamata di incipiente bagnamento, consiste nel gocciolare sul supporto di Al₂O₃ una soluzione contenente il carico di fase attiva desiderato di volume esattamente uguale al volume poroso del supporto stesso. In questo modo è possibile impregnare il supporto in polvere garantendo una buona dispersione della fase attiva sull'ossido di supporto. In questo capitolo sono descritte le procedure di preparazione e le tecniche di caratterizzazione usate per determinare le proprietà dei sistemi catalitici testati.

3.2 Preparazione dei catalizzatori a base di CeO₂-Al₂O₃-Pd e Al₂O₃-Pd

3.2.1 Preparazione del supporto di Al₂O₃.

L'allumina commerciale PURALOX Sba-200 della ditta Sasol utilizzata come supporto per il catalizzatore deve essere calcinata a 950 [°C] prima dell'impregnazione con CeO₂ e/o Pd. Tale trattamento termico ha lo scopo di rendere stabile il supporto alle elevate temperature ed evitare il rischio di sinterizzazione della polvere catalitica.

L'allumina è calcinata in muffola a 950 [°C] secondo la procedura:

- 1 Scalata termica da temperatura ambiente a 950 [°C] con velocità 2 [°C/min];
- 2 Stazionario a 950 [°C] mantenuto per 2 [h];
- 3 Raffreddamento fino a temperatura ambiente con velocità di 2 [°C/min].

3.2.2 Preparazione del supporto $CeO_2-Al_2O_3$.

Una parte dell'allumina calcinata è stata utilizzata per la preparazione del supporto contenente ceria. Esso è costituito da 12,5% in peso di CeO_2 ottenuto a partire da una soluzione di sale di nitrato di cerio esaidrato ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) della ditta Alpha Aesar sciolto in acqua.

Di seguito si illustra brevemente la procedura:

1. L'allumina viene essiccata in stufa a 110 [°C] per 2 [h];
2. Il volume di soluzione contenente la fase attiva da preparare può essere calcolato con la formula:

$$V_{TOT} = v_p \cdot m_{Al_2O_3} \quad (3.1)$$

Dove:

1. V_{TOT} = volume totale dei pori dell'allumina;
 2. v_p = volume poroso dell'allumina [ml/g] (assunto 0,38 nel nostro caso);
 3. $m_{Al_2O_3}$ = massa di allumina di supporto.
3. Calcolato il volume di soluzione impregnante da preparare, è necessario ricavare la massa di CeO_2 che deve contenere la soluzione impregnante sulla base del carico di CeO_2 desiderato:

$$m_{ceria} = \frac{m_{Al_2O_3} \cdot (\text{carico}_{ceria})}{(1 - \text{carico}_{ceria})} \quad (3.2)$$

$$m_{sale} = \frac{m_{ceria} \cdot PM_{sale}}{PM_{ceria}} \quad (3.3)$$

Dove:

- m_{ceria} = massa di ceria da impregnare;
- m_{sale} = massa di sale precursore contenente la quantità di ceria desiderata;
- PM_{ceria} = peso molecolare della ceria;
- PM_{sale} = peso molecolare del sale nitrato di cerio esaidrato;
- Carico_{ceria} = carico di ceria desiderato (12,5% w/w, riferito alla massa totale);

1. Si prepara in un becker una soluzione madre di sale precursore di volume V_{SOL} che sarà uguale a V_{TOT} , sciogliendo in acqua una quantità di sale pari alla quantità calcolata al punto precedente. Per il calcolo del volume di acqua da aggiungere si deve considerare il volume del sale. Nel nostro caso lo si è posto uguale al volume dell'acqua in esso contenuta, trascurando il contributo dovuto dalla ceria.

$$V_{TOT} = V_{SOL} = V_{H_2O,sale} + V_{H_2O} \quad (3.4)$$

Dove:

$$V_{H_2O,sale} = \frac{m_{sale} \cdot \omega_{H_2O,sale}}{\rho_{H_2O}} \quad (3.5)$$

- $\omega_{H_2O,sale}$ = concentrazione di acqua nel sale (w/w)
 - ρ_{H_2O} = densità dell'acqua
2. Si gocciola infine sul supporto di Al_2O_3 un volume di soluzione impregnante pari a quello appena calcolato.

L'allumina così impregnata è calcinata in stufa a $950[^\circ C]$ secondo la procedura già vista.

Tabella 3.1. Quantità utilizzate per l'impregnazione del campione $CeO_2-Al_2O_3$

Campione 12,5% $CeO_2-Al_2O_3$	
$m_{Al_2O_3}$	20 [g]
m_{sale}	8,86 [g]
V_{tot}	7,6 [ml]
V_{H_2O}	5,4 [ml]

3.2.3 Impregnazione del supporto con Pd.

Le polveri catalitiche a base di palladio sono state ottenute impregnando i supporti preparati in precedenza con una soluzione di $Pd(NO_3)_3$ della ditta Alfa Aesar con le seguenti caratteristiche:

Tabella 3.2. Caratteristiche di soluzione $Pd(NO_3)_3$ della ditta Alfa Aesar

Titolo di elemento attivo	14,67 % [w/w]
Densità	1,428 [g/ml]

Anche in questo caso, il volume della soluzione impregnante il supporto deve essere uguale al volume totale dei pori del supporto utilizzato. Pesata la quantità di supporto che si desidera impregnare si calcola facilmente la quantità di soluzione necessaria:

$$V_{TOT} = v_p \cdot m_{SUPP} \quad (3.6)$$

Dove:

- V_{TOT} = volume di soluzione da preparare;
- v_p = volume poroso del supporto
- m_{SUPP} = massa del supporto utilizzato.

La quantità di soluzione di $Pd(NO_3)_3$ da utilizzare per la preparazione della soluzione madre impregnante viene calcolata sulla base del carico di fase attiva (Pd) che si desidera avere sul catalizzatore con le seguenti formule:

$$m_{Pd} = \frac{m_{SUPP} \cdot (carico_{Pd})}{(1 - carico_{Pd})} \quad (3.7)$$

$$V_{soluzione} = \frac{m_{Pd}}{\rho_{soluz} \cdot \omega_{soluz}} \quad (3.8)$$

Dove:

- ω_{soluz} = titolo di elemento attivo nella soluzione di sale precursore;
- ρ_{soluz} = densità della soluzione di sale precursore.

La quantità di soluzione così calcolata deve poi essere diluita con acqua fino al volume impregnante V_{TOT} . Per comodità pratica sono stati preparati volumi di soluzione impregnante maggiori di quelli strettamente necessari per l'impregnazione. Per preparare volumi di soluzione impregnante superiori a V_{TOT} garantendo che comunque contengano il tenore di Pd desiderato, è sufficiente calcolare il rapporto di diluizione R definito come rapporto tra volume di soluzione impregnante necessaria a riempire i pori (V_{TOT}) e il volume di soluzione contenente i grammi di palladio desiderati:

$$R = \frac{V_{TOT}}{V_{Soluzione\ madre}} \quad (3.9)$$

Noto R è possibile preparare qualsiasi volume di soluzione impregnante prendendo una quantità di soluzione di sale precursore pari al rapporto tra il volume desiderato e R e diluendo poi la soluzione precorritrice prelevata con acqua fino al volume finale desiderato.

Della soluzione madre impregnante così preparata, infine, se ne gocciola sul supporto una quantità pari a V_{TOT} .

La polvere catalitica ottenuta viene essiccata per 2 [h] a 110 [°C] in stufa per far evaporare il solvente nei pori e poi calcinata alla temperatura desiderata (600[°C]) seguendo la procedura già riportata. La calcinazione è necessaria per decomporre i precursori degli elementi e preparare la fase attiva per i successivi test e analisi.

Tabella 3.3. Quantitativi di palladio e supporto utilizzati durante la procedura di impregnazione

	Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	Pd/Al ₂ O ₃
M _{supporto}	10 [g]	10 [g]
V _{tot}	3,1 [ml]	3,8 [ml]
M _{Pd}	0,64 [g]	0,64 [g]
V _{soluzione}	3,04 [ml]	3,04 [ml]

3.3 Risultati di caratterizzazione

In questo paragrafo si passerà alla discussione dei risultati di caratterizzazione ottenuti per mezzo di strumenti e tecniche viste nel capitolo 2.

3.3.1 Area Superficiale BET

Nella Tabella 3.4 sotto riportata si possono vedere i valori di area superficiale specifica dei vari campioni derivati dalla prova ad adsorbimento di azoto liquido BET.

Tabella 3.4. Risultati di analisi di area superficiale BET

Campione	Area Superficiale specifica [m ² /g _{cat}]
Al ₂ O ₃	98,9
CeO ₂ -Al ₂ O ₃	74,7
Pd/Al ₂ O ₃	98,4
Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	74,0

Si può facilmente notare come la presenza della ceria diminuisca significativamente l'area superficiale del catalizzatore in parte a causa del peso di CeO₂ aggiunto (12,5%) ed in parte a seguito di sinterizzazione durante la seconda calcinazione eseguita per il campione con ceria a 950 [°C]. Non ci sono invece variazioni significative causate dall'aggiunta di palladio sia per la minore percentuale ponderale (6%) sia per la minore temperatura di calcinazione a cui è stato sottoposto (600 [°C]).

3.3.2 Porosimetria BET e Hg

Come già visto nel capitolo 2, sono state utilizzate due diverse tecniche per misurare il diametro dei pori ed il volume poroso dei diversi campioni. Di seguito sono riportate le tabelle riassuntive dei valori ottenuti con le due tecniche:

Tabella 3.5. Risultati di porosimetria al mercurio e ad azoto. Campione Al_2O_3

Al_2O_3	Diametro pori [nm]	Volume poroso [ml/g _{campione}]
Hg	11,1	0,352
Adsorb. N_2	11	0,387

Tabella 3.6. Risultati di porosimetria al mercurio e ad azoto. Campione $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	Diametro pori [nm]	Volume poroso [ml/g _{campione}]
Hg	12,2	0,282
Adsorb. N_2	12,8	0,323

Tabella 3.7. Risultati di porosimetria al mercurio e ad azoto. Campione $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$

$\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$	Diametro pori [nm]	Volume poroso [ml/g _{campione}]
Hg	11,1	0,315
Adsorb. N_2	10,98	0,369

Tabella 3.8. Risultati di porosimetria al mercurio e ad azoto. Campione $\text{Pd/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\text{Pd/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	Diametro pori [nm]	Volume poroso [ml/g _{campione}]
Hg	12,2	0,25
Adsorb. N_2	12,8	0,25

È possibile notare come le misure di diametro dei pori siano molto simili per le prove al mercurio e l'adsorbimento di azoto liquido.

Per verificare la correttezza interna dei dati è stata fatta un'analisi del rapporto $A_{\text{superficiale}}/V_{\text{poroso}}$. Ipotizzando infatti che i pori abbiano forma cilindrica, questo valore dovrebbe corrispondere al rapporto $4/D_{\text{pori}}$. È stato inoltre calcolato il grado di vuoto interno (definito come il rapporto tra il volume poroso ed il volume totale) per le tre diverse tipologie di prove e messo a confronto. I valori di queste due verifiche mostrano una soddisfacente concordanza.

3.3.3 XRD

Di seguito viene mostrato l'esito dell'analisi XRD (Figura 3.1).

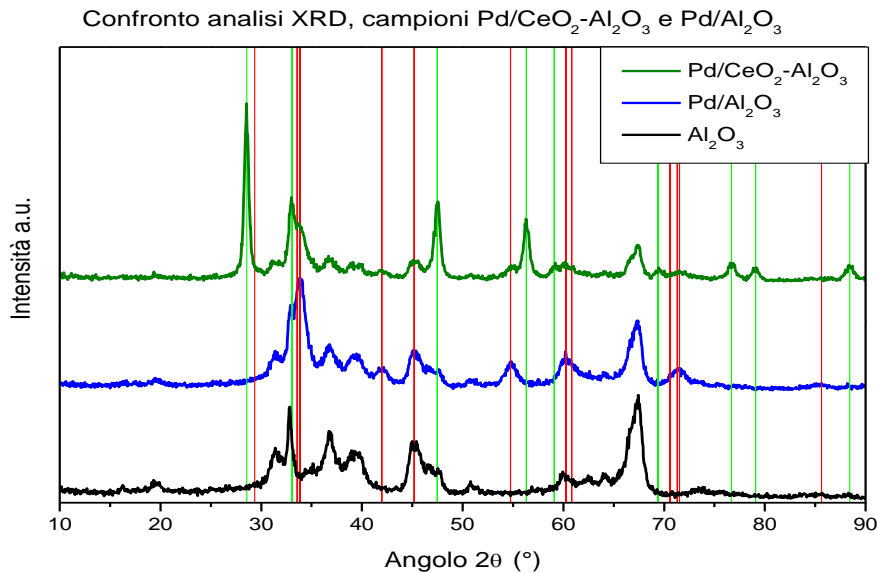


Figura 3.1 , Risultati analisi XRD. In verde chiaro si riporta il riferimento di CeO₂ mentre in rosso il riferimento di PdO.

L'analisi XRD permette di ottenere diverse informazioni sul campione analizzato. Innanzitutto tutte le sostanze cristalline presentano uno spettro di diffrazione caratteristico, costituito da picchi di emissione rilevati a determinati angoli di diffrazione. È possibile quindi riconoscere gli elementi che fanno parte del campione analizzato confrontando i picchi trovati con gli standard noti. Nel nostro caso è possibile quindi ritrovare i picchi di ossido di cerio (verde chiaro,

J.C.P.D.S. card N°. 34-0394) e del palladio ossido (rosso, J.C.P.D.S. card N°. 75-584) che si sovrappongono alla linea di base dell'allumina (anch'essa caratterizzata dai propri picchi).

Utilizzando l'equazione di Scherrer (esposta in dettaglio nel capitolo 2) è stato poi possibile il calcolo dei valori dei diametri medi dei cristalliti di ossido di cerio e di palladio per il catalizzatore Pd/CeO₂-Al₂O₃ e quelli dei soli cristalli di palladio per il catalizzatore Pd/Al₂O₃ come riportato in tabella 3.9.

Tabella 3.9. Valori di diametro di particelle di palladio e dispersione calcolati a seguito di analisi XRD

Catalizzatore	d Pd [nm]	dispersione %
Pd/Al ₂ O ₃	6,8	22,05
Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	8,5	17,63

Nella tabella è riportato anche il dato di dispersione, ossia la frazione di esso che si trova sulla superficie rispetto alla quantità totale. Essa può essere ricavata grazie ad un puro ragionamento di natura geometrica valido ritenendo le particelle di forma emisferica:

$$dispersione = \frac{\rho_{superficie} \cdot Superficie}{\rho_{volume} \cdot Volume} = \frac{6 \cdot \rho_{superficie} \cdot PM_{Pd}}{D_p \cdot \rho_{volume} \cdot N_{AV}} \quad (3.10)$$

Dove:

- $\rho_{superficie}$ = densità superficiale del palladio [atomi/m²] $\approx (r_{atomico}^2 \cdot \pi)^{-1} = 5,9 \cdot 10^{-20}$ [m²]
- N_{AV} = numero di Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$ [atomi/mol]
- ρ_{volume} = densità di volume del palladio $1,2 \cdot 10^4$ [kg/m³]
- PM_{Pd} = peso molecolare del palladio = 106,42 [kg/kmol]
- D_p = diametro del cristallite [nm]

Alcuni autori riportano che l'attività in combustione di metano sia influenzata dalla dimensione delle particelle di palladio. Un'elevata dispersione di palladio ossido infatti comporta un contatto stretto con il supporto. In questo modo il PdO è stabilizzato nei confronti di decomposizione e riduzione e ciò porta ad una diminuzione dell'attività, in accordo con il meccanismo di Mars-Van Krevelen per l'ossidazione di CH₄. In questo caso si vede però che dispersione e dimensione delle particelle di palladio dei due campioni non differisce di molto

e si può quindi escludere questo fenomeno come eventuale causa delle differenze di attività dei due catalizzatori. [27, 14]

3.3.4 CHEMISORBIMENTO

Un esempio di diagramma di chemisorbimento è illustrato in figura 3.2.

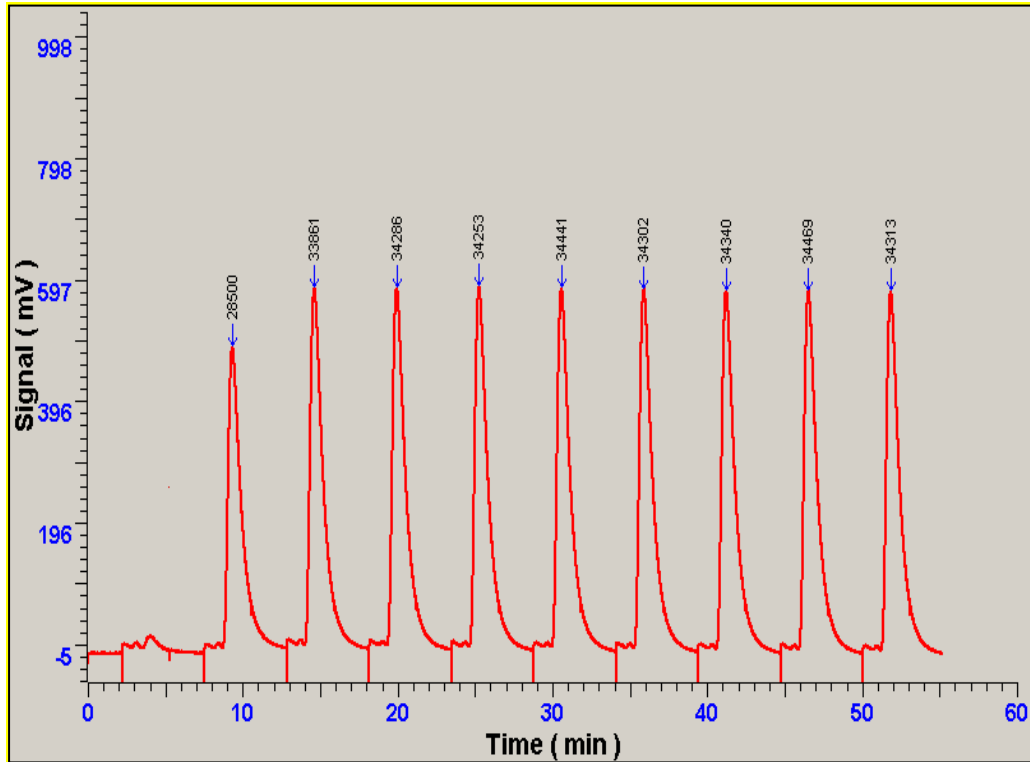


Figura 3.2, Schermata del programma di acquisizione dati TPD/R/O

Dalla figura 3.2 si può vedere che l'area dei primi picchi, proporzionale alla quantità di gas non trattenuta dal catalizzatore, è inferiore rispetto all'area dei picchi successivi.

Integrando numericamente ogni singolo picco e facendo la differenza tra l'area dei picchi a regime e l'area di quelli non a regime è possibile ottenere la quantità di gas chemisorbito:

$$\mu\text{moli}_{GAS,chemisorbito} = \frac{\sum(A - A_i)}{A} \cdot [\text{moli}_{GAS}/\text{pulso}] \quad (3.11)$$

$$[\text{moli}_{GAS}/\text{pulso}] = \frac{v_l \cdot P}{R \cdot T} \cdot \quad (3.12)$$

Dove:

- A = area dei picchi a regime;
- A_i = area dei picchi non a regime;
- v_1 = volume del loop di campionamento per il singolo pulso di gas;
- R = costante universale dei gas (8,314 [J/mol·K]);
- P = pressione [Pa];
- T = temperatura [K];
- X_{GAS} = frazione molare di gas nella bombola.

In realtà l'area dei picchi a regime stazionario (definita area a regime) risulta generalmente inferiore all'area dei bianchi (area dei picchi determinata in assenza di campione di catalizzatore). Questo è dovuto al fenomeno di spill-over che è caratterizzato da una migrazione degli atomi di idrogeno dal metallo al supporto, con conseguente trattenimento ulteriore del gas inviato. Per tener conto di questo fenomeno si introduce la correzione data dal rapporto $A_{REGIME}/A_{BIANCHI}$ nel calcolo della quantità di gas chemisorbito attraverso la formula precedente che quindi diventa:

$$\mu\text{moli}_{GAS} = \frac{\Sigma(A - A_i)}{A_{BIANCHI}} \cdot \left[\text{moli}_{GAS} / \text{pulso} \right] \quad (3.13)$$

Nel caso specifico di chemisorbimento di idrogeno e monossido di carbonio su palladio, le stechiometrie delle reazioni sono:



Per entrambe le reazioni vale la relazione:

$$\mu\text{moli}_{Pd} = \frac{\mu\text{moli}_{GAS}}{\nu} \quad (3.16)$$

Dove ν è il coefficiente stechiometrico che precede la specie adsorbita (0,5 per l'idrogeno e 1 per il monossido di carbonio).

