



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

**TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI
INDUSTRIALI**

LM-22 – CLASSE DELLE LAUREE MAGISTRALI IN INGEGNERIA CHIMICA
(DM 270/2004)

**OSSIDAZIONE CATALITICA DI H₂ SU SUPERFICI DI
PLATINO POLICRISTALLINO IN REATTORE A FLUSSO
FRONTALE: DINAMICHE TERMICHE E CHIMICHE**

Relatore: Dott. Ing. Paolo Canu

Correlatori: Dott. Nicola Michelin

Laureando: LUCA BICEGO

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012

Riassunto

Il mondo dell'industria chimica è sempre più basato sull'utilizzo dei catalizzatori per le reazioni, sia per quanto riguarda la produzione, che per il controllo dell'inquinamento. Negli ultimi anni il controllo delle emissioni è diventato un argomento di fondamentale importanza in cui i catalizzatori giocano un ruolo fondamentale per contenere i costi ed avere rese sempre migliori.

In questo lavoro di Tesi è stata studiata la reazione di combustione dell' H_2 su una superficie catalitica ideale, ovvero platino policristallino, con l'intento di approfondire meccanismi cinetici superficiali ed interazione con fenomeni di trasporto di materia e di energia.

Il catalizzatore è stato studiato come ricevuto mostrando interessante attività catalitica, ben differenziata da catalizzatori simili, dello stesso metallo, ma con strutture cristalline superficiali diverse. Il catalizzatore policristallino, dopo essere stato sottoposto ad una operazione di pulizia, risultava avere significativamente modificato le proprie proprietà catalitica, perdendo pressoché completamente la sua efficacia. Si è attuato un programma di riattivazione, che ha ripristinato solo parzialmente l'attività iniziale. Anche il comportamento di isteresi, oggetto di studio, ha mostrato un cambiamento sostanziale. Tutte queste evidenze fanno presumere che la superficie presunta ideale possa in realtà essere significativamente modificata dall'esposizione ad atmosfere ossidanti/riducenti.

Lo studio degli aspetti termici, effettuato grazie alle termocoppie installate nel reattore a flusso frontale centrato, ha mostrato come né la reazione, né la portata influenzino la temperatura del flusso in uscita. Il reattore risulta quindi sufficientemente uniforme dal punto di vista termico, anche se esiste sempre una modesta differenza tra la temperatura del catalizzatore e quella del flusso in uscita.

Indice

RIASSUNTO.....	III
INDICE	V
INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 - REAZIONI CATALITICHE.....	3
1.1 INTRODUZIONE	3
1.2 MECCANISMI DI REAZIONE	4
1.3 TIPI DI CATALISI.....	5
1.3.1 CATALISI OMOGENEA	6
1.3.2 CATALISI ETEROGENEA	7
1.4 ADSORBIMENTO E DESORBIMENTO	8
1.4.1 ADSORBIMENTO FISICO	9
1.4.2 ADSORBIMENTO CHIMICO.....	10
1.5 CINETICHE DI REAZIONE FLUIDO-SOLIDO.....	10
1.5.1 MECCANISMO DI LANGMUIR-HINSHELWOOD ⁽²⁾	11
1.5.2 MECCANISMO DI ELEY-RIDEAL.....	13
CAPITOLO 2 - MECCANISMI DI REAZIONE DETTAGLIATI	15
2.1 REAZIONI GLOBALI E REAZIONI ELEMENTARI	15
2.2 ASPETTI TERMICI	17
2.2.1.1 ORIGINE CHIMICA	19
2.2.1.2 ORIGINE TERMICA	20
CAPITOLO 3 - IL CATALIZZATORE E LA REAZIONE MODELLO	21
3.1 CARATTERISTICHE.....	21
3.2 LA REAZIONE $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$	23
CAPITOLO 4 - APPARATO SPERIMENTALE	29
4.1 SCHEMA GENERALE.....	29
4.2 ALIMENTAZIONE	30
4.3 REATTORE	31
4.3.1 REATTORE FF.....	31

4.3.2 REATTORE FFC	34
4.4 SISTEMA DI CONTROLLO	37
4.4.1 CONTROLLO CON RADDRIZZAMENTO CONTINUO	39
4.4.2 INTERFACCIA SOFTWARE	39
4.5 SISTEMA DI ANALISI	42
4.5.1 LO SPETTROMETRO DI MASSA: HIDEN.....	42
4.5.2 IL GASCROMATOGRAFO: GC HP-6890	45
4.5.2.1 CONDIZIONI OPERATIVE.....	50
4.6 ANALISI DATI	52
4.6.1 DATI DI TEMPERATURA.....	52
4.6.2 DATI DI CONVERSIONE.....	54
4.6.2.1 ANALISI PROFILI HIDEN.M	54
4.6.2.2 CONFRONTO PROVE.M.....	58
CAPITOLO 5 - PROVE SPERIMENTALI E DISCUSSIONE DEI RISULTATI	59
5.1 SCELTA DEL CATALIZZATORE	59
5.2 ISTERESI	62
5.3 RIATTIVAZIONE DEL CATALIZZATORE	63
5.4 VERIFICA ATTIVITÀ	64
5.4.1 PROVE IN STATO STAZIONARIO	69
5.5 ASPETTI TERMICI	71
CONCLUSIONI.....	77
NOMENCLATURA	79
APICI E PEDICI	79
ABBREVIAZIONI	79
APPENDICE A	81
GC E UTILIZZO DI UNICHROM.....	81
APPENDICE B	85
PROFILI T.M.....	85
APPENDICE C	89
ANALISI PROFILI HIDEN.M	89
APPENDICE D	99
CONFRONTO PROVE.M	99

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	101
ALTRE FONTI:	102

Introduzione

L'industria chimica moderna si basa sempre di più sull'utilizzo di catalizzatori per la fabbricazione di ogni tipo di prodotti chimici. Si stima che circa il 90% dei processi chimici coinvolga un catalizzatore in almeno una delle fasi di produzione⁽¹⁾. Un sondaggio effettuato tra le industrie degli Stati Uniti ha rivelato che oltre il 60% dei prodotti principali e il 90% dei processi chimici innovativi ideati tra il 1930 e il 1980 hanno coinvolto catalizzatori, il che illustra il ruolo critico di questo campo nell'industria chimica⁽¹⁾. La ragione di questo successo è da ricercarsi nel fatto che i catalizzatori aumentano la velocità di reazione permettendo una produzione più veloce e più efficiente, poiché spesso migliorano anche la selettività nei confronti dei prodotti desiderati a scapito dei sottoprodotti di scarto. Questo porta ad un risparmio nei costi di separazione e trattamento post-reazione e di conseguenza ad un risparmio di materie prime ed energia. Molte reazioni, inoltre, non potrebbero nemmeno avvenire senza l'uso dei catalizzatori o sarebbero talmente onerose dal punto di vista energetico o delle condizioni operative che le renderebbero antieconomiche.

Un altro settore in cui lo sviluppo dei catalizzatori ha avuto grande successo è quello della riduzione dell'inquinamento^(2, 3). In particolare nel trattamento dei gas di scarico di impianti quali inceneritori, centrali termoelettriche, raffinerie o anche dei motori a combustione, l'utilizzo dei catalizzatori ha permesso una riduzione significativa delle emissioni. La combustione catalitica risulta essere uno dei modi migliori per limitare le emissioni in atmosfera di sostanze incombuste quali metano, idrogeno, ossido di carbonio o ossidi di azoto; per quanto riguarda i catalizzatori più attivi in questo senso, certamente la scelta ricade sui metalli nobili, come palladio o platino. Quest'ultimo in particolare risulta molto attivo ed efficiente nella combustione catalitica dell'idrogeno.

La comprensione del meccanismo di reazione dettagliato e la scelta delle migliori condizioni operative, economicamente parlando, sono i punti di partenza per lo sviluppo di catalizzatori sempre più efficienti e selettivi. Lo studio di questi argomenti è molto importante poiché attualmente non esiste una teoria unificata sui catalizzatori. È quindi significativo cercare di capire a fondo i meccanismi e le caratteristiche di ogni singolo catalizzatore, ben distinguendo i fenomeni chimici da quelli fisici, legati ad eventuali limitazioni al trasferimento di materia e di energia.

La Tesi nasce da un precedente studio svolto in *Misure di attività catalitica su catalizzatori modello* che ha evidenziato alcuni comportamenti particolari di catalizzatori in puro platino policristallino nella combustione dell'idrogeno.

L'obiettivo di questa tesi è capire quali fenomeni causino effetti dinamici quali isteresi ed evoluzioni della conversione a condizioni operative costanti e cercare di comprendere meglio

se e in che modo ne siano responsabili meccanismi dettagliati di reazione eventualmente influenzati da fenomeni termici. Lo studio è svolto in un particolare tipo di reattore da noi concepito, il reattore a flusso frontale centrato (FFC), progettato per studiare catalizzatori a disco con una superficie attiva.

Capitolo 1

Reazioni catalitiche

In questo capitolo si introducono i concetti alla base della catalisi, i meccanismi di reazione caratteristici, compresi quelli che riguardano l'adsorbimento e il desorbimento e i diversi tipi di catalisi. Lo scopo di questo capitolo è dare una visione generale delle conoscenze attuali di base sui catalizzatori e sulle loro caratteristiche principali, con uno sguardo ai più moderni e rigorosi approcci microcinetici.

1.1 Introduzione

Una reazione chimica è un processo nel quale alcune sostanze, dette *reagenti*, si trasformano in altre sostanze di natura diversa, dette *prodotti*. I reagenti possono essere materie prime, scarti di produzione o inquinanti che vengono trasformati in prodotti a maggior valore commerciale o a minor impatto ambientale.

Qualsiasi processo chimico a livello industriale può essere sintetizzato in uno schema a blocchi del tipo rappresentato in Figura 1.1:

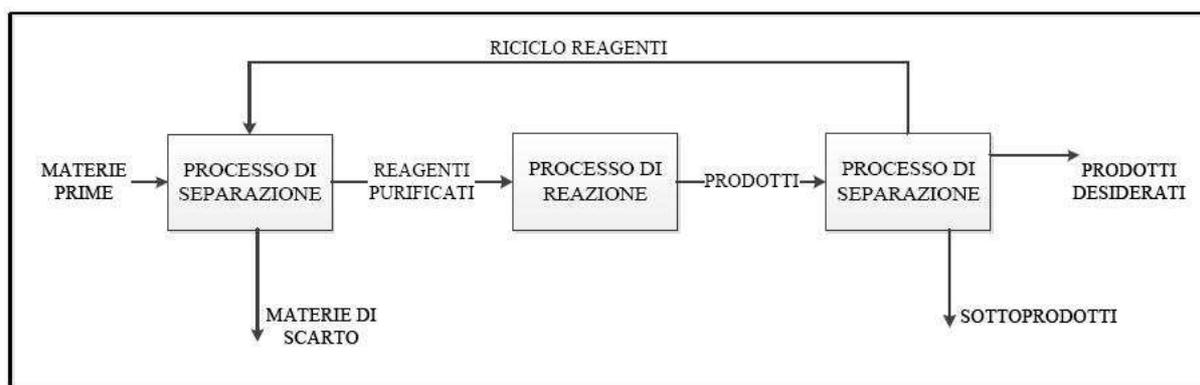


Figura 1.1. Schema a blocchi di un processo chimico industriale generico

Il processo chimico di produzione è caratterizzato da due principali blocchi: reazione e separazione. Il primo ha un peso economico molto inferiore rispetto al secondo, ma lo influenza in modo determinante. Infatti, se la conversione dei reagenti è più efficiente e se la quantità di sottoprodotti è minima, la fase di separazione avrà costi molto più ridotti, rendendo l'intero processo molto più vantaggioso dal punto di vista economico.

I due fattori che determinano l'efficienza del processo sono la conversione e la selettività; la prima determina la quantità di materie prime che diventano prodotti, quindi una conversione alta limita la necessità di riciclare i reagenti; mentre la seconda determina la quantità di materie prime che si trasformano nel prodotto desiderato; un'alta selettività implica quindi una minor quantità di sottoprodotti di scarto da separare e minori costi di separazione.

Data l'influenza che hanno questi due fattori sulla resa e sui costi dell'intero processo, è facile intuire che aumentando la velocità di reazione e la selettività verso i prodotti desiderati si ottengono notevoli vantaggi economici.

La catalisi è un fenomeno chimico-fisico per cui particolari sostanze, dette catalizzatori, provocano un aumento della velocità di reazione senza apparentemente prendervi parte e senza modificare gli aspetti termodinamici della reazione, ovvero senza spostarne l'equilibrio. In pratica il catalizzatore modifica il meccanismo di reazione, quindi modifica la cinetica, ma non varia la termodinamica, cioè la conversione massima.

1.2 Meccanismi di reazione

I catalizzatori agiscono sulla reazione chimica, modificando la cinetica. In particolare la reazione procede seguendo un meccanismo diverso rispetto al caso senza catalizzatore e l'aumento di velocità è dovuto al fatto che le energie di attivazione richieste sono minori, come si può vedere in Figura 1.2:

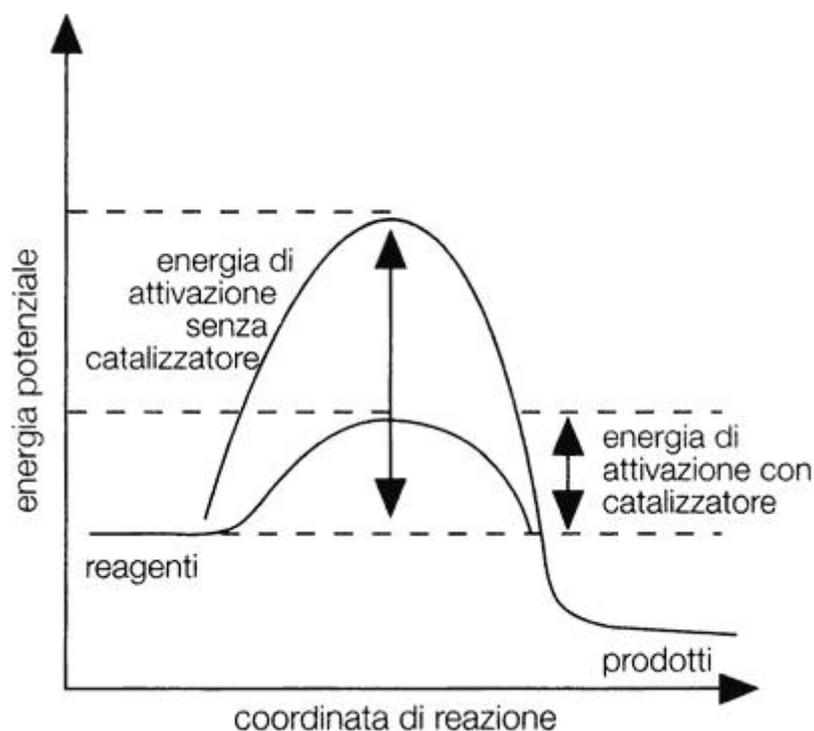


Figura 1.2. Energia di attivazione nel caso di reazione senza catalizzatore e nel caso di presenza del catalizzatore

In sostanza i catalizzatori permettono di raggiungere prima, in termini temporali, la condizione di equilibrio e quindi di avere la conversione massima nel minor tempo possibile. Considerare un'unica energia di attivazione per una reazione è però troppo semplice. Generalmente infatti le reazioni si compongono di una serie di sotto-reazioni che portano a prodotti intermedi, i quali vengono nuovamente trasformati fino ad arrivare al prodotto finale. Nel caso di reazioni multiple, i catalizzatori possono intervenire modificando la selettività, ovvero portando alla produzione di uno specifico prodotto a scapito degli altri sottoprodotti indesiderati. In Figura 1.3 si evidenzia il percorso in caso di un'ipotetica reazione multipla:

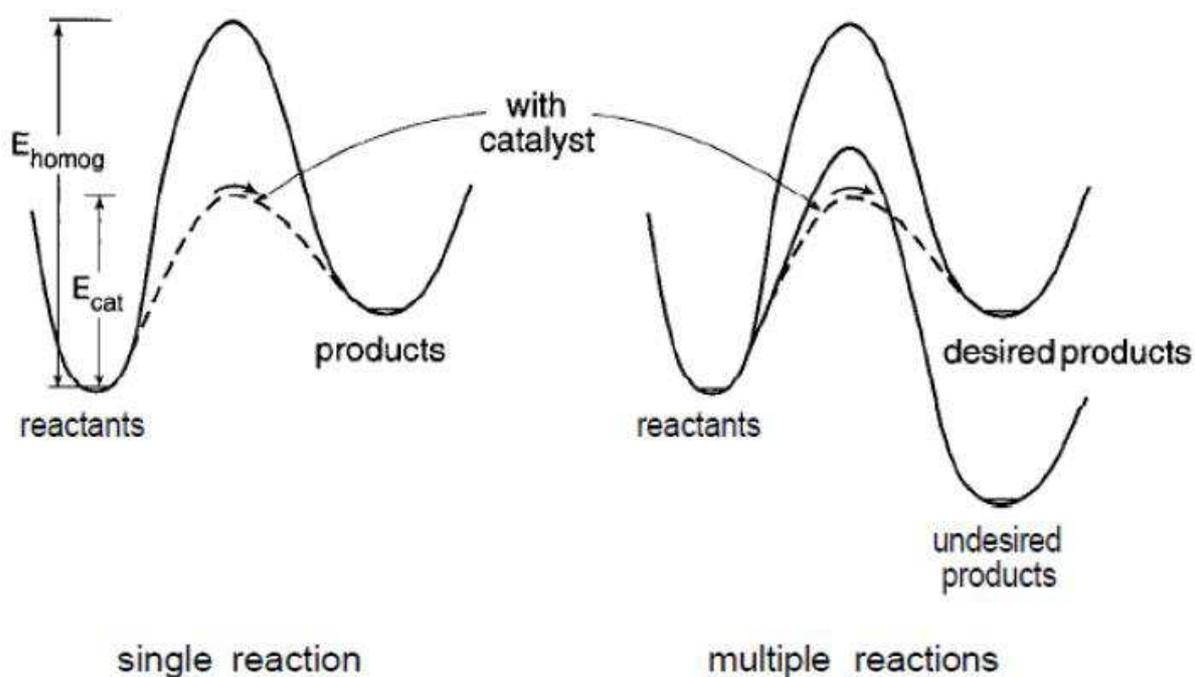


Figura 1.3. Confronto tra le energie di attivazione di una reazione singola e di una reazione multipla senza catalizzatore (linea continua) e con catalizzatore (linea tratteggiata)

Per descrivere il comportamento di un catalizzatore di una determinata reazione al variare di parametri quali temperatura, pressione e concentrazione dei reagenti, è necessario effettuare uno studio dettagliato dell'intero processo reattivo, generando espressioni cinetiche di tutte le singole reazioni coinvolte nel processo. Questo l'approccio detto micro cinetico che può portare meccanismi di reazione piuttosto prolissi.

1.3 Tipi di catalisi

La natura chimica dei catalizzatori è diversa, così come la catalisi stessa, anche se si può fare una distinzione in base alla fase in cui si trova il catalizzatore rispetto alla fase in cui si trova il substrato su cui avviene la catalisi. In particolare la catalisi si divide in *omogenea* o

eterogenea. Entrambi i tipi di catalisi comportano vantaggi e svantaggi che possono essere riassunti nella seguente Tabella 1.1:

Tabella 1.1. *Confronto tra catalisi omogenea ed eterogenea con vantaggi e svantaggi di ciascuna*

Catalisi omogenea		Catalisi eterogenea	
Vantaggi	Svantaggi	Vantaggi	Svantaggi
Fenomeni di trasporto veloci	Difficoltà di separazione catalizzatore/prodotti	Facilità di separazione catalizzatore/prodotti	Accessibilità solo superficiale
Catalizzatore accessibile uniformemente e facilmente	Corrosività	Non corrosiva	Superficie avvelenabile
Catalisi molecolare strutturata e uniforme	Limitata attività alle alte temperature a causa dell'instabilità del complesso	Possibilità di utilizzo ad alte temperature	Struttura non uniforme

Nei due paragrafi seguenti verranno illustrate le due diverse modalità di catalisi con esempi industriali del loro utilizzo.

