



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei processi industriali**

**STUDIO CINETICO SU CATALIZZATORI A BASE DI
PEROVSKITE PER APPLICAZIONI
AUTOMOBILISTICHE**

Relatore: Prof. Paolo Canu

Correlatore: Dott. Nicola Michelin

Laureando: ALESSANDRO IOVINO

ANNO ACCADEMICO 2012 – 2013

Riassunto

In questo lavoro è stata indagata l'attività catalitica del cobaltato di lantanio nei confronti della reazione di ossidazione del monossido di carbonio in reattore monolitico.

Sono stati sintetizzati 11 catalizzatori, ognuno con un diverso quantitativo di fase attiva. Sui campioni è stato condotto il primo set di prove sperimentali, che doveva identificare quello che presentava la quantità ottimale di perovskite per massimizzare la conversione. Il catalizzatore risultato migliore da queste prove è stato successivamente usato per i test cinetici, i quali fornivano le curve della conversione di monossido di carbonio in funzione della temperatura. Queste prove sono state svolte a diverse composizioni e portate.

Infine si è modellato il reattore e si è provveduto al fitting dei dati sperimentali delle prove a diversa portata per determinare il fattore pre esponenziale e l'energia di attivazione della reazione chimica.

Indice

| | |
|---|----|
| INTRODUZIONE | 1 |
| CAPITOLO 1 | 3 |
| 1.1 MARMITTE CATALITICHE | 3 |
| 1.2 CATALIZZATORI UTILIZZATI ATTUALMENTE | 5 |
| 1.3 LE PEROVSKITI | 8 |
| 1.3.1 Struttura cristallina | 8 |
| 1.3.2 Proprietà catalitiche | 9 |
| 1.3.2.1 Ossidazione di CO e HC | 10 |
| 1.3.2.2 Riduzione degli NOx..... | 11 |
| 1.4 LA CATALISI ETEROGENEA | 12 |
| 1.4.1 Steps nella catalisi eterogenea | 13 |
| 1.4.2 Adsorbimento e desorbimento..... | 13 |
| 1.4.2.1 Adsorbimento fisico..... | 14 |
| 1.4.2.2 Adsorbimento chimico | 15 |
| 1.4.3 Meccanismi di reazione | 15 |
| 1.4.3.1 Meccanismo Langmuir-Hinshelwood | 15 |
| 1.4.3.2 Meccanismo Eley-Rideal | 17 |
| 1.4.4 Meccanismo di ossidazione di CO su LaCoO ₃ | 17 |
| CAPITOLO 2 | 19 |
| 2.1 COLLABORAZIONI E SCELTA DEL COMPOSTO CATALITICO | 19 |
| 2.2 SINTESI DELLA FASE ATTIVA | 20 |
| 2.3 PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI..... | 21 |
| 2.3.1 Ball milling..... | 22 |
| 2.3.2 Washcoating | 23 |
| 2.4 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI | 25 |
| 2.4.1 Analisi XPS | 25 |
| 2.4.2 Analisi al SEM | 27 |
| CAPITOLO 3 | 31 |
| 3.1 SEZIONE DI ALIMENTAZIONE | 32 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2 SEZIONE DI REAZIONE..... | 33 |
| 3.2.1 Automazione del forno..... | 35 |
| 3.3 SEZIONE DI ANALISI | 36 |
| 3.3.1 Spettrometro di massa: Hiden | 37 |
| 3.3.2 Gascromatografo | 38 |
| 3.4 CONFIGURAZIONE REATTORE – SISTEMA DI ANALISI..... | 43 |
| CAPITOLO 4..... | 45 |
| 4.1 PROVE SUI VARI CATALIZZATORI | 45 |
| 4.2 TEST CINETICI..... | 48 |
| 4.2.1 Risultati dei test sperimentali a 30 ml/min..... | 50 |
| 4.2.2 Risultati dei test sperimentali a 60 e 120 ml/min | 53 |
| 4.2.3 Confronto dei risultati ottenuti nelle diverse prove..... | 54 |
| CAPITOLO 5..... | 59 |
| 5.1 IL MODELLO DEL REATTORE..... | 59 |
| 5.1.1 Equazione di chiusura per il termine di reazione R..... | 63 |
| 5.1.2 Equazioni di chiusura per i coefficienti h_m e h_t | 64 |
| 5.2 SEMPLIFICAZIONE DEL MODELLO..... | 70 |
| 5.3 FITTING DEI DATI SPERIMENTALI..... | 74 |
| CONCLUSIONI | 77 |
| RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI..... | 79 |

Introduzione

L'attenzione verso il problema dell'inquinamento atmosferico è cresciuta enormemente negli ultimi decenni. Una delle principali fonti di inquinamento sono le emissioni degli autoveicoli, che per tale motivo sono soggetti a limiti legislativi sempre più stringenti. Nelle autovetture l'apparato adibito all'abbattimento di tali sostanze è la marmitta catalitica, o convertitore catalitico, al cui interno è situato un catalizzatore solido che ha lo scopo di favorire le reazioni chimiche che neutralizzano i gas inquinanti prima dell'emissione in atmosfera.

Il catalizzatore è generalmente composto da metalli nobili, i quali, seppure estremamente funzionali allo scopo, sono molto costosi. Per tale motivo la ricerca scientifica internazionale sta cercando nuovi materiali, ugualmente efficienti, che possano eliminare o quantomeno ridurre l'utilizzo dei metalli nobili come agenti attivi nei convertitori catalitici. Al giorno d'oggi i composti maggiormente studiati sono le perovskiti, degli ossidi presenti anche in natura che possiedono proprietà catalitiche. L'investigazione di tali composti è anche l'obiettivo primario del programma europeo NEXT-GEN-CAT, al cui interno è inquadrato questo lavoro di tesi. Questo programma europeo nasce negli ultimi anni, con l'obiettivo di incentivare la ricerca in ambito di perovskiti grazie ad una vasta collaborazione di enti istituzionali e aziende private leader nel settore dei catalizzatori, come per esempio Johnson-Matthey e TPCATS. Lo scopo secondario di questo programma è quello di ridurre il quantitativo di terre rare utilizzate nelle perovskiti per essere indipendenti dalla Cina, che detiene il mercato relativo a questi composti.

L'Università di Padova collabora attivamente al progetto attraverso le Facoltà di Chimica e di Ingegneria chimica, le quali, inoltre, cooperano fortemente anche tra di loro producendo un cospicuo scambio di informazioni e conoscenze che eleva la cultura di entrambe nell'ambito di interesse. Per il lavoro di questa tesi la Facoltà di Chimica ha contribuito sintetizzando i diversi catalizzatori, i quali, poi, sono stati testati sperimentalmente da Ingegneria chimica.

L'obiettivo della tesi è quello di testare l'attività catalitica dell'ossido di lantanio e cobalto nella reazione di ossidazione del monossido di carbonio, una delle reazioni di abbattimento che avvengono all'interno delle marmitte catalitiche. Questi test sperimentali vogliono essere rappresentativi delle condizioni in cui si verrebbero a trovare le perovskiti all'interno delle marmitte catalitiche se ritenute idonee all'uso. A tale scopo sono stati sintetizzati i catalizzatori monolitici, che sono dello stesso tipo di quelli utilizzati attualmente con i metalli nobili.

La tesi si suddivide in cinque capitoli. Nel primo capitolo è riportato lo stato dell'arte, che comprende una descrizione dei convertitori catalitici, dei catalizzatori utilizzati attualmente ma soprattutto delle perovskiti e delle loro proprietà catalitiche. Il secondo capitolo riguarda la sintesi dei catalizzatori e la loro caratterizzazione mediante analisi di superficie. Il terzo capitolo riporta l'intero l'apparato strumentale utilizzato per i test sperimentali come anche le configurazioni adottate per collegare il sistema di reazione con quello di analisi. Nel quarto capitolo, invece, sono descritte le metodologie sperimentali ed i risultati ottenuti. Il quinto e ultimo capitolo tratta la modellazione del reattore ed il fitting sui dati sperimentali.

Capitolo 1

Stato dell'arte

Nei successivi paragrafi vi sarà una descrizione generica dei convertitori catalitici, dei catalizzatori attualmente impiegati e dei catalizzatori sostitutivi che la ricerca scientifica sta studiando. Per terminare vi sarà una breve introduzione alla catalisi eterogenea.

1.1 Marmitte catalitiche

La marmitta catalitica è un dispositivo applicato allo scarico degli autoveicoli che ha la funzione di abbattere le sostanze inquinanti presenti nel flusso gassoso uscente dal processo di combustione che avviene nel motore.

In particolare un convertitore catalitico deve essere in grado di minimizzare i contenuti di monossido di carbonio (CO), idrocarburi (HC) e ossidi di azoto (NO_x) prima dell'immissione in atmosfera dei gas di scarico. Di queste sostanze le prime due sono il risultato di una combustione incompleta, mentre gli NO_x sono prodotti indesiderati di processi termici a temperature elevate in cui sono presenti ossigeno e azoto. La necessità dell'abbattimento di queste sostanze è determinata dal rischio intrinseco dalle stesse alla salute dell'uomo e all'ambiente.

Purtroppo queste reazioni richiedono condizioni di esercizio molto diverse e questo complica il funzionamento della marmitta catalitica. La diminuzione di CO e degli HC avviene con reazioni di ossidazione, le quali sono favorite in presenza di ossigeno, invece la scomparsa degli NO_x necessita di un ambiente privo di ossigeno perché abbia luogo reazione di riduzione.

Negli anni sono stati fatti passi notevoli nello sviluppo di questi dispositivi, che riescono ad essere sempre più efficienti nel loro lavoro, d'altra parte gli enti regolatori nazionali ed internazionali applicano limiti sempre più stringenti per quanto riguarda le emissioni, soprattutto negli ultimi anni in cui un'ottica di maggior riguardo verso il pianeta è diventata un obiettivo primario. Questo non può che incentivare il settore della catalisi per autotrazione ad essere sempre all'avanguardia nella tecnologia.

Una marmitta catalitica è costituita da un involucro di metallo al cui interno è collocato un supporto ceramico o metallico sul quale è depositato il materiale catalitico, il supporto è poi protetto dalle vibrazioni e dagli shock termici grazie ad un materassino elastico termo-

espandibile che ricopre interamente la base ceramica/metallica¹. In Figura 1.1 è riportato un esempio di convertitore catalitico e della sua struttura.

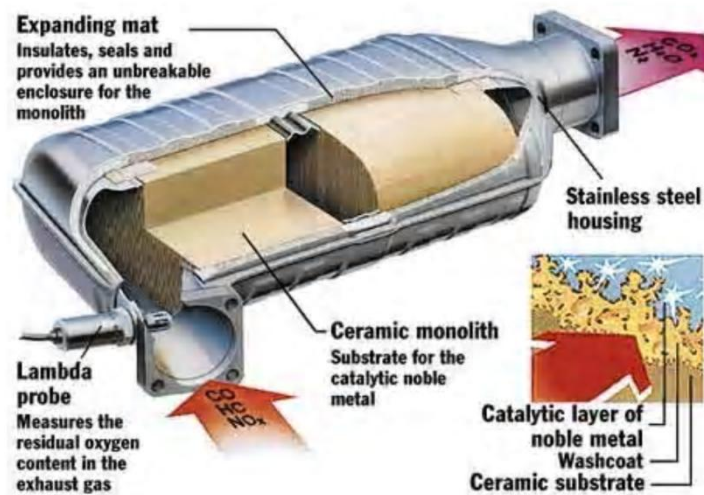


Figura 1.1: Esempio della struttura interna del convertitore catalitico.

A seconda che il ciclo caratteristico del motore sia Diesel o benzina si possono avere diversi catalizzatori nella marmitta. Nel motore Diesel i gas di post combustione hanno una percentuale elevata di ossigeno e questo favorisce le reazioni di ossidazione, e quindi l'abbattimento di CO e HC, ma inibisce la reazione di riduzione degli NO_x, quindi per questi motori si usano sistemi complessi. Un sistema molto efficiente è la riduzione selettiva catalitica (SCR) che prevede l'utilizzo di un agente chimico riducente allo stato liquido o gassoso, tipicamente ammoniacca (NH₃) o urea (CO(NH₂)₂), che viene aggiunto ai gas di scarico e che permette l'abbattimento degli NO_x in modo da rispettare i limiti di legge. Questo sistema è già utilizzato nel trasporto pesante su strada con l'impiego di urea, che è meno pericolosa dell'ammoniaca. Ciò nonostante la sua applicazione alle automobili presenta diversi svantaggi fra cui una diminuzione di spazio a causa del serbatoio di stoccaggio di urea come anche lo sviluppo di una rete di distribuzione della stessa².

I motori benzina invece permettono un sistema di abbattimento in cui un unico catalizzatore è promotore di tutte e tre le reazioni, questo è dovuto alla composizione più bilanciata della miscela gassosa di post combustione. Sono questi i cosiddetti catalizzatori a tre vie (*Three-way catalyst*, TWC) ed i più largamente utilizzati, dove il termine "tre vie" sta proprio ad indicare la loro attitudine verso le tre reazioni³.

Essi possono operare in un sistema a circuito aperto o a circuito chiuso, quest'ultimo si distingue per la presenza di un sensore, detto *Sonda Lambda*, che misurando costantemente la quantità di ossigeno nei gas di scarico permette di regolare il rapporto della miscela

aria/benzina in ingresso alla camera di combustione al fine di ottimizzare il funzionamento del motore ed implicitamente anche della marmitta^{3,4}.

Il corretto funzionamento del convertitore catalitico è infatti un aspetto di fondamentale importanza, ed è legato naturalmente ai parametri che condizionano le reazioni chimiche sul catalizzatore. Oltre al già menzionato rapporto aria/combustibile, che deve mantenersi attorno al valore stechiometrico, un altro parametro chiave è la temperatura del catalizzatore, il quale al di sotto dei 300°C non è attivo e quindi la marmitta non riesce a svolgere la sua funzione di abbattimento dei gas inquinanti; questo si ripercuote maggiormente sull'emissione di HC. In pratica quando si accende un veicolo a motore, finché questo non si è scaldato e la temperatura del catalizzatore non supera la soglia di attivazione (impiega circa due minuti), i gas di scarico uscenti contengono dal 50 all'80% dei totali idrocarburi non combustibili⁴.

Per contro, temperature eccessive comportano un degrado della struttura porosa interna, riducendo quindi più velocemente l'attività catalitica nel tempo rispetto al normale invecchiamento¹.

Infine particolare attenzione deve essere posta alle sostanze che possono avvelenare la fase attiva, come zolfo o composti a base di piombo³, i quali si legano irreversibilmente al catalizzatore compromettendone la funzionalità.

1.2 Catalizzatori utilizzati attualmente

I catalizzatori tradizionali sono composti da una fase attiva, costituita da uno o più metalli nobili, dispersa su un washcoat di materiale ad elevata area specifica (rapporto area/volume) che viene fatto aderire alla struttura di supporto.

La struttura di supporto è un monolita tipicamente di materiale ceramico, più precisamente di cordierite ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$). Un monolita è un unico blocco con struttura a nido d'ape, cioè formato da tanti canali paralleli, rettilinei e uniformi che non sono in contatto fra loro. Questa struttura assicura delle perdite di carico molto contenute e una elevata superficie interna³.

Allo scopo di aumentare ancor più l'area disponibile si fa aderire alle pareti dei canali un sottilissimo strato di materiale molto poroso che ha anche l'obiettivo di disperdere più omogeneamente la fase attiva, tale strato è chiamato washcoat; è costituito il più delle volte da γ -allumina (Al_2O_3), la quale può essere usata tal quale oppure drogata con vari elementi (Ce, La, Ba) al fine di migliorarne ulteriormente le proprietà di interesse⁴. L'aumento di area specifica è fondamentale in questo genere di catalisi poiché le reazioni chimiche di ossidazione e di riduzione avvengono all'interfaccia fra la fase gassosa e solida; quindi tanto maggiore è l'interfaccia, tanto maggiore sarà l'effetto di abbattimento degli inquinanti nei gas di scarico.

La fase attiva è costituita tipicamente da metalli nobili del gruppo del platino, questi infatti sono risultati molto attivi verso le reazioni di interesse; sfortunatamente rutenio (Ru), iridio (Ir) e osmio (Os) formano degli ossidi volatili e quindi non possono essere usati. Platino (Pt), palladio (Pd) e rodio (Rh) invece hanno la peculiarità di rimanere metallici sotto molte condizioni operative senza formare quegli ossidi volatili che porterebbero alla perdita di metallo prezioso³. Il Rh è attivo per le reazioni di riduzione, mentre entrambi Pt e Pd lo sono per quelle di ossidazione, fra questi metalli il Pd è il meno costoso e quindi il suo utilizzo sarebbe stato preferibile a quello del Pt, purtroppo però è anche il meno resistente ai veleni, zolfo e piombo, e quindi fu inizialmente abbandonato. Tuttavia la diminuzione dei contenuti di piombo nei carburanti a partire dagli anni '80 ha permesso l'utilizzo del Pd; nel 1989 furono commercializzati i primi convertitori a tre vie che usano questo metallo^{3,4}. Pertanto ad oggi i metalli più utilizzati nei TWC sono Pt, Pd e Rh.

Ciò nonostante questi materiali sono molto costosi e questo impone di usarli con parsimonia. Nella pratica si adoperano in tracce, sotto forma di nanoparticelle finemente disperse sul washcoat. Anche da questo si evince l'importanza del washcoat che, essendo a tutti gli effetti un promotore del catalizzatore perché ne aumenta l'attività grazie alla sua interazione con la fase attiva (che se usata da sola non sarebbe ugualmente efficiente), consente un considerevole risparmio di denaro dovuto proprio al minor uso di metalli nobili.

La Figura 1.2 riporta un esempio di catalizzatore tradizionale usato nelle marmitte catalitiche a tre vie.

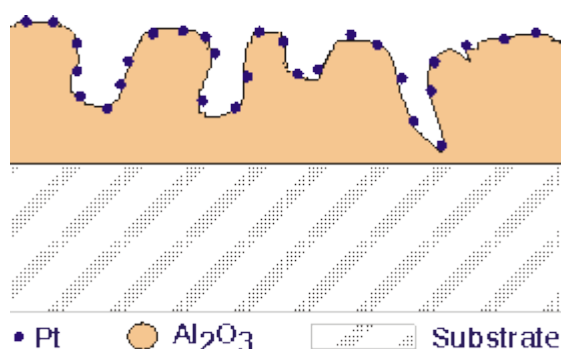


Figura 1.2: *Composizione di un catalizzatore a tre vie tradizionale.*

I metalli nobili che costituiscono la fase attiva possono essere più di uno, spesso si usano rodio assieme ad uno tra platino e palladio per avere sia l'effetto ossidante che quello riducente. L'uso di catalizzatori Pt/Rh e Pd/Rh prese piede velocemente grazie anche a tecniche innovative di dispersione di questi metalli in strati di washcoat separati (Figura 1.3) così da evitare agglomerazioni con conseguente diminuzione di attività⁴.

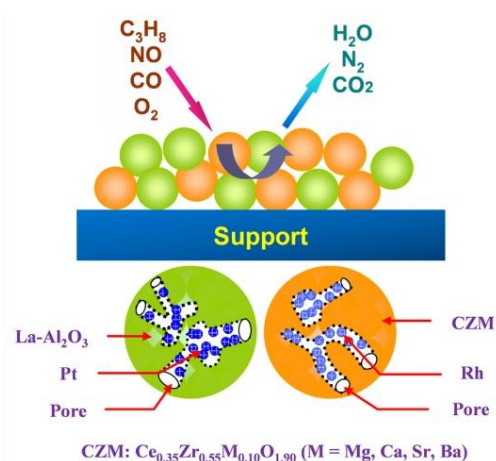


Figura 1.3: Esempio di catalizzatore Pt/Rh con due strati di washcoat.

Infatti, uno dei maggiori problemi di questi catalizzatori è la possibilità di agglomerazione della fase attiva quando la temperatura è alta; a tali condizioni le particelle metalliche riescono a muoversi lungo la superficie di supporto e venendo a contatto possono aggregarsi formando particelle più grandi con conseguente diminuzione di area specifica e di attività. Oggigiorno il problema è superato grazie all'utilizzo di nanoparticelle che vengono incorporate nel materiale di supporto in posizioni fissate, riducendo così al minimo il fenomeno di agglomerazione⁵.

Sebbene i catalizzatori usati attualmente siano molto efficienti nell'abbattimento degli inquinanti la ricerca scientifica continua ad investigare altri materiali in grado di rimpiazzare i metalli nobili così da ridurre, se non eliminare, il costo associato al loro utilizzo. In Tabella 1.1 sono riportati i prezzi dei principali metalli nobili utilizzati nei catalizzatori.

Tabella 1.1: Prezzi dei principali metalli nobili utilizzati come fase attiva nei convertitori catalitici. Prezzi aggiornati al 11/06/2013⁶.

| Metallo nobile | Prezzo (€/g) |
|----------------|--------------|
| Rh | 25 |
| Pt | 36 |
| Pd | 18 |

L'attenzione ora è rivolta all'utilizzo di leghe metalliche e allo studio delle perovskiti, degli ossidi che si trovano anche in natura e che per la loro particolare struttura presentano capacità catalitiche.

1.3 Le perovskiti

Le perovskiti sono degli ossidi di metalli con generica formula ABO_3 , A e B sono entrambi cationi con il primo di dimensioni maggiori del secondo⁷. Generalmente nella posizione A si trova una terra rara o un metallo alcalino terroso (Ca, Mg, Ba, La, Sr...) mentre un metallo di transizione occupa la posizione B (Co, Ti, Mn, Si...) ⁸.

La grande diversità di proprietà che questi composti esibiscono viene dal fatto che circa il 90% degli elementi metallici della tavola periodica sono stabili nella forma di ossidi di perovskite, come anche dalla possibilità di sintetizzare perovskiti multicomponente grazie alla sostituzione parziale dei cationi in posizione A e B ottenendo ulteriori ossidi, quest'ultimi con formula generica $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_3$ ⁷. In questa formula x e y indicano la composizione rispettivamente dei cationi A e B, mentre 1-x e 1-y esprimono il quantitativo dei sostituenti A' e B'.

Altri aspetti importanti sono la stabilità di stati di ossidazione misti o inusuali nella struttura cristallina e la dipendenza delle caratteristiche finali del composto dal metodo di preparazione. Questa grande varietà di caratteristiche rende le perovskiti degli ottimi candidati per l'utilizzo come agenti catalitici in molte reazioni chimiche.

Sebbene attualmente questi materiali non abbiano ancora trovato applicazioni industriali, la loro importanza nel tentativo di correlare la chimica dello stato solido (*solid-state chemistry*) con le qualità catalitiche, la dipendenza delle loro proprietà dal metodo di preparazione e il fatto che possono essere "fatti su misura" per specifiche necessità li rendono dei modelli prototipo per la catalisi eterogenea⁷.

1.3.1 Struttura cristallina

Nelle Figure 1.4 e 1.5 sono riportati degli esempi della struttura di una perovskite di formula generica ABO_3 .

Dalla Figura 1.4 si può notare come la perovskite sia formata da ottaedri che condividono gli angoli, al cui centro è situato il catione A che è esacoordinato. Il catione B invece è posizionato al centro dell'ottaedro e ha numero di coordinazione 12. È quindi una struttura mista di ottaedri e cubi (Figura 1.5).

Tale configurazione però è puramente ideale, riscontrabile solo in condizioni particolari. Nella realtà invece sono presenti delle distorsioni più o meno marcate che portano a conformazioni, per esempio, ortorombiche o romboedriche.

Le distorsioni strutturali, presenti a temperatura ambiente, si riportano alla configurazione ideale all'aumentare della temperatura. Questa transizione può avvenire in diversi step passando per stadi di distorsione intermedi⁷.

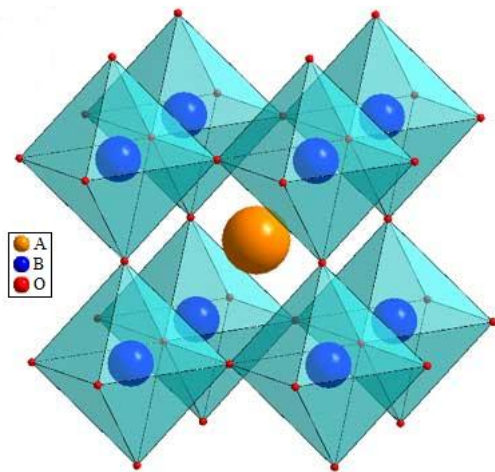


Figura 1.5: Esempio di struttura perovskitica (I).

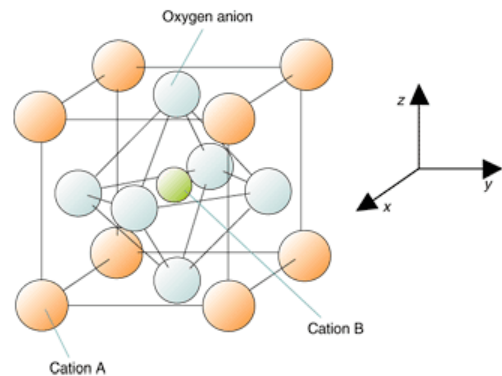


Figura 1.4: Esempio di struttura perovskitica (II).

1.3.2 Proprietà catalitiche

Al giorno d'oggi il principale obiettivo della ricerca nell'ambito delle perovskiti per catalizzatori eterogenei e, in particolare, per catalizzatori a tre vie, consiste nell'ottimizzare la composizione dell'ossido al fine di diminuire i metalli nobili e le terre rare incorporando metalli di transizione più economici e avviabili oppure metalli alcalino terrosi. Questo è possibile solo grazie alla predisposizione di questi composti al drogaggio, che permette di alterare in diversi modi la composizione ottenendo comunque un composto stabile. Possibili candidati sono i cationi di stronzio, manganese, cobalto, ferro, rame, calcio e nickel⁹⁻¹².

L'attività catalitica dipende anche dal metodo con cui le perovskiti vengono realizzate, in particolare si distingue fra metodi "secchi" e "umidi". I metodi ceramici tradizionali (secchi) sono estremamente semplici ed il processo è esclusivamente meccanico e termico, tuttavia questi metodi per contro hanno che il prodotto finale presenta scarsa omogeneità, bassa area specifica e talvolta, presenza di fasi indesiderate. I metodi umidi invece coinvolgono degli agenti chimici durante la procedura di sintesi e sono compatibili con trattamenti termici a temperature più basse che permettono di superare le problematiche viste in precedenza ottenendo un composto omogeneo con area specifica più elevata⁵. Fra queste tecniche di preparazione si annoverano il classico metodo di coprecipitazione, il metodo dell'acido citrico ed il metodo Pechini.

Il tipo di preparazione ha un grande impatto sull'area specifica della perovskite finale, una maggior superficie si traduce in una maggior accessibilità ai siti attivi del catalizzatore da parte dei gas esausti, e quindi (come affermato nei paragrafi anteriori) ad un aumento dell'attività catalitica e conseguente maggior abbattimento dei gas inquinanti. Questo è oltremodo importante nelle perovskiti, le quali, se usate in un TWC, verrebbero fatte

aderire direttamente al supporto di monolita senza l'ausilio di allumina o altri materiali porosi.