Infine, noto il peso del campione e il carico di palladio presente, si valuta la dispersione del metallo di supporto grazie alla seguente relazione:

$$Dispersione (\%) = \frac{\mu mol_{Pd}}{\left(\frac{m_{campione} \cdot caric_{Pd}}{PM_{Pd}}\right) \cdot 100} \cdot 100 \quad (3.17)$$

Con:

- $m_{campione}$ = peso del campione;
- PM_{Pd} = peso molecolare del palladio;
- $caric_{Pd}$ = percentuale in peso effettiva di palladio nel campione.

I risultati sperimentali effettuati forniscono una dispersione del Pd su allumina del 18% che conferma il valore già trovato in precedenza mentre né H₂ né CO sono stati chemisorbiti sul campione di Pd/CeO₂-Al₂O₃. La ragione di questo effetto non è del tutto sicura. Come spiegato da S. Bernal et al. [28] il fenomeno è legato ad una forte interazione tra metallo e supporto (“Strong Metal Support Interaction”, SMSI) e può essere conseguenza di due distinti effetti. Per questi autori le cause possibili sono due: le perturbazioni associate alle interazioni elettroniche che avvengono tra la fase di metallo disperso e il supporto ossido ridotto potrebbero essere il fattore determinante, secondo un’altra interpretazione il fenomeno avrebbe invece un’origine geometrica per cui, a seguito di riduzione ad alta temperatura, le particelle metalliche sarebbero parzialmente ricoperte (decorate) da un sottile strato di supporto ridotto con conseguente oscuramento dei centri di superficie metallica attivi al chemisorbimento.

Nel nostro caso nessuna delle due ipotesi è completamente eliminabile anche se la prima sembra la più probabile. Come riportato infatti da S. Bernal et al. la disattivazione metallica che avviene a moderate temperature di riduzione ($T_{red} \leq 500$ [°C]) deve essere ragionevolmente interpretata come conseguenza di perturbazioni elettroniche associate all’interazione tra i micro-cristalli metallici e il supporto ridotto di ceria.

3.3.5 TPO

Le Figure 3.3 e 3.4 riportano l’andamento della portata di ossigeno trattenuta dai campioni di Pd/CeO₂-Al₂O₃ e di Pd/Al₂O₃ per i tre cicli di temperatura rilevati dall’analisi TPO.

In questa rappresentazione la temperatura (in asse delle ascisse) cresce fino alla metà del grafico per poi tornare a diminuire fino a temperatura ambiente. Durante la rampa di temperatura si notano diversi picchi. Quelli positivi corrispondono alla portata di ossigeno [mol/s] che viene trattenuta a seguito di ossidazione del palladio (sia in fase ascendente che discendente di temperatura). I picchi negativi, al contrario, indicano l’ossigeno che viene rilasciato come conseguenza della riduzione del Pd (durante la sola rampa ascendente).

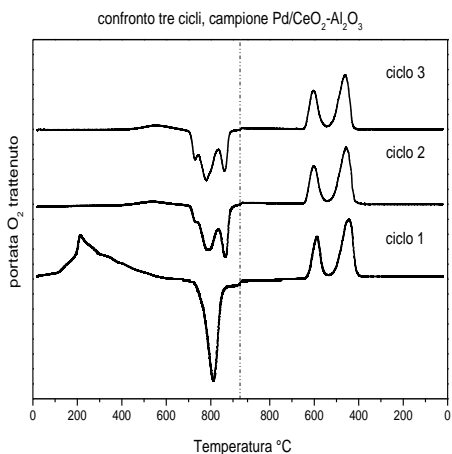


Figura 3.3, Risultati di analisi TPO per il campione Pd/CeO₂-Al₂O₃

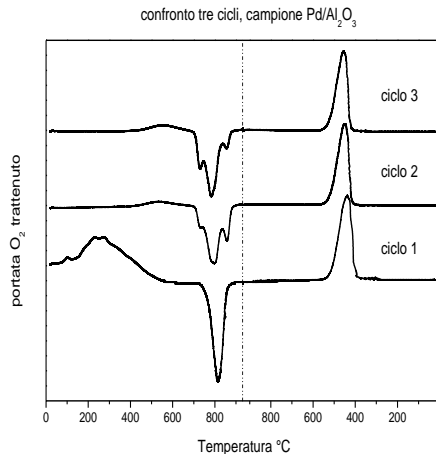


Figura 3.4, Risultati di analisi TPO per il campione Pd/Al₂O₃

L'area sottesa a ciascun picco rappresenta il numero di moli di O₂ consumato o prodotto durante l'ossidazione o la riduzione del campione secondo la seguente stechiometria:



Il primo ciclo per entrambi i campioni presenta notevoli anomalie dovute alla condizione di ossidazione del palladio avvenuta in aria con concentrazioni di ossigeno del 20,5 % circa e a temperatura ambiente. Gli altri due cicli presentano invece caratteristiche molto simili in quanto il catalizzatore si ossida e si riduce nelle stesse condizioni di temperatura e alimentazione. Si possono peraltro notare delle diversità di comportamento tra il campione con ceria e quello senza.

Per entrambi i campioni la riduzione inizia ad una temperatura di circa 700 [°C] mentre la riossidazione comincia a 600 [°C] per il Pd/CeO₂-Al₂O₃ e a 500 [°C] per il Pd/Al₂O₃. Questa diminuzione dell'isteresi tra riduzione ed ossidazione del campione dopato con ceria è dovuto alla presenza di due distinti picchi di ritenzione dell'ossigeno, di cui uno a temperatura maggiore e l'altro alla stessa temperatura del picco del campione senza ceria. Nella fase di riscaldamento si vede anche che il picco di riduzione ad alta temperatura del catalizzatore

comprendente ceria è più pronunciato a discapito degli altri due, al contrario di quanto avviene per l'altro campione. Questo si può vedere meglio in Figura 3.5 dove vengono confrontati solamente i dati relativi al terzo ciclo.

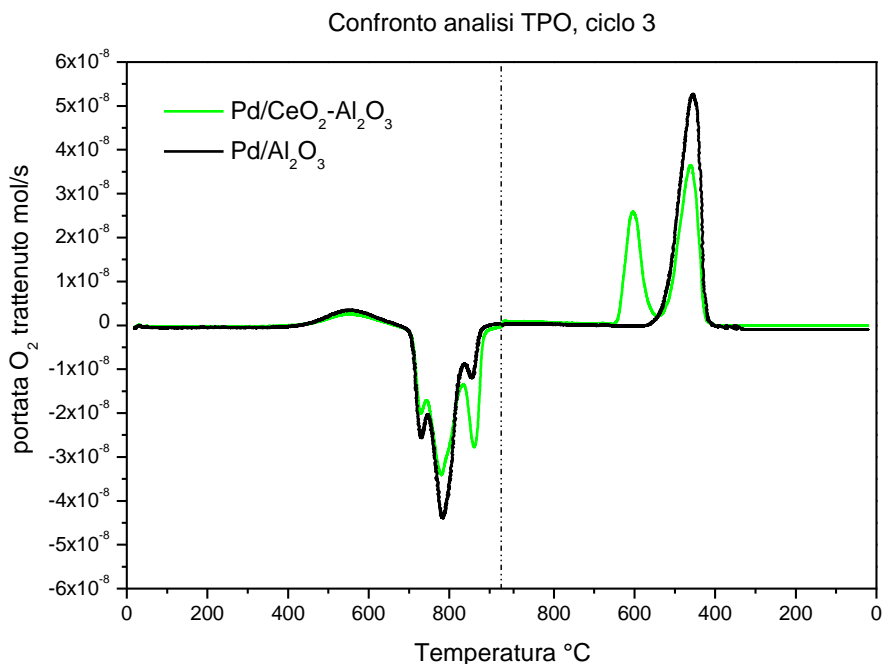


Figura 3.5, Confronto di analisi TPO, terzo ciclo, tra i campioni Pd/CeO₂-Al₂O₃ (in verde) e Pd/Al₂O₃ (in nero)

Un aspetto molto importante della rampa di raffreddamento è l'anticipo di ossidazione in presenza di ceria che riduce l'isteresi tra la riduzione di PdO e l'ossidazione di Pd con effetti positivi sull'attività catalitica [29]. Il picco a temperatura più elevata è associato all'ossidazione di particelle di Pd in contatto con ceria, mentre il secondo a quella di particelle in contatto con l'allumina. È peraltro da notarsi che l'ossidazione non è completata durante il raffreddamento. In particolare studi precedenti hanno mostrato (attraverso analisi HRTEM) che le particelle in contatto con l'allumina presentano due zone separate, una corrispondente a Pd e l'altra a PdO [19, 20]. Per questa ragione si vede anche un picco largo e basso di ossidazione durante la fase di riscaldamento che incide per circa l'11% della riossidazione totale.

Si possono notare durante la rampa ascendente di temperatura tre picchi di riduzione pronunciati. Essi possono essere imputati a tre diverse specie di PdO:

1. PdO in contatto con Pd metallico e/o PdO riossidato durante la fase di riscaldamento
2. PdO di bulk
3. PdO interagente con il supporto

La presenza della ceria non influenza l'entalpia di decomposizione ma solo la distribuzione delle tre specie di PdO [20].

Si riportano in tabella 3.10 i valori integrali relativi all'analisi TPO dei due campioni. Si sono usati campioni di 99,6 [mg] di Pd/Al₂O₃ e 103,7 [mg] di Pd/CeO₂-Al₂O₃ corrispondenti rispettivamente a 56,2 e 58,5 [μmol] di palladio.

Tabella 3.10. Riassunto risultati di analisi TPO per i due campioni nei tre cicli

Catalizzatore	1° ciclo		2° ciclo		3° ciclo	
	μmol O2 rilasciate/g _{cat} (%PdO dec)	μmol O2 trattenute/g _{cat} (%PdO ox)	μmol O2 rilasciate/g _{cat} (%PdO dec)	μmol O2 trattenute/g _{cat} (%PdO ox)	μmol O2 rilasciate/g _{cat} (%PdO dec)	μmol O2 trattenute/g _{cat} (%PdO ox)
Pd/Al ₂ O ₃	51,6 (91,9)	50,2 (89,4)	47,4 (84,4)	45,4 (80,9)	47,4 (84,5)	38,9 (69,2)
Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	52,7 (90,2)	47,7 (81,5)	48,3 (82,6)	46,2 (78,9)	47,7 (81,6)	39,4 (70,2)

Nei valori di ossidazione sono conteggiate anche le moli di O atomico trattenute dal catalizzatore durante il riscaldamento. Questo è vero per tutti i cicli tranne l'ultimo (in cui sarebbe stata necessaria anche una successiva rampa di temperatura).

4. Studio di attività catalitica dei sistemi Pd/Al₂O₃ e Pd/CeO₂-Al₂O₃ preparati

4.1 Introduzione

Una volta descritti i metodi di preparazione ed i risultati della caratterizzazione dei catalizzatori, si passa in questo capitolo a mostrare gli esiti dei test di attività catalitica effettuati durante il lavoro di tesi. Le prove eseguite, come già accennato nel primo capitolo, prendono spunto da un precedente lavoro di tesi e di dottorato. Studi condotti in questi lavori [30] infatti hanno mostrato come i catalizzatori a base palladio forniscano migliori conversioni sotto continue oscillazioni di rapporto stechiometrico in alimentazione rispetto a quelle ottenute con una miscela di composizione costante, come mostrato dal grafico sottostante (Figura 4.1). Questo è stato pubblicato all'interno di un articolo in cui si studiava proprio il comportamento in condizioni di oscillazione molto rapide (con periodo di 60 secondi) del modulo stechiometrico di sistemi commerciali Pd-Rh/Al₂O₃ promossi con Ce-Zr sviluppati da ECOCAT.

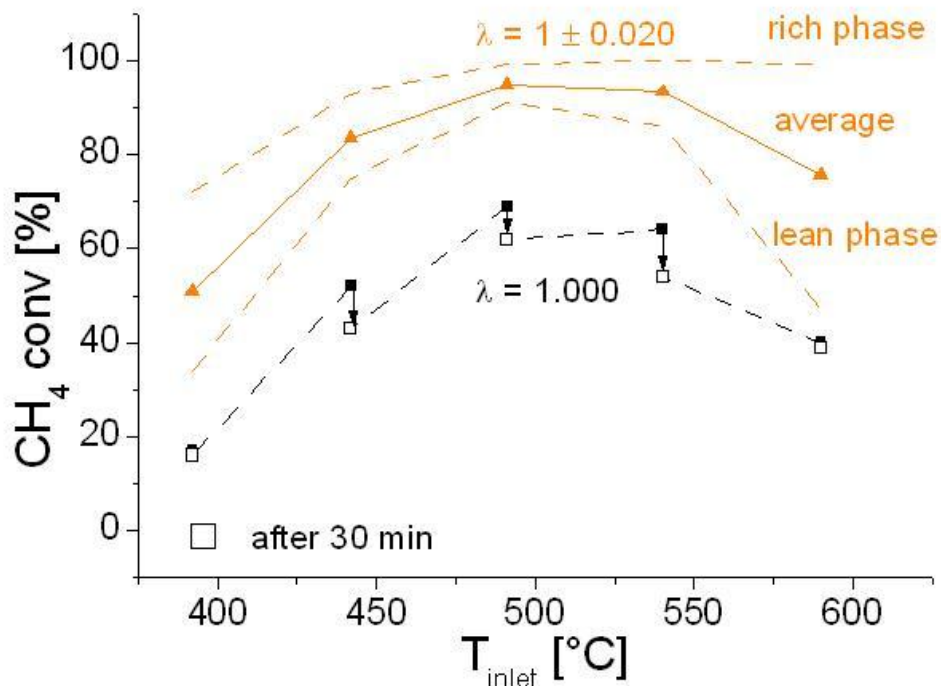


Figura 4.1, Andamento di conversioni di metano al variare della temperatura. Oscillazioni periodiche di λ (triangoli) condizioni stazionarie stechiometriche a $t=0$ (quadrati pieni) e dopo 30 minuti (quadrati vuoti) [30]

Nei lavori svolti fino ad ora, non è stata possibile una caratterizzazione dettagliata dei catalizzatori testati a causa di vincoli di riservatezza legati all'accordo di fornitura degli stessi con la ditta ECOCAT. In questo lavoro di tesi, invece non solo è stato controllato il processo di preparazione, ma anche si è potuto caratterizzare dettagliatamente i catalizzatori, come descritto nei capitoli precedenti.

Ritenendo veri i presupposti di miglioramento dell'attività anche per il sistema preparato e convinti che la tipologia di test ad oscillazione del modulo stechiometrico permetta di evidenziare particolari caratteristiche del catalizzatore, si è deciso di fare diverse prove di questo genere sui due sistemi catalitici preparati per evidenziare l'effetto delle numerose variabili sulle prestazioni. I fattori presi in considerazione sono: effetto del modulo stechiometrico, effetti di velocità spaziale, composizionali (presenza di NO, miscela combustibile alimentata), effetto di temperatura e l'influenza della presenza di ceria nel catalizzatore. In particolare è stata posta notevole attenzione all'ultimo punto che non è molto conosciuto in letteratura, soprattutto per quanto riguarda una definizione di sistemi sottoposti ad oscillazioni del modulo stechiometrico.

4.2 Prova di condizionamento

Come già spiegato nel capitolo 2, sulla base di esperienze precedenti si è deciso di adottare una procedura standard che permette di sottoporre il catalizzatore ad un processo di condizionamento preventivo alle prove effettive. Attraverso questo procedimento il palladio è ripetutamente ridotto ed ossidato ad una temperatura di 350°C in condizioni ben precise di alimentazione. In questo modo si osserva che l'attività del catalizzatore migliora nel tempo col crescere del numero di pulsanti che subisce, fino a portarsi ad un valore stabile. Il fenomeno si ritiene essere imputabile ad una variazione dell'interazione tra il palladio e il supporto. Il condizionamento tenderebbe ad indebolirla, rendendo meno stabile il palladio ossido nei confronti della riduzione ed in questo modo migliorando l'attività catalitica. [30, 25]

Nel nostro caso la curva di condizionamento (Figura 4.2) parte da valori molto alti. Il catalizzatore fresco dimostra infatti già un'elevata attività registrando una conversione dell'87%. Il condizionamento è comunque efficace e porta la conversione ad un valore stabilizzato di 95%.

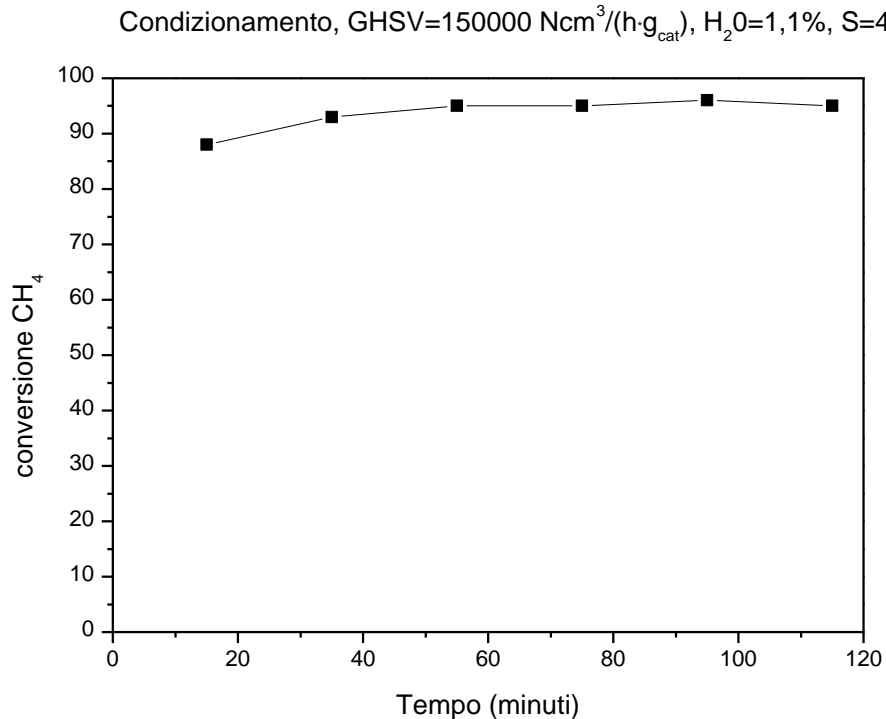


Figura 4.2, Andamento della conversione di metano nel tempo durante una prova di condizionamento.

È stato notato inoltre come una prolungata esposizione ad alimentazione magra porti il catalizzatore a disattivarsi in tempi relativamente brevi. In letteratura sono stati proposti diversi meccanismi per spiegare il fenomeno, tutti legati all'effetto negativo della presenza di H_2O . In particolare è stato osservato come l'acqua inibisca la reazione di combustione quando il catalizzatore si trova nello stato ossidato mentre non influenzi l'attività catalitica delle particelle metalliche. [31]

Si riporta poi anche che questo processo di disattivazione è reversibile per mezzo di riduzione del catalizzatore con pulsii di alimentazione ricca seguita da riossidazione dovuta al ripristino di condizioni magre [7]. Ad esempio nell'immagine riportata (Figura 4.3) si vede bene come la conversione passi da 91% a 86% in appena 20 minuti per il catalizzatore $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ciò è da tenere in considerazione quando si valutano le prove ad oscillazione del modulo stechiometrico. Se infatti durante la fase di alimentazione ricca non viene rilevata la riduzione del sistema, si vedrà inevitabilmente un calo di prestazioni dovuto al fenomeno appena illustrato.

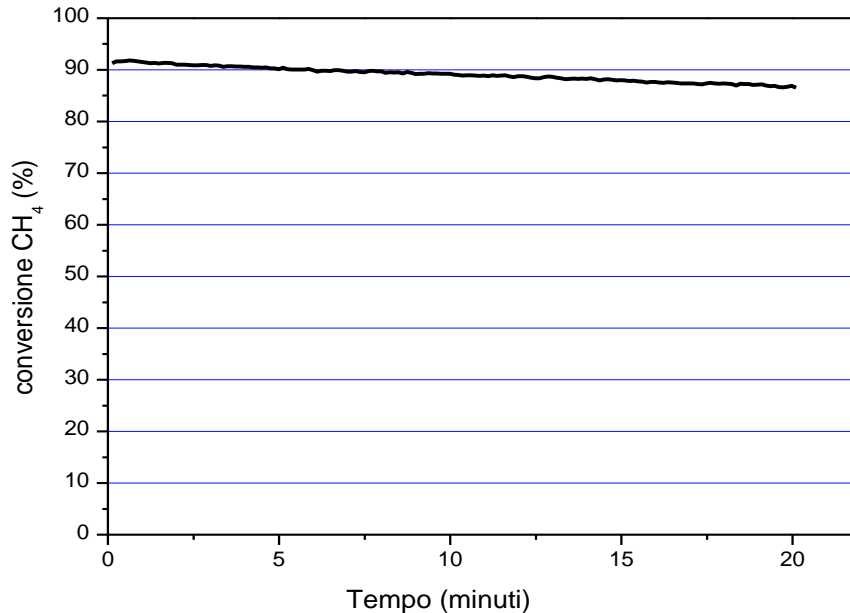


Figura 4.3, Andamento di conversione di metano nel tempo quando il catalizzatore è sottoposto ad alimentazione in condizioni magre.