1.3.1 *Catalisi omogenea*

Nella catalisi omogenea i reagenti contengono già il catalizzatore in soluzione, in quanto solitamente i metalli di transizione, che fungono da siti attivi, sono portati in soluzione attraverso appositi agenti complessanti. Il vantaggio di questa catalisi è dato dal fatto che tutto il catalizzatore è attivo, al contrario di quello che avviene per l'eterogenea. Inoltre possono essere presenti alcune molecole che se si legano al sito del catalizzatore in modo irreversibile possono avvelenarlo, ossia inibirne l'azione. Queste però bloccano solamente una molecola di catalizzatore, lasciando quindi la maggior parte del metallo libero. Nei catalizzatori eterogenei invece, la formazione di questo legame, può impedire l'accesso ad uno o più pori e quindi inibire contemporaneamente più centri attivi.

Un altro vantaggio del catalizzatore omogeneo risiede nel fatto che questi può avere più siti attivi aventi affinità per più reazioni, mentre nella maggior parte dei casi i catalizzatori eterogenei presentano un solo sito attivo atto a catalizzare un'unica reazione. Di contro questa tipologia di catalisi presenta una notevole difficoltà nel recupero dei catalizzatori, formati spesso da metalli preziosi, e ad una limitazione della temperatura massima di esercizio, data dalla ridotta stabilità del complesso metallico del catalizzatore, accanto ad un maggior effetto corrosivo dei reattori e delle utilities impiegate nel processo. Per questo motivo, nel caso di catalizzatori costituiti da metalli nobili, che generalmente sono più attivi, si preferisce l'utilizzo di una catalisi eterogenea in cui il metallo nobile è legato ad un supporto solido.

Tra le reazioni catalitiche in fase omogenea rientrano, ad esempio, i numerosi processi organici in soluzione acquosa o in solvente organico catalizzati da acidi o basi disciolti in soluzione e molti processi biochimici. Sebbene la maggior parte dei processi catalitici industriali venga realizzata in fase eterogenea, non mancano esempi importanti, alcuni dei quali di recente sviluppo, di processi omogenei, che spesso si mostrano più selettivi ed efficienti. Importanti processi omogenei di interesse sintetico e industriale permettono di ottenere aldeidi da alcheni: l'idroformilazione (processo oxo, che fa uso di monossido di carbonio e idrogeno ed è catalizzato da complessi del cobalto) e il processo Wacker per la produzione di aldeide acetica (reazione con ossigeno in fase acquosa, catalizzata da dicloruro di palladio).

Un importante avanzamento in questo settore si è avuto a partire dalla fine degli anni Settanta del Novecento con la scoperta dell'elevata attività catalitica di alcuni composti metallocenici (costituiti da due leganti ciclopentadienilici e ioni metallici quali titanio, zirconio, niobio), il cui uso per la produzione industriale di polietilene, polipropilene ed elastomeri è in notevole incremento. Ulteriori progressi nella catalisi omogenea sono stati conseguiti con lo sviluppo di catalizzatori chirali per sintesi asimmetriche, cioè per la produzione di singoli enantiomeri di composti otticamente attivi, alcuni dei quali rivestono notevole interesse in campo farmaceutico. Oltre ai processi industriali in soluzione, molte reazioni di catalisi omogenea hanno luogo in fase gassosa, e in particolare nell'atmosfera, dove spesso le specie cataliticamente attive sono di natura radicalica.

1.3.2 Catalisi eterogenea

Nei processi in cui la reazione viene definita eterogenea, il catalizzatore è generalmente fissato ad un supporto solido. Il supporto ha la funzione di mantenere allo stato solido il catalizzatore che altrimenti si disperderebbe nel fluido. Questo genera uno dei vantaggi principali dell'uso di catalizzatori eterogenei, ovvero la facilità di separare la miscela fluida reagente dal catalizzatore, che rimane legato al supporto.

La catalisi eterogenea è un fenomeno più complesso rispetto a quella omogenea, poiché richiede una serie di stadi intermedi, ognuno caratterizzato da una cinetica che può essere più o meno complessa, e fra questi alcuni stadi sono di trasferimento di materia. I vari fenomeni elementari che si verificano possono essere schematizzati come segue⁽¹⁾:

- diffusione dei reagenti dalla massa della corrente fluida alla superficie del catalizzatore (diffusione esterna);
- diffusione dei reagenti attraverso la rete 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 con cui avviene possono essere molto diversi, in relazione al tipo di reazione e possono essere più o meno complessi;
- 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 alla corrente fluida che lo lambisce (contro diffusione esterna).

La catalisi eterogenea è quindi il risultato di una serie di fenomeni chimici sia di tipo reattivo che di trasporto. La cinetica di questi fenomeni è correlata agli equilibri termodinamici tra fluido e superficie solida su cui è fissato il catalizzatore, conformazione, posizione e densità dei siti attivi, cinetiche di reazione superficiali tra i siti attivi e il soluto.

Esempi di catalisi eterogenea si possono trovare in moltissimi campi dell'industria per la produzione della chimica fine, dei prodotti petrolchimici, nella trasformazione di petrolio per i carburanti e nell'approvvigionamento energetico, nel controllo delle emissioni, e così via.

In particolare si utilizzano nelle idrogenazioni di olefine o di composti aromatici, nelle polimerizzazioni, nello steam reforming, nella sintesi dell'ammoniaca o in quella di Fischer-Tropsch.

1.4 Adsorbimento e desorbimento

L'interazione tra la fase fluida in cui sono presenti i reagenti e la fase solida in cui sono presenti le particelle di catalizzatore avviene attraverso un fenomeno detto adsorbimento, di cui l'opposto è il desorbimento. L'adsorbimento si configura come l'interazione tra le particelle di fluido e quelle di solido mediante un legame che può essere di tipo fisico o di tipo chimico. Per quanto riguarda la catalisi queste interazioni devono essere di tipo chimico, ovvero deve formarsi un vero e proprio legame chimico tra le due fasi affinché possa avvenire la variazione del percorso energetico della reazione in senso più favorevole.

L'adsorbimento per avvenire, deve essere un processo energeticamente favorito; esso è infatti un processo sempre esotermico, ma le energie in gioco si differenziano a seconda del tipo di adsorbimento: fisico o chimico. La Figura 1.4 illustra, in un caso generale, le differenze tra adsorbimento fisico e chimico, che verranno meglio specificate nei seguenti §1.4.1 e §1.4.2

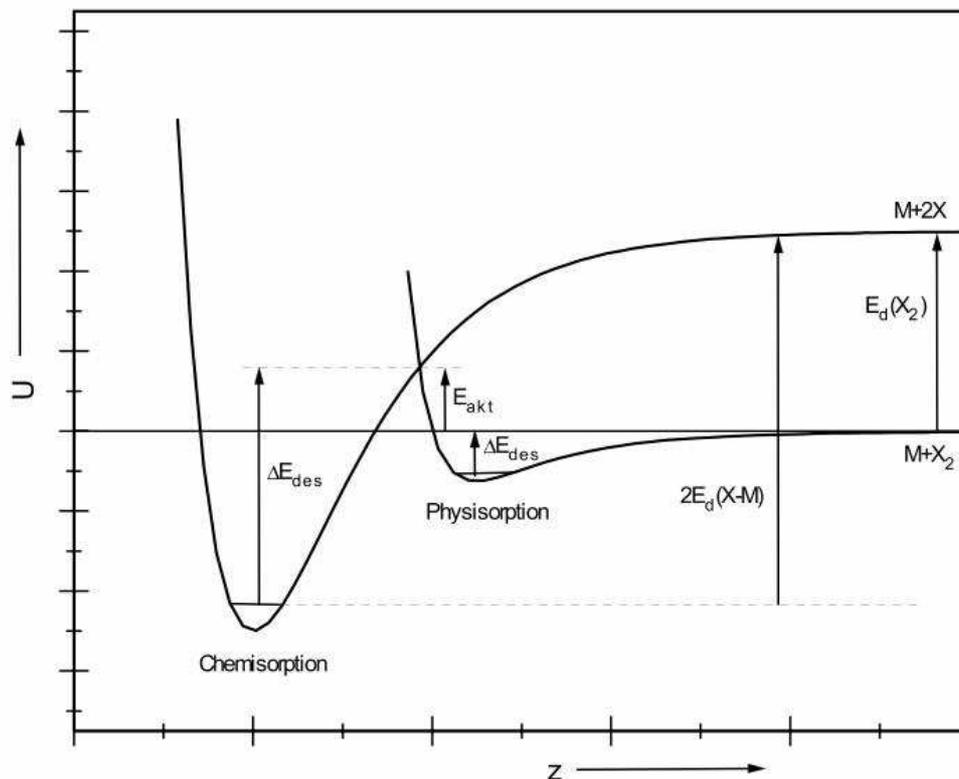


Figura 1.4. Confronto delle energie in gioco tra adsorbimento fisico e adsorbimento chimico: il primo richiede energie molto più modeste

Come si può notare dalla Figura 1.4, l'adsorbimento chimico richiede energie molto maggiori rispetto all'adsorbimento fisico; è quindi il primo l'adsorbimento che si verifica nel caso di una reazione chimica catalizzata.

1.4.1 Adsorbimento fisico

L'adsorbimento fisico è caratterizzato da una bassa energia di interazione tra particella fluida e superficie solida, dovuta ad interazioni deboli, tipicamente legami di Van der Waals. L'esotermicità del fenomeno è dell'ordine di grandezza pari alle energie di condensazione ed è quindi di circa 5 kcal/mol. In pratica è come se il fluido condensasse sulla superficie solida ed è per questo motivo che esistono dei limiti di temperatura oltre la quale l'adsorbimento fisico non può più avvenire. Questo limite corrisponde alla temperatura critica del fluido, al di sopra della quale esso non può più condensare, rendendo impossibile l'adsorbimento fisico.

Al di sotto della temperatura critica, l'adsorbimento avviene, ma le energie di interazione sono troppo deboli per permettere al catalizzatore di interagire in maniera forte con la molecola adsorbita e variare in modo significativo l'energia di attivazione della reazione. Esso è perciò considerato marginale nell'ambito della catalisi, considerando anche che la reazione viene frequentemente condotta a temperature molto più alte rispetto alla temperatura critica delle sostanze reattive.

1.4.2 Adsorbimento chimico

L'adsorbimento chimico, al contrario di quello fisico, è caratterizzato da energie di interazione tra particella fluida e superficie solida molto più alte, nell'ordine di 10-100 kcal/mol. Si configura quindi un vero e proprio legame chimico, in quanto le energie di legame sono comparabili con quelle di un legame covalente.

L'adsorbimento chimico richiede anche alte energie di attivazione ed è specifico solo di alcune parti del catalizzatore, ovvero i siti attivi. Spesso comporta anche la scissione di un legame molecolare, come ad esempio avviene nel caso dell'O₂ su superfici metalliche. Si può quindi differenziare l'adsorbimento chimico in adsorbimento *molecolare* quando tutta la molecola si lega al singolo sito attivo, o adsorbimento *atomico* (o *dissociativo*) se la molecola biatomica si lega a due siti attivi, comportando la scissione o l'indebolimento del legame tra i due atomi della molecola. In Figura 1.5a e 1.5b sono rappresentati i due diversi casi, mostrando le differenze anche dal punto di vista energetico.

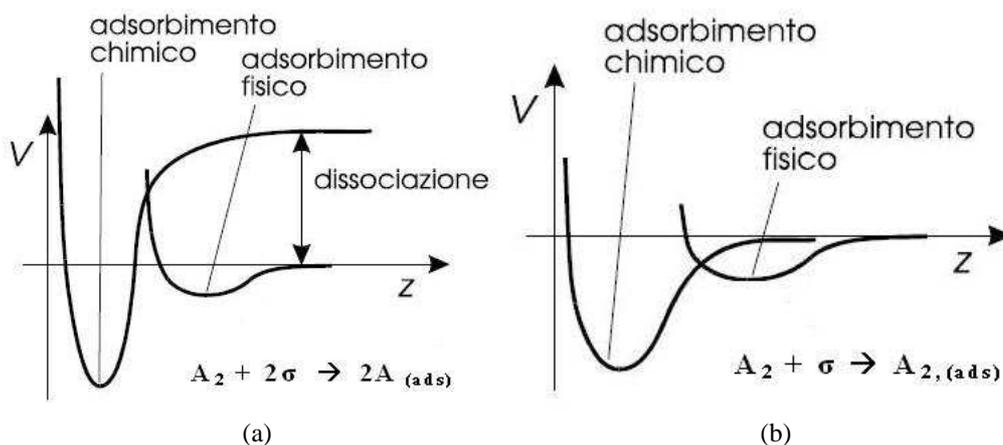


Figure 1.5. Confronto tra adsorbimento dissociativo (a) e adsorbimento molecolare (b) dal punto di vista energetico

L'adsorbimento può verificarsi in modo diverso a seconda delle molecole, della superficie o delle condizioni in cui avviene il processo.

1.5 Cinetiche di reazione fluido-solido

Le cinetiche di reazione nel caso di catalisi eterogenea sono più complesse rispetto al caso omogeneo poiché si configurano diversi casi a seconda che il catalizzatore sia poroso o meno e, inoltre, si devono considerare le cinetiche di adsorbimento e desorbimento che contengono concentrazioni superficiali che complicano ulteriormente le espressioni delle cinetiche.

Esistono due diversi modelli, ognuno con diverse assunzioni e semplificazioni, che descrivono il comportamento delle miscele reattive in relazione alla superficie catalitica: il meccanismo di Langmuir-Hinshelwood e quello di Eley-Rideal. Esist, inoltre, un altro

approccio relativo alla fase di adsorbimento chimico, detto del coefficiente di adesione (*sticking coefficient*).

1.5.1 Meccanismo di Langmuir-Hinshelwood⁽²⁾

Il meccanismo di Langmuir-Hinshelwood (*L-H*) considera la reazione tra due specie reattive possibile solo se sono entrambe adsorbite sulla superficie del catalizzatore, quindi il meccanismo complessivo può essere suddiviso in:

- Adsorbimento specie reagenti



- Reazione tra le specie adsorbite



- Desorbimento dei prodotti



Il meccanismo L-H è uno dei più comuni per le reazioni catalitiche eterogenee, ma presenta alcuni svantaggi derivanti dal fatto che le molecole di entrambi i reagenti devono legarsi ai siti attivi per essere attivate e, quindi, reagire. Spesso si verifica che la superficie catalitica presenti un adsorbimento preferenziale di una delle due specie e che quindi, perché avvenga la reazione, è necessario aumentare la temperatura di modo che una parte del reagente preferenziali desorba al fine di lasciare siti attivi liberi per l'adsorbimento del secondo reagente. Le cinetiche di reazione possono essere quindi espresse con leggi di potenza; nel caso generale si ha:

$$R_i = k_i(T) \prod_i^{N_c} [i]^{\alpha_i} \quad (1.5)$$

E le relative reazioni elementari:

$$R_1 = k_1[A][\sigma] - k_{-1}[A^*] \quad (1.6)$$

$$R_2 = k_2[B][\sigma] - k_{-2}[B^*] \quad (1.7)$$

$$R_3 = k_3[A^*][B^*] - k_{-3}[C^*] \quad (1.8)$$

$$R_4 = k_4[C^*] - k_{-4}[C][\sigma] \quad (1.9)$$

Il meccanismo L-H porta ad un aumento significativo del numero di step di reazione. Per la sua trattazione quantitativa viene spesso introdotta l'ipotesi dello stato pseudo-stazionario, abbreviata in PSSH (*pseudo-steady state hypothesis*). Questa assunzione è una procedura standard nello studio della cinetica di reazioni chimiche in situazioni dove alcune specie

hanno un tempo di esistenza molto breve (radicali liberi, molecole molto instabili, ecc) rispetto ad altre specie, ovvero hanno una reattività molto elevata. Consiste nel supporre che la variazione netta della specie instabile sia approssimabile a zero, così da ridurre il numero di equazioni del sistema in questione⁽³⁾. Per quanto riguarda la catalisi, il PSSH si applica spesso alle specie adsorbite, la cui concentrazione superficiale viene considerata costante. In pratica si assume che la velocità di adsorbimento sia uguale a quella di desorbimento, espresse in funzione della pressione e della frazione di siti attivi liberi.

Si definisce il rapporto tra siti occupati dalla specie i -esima e siti totali come:

$$\theta = \frac{\sigma_i}{\sigma_{tot}} \quad (1.10)$$

Si definiscono poi le velocità di adsorbimento e desorbimento come:

$$R_{ads} = k'_{ads}P(1 - \theta) \quad (1.11)$$

$$R_{des} = k'_{des}\theta \quad (1.12)$$

dove $k' = \frac{k}{\sigma_{tot}}$ e $(1 - \theta)$ indica la frazione di siti attivi disponibili.

Si applica poi il PSSH imponendo che $R_{ads} = R_{des}$ e ponendo $K' = \frac{k'_{ads}}{k'_{des}}$ si ottiene:

$$\theta = \frac{K'P}{1+K'P} \quad (1.12)$$

o più genericamente:

$$\theta = \frac{(K'P)^{1/n}}{1+(K'P)^{1/n}} \quad (1.13)$$

Con $n = 1$ si ha una cinetica del primo ordine, ovvero un adsorbimento molecolare, mentre con $n = 2$ si ha una cinetica del secondo ordine, ovvero un adsorbimento di tipo dissociativo.

Le altre ipotesi semplificative che stanno alla base del modello sono:

- la superficie possiede un numero di siti di adsorbimento tutti equivalenti, ciascuno in grado di legare una sola molecola;
- le molecole adsorbite non interagiscano in alcun modo tra loro;
- l'energia di chemisorbimento è la stessa per tutte le molecole equivalenti.

Per quanto riguarda l'ipotesi PSSH, è sempre necessario che sia validata, verificando che il catalizzatore abbia una bassa densità di siti attivi, altrimenti i parametri cinetici che si

ricavano dalle misure sperimentali, inseriti all'interno delle equazioni del meccanismo L-H perdono di significato⁽⁴⁾.

1.5.2 Meccanismo di Eley-Rideal

Il meccanismo di Eley-Rideal (*E-R*), a differenza di quello L-H, prevede che una sola specie venga adsorbita sulla superficie catalitica, quindi il meccanismo è costituito da meno reazioni elementari:

- Adsorbimento di una specie reagente



- Reazione tra la specie adsorbita e la specie libera



- Desorbimento dei prodotti



Il vantaggio di questo meccanismo è che solo una specie deve essere assorbita e quindi vengono occupati meno siti attivi. Le cinetiche di reazione possono essere espresse con leggi di potenza, come nel caso precedente:

$$R_i = k_i(T) \prod_i^{N_c} [i]^{\alpha_i} \quad (1.17)$$

E le relative reazioni elementari:

$$R_1 = k_1[A][\sigma] - k_{-1}[A^*] \quad (1.18)$$

$$R_2 = k_2[A^*][B] - k_{-2}[C^*] \quad (1.19)$$

$$R_3 = k_3[C^*] - k_{-3}[C][\sigma] \quad (1.20)$$

Le reazioni che seguono questo meccanismo sono meno numerose rispetto a quelle che seguono il meccanismo di L-H e non comprendono la reazione di combustione catalitica dell' H_2 trattata in questa Tesi.

Per entrambi i tipi di meccanismi (LH e ER) lo sviluppo di tutti i possibili stadi reattivi coinvolgenti tutti i possibili intermedi porta ai cosiddetti meccanismi cinetici dettagliati tipici di un approccio microcinetico. Esempi di questi meccanismi verranno illustrate con riferimento alla reazione fra H_2 e O_2 prevalentemente utilizzata nelle misure condotte in questa tesi.

Capitolo 2

Meccanismi di reazione dettagliati

Il seguente capitolo illustra il collegamento tra le reazioni globali e le reazioni elementari che descrivono i meccanismi dettagliati. Ogni reazione chimica globale è costituita da una serie di “sotto-reazioni” che, messe insieme portano alla reazione globale macroscopica. Verrà analizzato in dettaglio il meccanismo della reazione di ossidazione catalitica dell'idrogeno, rappresentato dalla reazione globale

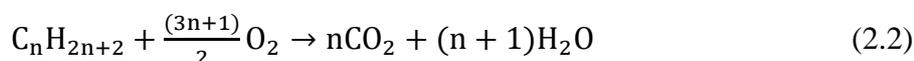


La reazione in questione è stata trattata anche nella tesi *Misure di attività catalitica su catalizzatori modello*, in cui è stato analizzato anche il catalizzatore al platino policristallino, utilizzato in questa Tesi. Si sono evidenziati comportamenti peculiari, in particolare il fenomeno dell'isteresi che deve essere indagato più a fondo.