Per quanto detto, la ricerca nel campo delle perovskiti punta non solo all'ottimizzazione della composizione di base del materiale ma anche allo sviluppo di procedure di sintesi high tech che consentano di ottenere sistemi altamente nanostrutturati; perovskiti ad elevata attività ed area specifica sono state ottenute, per esempio, con un uso strategico di *templates*, additivi in grado di organizzare un insieme di atomi, rispetto ad uno o più luoghi geometrici, al fine di ottenere una particolare disposizione degli atomi stessi¹³.

L'unione dei due approcci menzionati precedentemente dovrebbe compensare la diminuzione di efficienza dovuta al minor contenuto di terre rare e metalli nobili.

Nel concreto le perovskiti devono essere in grado di promuovere le reazioni di ossidazione di CO e HC come anche la reazione di riduzione degli NO_x, questo naturalmente complica il problema, perché i composti più attivi verso una reazione non è detto che lo siano a sufficienza anche per l'altra.

1.3.2.1 Ossidazione di CO e HC

L'ossidazione catalitica di CO e HC è stata ampiamente studiata per diversi tipi di perovskiti, i cationi in posizione B che sono risultati maggiormente attivi sono quelli di manganese (Mn) e cobalto (Co)^{14,15}, mentre il lantanio (La) è uno dei migliori cationi per la posizione A. Infatti la perovskite LaCoO₃ è risultata una fra le più attive tra gli ossidi non drogati^{7,16-20}.

Le maggiori sostituzioni in posizione A sono fatte con stronzio (Sr²⁺) e cesio (Ce⁴⁺). Il primo si è rivelato particolarmente attivo per l'ossidazione degli HC²¹⁻²⁴, questo effetto sembrerebbe dovuto al maggior numero di difetti nella struttura cristallina della perovskite causato proprio dall'aggiunta dello stronzio. Tuttavia questa aggiunta causa una diminuzione dell'attività verso l'ossidazione della CO²⁵. La sostituzione con Ce⁴⁺ invece promuoverebbe la reazione del CO, anche se sembra che non se ne possa aggiungere più dello 0.2, altrimenti il catione non risulta stabilizzato nella struttura dell'ossido e questo porta alla formazione di una fase cataliticamente inattiva di CeO₂²⁶

In posizione B uno dei maggiori sostituenti è il rame (Cu), in particolare il composto La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Cu_{0.2}O₃ si è dimostrato particolarmente attivo per l'ossidazione della CO raggiungendo una conversione addirittura maggiore di LaCoO₃²⁷. Un altro studio mostra come la sostituzione parziale del Co con Cu in posizione B, tenendo inalterato il La in posizione A, porti ad un aumento dell'attività verso gli HC ma ad una diminuzione verso la CO rispetto al tipico LaCoO₃⁵.

Nei composti a base di manganese come LaMnO₃, che sono già attivi verso l'ossidazione, una maggior efficienza può essere conseguita con l'aggiunta, anche qui, di rame oppure di magnesio (Mg). Il composto LaMn_{0.6}Cu_{0.4}O₃ ha mostrato un'attività cento volte superiore

rispetto al classico catalizzatore $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ²⁸, questo sembra dovuto all'effetto sinergico di rame e manganese per cui il primo facilita l'attivazione della CO mentre il secondo aumenta la reattività degli ossigeni del reticolo.

Il drogaggio con magnesio ha portato alla formazione di $\text{LaMn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ che ha esibito una maggior attività per le ossidazioni rispetto a LaMnO_3 . Questo è dovuto in parte alla formazione del composto MgO, il quale incentiva la formazione di piccoli cristalli di perovskite aiutando quindi a prevenire il problema dell'agglomerazione²⁹.

1.3.2.2 Riduzione degli NO_x

Lo studio delle proprietà catalitiche delle perovskiti per la riduzione diretta degli NO_x si è focalizzato principalmente sulle reazioni che coinvolgono N₂O e NO.

La decomposizione catalitica degli N₂O ad azoto e ossigeno è stata investigata su diverse perovskiti del tipo $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MO}_{3-\delta}$ con δ compreso fra 0 e 0.5 e M uno fra cromo, ferro, manganese, cobalto, ittrio. Il miglior risultato è stato ottenuto con l'utilizzo di Co, grazie al quale si è riusciti a convertire fino al 90% degli N₂O a 873 K. L'attività di questo composto è risultata comparabile con quella di $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a temperature superiori ai 773 K nel caso in cui si alimenti solamente N₂O e inerte (elio). Tuttavia una modesta percentuale di ossigeno nell'alimentazione porta ad una diminuzione di conversione di circa il 13% nel caso della perovskite, mentre non ha effetto sulla conversione del platino⁷.

I meccanismi di riduzione degli NO si classificano in due categorie: meccanismi di adsorbimento/dissociazione e meccanismi di ossido-riduzione. Nel primo caso lo step iniziale è l'adsorbimento di NO nei siti attivi, successivamente avviene la dissociazione in N(ads) e O(ads). O(ads) reagisce poi con un idrocarburo adsorbito per produrre CO₂ mentre due N(ads) si combinano formando N₂. Eventuali NO adsorbiti e non dissociati si legano agli N(ads) per formare N₂O(ads). Questo è il meccanismo di reazione che si ritiene avvenga sui metalli nobili e su alcune zeoliti³⁰.

Sulla superficie delle perovskiti si è rilevato un processo combinato di NO e CO con lo stesso meccanismo appena descritto, in cui naturalmente è la CO ad ossidarsi a CO₂. Dapprima si ipotizzò che lo step limitante di questa reazione fosse, a basse temperature, la dissociazione di NO, mentre ad alte temperature l'ossidazione del CO³⁰. Uno studio più recente, invece, considera come step limitante solo la dissociazione del NO e asserisce che la reazione CO+NO potrebbe presentare diversi meccanismi a seconda del catalizzatore e della temperatura³¹. Tutti gli studi comunque concordano sull'importanza dei difetti strutturali della perovskite per la sua attività verso la reazione. Quest'ultima è condizionata dalla concentrazione (e utilizzabilità) di siti attivi per l'adsorbimento del NO sul catalizzatore come anche dalla mobilità degli ossigeni del reticolo, aspetti entrambi correlati alla presenza di vacanze di ossigeno nella struttura dell'ossido, le quali di fatto forniscono siti di adsorbimento per NO oltre a promuovere la mobilità^{7,31,32}. Un modo per

creare queste vacanze è quello di drogare le perovskiti, una parziale sostituzione con altri metalli infatti induce la formazione di difetti strutturali. Seguendo questa strategia diversi sistemi sono stati investigati come catalizzatori per la reazione tra NO e CO o tra NO e HC. Tra questi i più significativi sono LaCoO_3 , LaMnO_3 , LaMO_3 e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ (M uno fra ferro, cobalto, manganese, cromo o nickel).

Tra gli ossidi contenenti manganese, drogaggi con potassio (K) e/o Co del tipo $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ sono particolarmente promettenti in virtù della formazione di vacanze dovuta al K e per lo stato di ossidazione assunto dal Co.

1.4 La catalisi eterogenea

La catalisi eterogenea è un particolare tipo di reazione catalitica. Per reazioni catalitiche si intendono tutte quelle reazioni che avvengono in presenza di un agente, chiamato appunto catalizzatore, in grado di influenzare la cinetica della reazione. Tale effetto si traduce in una maggior velocità della trasformazione chimica e dal poterla svolgere a temperature decisamente inferiori rispetto a quelle che si dovrebbero usare in assenza di catalizzatore.

L'agente catalitico per definizione deve entrare direttamente nel meccanismo di reazione ma globalmente deve rimanere inalterato, pertanto, non modifica l'equilibrio termodinamico della reazione. In conclusione il catalizzatore fornisce un diverso percorso alla reazione per avvenire, caratterizzato da una minor energia di attivazione (Figura 1.6)

33,34

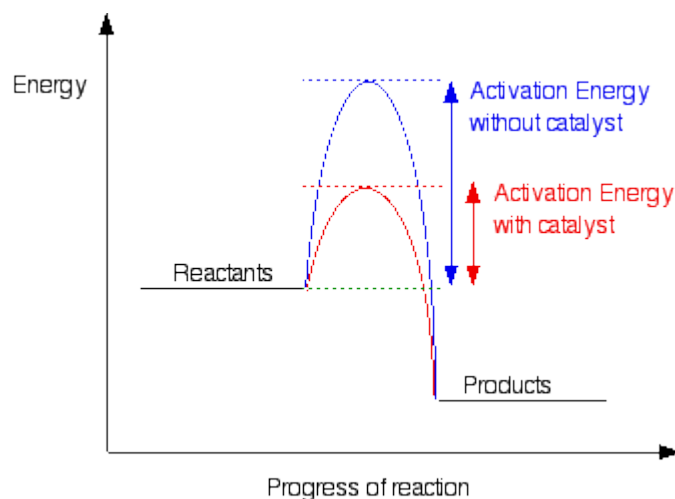


Figura 1.6: Effetto del catalizzatore sulla reazione chimica.

Le reazioni catalitiche possono essere omogenee o eterogenee, nelle prime il catalizzatore presenta lo stesso stato di aggregazione dei reagenti (tipicamente liquidi), nelle seconde reagenti e catalizzatore sono presenti in fasi diverse³⁴. La catalisi eterogenea è quella di interesse nello studio dei convertitori catalitici, caratterizzati da sistemi gas-solido.

1.4.1 Steps nella catalisi eterogenea

Una reazione catalitica eterogenea è un processo che si verifica tramite una successione di stadi che cominciano con lo spostamento delle molecole di reagente dal flusso gassoso verso la superficie, per terminare con il trasporto in senso inverso delle molecole di prodotto. Tra questi due steps avvengono meccanismi più complessi che coinvolgono cinetiche di reazione come anche processi elementari di interazione fra il solido catalitico e le molecole in fase gas. Reagenti e catalizzatore infatti si trovano in stati fisici diversi ed il processo di adsorbimento, ovvero di legare più o meno debolmente una molecola di reagente gassoso su un sito attivo del solido, è uno degli stadi fondamentali dell'intero meccanismo di reazione.

Una reazione catalitica eterogenea si può suddividere nei seguenti steps:

- diffusione dei reagenti dalla massa della corrente fluida (*bulk*) alla superficie del catalizzatore (diffusione esterna);
- diffusione dei reagenti all'interno dei pori del granulo di catalizzatore, fino alla superficie libera interna dello stesso (diffusione interna);
- adsorbimento dei reagenti sulla superficie catalitica;
- reazione chimica che decorre tra i reagenti, di cui almeno uno adsorbito sul catalizzatore. I meccanismi possono essere molteplici;
- desorbimento dei prodotti di reazione;
- diffusione dei prodotti attraverso i pori del granulo fino alla superficie esterna (contro diffusione interna);
- diffusione dei prodotti dalla superficie esterna del granulo fino al bulk (contro diffusione esterna).

1.4.2 Adsorbimento e desorbimento

Il ruolo principale del catalizzatore solido è quello di stabilire interazioni specifiche con le molecole di fluido. Tale interazione viene chiamata adsorbimento, mentre il processo inverso è denominato desorbimento. Solo quando le specie sono adsorbite sono possibili reazioni in modo energeticamente più favorevole. Ciò implica che l'adsorbimento sia energeticamente favorito e che promuova le specie ad un livello energetico più elevato, riducendo l'energia di attivazione residua per la reazione. Tutti i fenomeni di adsorbimento sono infatti esotermici³⁵.

Si parla di adsorbimento fisico o chimico a seconda dell'energia di interazione tra la molecola di fluido ed il catalizzatore.

1.4.2.1 Adsorbimento fisico

L'adsorbimento fisico, o fisiadsorbimento, è caratterizzato da una scarsa energia delle interazioni, comparabili alle deboli forze intermolecolari dette di Van der Waals. Inoltre l'esotermicità del fenomeno è piuttosto bassa (Figura 1.7), paragonabile al calore latente di condensazione (~ 5 kcal/mol).

Le interazioni di questo tipo sono dette fisiche poiché non interessano la struttura interna delle molecole, per di più la mancanza di un legame chimico le rende aspecifiche, ovvero possono interessare indistintamente sia i centri attivi che il semplice materiale di supporto. L'adsorbimento fisico viene ritenuto marginale nel processo catalitico, non essendo in grado di promuovere energeticamente a sufficienza le molecole. Per di più la catalisi si dimostra estremamente sensibile alla natura del principio attivo, cosa che richiede una specificità delle interazioni solido fluido. A ciò si aggiunge che l'adsorbimento fisico non si presenta al di sopra di una certa temperatura, prossima a quella critica della sostanza che deve adsorbirsi, mentre la catalisi di sovente opera a temperature superiori alle temperature critiche dei reagenti. Anche da questo si evince l'estraneità di questo meccanismo alla catalisi³⁵.

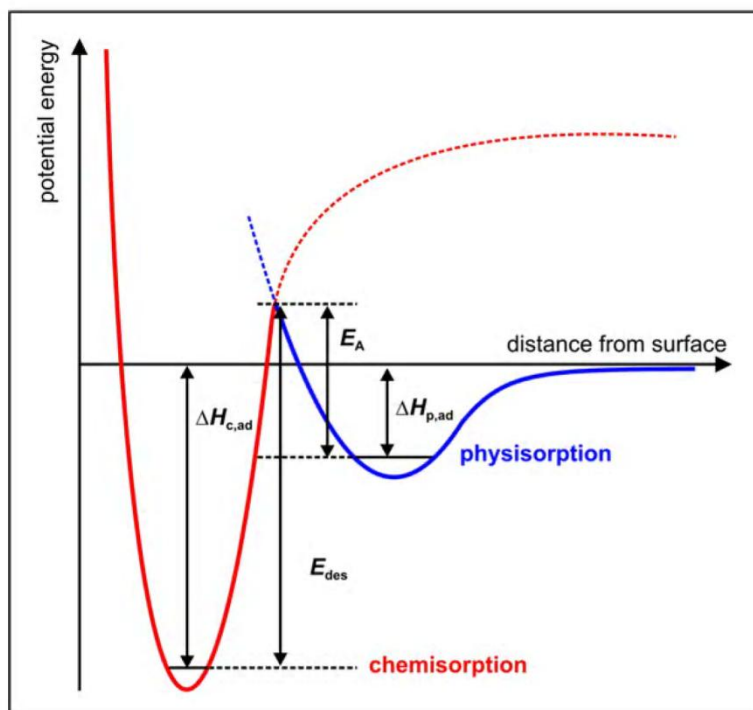


Figura 1.7: Energia di adsorbimento/desorbimento in funzione della distanza dalla superficie a pressione costante. $\Delta H_{c,ad}$ = Entalpia di chemiadsorbimento, $\Delta H_{p,ad}$ = Entalpia di fisiadsorbimento, E_a = Barriera di potenziale tra lo stato di chemi e fisiadsorbimento (³⁶).

1.4.2.2 Adsorbimento chimico

L'adsorbimento chimico, o chemiadsorbimento, è caratterizzato da una forte interazione tra fluido e solido, l'entalpia associata al fenomeno è alta (Figura 1.7), assimilabile a quella dei legami chimici (10 - 100 Kcal/mol).

Il chemiadsorbimento è un fenomeno specifico, che avviene in corrispondenza dei siti attivi capaci di stabilire i legami con le molecole di fluido.

L'energia di attivazione dell'adsorbimento chimico è spesso significativa, dell'ordine di 20 kcal/mol, da cui il nome di adsorbimento "attivato", il quale va a sottolineare l'elevata temperatura richiesta. In seguito all'attivazione vi può essere un indebolimento dei legami intramolecolari che talvolta porta alla dissociazione della molecola che viene adsorbita.

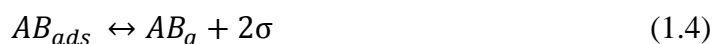
Il chemiadsorbimento viene considerato il precursore del fenomeno catalitico³⁵.

1.4.3 Meccanismi di reazione

La principale differenza tra le reazioni catalitiche eterogenee e quelle omogenee è la presenza, nell'espressione della velocità di reazione, dei siti attivi e delle specie adsorbite, espresse come concentrazioni superficiali. I modelli più conosciuti, che descrivono i processi di interazione tra molecole di fluido e superficie del catalizzatore, sono il meccanismo di Langmuir-Hinshelwood (L-H) e di Eley-Rideal (E-R).

1.4.3.1 Meccanismo Langmuir-Hinshelwood

Il meccanismo L-H descrive una successione di reazioni semplici che prevede in principio l'adsorbimento sul catalizzatore di tutte le specie reagenti, solo dopo questo step può compiersi la reazione chimica superficiale. Infine i prodotti ottenuti desorbono dal solido catalitico. Il processo, evidenziato in Figura 1.8, è descritto dalle seguenti reazioni elementari³⁴:



In queste formule A_g , B_g e AB_g sono rispettivamente i reagenti ed il prodotto in fase gas, mentre A_{ads} , B_{ads} e AB_{ads} sono le stesse specie ma adsorbite sulla superficie solida. σ indica un sito attivo del catalizzatore in grado di promuovere il chemiadsorbimento.

Il meccanismo appena descritto risulta essere il più comune tra le reazioni fluido-solido, con l'evidente svantaggio della necessità di adsorbimento di entrambe le specie reagenti.

Questo infatti è un problema quando una delle molecole è preferenzialmente adsorbita dal catalizzatore, occupando la quasi totalità dei siti attivi e limitando l'adsorbimento dell'altra specie reagente. Tale effetto inibisce fortemente la reazione superficiale.

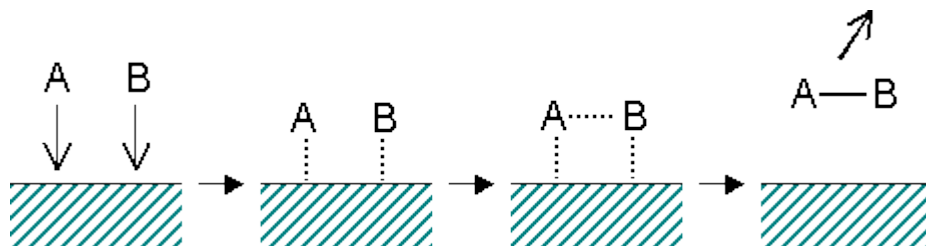


Figura 1.8: Rappresentazione del meccanismo Langmuir-Hinshelwood per reazione bimolecolare.

Le velocità delle singole reazioni, assunte elementari, possono essere descritte dalla legge di potenza³⁵:

$$R = k(T) \prod_i^{Nc} [i]^{\alpha_i} \quad (1.5)$$

In questa equazione R è la velocità di reazione (per unità di superficie), k è la costante cinetica, $[i]$ e α_i sono rispettivamente la concentrazione (volumetrica o superficiale) e il coefficiente stechiometrico della specie i nella reazione. Nc è il numero di componenti che prendono parte alla reazione.

Chiamando per comodità C il prodotto della reazione tra A e B si osserva che il meccanismo complessivo che risulta dalle (1.1) - (1.4) è:



È possibile scrivere una velocità di reazione globale che tenga conto anche del meccanismo di adsorbimento/desorbimento delle specie. Tralasciando tutta la trattazione matematica, il risultato a cui si perviene per reazione bimolecolare è³⁴:

$$R = \frac{k_R \cdot K_A \cdot K_B \cdot P_A \cdot P_B}{(1 + K_A \cdot P_A + K_B \cdot P_B + K_C \cdot P_C)^2} \quad (1.7)$$

P_A, P_B, P_C = pressioni parziali delle specie A, B, C .

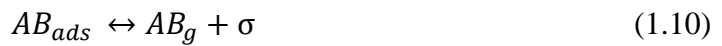
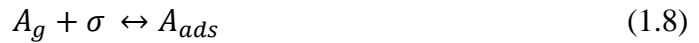
K_A, K_B, K_C = costanti di adsorbimento delle specie A, B, C .

k_R = costante cinetica della reazione superficiale.

La (1.7) costituisce l'equazione di base usata in sistemi catalitici eterogenei per descrivere i fenomeni reattivi di superficie che avvengono secondo un meccanismo di tipo L-H.

1.4.3.2 Meccanismo Eley-Rideal

Il meccanismo E-R descrive la reazione catalitica con i seguenti steps:



Le reazioni elementari risultano essere tre poiché viene a mancare la reazione di adsorbimento della specie B sul solido. I siti attivi interagiscono solamente con la molecola A, che in seguito all'attivazione reagisce con B presente nella fase fluida (Figura 1.9).

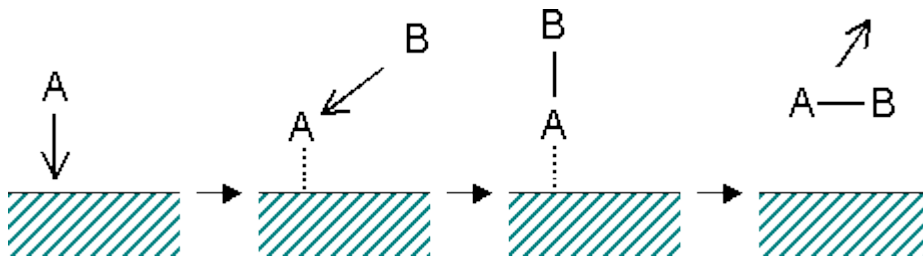


Figura 1.9: Rappresentazione del meccanismo Eley-Rideal per reazione bimolecolare.

Trattazioni analoghe a quelle del meccanismo L-H possono essere fatte in questo caso, pervenendo anche qui ad un'espressione cinetica globale che tenga conto degli stadi di adsorbimento e desorbimento. Evitando nuovamente la trattazione matematica, l'equazione risultante è la seguente ³⁷:

$$R = \frac{k_R \cdot K_A \cdot P_A \cdot P_B}{(1 + K_A \cdot P_A + K_B \cdot P_B + K_C \cdot P_C)} \quad (1.11)$$

Si noti come il termine di adsorbimento della specie B compaia al denominatore dell'equazione, infatti sebbene la reazione superficiale richieda che B reagisca dal fluido, nulla vieta che possa anche adsorbire, diventando di conseguenza un concorrente di A per l'uso di siti attivi del catalizzatore.

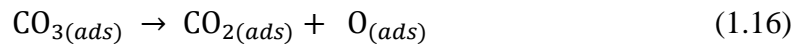
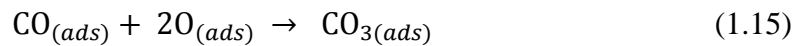
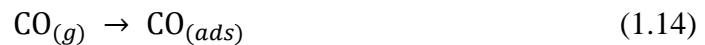
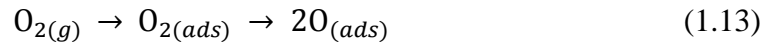
1.4.4 Meccanismo di ossidazione di CO su LaCoO₃

Finora si è parlato genericamente della catalisi eterogenea e dei vari meccanismi di reazione, tuttavia questo lavoro di tesi verte sullo studio della reazione di ossidazione del CO sul catalizzatore LaCoO₃; pur non rientrando concretamente nei propositi di questo studio cinetico si ritiene comunque opportuno descrivere tale meccanismo.

La chimica che descrive l'ossidazione del CO può essere riassunta globalmente dall'equazione stechiometrica:



La (1.12) non è esemplificativa dei fenomeni che intercorrono all'interno del sistema, ovvero dell'interazione fra le molecole dei reagenti e la superficie del catalizzatore. Un modello proposto per il caso in questione è il seguente:



Gli autori suggeriscono che i siti attivi di cobalto e ossigeno della perovskite agiscono come centri di adsorbimento e di attivazione per le molecole di CO e O₂ rispettivamente. Il CO adsorbito reagisce superficialmente con l'ossigeno del reticolo mentre l'O₂ adsorbito viene trasferito nel reticolo per reintegrarne la quantità consumata dalla reazione³⁸.

Capitolo 2

I catalizzatori

In questo secondo capitolo verranno descritti i catalizzatori utilizzati. La prima parte del capitolo è relativa alla scelta della perovskite usata come fase attiva e alla sua sintesi. La seconda parte, invece, riguarda le metodologie adottate per far aderire l'ossido al supporto di monolite e le analisi effettuate sulla superficie di quest'ultimo per verificare e quantificare la presenza della fase attiva.

2.1 Collaborazioni e scelta del composto catalitico

Questo lavoro di tesi, come affermato nell'introduzione, si inquadra in un progetto europeo a cui partecipano diverse istituzioni. La facoltà di chimica e di ingegneria chimica dell'Università di Padova hanno collaborato strettamente per lo sviluppo dei catalizzatori e per i test di cinetica. La facoltà di chimica ha effettuato la sintesi delle perovskiti, le prove di attività sulle loro polveri ed ha fornito i catalizzatori ad ingegneria chimica, la quale si è fatta carico dei test cinetici sui monoliti, che sono la forma in cui le perovskiti verrebbero supportate nei TWC se considerate idonee.

La professoressa A. Glisenti della facoltà di chimica ed il suo gruppo hanno studiato il comportamento di diverse perovskiti verso le reazioni di ossidazione e riduzione che avvengono nei TWC. A tale scopo hanno eseguito dei test di attività sulle polveri dei composti da loro stessi sintetizzati e hanno potuto verificare quale composto fosse più attivo per la reazione del CO e quale verso quella dell'NO. I loro risultati sono stati il punto di partenza di questa tesi, in cui si è utilizzato il composto risultante più attivo verso il CO per le prove di cinetica su monolite catalitico.

Le perovskiti analizzate dal gruppo di Chimica sono state il cobaltato di lantanio ed alcuni drogaggi dello stesso con il rame, la scelta di tali composti è dovuta alla particolare reattività del cobalto in ambiente ossidante e del rame in ambiente riducente, il che li rende potenziali candidati per la sostituzione dei metalli nobili⁵.

Per quel che riguarda la reazione di ossidazione del CO a CO₂, lo studio di Chimica ha valutato l'attività catalitica dei seguenti composti: LaCoO₃ (LC), LaCo_{0,9}Cu_{0,1}O₃ (LCC0.1), LaCo_{0,7}Cu_{0,3}O₃ (LCC0.3) e LaCo_{0,5}Cu_{0,5}O₃ (LCC0.5). Le prove di reattività sono state effettuate a temperature di 100, 200, 250, 300, 350, 400°C impiegando una

composizione stechiometrica di CO e O₂. La quantità di polvere di catalizzatore usata ad ogni prova era costante: 0.04 grammi.

In Tabella 2.1 sono riportati i risultati del loro studio, che consistono nella conversione percentuale di CO della reazione per i quattro composti alle varie temperature. I valori di conversioni sono stati ottenuti utilizzando uno spettrometro di massa per l'analisi.

Tabella 2.1: Conversioni % di CO alle varie temperature risultate dai test di attività catalitica eseguiti dalla facoltà di chimica⁵.

| Temperatura (°C) | Conversione %CO | | | |
|------------------|-----------------|--------|--------|--------|
| | LC | LCC0.1 | LCC0.3 | LCC0.5 |
| 100 | 6.4 | 13.5 | 10.9 | 6.7 |
| 200 | 12.1 | 8.1 | 15.0 | 16.9 |
| 250 | 40.5 | 24.9 | 27.5 | 40.0 |
| 300 | 63.5 | 45.3 | 57.5 | 35.4 |
| 350 | 67.8 | 62.9 | 50.4 | 55.0 |
| 400 | 83.1 | 75.6 | 68.9 | 78.4 |

Dai dati in tabelle si evince come il composto maggiormente attivo verso la reazione del CO sia il cobaltato di lantanio, LaCoO₃, il quale è caratterizzato da valori più alti di conversione a partire dai 250°C rispetto agli altri composti. In particolare è quello che esibisce la conversione più alta (83.1%) alla temperatura massima di 400°C⁵.