4.3 Effetti del Modulo stechiometrico

Un parametro di notevole importanza per caratterizzare il funzionamento dei convertitori catalitici a tre vie è il modulo stechiometrico. Perché questi convertitori possano svolgere la loro funzione trivalente con elevata efficienza, occorre infatti che il motore sia alimentato con un rapporto di miscela molto vicino allo stechiometrico e questo è ottenuto mediante l'utilizzo di un sistema di controllo con sonda lambda che chiude l'anello in retroazione. In questo modo però il motore non lavora in condizioni stabili di alimentazione ma con oscillazioni attorno al valore stechiometrico. Il comportamento del catalizzatore è peraltro notevolmente diverso a seconda che esso operi su una miscela in leggero eccesso o difetto di ossigeno. Le condizioni reali dei fumi di scarico che sono processati dal catalizzatore, una volta installato sul veicolo, prevedono una concentrazione di metano di 500-1000 [ppm], temperature inferiori ai 500°C, concentrazione d'acqua estremamente elevate (attorno al 10-15%) come quelle di anidride carbonica (5-10%) e presenza di ossidi d'azoto [6]. È inoltre rilevata presenza di CO ed H₂ originati da reazioni di steam reforming (e di shift) del metano non convertito. Per iniziare quindi ad indagare il comportamento del

catalizzatore si prende in considerazione la prova che più si avvicina al caso reale: alimentazione con miscela combustibile $\text{CH}_4/\text{CO}/\text{H}_2$, presenza del 3% di H_2O e 1000 ppm di NO ad una temperatura di 425°C . Queste sono le stesse condizioni prese a riferimento nel lavoro di tesi precedente a meno della velocità spaziale (nel nostro caso pari a $600000 \text{ [Ncm}^3/(\text{h}\cdot\text{gcat})]$ mentre nel caso precedente pari a $400000 \text{ [Ncm}^3/(\text{h}\cdot\text{gcat})]$). Si può quindi procedere ad un confronto tra i valori riscontrati, a patto di tenere a mente il diverso valore del tempo di contatto. (vedere capitolo 2)

4.3.1 Analisi di prova di riferimento

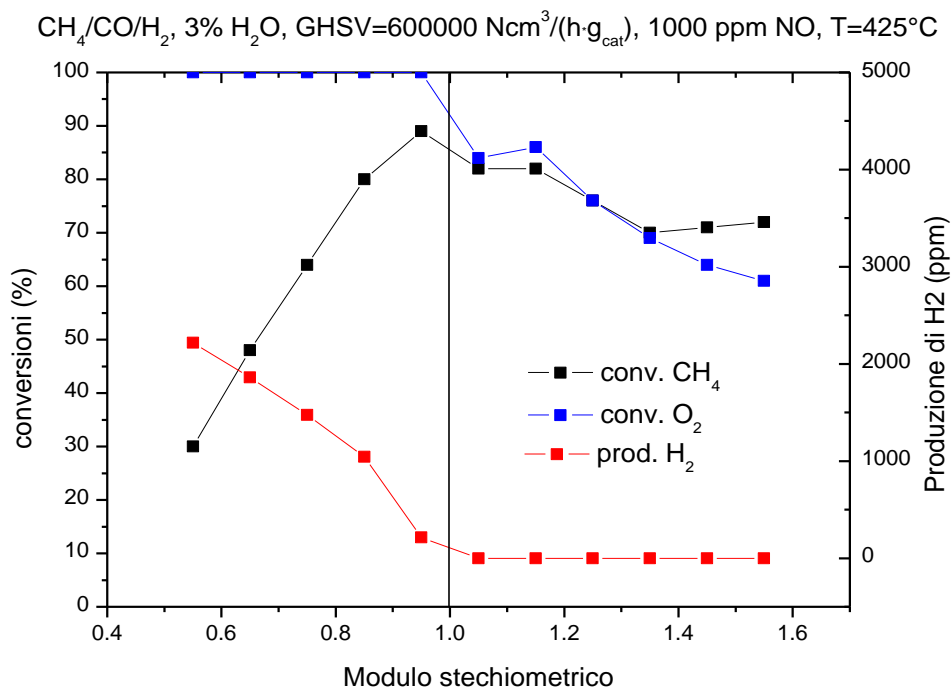


Figura 4.4, Andamento di conversioni di metano ed ossigeno e produzione di idrogeno durante la prova di riferimento con catalizzatore $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$

In Figura 4.4 sono riportati agli andamenti della conversione di metano, di ossigeno e di idrogeno nelle condizioni di riferimento. È bene ricordare che la prova è stata condotta secondo quanto spiegato nel capitolo 2 partendo da condizioni stechiometriche ed allontanandosi progressivamente secondo la successione di moduli stechiometrici pari a: 1,0-0,9-1,1-0,8-1,2-0,7-1,3-0,6-1,4-0,5-1,5 che corrispondono ad equivalenti variazioni delle concentrazioni di O_2 in alimentazione, tenendo costante la concentrazione in ingresso di combustibile.

In Figura 4.5 si riporta la prova effettuata durante il precedente lavoro di tesi con un catalizzatore commerciale Pd/Al₂O₃ promosso con Ce-Zr della ditta ECOCAT. La prova è stata svolta nelle stesse condizioni di temperatura e concentrazioni di alimentazione ma con velocità spaziale pari a 400000 [Ncm³/h·g_{cat}].

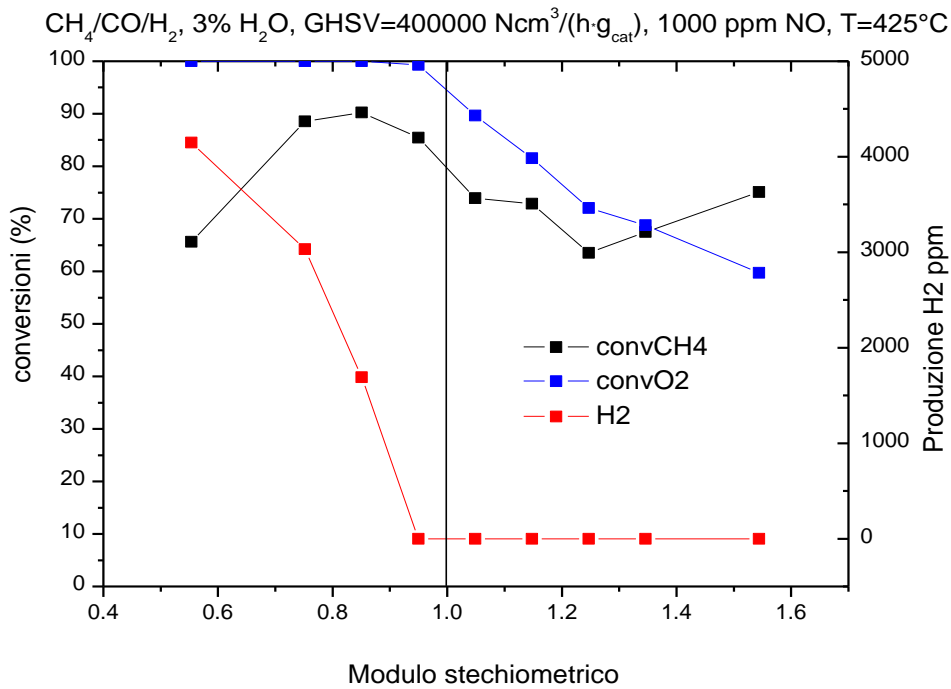
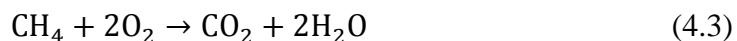
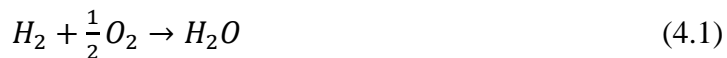


Figura 4.5 Prova di riferimento del catalizzatore Pd-Rh/ Al₂O₃ promosso con Ce-Zr.

Gli andamenti qualitativi delle due prove sono molto simili. Quantitativamente è chiaro invece come il sistema da noi preparato sia nettamente più attivo nella conversione di metano. Bisogna infatti ricordare che un aumento della metà della portata spaziale comporta un'equivalente diminuzione del tempo di contatto (vedere capitolo 2). Il fatto che quindi le conversioni abbiano valori molto prossimi evidenzia la maggiore attività del catalizzatore testato.

Seguendo la conversione di metano si può vedere come essa si mantenga abbastanza costante durante le prove in condizioni di eccesso d'ossigeno e al limite decresca un po' fino ad assestarsi ad un valore di 70% circa. In queste condizioni le reazioni che avvengono sono le seguenti:



Di queste reazioni la prima e la seconda si portano al completo consumo di H_2 e CO rispettivamente in tempi molto rapidi, mentre la terza procede solo fino a circa il 70-80% di conversione di metano a causa della minore reattività di tale specie.

Appena si passa in condizioni di difetto d'ossigeno ($S=0,9$) si vede invece un'accelerazione nella conversione di CH_4 . In corrispondenza di questo punto tra l'altro si osserva l'improvviso consumo completo dell'ossigeno presente e la comparsa dell'idrogeno. Con il diminuire poi del modulo stechiometrico la conversione di metano ricomincia a scendere per la crescente mancanza di ossigeno, che diventa quindi il reagente limitante mantenendosi la sua conversione costantemente al 100%, mentre cresce la quantità di H_2 prodotto.

Il comportamento del sistema in queste condizioni è abbastanza complesso. L'esaurimento di ossigeno e la concomitante comparsa di H_2 e CO (non riportata) suggeriscono che almeno parte del letto catalitico si trovi in condizioni ridotte. In questo modo il PdO sarebbe quindi trasformato in Pd metallico. Sebbene non siano state raccolte evidenze dirette della presenza di palladio metallico risulta chiaro da una semplice analisi termodinamica [26] che in tali condizioni di temperatura (425 [°C]) e concentrazione di ossigeno nulla la forma del palladio stabile sia quella metallica. È però bene ricordare che sono presenti elevate variazioni di concentrazione di reagenti e prodotti lungo la coordinata assiale. È chiaro quindi che l'ossigeno varierà dalle condizioni di alimentazione all'ingresso al valore di concentrazione nullo che viene trovato all'uscita del letto catalitico. Si può quindi supporre che non tutto ma sicuramente una porzione del catalizzatore si trovi in condizioni ridotte.

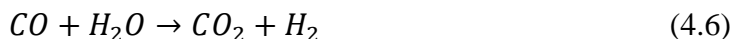
In corrispondenza di questa parziale riduzione si osserva un incremento di attività di non facile interpretazione. È riportato in letteratura che la fase più attiva nella conversione di metano sia il PdO mentre il palladio metallico dimostri una scarsa attività per la reazione, anche se la maggior parte delle evidenze in questo senso sono derivate da esperimenti facenti uso di un largo eccesso d'ossigeno, condizioni a cui è possibile che l'ossigeno si chemisorba

con forza eccessiva sulla superficie di palladio inibendone la capacità di attivare la molecola di metano. Al contrario si può ipotizzare che diminuendo progressivamente la pressione parziale di ossigeno tale inibizione diminuisca notevolmente consentendo ai siti rimasti liberi sulla superficie di palladio di chemisorbire CH_4 ed attivarne la combustione. È interessante a tal riguardo considerare i risultati relativi alla combustione di metano su sistemi a base Pt riportati da Iglesia e collaboratori [32], che indicano come l'attivazione di metano avvenga con differenti cinetiche a seconda della condizione di ricoprimento della superficie catalitica. In particolare vengono studiati coppie di siti O^*-O^* , $*-*$ e $*-\text{O}^*$ dove O^* indica un sito su cui sia chemisorbito ossigeno e $*$ indica invece un sito libero da ossigeno. Nello stesso articolo viene inoltre evidenziato come l'attivazione di metano sia particolarmente favorita in presenza di una coppia di siti $*-\text{O}^*$ sulla superficie del platino in grado di chemisorbire dissociativamente la molecola di CH_4 . Secondo quanto riportato dagli autori, tale condizione comporterebbe un aumento della velocità di conversione di metano fino a 100 volte rispetto a quanto osservabile sia su superfici completamente sature di ossigeno (O^*-O^*) sia su superfici da esso sgombre.

In accordo con quanto appena visto è possibile provare ad ipotizzare che il notevole incremento di conversione di ossigeno osservato in condizioni leggermente ricche sia da imputarsi alla formazione all'interno del letto, in una zona dove la concentrazione d'ossigeno sia sufficientemente bassa, di uno strato catalitico "superattivo" che mostri una presenza notevole di coppie di siti $*-\text{O}^*$. È stata peraltro proposta in letteratura anche un'altra spiegazione per giustificare la maggiore attività di conversione rilevata in condizioni ricche. Alcuni autori [24, 33] riportano che campioni leggermente ridotti siano stati trovati più attivi sia rispetto a quelli completamente ossidati che quelli composti unicamente da palladio metallico. Si può dunque anche ipotizzare che prima di giungere a completa riduzione il palladio ossido passi per uno stato parzialmente ridotto ricco di vacanze di ossigeno che potrebbero essere particolarmente efficaci nell'attivazione delle molecole di CH_4 .

Qualunque cosa avvenga all'interno del catalizzatore è evidente che in condizioni ricche almeno una parte di esso si riduca a Pd^0 . È peraltro noto quanto il palladio metallico sia attivo nella reazione di steam reforming e questo spiega la presenza di H_2 all'uscita del reattore. In particolare le reazioni che vengono evidenziate sono la già citata reazione di steam reforming (5) e la reazione di Water Gas Shift (6) attiva in presenza di CO ed H_2O .





L'aumento di H_2 che si osserva al diminuire del modulo stechiometrico è attribuibile a due fattori: la diminuita conversione di metano ad opera dell'ossigeno (che è reagente in difetto sempre maggiore) e l'accrescimento di porzione di letto catalitico ridotto disponibile alle reazioni appena viste con conseguente aumento del tempo di contatto apparente.

È bene analizzare brevemente anche ciò che avviene durante la prova per quanto concerne il destino degli NO alimentati. In figura 4.6 vengono quindi mostrati gli andamenti di conversione di NO di equilibrio per la reazione (4.4) (calcolata attraverso il calcolo del ΔG° di reazione alla temperatura di reazione a partire dai dati a $25^\circ C$ e prendendo in considerazione per l'ossigeno solo la porzione non interessata dalle reazioni di combustione della miscela), la conversione di NO misurata attraverso l'analizzatore UV limas e la concentrazione di NH_3 rilevata all'uscita del reattore.

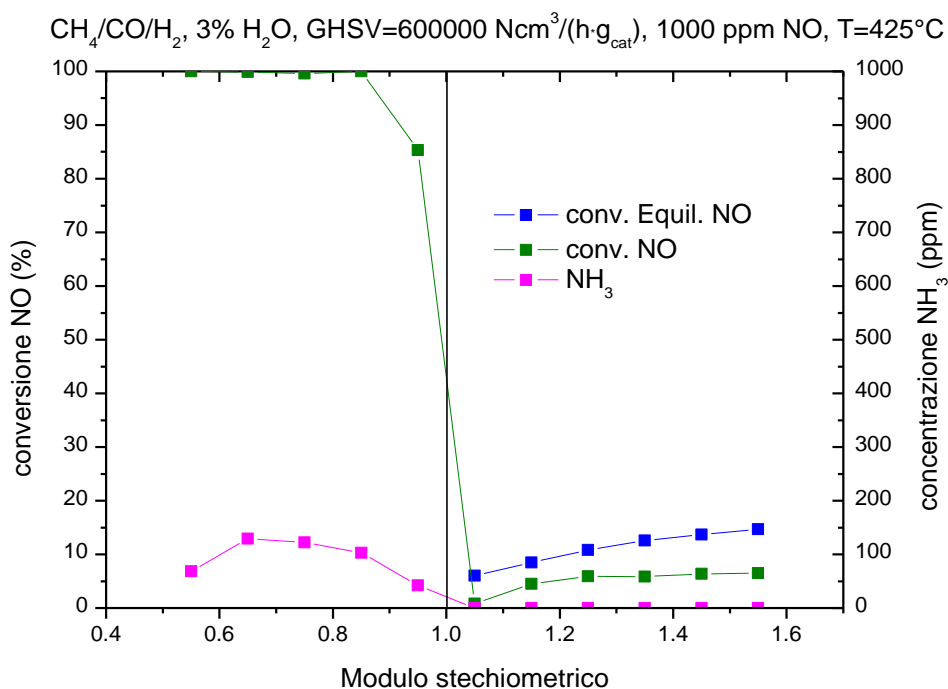


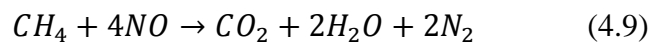
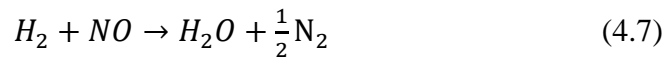
Figura 4.6, Conversione di NO e concentrazione di ammoniaca rilevati dall'analizzatore UV limas durante la prova di riferimento

Quando l'alimentazione è magra l'unica reazione a cui partecipano gli NO è la loro ossidazione ad NO₂ secondo la stechiometria già anticipata:



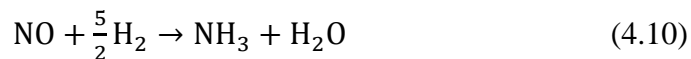
È possibile vedere dal grafico come questa reazione si mantenga abbastanza al di sotto della conversione d'equilibrio. Questo indica che la conversione è limitata cinematicamente e ciò può essere imputato alle elevate velocità spaziali in gioco.

Quando invece si opera con valori di modulo stechiometrico inferiori all'unità, gran parte dell'ossido d'azoto viene ridotto ad N₂ secondo le reazioni:



Di cui le prime due più veloci e più probabili.

Una piccola porzione (pari a circa il 10%) viene invece convertita ad NH₃ secondo la stechiometria:



La presenza di NH₃ comporta un maggiore consumo di H₂ di quanto non avvenga per la combustione dello stesso a formare H₂O ed influenza i valori di idrogeno conseguenti alle reazioni di steam reforming e water gas shift.

Come ultima cosa è da sottolineare la modifica fatta al modulo stechiometrico, in accordo con quanto riportato nella tesi precedente, per tenere in considerazione il potere ossidante dell'NO. Essendo infatti presenti 1000 [ppm] di NO questo comporta una traslazione di 0,05 di tutti i moduli stechiometrici. In realtà questo è vero solo considerando la reazione di riduzione di NO ad N₂. Nel caso invece di conversioni in NO₂ ed NH₃ che si sono riscontrate rispettivamente in condizioni magre e ricche, ciò non è strettamente vero. Come si è visto però i valori di queste due conversioni sono effettivamente molto piccoli e quindi trascurabili ai fini dell'analisi che si intende fare.

4.4 Influenza di composizione in alimentazione

4.4.1 Effetto di NO

Di seguito viene riportato un grafico rappresentante le conversioni di metano, di ossigeno e la produzione d'idrogeno per due prove fatte con e senza l'aggiunta di 1000 ppm di NO con la correzione al modulo stechiometrico che tenga conto del potere ossidante del monossido d'azoto (Figura 4.7). Grazie a questa correzione si può osservare come in condizioni ricche la presenza di NO non comporti importanti alterazioni nella conversione di metano mentre abbia un leggero effetto inibitore nella formazione di H₂ legato probabilmente alla reazione di WGS e al già citato maggiore consumo di idrogeno ad opera della reazione di riduzione degli NO ad NH₃.