2.1 Reazioni globali e reazioni elementari

L'espressione globale di una qualsiasi reazione chimica è in realtà composta da una serie, talvolta molto grande e complessa di reazioni chimiche elementari che coinvolgono moltissimi prodotti intermedi, spesso rappresentati da specie radicaliche.

Nelle reazioni di combustione degli alcani, ad esempio, l'espressione della reazione globale è:



Il concetto di reazione globale aiuta a visualizzare il processo complessivo e la stechiometria ma per capire cosa realmente accade all'interno della fiamma è necessario identificare le reazioni elementari. È necessario individuare quali reazioni sono possibili sotto determinate condizioni e prevedere con quale velocità queste avvengono, mediante espressioni cinetiche basate sulle concentrazioni delle singole specie.

Meccanismi cinetici di reazione sempre più complessi vengono studiati con lo scopo di descrivere con accuratezza crescente sistemi caratterizzati da reazioni omogenee o eterogenee. Alcuni esempi di applicazione comprendono combustori, motori e turbine a combustione

interna, operazioni di *steam reforming* e ossidazione parziale catalitica. In particolare, a proposito di quest'ultima, è evidente che la combustione catalitica comporta dei vantaggi considerevoli sia in termini energetici sia in termini di prodotti. Una reazione catalitica infatti consente un innesco a temperature inferiori rispetto a quelle richieste dalla reazione omogenea, spesso con differenze di temperatura anche di 300-400 K. Tale aspetto ha riscontri positivi sia in termini di risparmio energetico che in termini di sicurezza, in quanto, dato che la reazione viene condotta a temperature inferiori, vi è minore probabilità di innesco di reazioni secondarie e in termini di resa dei prodotti. A tali fattori va aggiunto il basso potenziale inquinante della reazione eterogenea (esempio assai diffuso è l'uso di metalli nobili nelle marmitte catalitiche).

L'approccio più comune per la descrizione del fenomeno catalitico è quello di riassumere l'intero evento in un'unica reazione globale, come nella reazione 2.1. Tale descrizione risulta però essere superficiale, in quanto la reazione globale riporta semplicemente la stechiometria caratterizzante la combinazione dei reagenti principali e la presenza del catalizzatore, quale terzo corpo. Non vi è alcun riferimento agli intermedi che si sviluppano in seguito all'interazione tra le specie reagenti e tra queste e il catalizzatore. Tuttavia la reazione di combustione, anche di composti semplici è in realtà estremamente complessa. All'aumentare della complessità della reazione globale, la difficoltà richiesta per una descrizione dettagliata dei meccanismi di reazione presenta un andamento esponenziale.

Negli ultimi decenni del secolo scorso, sono stati condotti diversi studi sperimentali (tecniche LIF, laser induced fluorescence) con l'intento di chiarire quali fossero le specie presenti nel meccanismo di reazione e relativo ruolo, mediante il monitoraggio delle specie radicali. Ciò ha portato alla nascita di sequenze di reazioni, paragonabili a "ricette", dove vengono evidenziate le specie radicali prodotte e le reazioni che le coinvolgono. Per ogni singola reazione vengono forniti i parametri relativi alla relazione che determina la *costante di reazione* k , termine che risulta essere improprio poiché $k = k(T)$ e quindi assume valori differenti al variare della temperatura.

La convalida della sequenza di meccanismi nella descrizione del comportamento reale del sistema reattivo, viene ottenuta poi mediante confronto tra dati sperimentali e output da modellazione.

Sequenze molto lunghe di meccanismi dettagliati possono portare con maggiore probabilità ad un corretto avvicinamento della modellazione al profilo sperimentale. Tuttavia ciò non ricade in un approccio corretto dove è bene identificare gli intermedi che comportano un maggior contributo nel profilo finale, escludendo quelli risultanti poi ininfluenti o trascurabili. Tale aspetto incide sia sulla capacità di identificare i punti cardine di una reazione e il peso relativo di ogni sotto-reazione sulle capacità computazionali richieste. È vero che all'aumentare di dettaglio del modello utilizzato si inseriscono informazioni che avvicinano sempre più il comportamento reale, tuttavia il peso computazionale del modello aumenta

notevolmente. È sempre bene quindi condurre un'indagine al fine di individuare i passaggi chiave che possono costituire una descrizione semplificata ma efficace del sistema considerato.

Nella presente tesi non si è fatto riferimento ai meccanismi di reazione dettagliati con l'intento di identificare le varie specie reagenti e di verificare in quali reazioni siano coinvolte, poiché non si possiedono le sofisticate strumentazioni necessarie ad identificare e misurare intermedi superficiali. Per contro, sono state raccolte evidenze sperimentali di comportamenti macroscopici al variare della temperatura, per dedurre almeno l'influenza di eventuali disuniformità di distribuzione di temperatura, cercando di capire se possono riflettere articolate dinamiche fra gli stadi intermedi di reazione. Più specificatamente si sono indagati gli aspetti termici relativi a particolari fenomeni che si verificano nella tipologia di reattore utilizzata e con particolare riferimento alla reazione di ossidazione catalitica dell' H_2 su Pt policristallino.

2.2 Aspetti termici

Le reazioni chimiche dal punto di vista energetico possono essere di due tipi, ovvero esotermiche se quando avvengono liberano energia, generando calore, oppure endotermiche se per avvenire devono assorbire energia dall'esterno. Quantitativamente l'energia liberata o assorbita nella reazione chimica viene espressa attraverso la differenza di entalpia tra prodotti e reagenti, il ΔH . Tale grandezza si calcola come:

$$\Delta H = \Delta H_{prodotti} - \Delta H_{reagenti} \quad (2.3)$$

Le reazioni esotermiche hanno quindi un valore di ΔH negativo a significare che il sistema, a seguito della reazione, ha visto impoverire la propria energia interna di una quantità pari al calore sviluppato. Le reazioni endotermiche, invece, hanno un valore di ΔH positivo a significare che il sistema, a seguito della reazione, ha visto aumentare la propria energia interna di una quantità pari al calore assorbito⁽⁵⁾.

Nel caso della reazione di combustione catalitica dell'idrogeno si ha a che fare con una reazione esotermica, il cui ΔH di reazione è pari a -286 kJ/mol ⁽⁵⁾. L'energia che si libera è quindi non trascurabile e può portare a variazioni locali nella temperatura della miscela gassosa reagente, causando un'errata associazione nell'analisi dei dati sperimentali tra conversione e temperatura a cui è stata ottenuta. Nella tesi *Misure di attività catalitica su catalizzatori modello* si sono verificati fenomeni di isteresi che possono essere dovuti proprio a differenze di temperatura generate a causa dell'esotermicità della reazione, o a causa della particolare fluidodinamica del reattore; questi sono alcuni degli aspetti da verificare.

Il fenomeno dell'isteresi è un evento per cui un sistema, sottoposto a sollecitazione, risponde con un certo ritardo ed in funzione degli eventi precedenti. In termini generali, considerando un diagramma stimolo-risposta come riportato in Figura 2.1⁽⁵⁾, è possibile identificare l'isteresi come la differenza tra i profili della risposta del sistema sottoposto ciclicamente a stimoli identici:

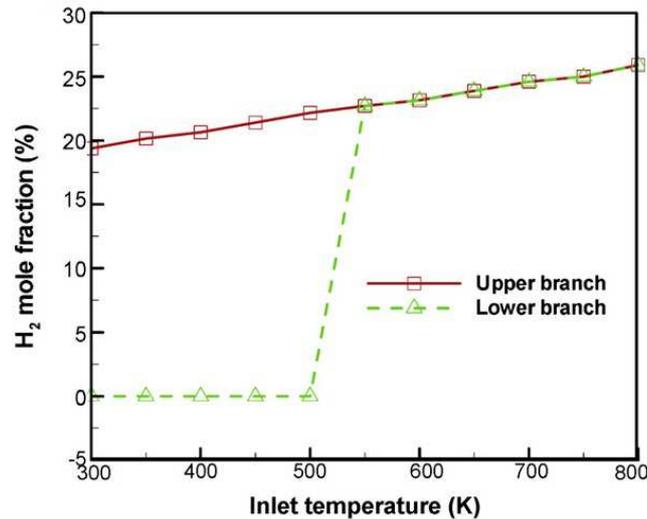


Figura 2.1. Esempio di isteresi nella produzione di syngas: la linea verde rappresenta la fase di riscaldamento, la linea rossa rappresenta la fase di raffreddamento.

La risposta nei vari passaggi segue percorsi differenti e le curve non risultano sovrapponibili. Ciò indica la presenza di qualche fenomeno che porta il sistema a comportarsi in modi differenti. Per quanto concerne le reazioni chimiche, l'isteresi può essere evidenziata in un grafico temperatura-conversione e gli effetti che essa genera possono essere differenti.

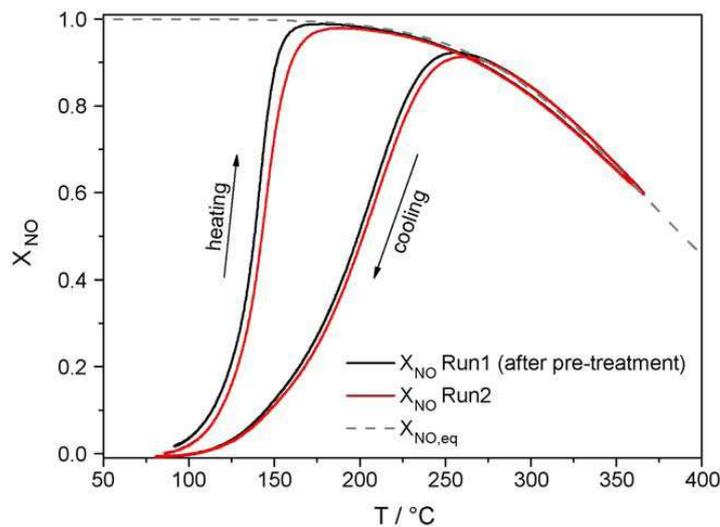


Figura 2.2. Esempio di isteresi inversa nell'ossidazione dell'NO: si noti come durante il raffreddamento la conversione diminuisce.

Nella maggior parte dei casi l'isteresi si evidenzia in seguito a più cicli di riscaldamento e raffreddamento che portano a profili di conversione non sovrapponibili, in particolare tra riscaldamento e raffreddamento, la conversione varia, risultando generalmente maggiore in fase di raffreddamento rispetto alla fase di riscaldamento. Talvolta, come ad esempio nel caso dell'ossidazione dell'NO su catalizzatore al platino⁽⁶⁾, si verificano casi particolari di isteresi, detta isteresi inversa, come quella rappresentata in Figura 2.2.

In questi casi la conversione è maggiore durante la fase di riscaldamento rispetto a quella nella fase di raffreddamento.

Una prima spiegazione del fenomeno è di tipo chimico, poiché il catalizzatore durante la fase di riscaldamento si ossida, diminuendo la sua capacità catalitica, mentre quando la reazione di ossidazione è innescata il catalizzatore rimane prevalentemente esposto ad una miscela non ossidante. Altre possibili interpretazioni chimiche possono prevedere sequenze di adsorbimenti/desorbimenti preliminari alle reazioni.

Un'interpretazione termica può essere formulata sulla base di un disallineamento fra temperatura effettiva e temperatura riportata, generando un artificiale disaccoppiamento dei profili di conversione.

Un altro tipo di isteresi che si può avere è quella riscontrata anche nella tesi *Misure di attività catalitica su catalizzatori modello* in cui si verifica che facendo avanzare il sistema attraverso una serie di stati stazionari di temperatura, la conversione è più alta all'inizio dello stato stazionario e si abbassa man mano che il sistema si stabilizza sulla temperatura dello stazionario.

Le ragioni di questi comportamenti particolari possono essere di origine chimica, quindi con aspetti relativi al catalizzatore, oppure di origine termica, quando coinvolgono la fluidodinamica, la conformazione del reattore, il sistema di riscaldamento oppure l'esotermicità di particolari reazioni. Le possibili spiegazioni al fenomeno sono descritte nei due seguenti paragrafi § 2.2.1.1 e § 2.2.1.2.

2.2.1.1 Origine chimica

La disponibilità dei siti durante la fase di riscaldamento risente molto dell'occupazione degli stessi in forma preferenziale da parte della specie favorita nell'adsorbimento. Se tuttavia la reazione richiede l'adsorbimento di entrambi i reagenti, l'assorbimento preferenziale di una sola specie può limitare l'innescò. Con il salire della temperatura si arriva alla parziale liberazione dei siti disponibili con la conseguente attivazione della specie sfavorita nell'interazione con essi. In questo senso è probabile che non vi sia sovrapposizione del profilo di conversione ottenuto con quello relativo alla fase di raffreddamento. Quest'ultimo infatti può risultare diverso poiché la disponibilità dei siti attivi è soggetta ad una dinamica differente. La fase di raffreddamento infatti prevede lo sviluppo dallo stato di reazione allo stato di disinnesco coerente con l'abbassamento della temperatura. Procedendo in questa

direzione è evidente che la fase di adsorbimento competitivo è già stata superata e che si può ottenere un'inerzia del sistema nel mantenere i siti attivi disponibili per entrambe le specie in seguito al fenomeno reattivo. La conseguenza è che non ci sarà un passaggio da *on* a *off* immediato in corrispondenza della temperatura di innesco ma il sistema continuerà a reagire anche a temperature inferiori, generando conversioni più alte della corrispondente temperatura toccata in fase di riscaldamento.

2.2.1.2 Origine termica

Altre possibili spiegazioni del fenomeno dell'isteresi considerano gli aspetti termici che interessano il reattore. È vero che la disponibilità dei siti attivi incide fortemente sull'evoluzione della reazione, tuttavia è bene considerare i fenomeni di scambio termico che interessano il reattore. Durante la fase di riscaldamento infatti il reattore passa dalla temperatura ambiente a circa 400-500°C, in questa fase si verificherà un flusso di calore dall'esterno all'interno del reattore. Il tutto si deve scontrare con le resistenze poste dai materiali in gioco per cui si verificherà un profilo termico all'interno del reattore e non una singola temperatura. La fase di raffreddamento invece parte da una condizione termica del reattore più omogenea, ad alte temperature, rispetto alla situazione precedente il che incide sulla dinamica della conversione. Bisogna però distinguere due casi che definiscono l'aspetto termico come causa dell'isteresi durante la fase di raffreddamento. Il primo, legato alla dinamica di riduzione della temperatura del reattore, il secondo legato all'esotermicità della reazione.

Sono stati effettuati alcuni test che hanno cercato di capire quale sia l'aspetto prevalente che causa la presenza di isteresi nei profili di conversione. I risultati sono discussi nel § 5.4.1.

Capitolo 3

Il catalizzatore e la reazione modello

In questo capitolo si descrive il catalizzatore utilizzato nelle prove, il platino policristallino, si espongono le sue peculiarità e i metodi di preparazione. Nel secondo paragrafo, invece, vengono descritti i dettagli sulla reazione studiata, ovvero l'ossidazione dell'idrogeno. In particolare si mostrano quali sono le reazioni elementari che coinvolgono vari tipi di radicali e la loro interazione a generare la reazione globale.

3.1 Caratteristiche

Il catalizzatore utilizzato in tutte le prove è un dischetto interamente di platino di diametro $\Phi = 11$ mm. Il platino può avere strutture cristalline di diverso tipo e ciò che li distingue è la particolare morfologia della cella e quindi la disposizione degli atomi all'interno di essa. La struttura cristallina del platino è caratterizzata da una cella cubica a facce centrate in cui gli atomi di Pt occupano i vertici della struttura cubica e al centro di ogni faccia vi è posizionato un atomo, come evidenziato in Figura 3.1.

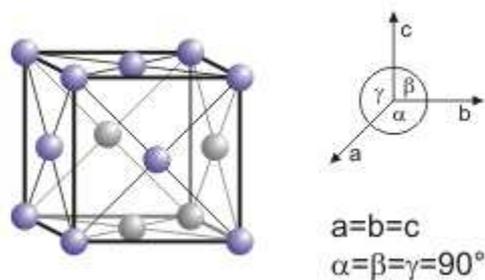


Figura 3.1. Rappresentazione grafica della disposizione degli atomi nella cella del Pt

Riportando la struttura su un sistema di assi cartesiani (h,k,l) è possibile individuare dei piani che, tagliando la struttura 3D, creano una superficie ordinata. L'orientamento di una superficie o di un piano cristallografico può essere definito valutando l'intercetta con i principali assi cristallografici. Per distinguere le diverse strutture si utilizza una notazione definita attraverso gli *indici di Miller*, che sono tre numeri interi identificati in forma compatta con {hkl}. Ciascun vettore identifica un piano ortogonale ad una delle tre direzioni. In Figura 3.2 si evidenziano vari possibili piani identificati attraverso la metodologia precedentemente descritta.

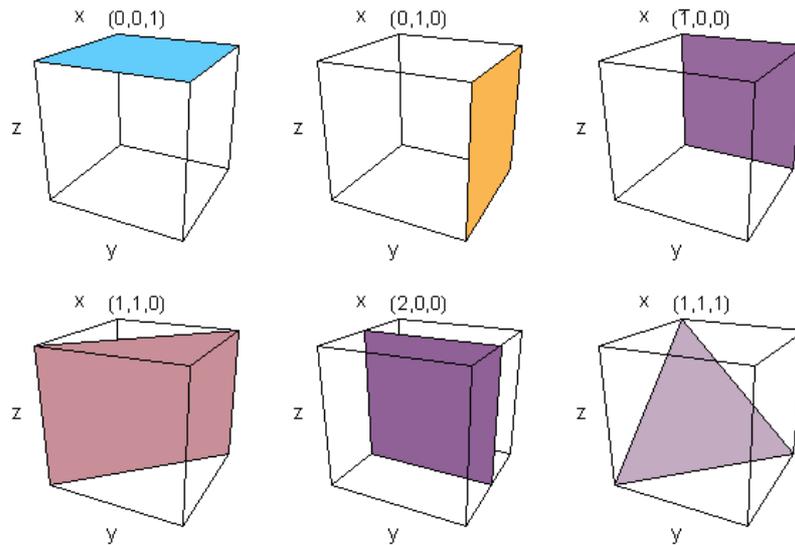


Figura 3.2. Esempio di piani identificabili mediante gli indici di Miller. Gli assi x , y e z corrispondono rispettivamente a h , k ed l .

L'indice di Miller (100) ad esempio, indica il piano ortogonale alla direzione h , l'indice (010) invece rappresenta il piano ortogonale alla direzione k , ed infine l'indice (001) descrive il piano ortogonale alla direzione l . Le direzioni cristallografiche sono linee fittizie che collegano i nodi (atomi) di un cristallo; in modo analogo, i piani cristallografici sono superfici fittizie che uniscono i nodi. La densità di quest'ultimi varia in funzione dei piani e delle direzioni considerate con conseguente variazione delle proprietà del cristallo; tra queste la capacità del solido di adsorbire e la qualità dell'interazione solido-particella adsorbita. Lo sviluppo di superfici estese dotate di regolarità strutturale consente la formazione di monocristalli. Tali strutture sono caratterizzate da regolarità nella ripetizione delle distanze interatomiche, ordine a lungo raggio e presentano diffrazione se irradiati con raggi X.

Il caso ideale è dato da una struttura regolare disposta su un'unica superficie e quindi un unico piano. Il caso reale invece discosta da tale descrizione in quanto sono sempre presenti difetti. Tali imperfezioni consistono nello sviluppo delle superfici orientate su piani diversi, dette quindi terrazze. Il punto di dislivello (o difetto) tra due terrazze consecutive, come mostrato in Figura 3.3, prende il nome di gradino (o bordo di grano).



Figura 3.3. Esempio di difetto dovuto alla presenza del bordo di grano

Un aspetto interessante va associato ai difetti e alle loro proprietà in termini di attività catalitica: la capacità di interazione degli atomi costituenti la cella con le molecole reagenti dipende dalla densità atomica degli atomi di metallo. Più la densità di quest'ultimi è elevata, più ogni singolo atomo è circondato da altri atomi e maggiori sono le energie impegnate in tali legami. Ciò significa che dove la densità atomica è maggiore, l'energia impegnata nei legami tra gli atomi del cristallo è più alta e questo va a scapito dell'energia utile all'adsorbimento delle specie reagenti. L'addensamento atomico nei gradini risulta essere minore di quello all'interno delle terrazze, perciò nei difetti è maggiore la capacità di legare la molecola adsorbita in modo più forte⁽⁷⁾.