Sulla base dello studio effettuato dal gruppo di Chimica, il cobaltato di lantanio è stato selezionato come fase attiva per i test cinetici di questo lavoro di tesi. Il LaCoO₃ è stato sintetizzato da Chimica e fatto poi aderire in quantità diverse su dei monoliti ceramici di cordierite. Si sono ottenuti così più catalizzatori, con quantitativi crescenti di fase attiva, che sono stati testati in laboratorio al fine di individuare la quantità ottimale di agente catalitico per massimizzare la conversione della reazione, oltre che per determinare una cinetica globale della stessa.

2.2 Sintesi della fase attiva

IL cobaltato di lantanio è stato sintetizzato col metodo dell'acido citrico, il quale consente di ottenere composti col maggior grado di omogeneità e cristallinità e riduce la probabilità di crescita di fasi indesiderate⁵. Questo metodo è inoltre molto semplice ed economico.

La funzione dell'acido citrico è quella di complessare, attraverso i suoi gruppi -COOH, i cationi all'interno di un reticolo polimerico⁵.

Sono stati sintetizzati 1.288 grammi di LaCoO_3 , partendo dagli ossidi contenenti i metalli di interesse: La_2O_3 e CoO . Quest'ultimi sono stati sciolti singolarmente in acido nitrico al 65% e le due soluzioni si sono poi unite in un unico becher, successivamente è stato aggiunto l'acido citrico, precedentemente sciolto in acqua. A questo punto si è proceduto all'aggiustamento del pH della soluzione tramite l'aggiunta di ammoniaca al 30%. Il pH doveva essere inferiore a 6.5 per evitare la precipitazione del cobalto, cosa che avrebbe impedito di ottenere una fase pura di perovskite.

La soluzione ottenuta è stata quindi scaldata a 90°C per permettere l'evaporazione di gran parte dell'acqua e ottenere un gel bagnato, sottoposto poi ad un lento riscaldamento fino a 400°C . Questa è la fase più delicata dell'intero processo poiché durante il riscaldamento si verifica una successione di eventi molto importanti: sopra i 100°C si ha l'evaporazione completa dell'acqua, a $110\text{-}120^\circ\text{C}$ inizia la decomposizione dei nitrati che porta ad un rigonfiamento del campione con formazione di vapori arancioni, a $250\text{-}300^\circ\text{C}$ inizia la combustione della fase organica, che può essere anche particolarmente violenta. Al termine di questo processo si è ottenuta una polvere nera che è stata macinata in un mortaio e sottoposta ad un trattamento termico finale (calcinazione) che le avrebbe conferito la struttura perovskitica desiderata. La temperatura del trattamento doveva essere sufficientemente alta per ottenere contemporaneamente una fase pura e buoni valori di area superficiale. Il campione LaCoO_3 è stato trattato a 650°C per 6 ore.

Nel metodo dell'acido citrico ci sono una serie di fattori che contribuiscono in maniera critica alla struttura cristallina e alla morfologia della polvere ottenuta: il rapporto tra la concentrazione di acido citrico e quella dei cationi metallici in soluzione, il pH della soluzione e la temperatura di calcinazione. In particolare il valore del pH gioca un ruolo chiave, in quanto da esso dipende la dissociazione dell'acido citrico e la formazione del complesso metallo-citrato. Di conseguenza il pH deve essere regolato ad un valore tale per cui non avvenga la precipitazione dei composti in soluzione.

2.3 Preparazione dei catalizzatori

La polvere ottenuta dal processo di sintesi è stata fatta aderire sui supporti ceramici, così facendo si sono ottenuti i catalizzatori monolitici veri e propri, in cui le pareti interne dei canali costituiscono l'interfaccia gas-solido su cui avveniva la reazione di ossidazione del CO.

La preparazione dei catalizzatori è stata condotta in due fasi, in primis è stato necessario macinare finemente la polvere di LaCoO_3 per ridurre al minimo la possibilità di agglomerazione della fase attiva sul supporto, successivamente si è fatto aderire il LaCoO_3 sul monolite. Per effettuare le due operazioni appena descritte si sono utilizzati il metodo del *ball milling* e del *washcoating*.

2.3.1 Ball milling

Il ball milling è una tecnica di *grinding* utilizzata per macinare o miscelare materiali come minerali, sostanze chimiche, materie prime per la ceramica e colori⁴⁰. L'apparato che si utilizza è costituito da un involucro cilindrico tappato, contenente il materiale da macinare ed i mezzi di macinazione, tipicamente delle sfere in ceramica o biglie in acciaio inossidabile. Il cilindro, posto su due rulli, viene fatto ruotare attorno al proprio asse in modo tale che al suo interno si verifichi un effetto cascata che riduce il materiale in polvere finissima. La velocità di rotazione del meccanismo deve rimanere al di sotto di una certa velocità critica, che se superata induce le sfere (responsabili della triturazione dei materiali) a ruotare lungo il bordo del cilindro senza provocare ulteriore macinazione, a causa della mancanza dell'effetto cascata.

Diversi sono i materiali utilizzati come mezzi di macinazione, ognuno possiede delle proprietà specifiche e dei vantaggi. In generale i parametri chiave per scegliere i mezzi di macinazione sono: dimensione, densità, durezza e composizione⁴⁰.

- Dimensione: quanto più piccole sono le sfere usate, tanto minori saranno le dimensioni delle particelle del prodotto finale. Allo stesso tempo, però, le sfere devono essere sufficientemente grandi per macinare anche i pezzi più grossi di materiale;
- Densità: Il mezzo di macinazione deve essere più denso del materiale da macinare. Sarebbe un problema, infatti, se le sfere galleggiassero sulla superficie del materiale da tritare;
- Durezza: Il mezzo di macinazione deve essere sufficientemente duro per tritare i materiali, ma non abbastanza duro da danneggiare il contenitore cilindrico a velocità elevate;
- Composizione: alcune applicazioni richiedono requisiti particolari di composizione dei mezzi di macinazione. Sono casi specifici, in cui per esempio il mezzo di macinazione viene a trovarsi nel prodotto finale. Oppure nel caso in cui l'elemento macinante reagisca con il materiale da tritare.

Si è reso necessario ricorrere a questa tecnica per minimizzare quanto possibile le dimensioni della polvere di fase attiva prima di supportarla sul monolite. La polvere di LaCoO_3 è stata miscelata con una soluzione di 6.449 grammi di etanolo per ottenere una sospensione con rapporto 1:5 in peso. A tale sospensione si sono aggiunte le sferette di materiale ceramico che costituivano il mezzo di macinazione. Sfere e sospensione erano contenute in un involucro di plastica molto più piccolo rispetto al cilindro usato nel ball milling, quindi si è utilizzata una buona dose di carta per bloccare il contenitore in plastica

al centro del cilindro. Quest'ultimo, poi, è stato appoggiato sui due rulli che conferivano il movimento rotatorio mediante il collegamento col motore.

Il ball milling è andato avanti ininterrottamente per 24 ore con una velocità di rotazione del cilindro di 80 giri/min. La soluzione così ottenuta è stata utilizzata per il washcoating, previa rimozione dei mezzi di macinazione.

Di seguito sono riportate delle foto scattate durante lo svolgimento della procedura appena descritta. In Figura 2.1 è riportato l'involucro in plastica contenente la sospensione di LaCoO_3 , davanti ad esso sono disposte le sferette di materiale ceramico usate per macinare. La Figura 2.2 riporta l'intera apparecchiatura usata per l'operazione di ball milling. Si può notare il cilindro arancione, contenente il recipiente in plastica, sostenuto dai due rulli rotanti, di cui uno è collegato al motore tramite l'albero.



Figure 2.1 e 2.2: Foto scattate prima e durante l'esecuzione del ball milling. A sinistra (figura 2.1) sono riportati il recipiente in plastica contenente la sospensione di fase attiva e le sferette in ceramica per la macinazione. A destra (figura 2.2) è riportata l'intera apparecchiatura utilizzata nello svolgimento della macinazione.

2.3.2 Washcoating

Il washcoat è un sottilissimo strato catalitico che riveste le pareti interne del monolite, esso è costituito dalla fase attiva più eventuali promotori del catalizzatore che hanno lo scopo di aumentare l'area specifica di quest'ultimo. Il washcoat, inoltre, consente una migliore dispersione della fase attiva e ne diminuisce la possibilità di aggregazione, permettendo di usarne una minor quantità per via della più alta efficienza raggiunta globalmente dal catalizzatore. Nel caso dei catalizzatori classici per TWC, come spiegato nel capitolo 1, si usa spesso la γ allumina assieme ad uno o più dei seguenti metalli nobili: Pt, Pd, Rh.

Il washcoating è la tecnica con cui il rivestimento catalitico viene fatto aderire alle pareti del monolite. I metodi tradizionali prevedono l'immersione diretta (*dipping*) del supporto nella soluzione contenente la fase attiva e gli eventuali promotori⁴¹.

Questa è la metodologia seguita dal gruppo di Chimica, che ha immerso i monoliti nella soluzione di LaCoO_3 ottenuta dopo la procedura di ball milling. In questo caso,

evidentemente, non ci sono promotori del catalizzatore ed il washcoat è costituito solamente dalla soluzione della fase attiva, che viene a distribuirsi omogeneamente sulle superfici interne del monolite. Dopo l'immersione i catalizzatori sono stati trattati termicamente per favorire l'evaporazione dell'alcool ed il fissaggio del LaCoO_3 .

Sono stati tagliati 11 pezzetti di monolite (cordierite) con base quadrata di 3x3 canali ed altezza di circa 0.75 cm. I canali erano a sezione quadrata con lato di circa 1.1 mm. I monoliti sono stati sottoposti ad un numero crescente di immersioni (fino ad un massimo di 11) nella sospensione della fase attiva. Ogni immersione durava 15 secondi e tra un'impregnazione e la successiva i campioni erano trattati in stufa a 70°C per 35 minuti, in modo da consentire l'evaporazione dell'etanolo. Tutti i monoliti dopo il *washcoating* sono stati calcinati a 350°C per 12 ore.

I campioni sono stati pesati prima e dopo l'impregnazione, in modo da ricavare la quantità di perovskite aderita al supporto. I risultati sono riportati in Tabella 2.2.

Tabella 2.2: *Quantità di perovskite aderita (in grammi) per ogni campione, il numero del campione corrisponde al numero di immersioni a cui è stato sottoposto.*

| Campione/Numero di immersioni | Grammi di LaCoO_3 |
|-------------------------------|----------------------------|
| 1 | 0.0029 |
| 2 | 0.0059 |
| 3 | 0.0087 |
| 4 | 0.0122 |
| 5 | 0.0145 |
| 6 | 0.0181 |
| 7 | 0.0222 |
| 8 | 0.0299 |
| 9 | 0.0410 |
| 10 | 0.0462 |
| 11 | 0.0535 |

Attualmente il gruppo di Chimica sta sperimentando una nuova procedura che prevede la sintesi diretta della fase attiva sul monolite. In questo modo in un'unica operazione si consegue la sintesi di LaCoO_3 ed il washcoating sul substrato con un notevole risparmio di tempo e materie prime. Il nuovo metodo è uguale a quello descritto nel paragrafo 2.2 fino alla fase di correzione del pH (intorno al valore 6) con l'aggiunta di ammoniaca. A questo punto si inseriscono direttamente i monoliti di cordierite nella soluzione contenente i precursori della fase attiva; vengono immersi per 5 ore nel sistema liquido, moderatamente agitato. Successivamente i monoliti vengono trasferiti in un becher e precalcinati in forno a 400°C per 2 ore, dopo questa fase segue una calcinazione a 650°C per 6 ore.

La quantità di LaCoO_3 aderita al substrato con questo metodo risulta essere pari a 0.0218 grammi, valore molto prossimo a quello ottenuto con il washcoating tradizionale per il campione a 7 immersioni.

La sintesi diretta è stata ottimizzata per questo tipo di perovskite e per monoliti di dimensioni di 6x6 canali di base, altezza di 1 cm circa. Variando la dimensione del supporto ed il tipo di perovskite la quantità di fase attiva aderita al substrato sarà differente. Questo metodo consegue ottimi risultati in quanto a LaCoO_3 aderito sul monolite, inoltre presenta, come già anticipato, il vantaggio di un minor uso di materie prime (in primis non si usa più la soluzione LaCoO_3 -etanolo) e della riduzione dei tempi di preparazione del catalizzatore.

2.4 Caratterizzazione dei catalizzatori

I campioni sono stati sottoposti ad analisi XPR e SEM per capire il grado di ricoprimento ottenuto con i processi precedentemente illustrati.

2.4.1 Analisi XPS

La tecnica XPS consente di effettuare analisi qualitative e quantitative di superfici solide; permette di identificare tutti gli elementi della tavola periodica presenti nel campione, ad eccezione di elio e idrogeno, e di determinare il loro stato di ossidazione ed il tipo di specie a cui essi sono legati⁵.

Per mezzo di una radiazione X monocromatica il campione viene irraggiato. L'irraggiamento induce l'emissione di fotoelettroni (provenienti da orbitali di energia) che possiedono una propria energia cinetica. Conoscendo l'energia cinetica degli elettroni emessi e quella della sorgente di eccitazione è possibile ricavare l'energia di legame degli elettroni stessi, tale energia è indicativa dell'elemento chimico interessato⁴².

Lo spettro di ogni elemento sarà quindi caratterizzato da diversi picchi in relazione alla ionizzazione dei vari livelli. Esso identifica univocamente l'elemento a cui è associato.

L'analisi quantitativa di un campione è svolta integrando l'area dei picchi più intensi di ogni elemento presente. Questa analisi consente di ottenere una composizione relativa espressa in termini di percentuale atomica⁵.

Una caratteristica essenziale della spettroscopia di fotoelettroni è che si tratta di una tecnica di superficie specifica. Infatti gli elettroni foto-emessi provengono da uno strato superficiale limitato a 10-100 Å⁵, poiché solo gli elettroni eccitati in prossimità della superficie riescono a fuoriuscire dal campione senza subire interazioni (con conseguenti perdite di energia) e a mantenere, quindi, l'informazione che trasportano⁴².

Il gruppo di Chimica ha effettuato l'analisi XPS sui catalizzatori sintetizzati per determinare la composizione superficiale di questi ultimi e dedurre il numero di immersioni ottimale per ottenere uno strato di ricoprimento completo del supporto monolitico, ovvero un *monolayer*.

Un primo confronto è stato fatto tra il monolite puro e semplice (cordierite), ed il campione n°10, ovvero il monolite che è stato immerso per 10 volte (Figura 2.3).

Nello spettro del campione dopo *washcoating* (linea rossa) si osservano i segnali relativi agli elementi presenti nel cobaltato di lantano, ovvero La, Co e O, non presenti nello spettro del monolite non trattato (linea blu). Si nota, inoltre, la quasi totale scomparsa del segnale relativo al Si 2s, ben visibile nello spettro del monolite tal quale.

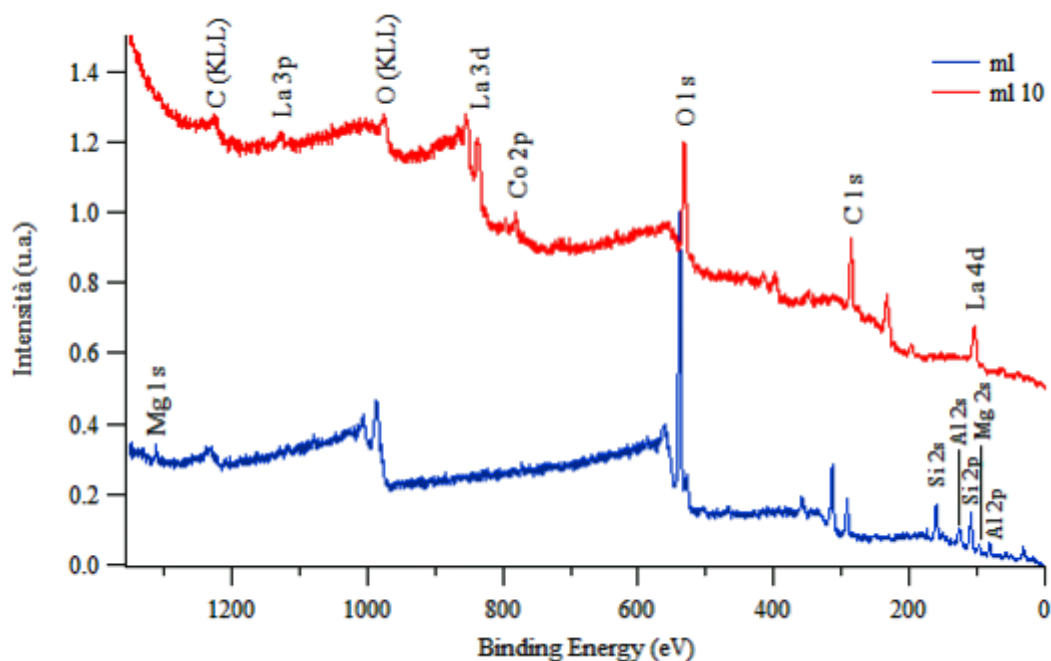


Figura 2.3: Spettro del monolite tal quale e del monolite a 10 immersioni.

La presenza del silicio è un buona misura del grado di ricoprimento, infatti al crescere del numero di immersioni dei campioni si nota, nelle analisi, una diminuzione del picco di Si 2s per via del maggior ricoprimento della superficie del monolite (Figura 2.4).

Il gruppo di Chimica ha valutato il numero di immersioni a cui si ottiene un monolayer basandosi sul rapporto delle intensità di La e Si dei vari campioni (Figura 2.5). In base ai loro risultati un layer completo si raggiungerebbe con sette immersioni, perché fino a questo numero di impregnazioni il rapporto La/Si segue un andamento quasi lineare, tipico della formazione dei layers. Le immersioni successive, invece, si caratterizzano per valori molto più alti di tale rapporto, che indicherebbero la formazione di cristalliti 3D sul layer appena formato.

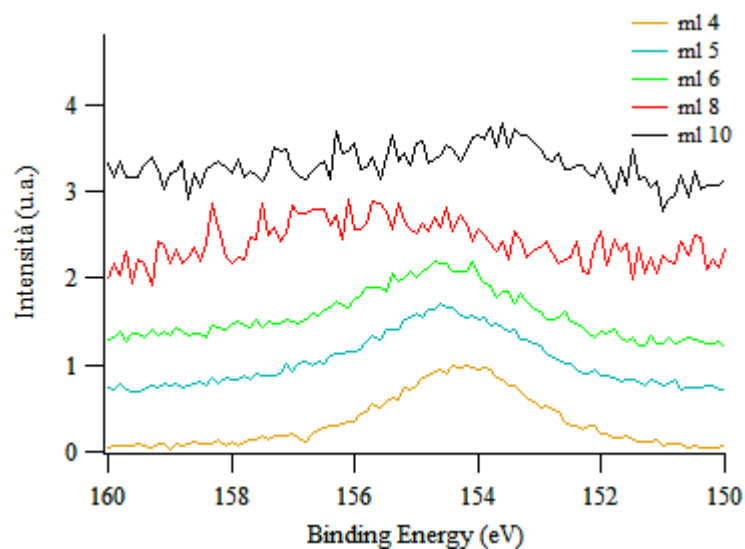


Figura 2.4: Spettri relativi al Si 2s per campioni a numero crescente di immersioni.

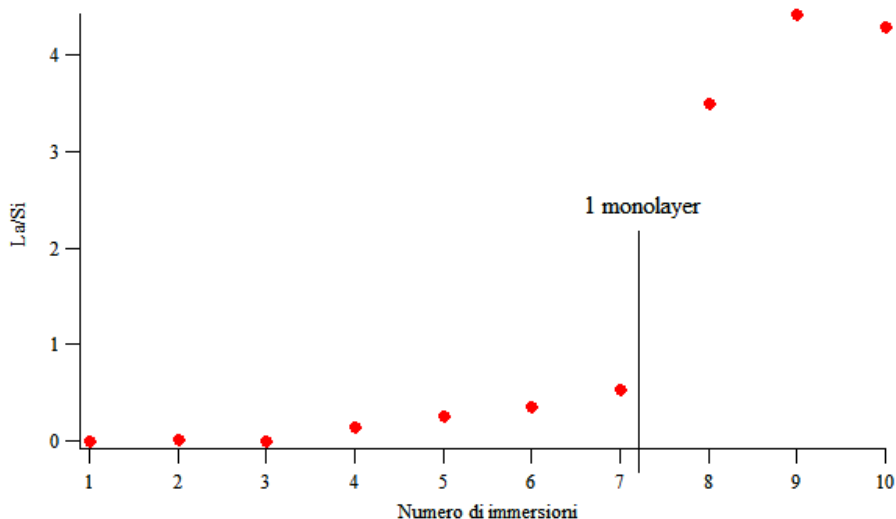


Figura 2.5: Rapporto di intensità La/Si al crescere del numero di immersioni.

2.4.2 Analisi al SEM

Nel presente lavoro di tesi sono state condotte delle analisi sulla superficie interna di alcuni campioni con un microscopio elettronico a scansione (SEM). Tali analisi hanno permesso anche un confronto con i risultati ottenuti dal gruppo di Chimica.

Il SEM sfrutta come sorgente di radiazione un fascio di elettroni primari focalizzati che colpiscono il campione. Il fascio primario non è fisso, ma viene fatto *scandire*: viene cioè pilotato in sequenza, punto dopo punto, riga dopo riga, su una piccola zona rettangolare del campione. Nell'interazione tra il fascio primario e gli atomi costituenti il campione,

vengono emesse numerose particelle, fra le quali gli elettroni secondari. Questi elettroni sono catturati da uno speciale rivelatore e convertiti in impulsi elettrici che contengono informazioni sulla composizione e morfologia della superficie del campione; gli impulsi elettrici vengono inviati, in tempo reale, ad un monitor. Il risultato è un'immagine in bianco e nero ad elevata risoluzione e grande profondità di campo, che ha caratteristiche simili a quelle di una normale immagine fotografica. Per questa ragione le immagini SEM sono immediatamente intelligibili ed intuitive da comprendere⁴³.

Il campione è mantenuto sotto alto vuoto (10^{-5} Torr) poiché l'aria impedirebbe la produzione del fascio (data la bassa energia degli elettroni), inoltre deve essere conduttivo (oppure metallizzato) altrimenti produrrebbe cariche elettrostatiche che disturbano la rivelazione degli elettroni secondari⁴³.

I campioni esaminati al SEM sono stati quattro, rispettivamente di 1,6,7 e 11 immersioni. L'analisi è stata eseguita esaminando tutti i campioni in uno stesso punto, si è scelto un canale interno che fosse visibile a causa di fratture della struttura monolitica esterna. L'analisi è stata effettuata ad un millimetro dal bordo del monolite (in direzione parallela a quella dei canali), a metà del canale.

Le prime immagini di struttura elaborate mettevano in luce la presenza di cristalli scuri e cristalli completamente bianchi, si è quindi proceduto ad una analisi preliminare che ha fornito gli spettri delle due tipologie di cristalli, da cui sono emersi gli elementi costituenti di ogni cristallo. Dall'analisi è risultato che i cristalli scuri erano il supporto in cordierite (alti valori di Si, Mg, Al) mentre quelli chiari la perovskite (alti valori di La e Co).

Le immagini di struttura riportate in figura 2.6-2.9 sono degli ingrandimenti (zoom 4000x) del punto di analisi descritto prima.

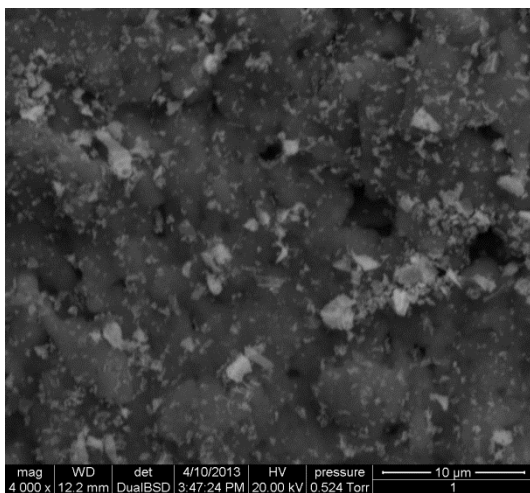


Figura 2.6: *Campione ad 1 immersione.*

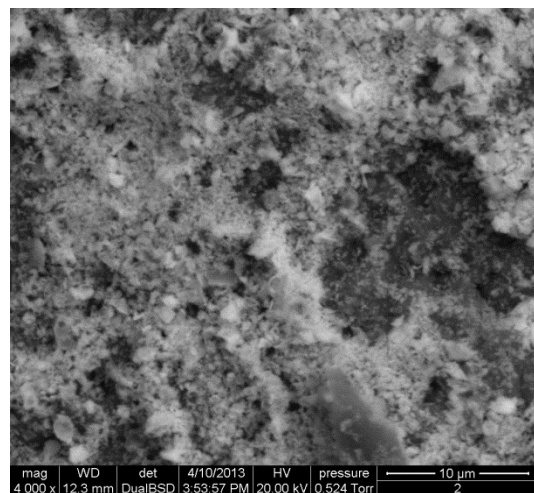


Figura 2.7: *Campione a 6 immersioni.*

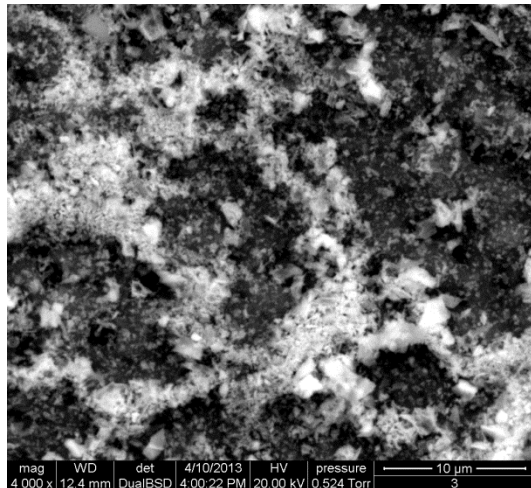


Figura 2.8: *Campione a 7 immersioni.*

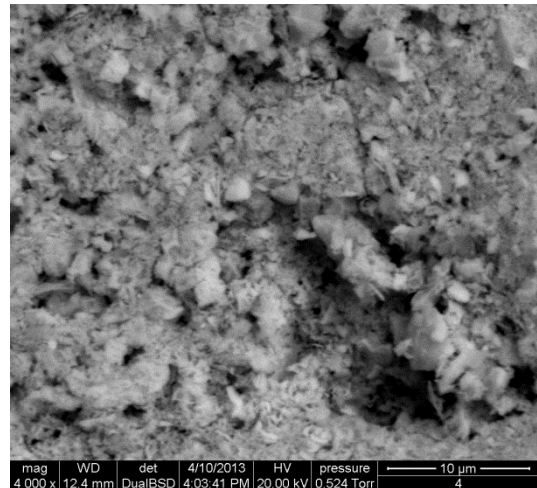


Figura 2.9: *Campione a 11 immersioni.*

Dalle immagini di struttura si può notare che al crescere del numero di immersioni aumenta anche la superficie ricoperta dal catalizzatore. Nel campione ad 1 immersione la fase attiva quasi non è presente, mentre nel campione a 11 immersioni tutto il supporto è ricoperto da LaCoO_3 . I campioni a 6 e 7 immersioni hanno un grado di impregnazione intermedio fra l'1 e l'11.