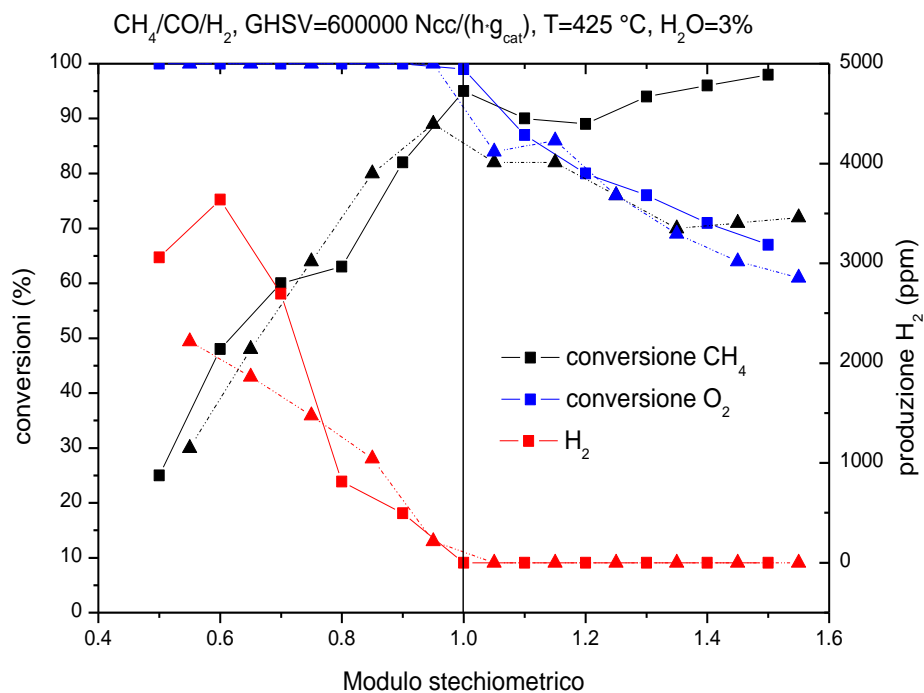


Figura 4.7 produzione di idrogeno, conversioni di metano ed ossigeno per prove in presenza di 10000 [ppm] di NO (tratteggiata) e in assenza (linea continua)

In condizioni magre invece l'effetto di NO sulla conversione di metano si fa più importante. Il diverso comportamento nei confronti della conversione di metano in presenza di NO in corrispondenza di diverse ricchezze di miscela offre una nuova conferma all'ipotesi che il catalizzatore si trovi in differenti stati. Non ci sono in letteratura indagini sistematiche sull'effetto di NO, né sono mai state proposte

interpretazioni al fenomeno. In studi riguardanti l'ossidazione di NO su sistemi a base Pd [34] è riportato un effetto inibitore di NO₂ che viene attribuito all'assorbimento competitivo dello stesso sulle vacanze di ossigeno presenti sulla superficie di palladio ossido. Ricordando quanto detto nel paragrafo precedente riguardo l'importanza di quest'ultime nella dissociazione del metano è chiaro come una loro saturazione giustificerebbe l'inibizione rilevata. Questo invece non comporta alcun effetto in condizioni rich per più possibili ragioni: la diversa natura dei siti attivi (il palladio si trova allo stato metallico in maniera molto più diffusa), la rapida rimozione di NO eventualmente adsorbito ad opera delle reazioni di riduzione già elencate e infine l'assenza di NO₂ per la mancata ossidazione di NO. Lo stesso fenomeno appena descritto può essere osservato anche in caso di sola alimentazione di metano come mostrato in Figura 4.8.

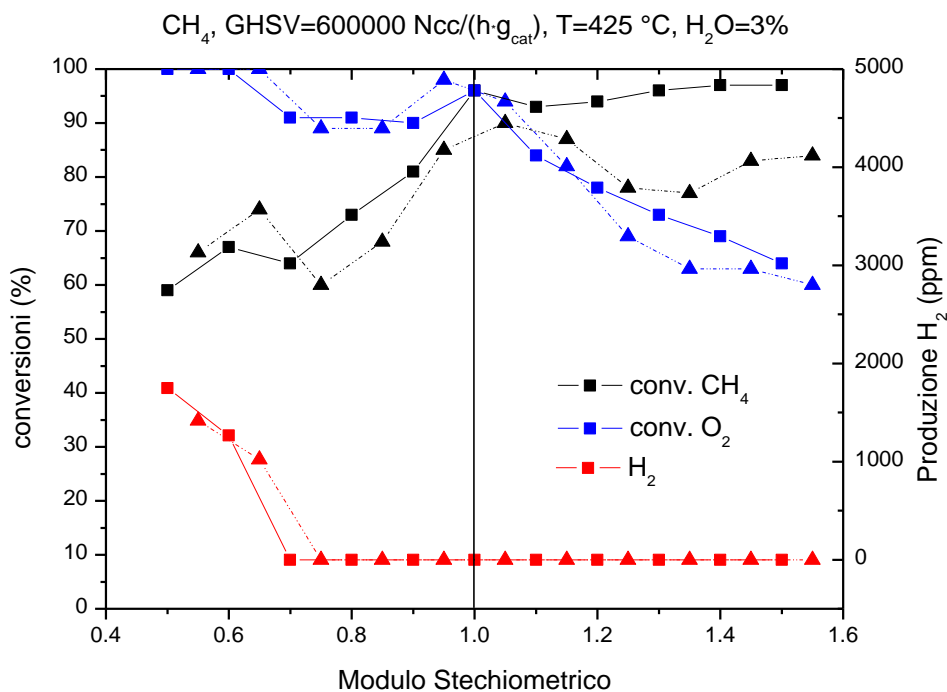


Figura 4.8 Conversioni di metano ed ossigeno e produzione di idrogeno in assenza di NO (linea continua) ed in presenza di 1000 [ppm] di NO (tratteggiata)

4.4.2 Effetto di miscela combustibile

L'ultimo effetto legato all'alimentazione che si è indagato è stato quello di miscela combustibile. Erano infatti disponibili due bombole, una comprendente solo metano diluito e l'altra con l'aggiunta di monossido di carbonio e idrogeno.

In Figura 4.9 si confrontano gli andamenti delle conversioni e la produzione di idrogeno ottenuti in due distinte prove in cui si alimentavano combustibili attinti dalle diverse bombole.

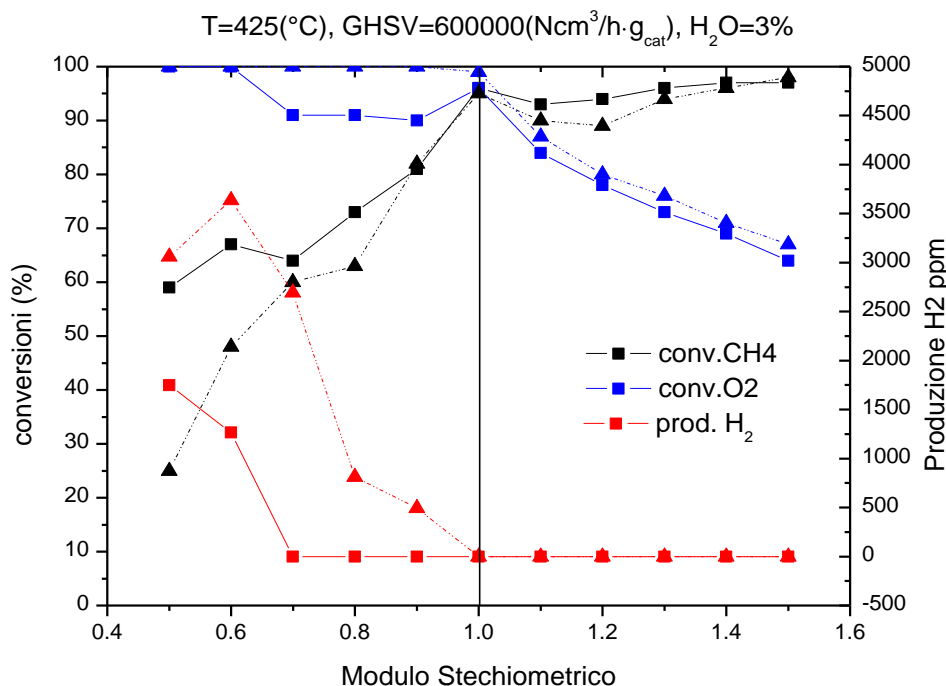


Figura 4.9, Confronto conversioni di CH₄, di O₂, produzione di H₂ per diverse miscele combustibili alimentate: CH₄/CO/H₂ (linea tratteggiata) CH₄ (linea continua).

Sono da notare due principali differenze.

Innanzitutto la conversione di metano è notevolmente maggiore nel caso di alimentazione di solo CH₄ in condizioni di ossigeno substechiometrico. Questo è dovuto alla diversa quantità di ossigeno che è a disposizione di tale reazione. Nel caso di miscela infatti una notevole parte di O₂ è consumata dalle reazioni di ossidazione di H₂ e di CO che sono estremamente rapide. Il metano quindi vedrà un modulo stechiometrico apparente molto inferiore e la conversione dipenderà sempre più dall'avanzamento delle reazioni di steam reforming.

Questo porta alla seconda differenza. È infatti evidente come la comparsa di idrogeno sia molto ritardata nel caso di miscela combustibile di solo metano. Ciò è imputabile a più possibili ragioni: a) per la medesima ragione sopra riportata il metano dovrebbe da solo riuscire a consumare tutto l'ossigeno alimentato prima che il catalizzatore possa ridursi e possano attivarsi le reazioni

di steam reforming (non troveremo mai idrogeno ed ossigeno contemporaneamente all'uscita del reattore in tali condizioni di temperatura); b) metano ed H_2 hanno poteri riducenti assai diversi [35]. Esistono studi in letteratura che indagando il fenomeno hanno evidenziato come la riduzione per mezzo di idrogeno sia molto rapida ed avvenga in maniera omogenea sulla superficie mentre il metano riduca più lentamente il palladio adsorbendosi prima dissociativamente sul palladio metallico come riportato in Figura 4.10. Studi di TPR inoltre dimostrano come, in assenza di O_2 , CO e H_2 siano in grado di ridurre l'ossido di palladio già a temperatura ambiente, mentre il metano richieda temperature intorno ai $270[^\circ C]$ (come si vedrà meglio nel prossimo capitolo). c) la presenza di fenomeni di natura termica. Per spiegare questo è necessario prendere in considerazione i valori dei poteri calorifici di H_2 ($242 [kJ/kmol]$), CO ($283 [kJ/kmol]$) e CH_4 ($802 [kJ/kmol]$). Questi valori così differenti risultano più significativi se si considera il calore sprigionato dalla reazione delle varie specie con una mole di ossigeno ($H_2 = 484[kJ/kmolO_2]$, $CO=566[kJ/kmolO_2]$ e $CH_4=401 [kJ/kmolO_2]$). Quando viene alimentata la miscela combustibile $CH_4/CO/H_2$, quasi metà dell'ossigeno è consumato da idrogeno e monossido di carbonio in maniera molto rapida ed in una sezione ristretta del catalizzatore. Sebbene quindi a parità di ossigeno consumato (legato al modulo stechiometrico di alimentazione poiché si tiene costante il combustibile alimentato) il calore sprigionato non risulti considerevolmente diverso nei due casi, all'interno del reattore si creano dei gradienti di temperatura che sono teoricamente più elevati nel caso di alimentazione di idrogeno e CO. Come vedremo nel prossimo paragrafo inoltre la temperatura, oltre ad avere un effetto sulla conversione di metano, è un importante fattore nella riduzione del sistema.

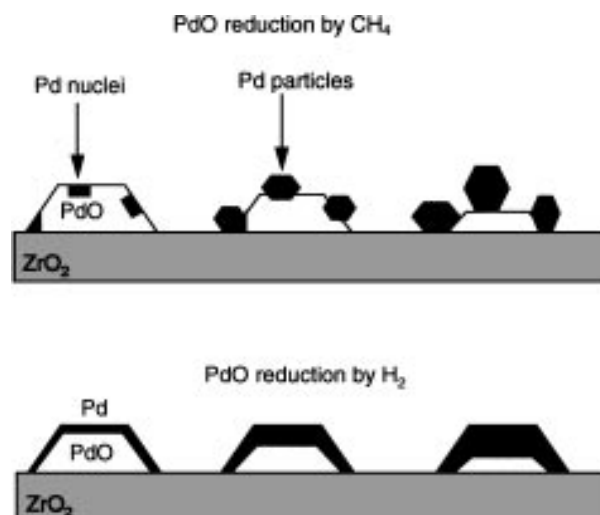


Figura 4.10, Schematizzazione di riduzione di palladio per mezzo di metano e di idrogeno [35]

4.5 Effetti termici

Una volta esauriti gli effetti legati alla composizione in ingresso del reattore si è passati allo studio degli effetti termici. Per fare ciò si sono fatte prove senza NO, con il 3% di H₂O a diversa temperatura come mostrato nella figura 4.11 riportata di seguito.

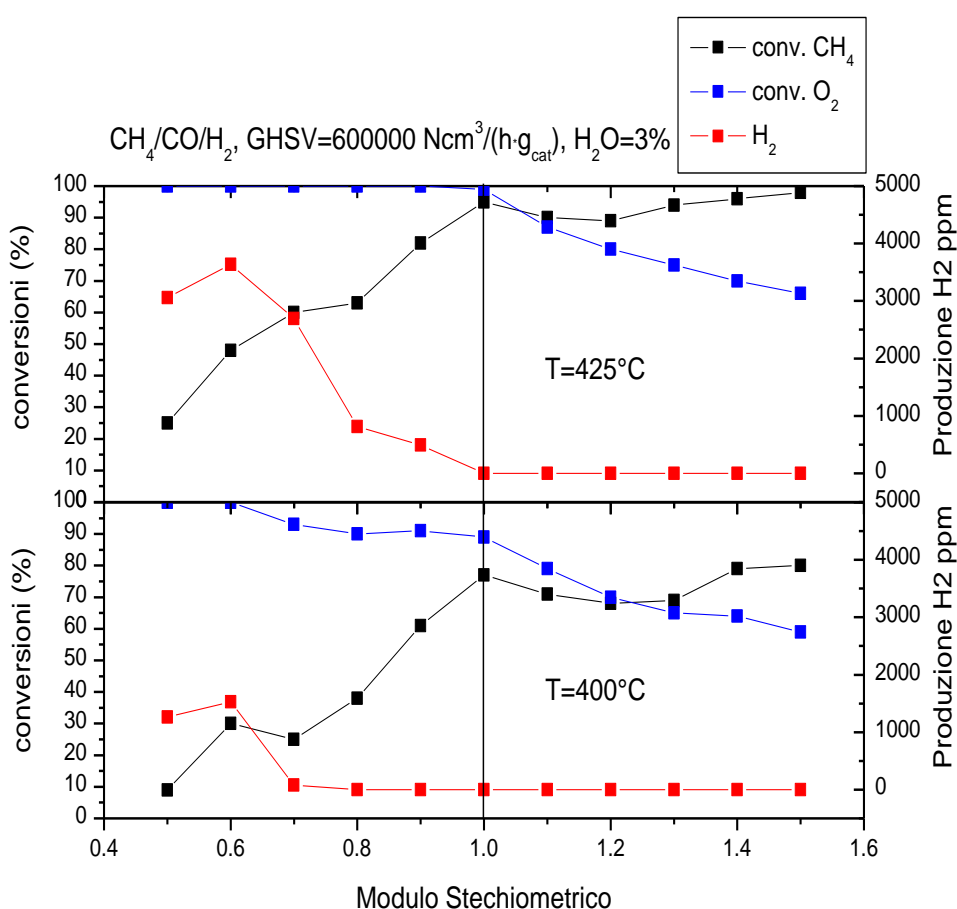


Figura 4.11, Conversioni di metano, di ossigeno e produzione di idrogeno in due prove a diverse temperature: 425 °C in alto e 400 °C in basso.

È evidente come la temperatura abbia un notevole impatto sulla conversione di metano (basti ricordare la relazione di Arrhenius). Un effetto caratteristico però è anche il ritardo che la diminuzione di temperatura comporta nella riduzione

del sistema. Questo è ancora una volta attribuibile in parte alla presenza di ossigeno che, a causa della diminuita conversione, non viene esaurito nella combustione di metano ed impedisce la riduzione del catalizzatore ed in parte all'effetto intrinseco della temperatura sulla riduzione del palladio ossido che, essendo un processo endotermico, è sfavorito sia termodinamicamente che cineticamente al diminuire della temperatura.

4.6 Effetto di velocità spaziale

Un'altra variabile di notevole importanza per definire le caratteristiche di attività del catalizzatore è la velocità spaziale. Per evidenziarne l'effetto in Figura 4.12 sono riportati gli esiti di due prove effettuate a diversi valori di GHSV.

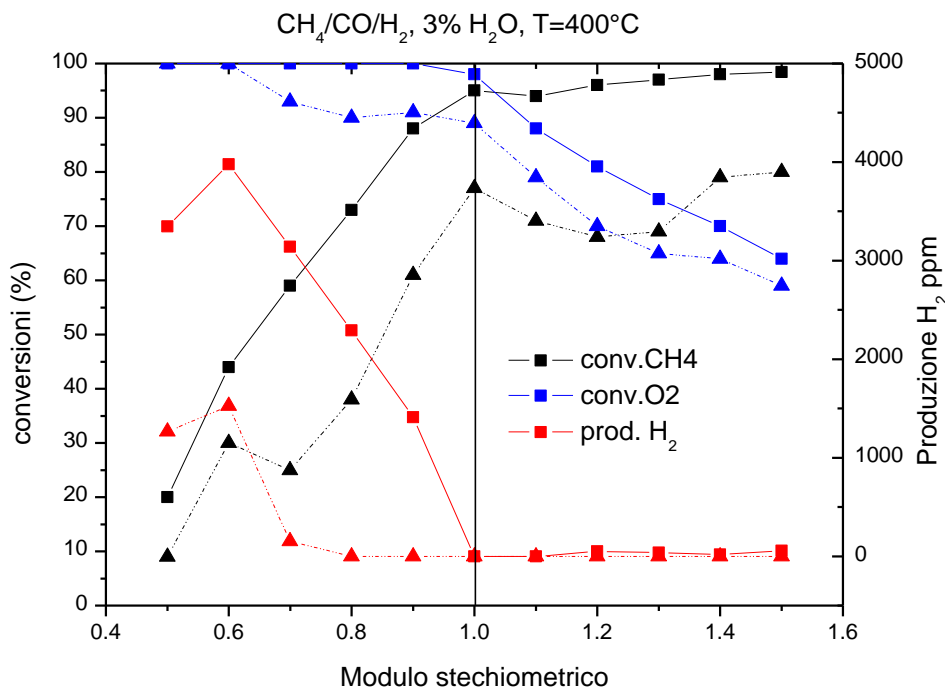


Figura 4.12 Andamento delle conversioni di metano e ossigeno e della produzione di idrogeno per prove con GHSV = 400000 [Ncm³/h·g_{cat}] (linea continua) e GHSV = 600000 [Ncm³/h·g_{cat}] (linea tratteggiata)

Si può notare che l'aumento di GHSV comporta una diminuzione della conversione in accordo con quanto anticipato nel capitolo 2. Spingendo quindi a valori maggiori la velocità spaziale è possibile vedere meglio gli effetti di cambi di composizione e di temperatura sulla cinetica della reazione che sarebbero altrimenti nascosti da limitazioni di natura stechiometrica (conversione del

100%), soprattutto in condizioni lean. Questo fatto si paga però con una maggiore difficoltà di riduzione del sistema. Si può vedere che la riduzione del sistema e la formazione dello stato “superattivo” di cui si è parlato nel paragrafo precedente è traslata per GHSV maggiori a valori di modulo stechiometrico molto più bassi (pari ad $S = 0,6$) rispetto al caso di velocità spaziale pari a 400000 [Ncm³/h·g_{cat}]. A tal proposito è da notarsi come sia evidente una dipendenza positiva nella velocità di reazione dalla pressione parziale di ossigeno (già rilevata in letteratura in condizioni magre [37]) fino a che non si manifestino le condizioni per la comparsa dello stato superattivo. Al diminuire del modulo stechiometrico infatti la conversione di metano diminuisce notevolmente non permettendo di giungere in condizioni di completa conversione di ossigeno, finché la miscela non diventa sufficientemente ricca da permettere la riduzione ($S=0,6$). Dal lato lean è invece evidente l’effetto che consegue alla permanenza per tempi prolungati in condizioni di alimentazione magra senza l’intervento di pulsanti riducenti a cui si accennava nel paragrafo riguardante il condizionamento. Non appena però si verificano le condizioni perché il sistema possa ridursi, si osserva che questi effetti vengono annullati e si vede un incremento nella conversione relativa a $S = 1,4$.

Se si analizza invece la prova a più bassa velocità spaziale, il comportamento in riduzione è molto migliore ma la conversione di metano nel lato lean è assai schiacciata verso il 100% rendendo difficile l’analisi di eventuali effetti cinetici. Si può comunque notare anche qui una certa dipendenza positiva della cinetica di reazione dalla pressione parziale di ossigeno in condizioni magre di alimentazione, che in questo caso non sono influenzate dagli stessi effetti di disattivazione per prolungata esposizione ad atmosfera ricche di ossigeno grazie all’effetto benefico che su questo hanno le riduzioni puntualmente verificate in condizioni di $S < 1$. Questo fenomeno è già stato evidenziato in letteratura per miscele prossime allo stechiometrico [31, 7]

4.7 Effetto di composizione del catalizzatore: analisi del catalizzatore Pd/CeO₂-Al₂O₃

L’ultima variabile di cui si è voluto indagare l’effetto è stata la composizione del catalizzatore ed in particolare ciò che comporta l’aggiunta al supporto di una certa quantità di ceria. Per fare questo si è sottoposto il secondo catalizzatore preparato allo stesso tipo di prove viste per il primo e se ne sono confrontati i risultati.