Il catalizzatore di platino policristallino utilizzato in questo lavoro di tesi, presenta una morfologia caratterizzata da un elevato grado di dispersione delle strutture orientate. Poiché la struttura è fortemente dominata dalla presenza di difetti, non è possibile individuare un ordine strutturale preciso. Per questi motivi dovrebbe risultare più attivo rispetto ad altri catalizzatori al Pt con strutture più ordinate. Nel capitolo dei risultati vedremo poi tale ipotesi confermata attraverso prove sperimentali. Un altro vantaggio è rappresentato dal fatto che, avendo una struttura più disordinata, è possibile sottoporlo a cicli termici anche più severi in termini di velocità di riscaldamento e di temperatura massima raggiunta, senza la preoccupazione di un eventuale modifica della struttura cristallina.

3.2 La reazione $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$

Nel capitolo precedente si era preso come esempio la reazione di ossidazione catalitica dell'idrogeno, trattata in questa tesi. Essa può essere descritta mediante una reazione globale, come riportato nell'equazione 2.1:



Tuttavia il meccanismo reale in fase gas (assenza di catalizzatori) consta di una complessità ben superiore che coinvolge, in uno dei modelli abbastanza semplificati, 20 sotto-reazioni tra le specie reagenti, soprattutto radicaliche.

Sono presentati qui di seguito gli step dettagliati di reazione⁽⁸⁾:



Le reazioni che coinvolgono i radicali $O \cdot$, $H \cdot$ e $OH \cdot$ sono:





Inoltre vi sono le reazioni di terminazione che coinvolgono sempre i radicali $O \cdot$, $H \cdot$ e $\cdot OH$:



Per completare il meccanismo è necessario introdurre le reazioni che coinvolgono il radicale idroperossido ($HO_2 \cdot$) e il perossido di idrogeno (H_2O_2):



A seconda delle condizioni di temperatura, pressione e conversione, ognuna delle reazioni precedenti può avvenire anche nel senso opposto, quindi il set di reazioni completo presenta 40 reazioni che coinvolgono 8 specie, di cui 5 radicaliche.

Il meccanismo di reazione qui presentato è relativo alla reazione omogenea. E' difficile determinare esattamente quali reazioni elementari siano favorite dalla presenza del catalizzatore e quali no. In ogni caso è certo che il catalizzatore al platino favorisce le reazioni di ossidazione, intervenendo certamente nella reazione di produzione di radicali liberi, come in (2.2) ai quali corrisponde la più bassa energia di attivazione del processo. Il catalizzatore al platino velocizza, ad esempio la formazione di radicali $O \cdot$, mediante l'adsorbimento dell' O_2 sui siti attivi; infatti quest'ultimo viene adsorbito con un meccanismo dissociativo, il che comporta la scissione del legame molecolare, come spiegato nel § 1.4.2 e la formazione di due radicali ossigeno atomici⁽⁹⁾.

Successivamente gli atomi H , anch'essi generati dall'adsorbimento sulla superficie catalitica⁽⁹⁾, attaccano la molecola di ossigeno producendo radicali $O \cdot$ e $\cdot OH$ i quali andranno ad attaccare molecole intatte di idrogeno e ossigeno dando vita agli steps di propagazione

principali, ovvero le reazioni che vanno dalla (2.4) alla (2.7) e quasi tutte quelle che coinvolgono il radicale idroperossido e il perossido di idrogeno. Le reazioni riportate sono dette *chain reactions* (reazioni a catena), coinvolgono infatti un radicale per produrne un altro. Tra le reazioni di propagazione, quelle che avvengono sulla superficie catalitica in modo preponderante sono la (2.7) e l'inversa della (2.13).

Le reazioni di terminazione sono invece quelle che vanno dalla (2.8) alla (2.11), poiché non producono radicali, ma specie stabili. In particolare sulla superficie catalitica risulta essere molto favorita la (2.11) che porta alla produzione del prodotto finale stabile⁽⁹⁾.

Il meccanismo completo di ossidazione dell'idrogeno è in realtà molto più complesso, sia nel numero degli steps di reazione, quindi nel numero di intermedi, sia per il comportamento osservato. Una miscela di idrogeno e ossigeno può essere mantenuta in ambiente disidratato per anni senza trovare tracce di acqua. Tuttavia in presenza di una scintilla o di un granello di catalizzatore (Pt), può verificarsi il fenomeno esplosivo.

La reazione non può innescarsi senza la fase di iniziazione con formazione dei radicali; la dissociazione di H_2 in fase omogenea è molto lenta e avviene solo a temperature molto alte. Inoltre, è necessario che i radicali che si formano abbiano interazioni efficienti con l' O_2 al fine di dar via al regime di propagazione. Non è raro che la diffusione dei radicali comporti una ricombinazione degli stessi senza alcun innesco delle reazioni a catena. La presenza di H_2O aumenta la velocità della reazione in seguito alla formazione in tracce di H_2O_2 (reazione (2.19) inversa), il quale si dissocia facilmente formando un maggior numero di radicali liberi che attaccano le molecole di idrogeno e ossigeno. Questo fenomeno risulta essere molto rapido con conseguente accelerazione del processo.

Una superficie in platino può catalizzare la formazione di radicali idrogeno e ossigeno e, conseguentemente, dare il via alla reazione, il cui innesco può portare ad un innalzamento della temperatura tale da consentire alla reazione omogenea di avere luogo. Da queste considerazioni è evidente come una miscela di H_2 e O_2 possa assumere comportamenti diversi in funzione della presenza di una scintilla, una quantità anche piccola di catalizzatore, presenza di umidità o presenza anche solo in tracce di agenti chimici quale il perossido di idrogeno. La presenza di uno di questi fattori può infatti portare a situazioni di *runaway*.

I limiti di esplosività della miscela $H_2 + O_2$ sono stati studiati accuratamente e mostrano un comportamento interessante al variare della pressione. A bassa pressione la reazione è stabile poiché i radicali diffondono verso le pareti del reattore evitando il fenomeno del *chain branching* (diramazione a catena della reazione che procede verso la fase di propagazione). A pressione elevata la diffusione dei radicali verso le pareti è attenuata e l'innalzamento della temperatura, conseguenza del calore rilasciato dalla reazione fortemente esotermica, porta facilmente al fenomeno esplosivo⁽⁸⁾.

Il set di reazioni presentato non è l'unico possibile. Infatti, considerando una sequenza di reazioni quale quella sotto riportata, è possibile eseguire un confronto tra meccanismo dettagliato completo e sue forme semplificate⁽¹⁰⁾.

Il set in Tabella 3.1 risulta essere diverso da quanto riportato precedentemente, questo per sottolineare come la sequenza di reazioni dettagliata riservi un aspetto soggettivo dovuto al fatto che diversi esperimenti possono dare maggior importanza a determinate reazioni e specie chimiche. È vero che molte reazioni sono state ottenute mediante l'indagine del comportamento delle specie radicali, quali i radicali ·OH, durante l'evoluzione della reazione, tuttavia le restanti reazioni sono il risultato di ipotesi avanzate dai diversi autori.

Tabella 3.1. Set di reazioni alternativo per la reazione di combustione dell'idrogeno, proposto da G.D. Vlachos, con i relativi parametri cinetici

S. No.	Reaction	A	β	E (cal/mol)
1	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{OH}$	0.170×10^{14}	0.000	47,780
2	$\text{H}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	0.117×10^{10}	1.300	3626
3	$\text{OH} + \text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	0.400×10^{15}	-0.500	0
4	$\text{H}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{OH} + \text{H}$	0.506×10^{05}	2.670	6290
5	$\text{O}_2 + \text{H} + \text{M} \leftrightarrow \text{HO}_2 + \text{M}^\dagger$	0.361×10^{18}	-0.720	0
6	$\text{OH} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.750×10^{13}	0.000	0
7	$\text{H} + \text{HO}_2 \leftrightarrow 2\text{OH}$	0.140×10^{15}	0.000	1073
8	$\text{O} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$	0.140×10^{14}	0.000	1073
9	$2\text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	0.600×10^{09}	1.300	0
10	$2\text{H} + \text{M} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{M}^\ddagger$	0.100×10^{19}	-1.000	0
11	$2\text{H} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2$	0.920×10^{17}	-0.600	0
12	$2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.600×10^{20}	-1.250	0
13	$\text{OH} + \text{H} + \text{M} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}^\S$	0.160×10^{23}	-2.000	0
14	$\text{H} + \text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{OH} + \text{M}^\P$	0.620×10^{17}	-0.600	0
15	$2\text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	0.189×10^{14}	0.000	-1788
16	$\text{H} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	0.125×10^{14}	0.000	0
17	$2\text{HO}_2 \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	0.200×10^{13}	0.000	0
18	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \leftrightarrow 2\text{OH} + \text{M}$	0.130×10^{18}	0.000	45,500
19	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	0.160×10^{13}	0.000	3800
20	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	0.100×10^{14}	0.000	1800

[†] $\omega_5(\text{H}_2) = 2.86$, $\omega_5(\text{H}_2\text{O}) = 18.6$, $\omega_5(\text{N}_2) = 1.26$.

[‡] $\omega_{10}(\text{H}_2) = 0.0$, $\omega_{10}(\text{H}_2\text{O}) = 0.0$.

[§] $\omega_{13}(\text{H}_2\text{O}) = 5.0$.

[¶] $\omega_{14}(\text{H}_2\text{O}) = 5.0$.

Si può effettuare un confronto tra i profili delle modellazioni eseguite utilizzando sia la forma completa del meccanismo di reazione, comprensiva di 20 reazioni dettagliate, sia forme parziali con lo scopo di identificare gli steps di maggior importanza.

Nella Tabella 3.2 si riportano i vari tentativi considerati:

Tabella 3.2. Set di meccanismi di reazione semplificati derivanti dal meccanismo complete della Tabella 3.1

Mechanism	Number of reations	Reactions included for flame multiplicity	Reversibility of reactions
Full	20	R1–R20	Reversible
I	13	R1–R5, R6, R7, R8, R16–R20	Reversible
II	9	R1–R5, R7, R8, R16, R17	Reversible
III	6	R2–R5, R1f	Irreversible
IV	6	R2–R5, R16b	Irreversible
V	7	R2–R5, R1f, R16b	Irreversible
VI	9	R2–R5, R1f, R16b, R17, R18	Irreversible

Il risultato della sovrapposizione dei profili calcolati è evidenziato nel grafico della Figura 3.5.

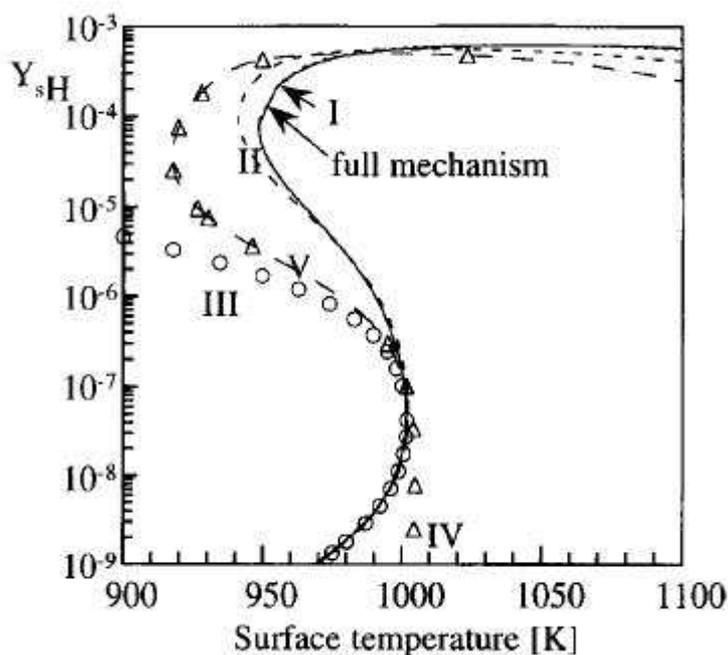


Figura 3.4. Risultati della modellazione ottenuta dai set di reazione della tabella 3.2.

Confrontando l'andamento del meccanismo III con il V è possibile verificare come l'esclusione della reazione R16b comporti una descrizione fortemente scostata dal meccanismo completo per frazioni molari di H₂ sulla superficie catalitica maggiori di 10⁻⁷. La reazione R16b corrisponde allo step di terminazione dato dalla reazione:



Altra osservazione è che il meccanismo II risulta essere piuttosto vicino al comportamento descritto dal meccanismo completo nonostante la riduzione della sequenza di reazioni da venti a nove. Inoltre anche il meccanismo V, seppur caratterizzato da solamente sei reazioni, presenta un comportamento interessante: qualitativamente riprende la forma del profilo dato dal meccanismo completo con l'unico scostamento nella parte superiore del grafico. Tuttavia tale deviazione risulta essere contenuta, circa 5% sulla temperatura, se pesato sulla riduzione del numero di reazioni elementari, da venti a sei.

Per quanto la ricerca condotta da D.G. Vlachos possa portare a risultati interessanti, è evidente l'assenza di un confronto con relativi dati sperimentali. Il presente lavoro di Tesi vuole mettere fondamenta per uno studio articolato che prevede l'accoppiamento tra dati sperimentali, analizzati in questo elaborato, e la modellazione matematica di tali sistemi. Ciò risulta di fondamentale importanza al fine di validare e giustificare i parametri utilizzati nella descrizione delle cinetiche degli step elementari di reazione.

Capitolo 4

Apparato sperimentale

Il questo capitolo viene descritto l'apparato sperimentale utilizzato per le prove di reazione catalitica, diviso in varie sezioni. L'impianto è automatizzato tramite software e hardware di controllo specificamente sviluppati dalla ditta "Michelangelo" (www.michelangelo.pro) con sede a Padova, che si occupa di apparecchiature elettroniche per la ricerca.

4.1 Schema generale

L'apparato sperimentale può essere suddiviso in quattro sezioni:

1. Alimentazione
2. Reattore
3. Sistema di controllo
4. Sistema di analisi

Per ogni sezione viene fornita una descrizione dettagliata delle apparecchiature e dei sistemi di controllo utilizzati sia per dare un'idea precisa della strumentazione che per permettere la riproducibilità dei risultati. Lo schema generale dell'impianto è descritto in Figura 4.1.

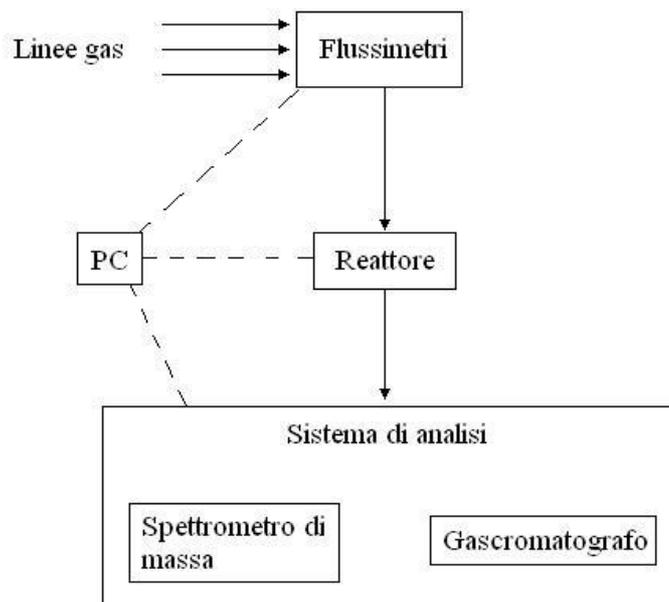


Figura 4.1. Schema generale dell'impianto utilizzato per le prove di reazione

Le linee continue descrivono il flusso dei gas, mentre quelle tratteggiate il flusso di informazioni per il controllo del reattore, dei flussimetri o per l'acquisizione dei dati provenienti dal sistema di analisi.

4.2 Alimentazione

La sezione di alimentazione è costituita *in primis* dalle bombole di gas dalle quali partono le linee di alimentazione costituite da tubi in rame. La pressione del gas nelle linee è determinata da una serie di riduttori di pressione, il primo dei quali è installato vicino alla bombola, mentre il secondo è installato vicino ai flussimetri. Le linee gas si collegano poi ai flussimetri attraverso tubazioni in plastica. I gas vengono miscelati all'uscita dei flussimetri attraverso una serie di tubazioni e di raccordi rapidi, per poi essere convogliati alla cappa attraverso un unico tubo in plastica collegato all'ingresso del reattore.

I flussimetri utilizzati sono di tipo digitale, hanno un range di portata variabile a seconda del tipo di flussimetro e devono essere tarati per ogni diverso tipo di gas utilizzato. La regolazione della portata prevede la presenza di un filo metallico 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 a valle del filo, nota la conducibilità termica del gas, è possibile conoscere la portata erogata, che viene regolata attraverso un'elettrovalvola. Nei flussimetri digitali il *set point* è espresso in valore % e la regolazione avviene attraverso un PID, i cui parametri possono essere modificati a piacimento. L'azionamento dei flussimetri utilizzati viene gestito mediante interfaccia grafica implementata con il software LabView. La configurazione dei flussimetri utilizzata è quella evidenziata in Tabella 4.1.

Tabella 4.1. Configurazione e caratteristiche dei flussimetri utilizzati

Label	Marca	N° serie	Range [ml/min]	Fluido usato	Fluido calibrazione
MF-10	Bronkhorst	SNM6201684-D	0-2000	Ar	Aria
MF-11	Bronkhorst	SNM11212646A	0-10	O ₂	Ar
MF-12	Bronkhorst	SNM11212646B	0-10	H ₂	Ar

I flussimetri sono stati tarati per il fluido usato mediante una procedura che prevede l'uso di un flussimetro a bolle: il gas che attraversa il flussimetro in vetro crea delle bolle di sapone che attraversano il tubo tarato. Misurando il tempo necessario per percorrere un volume noto, è possibile ricavare la portata volumetrica. È stato così possibile ottenere le rette di calibrazione ed il relativo coefficiente che mette in relazione il *set point* in % con la portata desiderata espressa in ml/min.

Le tubazioni sono in polietilene a bassa densità (LDPE) di diametro interno $\Phi_{\text{int}} = 2$ mm e diametro esterno $\Phi_{\text{ext}} = 4$ mm.

4.3 Reattore

Per la realizzazione della sezione di reazione sono state utilizzate due tipologie differenti di reattore, la prima denominata *FF*, ovvero a flusso frontale, utilizzata solo per alcune prove preliminari e per condizionamento del catalizzatore dopo eventuali pulizie e la seconda, denominata *FFC*, ovvero a flusso frontale centrato, utilizzata per la maggior parte delle prove. I reattori verranno descritti singolarmente nei due successivi paragrafi § 4.3.1 e § 4.3.2.

4.3.1 Reattore *FF*

Il reattore a flusso frontale è così denominato in virtù del percorso che seguono i gas in entrata e di come entrano in contatto con il disco di catalizzatore. In particolare i gas investono la superficie catalitica in modo perpendicolare, dall'alto.

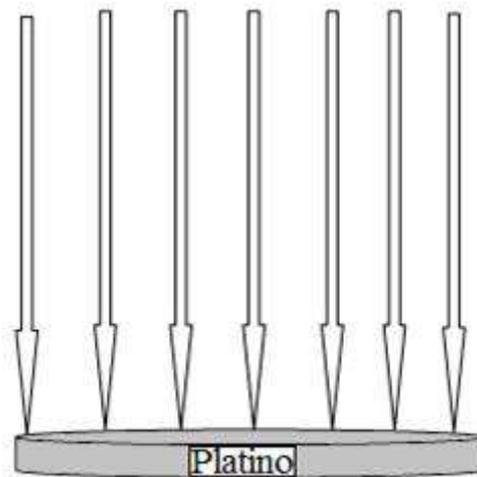


Figura 4.2. Linee di flusso nel reattore a flusso frontale

Il reattore può essere scomposto in tre parti principali:

- Forno
- Zona di passaggio dei gas
- Catalizzatore

Il forno utilizzato nelle prove di combustione catalitica, è il modello LTF/12/38/250 di cui viene riportato un disegno quotato in Figura 4.2.