Si noti come questi risultati, a differenza di quelli di Chimica, non individuano il catalizzatore a 7 immersioni come quello ricoperto da uno strato unitario di fase attiva, ma piuttosto quello a 11 immersioni. A rigore si dovrebbero fare altre analisi sui campioni a 8, 9 e 10 immersioni per identificare con sicurezza il campione che presenta un monolayer di LaCoO_3 .

Un'ultima osservazione può essere fatta confrontando le immagini relative ai catalizzatori 6 e 7: il campione da 6 immersioni sembra avere più fase attiva rispetto a quello da 7 immersioni. Può essere un caso fortuito, ovvero che localmente, dove è stata svolta l'analisi, il primo avesse un più abbondante strato di LaCoO_3 sulla superficie rispetto al secondo, anche se complessivamente il secondo è ricoperto da una maggiore quantità di perovskite.

Capitolo 3

Apparato sperimentale

Di seguito verrà presentato nel dettaglio l'apparato strumentale utilizzato per le prove di reazione catalitica (Figura 3.1).

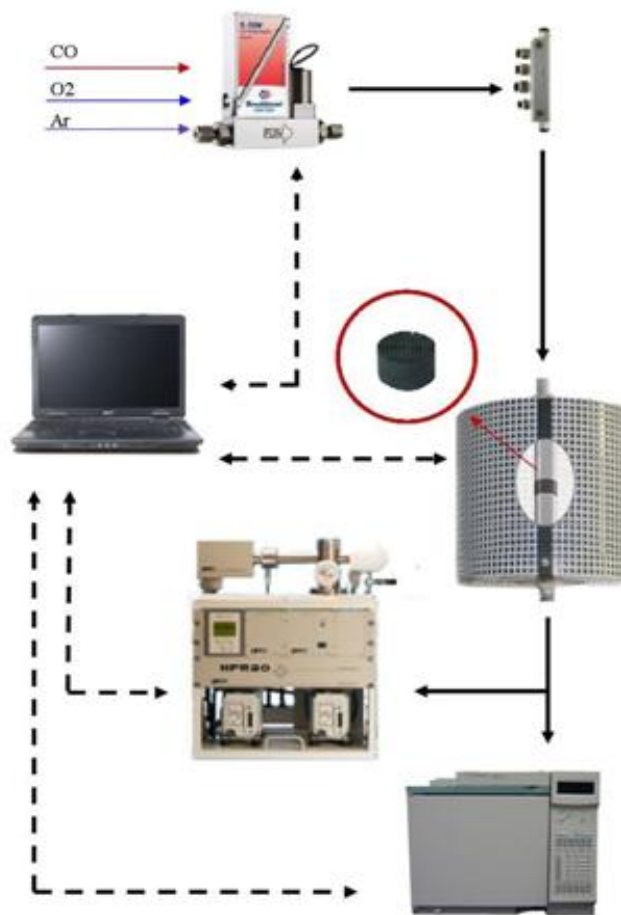


Figura 3.1: Schema dell'impianto utilizzato per la conduzione delle prove. Le linee continue descrivono il percorso seguito dai gas mentre quelle tratteggiate indicano le linee di segnale per il collegamento al calcolatore.

Si può suddividere il sistema sperimentale in tre parti:

- Sezione di alimentazione;
- Sezione di reazione;
- Sezione di analisi.

Per ogni sezione verrà fornita una descrizione della strumentazione, mentre in coda al capitolo saranno presentate le soluzioni impiantistiche adottate per il collegamento del sistema reazione con quello di analisi, aspetto fondamentale per la riproducibilità dei risultati.

3.1 Sezione di alimentazione

La sezione di alimentazione dell'impianto è costituita dalle seguenti parti:

- Linee di collegamento tra le bombole dei gas e i flussimetri;
- Flussimetri massivi;
- Mixer;
- Linea di alimentazione al reattore.

Le linee di collegamento trasportano ai flussimetri del laboratorio i gas contenuti nelle bombole, che per ragioni di sicurezza sono situate all'esterno dell'edificio. In ogni linea sono presenti dei riduttori di pressione che la mantengono attorno ad un valore fissato tra 4 e 7 bar.

I flussimetri utilizzati, di tipo massivo, sono forniti con un range di portata tarato per l'azoto. Essi sono dotati di un elemento di misura, di un'elettrovalvola e di un controllo elettronico. Il funzionamento prevede che un filo metallico venga riscaldato per mezzo di una corrente elettrica in modo da portare la sua temperatura ad un valore noto. Misurando la variazione di temperatura del fluido prima e dopo il filo ed essendo nota la conducibilità termica del gas, è possibile conoscere la portata erogata.

I flussimetri sono suddivisi in due categorie: digitali (Bronkhorst) e analogici (Brooks). La differenza tra le due tipologie risiede nel sistema di controllo. I flussimetri analogici, il cui *set point* è espresso in Volt, contengono nella loro configurazione un PID al quale non è possibile avere accesso. Ciò riduce l'uso dello strumento alla semplice impostazione del set point desiderato, confidando che il PID impostato di default sia corretto. La versione digitale invece, dove il set point è espresso in valore %, permette di impostare i parametri del PID mediante apposito software. Per tali ragioni solitamente i flussimetri analogici vengono usati per gli inerti, mentre quelli digitali per i reagenti, in tal modo si dedica lo strumento più preciso alle specie più importanti. Una corretta portata delle specie reattive è fondamentale nei test sperimentali, perché nelle miscele in ingresso al reattore si vuole un certo rapporto dei reagenti e se i flussimetri non sono precisi non si riesce ad ottenerlo.

I flussimetri, come precedente affermato, sono tarati per azoto, quindi l'utilizzo con qualsiasi altro gas deve prevedere prima una taratura dello strumento con quel gas. La procedura presume l'utilizzo di un flussimetro a bolle graduato: il gas, entrando nel flussimetro, gorgoglia in una soluzione di acqua e sapone generando delle bolle che

risalgono la sezione graduata trasportate dal gas. Misurando il tempo necessario per percorrere un volume noto è possibile ricavare la portata volumetrica. Si ottiene così la retta di calibrazione che mette in relazione il set point con la portata del gas.

L'azionamento dei flussimetri viene gestito mediante il software LabView.

A valle dei flussimetri le linee dei gas confluiscono in un miscelatore costituito da un raccordo a tre o più vie (il numero dipende da quante specie vengono utilizzate nelle prove). Il mixing, per ciò, è offerto semplicemente dalla turbolenza che si genera quando si convogliano i diversi flussi in uno solo.

La linea uscente dal miscelatore costituisce l'alimentazione vera e propria del sistema di reazione.

I vari tubi di trasporto dei gas sono tutti in polietilene a bassa densità (LDPE) di diametro interno di 4 mm ed esterno di 6 mm.

3.2 Sezione di reazione

La sezione di reazione è costituita da un forno riscaldante al cui interno vi è un tubo in quarzo dove fluiscono i gas. Il catalizzatore, sito in posizione fissa all'interno del tubo, è orientato ortogonalmente al flusso gassoso.

Il forno utilizzato è il modello LTF/12/38/250 di cui viene riportato un disegno quotato in Figura 3.2.

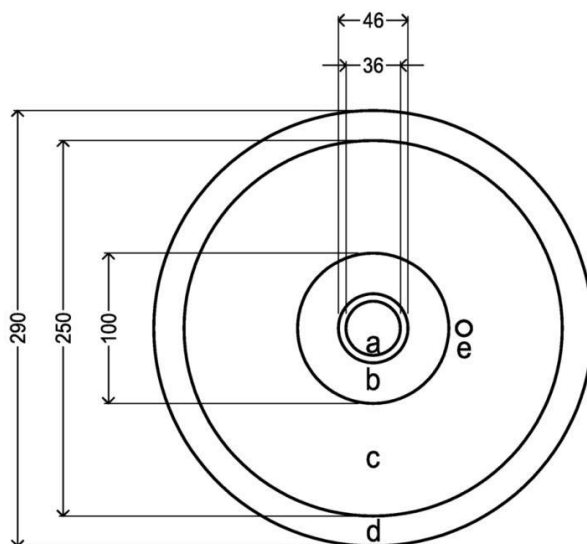


Figura 3.2: Sezione orizzontale del forno. *a: tubo in ceramica, b: strato di isolamento in lana di roccia, c: struttura in acciaio inox, d: griglia di supporto, e: termocoppia di regolazione.*

Questo dispositivo può raggiungere una temperatura di 1200°C con una potenza massima di 1kw; è caratterizzato da: una struttura cilindrica in acciaio inossidabile di lunghezza $l = 310$ mm e diametro $\Phi = 250$ mm, una griglia esterna di lunghezza $l = 290$ mm e diametro $\Phi = 290$ mm per l'agganciamento ad un supporto scorrevole ed un tubo ceramico coassiale di lunghezza $l = 360$ mm con diametro interno $\Phi_{\text{INT}} = 36$ mm e diametro esterno $\Phi_{\text{EXT}} = 46$ mm. Quest'ultimo è avvolto da una resistenza elettrica di lunghezza 250 mm, rivestita di materiale isolante. Il supporto scorrevole permette di disporre verticalmente il forno all'altezza desiderata dal piano di lavoro.

La termocoppia, rappresentata in Figura 3.2 dalla lettera *e*, dovrebbe consentire la regolazione della temperatura, tuttavia essa è posta dopo lo strato di isolante e quindi misura una temperatura molto più bassa rispetto a quella del catalizzatore. Per tanto si è deciso di non fare affidamento su questa termocoppia ed inserirne un'altra a contatto col catalizzatore.

Il reattore è costituito inoltre da un tubo in quarzo di lunghezza $l = 750$ mm circa con diametro interno $\Phi_{\text{INT}} = 16$ mm e diametro esterno $\Phi_{\text{EXT}} = 20$ mm (Figura 3.3), collocato all'interno del forno. Dentro al tubo viene posizionato il catalizzatore, immobilizzato mediante l'avvolgimento con un materiale isolante che inoltre non permette ai gas di bypassare il monolite. Il tubo consente ai gas di attraversare il forno, di scaldarsi e di entrare nella zona di reazione.

Il vetro di quarzo è caratterizzato da un'ottima inerzia chimica, un'alta temperatura di fusione (1400°C) e dalla capacità di sopportare elevati sbalzi termici nello spazio e nel tempo. Tali proprietà lo rendono idoneo ad un utilizzo in condizioni di alta temperatura.



Figura 3.3: Tubi in quarzo come quelli utilizzati nel reattore.

Come accennato precedentemente si è inserita una termocoppia lungo l'asse del reattore, a contatto con la superficie superiore del catalizzatore. Tale configurazione ha permesso di rilevare la temperatura della miscela gassosa esattamente all'ingresso del monolite,

garantendo una maggior precisione nell'identificazione dei fenomeni termici che caratterizzano il sistema catalitico. Questo è fondamentale per correlare al meglio la conversione della reazione (risultante dai sistemi di analisi) con la temperatura del catalizzatore. La termocoppia, inoltre, è stata usata come strumento di regolazione del profilo termico del forno, che quindi scaldava o meno in funzione del valore di temperatura realmente desiderato sul catalizzatore.

La configurazione finale del sistema di reazione è schematizzata in Figura 3.4.

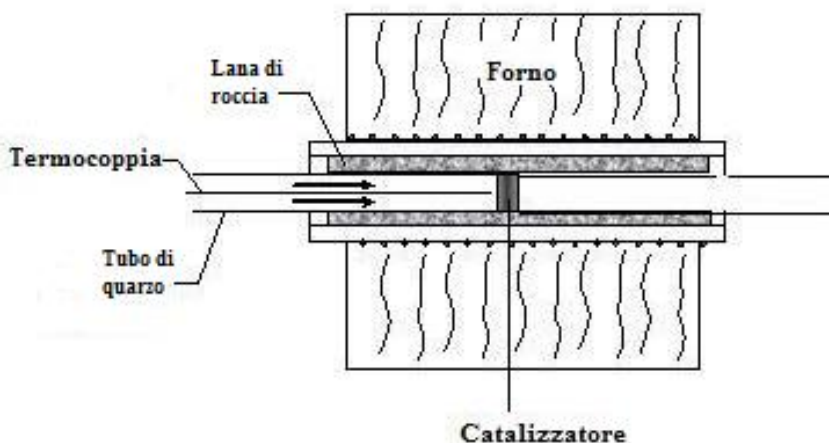


Figura 3.4: Rappresentazione schematica del sistema di reazione.

Un'ultima considerazione si deve fare sul profilo termico del sistema, il quale non è omogeneo ma presenta un picco di temperatura situato nella metà sottostante del reattore. Il comportamento registrato deriva dall'effetto di convezione termica per cui i gas freddi all'ingresso del reattore modificano il profilo termico raffreddando la zona d'ingresso. È importante posizionare il catalizzatore in prossimità del luogo di massima temperatura per evitare la presenza di punti caldi (*hot spots*) nel sistema di reazione.

3.2.1 Automazione del forno

L'automazione del forno permette l'utilizzo dello stesso tramite un apposito software di gestione installato su un computer, ciò consente di regolare l'erogazione della potenza riscaldante e di misurare la temperatura senza dover agire fisicamente sull'apparecchio.

Il software ha un sistema di controllo del forno e anche dei meccanismi di spegnimento automatico qual'ora la temperatura misurata superi un certo valore. Tuttavia è stato sviluppato un altro dispositivo di controllo, indipendente dal pc, che misura per conto proprio la temperatura e può bloccare la somministrazione di calore. Questo serve per evitare che malfunzionamenti del software possano portare a condizioni di non sicurezza del sistema di reazione.

Il software di gestione sviluppato offre i seguenti vantaggi:

- impostazione del profilo di temperatura che si vuole ottenere, pianificando riscaldamenti, raffreddamenti e periodi stazionari;
- inserimento delle variabili operative: temperatura, durata, velocità di riscaldamento;
- visualizzazione della durata totale del test e dell'ora di avvio;
- salvataggio e recupero dei tracciati di temperatura realizzati;
- salvataggio e recupero dei profili di temperatura eseguiti realmente (che risultano dalla misura effettiva della temperatura nel reattore);
- rappresentazione grafica diretta di entrambi i tracciati per agevolarne il confronto;
- possibilità di modificare tutti i parametri scelti durante l'esecuzione del test.

La velocità di riscaldamento, misurata in °C/minuto, può arrivare fino ad un massimo di 5, non è però possibile gestire la velocità di raffreddamento perché non ci sono dei sistemi di refrigerazione, col risultato che questa non sarà costante; è più elevata alle alte temperature (maggior differenza con la temperatura dell'ambiente) e diminuisce man mano che la temperatura si abbassa.

Uno dei vantaggi maggiori che derivano dall'automazione del forno e di altre apparecchiature come sistemi di analisi e flussimetri è quello di poter dirigere completamente una prova non essendo fisicamente in laboratorio, ma accedendo ai computer di quest'ultimo dal pc di casa tramite un software di controllo remoto, come logmein. Altra peculiarità di un sistema automatico è quella di poter lavorare anche di notte impostando delle analisi in continuo. Così facendo il forno segue il percorso di temperatura impostato e lo strumento di analisi registra i dati continuamente.

Chiaramente il software deve operare un'azione di controllo sul forno, "controllare" significa dosare opportunamente la potenza sul riscaldatore⁽³⁹⁾ in modo che il profilo termico misurato nel sistema sia quanto più prossimo a quello impostato col software. Il controllo avviene con la cosiddetta regolazione "a tempo di ciclo". All'interno di un intervallo di tempo che si ripete continuamente (tipicamente 1.5 secondi) viene misurata la temperatura del sistema, se questa è inferiore a quella impostata da software allora si somministra la potenza necessaria per colmare questo gap tramite un algoritmo di tipo PID, che notoriamente offre dei buoni risultati.

3.3 Sezione di analisi

Il sistema di analisi è uno degli aspetti più delicati di tutta la parte sperimentale. Da esso dipende la qualità dei dati ottenuti e la corretta interpretazione di questi.

Il sistema di analisi prevede l'utilizzo di uno spettrometro di massa e di un gascromatografo.

3.3.1 Spettrometro di massa: Hiden

La spettrometria di massa è una tecnica analitica, applicabile sia all'identificazione di composti sconosciuti, sia all'analisi di sostanze in tracce.

L'Hiden è utilizzato per condurre analisi qualitative. La casa produttrice lo qualifica anche come strumento quantitativo, ma questo aspetto è ancora dubbioso per cui per quest'ultime analisi si preferiscono altri strumenti appositamente dedicati.

Il principio su cui si basa è la possibilità di separare una miscela di ioni in funzione del loro rapporto massa/carica (m/z) tramite l'applicazione, solitamente, di campi magnetici statici o oscillanti. La miscela analizzata è ottenuta ionizzando le molecole del campione grazie all'attraversamento di un fascio di elettroni a energia nota. Le molecole così ionizzate sono instabili e si frammentano in particelle più leggere in funzione della natura chimica del composto esaminato. Qualunque sia il metodo adottato per ionizzare il campione (il più comune è l'impatto elettronico), il flusso di ioni entra poi in un analizzatore, ovvero il dispositivo che realmente effettua la separazione.

Nello specifico, lo strumento utilizzato è un analizzatore a quadrupolo della HIDDEN ANALYTICAL (modello HPR-20 QIC, con unità centrale HAL/3F RC 301), con capillare in silice riscaldato per l'accesso diretto, impostato per avere le migliori prestazioni di identificazione delle masse nel range 1 - 200 amu.

Lo strumento può essere suddiviso in tre parti:

- capillare (primo stadio di depressione);
- secondo stadio di depressione;
- quadrupolo in UHV (10^{-7} torr).

Il capillare in gel di silice costituisce il primo stadio di riduzione della pressione. Esso viene mantenuto ad una temperatura di circa 160°C mediante apposito controllo termico mentre l'aspirazione è garantita da una pompa da vuoto dedicata. Il secondo stadio di depressione è situato all'estremità del capillare, verso lo strumento, ed è costituito da un orifizio in platino, il quale dà accesso diretto allo strumento in corrispondenza della sorgente ionica.

Il quadrupolo è costituito da un gruppo di quattro barre metalliche, di forma cilindrica, che fungono da elettrodi dell'analizzatore, chiamato anche filtro di massa. Gli ioni provenienti dalla sorgente sono accelerati da un potenziale e si muovono nello spazio, a sezione quadrata, tra le barre. Queste ultime si suddividono in due coppie diagonalmente opposte, una coppia è collegata al polo positivo di un generatore variabile in corrente continua, mentre l'altra coppia al polo negativo. Ad ogni coppia è inoltre applicato un potenziale variabile in corrente alternata con frequenze dell'ordine delle onde radio. Il campo elettrico fisso, unito a quello oscillante, fa muovere gli ioni secondo traiettorie sinusoidali,

consentendo solo a quelli di una data massa di attraversare l'intero quadrupolo e giungere al rilevatore (Figura 3.5). La modulazione del segnale radio consente di scandire l'intero arco delle masse che rientrano nel range d'identificazione dello strumento.

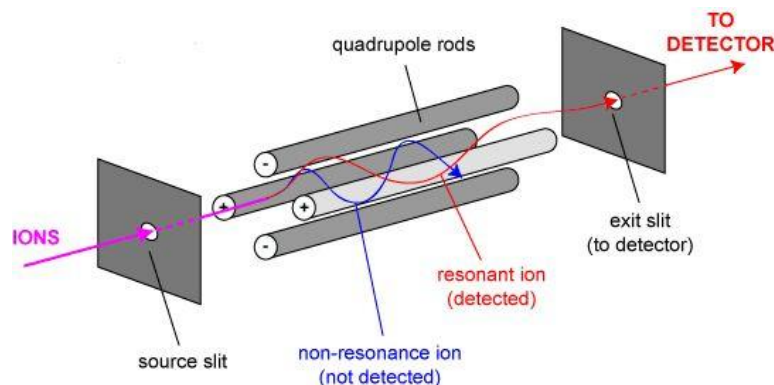


Figura 3.5: Schema del funzionamento di un quadrupolo.

Lo strumento è inoltre dotato di software (Massoft) con cui poter gestire le analisi. Con tale programma è possibile impostare l'albero degli eventi, ovvero la sequenza di analisi con indicate le masse di cui si vuole monitorare l'andamento nel tempo. L'impostazione di tali masse non è del tutto scontata, è infatti possibile che alcune specie diano segnali corrispondenti alla massa dei frammenti risultanti dalla ionizzazione. Il metano ad esempio risulta essere riconoscibile monitorando la massa 16, tale massa però risente anche del contributo dell'ossigeno monoatomico che si forma a seguito dell'interazione della molecola di O_2 con il quadrupolo. Un altro problema sono il CO e N_2 , non distinguibili perché entrambi di massa 28. Quindi bisogna fare molta attenzione al segnale associato ad una determinata massa ed assicurarsi che non vi siano altre specie (o frammenti di queste) che potrebbero dare un contributo a quel segnale, altrimenti l'analisi risulta falsata.

Il segnale di output consiste nelle pressioni parziali delle specie monitorate, esso è fornito dall'Hidden in tempo reale e viene visualizzato tramite Massoft. Nel grafico è distinguibile inoltre il profilo di temperatura misurata dalla termocoppia inserita nel reattore.

I dati ottenuti possono essere esportati in formato .csv (*comma separated value*) ed in seguito elaborati. A tale scopo è stato implementato un codice in linguaggio Matlab capace di gestire i dati.

3.3.2 Gascromatografo

La gas-cromatografia è un metodo chimico-fisico di separazione delle sostanze gassose costituenti la miscela in analisi, basato sull'equilibrio di ripartizione o di adsorbimento delle diverse specie tra due fasi: una fissa e l'altra mobile.

La fase fissa, o stazionaria, è un solido opportunamente trattato e setacciato che costituisce il materiale di riempimento della colonna, elemento chiave del gas-cromatografo; la fase mobile è il gas di trasporto (carrier) che contiene i componenti da separare e che percola attraverso la fase stazionaria.

Durante il fluire della fase mobile in colonna avvengono dei meccanismi di adsorbimento che danno luogo ad una migrazione differenziale che porta alla separazione dei singoli componenti, i quali restano intrappolati in zone diverse della colonna. Essi vengono poi rilasciati a tempi differenti dalla fase stazionaria, a seconda dell'affinità delle varie molecole con quest'ultima.

Dopo la fase di separazione è presente un detector che produce un segnale continuo che varia solamente al passaggio di una sostanza diversa dal carrier ed è tanto più marcato quanto più è presente tale sostanza nel flusso gassoso uscente dalla colonna. Il segnale viene visualizzato in un grafico, chiamato cromatogramma, che costituisce il risultato vero e proprio dell'analisi. Per quanto detto, un cromatogramma è caratterizzato dalla presenza di un numero di picchi uguali al numero di composti (diversi dal carrier) contenuti nella miscela da analizzare. I picchi si caratterizzano per il tempo a cui compaiono nel cromatogramma e per la loro area. Il tempo a cui compare il picco è chiaramente il tempo a cui la sostanza che lo genera esce dalla colonna, esso viene normalmente chiamato "tempo di eluizione" e, fissate le condizioni operative, è tipico della sostanza e quindi permette di identificarla. L'area del picco invece è direttamente proporzionale alla massa di campione nella miscela analizzata e costituisce quindi l'aspetto quantitativo dell'analisi; è calcolata automaticamente da un integratore presente nel software di gestione, tuttavia è possibile impostare manualmente i parametri di integrazione se necessario.

Ottimizzare un'analisi cromatografica significa trovare quelle condizioni operative che consentono una completa separazione delle sostanze, picchi definiti e compatti per una buona integrazione e tempi di analisi contenuti. Le variabili principali su cui si può agire sono: portata del carrier, pressione e temperatura della colonna. Le ultime due hanno un effetto molto marcato sulla separazione, in particolare basse temperature e basse pressioni favoriscono la divisione delle sostanze ma aumentano notevolmente i tempi di eluizione. Comunque è possibile impostare rampe crescenti sia di temperatura che di pressione per rendere più flessibile l'analisi. Per esempio si può impostare una bassa temperatura inizialmente per favorire la separazione di due composti con tempi di eluizione vicini e successivamente si alza rapidamente per velocizzare l'uscita degli altri composti, riducendo così il tempo totale dell'analisi.

In conclusione, la scelta delle variabili operative dipende dai componenti di partenza della miscela in analisi e dalla facilità della loro separazione.

In Figura 3.6 è riportata una rappresentazione schematica di un gas cromatografo. Dall'immagine si possono notare alcuni elementi caratteristici.

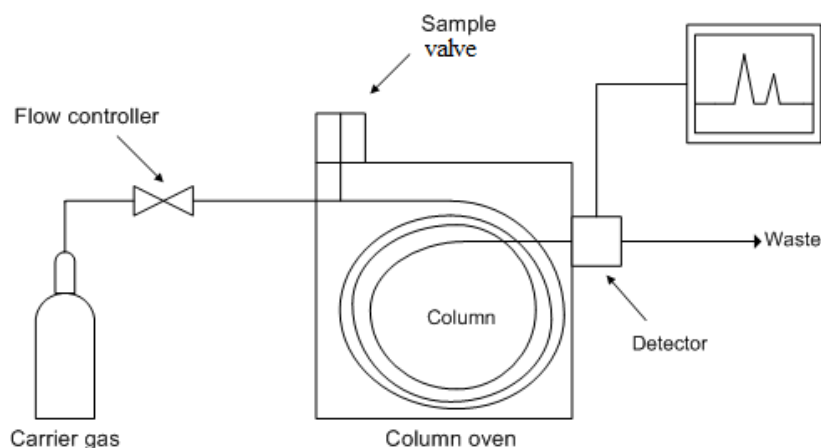


Figura 3.6: Rappresentazione schematica di un gas-cromatografo.

La valvola di campionamento

In uno scompartimento del gas-cromatografo, che è possibile riscaldare in maniera indipendente dal forno, è inserita una valvola rotativa a sei vie in acciaio inossidabile, riportata in Figura 3.7.

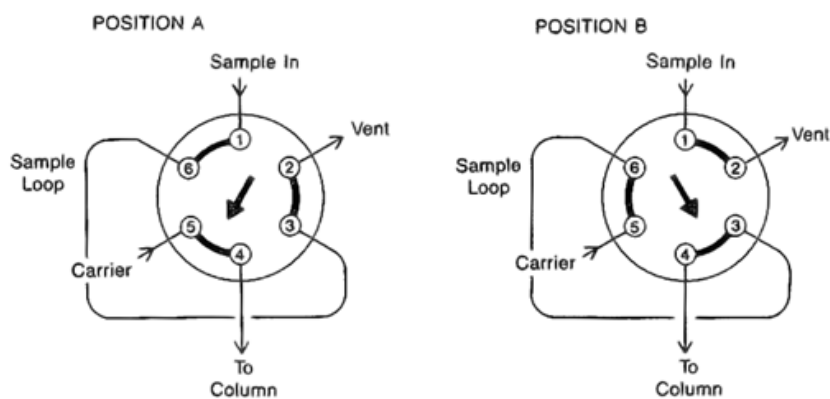


Figura 3.7: Schema di funzionamento della valvola a sei vie, a sinistra è riportata la posizione off, a destra la posizione on.