In particolare si è posta attenzione a quelle condizioni che si sono rilevate maggiormente critiche per l’attività del sistema. Ricordiamo come nella prima

parte di questo capitolo si sia osservato uno stretto legame tra il comportamento del catalizzatore in riduzione quando il modulo stechiometrico è inferiore ad uno e l'attività catalitica. Nello specifico si sono ritrovate condizioni sfavorevoli alla riduzione del sistema Pd/Al₂O₃ legate a: aumento di velocità spaziale, alimentazione di miscela combustibile di solo metano, diminuzione della temperatura.

4.7.1 Prova di condizionamento

Anche in questo caso si è partiti con una prova di condizionamento preventiva alla campagna sperimentale. Dal confronto col precedente catalizzatore (Figura 4.13) si vede come i due sistemi abbiano da questo punto di vista un comportamento molto simile. La conversione del catalizzatore fresco infatti è già molto alta in partenza e il condizionamento ha un minimo effetto che porta le conversioni di metano a valori stabili del tutto simili, a circa 95%.

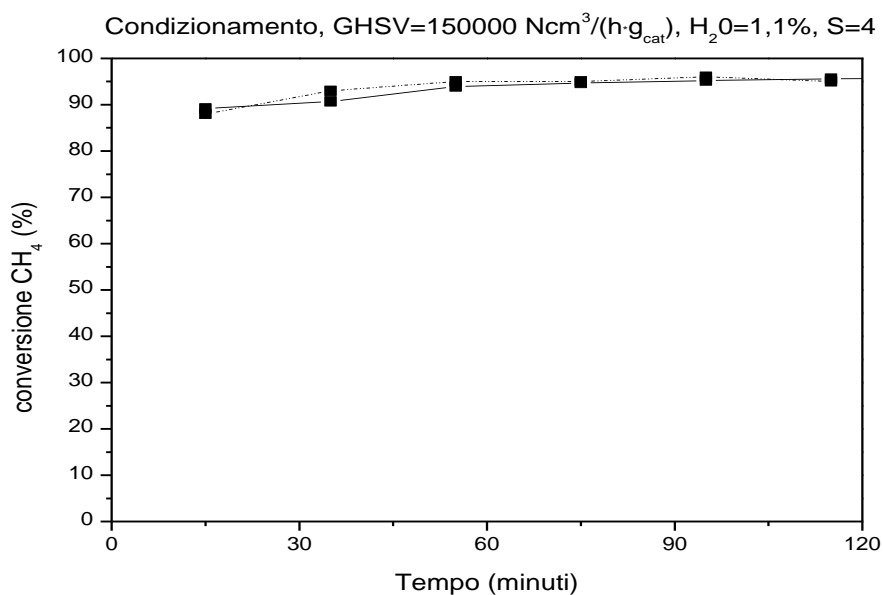


Figura 4.13, Confronto delle conversioni di metano durante le prove di condizionamento fra i catalizzatori Pd/Al₂O₃ (linea tratteggiata) e Pd/CeO₂-Al₂O₃ (linea continua)

Si riporta poi anche un confronto nella disattivazione conseguente a prolungato funzionamento in condizioni magre dei due sistemi (Figura 4.14). Anche in soli 20 minuti di prova si vede come il catalizzatore con ceria (linea rossa nel grafico) la perdita di attività sia leggermente più pronunciata. Si passa infatti da

una conversione di 94% ad una di poco inferiore ad 86% con una perdita complessiva di circa 8 punti percentuali, rispetto ad una variazione di conversione di 5 punti nel caso senza CeO₂. Questo conferma quanto si trova in letteratura [22] dove viene affermato che i sistemi contenenti ceria siano più sensibili alla disattivazione in prove in eccesso di O₂ ed in presenza di acqua. Anche in questo caso è comunque confermato l'effetto benefico del pulso riducente che annulla gli effetti della prolungata permanenza in atmosfere con eccesso di ossigeno riportando la conversione di metano ai valori iniziali.

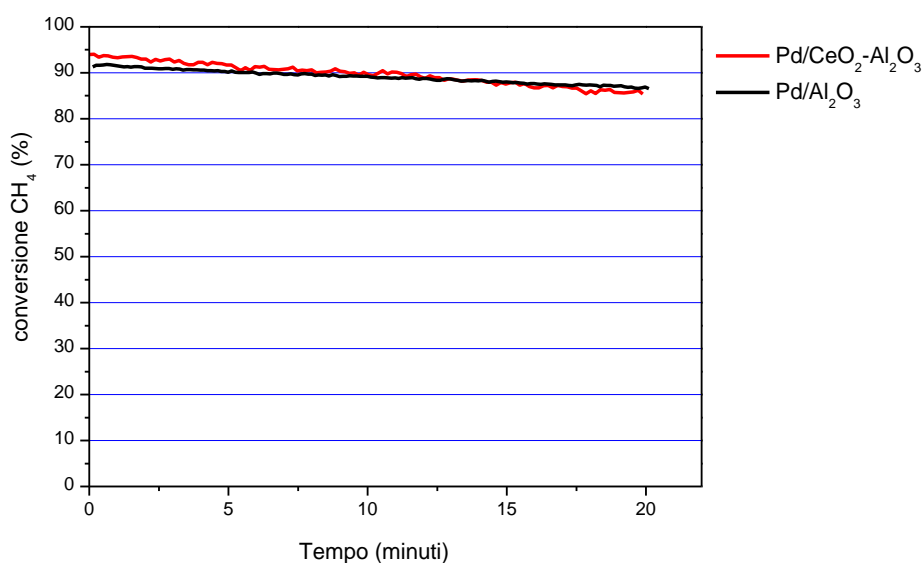


Figura 4.14, Confronto di effetto di disattivazione dovuto a permanenza prolungata in atmosfera magra tra i catalizzatori Pd/Al₂O₃ (linea nera) e Pd/CeO₂-Al₂O₃ (linea rossa)

4.7.2 Confronto di prova di riferimento tra catalizzatore Pd/Al₂O₃ e Pd/CeO₂-Al₂O₃

In figura 4.15 è mostrato il confronto della conversione di metano e ossigeno e la produzione di idrogeno fra i due sistemi (tratto continuo in presenza di ceria) nelle condizioni di prova di riferimento. In queste condizioni si ricorda che in alimentazione erano presenti il 3% di H₂O e 1000 [ppm] di NO e la prova è stata effettuata a GHSV=600000 [Ncm³/h·g_{cat}] e ad una temperatura di 425 [°C].

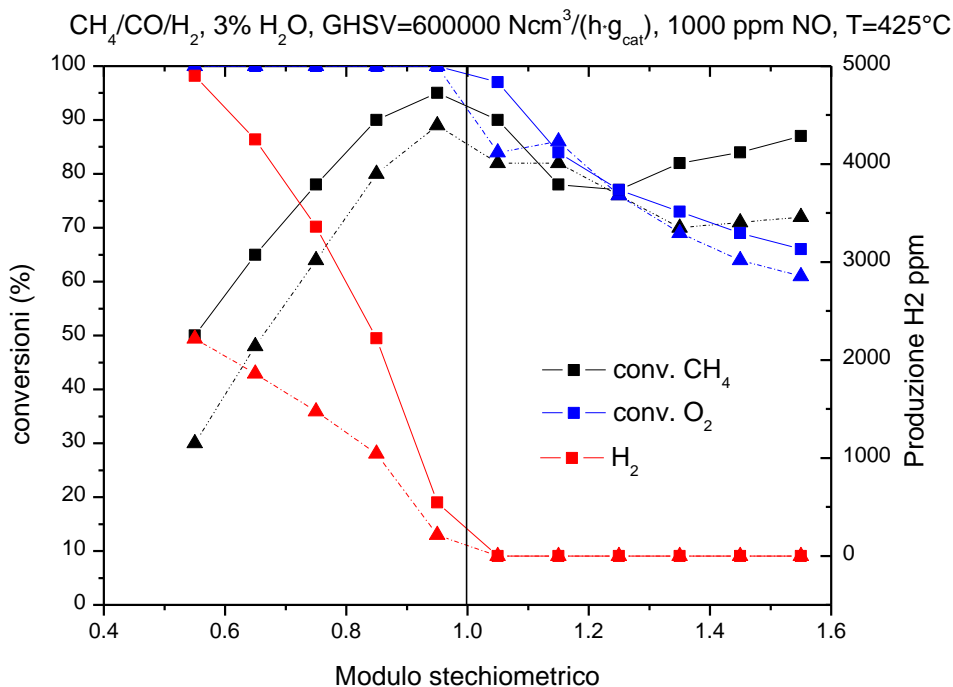


Figura 4.15, Confronto conversioni di CH_4 , di O_2 e produzione di H_2 in prove di riferimento per i catalizzatori $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (linea tratteggiata) e $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (linea continua)

Si iniziano qui a vedere alcune differenze notevoli conseguenti all'apporto di ceria. Innanzitutto si nota come in condizioni ricche la ceria favorisca le reazioni di steam reforming e di WGS aumentando di conseguenza la conversione di metano e la produzione di idrogeno. È riportato in letteratura come la ceria abbia delle ottime proprietà in riduzione dovute alla veloce riduzione di ceria Ce^{4+} a Ce^{3+} . In particolare le aumentate velocità di reazione dovute al contatto tra il metallo nobile e la ceria sono state spiegate attraverso un meccanismo in cui il CeO_2 trasferisce l'ossigeno al metallo supportato ed è a sua volta ossidato da H_2O . [36, 17]

Anche quando ci si porta a valori del modulo stechiometrico sufficientemente superiori all'unità si può vedere come la presenza di ceria nel supporto favorisca la conversione di metano. La ragione di questo fenomeno potrebbe risiedere negli effetti positivi che la ceria ha nei confronti della ossidazione del Pd. Come si è visto infatti nel capitolo precedente durante la descrizione delle prove di TPO in accordo con quanto si trova in letteratura [29, 20], la ceria ha un

apporto benefico nei confronti dell'ossidazione stabilizzando il PdO, che sappiamo essere la fase più attiva nella combustione di metano.

Confrontando infine le conversioni di NO e la concentrazione di NH₃ relative alla prova di riferimento rilevate per mezzo dell'analizzatore UV limas per i due sistemi con e senza CeO₂, è possibile vedere dai risultati mostrati in Figura 4.16 come non vi siano rilevanti differenze di comportamento tra i due catalizzatori. Si può osservare infatti come nel ramo lean le conversioni di NO si sovrappongano mantenendosi sempre al di sotto della conversione di equilibrio. Nel ramo rich anche in questo caso è possibile rilevare una marginale formazione di ammoniaca conseguente alla riduzione degli ossidi di azoto mentre la maggior parte degli stessi è ridotto ad N₂ in maniera del tutto simile a quanto riportato per il catalizzatore Pd/Al₂O₃.

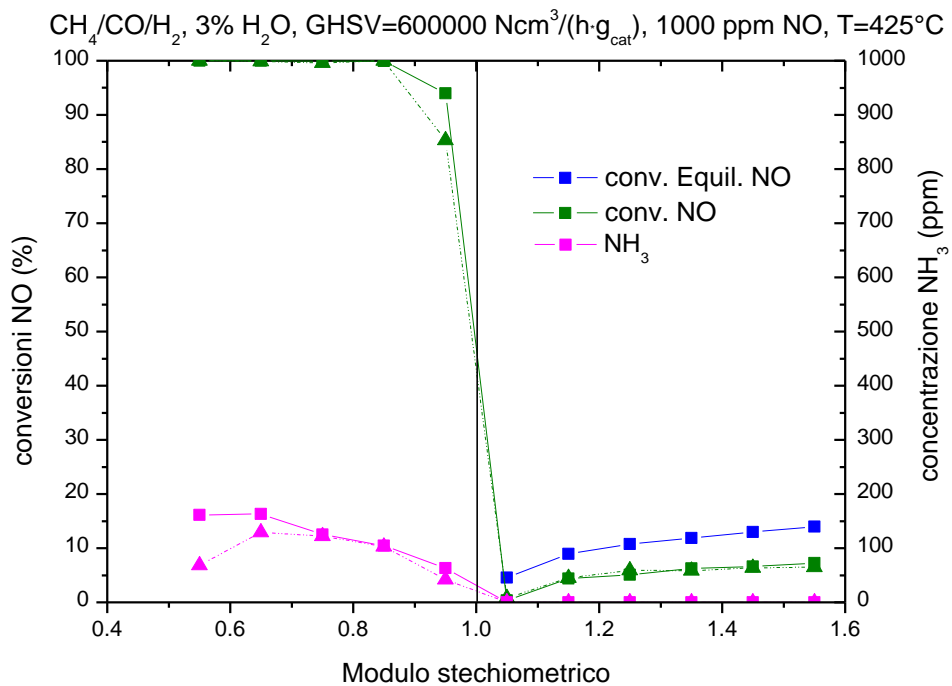


Figura 4.16, Confronto conversione di NO (%) e produzione di NH₃ (ppm) tra le prove di riferimento dei catalizzatori Pd/Al₂O₃ (linea tratteggiata) e Pd/CeO₂-Al₂O₃ (linea continua)

4.7.3 Confronto effetto di NO

Per evidenziare l'effetto di NO sul sistema comprendente CeO₂ si sono fatte prove ad oscillazione del modulo stechiometrico in presenza ed in assenza di 1000 [ppm] di NO come descritto nella sezione di spiegazione delle procedure del capitolo 2. I risultati delle prove con e senza NO sono riportati in Figura 4.17.

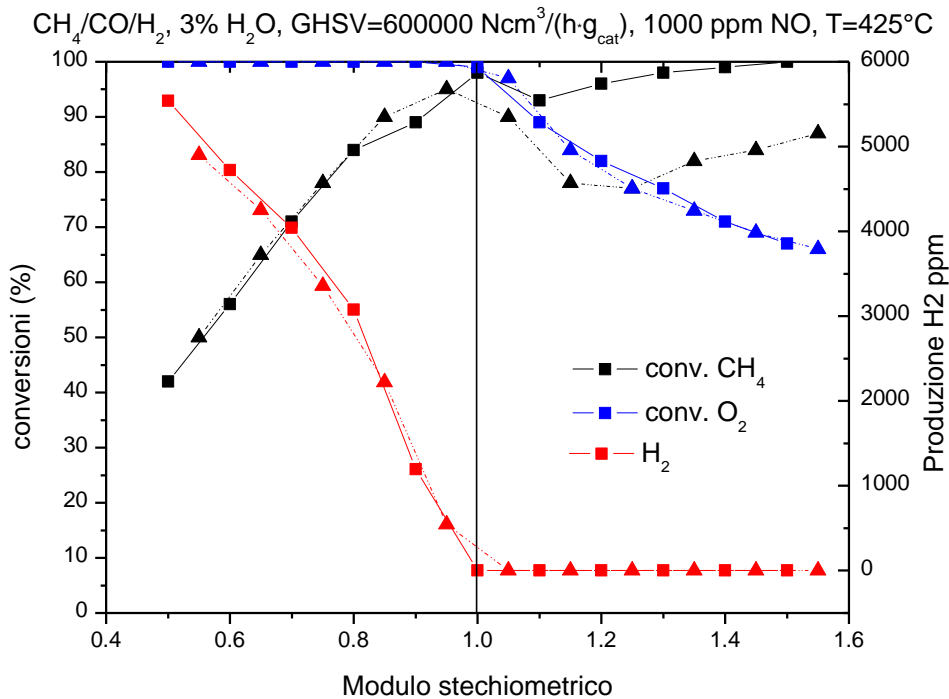


Figura 4.17, Andamento delle conversioni di metano ed ossigeno e della produzione d'idrogeno senza NO in alimentazione (linea continua) ed in presenza di 1000 ppm di NO alimentati (linea tratteggiata).

Il comportamento di questo catalizzatore in presenza di NO è molto simile a quanto visto nel sistema senza CeO₂. Anche in questo caso è molto chiara la dinamica di differente comportamento in condizioni ricche e magre di alimentazione già spiegata per il catalizzatore Pd/Al₂O₃. Si vede infatti come non vi sia alcun effetto conseguente alla presenza di ossido d'azoto in condizioni di modulo stechiometrico inferiori a 1. È invece evidente come in condizioni lean la presenza di NO, e di NO₂ prodotto per ossidazione, inibisca la conversione di metano in accordo con quanto già osservato in precedenza [34].

Un confronto di attività per i due catalizzatori in presenza di ossidi di azoto è stato già discusso nel precedente paragrafo quando si analizzava la prova di riferimento (figura 4.15). Per completezza si riporta anche un confronto dei risultati relativi alle prove in assenza di NO per i due sistemi (figura 4.18). È possibile notare anche in queste condizioni come la presenza di CeO₂ nel supporto porti ad un generale lieve miglioramento dell'attività su tutto il campo di moduli stechiometrici indagati. In condizioni ricche infatti è migliorata la conversione di metano per effetto della reazione di steam reforming, mentre in condizioni magre la migliore ossidazione del catalizzatore ne aumenta la combustione ad opera dell'ossigeno alimentato.

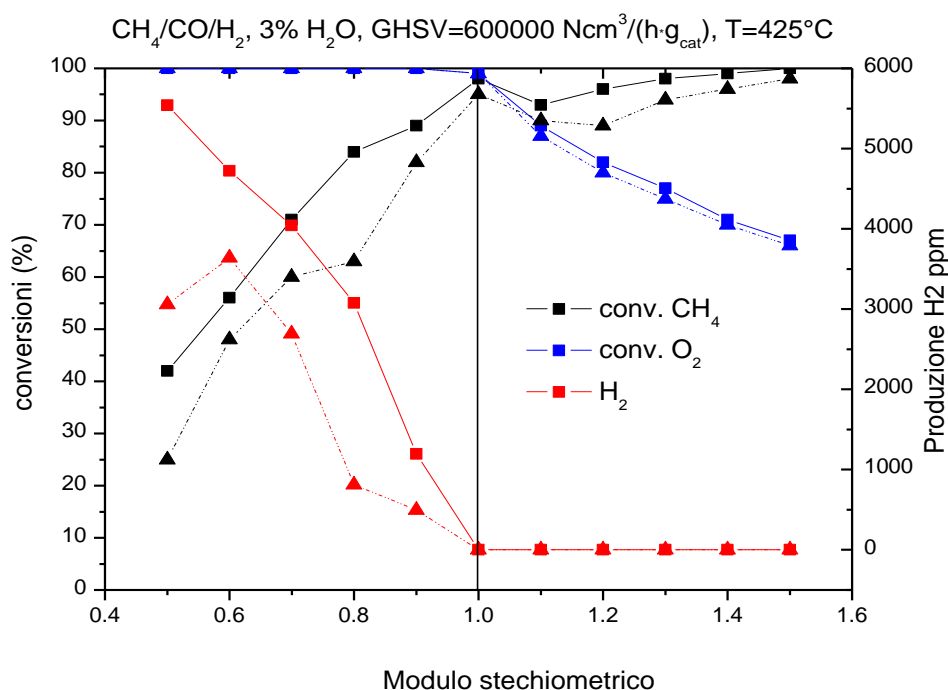


Figura 4.18, Confronto conversioni di metano e di ossigeno e di produzione d'idrogeno tra i due catalizzatori: Pd/Al₂O₃ linea tratteggiata e Pd/CeO₂-Al₂O₃ linea continua.

4.7.4 Effetto di miscela combustibile alimentata

Come si è visto un rilevante fattore che influenza la riduzione del catalizzatore è la miscela combustibile alimentata. Vengono quindi anche in questo caso proposti inizialmente i dati relativi all'effetto indagato per il solo catalizzatore

con CeO_2 (in Figura 4.19) per poi procedere ad un confronto col sistema che ne è privo.

Dai dati riportati è possibile notare come non vi siano rilevanti differenze di comportamento al passando da alimentazione di solo metano a quella di miscela $\text{CH}_4/\text{CO}/\text{H}_2$ per il catalizzatore contenente ceria in condizioni di eccesso di ossigeno. I valori di conversione in condizioni lean sono infatti sovrapposti, anche se è necessario sottolineare quanto la loro vicinanza al 100% renda difficile fare distinzioni di comportamento cinetico. In condizioni rich invece si evidenzia una rilevante differenza di conversione di metano dovuta ai diversi quantitativi di ossigeno residui per l'ossidazione di metano a seguito dell'ossidazione di idrogeno e monossido di carbonio quando questi vengono alimentati col combustibile.