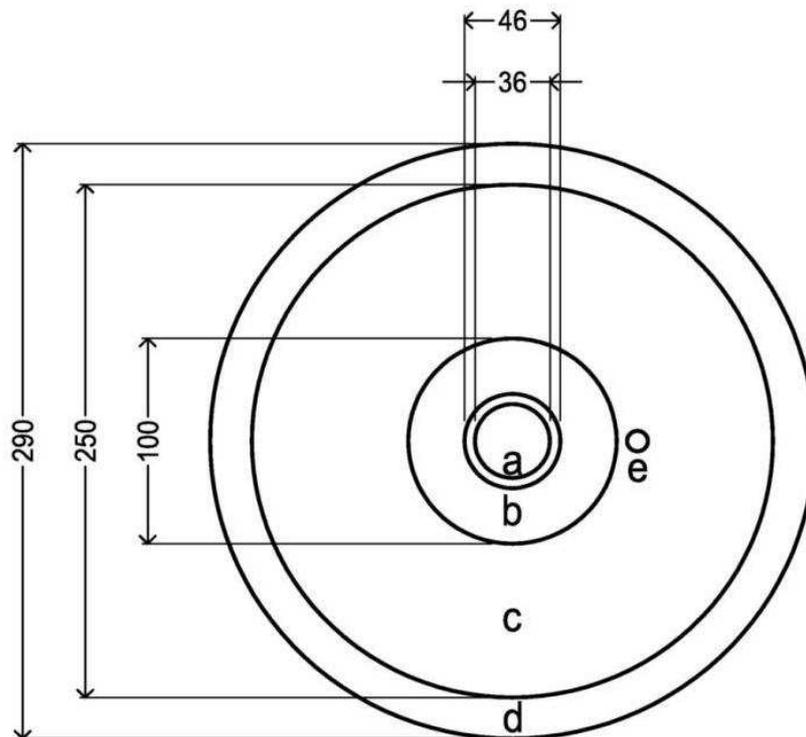


Figura 4.3. Sezione orizzontale del reattore a flusso frontale (FF). *a*: tubo in ceramica, *b*: strato di isolamento in lana di roccia, *c*: struttura in materiale refrattario, *d*: griglia di isolamento, *e*: termocoppia di regolazione

Questa apparecchiatura può raggiungere una temperatura di lavoro di circa 1200°C con una potenza massima di 1 kW e possiede le seguenti caratteristiche: ha una struttura cilindrica in materiale refrattario di lunghezza $l = 310$ mm con diametro $\Phi = 250$ mm, una griglia esterna di lunghezza $l = 290$ mm con diametro $\Phi = 290$ mm che ha come funzione principale l'agganciamento ad un supporto scorrevole.

Il supporto garantisce di disporre verticalmente il forno all'altezza desiderata dal piano di lavoro. Nel forno è inserito 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; il tubo in ceramica è avvolto da una resistenza elettrica di lunghezza $l = 250$ mm, rivestita di materiale isolante.

Lungo l'asse del reattore, in prossimità del catalizzatore, è stata inserita la termocoppia di tipo K capace di rilevare la temperatura della miscela gassosa, a monte della zona di reazione.

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. Il tubo, collocato all'interno del forno, consente ai gas di attraversare il forno, di scaldarsi e di entrare nella zona catalitica. Il vetro di quarzo è caratterizzato da un'ottima inerzia chimica, un'alta temperatura di fusione (1400°C), e dalla capacità di sopportare elevati gradienti termici nello spazio e nel tempo.

Le proprietà chimico-fisiche del vetro di quarzo lo rendono perfettamente adatto all'utilizzazione in condizioni di alta temperatura.

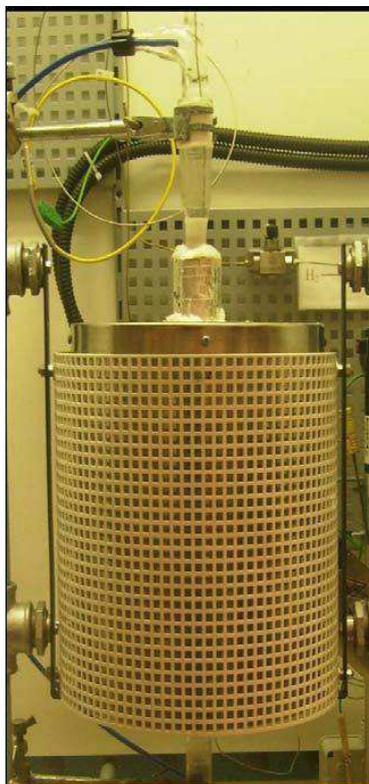


Figura 4.4. Reattore FF montato sull'apposito supporto

Il catalizzatore viene posizionato all'interno del tubo al quarzo su un supporto monolitico una in ceramica inerte (cordierite) e bloccato mediante l'avvolgimento del solido con un film di lana di quarzo. In Figura 4.4. si può vedere il dischetto di catalizzatore appoggiato sul monolite.



Figura 4.5. Monolite con il dischetto di catalizzatore posizionato sopra. La lana di quarzo avvolge il supporto e fa tenuta contro le pareti del tubo in quarzo

Ovviamente non tutto il gas lambisce la superficie catalitica a causa della presenza della corona circolare di fori intorno al dischetto e questo causa un'errata valutazione della conversione poiché non tutti i reagenti entrano in contatto con il catalizzatore. Questo aspetto è stato però trascurato, in quanto lo scopo dell'utilizzo di questo reattore non comprendeva il calcolo delle conversioni precise, ma il solo utilizzo per prove preliminari, di verifica della presenza di attività catalitica e della temperatura di innesco.

All'uscita del reattore è stata collegata, mediante tubi in plastica e raccordi, la sonda dello spettrometro di massa Hiden. Al fine di impedire all'aria atmosferica di risalire, a causa del gradiente termico e della diffusione, lungo il tubo in quarzo del reattore e di disturbare le analisi, è stato predisposto un tappo idraulico costituito semplicemente da un becher riempito con acqua all'interno del quale gorgoglia l'uscita del reattore.

Per quanto concerne la gestione delle misure di temperatura effettuate, la termocoppia di tipo K inserita in prossimità del catalizzatore, a monte, è stata utilizzata sia per il monitoraggio del profilo termico in funzione del tempo sia per la regolazione dello stesso. L'utilizzo della temperatura rilevata in prossimità del catalizzatore consente di impostare un valore di set point pari alla temperatura realmente desiderata.

Per la maggior parte delle prove di attività catalitica è stato utilizzato un'altro tipo di reattore che verrà descritto nel paragrafo seguente.

4.3.2 Reattore FFC

Questo reattore parte dall'idea di favorire quanto più possibile il contatto tra il flusso reagente e il catalizzatore. A tale scopo si è sviluppato un progetto di reattore, che meglio approssima la configurazione di flusso detta a *stagnation flow*. Questo tipo di configurazione è caratterizzata, in linea di principio, da linee di flusso dall'alto verso il basso che lambiscono il catalizzatore orizzontalmente permettendo una maggiore e più efficiente copertura dell'intera superficie da parte del flusso. La Figura 4.6. evidenzia le linee di flusso in questo tipo di reattore.

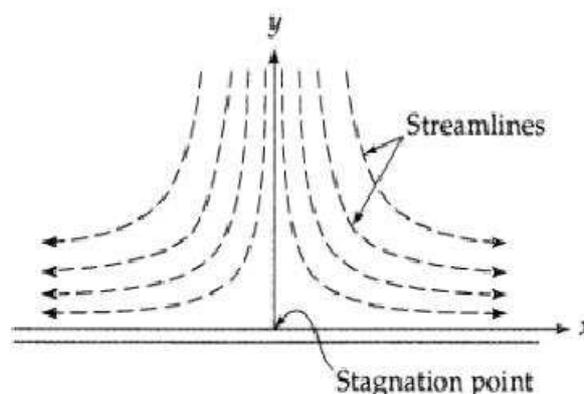


Figura 4.6. Linee di flusso nel reattore a flusso frontale centrato

Questa configurazione genera anche un punto detto *stagnation point*, o punto di stagnazione, che si trova al centro del catalizzatore. Le linee circostanti indicano il comportamento del fluido in prossimità della superficie catalitica. Il gas segue inizialmente una direzione perpendicolare rispetto al piano della superficie catalitica e, una volta scontratosi con essa, devia seguendo una direzione per lo più parallela alla stessa. Il tempo di contatto è quindi determinato dalla velocità con cui il gas percorre la direzione parallela alla superficie catalitica.

L'utilizzo di questo reattore porta una serie di vantaggi:

- Piccole dimensioni che consentono l'utilizzo di portate di gas inferiori
- Scarsa inerzia termica che porta ad una durata dei test ridotta e ad un miglior controllo della temperatura, oltre che ad una maggiore omogeneità termica
- Aumento della possibilità che tutto il gas entri in contatto con il catalizzatore; l'intero flusso infatti, date le dimensioni ridotte e le piccole portate lambisce la superficie del catalizzatore.

Questo tipo di reattore risulta essere tra i più usati in ambito sperimentale^(4, 11, 12) anche perché è facilmente analizzabile dal punto di vista matematico⁽¹³⁾.

Al fine di riprodurre una fluidodinamica quanto più simile a quella descritta precedentemente, è stato progettato il reattore, rappresentato nello schema di Figura 4.7a e nell'immagine 3D di Figura 4.7b.

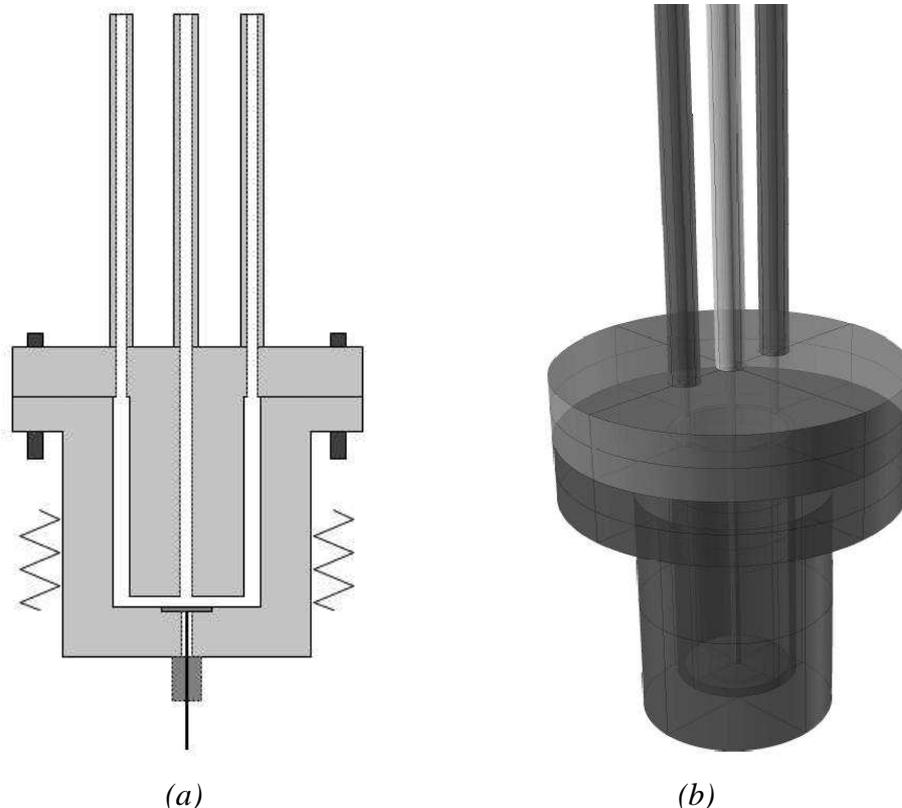


Figura 4.7. Schema (a) e disegno 3D(b) del reattore a flusso frontale centrato (FFC)

Il gas entra mediante lo stretto tubo centrale e procede lungo la direzione verticale fino a raggiungere la parte centrale della superficie catalitica. Il condotto ha un diametro di 2 mm mentre il catalizzatore è un disco di diametro di 11 mm. Il flusso in ingresso ha quindi una superficie molto più ampia rispetto alla sezione del condotto di ingresso e questo favorisce la fluidodinamica descritta precedentemente. La distanza tra l'ingresso alla zona catalitica e il catalizzatore è di 1 mm, ciò consente di imporre il contatto dei gas con il catalizzatore evitando la presenza di possibili bypass dello stesso.

Il reattore è stato realizzato completamente in acciaio inossidabile ed è essenzialmente scomponibile in due parti: una superiore che determina le vie di ingresso ed uscita dei gas, ed una inferiore che determina il volume di passaggio dei reagenti e la sede per il catalizzatore. Il condotto d'ingresso è stato realizzato mediante un cilindro forato saldato alla parte superiore della flangia il cui diametro è di 24 mm; il diametro interno della parte inferiore della flangia è invece di 28 mm. Una volta reagito, il gas risale lungo l'intercapedine creata tra il volume occupato dal canale di ingresso e il volume vuoto del reattore; esce quindi da entrambi i tubi a sinistra e a destra del tubo di ingresso e viene convogliata verso il sistema di analisi. La tenuta del reattore è garantita mediante un anello in rame il quale, all'avvitamento delle viti della flangia, subisce una deformazione tale per cui blocca l'uscita e l'entrata dei gas.

Il riscaldamento è garantito da una fascia riscaldante della potenza di 40 W, comandata da un modulo esterno. Per i dettagli si rimanda al § 4.4.

Il reattore è corredato di quattro termocoppie, la cui posizione è evidenziata in Figura 4.8.

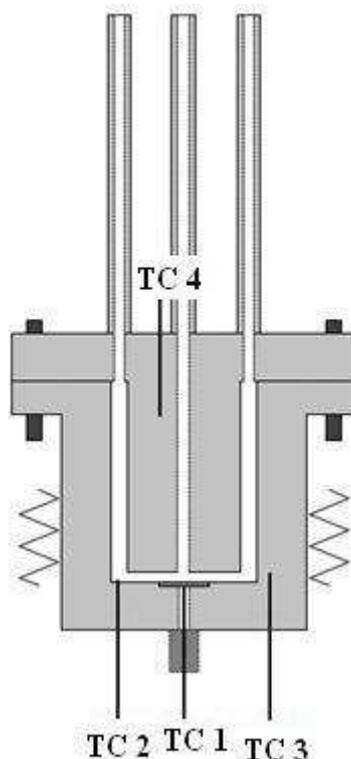


Figura 4.8. Posizione delle quattro termocoppie del reattore a flusso frontale centrato

Le quattro termocoppie, tutte di tipo K, misurano la temperatura del reattore in quattro punti diversi per verificare eventuali difformità nel riscaldamento e studiare in maniera più approfondita le dinamiche termiche relative a questa configurazione reattoristica.

La prima termocoppia (TC 1) è appoggiata alla superficie inferiore del catalizzatore, ma, sfruttando la conduzione del metallo e il ridotto spessore dello stesso, riporta una temperatura molto prossima a quella della superficie superiore.

La seconda termocoppia (TC 2) è posizionata lateralmente rispetto al catalizzatore, per misurare la temperatura del flusso, appena dopo il contatto con il reattore. Questo per verificare che il catalizzatore e il flusso siano alla stessa temperatura o, eventualmente, quantificare l'effetto della reazione in termini energetici.

La terza (TC 3) e la quarta termocoppia (TC 4) sono state posizionate rispettivamente all'interno della flangia inferiore e all'interno del corpo del reattore, quanto più vicino possibile (circa 1 mm) alla parete, per verificare le temperature delle pareti del reattore, vicino al flusso in ingresso e in uscita.

4.4 Sistema di controllo

La gestione della temperatura dei forni implica la necessità di controllare dei riscaldatori alimentati in corrente alternata. Come è noto la fornitura di energia elettrica avviene con una tensione variabile nel tempo in modo sinusoidale (tipicamente 230V AC e periodo 20mS).

“Controllare” vuol dire dosare opportunamente la potenza sul riscaldatore e quindi sviluppare un meccanismo in grado di parzializzarla rispetto a quella che si verifica con la semplice connessione elettrica diretta del riscaldatore. Quest'ultimo infatti generalmente è un elemento “elettricamente passivo” e quindi una volta connesso ad una sorgente di tensione la corrente che si instaura dipende unicamente dalla sua cosiddetta potenza nominale di targa.

In queste condizioni la temperatura si stabilizza dopo una crescita esponenziale sino a garantire un “gap”, tra quella raggiunta e quella dell'ambiente, che genera un travaso di calore verso quest'ultimo. Il sistema così si assesta su una temperatura che possiamo definire limite (normalmente molto elevata ed in alcuni casi addirittura dannosa per lo stesso riscaldatore, che in questo caso è progettato per un utilizzo “controllato”).

Stabilito che si tratta di un elemento “passivo” (elettricamente si comporta come una resistenza), il modo più semplice per dosare la potenza sicuramente è quello di attenuare la tensione.

La relazione che governa l'assorbimento di potenza infatti è del tipo:

$$P = V * I \quad (4.1)$$

e nel caso delle resistenze vale la legge di Ohm:

$$V = R * I \quad (4.2)$$

che stabilisce quindi per il riscaldatore:

$$I = \frac{V}{R} \quad (4.3)$$

da cui si ottiene infine:

$$P = \frac{V^2}{R} \quad (4.4)$$

Risulta evidente che se si riduce istantaneamente la tensione sul riscaldatore, diminuisce la potenza istantanea assorbita da quest'ultimo. Volendo prolungare questa azione di contenimento, al fine di raggiungere il risultato desiderato (cioè quello di contenere la temperatura che è una risultante integrale dello scambio di calore che deriva dalla potenza), è necessario prolungare la riduzione nel tempo (riscaldare l'intera sinusoide sulle ordinate).

Le tecnologie elettroniche preposte alla “riscaldatura”, contemplan meccanismi che quindi agiscono “istante per istante”, adattandosi all'evoluzione temporale della tensione; con i costi che ne derivano e che normalmente risultano piuttosto elevati.

A questo punto sono previste tre strade possibili per contenere i costi garantendo comunque il dosaggio di potenza ricercato, ognuna con le proprie peculiarità. Fondamentalmente tutte si avvalgono della naturale inerzia del meccanismo che traduce il trasferimento di calore in una variazione di temperatura. Le tre possibilità sono:

- Controllo a parzializzazione di fase
- Controllo con raddrizzamento continuo
- Controllo a tempo di ciclo

Tutte si basano sulla definizione dell'energia fornita per unità di tempo (Q dell'equazione successiva) che viene dissipata dalla rete elettrica verso il sistema reattore e l'ambiente, attraverso vari meccanismi. Si quantifica come l'integrale nel tempo della potenza elettrica su un dato intervallo:

$$Q = \int_{t_0}^t P dt \quad (4.5)$$

e infine la potenza elettrica è il prodotto della tensione che rimane costante al suo valore nominale di rete (perciò deve essere parzializzata) per la corrente misurata, Eq. 4.1. Trasferire potenza sul riscaldatore istantaneamente quindi non vuol dire generare una differenza istantanea di temperatura (bisogna passare per l'integrale nel tempo della potenza), ma piuttosto compiere una “azione” (la potenza che si applica) la cui reazione sarà l'aumento di

temperatura. Tale fenomeno è caratterizzato da una dinamica tanto più rapida quanto minore è la capacità termica coinvolta.

L'idea guida è quella di controllare la potenza istantanea legandola al meccanismo di scambio del calore in un certo intervallo di tempo, misurando la temperatura alla fine di quest'ultimo. Questo lascia una certa libertà di gestione della potenza all'interno di ciascun intervallo temporale, con attenzione all'economia dei dispositivi preposti e alla possibilità di approfittare di intervalli di tempo più grandi.

Per il reattore FFC utilizzato, data la bassa potenza della camicia riscaldante (40 W) e le piccole masse in gioco che determinano dinamiche veloci, si è deciso di attuare un controllo a raddrizzamento continuo della tensione, di seguito descritto. Si sono tralasciati i dettagli relativi alle altre modalità di controllo della potenza.

4.4.1 Controllo con raddrizzamento continuo

Quando elettricamente l'elemento riscaldante lo consente, un modo di eliminare il problema di confrontarsi con intervalli di tempo all'interno dei quali si avvicinano tensioni variabili, è quello "raddrizzare" il segnale di tensione.