La valvola è caratterizzata da due posizioni, on e off. Nella posizione off il campione entra nella valvola, percorre un *loop* (un tubicino di volume noto) e successivamente esce dalla valvola, il carrier invece entra direttamente in colonna. Questa posizione è quella che permette di “caricare il loop” col campione da analizzare. La conoscenza del volume del loop è necessaria quando si fanno le calibrazioni dei composti col gas-cromatografo, al fine di trovare la retta di calibrazione. Tuttavia nel nostro caso questo dato non è significativo perché non sono state necessarie calibrazioni, come verrà spiegato alla fine del paragrafo.

La posizione on invece è quella adoperata durante le analisi; il campione che entra viene mandato direttamente all'uscita mentre il carrier passa per il loop, si "prende" il volume di campione e lo porta in colonna per le analisi.

Prima di un'analisi la valvola è in posizione off e il campione carica il loop, quando parte l'analisi la valvola commuta nella posizione on per permettere al campione di entrare in colonna. Dopo un certo tempo la valvola commuta nuovamente in posizione off. Il tempo durante il quale la valvola resta in posizione on è impostato a priori dall'utilizzatore tramite software. Il movimento della valvola da una posizione all'altra è effettuato grazie ad un sistema pneumatico che sfrutta aria compressa.

La colonna

Come già accennato la colonna è sede della fase stazionaria. Ne esistono di diversi tipi in cromatografia, con materiali di riempimento diversi; ognuna è specifica per la separazione di una determinata gamma di composti (gas permanenti, idrocarburi leggeri etc etc). La scelta di una colonna dipende quindi dalla struttura chimica dei composti da analizzare.

Si fa una fondamentale distinzione tra colonne impaccate e colonne capillari: le prime presentano capacità e volumi di ritenzione maggiori, le seconde, invece, non hanno la possibilità di caricare grossi volumi però consentono un'efficienza di separazione maggiore.

In questo lavoro di tesi si sono utilizzate solamente colonne impaccate ad adsorbimento.

Nelle colonne ad adsorbimento la fase fissa è costituita da un materiale solido come, per esempio, gel di silice o allumina. Il fenomeno di adsorbimento è di tipo fisico e quindi favorito dalle basse temperature e alte pressioni, dipende inoltre dalla natura dell'adsorbito e dalla struttura reticolare del solido adsorbente.

I rivelatori

Il TCD (rivelatore a conducibilità termica) è stato il primo tipo di rivelatore messo a punto per la tecnica gas-cromatografica ed ancora oggi è il più utilizzato. Nelle analisi a conducibilità termica il campione gassoso passa attraverso una cella che contiene un filamento riscaldato. La variazione di temperatura del filamento dipende dal trasferimento di calore con il gas e quindi, nello specifico, dalla conducibilità termica dello stesso. Dal confronto della conducibilità termica del campione con quella del gas di riferimento (carrier) il TCD è in grado di dedurre la quantità di campione che sta passando.

Più precisamente il filamento costituisce la resistenza sconosciuta di un circuito a ponte di Wheatstone, mentre la resistenza di riferimento del ponte è offerta da un altro filamento adibito al passaggio del solo carrier. Finché al TCD passa solo il carrier il ponte è in equilibrio, quando passa un gas diverso, però, il filamento cambia temperatura e quindi varia anche la sua resistenza dentro al circuito. Questo induce una differenza di potenziale

interna al circuito stesso, dalla misura di questo voltaggio è possibile risalire alla quantità di campione che sta passando al TCD.

Il TCD non è un rivelatore distruttivo e quindi può essere collegato in serie ad altri tipi di rivelatori.

Un altro detector molto diffuso è il FID (rivelatore a ionizzazione di fiamma) che si basa su un complesso processo che può essere così semplificato: Il composto viene fatto bruciare in una fiamma di idrogeno in aria, la quale scinde i composti organici producendo ioni positivi e negativi. Lungo il percorso della fiamma sono posti due elettrodi polarizzati che attirano gli ioni, i quali sbattendo contro gli elettrodi stessi cedono degli elettroni generando una corrente. L'intensità di tale corrente dipende chiaramente dal numero di ioni prodotti, proporzionali al quantitativo di sostanza nella fiamma. Per ciò la corrente generata offre una misura diretta della quantità di campione che sta bruciando al FID. Questo detector è molto sensibile, più del TCD, ma chiaramente ha lo svantaggio di poter essere impiegato solamente con sostanze che bruciano; risulta ottimo per la quantificazione degli idrocarburi in miscela.

In questo lavoro di tesi si è utilizzato solamente il rivelatore a conducibilità termica, TCD.

Condizioni operative

L'apparecchio utilizzato per le analisi in laboratorio è un gas-cromatografo Hewlett Packard della serie 6890. Tutti i parametri di lavoro possono essere gestiti e controllati tramite display e tastiera dello strumento, oppure attraverso il software chemstation installato su calcolatore.

Non essendo mai stato testato prima il software in questione, è stato dedicato un lungo periodo al fine di apprendere come manovrare correttamente lo strumento. Inoltre sono stati condotti diversi test al fine di individuare le condizioni operative migliori per la distinzione delle specie coinvolte.

La miscela da analizzare conteneva argon (carrier del reattore), ossigeno, monossido di carbonio e anidride carbonica. Si è deciso di monitorare principalmente il CO visto che lo scopo dello studio è quello di identificare una cinetica globale che descriva la sua scomparsa nella reazione. Si è utilizzata come colonna una molecular sieve 5A, adibita alla separazione di gas permanenti e CO. Il carrier usato è stato elio, il quale presenta un'elevata sensibilità verso il composto in esame. Tale colonna però non individua la CO₂, la quale anzi costituisce un problema per la colonna in questione se usata in grandi quantità, essa si adsorbe fortemente e non viene rilasciata a meno di un trattamento ad alte temperature.

La mol sieve 5A è in grado di rilevare anche argon e ossigeno, purtroppo però questi due composti hanno lo stesso tempo di eluizione e la loro separazione richiede condizioni operative molto spinte (temperatura molto bassa), non ottenibili da questo modello di gas-

cromatografo. Il cromatogramma risultante, per ciò, racchiudeva entrambe le specie in un unico picco. Questo fatto costituisce una rilevante perdita di informazioni, infatti la possibilità di seguire l'altro reagente della reazione, O₂, sarebbe stato molto utile per meglio capire i meccanismi che avvengono nel reattore ma soprattutto per la determinazione della cinetica globale della reazione.

Il gas cromatografo è stato utilizzato per determinare la conversione massima del CO alla temperatura più alta raggiunta nei test, 400°C. Per questa applicazione non si è resa necessaria una calibrazione dello strumento ma si è sfruttata la differenza di area del picco di CO alla temperatura massima (massima conversione) con quella ad una temperatura di 100°C (no reazione, conversione nulla). La formula utilizzata è la seguente:

$$X_{CO} = 1 - \frac{Area_{CO,400^\circ}}{Area_{CO,100^\circ}} \quad (3.1)$$

Questa formula si può utilizzare perché l'area è direttamente collegata alla massa della sostanza, che a sua volta è collegata alle moli tramite il peso molecolare, che si elide nella frazione perché presente sia al denominatore che al numeratore. Per quanto detto, il rapporto di aree è equivalente al rapporto fra le moli di CO a 400°C e quelle a 100°C, dunque può essere usato direttamente per determinare la conversione massima della reazione.

3.4 Configurazione reattore – sistema di analisi

La connessione del sistema di reazione con quello di analisi è una parte fondamentale dell'impianto sperimentale, che influisce molto sugli esiti dei test. Sono state provate numerose configurazioni prima di arrivare a quella definitiva, utilizzata per la produzione dei dati contenuti in questo lavoro di tesi.

I primi esperimenti hanno messo in luce la necessità di disaccoppiare idraulicamente il sistema di reazione con quello di analisi (gas-cromatografo), per evitare l'aumento della pressione nel reattore con conseguente fuoriuscita di gas dai raccordi del tubo in quarzo. Il disaccoppiamento si è ottenuto mediante l'utilizzo di una guardia idraulica e di una pompa peristaltica. La linea di aspirazione della pompa è stata inserita direttamente all'interno del tubo di quarzo, poco al di sotto del catalizzatore. Questo ha permesso di prelevare la quantità voluta di miscela uscente dal catalizzatore e mandarla alle analisi, infatti la mandata della pompa era collegata direttamente all'ingresso del gas-cromatografo. Così facendo la contropressione generata dal gas-cromatografo veniva vinta dalla pompa e non influiva sul reattore che rimaneva a pressione costante, contrariamente a quello che succedeva quando l'uscita del reattore era collegata direttamente all'ingresso dello strumento.

L'uscita del tubo in quarzo però non poteva essere lasciata all'aria, altrimenti si sarebbero verificati fenomeni di retrodiffusione per cui dell'aria sarebbe potuta arrivare all'aspirazione della pompa ed entrare nel sistema di analisi, falsando i risultati. Per ovviare a questo problema si è utilizzata una guardia idraulica che consisteva in un becher contenente della glicerina; il tubo in quarzo è stato immerso per gli ultimi millimetri nella soluzione liquida e la miscela gassosa in uscita dal reattore gorgogliava nel liquido. Questa soluzione ha permesso l'uscita della miscela non prelevata per le analisi e al contempo ha evitato l'ingresso di qualche altro gas nel sistema di reazione. È stata scelta la glicerina per la bassa tensione di vapore che la caratterizza (la temperatura di ebollizione è circa 200°C a pressione atmosferica) in modo da minimizzare la quantità di vapori del liquido che si venivano a trovare nel reattore.

Nelle prove che utilizzavano sia il gas-cromatografo che l'Hiden la configurazione ha subito un piccolo cambiamento. È stato collegato il capillare di aspirazione dello spettrometro direttamente alla linea di aspirazione della pompa mediante un raccordo a T. La pompa, quindi, aspirava dal reattore una certa portata e da questa l'Hiden attingeva la quantità necessaria per le sue analisi (circa 1 ml/min). La mandata della pompa era poi collegata all'ingresso del gas-cromatografo, come nella configurazione descritta in precedenza. La pompa aspirava una portata costante di 10 ml/min.

In Figura 3.8 è riportata una rappresentazione schematica della connessione fra il sistema di reazione ed il sistema di analisi.

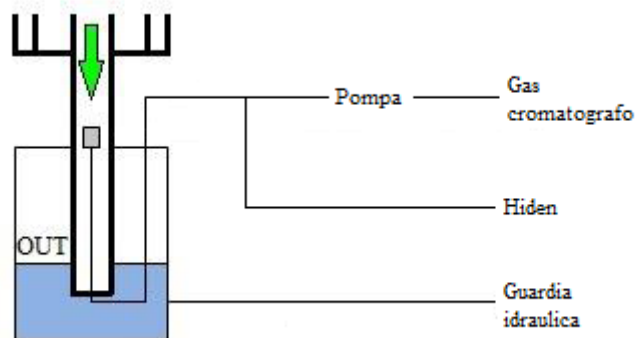


Figura 3.8: rappresentazione schematica della connessione fra il sistema reagente e quello di analisi

Capitolo 4

Risultati sperimentali

Le prove sperimentali si sono divise in due fasi. In principio sono stati testati i diversi catalizzatori al fine di trovare quello che convertisse maggiormente il CO nella reazione. Successivamente si è utilizzato tale campione per effettuare dei test cinetici, i quali mettono in relazione la conversione di CO della reazione con la temperatura all'interno del reattore.

4.1 Prove sui vari catalizzatori

Questo set di prove sperimentali doveva mettere in luce la predisposizione dei vari catalizzatori verso l'abbattimento del CO nella reazione. Si ipotizzava che ci dovesse essere un numero ottimale di immersioni dei monoliti che consentisse la formazione di un monolayer di fase attiva sulle superfici interne dei campioni. Il catalizzatore con tale numero di impregnazioni avrebbe dovuto consentire una conversione più alta di CO rispetto agli altri. Questo perché si ritiene che il monolayer debba essere il grado di ricoprimento ideale di un catalizzatore, presentando una quantità di fase attiva sufficiente a rivestire totalmente la superficie interna del substrato ma insufficiente per ostruirne i pori (cosa che si verificherebbe con un quantitativo eccessivo di fase attiva).

I test sono stati condotti utilizzando l'apparecchiatura descritta nel capitolo 3, il sistema di analisi consisteva soltanto nel gas-cromatografo, visto che si era interessati solamente al massimo valore di conversione e non all'evolversi della reazione con la temperatura. Si sono testati vari catalizzatori alle stesse condizioni operative in maniera tale da rendere i risultati confrontabili fra di loro.

La composizione (volumetrica) della miscela reagente in tutte le prove era: 6% O₂, 4% CO, 90% Ar mentre la portata totale era di 30 ml/min. Si è utilizzato un largo eccesso di ossigeno rispetto a quello stechiometrico per spingere al massimo la conversione di CO della reazione. L'argon era utilizzato come agente di diluizione per evitare che la miscela O₂/CO si venisse a trovare all'interno dei limiti di infiammabilità, cosa che avrebbe comportato condizioni di lavorare poco sicure.

Tutte le prove sono state caratterizzate dalla stessa sequenza di operazioni. Dapprima veniva flussata solamente la portata di inerte ed il forno eseguiva una rampa di temperatura di 2°C/min fino a 200°C, successivamente scendeva fino a portarsi stabilmente alla

temperatura di 100°C. Questa operazione va sotto il nome di “pre-condizionamento del catalizzatore” e serviva per pulire il campione testato, far desorbire eventuali sostanze rimaste attaccate e, in definitiva, eliminare tutte le variabile estranee al catalizzatore che potessero influire sulla reazione. Questo aspetto era fondamentale nell’ottica di un confronto fra le varie prove.

Dopo il pre-condizionamento, alla temperatura di 100°C, venivano alimentati al reattore anche i reagenti, così facendo iniziava la prova vera e propria. Dopo circa un’ora che i reagenti flussavano nel reattore si poteva assumere che il sistema avesse raggiunto lo stato stazionario, da questo momento in poi iniziavano le analisi al gas-cromatografo (abbreviato a GC). Esse davano informazioni sulla quantità di CO in condizioni di non reazione, infatti alla temperatura di 100°C il catalizzatore ancora non era attivo. Il GC era impostato per eseguire 20 analisi consecutive, della durata ciascuna di 4 minuti. I cromatogrammi ottenuti visualizzavano due picchi, uno della miscela Ar/ O₂ e l’altro della CO. I risultati dell’analisi al gas-cromatografo consistevano in un file di testo, generato automaticamente dal software di controllo, che riportava il tempo di eluizione e l’area dei due picchi per ognuna delle 20 analisi effettuate nella sequenza.

Al termine dei 20 campionamenti il forno veniva portato alla temperatura di 400°C con una rampa, generalmente, di 2°C/min. Anche se in questo tipo di prove la velocità di riscaldamento era influente, per gli stessi motivi indicati anteriormente.

Dopo un’ora che il reattore aveva raggiunto i 400°C venivano eseguite altre 20 analisi, che quindi erano esemplificative del sistema reagente alla temperatura massima. Anche in questo caso al termine della sequenza di analisi veniva generato un report, con le stesse caratteristiche di quello di prima. Al termine delle analisi il sistema sperimentale veniva fermato, ovvero si spegnevano forno e flussimetri. Lo strumento di analisi, invece, veniva lasciato sempre acceso, in stand by, perché il segnale del TCD ha bisogno di un certo tempo per stabilizzarsi; se si fosse acceso il GC solamente quando si iniziava una prova si avrebbero avuto dei tempi morti notevoli, dovuti solo alla stabilizzazione dell’apparecchiatura.

A forno freddo si procedeva all’estrazione del catalizzatore usato e al posizionamento di quello nuovo. Al termine di questa fase si poteva iniziare una nuova prova.

In media si eseguiva un test al giorno e la notte veniva sfruttata per il raffreddamento del forno, che necessita di tempi piuttosto lunghi per l’alto grado di coibentazione che presenta.

Con la procedura descritta sono stati testati i catalizzatori ad 1, 3, 6, 8, 9, 10, 11 immersioni. Per ognuno di questi test sono stati generati due report che contenevano le analisi GC alle temperature di 100 e 400°C. Per la gestione dei dati GC e il calcolo della conversione massima di ogni prova sono stati creati due script matlab. Il primo estraeva da ogni singolo report i valori delle aree dei picchi e li salvava in un file .mat. Il secondo,

invece, per ogni test caricava i due file .mat contenenti le aree a 100 e 400°C (generati dall'altro script) e calcolava la media aritmetica dei valori di area alle due temperature. Successivamente usava questi due valori medi per il calcolo della conversione massima della prova utilizzando l'equazione 3.1.

La Figura 4.1 riporta i risultati dei test sperimentali sui vari catalizzatori, l'ascissa rappresenta il numero di immersioni mentre l'ordinata la conversione massima di CO (a 400°C) della reazione. Nel grafico sono riportati i punti sperimentali ottenuti mediante le analisi GC per ogni campione, è stata aggiunta anche una linea di tendenza per meglio descrivere l'andamento dei dati.

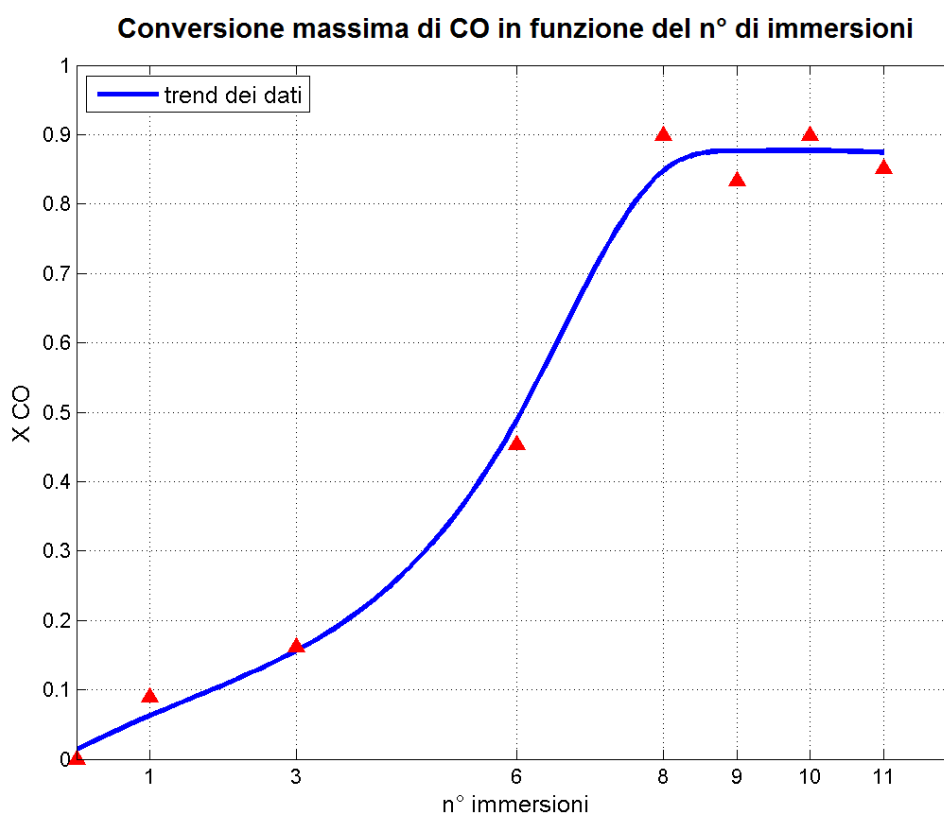


Figura 4.1: Risultati dei test sperimentali sui vari catalizzatori. Andamento della conversione massima (a 400°C) al variare del numero di immersioni.

Dal grafico si può notare come la conversione massima aumenti all'aumentare del numero di immersioni a cui sono stati sottoposti i campioni. Tuttavia al di sopra di un certo numero di impregnazioni la conversione raggiunge un plateau e non aumenta ulteriormente. Evidentemente i primi campioni hanno un quantitativo molto basso di fase attiva e quindi al crescere delle immersioni aumenta anche il grado di ricoprimento della superficie con conseguente aumento della conversione massima della reazione. Al raggiungimento del monolayer, però, la superficie del monolite è totalmente coperta di LaCoO_3 ed eventuali altre immersioni si traducono in un eccesso di fase attiva che va a depositarsi sopra a quella

già aderita al supporto. Questo comporta uno spreco di agente catalitico perché la conversione ha già raggiunto il suo massimo e quindi non può più aumentare ma semmai diminuire; la quantità eccessiva di fase attiva potrebbe occludere i pori del catalizzatore e comportare una diminuzione di superficie specifica e quindi di attività. Questo potrebbe spiegare perché i campioni a 9 e 11 immersioni presentano una conversione massima inferiore a quella dei catalizzatori 8 e 10 seppure tutti e quattro i valori sperimentali sono situati sul plateau della curva. Comunque la differenza potrebbe essere dovuta anche semplicemente ad incertezze sperimentali o magari alla diversità di dimensioni di questi catalizzatori.

Il campione ad 8 immersioni è quello che presenta il valore più alto di conversione di CO della reazione, inoltre è anche il primo punto sperimentale che si colloca sul plateau della curva (il campione 10 presenta un valore di conversione pressoché uguale ma è il terzo punto sul plateau della curva). Per queste ragioni si è considerato che 8 fosse il numero corretto di impregnazioni per ottenere, sul substrato, un monolayer di LaCoO_3 . A rigore si sarebbe dovuto testare anche il catalizzatore da 7 immersioni, per escludere la possibilità che fosse quest'ultimo a presentare un monolayer di fase attiva. Purtroppo, però, non si è potuto testare questo catalizzatore perché durante la fase di inserimento all'interno del reattore il campione si è frantumato. Chiaramente questo fatto ne ha impedito l'utilizzo.

Concludendo, da questo set di prove sperimentali è emerso chiaramente che il campione n°8 è quello che consente il massimo della conversione con il minor numero di immersioni. Dunque si è utilizzato questo campione per i test cinetici.

4.2 Test cinetici

Il catalizzatore da 8 immersioni è stato usato in una serie di test cinetici. Ognuna di queste prove sperimentali aveva come obiettivo l'ottenimento delle curve di conversione dei reagenti in funzione della temperatura.

In questi test i profili termici del reattore erano sempre gli stessi però cambiavano composizione e portata dei reagenti, in modo da vedere il loro effetto sulla reazione.

L'apparecchiatura utilizzata era sempre quella descritta nel capitolo 3, in questo caso però gli strumenti di analisi erano due: spettrometro di massa (abbreviato con Hiden) e gascromatografo. L'Hiden monitorava continuamente le specie all'interno del reattore mentre il GC veniva adoperato come nelle prove descritte in precedenza.

Il fatto di effettuare i test su un unico catalizzatore ha accorciato notevolmente i tempi delle singole prove poiché non era più necessario effettuare l'operazione di sostituzione del catalizzatore ed il condizionamento è stato fatto solamente al primo test. Questo perché al termine di una prova ne cominciava subito un'altra, quindi l'atmosfera nel reattore era sempre la stessa e non era necessario l'operazione di pulitura.

Ogni test (a parte il primo in cui avveniva il preconditionamento) iniziava alla temperatura di 100°C, quando i reagenti venivano flussati nel sistema. Dopo un'ora l'hidden iniziava a monitorare le specie ed il GC partiva con le consuete analisi del sistema in assenza di reazione. Al termine dei 20 campionamenti del GC il forno veniva portato alla temperatura massima di 400°C con una rampa di 2°C/min. In questi test la velocità di riscaldamento era un parametro importante che influenzava la curva conversione-temperatura che si sarebbe poi ottenuta.

Alla temperatura di 400°C, una volta che il sistema si fosse stabilizzato, il GC eseguiva le 20 analisi rappresentative del sistema reagente, successivamente il forno veniva raffreddato fino a 100°C. A tale temperatura si fermava l'analisi Hiden e si impostavano i flussimetri con le portate della prova successiva, così facendo si poteva iniziare un nuovo test.

Il profilo di temperatura seguito dal reattore ad ogni prova è riportata in Figura 4.2.

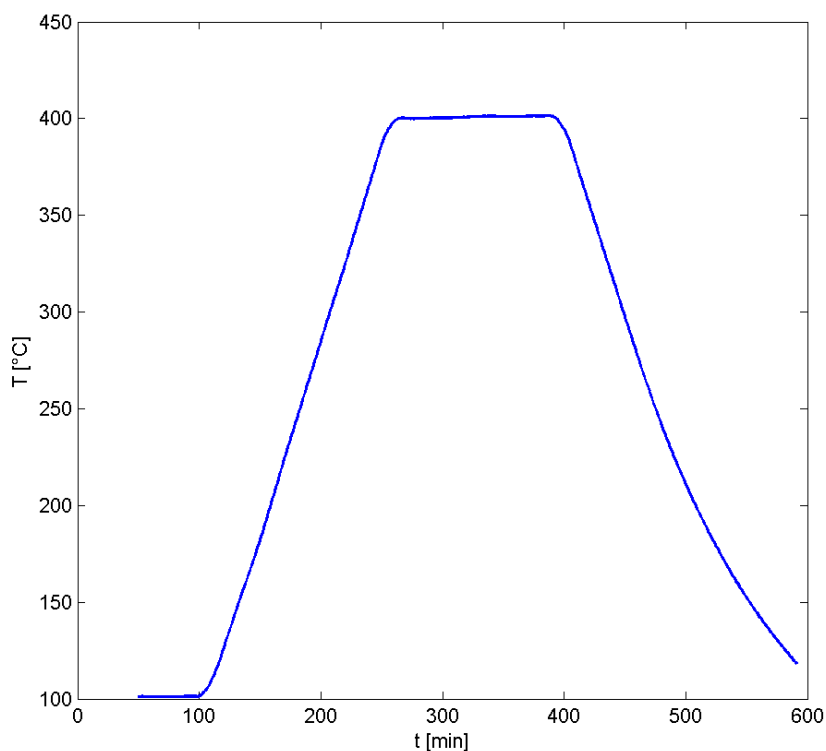


Figura 4.2: *Profilo di temperatura del reattore ad ogni prova.*

L'accoppiata degli strumenti Hiden e GC aveva uno scopo ben preciso: unire l'aspetto qualitativo dello spettrometro di massa con quello quantitativo del gas-cromatografo.