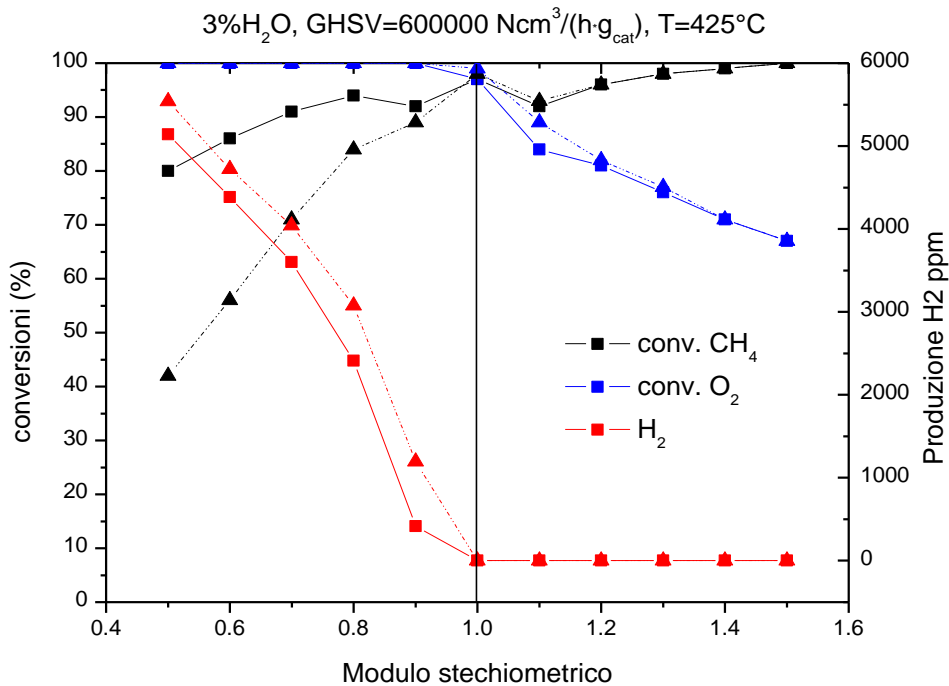


Figura 4.19, Conversioni di metano e di ossigeno e produzione di idrogeno per il catalizzatore $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ quando si alimenta solo metano (linea continua) e quando si alimenta la miscela combustibile $\text{CH}_4/\text{CO}/\text{H}_2$ (linea tratteggiata).

Confrontando le prove ad oscillazione del modulo stechiometrico con alimentazione di solo metano per i catalizzatori $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (figura 4.20) è possibile rilevare notevoli differenze di comportamento.

È molto evidente come l'aggiunta di CeO_2 al supporto catalitico comporti un netto miglioramento nella riduzione del sistema anticipando la comparsa di H_2 a valori di modulo stechiometrico pari a 0,9 e non solo un aumento dell'attività nei confronti della reazione di steam reforming. Si vede comunque che in questo caso non è 0,9 ma 0,8 il valore reale del modulo stechiometrico che innesci il benefico effetto della riduzione sia in condizioni ricche che poi nelle seguenti condizioni magre ad $S=1,2$. Il catalizzatore contenente ceria quindi presenta una criticità nella riduzione a valore del modulo stechiometrico pari a 0,9 mentre il primo catalizzatore testato mostra l'inizio della propria riduzione solo al valore di 0,6.

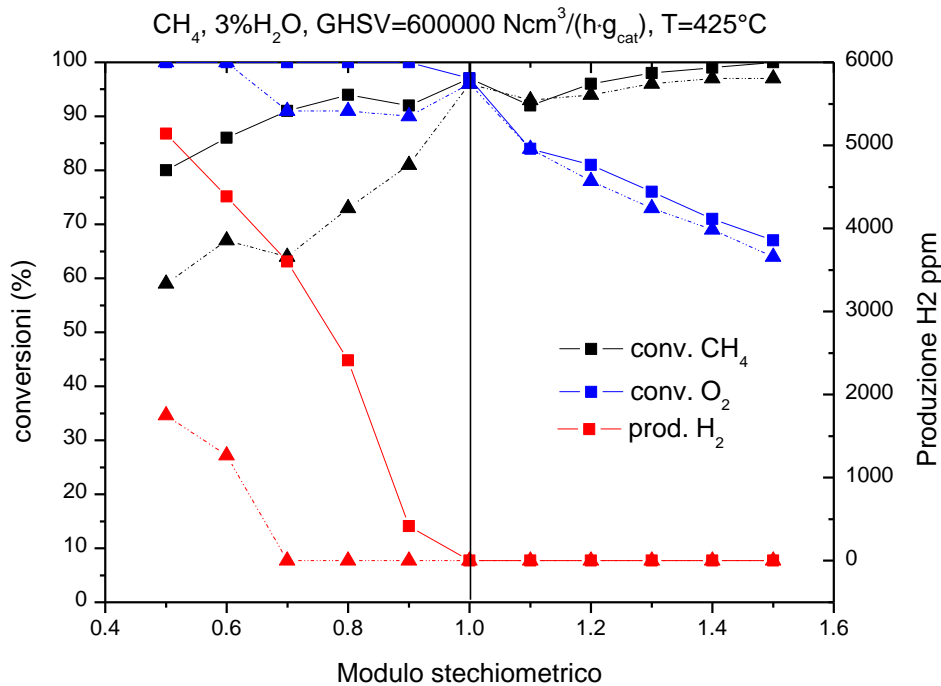


Figura 4.20, Confronto conversioni di CH_4 , di O_2 e produzione idrogeno per i catalizzatori $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (linea tratteggiata) e $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (linea continua)

In condizioni lean invece non si evidenziano notevoli differenze soprattutto perché le conversioni sono schiacciate verso il 100% e ciò non permette di distinguere l'eventuale contributo dato dalla ceria all'ossidazione di metano.

4.7.5 Confronto di effetto di Temperatura

L'ultimo fattore investigato che ha impatto notevole su conversione e su riduzione del sistema è la temperatura. Per fare ciò si sono effettuate due prove nelle identiche condizioni già riportate per il catalizzatore Pd/Al₂O₃. I risultati delle stesse sono mostrati in figura 4.21.

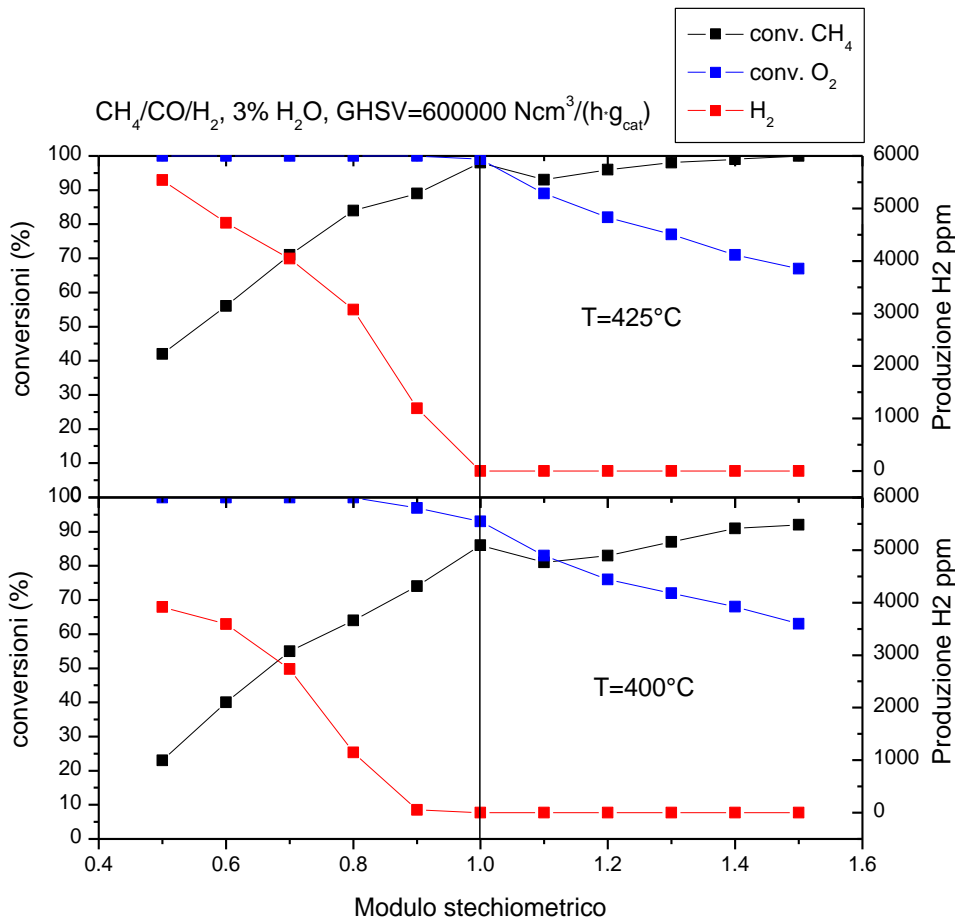


Figura 4.21, Conversioni di metano, di ossigeno e produzione di idrogeno per il catalizzatore Pd/CeO₂-Al₂O₃ in due prove a diverse temperature: 425 °C in alto e 400 °C in basso.

È possibile anche in questo caso notare l'importante effetto della temperatura sulla conversione di metano. Nel lato lean infatti è possibile rilevare come essa influenzi l'ossidazione di metano, nel lato rich, dove l'ossidazione è limitata stechiometricamente dal completo esaurimento dell'ossigeno, essa ha invece un

effetto notevole sulla conversione di metano ad opera della reazione di steam reforming.

Se si confrontano le prove condotte a 400 [°C] per i due catalizzatori in presenza ed assenza di ceria si potranno notare rilevanti differenze di comportamento (Figura 4.22).

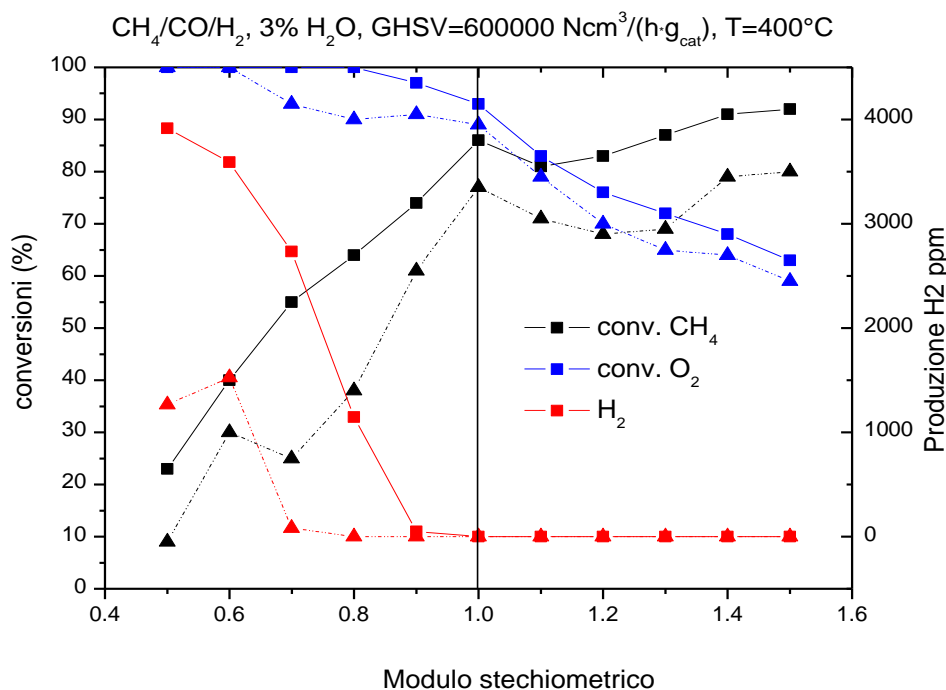


Figura 4.22, Confronto conversioni di metano e di ossigeno e produzione di idrogeno in miscela ed a temperatura di 400 °C per i catalizzatori Pd/Al₂O₃ (linea tratteggiata) e Pd/CeO₂-Al₂O₃ (linea continua).

Come è evidente fin da una prima osservazione dei risultati riportati, il secondo sistema testato si comporta notevolmente meglio per tutti i valori di modulo stechiometrico indagati. Innanzitutto ancora una volta la riduzione in condizioni rich è molto anticipata a quantità di ossigeno alimentato più elevate grazie al contributo positivo dato dalla ceria. Inoltre si vede che anche in condizioni magre il catalizzatore consente una conversione di metano più elevata pure a queste temperature.

5. Studio di comportamento alla riduzione del catalizzatore ECOCAT 9% Pd/CeO₂-Al₂O₃.

5.1 Introduzione

Nel capitolo conclusivo di questo lavoro si descrivono i risultati relativi alle prove sul catalizzatore 9% Pd/CeO₂-Al₂O₃ supportato con ceria e zirconia della ditta ECOCAT. I test svolti su questo sistema avevano lo scopo di migliorare la comprensione del comportamento in riduzione dei catalizzatori a base Pd. Come si è visto nel capitolo precedente infatti il comportamento del sistema è complesso. Ciò che è chiaro è come la riduzione del palladio sia strettamente legata alla sua attività in combustione del metano, ma un'importante incognita resta l'aumentata attività che si trova in corrispondenza di alimentazione leggermente ricca. Per questa ragione si è ritenuto opportuno sottoporre il catalizzatore in esame a prove di TPR che si concentrassero sull'analisi del fenomeno. Bisogna dire che per questo catalizzatore non sono state possibili analisi di caratterizzazione precise a causa dei vincoli di riservatezza legati all'accordo di fornitura.

5.2 Condizionamento ed attività catalitica:

Come per i primi due catalizzatori, anche in questo caso si è effettuata inizialmente una prova di condizionamento. Come si vede bene in Figura 5.1, questa volta l'effetto del condizionamento è stato notevolmente più rilevante. Il catalizzatore fresco infatti mostrava un'attività molto ridotta che si è stabilizzata solo dopo un numero elevato di pulsanti riducenti ad un valore di poco superiore al 60%.

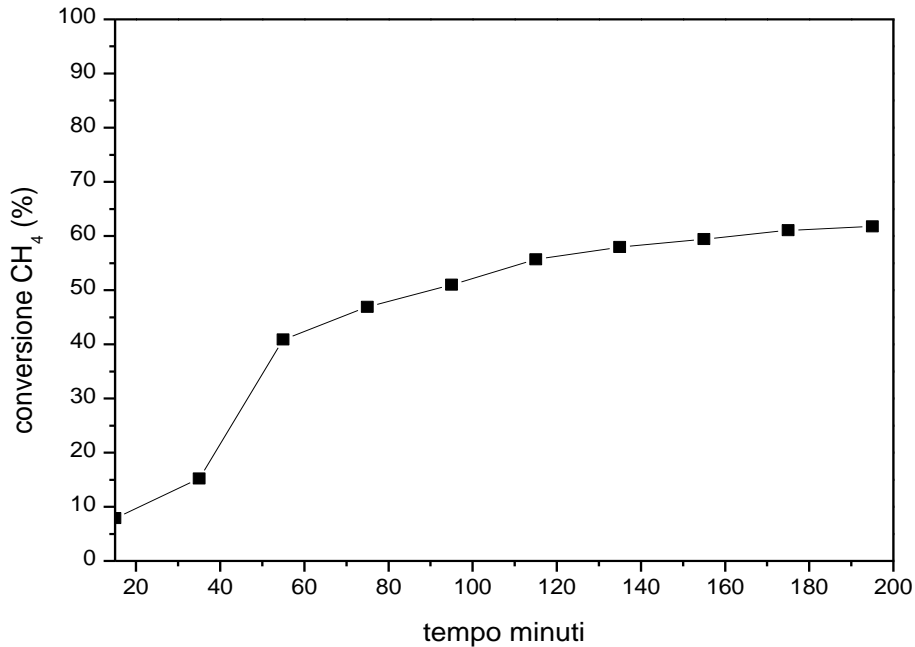


Figura 5.1, Andamento della conversione di metano nel tempo durante una prova di condizionamento.

Per verificare che il comportamento di questo catalizzatore fosse simile a quelli precedentemente analizzati è stata effettuata una prova ad oscillazioni del modulo stechiometrico, i cui risultati sono riportati in Figura 5.2. È possibile comunque riconoscere in questa prova le caratteristiche salienti già evidenziate nel caso degli altri catalizzatori: conversione elevata di CH₄ per combustione in condizioni magre, aumento di conversione in condizioni leggermente ricche rispetto al caso stechiometrico con corrispondente completo consumo di ossigeno, produzione di idrogeno crescente al diminuire del modulo stechiometrico associabile alle reazioni di steam reforming e water gas shift.

Un confronto quantitativo non è invece possibile in quanto le condizioni di prova sono significativamente differenti: minore velocità spaziale ($GHSV=400000$ [Ncm³/h·g_{cat}] anziché 600000 [Ncm³/h·g_{cat}]), minore concentrazione di H₂O (1% anziché 3%), assenza di NO, assenza di CO ed H₂.

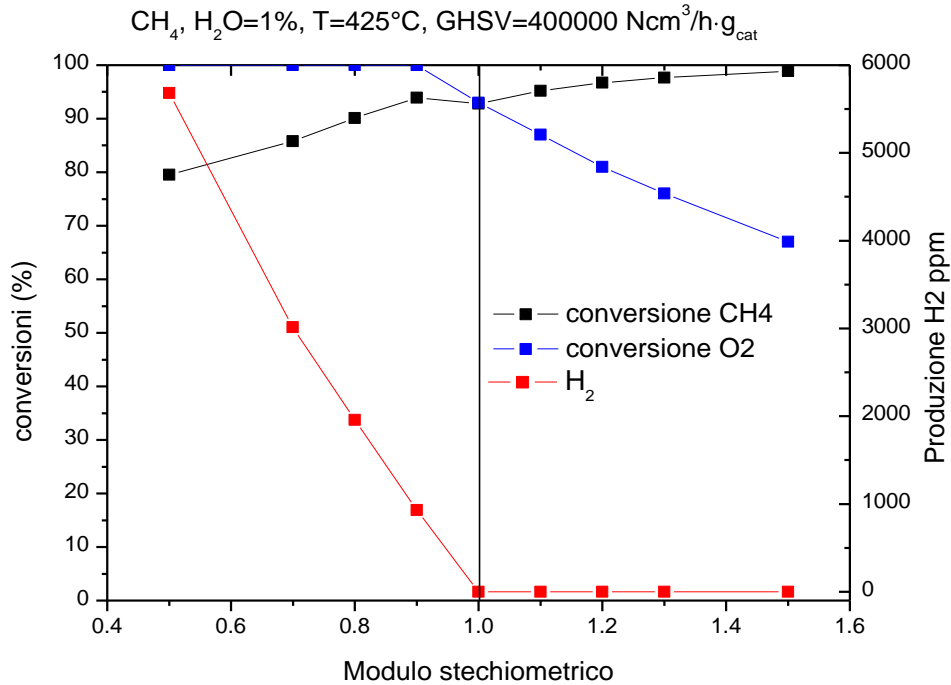


Figura 5.2, Andamento di conversioni di metano, di ossigeno e produzione di idrogeno in prova ad oscillazione del modulo stechiometrico per il catalizzatore 9% Pd/CeO₂-Al₂O₃ fornito dalla ditta ECOCAT.

5.3 TPR

La tipologia di prove che si sono condotte prevedeva di sottoporre il catalizzatore a rampe programmate di temperatura con diverse concentrazioni di ossigeno in ingresso, come descritto nel capitolo 2. In particolare, anche in questo caso è stato usato il modulo stechiometrico S come parametro per caratterizzare le diverse prove. Così facendo il valore di ossigeno alimentato assume maggiore significato essendo rapportato con il quantitativo di ossigeno stechiometrico necessario alla completa combustione del metano. Si ricorda inoltre che la miscela combustibile alimentata prevede la sola presenza di metano, quindi senza l'introduzione di H₂ o CO.

Si riportano in Figura 5.3 le concentrazioni di CH₄, O₂, CO₂ ed H₂ misurate attraverso l'utilizzo dello spettrometro di massa per tre prove TPR condotte a diverso modulo stechiometrico, che verranno illustrati in seguito in maggiore dettaglio.