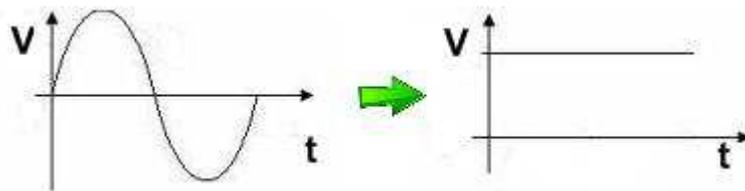


Figura 4.9. Rappresentazione del raddrizzamento della potenza. Si passa da una potenza alternata ad una a valore costante

Questa operazione comporta circuiti elettronici che istante per istante convertono l'andamento tipicamente sinusoidale in un andamento costante nel tempo.

Per la tensione elettrica costante, valgono le stesse considerazioni fatte a proposito di quella alternata sinusoidale circa le implicazioni tra potenza elettrica "agente" e conseguente innalzamento della temperatura. La differenza fondamentale sta nel fatto che un intervallo arbitrariamente piccolo, prescelto per la dinamica propria del sistema, non deve confrontarsi con le problematiche di interazione con la forma d'onda nell'intervallo stesso. Chiaramente occorre variare il valore continuo della tensione alla fine di ogni intervallo compatibilmente con la strategia del controllo; per ottenere questo si devono utilizzare dei circuiti elettronici semplificati dalla "non variabilità" della tensione.

4.4.2 Interfaccia software

Stabilita la modalità di parzializzazione della potenza, resta da amministrarne il valore che per intervalli successivi deve garantire la corrispondenza tra il tracciato di temperatura prescelto e

quello effettivamente ottenuto. In questo senso i sistemi in uso approfittano delle capacità di calcolo di un PC per dialogare con una apparecchiatura elettronica collegata via USB.

L'unità di controllo esterna si fa carico di amministrare la parzializzazione della potenza appropriata e nella parte di potenza ricalca le strategie indicate. Nella parte di interazione con il PC, invece, riceve costantemente i comandi che in tempo reale gli vengono comunicati e a sua volta trasmette la misura di temperatura.

Il software di controllo prevede tra le varie possibilità quella di prestabilire il tracciato di temperatura desiderato componendo anche graficamente il percorso, come evidenziato in Figura 4.10.

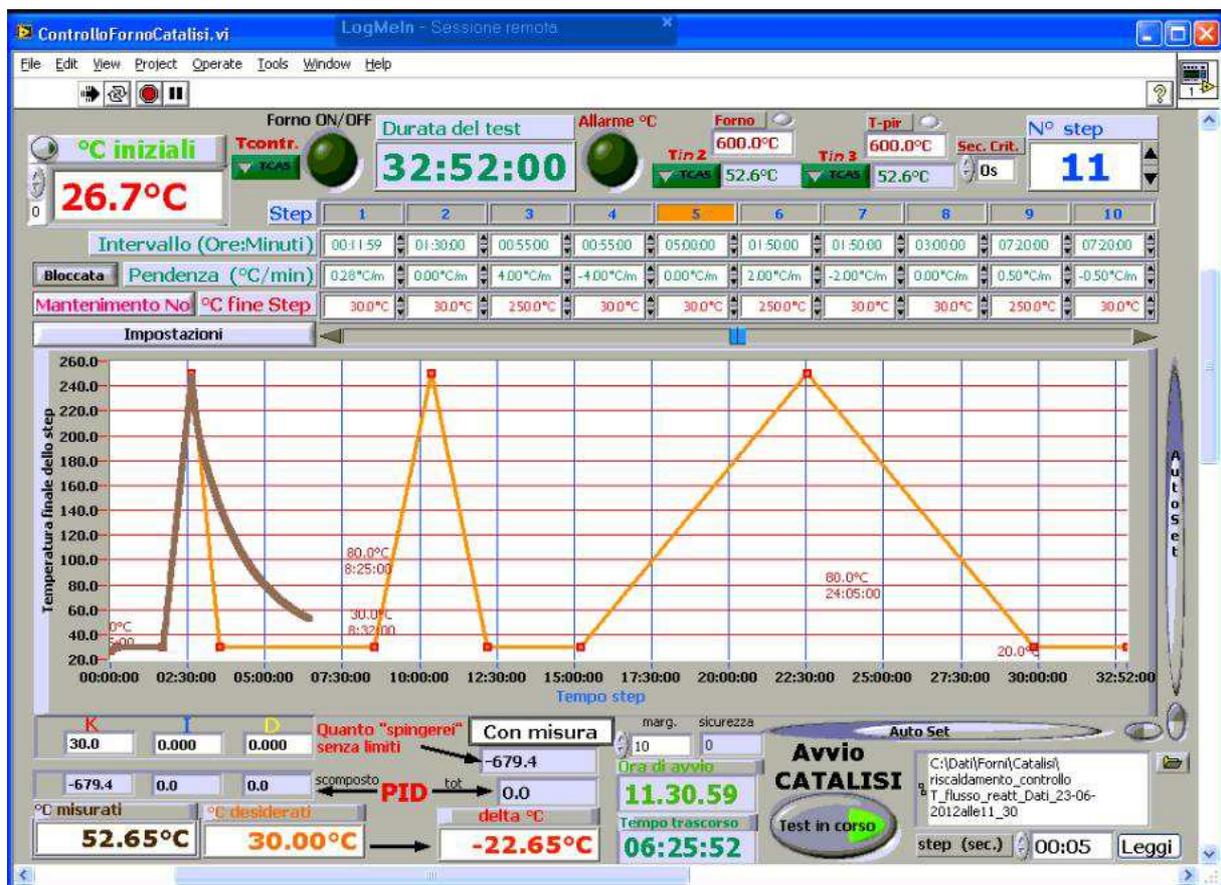


Figura 4.10. Interfaccia grafica del software di gestione dei cicli termici del reattore

Ogni linea rappresenta quella che si definisce in gergo una “rampa di temperatura” (eventualmente ridotta a rampa di inclinazione nulla nei tratti di puro mantenimento del valore prescelto). Il controllo opera istante per istante con un algoritmo di tipo “PID” (Proporzionale-Integrale-Derivativo) che notoriamente, previa calibrazione dei parametri con la capacità termica coinvolta e le dispersioni termiche verso l'ambiente, offre dei buoni risultati soprattutto per segnali ad andamento lento (tipicamente le rampe di temperatura hanno tassi di variazione dell'ordine di pochi gradi al minuto).

Per il reattore FFC è stato usato un controllo di tipo solo proporzionale, in quanto si è verificato mediante varie prove che è sufficiente a mantenere il sistema all'interno del profilo di temperatura scelto, con uno scarto al più di $\pm 2^\circ\text{C}$.

Per quanto riguarda l'archiviazione e il passaggio delle temperature dai rilevatori al programma di controllo sono previsti vari accorgimenti, implementati attraverso software in Labview. In particolare tutte le termocoppie sono gestite dallo stesso programma, al cui interfaccia grafica è rappresentata in Figura 4.11.

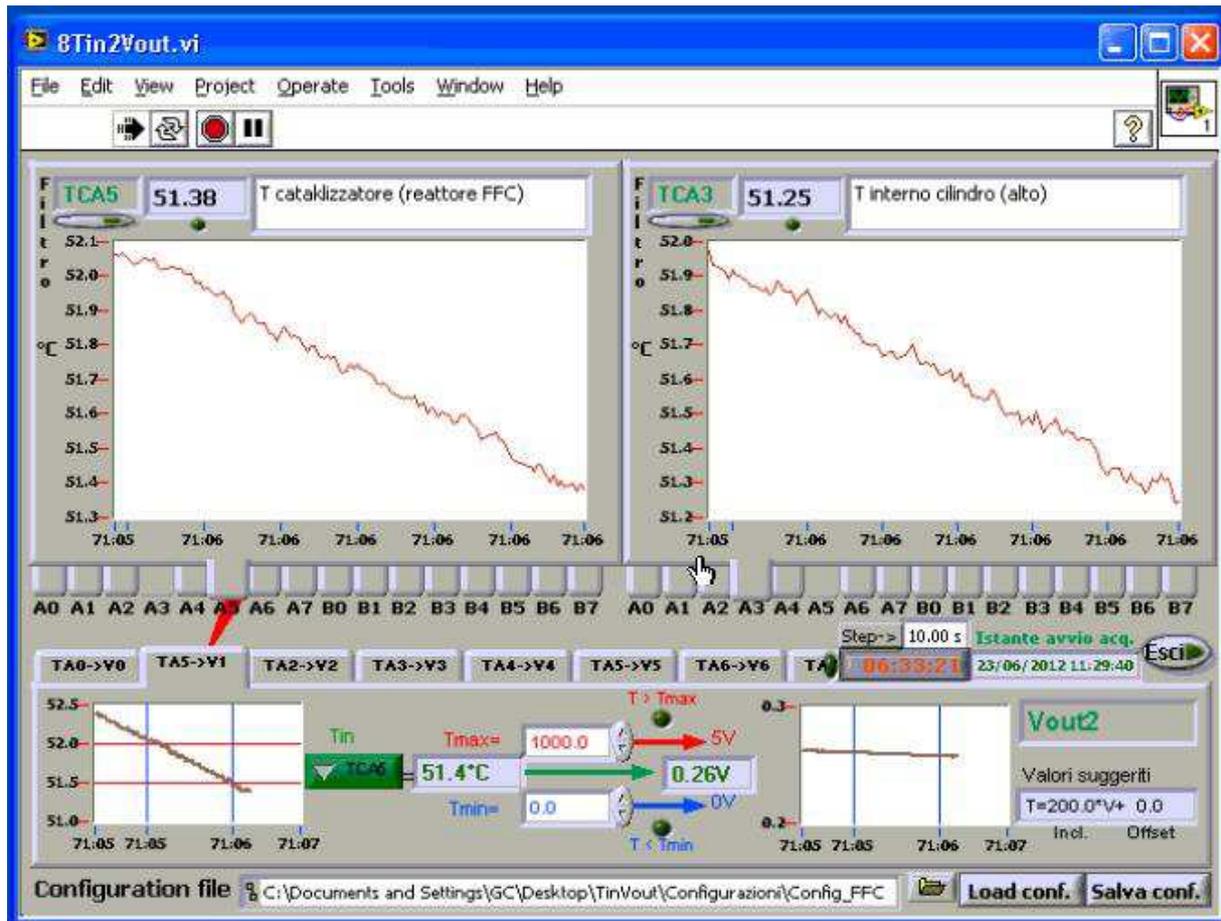


Figura 4.11. Interfaccia grafica del software di gestione delle termocoppie

I dati di temperatura provenienti dalle varie termocoppie vengono passati al programma di controllo forni mediante altri software scritti in Labview che si occupano di aggiornare costantemente le temperature di ogni termocoppia e di dialogare con il programma di gestione del forno. I dati di temperatura vengono inoltre archiviati a intervalli predefiniti in un file di tipo *.dat*. Il file è stato riorganizzato mediante un foglio Excel e successivamente elaborato attraverso un programma Matlab, descritto nel § 4.6.1.1.

4.5 Sistema di analisi

Il sistema di analisi è la parte più importante di tutto l'impianto, in quanto da esso derivano i dati più rilevanti nello studio della reazione. La dinamica della sezione di analisi e il posizionamento e collegamento di quest'ultima all'impianto sono elementi fondamentali per la corretta acquisizione di dati sperimentali e per la loro elaborazione successiva.

Il sistema di analisi è costituito da due strumenti: uno spettrometro di massa e un gascromatografo. Il primo strumento è utile a rilevare tutte le specie presenti con un'elevata frequenza di campionamento, ma effettua un'analisi semi-quantitativa, per difficoltà di calibrazione. Il gascromatografo, invece, è utile principalmente per effettuare un'analisi di tipo quantitativo (previa calibrazione) e quindi confermare i risultati.

4.5.1 Lo spettrometro di massa: Hiden

La spettrometria di massa è una tecnica analitica, applicata sia all'identificazione di composti sconosciuti, sia all'analisi di sostanze in tracce. 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, generalmente, di campi magnetici statici o oscillanti. Una molecola è ionizzata per espulsione di un elettrone; il catione radicalico che si forma (*ione molecolare*) in parte si frammenta dando molecole e/o radicali neutri (che lo strumento non rileva), in parte generando cationi e/o radicali cationi (*ioni frammento*). Lo ione molecolare e i vari ioni che si originano per frammentazione (cationi e radicali cationi) vengono discriminati sulla base del loro rapporto massa/carica e rivelati da un detector.

L'esperimento di spettrometria di massa consiste dunque nella *ionizzazione* di molecole in fase gassosa, nella *separazione* dei diversi ioni prodotti e nella loro *rivelazione*.

Il risultato dell'esperimento è lo spettro di massa, che rappresenta l'abbondanza relativa degli ioni in funzione del loro rapporto massa/carica.

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.

Il gas campionato viene aspirato attraverso un capillare in gel di silice, che 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. Vi è un secondo stadio di depressione, 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. In Figura 4.12. è rappresentato uno schema del percorso seguito dal gas.

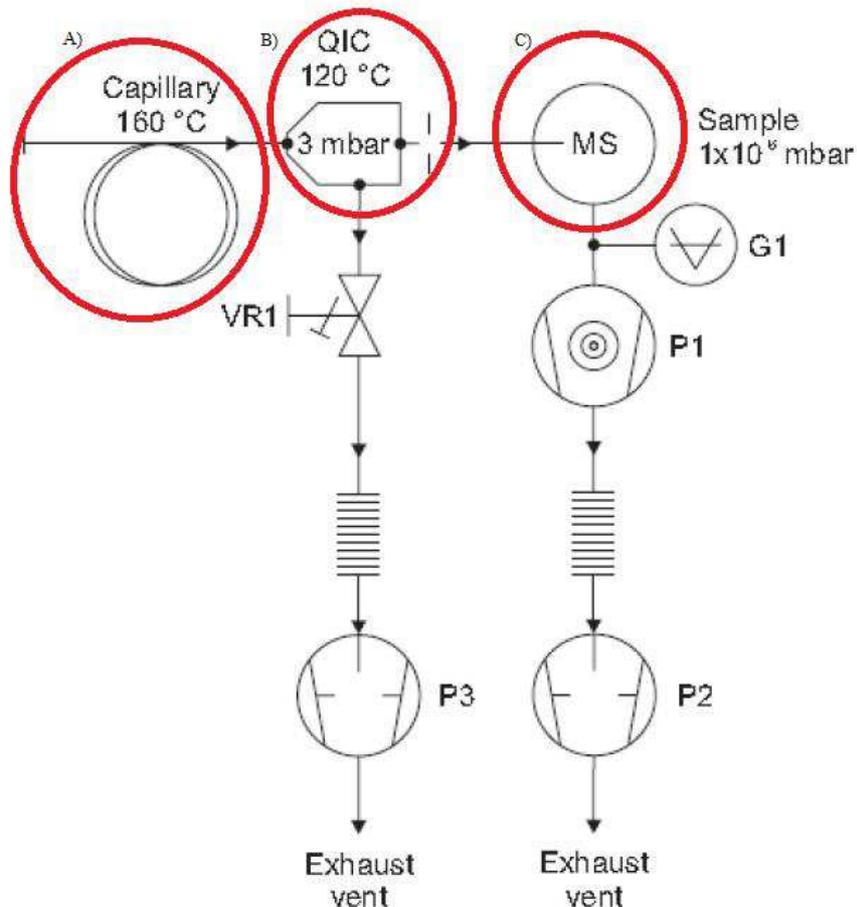


Figura 4.12. Percorso del gas in ingresso allo spettrometro di massa: (A) primo stadio di depressione (capillare); (B) secondo stadio di depressione; (C) camera dello spettrometro di massa ad alto vuoto (10^{-8} mmHg)

Il campione che arriva dal capillare, viene in gran parte espulso dalla linea di *bypass* mediante la pompa di *bypass*, mentre il resto entra nello strumento dall'orifizio. È importante osservare che l'intero capillare aspira utilizzando una pompa a sé (*by-pass pump*), la cui portata è regolabile attraverso una manopola graduata che apre o chiude la valvola di *by-pass*. Chiudendo tale valvola, una quantità minore di campione è aspirata dalla pompa di *bypass*, la pressione davanti all'orifizio aumenta e più materiale entra nel quadrupolo, facendone aumentare la pressione totale. Tale intervento può avere come scopo l'aumento della sensibilità dello strumento verso i componenti presenti in tracce.

Passato l'orifizio si ha accesso al cuore dello strumento: il quadrupolo, rappresentato schematicamente in Figura 4.13.

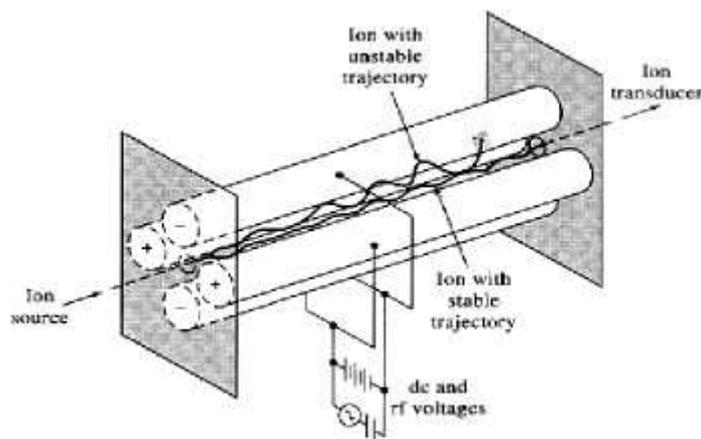


Figura 4.13. Schema di un quadrupolo attraversato da un campione di gas

Esso 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 ed immersi nello spazio, a sezione quadrata, tra le barre. Le barre diagonalmente opposte sono collegate elettricamente tra loro, una al polo positivo di un generatore variabile in corrente continua, e l'altra coppia al polo negativo. Ad ogni coppia è inoltre applicato un potenziale variabile in corrente alternata a radiofrequenza. Questo campo elettrico fisso, unito a quello oscillante con frequenze dell'ordine delle onde radio, fa muovere gli ioni secondo traiettorie sinusoidali, consentendo solo a quelli di una data massa di attraversare l'intero quadrupolo e giungere al rilevatore. La modulazione del segnale radio consente di scandire l'intero arco delle masse, che rientrano nel range di identificazione dello strumento.

Lo strumento è inoltre dotato di un software con cui poter gestire le analisi, *Massoft*. 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. Esiste però una libreria in cui sono evidenziati quali segnali vengono rilevati meglio nei composti più comuni. Nelle analisi effettuate in questa tesi si è fatto riferimento a quella libreria, pur monitorando anche altre masse che potevano risultare dai frammenti delle masse principali.

Il segnale di output, fornito dall'*Hiden* in tempo reale tramite *Massoft*, è la pressione parziale delle specie monitorate. In Figura 4.14. è riportato un esempio dei profili ottenibili durante il monitoraggio della reazione. La scala delle pressioni parziali, sulla destra del grafico, è di tipo logaritmico. Nella parte superiore sono distinguibili i profili costanti relativi all'inerte (in questo caso m40, argon) e alla pressione totale calcolata (P_{tot}). Quest'ultima è il risultato della sommatoria ad ogni istante temporale delle pressioni parziali misurate. Nel grafico è distinguibile inoltre il profilo della temperatura misurata da una delle termocoppie di tipo K inserite nel

reattore. Ciò è possibile grazie ad un programma che gestisce i dati rilevati da tutte le termocoppie del laboratorio. Tale software, realizzato in linguaggio LabView, può essere messo in comunicazione con *Massoft* dando così l'opportunità di inviare il segnale relativo alla temperatura ottenendo così l'accoppiamento tra profilo termico e pressioni parziali.

I dati così 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 e di far fronte ai problemi intrinseci dell'analisi. La descrizione della metodologia applicata nell'elaborazione dei dati è riportata nel Capitolo 5.