L'Hiden era lo strumento che, post processing, forniva le curve conversione-temperatura. Più precisamente il software massoft generava un file .csv in cui erano contenuti i dati dell'intera prova. Questi dati consistevano nelle pressioni parziali di tutte le specie monitorate e la temperatura a cui erano riferiti tali valori. Un programma matlab caricava questo file .csv e restituiva in output direttamente i grafici conversione-temperatura dei due

reagenti CO/O₂. Così facendo, però, veniva a mancare l'aspetto quantitativo, poiché le curve erano calcolate solamente dai dati Hiden. Per ovviare a questo fatto si è calcolata la conversione massima di CO con il GC e in base a questo valore si è riscalata la curva di conversione di tale specie, fornita dall'Hiden. La curva così ottenuta era il risultato di due metodologie di analisi e descriveva certamente meglio il comportamento del CO nella reazione. Purtroppo per l'ossigeno non si è potuto fare la stessa cosa perché il GC non separava Ar e O₂, quindi si è assunto che la reazione seguisse la stechiometria ed in base alla curva di conversione di CO si è calcolata quella teorica (dalla stechiometria) dell'ossigeno. In sostanza una maggior precisione nella descrizione del comportamento del CO ha inevitabilmente portato a "buttar via" i dati dell'analisi Hiden relativi all'ossigeno. Questa è stata chiaramente una perdita di informazioni sul sistema reagente ma è stato un atto necessario considerato che l'interesse principale era quello di descrivere al meglio la scomparsa del CO. Inoltre anche nella fase di modellazione era preferibile avere la curva di una sola specie ma che fosse precisa, perché nel fitting si doveva ipotizzare che la reazione seguisse la stechiometria (altrimenti la già difficile convergenza sarebbe risultata pressoché impossibile) e quindi bastava una sola curva sperimentale di conversione, chiaramente quella del CO.

Per quanto detto, di seguito si riporteranno solamente le curve sperimentali relative al CO mentre verranno tralasciate quelle di O₂, costruite dalla stechiometria.

Le prove sperimentali sono state complessivamente cinque, tre a portata di 30 ml/min, una a portata di 60 ml/min e una a portata di 120 ml/min. Per ognuna di queste prove si è ottenuto l'andamento della conversione con la temperatura.

4.2.1 Risultati dei test sperimentali a 30 ml/min

Nelle prove a portata di 30 ml/min si è indagato l'effetto della composizione della miscela in ingresso sulla conversione della reazione. Sono stati effettuati 3 test, a composizione:

- stechiometrica 2% O₂, 4% CO, 94% Ar;
- in difetto di CO rispetto alla stechiometria: 3% O₂, 4% CO, 93% Ar;
- in eccesso di CO rispetto alla stechiometria: 1% O₂, 4% CO, 95% Ar.

Tutte le composizioni sono espresse in percentuale volumetrica. In Figura 4.3-4.5 sono riportate le curve conversione-temperatura delle tre prove.

I grafici evidenziano innanzitutto la somiglianza della curva stechiometrica con quella in difetto di CO. Quest'ultima presenta una conversione massima dell'84%, valore molto prossimo a quello della prova stechiometrica (83%). Due dati così simili risultanti da condizioni diverse fanno pensare che ci sia stato un errore sperimentale in una dei due test, anche perché ci si aspetta che un eccesso di ossigeno favorisca la scomparsa di CO nella

reazione e questo effetto dovrebbe comportare una conversione sensibilmente maggiore rispetto al caso stechiometrico.

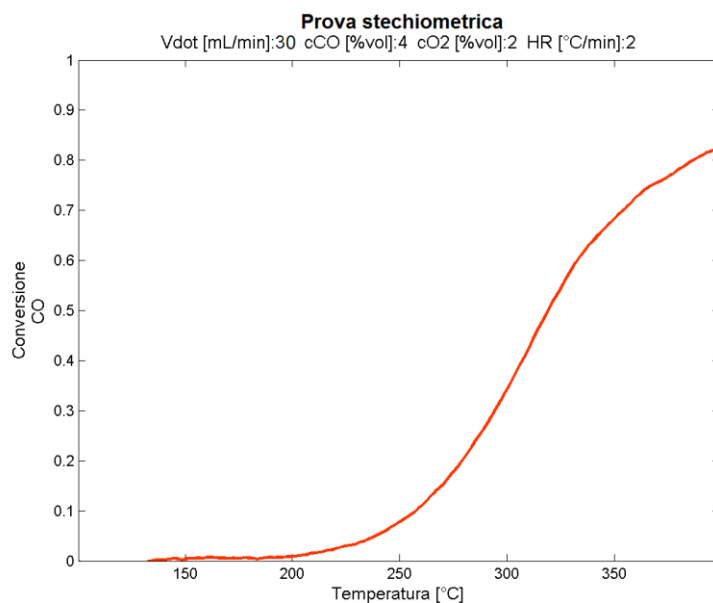


Figura 4.3: Curva conversione vs temperatura per la prova stechiometrica a 30 ml/min.

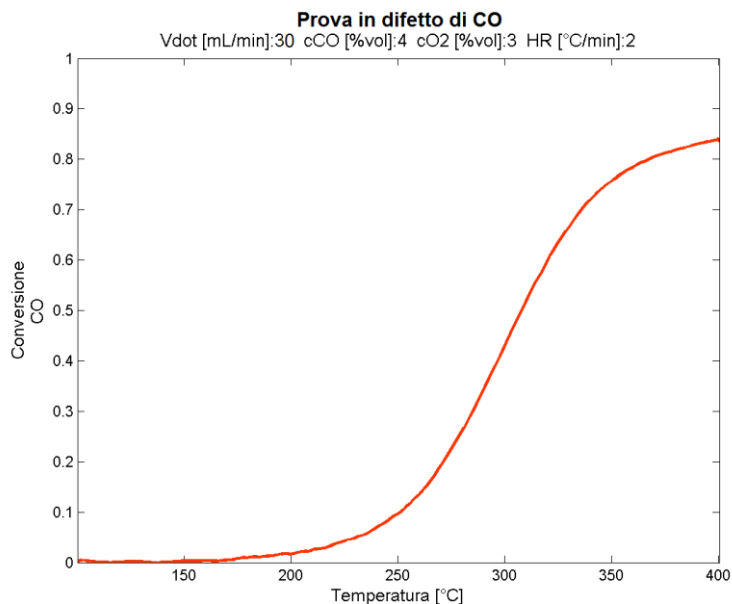


Figura 4.4: Curva conversione vs temperatura per la prova in difetto di CO a 30 ml/min.

Il dato sicuramente più particolare, però, è il valore di conversione raggiunto nel test in eccesso di CO, infatti in questa prova è stata alimentata una quantità di ossigeno pari alla metà di quella stechiometrica, questo avrebbe dovuto comportare una conversione di CO al massimo del 50%. Il dato che si ottiene invece è una conversione del 68%, ben al di sopra del valore teorico. Questo può essere imputabile ad errori sperimentali oppure alla presenza di fenomeni atipici dovuti alla particolarità delle perovskiti. Queste sostanze sono

infatti caratterizzate da una grande mobilità degli ossigeni interni e più di uno studio ha evidenziato come questi partecipino attivamente alla reazione superficiale (si vede il paragrafo 1.3.2). È dunque possibile che nel test in questione la perovskite abbia ceduto una parte dei suoi ossigeni interni per promuovere la reazione di ossidazione. Gli ossigeni sarebbero stati poi reintegrati in un secondo momento mediante l'adsorbimento di tale specie dal bulk del fluido. Questa ipotesi sarebbe supportata da uno studio del gruppo di Chimica che ha testato una polvere di LaCoO_3 alimentando il reattore col solo CO, le analisi hanno appurato una conversione del 18.7% a 400°C ⁵.

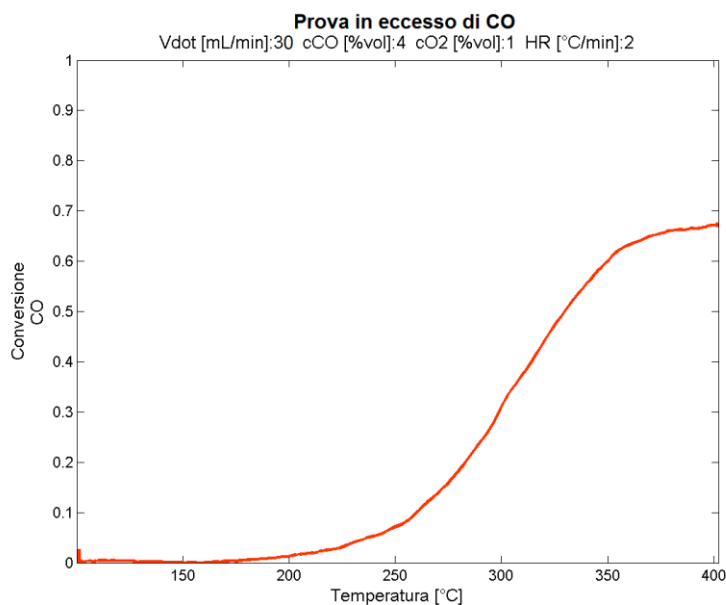


Figura 4.5: Curva conversione vs temperatura per la prova in eccesso di CO a 30 ml/min.

Guardando i tre grafici si può fare un'ultima osservazione: tutte e tre le curve non presentano un profilo piatto alla massima temperatura, inoltre anche la pendenza delle curve non è molto ripida. Tali caratteristiche sono tipiche dei sistemi che presentano un mass transfer limitante, per cui superata una certa temperatura non è più la cinetica lo step controllante del processo ma piuttosto il trasporto dei reagenti dal bulk del fluido alla superficie catalitica. Con l'aumento di temperatura viene incentivato anche il mass transfer, il quale porta alla superficie più materia che viene immediatamente consumata dalla reazione. Questo spiega i profili non piatti di conversione a 400°C , dovuti al fatto che se si alzasse ancora la temperatura si avrebbe un maggior trasporto verso la superficie e quindi un ulteriore aumento della conversione.

Per quanto detto, se non vi fosse il fenomeno del mass transfer limitante all'interno del reattore la conversione di CO sarebbe certamente più alta. Purtroppo, in questi test, a causa del suddetto problema è difficile capire quali siano le massime potenzialità del catalizzatore per la reazione in esame.

4.2.2 Risultati dei test sperimentali a 60 e 120 ml/min

Questi test avevano lo scopo di mettere in evidenza l'effetto della portata sulla reazione.

Entrambe le prove sono state condotte a composizione stechiometrica ma si è riusciti ad ottenere anche dei dati GC di conversione per i casi in eccesso e in difetto di CO (le composizioni erano le stesse utilizzate nelle prove a 30 ml/min). A 100°C si è alimentata dapprima la miscela in difetto di CO, poi quella in eccesso ed infine quella stechiometrica, per ognuna di queste sono state effettuate 20 campionamenti col GC. Con i reagenti stechiometrici poi il sistema è stato scaldato fino a 400°C, a questa temperatura sono state variate nuovamente le composizioni e per ognuna sono state svolte ulteriori analisi GC.

I risultati delle prove consistevano quindi nella curva conversione-temperatura per la composizione stechiometrica e anche nei valori di conversione massima per le altre due composizioni.

In Figura 4.6-4.7 sono riportate le curve di conversione (a composizione stechiometrica) delle due prove.

Dai grafici si nota che un aumento di portata si traduce in un incremento di conversione, che arriva addirittura al valore unitario nel caso della prova a 120 ml/min. Questo fatto è sicuramente curioso, dato che l'incremento della velocità del gas nei canali del monolite è associato ad una diminuzione del tempo di permanenza dei reagenti nel reattore. Fenomeno generalmente accompagnato da una diminuzione di conversione poiché le specie hanno meno tempo per arrivare alla parete e reagire.

Un'altra cosa evidente è il profilo delle due curve nelle zone di alta temperatura, rispetto ai profili delle prove a 30 ml/min questi presentano una pendenza più ripida nella zona centrale ed un profilo più prossimo a quello piatto verso i 400°C. Questo suggerisce che al crescere della portata aumenti il mass transfer, molto probabilmente grazie alla maggior turbolenza che si crea nel canale. L'effetto di aumento della conversione è da attribuirsi al miglioramento del mass transfer nel reattore.

In sostanza alzando la portata si verificano due fenomeni con effetti contrapposti sulla conversione della reazione. Da una parte si ha la diminuzione dei tempi di permanenza delle specie nel reattore, cosa che induce un calo della conversione di CO. Dall'altra, invece, viene aumentato il trasporto dei reagenti alla superficie, fatto che si ripercuote positivamente sulla reazione, aumentandone la conversione. Il risultato globale che si riscontra sperimentalmente è quello di un aumento della conversione di CO, segno che l'effetto positivo dovuto al mass transfer è più marcato rispetto a quello negativo imputabile alla diminuzione del tempo di permanenza.

I valori delle conversioni massime alle varie composizioni, ottenuti mediante le analisi GC, verranno riportati nel paragrafo successivo dove saranno confrontate anche con i dati delle prove a 30 ml/min.

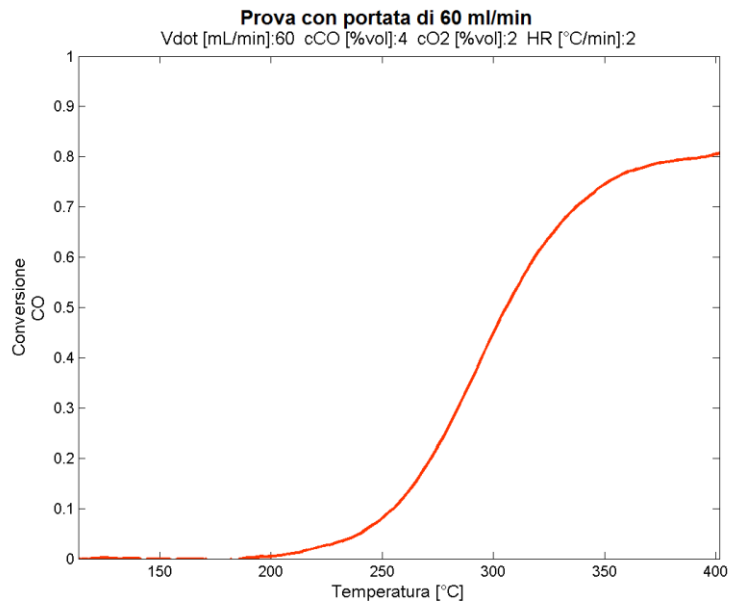


Figura 4.6: Curva conversione vs temperatura per la prova stechiometrica a 60 ml/min.

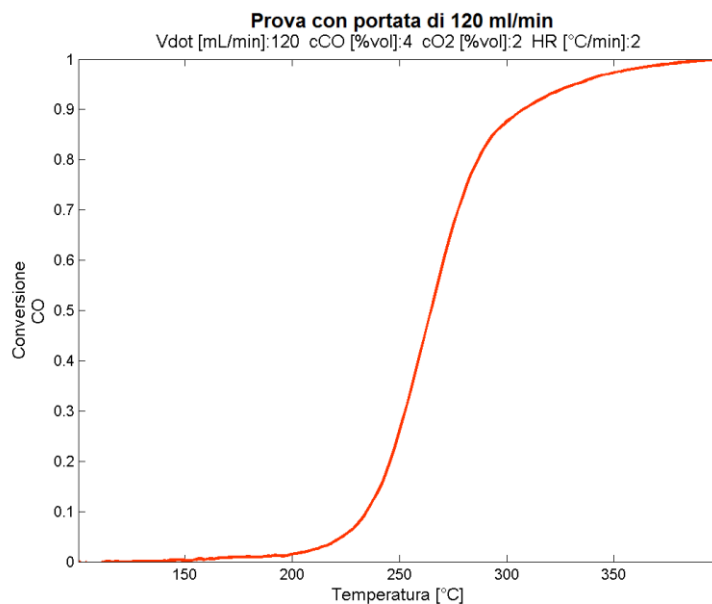


Figura 4.7: Curva conversione vs temperatura per la prova stechiometrica a 120 ml/min.

4.2.3 Confronto dei risultati ottenuti nelle diverse prove

Il primo confronto che si propone è tra le curve di conversione delle prove stechiometriche alle tre diverse portate. A tal proposito si riporta il grafico contenente tutte e tre le curve sperimentali (Figura 4.8).

Si noti innanzitutto come la curva rossa (30 ml/min) e verde (60 ml/min) si incrocino in prossimità della massima temperatura, questo è evidentemente un errore sperimentale. Anche in presenza di questo errore è comunque ben deducibile il trend dei dati, ovvero che

all'aumentare della portata aumenta la conversione massima e cambia anche il profilo della curva. Si osserva che passando dalla curva rossa a quella blu (120 ml/min) la pendenza si fa più ripida ed il tratto di maggiore incremento della conversione è contenuto in un range più ristretto di temperature. Inoltre i profili delle curve, in prossimità della temperatura massima, diventano più piatti al crescere della portata.

Questo confronto incrociato fra le prove a 30, 60 e 120 ml/min mette in evidenza la presenza di un errore sperimentale ma non aggiunge niente a quanto detto nel paragrafo precedente. Semmai permette di valutare a colpo d'occhio l'effetto positivo dell'incremento del mass transfer sulla conversione della reazione.

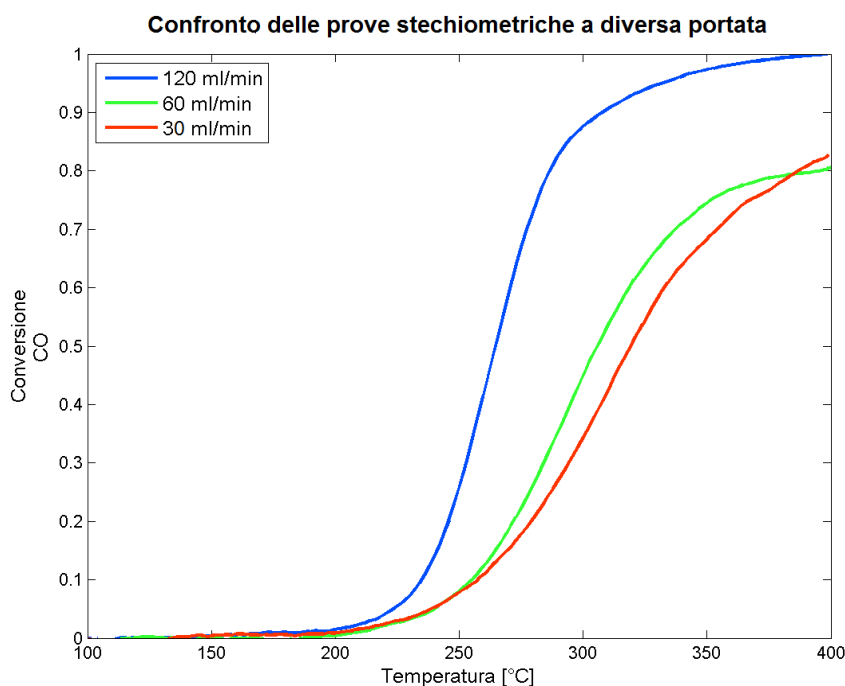


Figura 4.8: Curve conversione vs temperatura delle prove a composizione stechiometrica alle portate di 30, 60 e 120 ml/min.

Il secondo confronto è relativo alle conversioni massime di CO che si sono raggiunte nelle diverse prove. In Tabella 4.1 e Figura 4.9 sono riportati tutti i valori di conversione ottenuti col GC.

La prima osservazione riguarda i valori delle conversioni massime nelle tre prove in eccesso di CO. Solo nella prova a 30 ml/min la conversione ha superato il valore teorico del 50%, questo accrediterebbe l'ipotesi di un errore sperimentale in quella prova. Bisogna anche sottolineare però che tale test è stato il primo della sequenza e quindi l'unico che presentava condizioni diverse dagli altri. Per esempio, solo nella prima prova si è effettuato il pre-condizionamento, perché il catalizzatore per lungo tempo era stato a contatto con aria. Gli altri test, invece, iniziavano col campione già immerso nell'ambiente di reazione

voluto. Sarebbe dunque opportuno effettuare altri test per chiarire se questo dato è da attribuirsi ad un errore oppure a fenomeni caratteristici del catalizzatore.

Tabella 4.1: Valori di conversione massima di CO per tutte le prove sperimentali, ottenuti mediante analisi GC.

| composizioni | portate | | |
|--|-----------|-----------|------------|
| | 30 ml/min | 60 ml/min | 120 ml/min |
| Eccesso CO 4% CO, 1% O ₂ | 0.68 | 0.43 | 0.41 |
| Stechiometrica 4% CO, 2% O ₂ | 0.83 | 0.81 | 1.00 |
| Difetto CO 4% CO, 3% O ₂ | 0.84 | 0.90 | 1.00 |

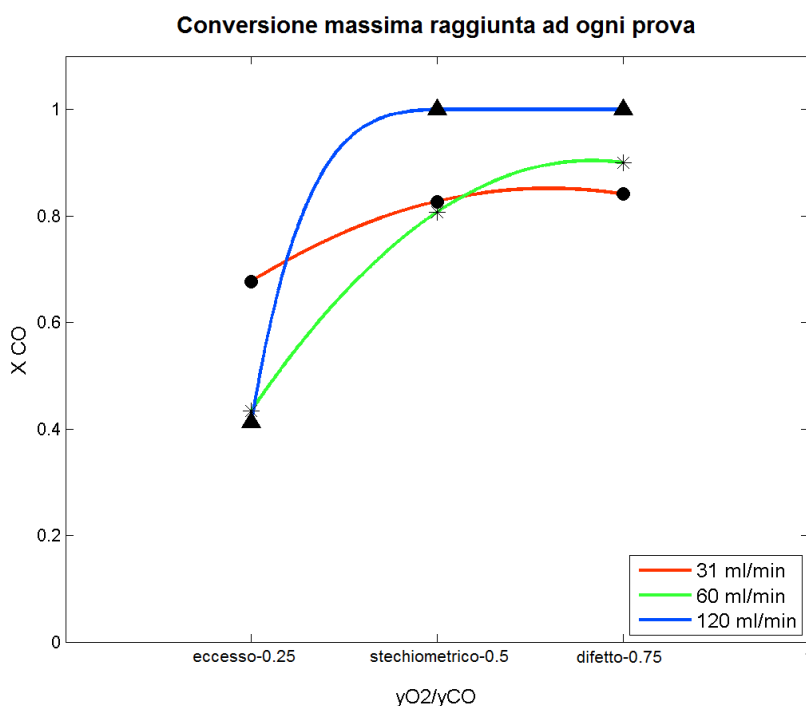


Figura 4.9: Valori di conversione massima di CO per tutte le prove in funzione della composizione della miscela alimentata.

La seconda osservazione riguarda la differenza di conversione fra la prova stechiometrica e quella in difetto di CO al variare della portata. Si era già notato che a 30 ml/min lo scarto fra i due valori è praticamente nullo (ipotizzando un errore sperimentale); si osserva ora che nella prova a 60 ml/min la differenza è invece abbastanza marcata, mentre a 120 ml/min questi confronti non si possono fare perché entrambi i test raggiungono la conversione unitaria. Si ritiene, pertanto, che l'andamento più sensato sia quello della

prova a 60 ml/min, perché un eccesso di agente ossidante nella reazione dovrebbe favorire la scomparsa del CO. L'ossigeno in più non è molto, però, se si guardano anche le differenze dei valori tra le prove in eccesso di CO e quelle stechiometriche appare evidente come una piccola variazione comporti comunque effetti notevoli.

Quanto detto rafforza l'ipotesi di un errore sperimentale in uno dei due test (stechiometrico o in difetto di CO) a 30 ml/min. Con buona probabilità il dato errato è quello della prova stechiometrica, visto che quest'ultimo supera anche il corrispettivo valore ottenuto a 60 ml/min. Questo fatto, inoltre, è responsabile della sovrapposizione delle due curve di conversione di cui si è parlato in precedenza.

Sarebbero comunque opportuni ulteriori test per chiarire questi andamenti.

I dati sperimentali di conversione sono stati utilizzati nella fase di modellazione al fine di effettuare un fitting dei dati e ricavare i parametri cinetici della reazione.

Capitolo 5

Modellazione

Nell'ambito di questa tesi si è svolta anche una modellazione del reattore e dei fenomeni che vi avvengono al suo interno. Il software utilizzato per la descrizione matematica è matlab, uno strumento di calcolo che utilizza l'omonimo linguaggio di programmazione. Matlab ha permesso la creazione di un programma che simulasse ciò che accade nel reattore, grazie all'inserimento delle equazioni di bilancio e di tutti i parametri necessari. Il fine ultimo della modellazione era quello di determinare i parametri cinetici della reazione chimica mediante l'integrazione dell'approccio matematico con i dati sperimentali.

Si è proceduto nella seguente maniera: è stato creato un primo modello matematico con un certo grado di complessità e si sono svolte diverse simulazioni per capire quali fenomeni fossero importanti e quali no all'interno del reattore. Alla luce dei risultati ottenuti si è semplificato il modello togliendo gli aspetti poco influenti, che avrebbero solamente reso più difficile il calcolo numerico. Successivamente, il modello più semplice è stato utilizzato in un programma di fitting dei dati sperimentali al fine di ricavare i parametri cinetici.

5.1 Il modello del reattore

Diversi sono i modelli proposti in letteratura per la descrizione di un catalizzatore monolitico⁴⁴⁻⁵², in particolare si distingue fra modelli a singolo canale e modelli dell'intero reattore come anche fra approcci 1D, 2D e 3D⁵⁰. All'aumentare del numero di dimensioni studiate cresce anche la complessità del modello ma non sempre i risultati ottenuti sono tanto migliori da giustificare il maggior onere computazionale.

In questa tesi si è deciso di descrivere il sistema mediante un modello a singolo canale con un approccio 1D, che fornisce previsioni sufficientemente precise senza necessitare una grande complessità di calcolo.

Questo modello si basa sul presupposto che tutti i canali sono identici e si comportano alla stessa maniera, quindi è sufficiente modellare un solo canale per poter descrivere l'intero sistema di reazione⁵⁰. Il singolo canale è modellato come un *plug flow reactor* per cui le variabili del problema si modificano lungo la coordinata assiale del canale, non c'è nessuna dipendenza dal tempo. Il limite principale di questo modello è quello di non poter descrivere i fenomeni che coinvolgono l'intero catalizzatore. Per esempio nel caso di un

riscaldamento disomogeneo del catalizzatore si avrebbe un gradiente di temperatura lungo tutta la sezione dello stesso, questo chiaramente comporta fenomeni di trasporto di calore diversi fra un canale e l'altro ma questo fatto non può essere descritto col modello in questione⁵⁰.

La descrizione a singolo canale fornisce i profili di temperatura e di concentrazione delle diverse specie lungo la coordinata assiale del canale, dall'ingresso all'uscita.

Nel modello sono stati inseriti i parametri del catalizzatore da 8 immersioni, le condizioni operative, le equazioni di bilancio e le equazioni di "chiusura" del modello, necessarie a descrivere i termini dei bilanci che non sono noti a priori ma che non sono nemmeno incognite di interesse del problema.

I parametri del catalizzatore erano:

- Lunghezza del canale;
- Diametro idraulico del canale;
- Area specifica del canale;
- Numero di canali del monolite.

Questi parametri descrivevano la geometria di un canale del catalizzatore. L'area specifica è stata calcolata con il rapporto fra l'area laterale ed il volume del canale.

Le condizioni operative consistevano nei valori di:

- Pressione del sistema;
- Temperatura dei gas in ingresso al canale;
- Velocità dei gas alimentati;
- Frazione molare delle specie in fase gas all'ingresso.

La velocità in ingresso veniva calcolata direttamente dalla portata volumetrica sapendo il numero di canali e la sezione.

Il sistema di equazioni da risolvere era composto da: equazione di continuità, bilanci di materia nel fluido, bilanci di materia alla superficie, bilancio energetico nel fluido, bilancio energetico alla superficie.