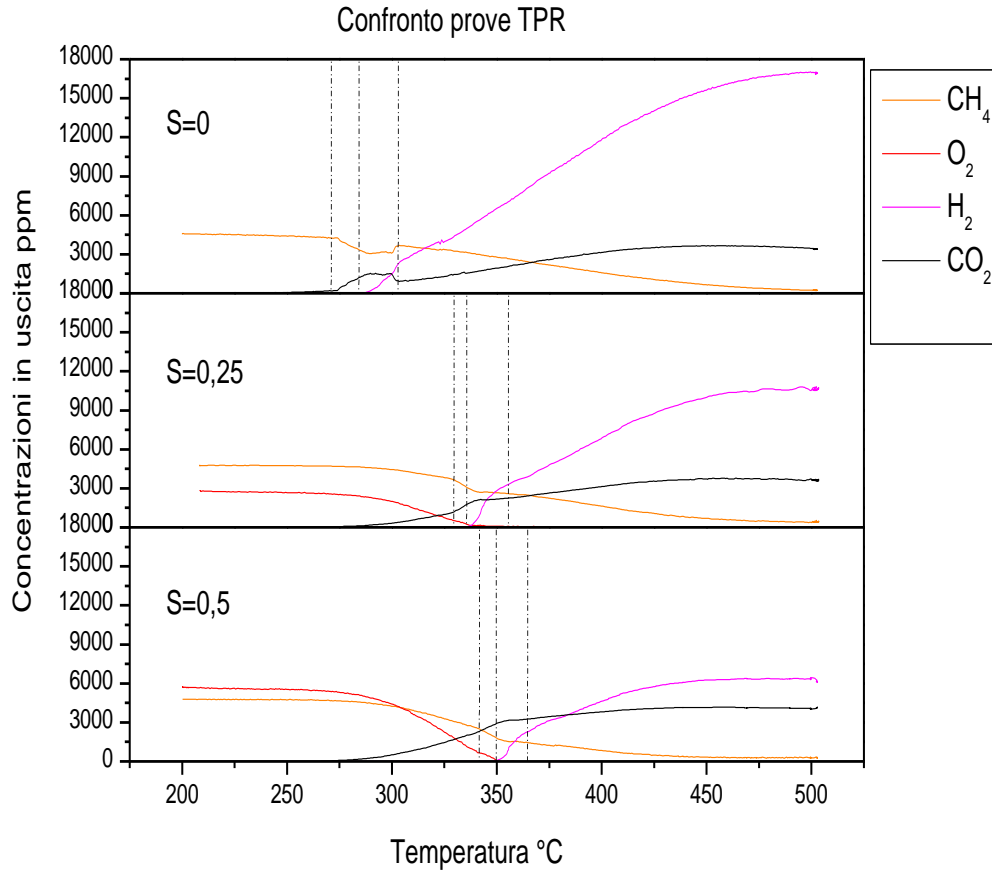


Figura 5.3, Concentrazioni di metano, ossigeno, idrogeno ed anidride carbonica per le tre differenti prove TPR svolte a diversi valori di modulo stechiometrico.

È bene premettere che la prima prova è stata effettuata con una velocità spaziale pari a $50000 \text{ [Ncm}^3/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}]$ mentre per le altre due GHSV corrispondeva ad un valore di $150000 \text{ [Ncm}^3/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}]$. Come si è già visto nel capitolo precedente la velocità spaziale è un parametro molto importante nella definizione dell'attività catalitica ed è quindi necessario fare attenzione a confrontare le prove con la dovuta cautela.

Si osserva come il comportamento del catalizzatore in queste condizioni di prova sia molto complesso. Per cercare di comprendere più a fondo i fenomeni principali è meglio analizzare le tre prove separatamente.

5.3.1 Analisi di prova in assenza di ossigeno

Per iniziare conviene prendere in considerazione la prova effettuata in completa assenza di ossigeno i cui risultati sono riproposti nella Figura 5.4.

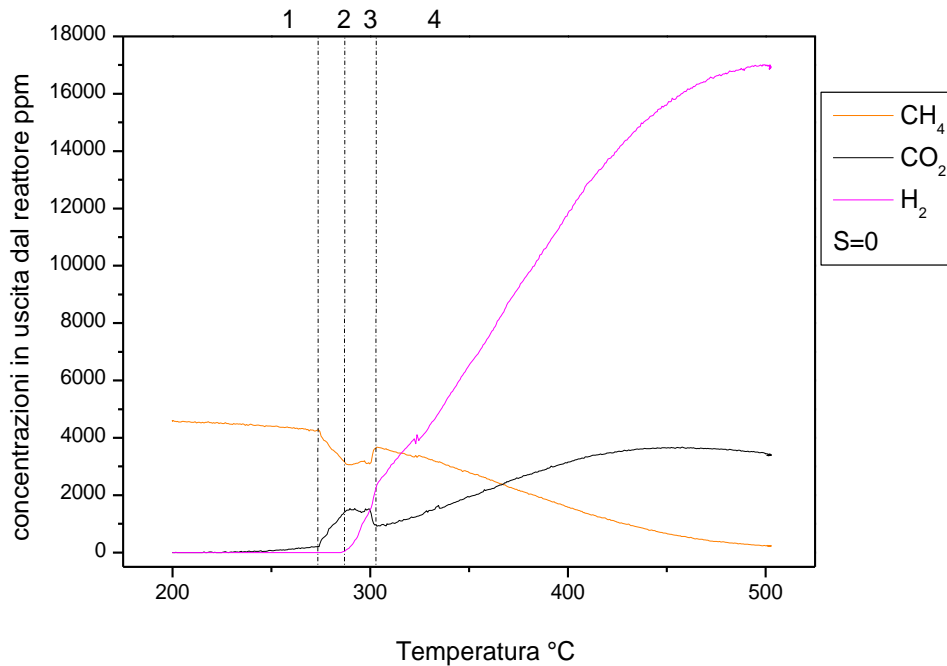


Figura 5.4, Concentrazioni di metano, anidride carbonica ed idrogeno per la prova TPR in assenza di ossigeno

Partendo dalla temperatura di inizio prova di 200 [°C] è possibile notare come il grafico delle concentrazioni presenti quattro fasi notevoli, che sono state evidenziate in Figura.

Innanzitutto si vede come a basse temperature (1) vi sia solo una debole conversione di metano. Questo, in assenza di ossigeno in alimentazione, è imputabile all'inizio di reazioni di "pre-riduzione" per le quali il CH₄ si ossida in piccola parte per effetto dell'ossigeno presente sul catalizzatore. Questo si può definire come un fenomeno di induzione di riduzione probabilmente associato alla formazione dei siti sui quali l'attivazione del metano consente alla riduzione di procedere più rapidamente. Ad un certo punto però la concentrazione di CH₄ presenta un brusco calo e si osserva un corrispondente aumento di concentrazione di CO₂. Questo è dovuto all'inizio effettivo della riduzione massiva del catalizzatore. Il metano presente in alimentazione infatti

inizia a consumare l'ossigeno legato al palladio in maniera molto rapida (2). Col procedere della riduzione all'aumentare della temperatura si inizia a vedere la comparsa di H_2 . Questo è un punto notevole che indica l'inizio delle reazioni di Steam Reforming e Water Gas Shift favorite dalla presenza di Pd^0 . Per un certo periodo quindi risultano contemporaneamente attive sia le reazioni di riduzione del catalizzatore che quelle di Reforming e Shift (3). È visibile in questo caso anche la conclusione della riduzione del catalizzatore in corrispondenza della quale si vede una diminuzione di concentrazione di CO_2 . L'unica reazione che contribuisce da questo punto in poi al consumo di metano è quindi la reazione di steam reforming accompagnata dalla WGS che converte gran parte della CO prodotta in H_2 e CO_2 (4).

Dai dati che si sono ricavati si può pensare ad un'ipotesi plausibile di spiegazione delle dinamiche di riduzione che viene ora illustrata. A partire dalla fase (2), raggiunta una certa temperatura, l'ossigeno presente sul catalizzatore inizia a ridursi in vari punti dello stesso ad opera del metano alimentato. Questo comporta la liberazione di calore per le avvenute reazioni di combustione che viene trasportato verso la parte finale del reattore per avvezione dai gas. È proprio qui, dove le temperature possono essere maggiori, che si può ipotizzare che la riduzione si completi per prima. A partire da questo momento (inizio fase (3)) nella coda del reattore sarà presente solo Pd^0 e si inizierà a vedere la presenza di idrogeno in uscita. È infatti assai improbabile che possa uscire H_2 dal reattore in presenza di ossigeno reattivo nella parte terminale dello stesso. L'aumento di produzione di idrogeno in maniera molto rapida (con derivata maggiore rispetto alla fase successiva) e la dilazione nel tempo della conclusione del picco di riduzione lasciano ipotizzare che il fronte di riduzione risalga quindi il letto catalitico a partire dal fondo allungando la dimensione dello stesso disponibile per le reazioni di SR fino a raggiungere l'ingresso del letto (inizio fase (4)).

Una schematizzazione del fenomeno è riportata nella Figura 5.5, dove i rettangoli a pois rappresentano la parte di letto parzialmente ridotta, mentre quelli a righe mostrano la porzione completamente ridotta che aumenta fino a comprendere tutto il catalizzatore.

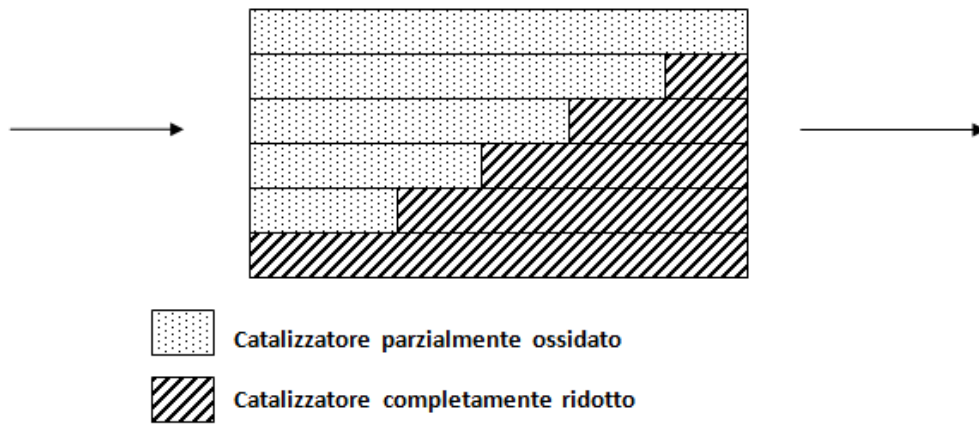


Figura 5.5, Schematizzazione del fenomeno di riduzione del letto catalitico durante la prova TPR in assenza di ossigeno

5.3.2 *Analisi di prove in presenza di ossigeno*

Si possono ora analizzare più in dettaglio anche le due prove in presenza di ossigeno.

Prendendo in esame i risultati riportati in Figura 5.6, la prima differenza che si osserva rispetto al caso in assenza di ossigeno è la presenza di una quinta fase che si innesta tra la fase in cui il reattore è inattivo e l'inizio della riduzione. Questa fase è associata alla presenza delle reazioni di combustione di metano ad opera dell'ossigeno alimentato. La fase di riduzione del catalizzatore è quindi posticipata finché non si raggiunga un'adeguata conversione di ossigeno. Questo ricorda da vicino quanto visto nel capitolo precedente in cui si vedeva un aumento repentino della conversione di O_2 in condizioni sufficientemente ricche in corrispondenza della riduzione del catalizzatore.

Ciò che si evidenzia nelle condizioni di prova TPR a modulo stechiometrico non nullo è che il catalizzatore inizia a ridursi ancora in presenza di una piccola quantità di ossigeno che si esaurisce in corrispondenza della completa riduzione della parte finale del catalizzatore. Si nota infatti che l'esaurimento dell'ossigeno alimentato si ha in corrispondenza della comparsa dell'idrogeno tra i prodotti in entrambi i casi. In questo caso non è necessario appellarsi ad un effetto termico (comunque presente) per giustificare l'ipotesi che la riduzione si concluda per prima nella parte finale del letto. Basta infatti ricordare che all'interno del catalizzatore la concentrazione di O_2 non è uniforme ed, anzi, all'ingresso sarà sempre presente la quantità di ossigeno prevista in

alimentazione che andrà progressivamente diminuendo procedendo all'interno del letto catalitico. È quindi estremamente probabile che il luogo in cui la concentrazione di ossigeno si annulla per prima sia la base del reattore. Anche in questo caso si ha poi un fenomeno di risalita del fronte di riduzione fino al raggiungimento di condizioni stazionarie.

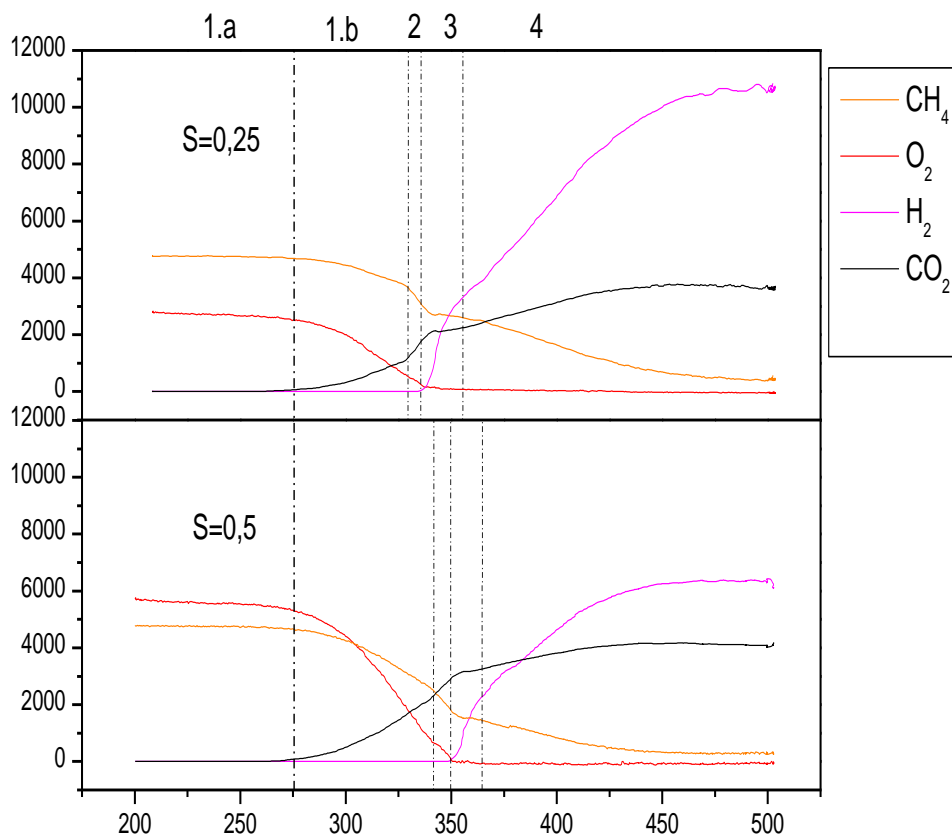


Figura 5.6, concentrazioni di metano, ossigeno, idrogeno ed anidride carbonica per le prove TPR in presenza di ossigeno. Modulo stechiometrico 0,25 in alto e modulo stechiometrico 0,5 in basso.

Un'altra notevole differenza rispetto al caso precedente è inoltre il fatto che non sia bene evidente un inizio ed una fine della fase di riduzione del catalizzatore. Per riuscire ad individuarle è stato necessario procedere ad una quantificazione del fenomeno.

5.3.3 Quantificazioni

Ricapitolando le reazioni che si devono considerare sono:

Nella fase (1.b)



Nella fase (2) interviene anche



Infine nella fase (3) si aggiungono



Che poi rimangono le uniche attive nella fase (4).

La presenza di tutte le reazioni elencate ed il loro contemporaneo sovrapporsi rende difficoltosa la quantificazione del fenomeno.

In ogni caso il modus operandi per il calcolo della quantità di ossigeno di catalizzatore O_{cat} consumata, prevede il calcolo del grado di avanzamento della reazione (5.2). Questo è possibile attraverso il calcolo dei gradi di avanzamento di tutte le reazioni. In particolare il sistema da risolvere è il seguente:

$$\begin{cases} O_{2,out} = O_{2,in} - 2\varepsilon_1 \\ CH_{4,out} = CH_{4,in} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 \\ CO_{2,out} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_4 \\ H_{2,out} = 3\varepsilon_3 + \varepsilon_4 \end{cases}$$

Dove le ε rappresentano i gradi di avanzamento delle varie reazioni.

Grazie a quest'analisi è quindi possibile ottenere l'andamento delle varie reazioni al variare della temperatura. Inoltre, a partire dai gradi di avanzamento calcolati e ricordando le stechiometrie delle reazioni, si possono stimare:

- La conversione di metano attribuibile a steam reforming: $\chi_{SR} = \frac{\varepsilon_3}{CH_{4,in}} * 100$ [%]
- il quantitativo di ossigeno proveniente dal palladio che reagisce nell'ossidazione del metano: $Q_{O_{cat}} = 4 * \varepsilon_2$ [$\mu\text{mol/s}$] (dove 4 rappresenta il coefficiente stechiometrico dell'ossigeno del catalizzatore nella reazione (2))
- l'effettivo quantitativo cumulato di palladio ridotto: $Pd_{red}(t) = \int_0^t Q_{O_{cat}} dt$
- dal dato di avanzamento della reazione ε_2 è inoltre possibile identificare anche il principio e la fine delle fasi (2) e (3) di cui si è parlato precedentemente e che risulterebbero altrimenti di difficile individuazione.

5.3.4 Risultati

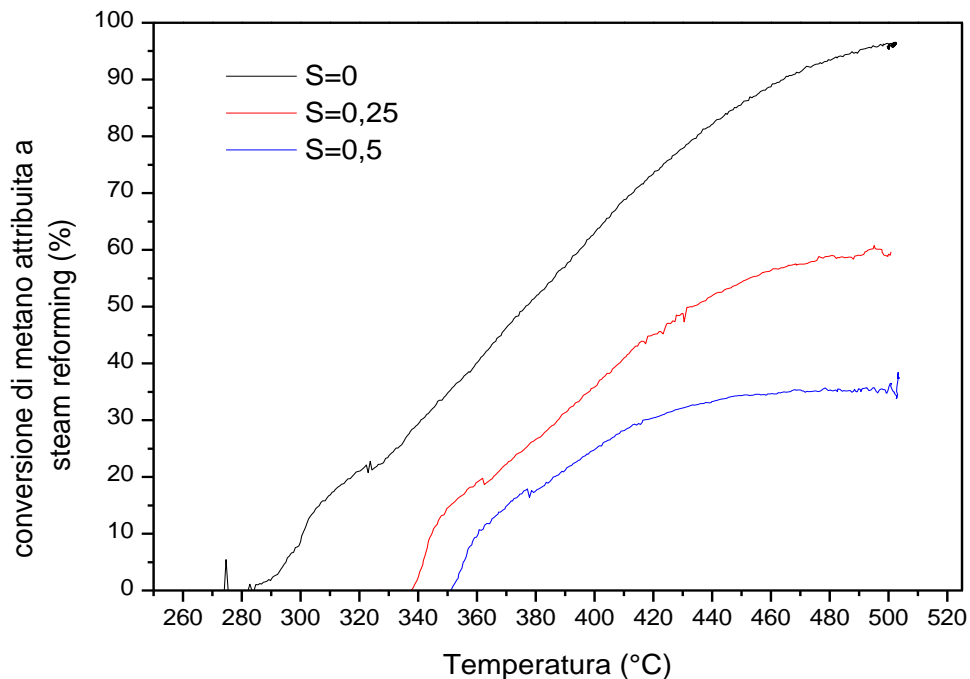


Figura 5.7, valori di conversione di metano attribuita a steam reforming durante le prove TPR a vari valori del modulo stechiometrico. S=0 linea nera, S=0,25 linea rossa ed S=0,5 linea blu.

Nel grafico mostrato in Figura 5.7 è riportato l'andamento della conversione di metano attribuita allo steam reforming nei tre casi. Bisogna ricordare che il valore relativo alla prova in assenza di ossigeno non è confrontabile con gli altri due a causa della diversa velocità spaziale a cui è stata effettuata. Si può comunque vedere come in quelle condizioni la conversione di metano a 500 [°C] sia pressoché completa ad opera dello steam reforming. Confrontando invece i risultati per le due prove in presenza di ossigeno si può vedere come al crescere del quantitativo di O₂ il peso dello steam reforming in conversione di metano diminuisca.

Le quantità di ossigeno di catalizzatore reagito in [$\mu\text{mol/s}$] sono riportate in Figura 5.8 e 5.9 per i tre casi. Il caso in assenza di ossigeno è riportato a parte perché ricavato con spaziale più bassa e quindi non correttamente confrontabile.