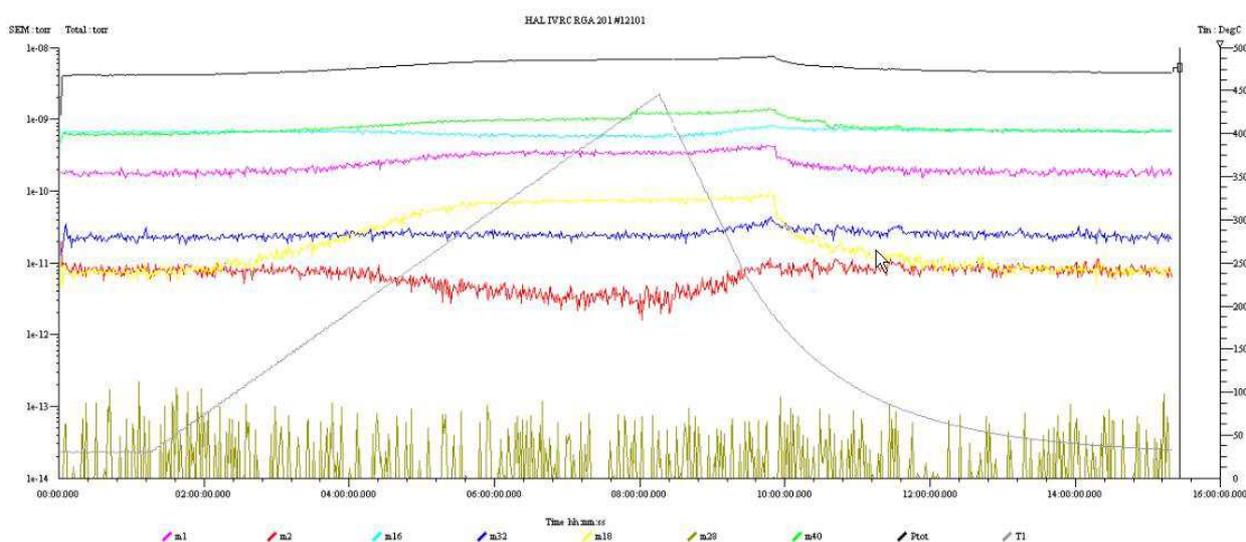


Figura 4.14. Esempio di grafico generato in output dal programma *Massoft* relativo ai dati dello spettrometro di massa

L'Hiden è uno strumento capace di condurre sicuramente analisi qualitative mentre l'aspetto quantitativo, seppur dichiarato dalla casa produttrice, è ancora per noi dubbioso. La valutazione della dinamica delle composizioni dei reagenti è condotta mediante riferimento al profilo dell'inerte o della pressione totale, per lo più costanti. Ciò lega i risultati ottenuti ad un valore di tipo relativo e non assoluto, ma i dati elaborati in questo modo sono coerenti.

4.5.2 Il gascromatografo: GC HP-6890

La gascromatografia, nota anche come GC, è una tecnica analitica piuttosto diffusa che si basa su un metodo chimico-fisico di separazione delle sostanze costituenti la miscela in analisi. Tale metodo è basato sull'equilibrio di ripartizione o di adsorbimento delle diverse specie gassose tra due fasi: una fissa e l'altra mobile.

La fase fissa, o stazionaria, è un solido opportunamente trattato e setacciato che va a costituire il materiale di riempimento della colonna, elemento centrale del gas-cromatografo; mentre la fase mobile è il gas di trasporto (*carrier*), rappresentato generalmente Ar, He o N₂. Il carrier e i componenti della miscela da separare flussano all'interno della colonna ed è qui che si

mettono in atto i principi di ripartizione o di adsorbimento che danno luogo ad una migrazione differenziale. Questa porta alla separazione dei singoli componenti. Che restano intrappolati in zone diverse della colonna. Essi vengono poi rilasciati uno per volta, e in tempi differenti, dalla fase stazionaria, a seconda dell'affinità delle molecole-campioni con quest'ultima.

Il tempo di ritenzione dei gas (definito come il tempo richiesto da una sostanza per passare attraverso la colonna, dal momento dell'iniezione fino al picco di massimo) dipende fortemente dalla portata di carrier (aumentando al diminuire di questa), dalla temperatura della colonna (diminuendo al suo aumentare), dalla pressione del gas di trasporto (ancora diminuendo se questa aumenta) e ovviamente dall'affinità esistente tra la sostanza campione e la fase fissa in colonna (i componenti più solubili, o trattenuti con più forza, restano più a lungo nella fase stazionaria). In condizioni operative di temperatura e di flusso fissate, tale tempo è caratteristico per ogni specie e, quindi, può essere usato per effettuare un'analisi qualitativa e quantitativa del campione, previa calibrazione.

Il segnale che esce dall'unità è detto *cromatogramma* ed è costituito da un grafico su cui vengono riportati i picchi corrispondenti alle sostanze presenti nella miscela campione, come ad esempio in Figura 4.15.

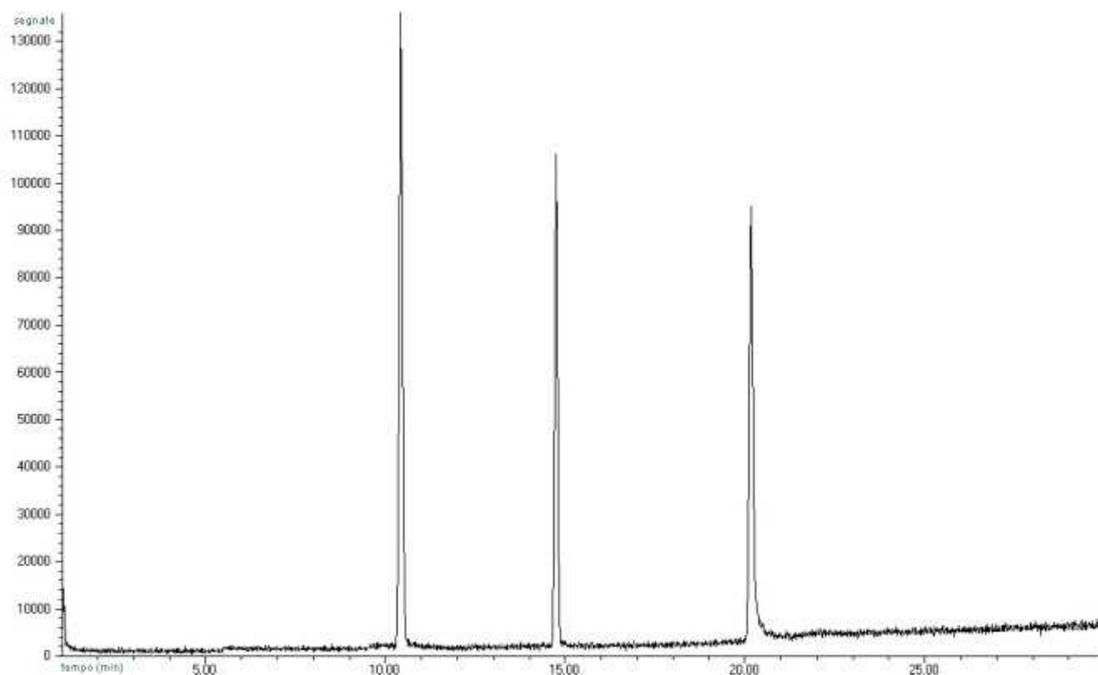


Figura 4.15. Esempio di cromatogramma di una miscela di tre sostanze

L'area dei picchi corrisponde alla quantità assoluta dei componenti e viene calcolata automaticamente da un integratore. In un sistema ideale, le molecole di uno stesso componente dovrebbero impiegare tutte lo stesso tempo ad attraversare la colonna e, quindi, il cromatogramma dovrebbe essere costituito da una serie di impulsi. In realtà, la diffusione

nella fase gas distribuisce le molecole nella usuale curva di errore di forma gaussiana. Più stretto è il picco, più risulta efficiente la separazione degli elementi.

Il gascromatografo è un'apparecchiatura abbastanza semplice ed è costituita da una serie di elementi che saranno descritti singolarmente. Uno schema generale di un gascromatografo è rappresentato in Figura 4.16.

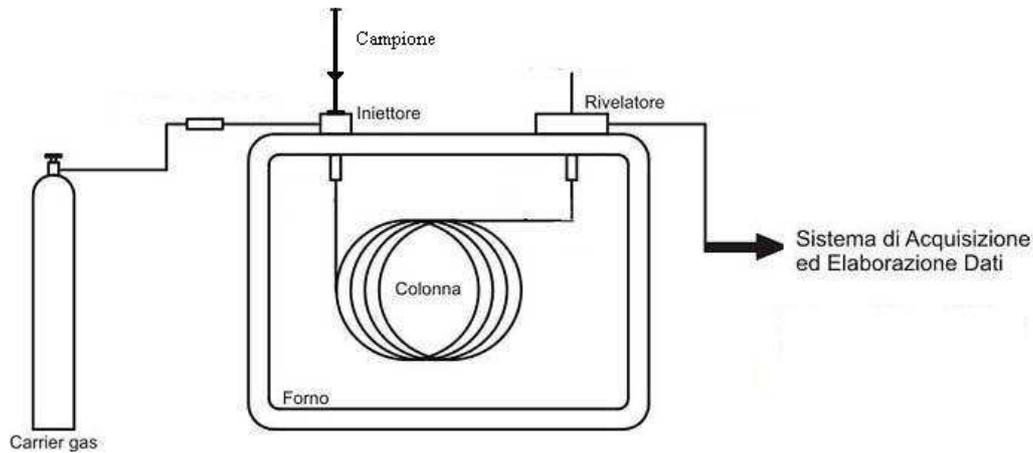


Figura 4.16. Schema generale di un gascromatografo

- Valvola di campionamento: il campione arriva dalla linea gas in uscita del reattore, che è collegata ad una valvola rotativa in acciaio inossidabile, la cui temperatura può essere regolata in modo indipendente rispetto al forno, anche se sono stati riscontrati piccoli problemi di isolamento; in particolare non si può garantire stabilmente una differenza di temperatura maggiore di 30°C tra la valvola di campionamento e il forno, che è posizionato immediatamente sotto la valvola.

La valvola è schematizzata in Figura 4.17.

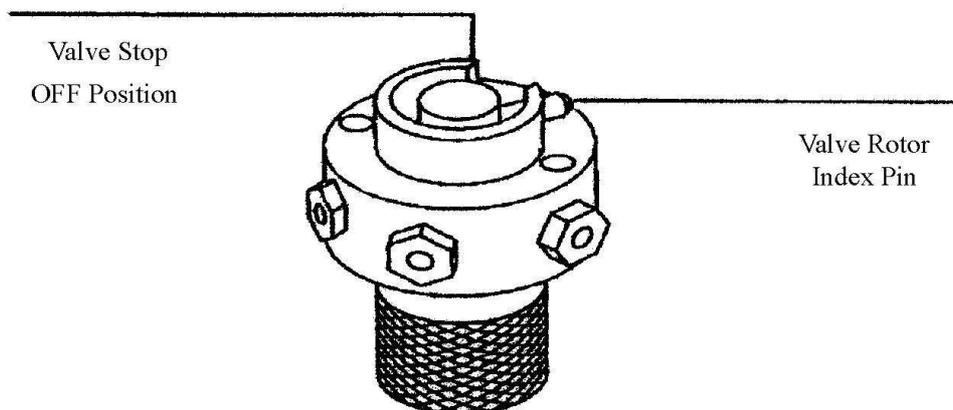


Figura 4.17. Schema della valvola di campionamento del gascromatografo

Le valvole rotative sono di semplice utilizzo, ma presentano lo svantaggio di essere molto lente e meno flessibili rispetto ad altre valvole comunemente impiegate in gascromatografia, come quelle a solenoide o a cursore.

Il funzionamento della valvola a sei vie prevede due posizioni possibili, schematizzate in Figura 4.18.

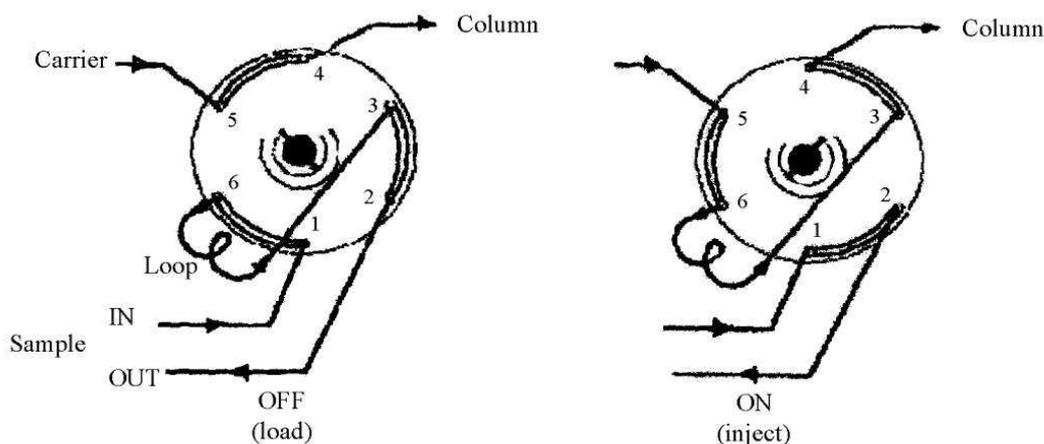


Figura 4.18. Schema del meccanismo di funzionamento della valvola a sei vie

Quando la valvola si trova in posizione *OFF*, in colonna viene mandato solo il carrier, mentre l'uscita del reattore con la miscela da analizzare riempie un tratto della valvola, detto *loop*, collegato ad uno scarico esterno. Nel momento in cui si inizia l'analisi, la valvola commuta la sua posizione, inserendo in colonna tutto il contenuto del loop, ovvero della miscela da analizzare, trascinandolo mediante il carrier.

I tempi di caricamento del loop in colonna possono essere impostati mediante il programma di controllo del gascromatografo, ovvero *Unichrom* e generalmente si aggirano nell'ordine dei secondi, mentre l'analisi può essere effettuata in tempi di circa 5-10 minuti.

Il movimento della valvola, da una posizione all'altra, è realizzato per mezzo di una guida ad ingranaggi. Essa è composta da un blocco in acciaio inossidabile con un rotore in teflon; il rotore è caricato a molla.

- L'iniettore: la camera d'iniezione costituisce l'accesso alla colonna cromatografica. L'iniettore confina con l'esterno tramite un setto elastico di gomma siliconata. Il dispositivo è costituito da una camera riscaldata, nella quale si trova un tubicino di acciaio (loop), attraverso il quale viene iniettato il campione, che istantaneamente vaporizza, se già non è in fase gas, e il carrier, che trascina con sé il campione nella colonna sottostante. La temperatura della camera di iniezione ($T_{\text{front inlet}}$), quindi, deve essere sufficientemente alta da superare la temperatura di bolla del campione, ma mai superiore alla temperatura limite della colonna, altrimenti questa potrebbe venire danneggiata.

- La colonna: è la sede della fase stazionaria. Ne esistono di diversi tipi in cromatografia, con materiali di riempimento diversi. Le colonne sono solitamente realizzate in acciaio inossidabile, ma per campioni corrosivi o reattivi si possono trovare anche colonne in teflon o in acciaio ricoperto di teflon. La scelta dell'utilizzo di una determinata colonna dipende dalla struttura chimica dei composti da analizzare, ma altre variabili importanti sono la lunghezza della colonna e la temperatura di esercizio. Si fa una fondamentale distinzione tra colonne impaccate e colonne capillari: le prime presentano, per costituzione, capacità e volumi di ritenzione maggiori; le capillari, invece, non hanno la possibilità di caricare grossi volumi e non sono adatte all'analisi di gas permanenti come azoto, ossigeno, CO e idrocarburi leggeri. Per contro, risultano molto efficienti nelle analisi di miscele liquide complesse. In questo lavoro di tesi si è scelto di lavorare con colonne impaccate convenzionali, anche per la loro più semplice tecnica di utilizzo. Esistono poi colonne di ripartizione e colonne di adsorbimento. Nelle prime, la fase stazionaria è liquida ed è supportata da un materiale inerte granulare (di solito terra di diatomea o refrattari frantumati) opportunamente trattato e setacciato ad una dimensione uniforme di grana, che trattiene un sottile film liquido. Nelle colonne di adsorbimento, invece, la fase fissa è costituita da un materiale solido come, per esempio, gel di silice o allumina. L'adsorbimento è un fenomeno selettivo che si manifesta all'interfaccia della fase solida e della fase gassosa ed è influenzato da parecchi fattori, quali temperatura (un aumento della quale sfavorisce il processo), pressione (un suo aumento, invece, influisce positivamente sul fenomeno), natura dell'adsorbito (si fissano più facilmente i gruppi polari), struttura reticolare e stato fisico del solido adsorbente.
- I rivelatori: nel gascromatografo generalmente esistono due tipi di rivelatori, il TCD e il FID. 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. Quando il flusso di campione e la corrente del filamento sono controllati e mantenuti costanti, la perdita di calore del filamento, e quindi la sua temperatura, dipendono dal trasferimento di calore con il gas. Questo, a sua volta, dipende, in parte dalla geometria della cella, ma soprattutto dalle proprietà del gas, in particolare dalla conducibilità termica, e da queste informazioni il TCD permette di dedurre la composizione del gas. Un componente ad alta conducibilità termica fa diminuire la temperatura e la resistenza del filamento più di una sostanza a conducibilità minore. Il TCD non è un rivelatore distruttivo e quindi può essere collegato in serie ad un rivelatore a ionizzazione a fiamma o di altro tipo. L'altro tipo di rivelatore molto diffuso è il FID (rivelatore a ionizzazione a fiamma di idrogeno) che si basa su un complesso processo che può essere così semplificato: tra

l'iniettore e l'elettrodo-collettore viene mantenuto un voltaggio polarizzato, attraverso una piccola fiamma di idrogeno che brucia all'aria. Viene prodotto solamente un piccolo numero di ioni e fluisce una corrente stazionaria molto bassa. Quando il flusso da analizzare viene introdotto nella fiamma, il campione brucia, viene trasformato in ioni allo stato gassoso, e la corrente aumenta enormemente. Tale corrente, che deve essere raccolta, trasformata e amplificata tramite un amplificatore elettrometrico (può avere, infatti, in origine, anche valore inferiore ai 10^{-14} A), è proporzionale alla quantità di campione bruciata. Questo detector è molto sensibile e stabile, e per questo è molto utilizzato nelle analisi di processo. Infatti, ha una sensibilità che può raggiungere ordini di grandezza variabili tra 10^{-9} e 10^{-12} g/ml di gas di trasporto, contro i 10^{-6} del TCD. Il FID è particolarmente adatto all'analisi di tutti i composti organici con un legame C-H. Non risponde, invece, a composti con alti potenziali di ionizzazione quali H_2O , H_2 , CO , CO_2 , a composti inorganici o al vapor d'acqua. Quindi, nel caso specifico delle analisi svolte è stato utilizzato solamente il TCD in quanto unico sensibile alla presenza di idrogeno.

4.5.2.1 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, incorporati nello stesso strumento, oppure attraverso il software Unichrom 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. La comodità di comandare il tutto via software è evidente ma l'accoppiamento con lo strumento non è così scontato. Sono stati condotti numerosi test al fine di individuare le condizioni operative migliori per la separazione delle specie di interesse e implementare la possibilità di un campionamento automatico dello strumento. Il lavoro svolto in questo senso è riportato in Appendice A.

Un'altra scelta importante riguarda il carrier da utilizzare per le analisi. Sono stati effettuati test con due diversi gas inerti, elio ed argon che hanno evidenziato come l'argon sia il carrier migliore. Questo è supportato dalle prove di calibrazione relative all'idrogeno e all'ossigeno che sono risultate più che soddisfacenti, come si può vedere dai grafici in Figura 4.19a e Figura 4.19b.

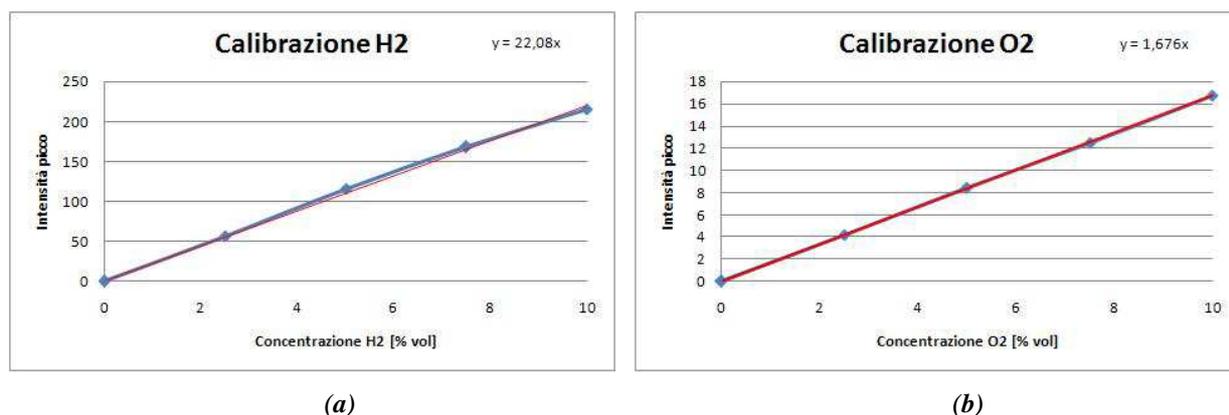


Figura 4.19. Grafico di calibrazione del GC-HP: retta di taratura dell' H_2 (a) e dell' O_2 (b)

La calibrazione è fondamentale per avere dati quantitativi delle specie di interesse. Ciò che ci si aspetta di riscontrare durante lo sviluppo della reazione è il passaggio da aree dei picchi di idrogeno e ossigeno quali quelle indicate in Figura 4.20a a quelle riportate in Figura 4.20b. Quest'ultima infatti indica che il reagente, in particolare l'idrogeno, è stato consumato e la sua quantificazione va confrontata con i dati dell'Hidden. Si ricorda infatti che lo scopo di tale applicazione è ottenere dei dati quantitativi che convalidino i risultati qualitativi dello spettrometro di massa.