L'equazione di continuità per il caso monodimensionale in stato stazionario si riduce a:

$$\rho \cdot v = cost \quad (5.1)$$

ρ = densità del fluido [Kg/m³];

v = velocità del fluido (si è assunto il moto a pistone) [m/s];

I bilanci materiali erano due per ogni specie coinvolta nella reazione, un bilancio in fase fluida e uno alla superficie:

$$\frac{dY_i}{dz} = -a \cdot hm_i \cdot (C_{b,i} - C_{s,i}) \cdot \frac{MW_i}{(\rho \cdot v)} \cdot 10^{-3} \quad (5.2)$$

$$0 = hm_i \cdot (C_{b,i} - C_{s,i}) + r_i \quad (5.3)$$

- i = specie considerata (CO, O₂, CO₂);
- Y_i = frazione massica della specie i nel bulk;
- z = coordinata assiale del reattore [m];
- a = area specifica del canale [1/m];
- hm_i = coefficiente di mass transfer della specie i [m/s];
- $C_{b,i}$ = concentrazione molare della specie i nel bulk [mol/m³];
- $C_{s,i}$ = concentrazione molare della specie i in prossimità della superficie [mol/m³];
- MW_i = peso molecolare della specie i [g/mol];
- r_i = termine di produzione o scomparsa della specie i dovuto alla reazione [mol/m²/s].

Il bilancio in fase fluida relazionava la variazione della frazione massica della specie i con il suo trasporto verso la superficie, si è scelto di utilizzare il bilancio massivo perché questo permetteva di esplicitare il prodotto $\rho \cdot v$ che era costante lungo z (per l'equazione di continuità). Comunque, dopo la risoluzione dei bilanci sono state convertite le frazioni massive in concentrazioni molarie perché si preferiva che comparissero quest'ultime nei risultati.

Il trasporto verso la superficie era determinato dal mass transfer, proporzionale al coefficiente hm della specie ed al suo gradiente di concentrazione fra il bulk e la superficie. Chiaramente per i prodotti di reazioni il gradiente era negativo e questo induceva il trasporto inverso, dalla superficie al bulk. Il bilancio superficiale consisteva in un'equazione algebrica che metteva in relazione il trasporto di materia verso la superficie con la reazione chimica.

Il sistema così descritto ha permesso di definire una velocità di reazione che dipendesse dalle concentrazioni superficiali delle specie e quindi ha consentito di correlare ciò che avveniva nel bulk con ciò che avveniva alla superficie tramite il mass transfer, che dai dati sperimentali si sospettava giocare un ruolo fondamentale nel sistema.

La velocità della reazione dipendeva anche dalla temperatura alla superficie del catalizzatore, non necessariamente uguale a quella del bulk del fluido. Infatti, analogamente al mass transfer, si parla di heat transfer per definire il trasporto di calore dal bulk alla superficie e viceversa (quando la reazione è esotermica le pareti del catalizzatore possono essere sensibilmente più calde rispetto al fluido). Sono stati quindi formulati due bilanci di energia per descrivere l'andamento lungo z della temperatura del bulk e di quella superficiale:

$$\frac{dT_b}{dz} = \frac{-a \cdot ht \cdot (T_b - T_s)}{(\rho \cdot v \cdot Cp)} \quad (5.4)$$

$$0 = ht \cdot (T_b - T_s) - \Delta H_R \cdot R \quad (5.5)$$

- T_b = temperatura del bulk del fluido [°C];
 T_s = temperatura della superficie catalitica [°C];
 ht = coefficiente di heat transfer [W/m²/°K];
 Cp = calore specifico del fluido nel bulk [J/Kg/°K];
 ΔH_R = variazione di entalpia associata alla reazione [J/mol];
 R = velocità della reazione [mol/m²/s].

Si noti che la velocità di produzione r_i che appare nel bilancio di materia alla superficie altro non è che il prodotto fra il coefficiente stechiometrico (ν_i) della specie i in reazione e la velocità della reazione stessa:

$$r_i = \nu_i \cdot R \quad (5.6)$$

Le equazioni soprascritte permettevano una descrizione esaustiva del reattore e dei fenomeni che avvenivano al suo interno. Il sistema di equazioni risultante era un sistema misto di quattro equazioni differenziali e quattro algebriche. Dalla sua risoluzione si ottenevano i profili lungo z delle sei concentrazioni (3 di bulk e 3 di superficie) e delle due temperature (bulk e superficie).

Il modello descritto è stato completato con le equazioni di chiusura, utilizzate per ricavare i termini hm , ht e R . Queste equazioni verranno riportate in seguito.

Per semplificare il calcolo delle proprietà termodinamiche e per aumentare la precisione descrittiva del modello si è utilizzato Cantera, una toolbox di matlab che contiene un database di composti chimici. Inserendo in Cantera temperatura, pressione e composizione di una data miscela si possono ottenere dati termodinamici (entalpia, entropia, etc) e proprietà di trasporto (viscosità, coefficienti di diffusione delle specie, etc) della stessa. La maggior utilità di Cantera, però, è la definizione di meccanismi cinetici dettagliati da utilizzare poi nei modelli di reattori. Questo però esulava dallo scopo di questa tesi e quindi si è impiegato Cantera solamente per il calcolo puntuale (lungo z) delle proprietà termodinamiche e di trasporto, che ha permesso di risolvere i bilanci del reattore in maniera più precisa rispetto a quanto si sarebbe fatto utilizzando proprietà costanti, valutate all'ingresso.

Il modello era inserito in un loop di un programma matlab. Tale programma prevedeva inizialmente l'inserimento dei parametri del reattore e delle condizioni operative

desiderate, una volta inseriti questi dati iniziava un loop che, a partire da 100°C, incrementava ad ogni ciclo la temperatura fino a 400°C (la temperatura iniziale e finale del loop come anche il passo di incremento erano ovviamente modificabili). Quindi ad ogni giro il modello veniva risolto con una temperatura diversa, crescente. In aggiunta, ad ogni ciclo veniva calcolata la conversione di CO in uscita dal reattore e questo permetteva, al termine del loop, di visualizzare la curva di conversione di CO in funzione della temperatura in ingresso dei gas. Per questo motivo si è posto il modello all'interno del loop. Riassumendo, ad ogni ciclo venivano visualizzati i profili delle concentrazioni e temperature (bulk e superficie) lungo z mentre al termine della sequenza veniva graficata la curva conversione-temperatura. La quale si prestava per un confronto diretto con le curve sperimentali di conversione, visto che quest'ultime erano ovviamente riferite all'uscita del reattore poiché gli strumenti di analisi erano situati in coda al sistema di reazione.

5.1.1 Equazione di chiusura per il termine di reazione R

Molti sono i modelli cinetici utilizzati per descrivere il termine di produzione della reazione. Nel capitolo 1, per esempio, sono stati presentati i meccanismi Langmuir-Hinshelwood ed Eley-Rideal, entrambi forniscono un'espressione matematica per il calcolo del termine R . Questi due meccanismi, sebbene siano specifici per la catalisi eterogenea, non sono stati utilizzati perché eccessivamente complessi. Nell'ottica di un successivo uso del modello per il fitting dei dati sperimentali si è optato per un'espressione semplice della velocità di reazione. Il termine R è stato quindi descritto da una legge di potenza (*power-law*), la cui forma generica è riportata dall'equazione (1.5) mentre nel caso specifico dell'ossidazione del CO può essere scritta come segue:

$$R = k \cdot C_{s,CO}^{\alpha} \cdot C_{s,O_2}^{\beta} \quad (5.7)$$

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{Rg \cdot T}\right)} \quad (5.8)$$

- k = costante cinetica della reazione [$m/s \cdot (mol/m^3)^{1-(\alpha+\beta)}$];
- $C_{s,CO}$ = concentrazione molare di CO in prossimità della superficie [mol/m^3];
- C_{s,O_2} = concentrazione molare di O₂ in prossimità della superficie [mol/m^3];
- α = ordine di reazione del CO;
- β = ordine di reazione del O₂;
- A = fattore pre esponenziale [$m/s \cdot (mol/m^3)^{1-(\alpha+\beta)}$];
- E_a = energia di attivazione della reazione [J/mol];
- Rg = costante universale dei gas [$J/mol/^\circ K$].

Per usare questa espressione bisogna conoscere i valori numerici del fattore pre esponentiale, dell'energia di attivazione e dei due ordini di reazione. Essi costituiscono i parametri cinetici della reazione chimica.

5.1.2 Equazioni di chiusura per i coefficienti hm e ht

In letteratura si trovano molti studi sul mass/heat transfer e numerose sono state le correlazioni proposte dal 1974 ad oggi, alcune ricavate da dati sperimentali, altre da modellazioni matematiche.

In tutti i casi i coefficienti hm e ht vengono calcolati dai numeri adimensionali di Sherwood e Nusselt:

$$hm = \frac{Sh \cdot D_f}{d_h} \quad (5.9)$$

$$ht = \frac{Nu \cdot k_f}{d_h} \quad (5.10)$$

Sh = numero di Sherwood;

Nu = numero di Nusselt;

d_h = diametro idraulico del canale [m];

D_f = coefficiente di diffusione [m^2/s];

k_f = conducibilità termica del fluido [$W/m/^\circ K$].

Le correlazioni, quindi, sono delle espressioni matematiche per il calcolo dei numeri di Sh e Nu , dai cui poi si possono ricavare i coefficienti hm e ht .

Mentre ht assume un unico valore, il coefficiente di mass transfer dipende dalla specie considerata, poiché il trasporto dal bulk alla superficie è funzione delle proprietà della molecola trasportata. Per tale motivo, muovendosi dal centro del canale verso la superficie, si avranno profili di concentrazione diversi per ogni specie.

Di seguito si propongono tutte le correlazioni implementate e testate nel modello sviluppato in questo lavoro:

Correlazioni di Hawthorne (1974)^{44,48,49,52}:

$$Sh = Sh_T \cdot \left[1 + C \cdot \left(\frac{d_h}{z} \right) \cdot Re \cdot Sc \right]^{0,45} \quad (5.11)$$

$$Nu = Nu_T \cdot \left[1 + C \cdot \left(\frac{d_h}{z} \right) \cdot Re \cdot Pr \right]^{0,45} \quad (5.12)$$

$Sh_T = Nu_T$ = costante che dipende dalla geometria del canale (valori in Tabella 5.1);

C = costante che dipende dalla rugosità della superficie del canale, 0.095 per cordierite;

z = coordinata del canale [m];

$$Re = \frac{v \cdot L}{\nu} \quad (5.13)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_f} \quad (5.14)$$

$$Pr = \frac{v \cdot \rho \cdot Cp}{k_f} \quad (5.15)$$

Re = numero di Reynolds;

ν = viscosità cinematica del fluido [m²/s];

L = lunghezza del canale [m];

Sc = numero di Schmidt;

Pr = numero di Prandtl.

Queste sono le prime correlazioni formulate ed il valore del coefficiente di mass transfer può essere sovrastimato anche di 20 volte nel caso si ossidazione di CO e altri HC in reattori monolitici^{44,52}.

Si noti come l'equazione di Nu differisce da quella di Sh solamente per la sostituzione del numero di Schmidt con quello di Prandtl (Sh_T e Nu_T hanno valori uguali), questo perché gli studi su hm e ht si basano sull'analogia di Colburn, che sancisce la similarità del meccanismo di trasporto di calore con quello di materia. Quindi per descrivere i profili termici e di concentrazione le equazioni sono le stesse, cambia solo il termine che mette in relazione il trasporto (termico o delle specie) con il trasporto di quantità di moto, ovvero i numeri di Prandtl e Schmidt.

Per quanto detto, successivamente verranno riportate solo le correlazioni di mass transfer.

Correlazione di Votruba (1975)^{44,48,49,52}:

$$Sh = 0,705 \times \left(Re \times \frac{d_h}{z} \right)^{0,43} \times Sc^{0,56} \quad (5.16)$$

Correlazione ricavata da misure sperimentali della velocità di evaporazione di acqua e vari idrocarburi dalla superficie di strutture porose di monoliti. È più precisa di quella di Hawthorne ma comunque sovrastima il coefficiente di mass transfer di un fattore 3 quando si tratta di esperimenti di ossidazione di CO e altri HC in monoliti^{44,52}.

Correlazione di Ullah (1992)^{44,52}:

$$Sh = 0,766 \cdot \left(Re \cdot Sc \cdot \frac{d_h}{z} \right)^{0,483} \quad (5.17)$$

Ricavata da dati sperimentali di ossidazione del CO in reattore monolitico, è piuttosto precisa. Viene usata in diversi articoli per un confronto con dati sperimentali del coefficiente di mass transfer.

Correlazione di Holmgren e Andersson (1998)^{49,52}:

$$Sh = 3,53 \cdot e^{\left(0,0298 \cdot Re \cdot Sc \cdot \frac{d_h}{z}\right)} \quad (5.18)$$

Correlazione basata su regressione di dati sperimentali, presenta valori in genere più alti delle altre correlazioni in letteratura. Il valore più alto di mass transfer è dovuto alla considerazione della turbolenza generata in ingresso.

All'aumentare della portata la correlazione devia dai dati, questo sembra dovuto al fatto che quanto maggiori sono le portate, tanto più "sopravvive" la turbolenza all'interno del canale prima che il flusso diventi completamente laminare⁴⁹.

Correlazione di Hatton (1999)^{44,52}:

$$Sh = 0,6024 \cdot \left(Re \cdot Sc \cdot \frac{d_h}{z}\right)^{0,716} \quad (5.19)$$

Ricavata da dati sperimentali di ossidazione di CO e HC in reattore monolitico. È meno precisa di quella di Ullah per la previsione del numero di Sh per CO perché considera anche gli HC⁴⁴.

Correlazione di Santos e Costa (2007)⁴⁴:

$$Sh_{CO} = 0,9260 \cdot \left(Re \cdot Sc_{CO} \cdot \frac{d_h}{z}\right)^{1,078} \quad (5.20)$$

Correlazione esclusiva per il coefficiente di mass transfer della CO ottenuta da dati sperimentali di ossidazione di CO in reattore monolitico. Nell'articolo sono presenti anche i coefficienti di mass transfer relativi agli NOx e HC.

Correlazione di Balakotaiah e West (2002)⁵²:

$$Sh = Sh_T + \frac{1,4 \cdot \sqrt{P}}{Sc^{\frac{1}{6}}} \quad (5.21)$$

$$P = \frac{R_0^2 \cdot v}{z \cdot D_f} \quad (5.22)$$

P = numero di Peclet trasverso;

R_0 = raggio idraulico del canale [m].

Equazione analitica che va bene per qualsiasi geometria, basta inserire il valore corretto di Sh_T .

Le equazioni viste fin qui sono per lo più ricavate da dati sperimentali e forniscono un unico valore di Sh . Studi matematici più approfonditi su $Sh(Nu)$ mostrano che questo ha tre asintoti di cui solo due hanno rilevanza ingegneristica. I due limiti di $Sh(Nu)$ sono dati dalle condizioni di reazione infinitamente veloce (mass transfer limitante) e di reazione estremamente lenta (cinetica limitante)⁴⁸.

Esistono correlazioni più complesse che presentano espressioni diverse a seconda che la reazione sia molto lenta o molto veloce. Esse consentono lo studio (in un modello matematico) del fenomeno di accensione e spegnimento della reazione chimica all'interno del reattore⁴⁸. Sono espressioni specifiche per reattori monolitici con washcoat e reazione alla parete. Tali correlazioni, inoltre, si differenziano a seconda che il flusso laminare nel condotto sia completamente sviluppato oppure che si stia sviluppando assieme ai profili di temperatura e concentrazione. Quest'ultimo caso è il più frequente nonché il più critico da studiare.

Si riportano di seguito due correlazioni del tipo appena descritto, è stata tralasciata l'espressione di Sh per reazione molto lenta perché non era di interesse ai fini della modellazione.

Correlazione di Ramanathan (2003)⁴⁸:

Flusso laminare completamente sviluppato e generica geometria del canale:

$$Sh = \begin{cases} 1,077 \cdot (f \cdot Re)_{\infty}^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{P_L}{x}\right)^{\frac{1}{3}} & , \quad 0 < x < P_L \cdot \left(\frac{1,077 \cdot (f \cdot Re)_{\infty}^{\frac{1}{3}}}{Sh_T}\right)^3 \\ Sh_T & , \quad x \geq P_L \cdot \left(\frac{1,077 \cdot (f \cdot Re)_{\infty}^{\frac{1}{3}}}{Sh_T}\right)^3 \end{cases} \quad (5.23)$$

Profilo di velocità in sviluppo assieme a quello termico e di concentrazione, generica geometria del canale:

$$Sh = \begin{cases} \frac{0,35}{Sc^{\frac{1}{6}}} \cdot \left(\frac{P_L}{x}\right)^{\frac{1}{2}} & , \quad 0 < x < \frac{P_L}{Sc^{\frac{1}{3}}} \cdot \left(\frac{1,4}{Sh_T}\right)^2 \\ Sh_T & , \quad x \geq \frac{P_L}{Sc^{\frac{1}{3}}} \cdot \left(\frac{1,4}{Sh_T}\right)^2 \end{cases} \quad (5.24)$$

$$P_L = \frac{R_0^2 \cdot v}{L \cdot D_f} \quad (5.25)$$

$$x = \frac{z}{L} \quad (5.26)$$

P_L = numero di Peclet trasverso (funzione di L);

x = coordinata adimensionale;

$(f \cdot Re)_\infty$ = prodotto tra fattore d'attrito e Re per un flusso completamente sviluppato
(Valori in Tabella 5.1)

Le corrispettive equazioni per Nu si possono ottenere da queste utilizzando il rapporto P_L/Le al posto del solo P_L , dove Le è il numero di Lewis:

$$Le = \frac{k_f}{\rho \cdot C_p \cdot D_f} \quad (5.27)$$

Le correlazioni di Ramanathan, per flusso sviluppato e non, sottostimano il coefficiente di mass/heat transfer del 10%⁴⁸.

Correlazione di Gundlapally e balakotaiah (2011)⁴⁸:

Profilo di velocità in sviluppo assieme a quello termico e di concentrazione, generica geometria del canale:

$$Sh = Sh_T + \frac{0,44 \cdot Sc^{-\frac{1}{6}} \cdot \frac{P_L}{x}}{1 + 0,314 \left(\frac{P_L}{x}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (5.28)$$

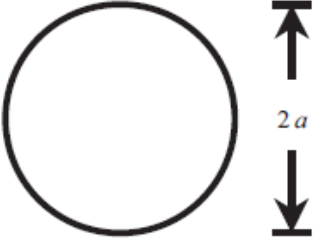

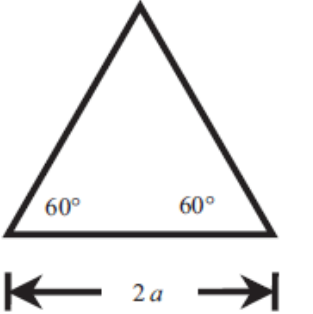
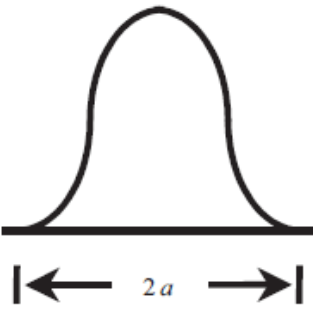
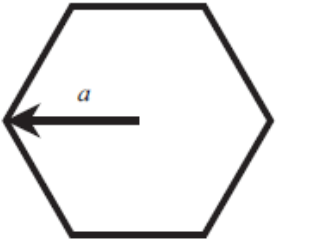
Flusso laminare completamente sviluppato e generica geometria del canale:

$$Sh = Sh_T + \frac{0,068 \cdot (f \cdot Re)_\infty^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{P_L}{x}}{1 + 0,063 \left(\frac{P_L}{x}\right)^{\frac{2}{3}}} \quad (5.29)$$

Queste equazioni sono accurate per valori di Sc e Pr attorno all'unità e in ogni caso non sono state testate ne sperimentalmente ne numericamente per $Sc < 0.1$ e $Sc > 10$ ⁴⁸.

Le correlazioni per Nu si possono ottenere, anche in questo caso, inserendo il numero di Lewis nelle espressioni di Sh .

Tabella 5.1: Valori delle costanti Sh_T/Nu_T per reazione veloce, Sh_{H2}/Nu_{H2} per reazione lenta e $(f \cdot Re)$ per flusso completamente sviluppato in funzione della geometria del canale. È riportato anche il diametro idraulico.

| Channel shape | | $D_h(4R_\Omega)$ | $Nu(Sh)_{H2\infty}$ | $Nu(Sh)_T$ | $(f \cdot Re)_\infty$ |
|---|------|-----------------------|---------------------|------------|-----------------------|
|  | $2a$ | $2a$ | 4.364 | 3.656 | 16 |
|  | $2a$ | $2a$ | 3.089 | 2.977 | 14.23 |
|  | $2a$ | $\frac{2a}{\sqrt{3}}$ | 1.893 | 2.497 | 13.33 |
|  | $2a$ | $1.54a$ | 2.731 | 2.966 | 13.06 |
|  | a | $\sqrt{3}a$ | 3.861 | 3.34 | 15.05 |

5.2 Semplificazione del modello

Il modello descritto in precedenza è stato usato per simulare il reattore alle condizioni operative utilizzate nelle prove sperimentali. Così facendo è stato indagato l'effetto di aumento di temperatura nel reattore ad opera della reazione e l'importanza del mass e heat transfer. Per il calcolo di Sh e Nu , da cui si ottengono i coefficienti di trasporto h_m e h_t , è stata utilizzata la correlazione di Ullah, perché ricavata da dati sperimentali di ossidazione del CO in reattore monolitico.

L'importanza dei fenomeni sopradetti è stata valutata a 400°C , a questa temperatura, infatti, la reazione è molto veloce e questo provoca un incremento della temperatura alla superficie. Al contempo calano sensibilmente le concentrazioni superficiali dei reagenti, i quali vengono rapidamente consumati durante la trasformazione chimica. In queste condizioni sono più evidenti gli effetti di aumento di temperatura e l'eventuale difficoltà di trasporto di calore e materia verso la superficie.

Sono state effettuate tre simulazioni, a composizione stechiometrica e portata rispettivamente di 30, 60 e 120 ml/min. Lo scopo era quello di validare il modello alle condizioni operative delle prove sperimentali a diversa portata, in cui il fenomeno di mass transfer sembrava palese. Non disponendo dei parametri cinetici della reazione sono stati usati dei valori fittizi in maniera che la velocità di quest'ultima fosse molto maggiore rispetto a quella sperimentale (la curva di conversione calcolata doveva situarsi al di sopra di quella sperimentale). In questo modo tutti i fenomeni indagati sarebbero stati ancora più evidenti.

I risultati delle simulazioni, riportati in Figura 5.1-5.6, consistevano nei profili di concentrazione e temperatura lungo il canale a 400°C .

Esaminando i grafici delle temperature si nota come queste siano pressoché costanti lungo il canale, inoltre non si distinguono nemmeno i profili di bulk e di superficie. Questo lascia presupporre che l'aumento di temperatura dovuto alla reazione come anche il trasporto di calore verso la superficie siano due fenomeni ininfluenti nel sistema considerato. Per tale ragione si è provveduto ad eliminare dal modello i due bilanci energetici.

Le figure relative alle frazioni molari, invece, mettono in luce la presenza del mass transfer limitante. I profili di bulk e di superficie sono distinti lungo z , quindi il trasporto delle specie verso la superficie non è immediato e quando la reazione è veloce questo può condizionare la conversione massima raggiungibile. Infatti se si confrontano i profili a 30 ml/min e 120 ml/min si vede chiaramente che nel primo caso si raggiunge la conversione unitaria mentre nel secondo caso no, anche se i parametri cinetici sono sempre gli stessi.

Un fatto importante è l'inversione di tendenza del modello rispetto ai dati sperimentali, nei quali l'aumento di portata comportava una maggiore conversione, segno che l'effetto limitante del mass transfer diminuiva al crescere della velocità nel canale.

È possibile che il modello sottostimi la dipendenza del coefficiente di trasporto dalla velocità. Per cui, mentre nel caso reale l'effetto (sulla conversione) del mass transfer è preponderante rispetto all'effetto dovuto alla diminuzione del tempo di permanenza, nel modello avviene il contrario. Questo spiegherebbe gli andamenti contrastanti tra i dati sperimentali e i risultati delle simulazioni.

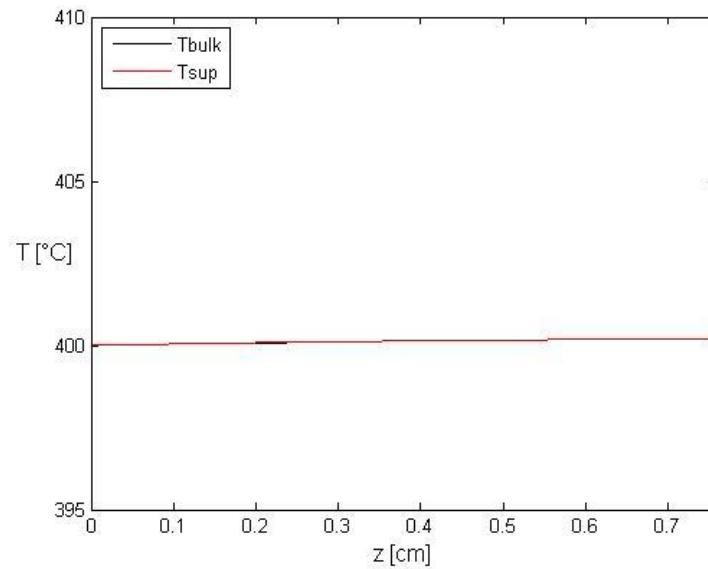


Figura 5.1: Profili della temperatura di bulk e superficiale lungo z per la simulazione a 30 ml/min

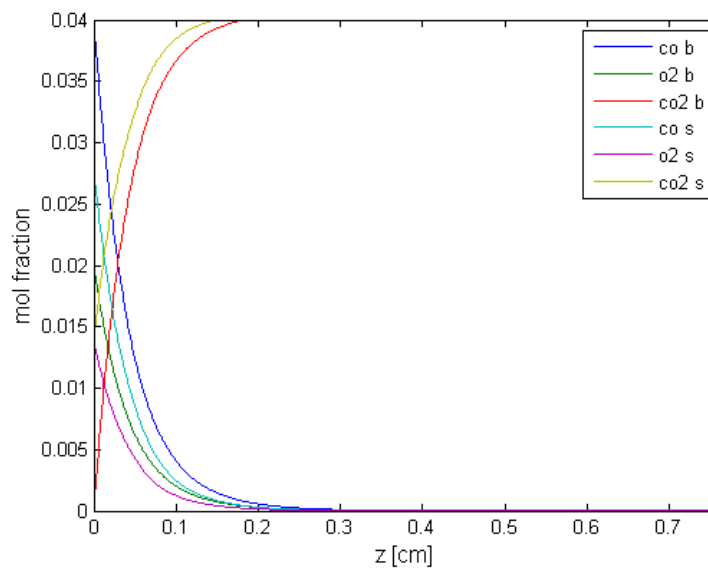


Figura 5.2: profili delle frazioni molari di bulk e di superficie lungo z per la simulazione a 30 ml/min.