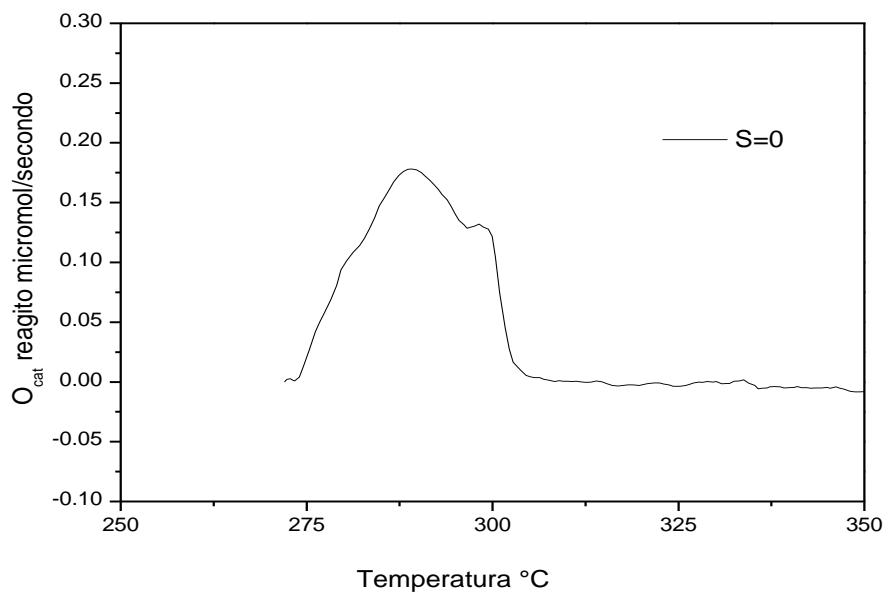


Figura 5.8. Quantitativi di ossigeno ridotto in micromol/secondo per la prova in assenza di ossigeno

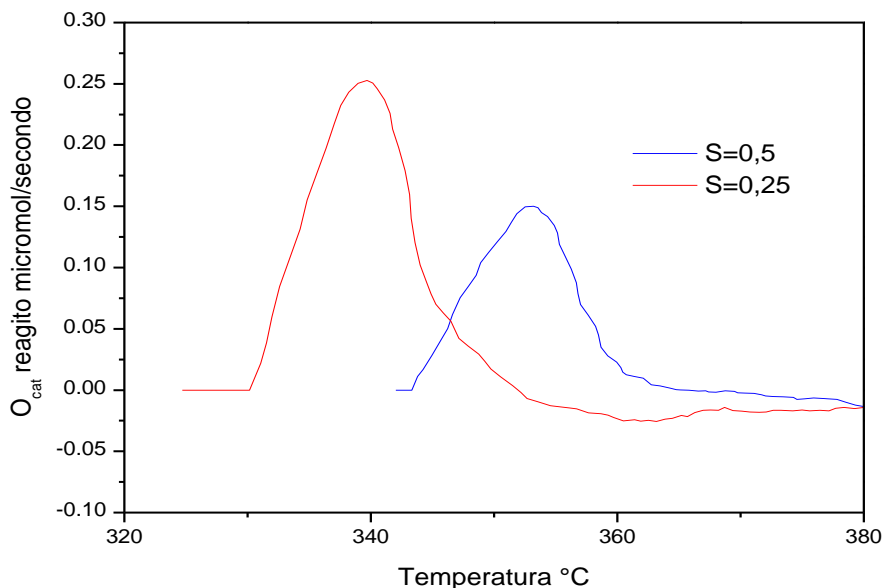


Figura 5.9, Ossigeno del catalizzatore reagito per ossidare il metano. Confronto di risultati di TPR con modulo stechiometrico 0,5 (blu) e con modulo stechiometrico 0,25 (rossa)

Si riportano quindi i valori cumulati del palladio ridotto nei vari casi (Figura 5.10) ed una tabella riassuntiva dei risultati (Tabella 5.1).

Tabella 5.1. Risultati di prove TPR. Temperatura d'inizio riduzione, Temperatura di fine riduzione e quantità complessiva di palladio ridotto per i diversi valori del modulo stechiometrico

	S=0	S=0,25	S=0,5
T inizio riduzione [°C]	270	331	342
T fine riduzione [°C]	301	355	365
Totale Pd ridotto [μmol]	42	35	21

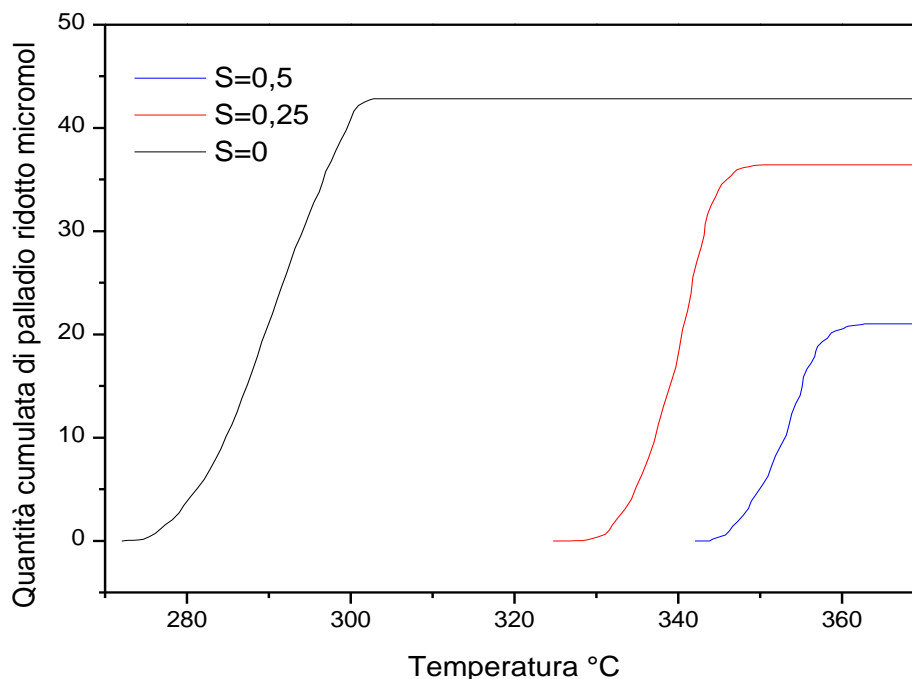


Figura 5.10, Quantità cumulata di palladio ridotta durante le tre prove TPR a diversi valori del modulo stechiometrico.

Riguardo ai risultati ottenuti è necessario fare alcune considerazioni. Innanzitutto è evidente come la temperatura di inizio riduzione cresca al crescere del modulo stechiometrico. Questo è abbastanza comprensibile se si ricorda che il catalizzatore deve essere in grado di consumare gran parte dell'ossigeno prima di poter iniziare la fase di riduzione. La conversione dovrà essere tanto più elevata quanto maggiore è l'ossigeno alimentato e ciò spiega l'innalzamento della temperatura di soglia della riduzione. Secondariamente le moli di palladio ridotto diminuiscono al crescere di S . Questo potrebbe essere imputabile ad una diversa quantità di letto catalitico ridotta come viene illustrato dalla Figura 5.11. Una porzione di letto infatti è presumibilmente dedicata sempre alla conversione dell'ossigeno presente in alimentazione (nei casi $S > 0$) per mezzo della combustione di metano. Questa porzione di letto diminuirà di dimensioni al diminuire della concentrazione di O_2 ed al crescere della temperatura. L'altra parte di letto invece è completamente ridotta ed attiva nella reazione di steam reforming. A riprova di questo si può anche rivedere come si trovino diversi gradi di avanzamento della reazione di conversione di metano con steam reforming nei tre casi, che potrebbe essere associato alla diversa

lunghezza di letto disponibile alla reazione (e quindi al diverso tempo di contatto apparente). Per quanto riguarda l'interfaccia tra le due diverse porzioni di letto catalitico, è possibile che in essa si creino delle condizioni di carenza di ossigeno e che queste portino alla parziale riduzione del catalizzatore, condizione che, in linea con quanto ipotizzato nei capitoli precedenti, potrebbe essere estremamente favorevole per la combustione del metano [24, 33].

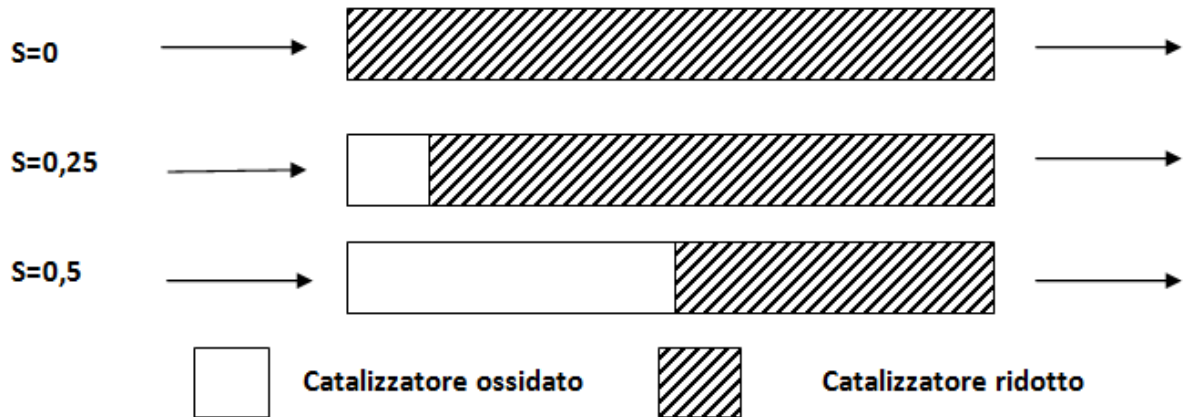


Figura 5.11, Schematizzazione delle condizioni ipotizzate del catalizzatore durante la prova TPR

In conclusione i risultati descritti in questo capitolo evidenziano come la riduzione del palladio ossido, con le conseguenti variazioni di attività catalitica, abbia un comportamento complesso caratterizzato da una propagazione controcorrente del fronte di riduzione e da un'estensione della zona di riduzione crescente al diminuire della concentrazione di ossigeno e, presumibilmente, all'aumentare della temperatura. Tale comportamento può avere una profonda influenza sulle prestazioni di abbattimento delle emissioni di metano del sistema.

Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi sono stati studiati catalizzatori “tre vie” a base di palladio per l’abbattimento di emissioni inquinanti da veicoli con motori stechiometrici alimentati a gas naturale. I catalizzatori “tre vie” infatti, pur essendo una tecnologia largamente diffusa e consolidata per quanto riguarda il controllo delle emissioni inquinanti per motori alimentati a benzina, presentano un comportamento insoddisfacente e poco compreso nell’ossidazione di metano, molecola caratterizzata da una reattività inferiore rispetto a quella degli idrocarburi superiori.

Allo scopo di approfondirne la comprensione del comportamento in ossidazione di CH_4 sono stati preparati in laboratorio due sistemi a base di palladio supportato su allumina con e senza CeO_2 , un tradizionale promotore redox nei catalizzatori “tre vie”. I catalizzatori esaminati sono stati ottenuti mediante la procedura di dry impregnation di deposizione di sali precursori di palladio e promotori (CeO_2) su un supporto a base di Al_2O_3 commerciale. Entrambi i sistemi sono caratterizzati da un contenuto di palladio pari al 6% ponderale, in linea con i quantitativi tipici di sistemi commerciali.

I risultati della caratterizzazione chimico-fisica hanno evidenziato come per entrambi i sistemi studiati la modalità preparativa adottata garantisca una buona dispersione del metallo attivo, che, come evidenziato da misure XRD, è molto simile in presenza ed in assenza di ossido di cerio. Si è inoltre evidenziato che l’aggiunta di ceria comporta una lieve diminuzione del volume poroso e dell’area superficiale. Viceversa è stata notata un’importante influenza dell’ossido di cerio sul comportamento redox del palladio. In particolare le misure TPO hanno evidenziato un forte effetto promotore sulla riossidazione del palladio metallico.

L’attività catalitica è stata studiata per mezzo di prove ad oscillazione tra condizioni ricche e condizioni magre del modulo stechiometrico, che richiamano le modalità operative dei catalizzatori “tre vie”. Le prove sono state condotte per evidenziare l’effetto di composizione di alimentazione (modulo stechiometrico, presenza di NO, composizione del combustibile) e temperatura in particolare sulle prestazioni di conversione di CH_4 .

Il comportamento del catalizzatore $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ha evidenziato alcune caratteristiche notevoli:

i) attività di combustione di metano in condizioni di alimentazione magra superiore a quella riscontrata in sistemi commerciali precedentemente studiati;

ii) incremento della conversione di metano in corrispondenza di valori del modulo stechiometrico leggermente inferiori ad uno. Tale incremento si registra solamente nel caso in cui avvenga la riduzione del catalizzatore ed è ragionevolmente associato alla comparsa di una fase superattiva in seguito alla riduzione stessa. Le evidenze raccolte hanno consentito di formulare due ipotesi alternative sulla natura di tale fase. La prima prevede che l'attivazione avvenga su una coppia di siti $*-O*$ (sito libero e sito occupato da O chemisorbito) sulla superficie di palladio metallico, la seconda invoca la presenza di palladio ossido parzialmente ridotto ricco di vacanze ossigeno superficiali. Ulteriori studi saranno necessari per discriminare tra le due proposte.

iii) presenza di reazioni di steam reforming e water gas shift sul palladio ridotto in condizioni rich evidenziate dalle produzioni nette di idrogeno

iv) maggiore difficoltà nella riduzione del palladio ossido, che come detto svolge un ruolo fondamentale nell'incremento delle prestazioni di conversione di CH_4 , al diminuire della temperatura, all'aumentare della velocità spaziale ed in assenza di forti agenti riducenti quali CO ed H_2 nel combustibile.

v) inibizione dell'attività di combustione di CH_4 in presenza di NO in condizioni magre attribuita all'adsorbimento competitivo sui siti maggiormente attivi di NO_2 prodotto per ossidazione di NO. Viceversa in condizioni ricche NO non influenza la conversione di CH_4 e viene completamente ridotto prevalentemente ad N_2 ed, in misura minore, ad ammoniaca.

Le stesse prove sono state effettuate anche per il catalizzatore $Pd/CeO_2-Al_2O_3$. Confrontando i risultati relativi ai due sistemi esaminati è stato evidenziato come l'apporto di ceria migliori le caratteristiche di attività del catalizzatore in tutte le condizioni indagate. Si è rilevato infatti un incremento di conversione di metano in condizioni di alimentazione sia con eccesso sia con difetto di O_2 . In condizioni di O_2 sovrestechiometrico tale incremento potrebbe essere dovuto all'effetto promotore dell'ossido di cerio sulla formazione di palladio ossido, ritenuta essere la fase più attiva nella combustione di metano in condizioni lean. Viceversa in condizioni di ossigeno sottostechiometrico l'ossido di cerio promuove, in analogia con quanto riportato in letteratura, l'attività di palladio metallico nelle reazioni di steam reforming e water gas shift. Si è inoltre osservato un'importante effetto di promozione dell'ossido di cerio sulla riduzione del palladio ossido al diminuire del modulo stechiometrico con positive ripercussioni sulle prestazioni complessive di conversione del CH_4 .

Al fine di indagare il particolare comportamento in riduzione di catalizzatori di abbattimento di emissioni di metano a base di palladio, sono state condotte prove di riduzione in programmata di temperatura (TPR) in presenza ed in assenza di ossigeno su un sistema commerciale $9\%Pd/CeO_2-Al_2O_3$ prodotto

dalla ditta ECOCAT. Le misure ottenute e le successive quantificazioni, hanno mostrato la complessità di comportamento del catalizzatore sottoposto a riduzione. In tali condizioni infatti il sistema presenta una variabilità di comportamento sia temporale che spaziale. Al procedere della prova in assenza di ossigeno sono state evidenziate quattro fasi principali: i) una prima fase di “pre-riduzione” probabilmente associata alla formazione di siti più favorevoli alla riduzione sulla superficie del palladio ad opera del metano; ii) una fase successiva di riduzione massiva del catalizzatore con conseguente notevole incremento di conversione di CH₄; iii) l’inizio di produzione di idrogeno, ad opera delle reazioni di steam reforming e water gas shift, attribuita alla conclusione della riduzione nella parte terminale del catalizzatore promossa da effetti termici; iv) completamento della riduzione del palladio e permanenza delle sole reazioni di reforming e shift attive nella conversione di metano.

Le stesse fasi sono state rilevate con lievi differenze anche durante le prove in presenza di ossigeno. In queste condizioni si è evidenziato come la riduzione del catalizzatore avvenga solo dopo che una parte rilevante dell’O₂ sia stata consumata dalla combustione di metano.

Lo schema interpretativo proposto è caratterizzato da una propagazione controcorrente del fronte di riduzione e da un’estensione della zona di riduzione crescente al diminuire della concentrazione di ossigeno e, presumibilmente, all’aumentare della temperatura. Tale comportamento può avere una profonda influenza sulle prestazioni di abbattimento delle emissioni di metano del sistema.

L’insieme delle evidenze raccolte costituisce un contributo significativo alla comprensione dei fenomeni determinanti le prestazioni di conversione di CH₄ in catalizzatori a base di Pd e fornisce un’utile base allo sviluppo di modelli quantitativi che saranno oggetto di futuri studi.

Bibliografia

- [1] ISSN 1725-9177, EEA Report No 6/2012
- [2] IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007: Synthesis report (2007)
- [3] Direttiva 2009/29/CE del parlamento europeo e del consiglio
- [4] H. M. Cho, B.-Q. He, *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 608-618
- [5] UNRAE, sintesi statistica 2012. <http://www.sintesistatistica2012-unrae.it>
- [6] R. M. Heck, R. J. Farrauto, *Applied Catalysis A: General* 221 (2001) 443-457
- [7] D. Bounechada, G. Groppi, P. Forzatti, K. Kallinen, T. Kinnunen, *Applied Catalysis B: Environmental* 119-120 (2012) 91-99
- [8] J. K. Lampert, M. S. Kazi, R. J. Farrauto, *Applied catalysis B: Environmental* 14 (1997) 211-223
- [9] ISSN 1725-9177, EEA Report No 10/2012
- [10] Regolamento (UE) N. 459/2012 della commissione
- [11] J. H. Lee, D. L. Trimm, *Fuel Processing Technology* 42 (1995) 339-359
- [12] R. Burch, P. K. Loader, F. J. Urbano, *Catalysis Today* 27 (1996) 243-248
- [13] P. Gelin, M. Primet, *Applied Catalysis B: Environmental* 39 (2002) 1-37
- [14] D. Roth, P. Gelin, A. Kaddouri, E. Garbowski, M. Primet, E. Tena, *Catalysis Today* 112 (2006) 134-138
- [15] P. Castellazzi, G. Groppi, P. Forzatti, A. Baylet, P. Marècot, D. Duprez, *Catalysis Today* 155 (2010) 18-26

- [16] T. Bunluesin, R. J. Gorte, G. W. Graham, *Applied Catalysis B: Environmental* 15 (1998) 107-114
- [17] X. Wang, R. J. Gorte, *Applied Catalysis A: General* 224 (2002) 209-218
- [18] P. O. Thevenin, A. Alcalde, L. Pettersson, S. Järås, J. L. Fierro, *Journal of Catalysis* 215 (2003) 78-86
- [19] S. Colussi, A. Trovarelli, G. Groppi, J. Llorca, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1263-1266
- [20] S. Colussi, A. Trovarelli, E. Vesselli, A. Baraldi, G. Comelli, G. Groppi, J. Llorca, *Applied Catalysis A: General* 390 (2010) 1-10
- [21] X. Fan, F. Wang, T. Zhu, H. He, *Journal of Environmental Sciences*, 24 (2012) 507-511
- [22] F. Arosio, S. Colussi, A. Trovarelli, G. Groppi, *Applied Catalysis B: Environmental* 80 (2008) 335-342
- [23] P. Euzen, J.-H. Le Gal, B. Rebours, G. Martin *Catalysis Today* 47 (199) 19-27
- [24] K.-I. Fujimoto, F. H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, E. Iglesia, *Journal of Catalysis* 179 (1998) 431-442
- [25] P. Castellazzi, G. Groppi, P. Forzatti, E. Finocchio, G. Busca, *Journal of Catalysis* 275 (2010) 218-227
- [26] J. Nell, H. St. C. O'Neill, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (1996) 2487-2493
- [27] C. A. Muller, M. Maciejewski, R. A. Koeppal, A. Baiker, *Journal of Catalysis* 166 (1997) 36
- [28] S. Bernal, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, J. M. Gatica, C. L. Cartes, J. A. P. Omil, J. M. Pintado, *Catalysis Today* 77 (2003) 385-406
- [29] G. Groppi, C. Cristiani, L. Lietti, C. Ramella, M. Valentini, P. Forzatti, *Catalysis Today* 50 (1999) 399-412

- [30] D. Bounechada, G. Groppi, P. Forzatti, K. Kallinen, T. Kinnunen, *Topics in Catalysis* 56 (2013) 372-377
- [31] D. Ciuparu, L. Pfefferle, *Applied Catalysis A: General* 209 (2001) 415-428
- [32] Y.H. Chin, C. Budda, M. Neurock, E. Iglesia, *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 15958-15978
- [33] D. Ciuparu, L. Pfefferle, *Applied Catalysis A: General* 218 (2001) 197-209
- [34] B. M. Weiss, E. Iglesia, *Journal of Catalysis* 272 (2010) 74-81
- [35] S. C. Su, J. N. Carstens, A. T. Bell, *Journal of Catalysis* 176 (1998) 125-135
- [36] B. Zhang, X. Tang, Y. Li, Y. Xu, W. Shen, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 2367-2373
- [37] F. Klingstedt, A. K. Neyestanaki, R. Byggningsbacka, L. E. Lindfors, M. Lunden, M. Petersson, P. Tengstrom, T. Ollonqvist, J. Vayrynen, *Applied Catalysis A: General* 209 (2001) 301-316