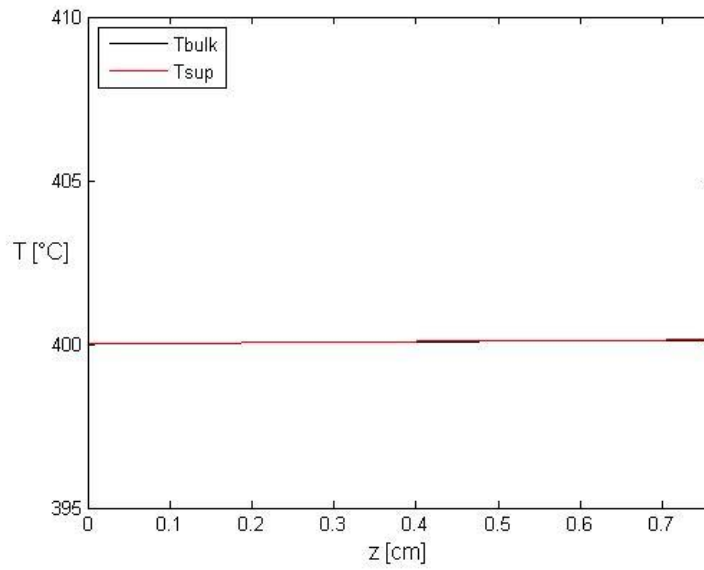


Figura 5.3: *Profili della temperatura di bulk e superficiale lungo z per la simulazione a 60 ml/min*

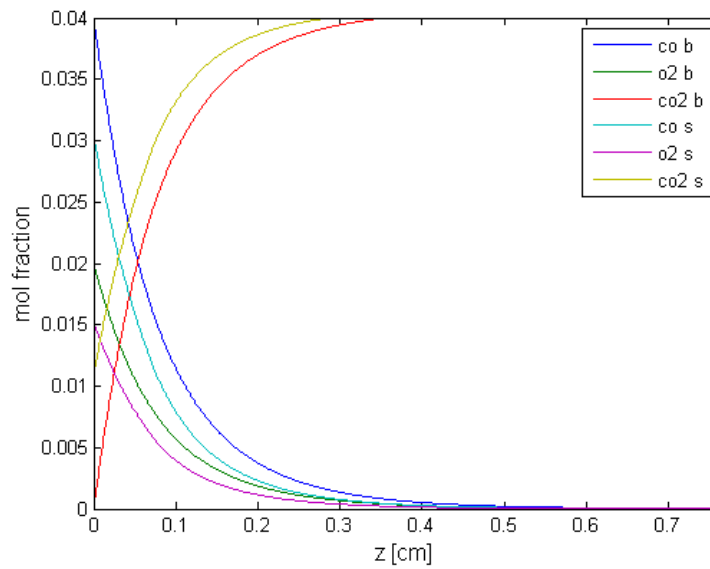


Figura 5.4: *profili delle frazioni molari di bulk e di superficie lungo z per la simulazione a 60 ml/min.*

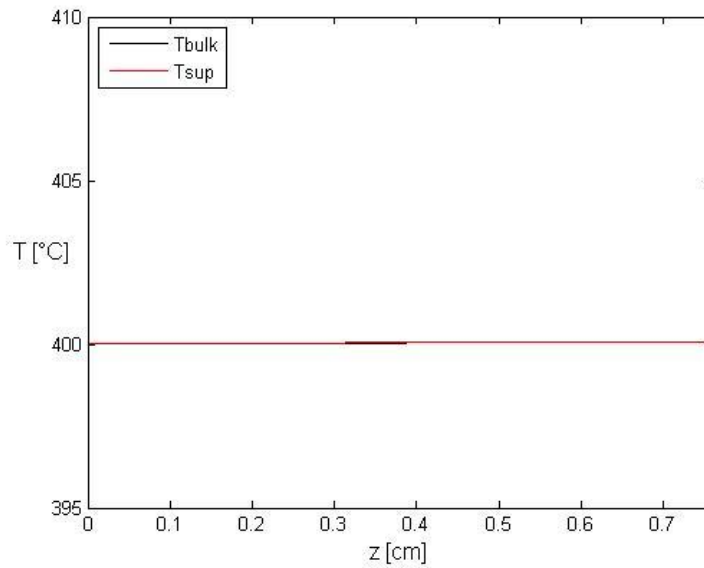


Figura 5.5: *Profili della temperatura di bulk e superficiale lungo z per la simulazione a 120 ml/min*

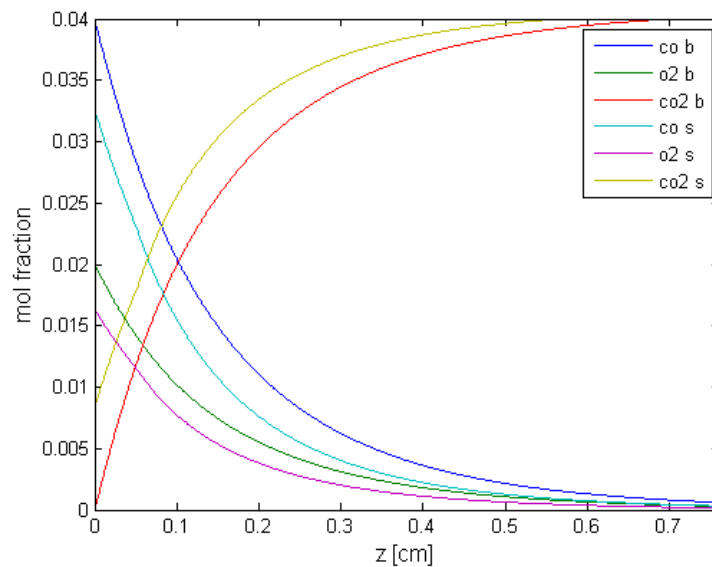


Figura 5.6: *profili delle frazioni molari di bulk e di superficie lungo z per la simulazione a 120 ml/min.*

In conclusione, queste simulazioni hanno messo in evidenza la scarsa importanza dei bilanci energetici, i quali sono stati eliminati dal modello per semplificarlo. In definitiva, le equazioni che sono state utilizzate per la descrizione matematica del reattore sono state le 5.1-5.3, 5.6-5.9, 5.17. Il modello risultante è stato utilizzato per il fitting dei dati sperimentali.

5.3 Fitting dei dati sperimentali

Il fitting è un procedimento iterativo che permette la determinazione dei parametri di interesse di un modello attraverso il confronto con dati sperimentali del sistema simulato.

La procedura segue questi step: simulazione del sistema con parametri di primo tentativo, confronto dei risultati calcolati con quelli sperimentali, modificazione dei parametri e avvio di una nuova simulazione. Questa sequenza viene ripetuta finché non si arriva a convergenza, ovvero si trovano i valori dei parametri che minimizzano la differenza tra dati calcolati e sperimentali.

Nel caso in questione tale procedura ha consentito la determinazione dei parametri cinetici della reazione per le prove a diversa portata. Il confronto tra dati simulati e sperimentali è stato fatto, ovviamente, sulle curve di conversione in funzione della temperatura.

In principio si voleva attuare un fitting contemporaneo sulle tre curve sperimentali per ottenere un unico set di parametri che andasse bene per tutti e tre i casi. Purtroppo questo non è stato possibile a causa della complessità dell'operazione ma soprattutto per la diversità dei dati sperimentali (impossibile fare un fitting su due curve che si incrociano). Sono quindi stati eseguiti i fitting sulle singole curve, i quali hanno portato all'ottenimento di tre set di parametri.

Ognuno dei tre fitting è stato effettuato su 40 punti equi distanziati della curva sperimentale ricavata dai test, ognuno di questi punti era una coppia di valori T-X, si otteneva così un vettore di temperature e uno di conversione. Il modello simulava il reattore per ogni temperatura del vettore e forniva i valori di conversione calcolati. La norma della differenza dei valori calcolati e sperimentali di conversione costituiva la funzione di errore che il programma cercava di minimizzare agendo sui parametri. Quest'ultimi erano il fattore pre esponenziale e l'energia di attivazione della reazione, gli ordini di reazione sono stati mantenuti costanti con valori di 1 per il CO e 0.5 per l'O₂.

In Tabella 5.2 sono riportati i valori dei parametri cinetici ricavati dai fitting delle prove a diversa portata. In Figura 5.7-5.9 sono invece confrontate le curve di conversione sperimentali con quelle calcolate dal modello inserendo i parametri fittati.

Tabella 5.2: Valori del fattore pre esponenziale e dell'energia di attivazione della reazione ottenuti dai fitting sperimentali delle prove a 30, 60 e 120 ml/min. Sono inoltre riportati gli ordini di reazione usati.

| Portata | Parametri cinetici | | | |
|----------|--|----------------|-----|-----|
| | A | E _a | α | β |
| [ml/min] | [m/s·(mol/m ³) ^{-0.5}] | [J/mol] | [] | [] |
| 30 | 6.33e04 | 8.02e04 | 1 | 0.5 |
| 60 | 1.7e05 | 8.03e04 | 1 | 0.5 |
| 120 | 1.29e13 | 1.52e05 | 1 | 0.5 |

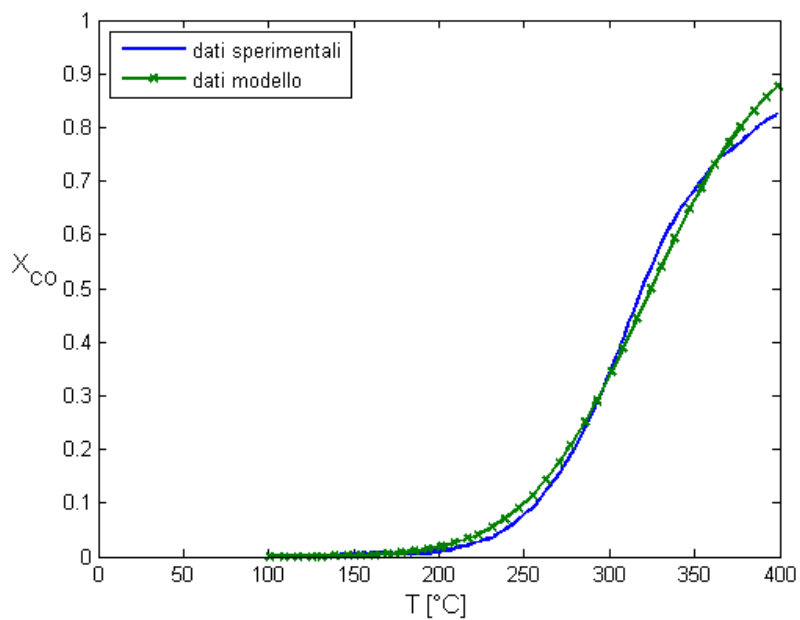


Figura 5.7: Curva di fitting dei dati sperimentali per prova a 30 ml/min.

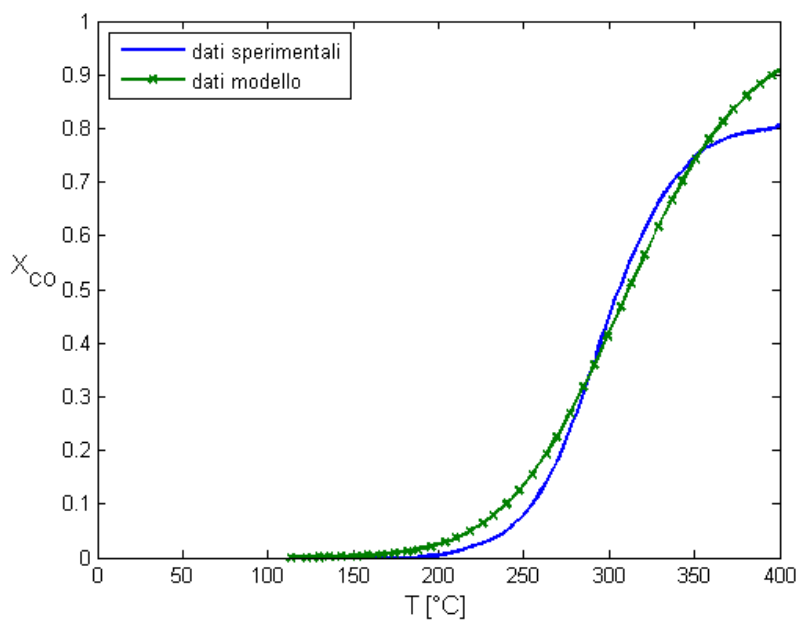


Figura 5.8: Curva di fitting dei dati sperimentali per prova a 60 ml/min.

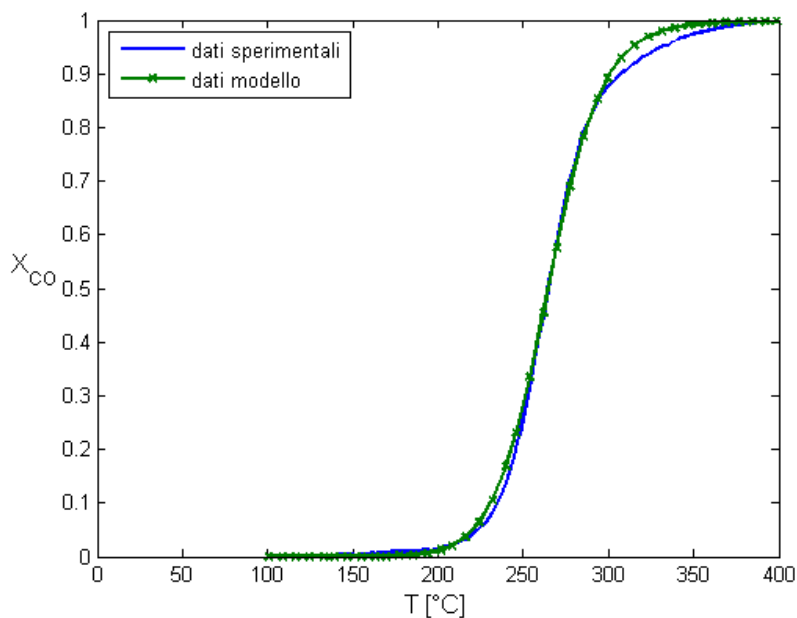


Figura 5.9: Curva di fitting dei dati sperimentali per prova a 120 ml/min.

Dai grafici si nota che nessuna curva calcolata riproduce perfettamente i dati sperimentali, infatti in tutti e tre i casi non si è riusciti ad arrivare a convergenza perché il programma di minimizzazione si assestava intorno ad un minimo locale della funzione di errore senza procedere oltre. Tuttavia, considerata la semplicità del modello cinetico utilizzato si può essere soddisfatti dei risultati. Per migliorare il fitting si possono innanzitutto “sbloccare” gli esponenti per vedere se la curva calcolata riproduce meglio i dati sperimentali in virtù dell’aggiunta di parametri manipolabili. In secondo luogo, invece, si può passare da una cinetica globale a meccanismi dettagliati, i quali consentono di descrivere i termini di reazione molto più precisamente. Per contro, però, complicano notevolmente il modello. In Tabella 5.1 si osserva che i valori dei parametri dei primi due fitting sono molto diversi da quello a 120 ml/min, nonostante ciò è probabile che i parametri più corretti siano proprio quelli del terzo fitting, visto che quest’ultimo è quello che approssima meglio la curva sperimentale.

Conclusioni

Questo lavoro si è concentrato sullo studio delle proprietà catalitiche del cobaltato di lantanio verso la reazione di ossidazione del CO in reattori monolitici. Sono stati svolti test sperimentali e modellazioni del reattore che hanno permesso di determinare i parametri cinetici della reazione e la quantità ottimale di perovskite da utilizzare sui catalizzatori.

Alla base di questo lavoro c'è l'esigenza sempre maggiore di rivoluzionare i catalizzatori attualmente impiegati nelle marmitte catalitiche a tre vie, in modo da ridurre l'utilizzo di metalli nobili, i quali sono molto costosi. In questa direzione si muove il progetto europeo NEXT-GEN-CAT che studia le perovskiti come possibili alternative ai catalizzatori classici. A tale progetto collaborano attivamente anche la facoltà di Chimica e di Ingegneria chimica dell'Università di Padova.

La prima parte di questo lavoro si è focalizzata sullo sviluppo dei catalizzatori. Partendo dalle polveri di LaCoO_3 , sintetizzate dalla facoltà di chimica, sono state impiegate le procedure di ball milling e washcoating per supportare la fase attiva su strutture monolitiche, condizione in cui sarebbero impiegate industrialmente le perovskiti se ritenute idonee. Col ball milling si otteneva una polvere finemente macinata che veniva fatta poi aderire al supporto ceramico grazie al washcoating, una tecnica di impregnazione. I campioni ottenuti si differenziavano per il numero di immersioni a cui erano stati soggetti in quest'ultima fase.

L'obiettivo era quello di determinare il numero di impregnazioni ottimale che consentisse un totale ricoprimento del monolite senza occluderne i pori. A tale scopo sono state effettuate preliminarmente le analisi XPS e SEM per caratterizzare i campioni, successivamente, invece, si sono svolti i test sperimentali sui vari catalizzatori. Ad ogni test veniva valutata la conversione massima di CO mediante l'analisi al gas-cromatografo, dal confronto tra le conversioni massime dei vari catalizzatori si è determinato il campione che presentava il numero di immersioni ottimale. Tale campione è risultato essere quello da 8 impregnazioni, perché il suo valore di conversione era il primo punto sperimentale sul plateau della curva e quindi era il massimo valore di conversione con la minima quantità di fase attiva.

Il catalizzatore da 8 immersioni è stato impiegato successivamente per i test cinetici, il cui scopo era l'ottenimento delle curve conversione-temperatura. Per far questo sono state integrate due metodologie di analisi, quantitativa e qualitativa, grazie all'uso combinato di gas-cromatografo e spettrometro di massa. Sono state effettuate prove sperimentali a diverse composizioni e portate che hanno messo in evidenza un fenomeno di mass transfer

limitante all'interno del sistema. Tale fenomeno era tanto più marcato quanto minore era la portata alimentata al sistema.

Con lo scopo di determinare i parametri cinetici della reazione si è svolta una modellazione 1-D del reattore che ha permesso il fitting dei dati sperimentali. I fenomeni studiati nel modello sono stati l'aumento di temperatura dovuto alla reazione e la difficoltà di trasporto di calore e specie dalla superficie al bulk del fluido. Dalle prime simulazione del sistema reagente è stato subito evidente che solo il mass transfer aveva un effetto significativo all'interno del reattore, anche se la sua tendenza era opposta a quella riscontrata sperimentalmente, ovvero esso diventava limitante all'aumentare della portata. Questo fatto potrebbe essere dovuto ad una cattiva stima del modello della dipendenza del coefficiente di trasporto dalla velocità.

Il modello, senza gli inutili bilanci energetici, è stato utilizzato per il fitting dei dati sperimentali delle prove a portata di 30, 60 e 120 ml/min. Dal fitting sono stati ricavati i valori del fattore pre esponenziale e dell'energia di attivazione della reazione. Gli ordini di reazione, invece, sono stati mantenuti costanti. I valori ottenuti sono i seguenti:

| portata | Fattore pre-espon. | Energia di att. |
|----------|--|-----------------|
| [ml/min] | [m/s·(mol/m ³) ^{-0.5}] | [J/mol] |
| 30 | 6.33e04 | 8.02e04 |
| 60 | 1.7e05 | 8.03e04 |
| 120 | 1.29e13 | 1.52e05 |

Riferimenti bibliografici

1. Salemi, S. (2008). Meccanismo dell'ossidazione parziale di CH_4 su catalizzatore strutturato $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$: effetti termici e chimici. *Tesi di laurea in ingegneria chimica per lo sviluppo sostenibile*, Università di Padova.
2. Louise Scholz, C.M. (2007) NO_x storage and reduction over a lean-burn automotive catalyst. *Ph.D. Thesis*, Eindhoven University of Technology
3. Guillen Hurtado, N., Rico Perez, V., Garcia Garcia, A., Lozano Castello, D., Bueno Lopez, A. (2012). Three-way catalysts: past, present and future. *Dyana*, año79, Edición Especial, 114-121.
4. Rober, J., F., Ronald, M. H. (1999). Catalytic converters: state of the art and perspectives. *Catalysis Today*, 51, 351-360.
5. Pacella, M. (2013). Influenza della composizione sull'attività catalitica del $\text{LaCo}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) in reazioni sostenibili. *Tesi di laurea in scienze dei materiali*. Università di Padova.
6. <http://www.platinum.matthey.com/>
7. Peña, M., A., Fierro, J., L., G. (2001). Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chem Rev*, 101, 1981-2017
8. <http://it.wikipedia.org/wiki/Perovskiti>
9. C. Oliva, L. Bonoldi, S. Cappelli, L. Fabbrini, I. Rossetti, L. Forni *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2005, 226 (1), 33{40.
10. R. Ran, D. Weng, X. Wu, J. Fan, L. Qing, *Catalysis Today* 2007, 126 (3-4), 394{399.
11. M. Asamoto, N. Harada, Y. Iwamoto, H. Yamaura, Y. Sadaoka, H. Yahiro, *Topics in Catalysis* 2009, 52 (6-7), 823{827.
12. K. Soongpravit, D. Aht-Ong, V. Sricharoenchaikul, D. Atong, *Current Applied Physics* 2012, in press.
13. H. B. Daryle (1992). Structural Definition of Chemical Templates and the Prediction of New and Unusual Materials. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* 12: 389.395
14. R. J. H. Voorhoeve, J. D. W. Johnson, J. P. Remeika, P. K. Gallagher, *Science* 1977, 195 (4281), 827{833.
15. M. F. M. Zwinkels, S. G. J□ar_as, P. G. Menon, T. A. Gri_n, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1993, 35 (3), 319.
16. Voorhoeve, R. J. H., Remeika, J. P., Trimble, L. E. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1976, 272, 3.

17. Chan, K. S., Ma, J., Jaenicke, S., Chuah, G. K. *Appl. Catal. A: General* 1994, 107, 201.
18. Tilset B. G., Fjellvag H., Kjekshus A., Slagtern A., Dahl I. *Appl. Catal. A: General* 1996, 147, 189.
19. Tabata, K., Hirano, Y., Suzuki, E. *Appl. Catal. A: General* 1998, 170, 245.
20. Shu, J., Kaliaguine, S. *Appl. Catal. B: Environmental* 1998, 16, L303.
21. L. Zhang, Y. Zhang, J. Deng, H. Dai, *Journal of Natural Gas Chemistry* 2012, 21 (1), 69{75.
22. H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama, *Applied Catalysis* 1986, 26, 265{276.
23. T. Nitadori, S. Kurihara, M. Misono, *Journal of Catalysis* 1986, 98 (1), 221{228.
24. K. Stephan, M. Hackenberger, D. Kie_ling, G. Wendt, *Chemical Engineering & Technology* 2002, 25 (5), 565{571.
25. R. J. H. Voorhoeve (1977). *Advanced Materials in Catalysis: Perovskite-related oxides as Oxidation-reduction catalysts*. N. Y. Academic Press (Ed.), James Joseph Burton and Robert L. Garten.
26. Y. Zhang-Steenwinkel, J. Beckers, A. Blied, *Applied Catalysis A: General* 2002, 235 (1-2), 79{92.
27. Bahman S., Morteza B., Hossein K (2009). Modified LaCoO₃ nano-perovskite catalysts for the environmental application of automotive CO oxidation. *Chemical Engineering Journal* 148, 306-311
28. N. Mizuno, Y. Fujiwara, M. Misono, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1989, 5, 316{318.
29. G. Saracco, F. Geobaldo, G. Baldi, *Applied Catalysis B: Environmental* 1999, 20 (4), 277{288.
30. A.K. Ladavos, P.J. Pomonis (1993). *Appl. Catal. B* 2 27.
31. Junjiang Z., Zhen Z., Dehai X., Jing L., Xiangguang Y., Yue W. (2005). Kinetics, catalysis, and reaction engineering. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 4227-4233.
32. Forni L., Oliva C., Barzetti T., Selli E., Ezerets A. M., Vishniakov A. V. (1997). FT-IR and EPR spectroscopic analysis of La_{1-x}Ce_xCoO₃ perovskite-like catalysts for NO reduction by CO. *Applied Catalysis B: Environmental* 13, 35-43.
33. <http://www.chemguide.co.uk/physical/basicrates/catalyst.html>
34. L. D. Schmidt. (1998). *The Engineering Of Chemical Reactions*. Oxford University Press, New York (U.S.A).
35. Canu P. *Cinetica chimica per l'ingegneria*.
36. R. Schwiedernochs, Partial and Total Oxidation of Methane in Monolithic Catalysts at Short Contact Time. *Tesi di dottorato in Chimica Fisica*, Università di Karlsruhe.
37. <http://vallance.chem.ox.ac.uk/pdfs/KineticsAtSurfaces.pdf>

38. Fel T., Wenqing Y., Yongfa Z., Mindong C. Ranhul W., Sun-il M., Dennis D. M. (2009). Correlation cataluminescence (CTL) property with reactivity of hydrothermally synthesized $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ cubes and CTL as a rapid mode of screening catalyst. *J. Phys. Chem. C*, 113, 3089-3095
39. Michelon N. (2011). Misure di attività catalitica su catalizzatori modello. *Tesi magistrale in ingegneria chimica e dei processi industriali*, Università di Padova.
40. http://en.wikipedia.org/wiki/Ball_mill
41. Yinyan H., Amiram B. (2001). Method for washcoating a catalytic material onto a monolithic structure. *United States Patent*.
42. http://it.wikipedia.org/wiki/Spettroscopia_fotoelettronica_a_raggi_X
43. http://it.wikipedia.org/wiki/Microscopio_elettronico_a_scansione
44. Santos H., Costa M. (2008). Analysis of the mass transfer controlled regime in automotive catalytic converters. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51, 41-51.
45. Hayes R. E., Kolaczowski S. T. (1999). A study of Nusselt and Sherwood numbers in a monolith reactor. *Catalysis Today*, 295-303.
46. Groppi G., Belloli A., Tronconi E., Forzatti P. (1994). A comparison of lumped and distributed models of monolith catalytic combustors. *Chem. Eng. Sci.* 50, 2705-2715.
47. Gupta N., Balakotaiah V. (2001). Heat and mass transfer coefficients in catalytic monoliths. *Chem. Eng. Sci.* 56, 4771-4786.
48. Gundlapally S. R., Balakotaiah V. (2011). Heat and mass transfer correlations and bifurcation analysis of catalytic monoliths with developing flows. *Chem. Eng. Sci.* 66, 1879-1892.
49. Holmgren A., Andersson B. (1998). Mass transfer in monolith catalysts-CO oxidation experiments and simulations. *Chem. Eng. Sci.* 53, 2285-2298.
50. Jinwen C., Hong Y., Neil W., Zbigniew R., Tadeusz D. (2008). Mathematical modeling of monolith catalysts and reactors for gas phase reactions. *Applied Catalysis A: General* 345, 1-11.
51. Joshi S. Y., Harold M. P., Balakotaiah V. (2009). On the use of internal mass transfer coefficients in modeling of diffusion and reaction in catalytic monoliths. *Chem. Eng. Sci.* 64, 4976-4991.
52. Joshi S. Y., Harold M. P., Balakotaiah V. (2010). Overall mass transfer coefficients and controlling regimes in catalytic monoliths. *Chem. Eng. Sci.* 65, 1729-1747.