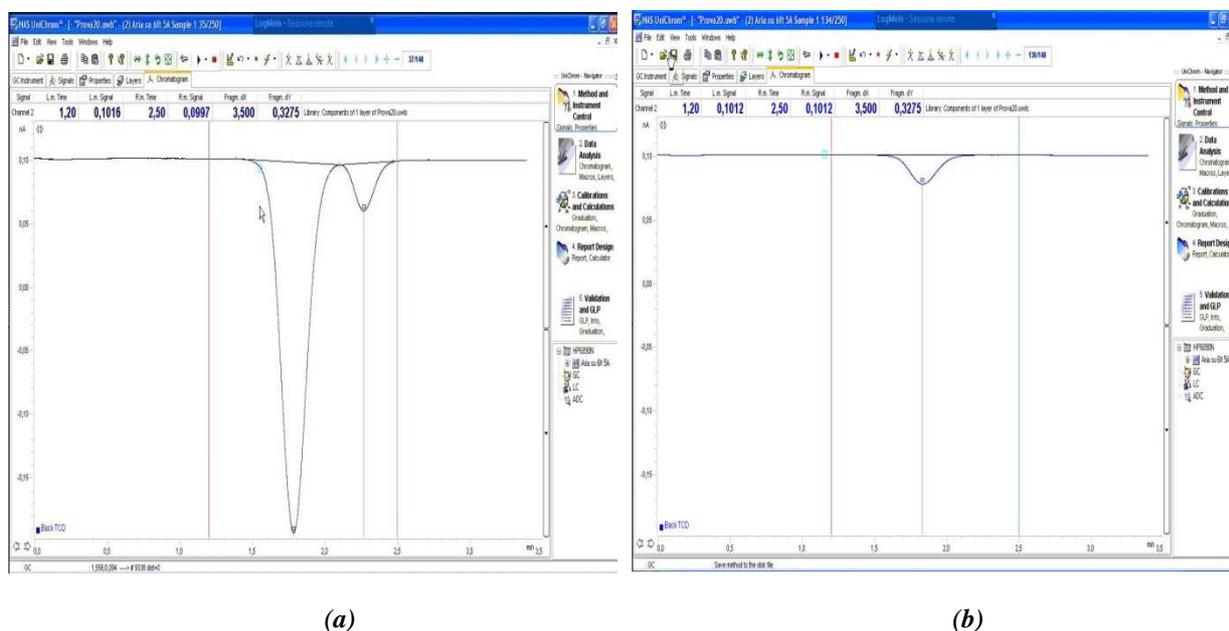


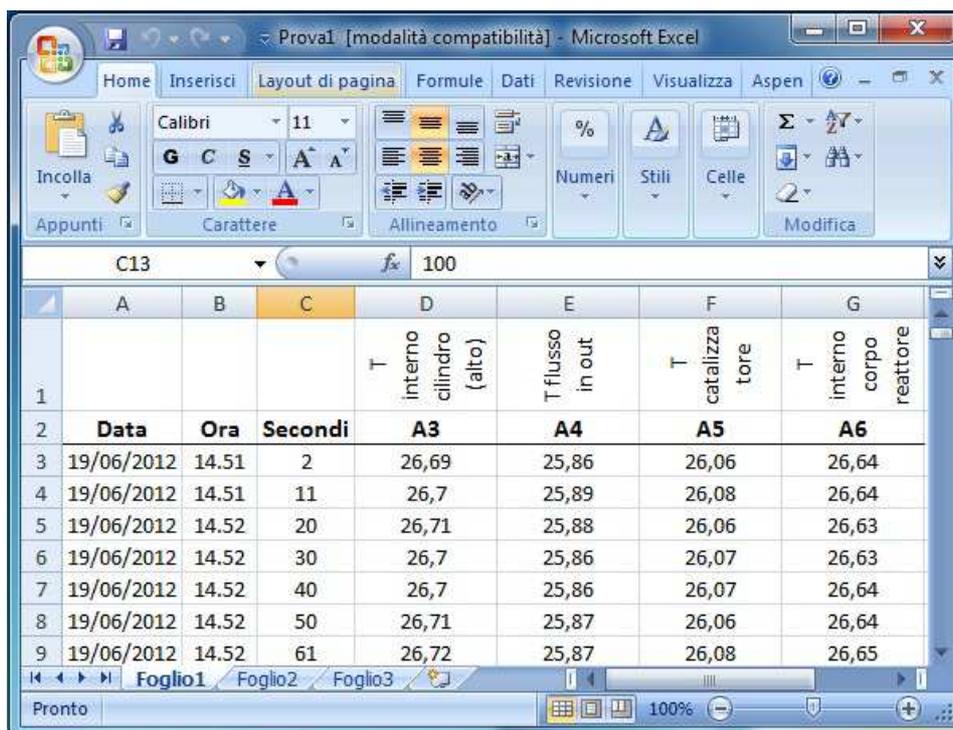
Figura 4.20. (a) Cromatogramma pre-reazione in cui si distinguono, da sinistra i picchi dell'idrogeno e dell'ossigeno. (b) Cromatogramma post-reazione in cui è rimasto visibile un solo picco, che rappresenta l'ossigeno in eccesso, mentre l'idrogeno è stato completamente consumato (il picco dell'idrogeno è assente)

4.6 Analisi dati

L'analisi dei dati sperimentali è uno dei punti chiave della sperimentazione. Si può differenziare tra dati di temperatura, provenienti dalle quattro termocoppie installate nel reattore che permettono un'analisi delle dinamiche termiche e dati di composizione della miscela uscente dal reattore provenienti dallo spettrometro di massa e dal gascromatografo. Entrambe le tipologie di dati sono state elaborate mediante programmi Matlab che permettono di gestire una grande quantità di dati e di manipolarli in maniera semplice, ottenendo grafici che evidenziano gli aspetti di interesse.

4.6.1 Dati di temperatura

Le rilevazioni di temperatura fornite da tutte le termocoppie sono salvate in un file di tipo *.dat* dal programma di gestione delle termocoppie. Questo file può essere aperto con un foglio di lavoro Excel e riorganizzato in maniera semplice, eliminando i dati in eccesso e riorganizzando le colonne in maniera ragionata, al fine di ottenere un file del tipo descritto in Figura 4.21.



The screenshot shows an Excel spreadsheet with the following data:

	A	B	C	D	E	F	G
1				T interno cilindro (alto)	T flusso in out	T catalizza tore	T interno corpo reattore
2	Data	Ora	Secondi	A3	A4	A5	A6
3	19/06/2012	14.51	2	26,69	25,86	26,06	26,64
4	19/06/2012	14.51	11	26,7	25,89	26,08	26,64
5	19/06/2012	14.52	20	26,71	25,88	26,06	26,63
6	19/06/2012	14.52	30	26,7	25,86	26,07	26,63
7	19/06/2012	14.52	40	26,7	25,86	26,07	26,64
8	19/06/2012	14.52	50	26,71	25,87	26,06	26,64
9	19/06/2012	14.52	61	26,72	25,87	26,08	26,65

Figura 4.21. File Excel con i dati di temperatura delle termocoppie di interesse

Il file viene poi elaborato da un semplice programma in Matlab chiamato *profiliT.m* per generare i grafici relativi all'andamento di ogni termocoppia, con possibilità di selezionare un intervallo di tempi di maggior interesse e grafici relativi alla differenza di temperatura tra quella del catalizzatore e quella del flusso in uscita che risultano essere quelle maggiormente

significative. In Figura 4.22 e 4.23 si mostrano due esempi del tipo di grafici che vengono creati attraverso il programma.

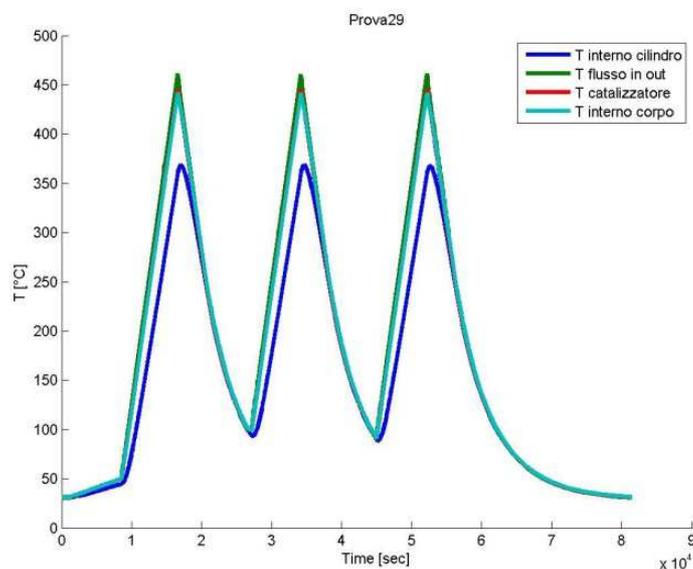


Figura 4.22. Esempio di grafico generato dal programma *profiliT.m* relativo ai profili di temperature delle quattro termocoppie del reattore

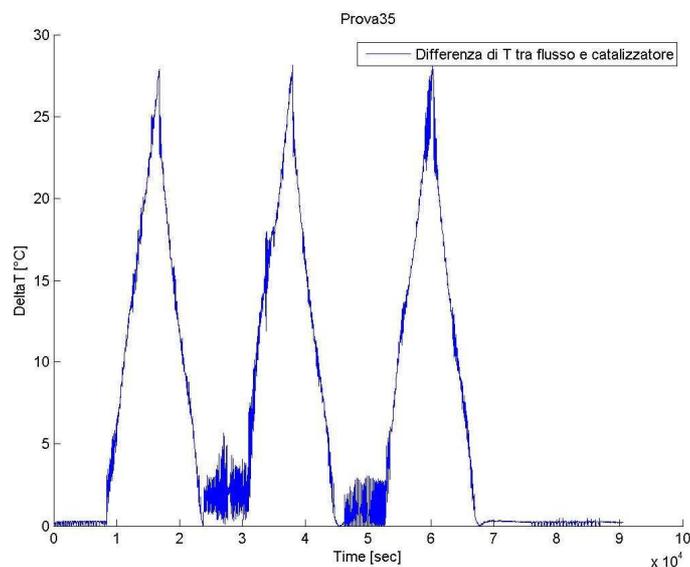


Figura 4.23. Esempio di grafico generato dal programma *profiliT.m* relativo alle differenze di temperatura riscontrate tra il catalizzatore e il flusso in uscita

La generazione di questi grafici permette di valutare facilmente l'influenza termica di vari parametri, tra i quali la portata, l'effetto della reazione o l'effetto dell'inerzia termica del reattore.

4.6.2 Dati di conversione

I dati ricavati dalle analisi condotte con lo spettrometro di massa Hiden possono essere esportati in formato leggibile come dati separati da virgole (.csv), di cui è presentato un esempio in Figura 4.24 e successivamente elaborati.

```

l205;scans;0000137;DataLength
"header";0026;"lines"
"date";05/07/2012;"time";15:58:53
"ID";"HAL IV RC RGA 201 #12101";"Version";2
"Scans";9
"Scan ID";"Mode";"Input";"Scanned";"Start";"Stop";"Increment";"Dwell";"Settle";"RS";"ReISEM"
"Scan 1";"RGA";"Faraday";"mass";1;1;0.01;100;100;1;1;
"Scan 2";"RGA";"Faraday";"mass";2;2;0.01;100;100;1;1;
"Scan 3";"RGA";"Faraday";"mass";16;16;0.01;100;100;1;1;
"Scan 4";"RGA";"Faraday";"mass";32;32;0.01;100;100;1;1;
"Scan 5";"RGA";"Faraday";"mass";28;28;0.01;100;100;1;1;
"Scan 6";"RGA";"Faraday";"mass";18;18;0.01;100;100;1;1;
"Scan 7";"RGA";"Faraday";"mass";40;40;0.01;100;100;1;1;
"Scan 8";"RGA";"Total";"mass";1;50;1;100;100;1;1;
"Scan 9";"RGA";"Tin";"none";0;1;0.01;100;100;1;1;
"Environment";
"Scan";1
"mode-change-delay";1000;"ms"
"focus";-90;"v"
"cage";6.0;"v"
"electron-energy";70.0;"v"
"emission";100;"uA"
"mass";5.50;"amu"
"delta-m";+0;"%"
"resolution";+0;"%"
"multiplier";960;"v"
"Data";9
"Time";"ms";"m1";"m2";"m16";"m32";"m28";"m18";"m40";"Ptot";"T1";
00:02:26; 146340; 1.13041e-10;-1.84092e-11; 4.80674e-11; 2.98128e-11; 1.25748e-11; 3.73931e-11;
00:03:28; 208762; 1.82324e-11;-4.68519e-12; 4.42441e-11;-3.66417e-11;-2.64536e-11; 8.2189e-11;
00:04:15; 255024; 4.91724e-11; 4.14816e-11; 1.23317e-11; 2.13043e-11; 1.31715e-11; 7.9891e-11;
00:05:04; 304528; 1.05748e-10; 2.00446e-11; 7.3769e-11; 6.2741e-11; -2.8973e-11;-4.90619e-12;
00:05:53; 353959; 8.0819e-11;-1.90722e-11; 2.47298e-11;-1.60666e-11;-4.59016e-11; 4.79348e-11;

```

Figura 4.24. Esempio di file .csv (comma separated value) generato dal programma di gestione dell'Hiden

I codici Matlab implementati sono due: AnalisiProfiliHiden.m, per una prima rielaborazione dei file in formato .csv, e ConfrontoProve.m, per un paragone di diverse prove.

4.6.2.1 AnalisiProfiliHiden.m

Il programma, dopo aver importato il file relativo alla prova, esegue una scansione della temperatura e delle masse di cui è stato monitorato il profilo. Tali variabili vengono riorganizzate in una sequenza logica: reagenti presenti, combustibile prima e comburente poi, specie prodotte, specie inerte ed infine la P_{tot} (ovvero il segnale ottenuto dalla somma delle pressioni parziali). La temperatura viene invece gestita in un vettore dedicato al fine di utilizzarla come ascissa nell'elaborazione dei profili di conversione.

Creata la matrice contenente i profili delle pressioni parziali delle specie in funzione del tempo, è possibile procedere con la sezione di elaborazione dei dati. Lo scopo del programma è di mettere in luce l'andamento della reazione (attraverso la conversione del reagente) alle diverse temperature. I passaggi fondamentali eseguiti nel programma sono evidenziati in Figura 4.27 e descritti qui di seguito, mentre il codice è riportato in Appendice C.

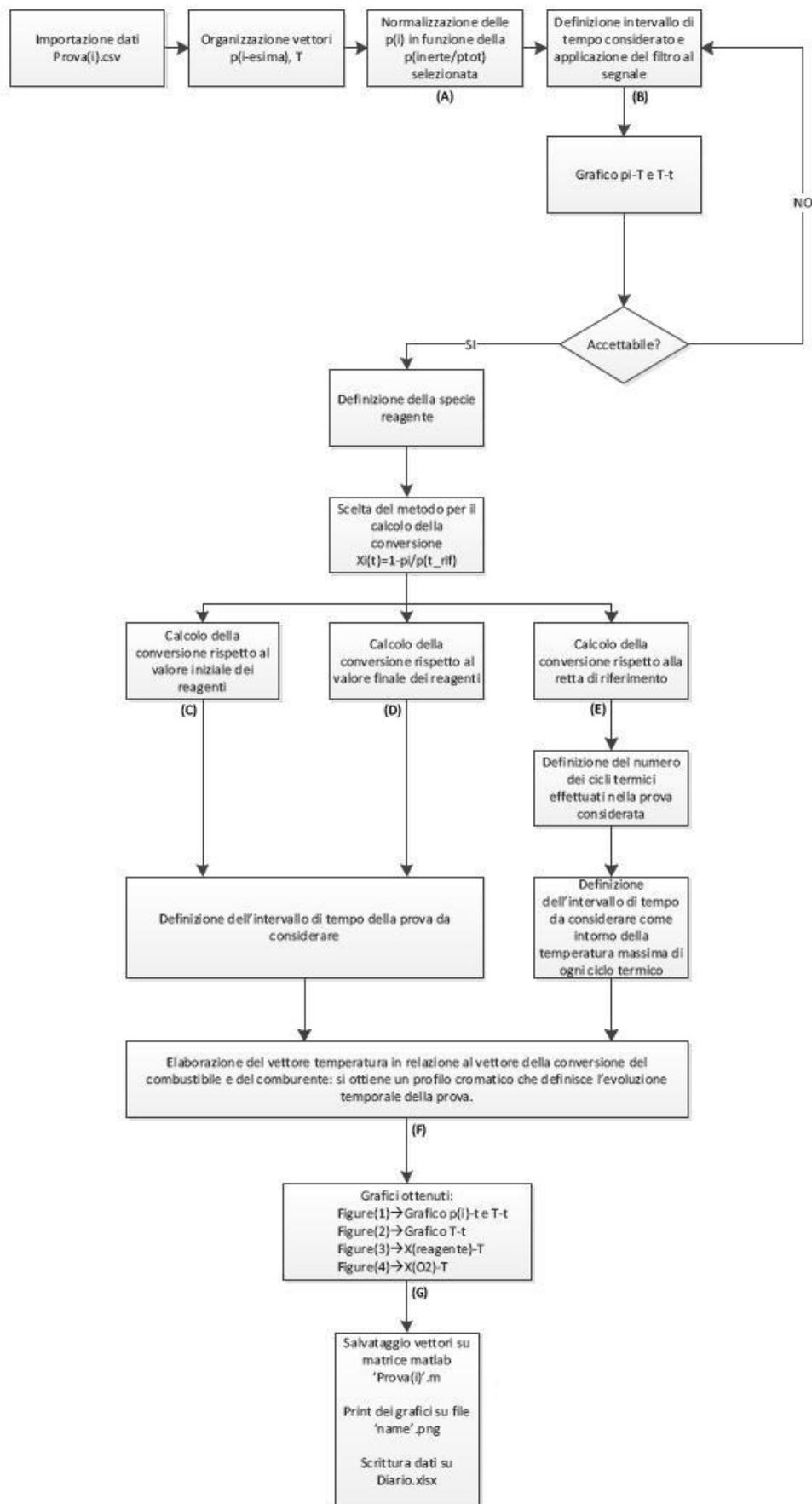


Figura 4.27. Schema riassuntivo dei passaggi eseguiti dal codice *AnalisiProfiliHiden.m*

- A) La normalizzazione dei segnali ad ogni istante è necessaria poiché nel corso delle prove l'Hidden modifica il grado di vuoto nello strumento a fronte di variazioni nella linea di prelievo. Ciò ha una ricaduta sul segnale delle pressioni parziali con la presenza di disturbi quali gradini o ingiustificati picchi locali. Riscalando il segnale delle pressioni parziali rispetto a quella di riferimento (inerte o P_{tot}) è possibile compensare tale disturbo ed isolare le variazioni di concentrazione di una stessa certa specie dalle derive dello strumento.
- B) In tale passaggio è possibile definire l'intervallo di tempo da considerare, selezionando esclusivamente la parte di dati di interesse ed il peso dell'azione del filtro, rappresentato dalla funzione *filter* di Matlab che si basa sul calcolo della media mobile. Ciò consente di eliminare parte del rumore presente nel segnale grezzo, soprattutto la componente a più alta frequenza.

In Figura 4.28a e 4.28b è possibile vedere un confronto tra i dati prima e dopo dell'applicazione del filtro.

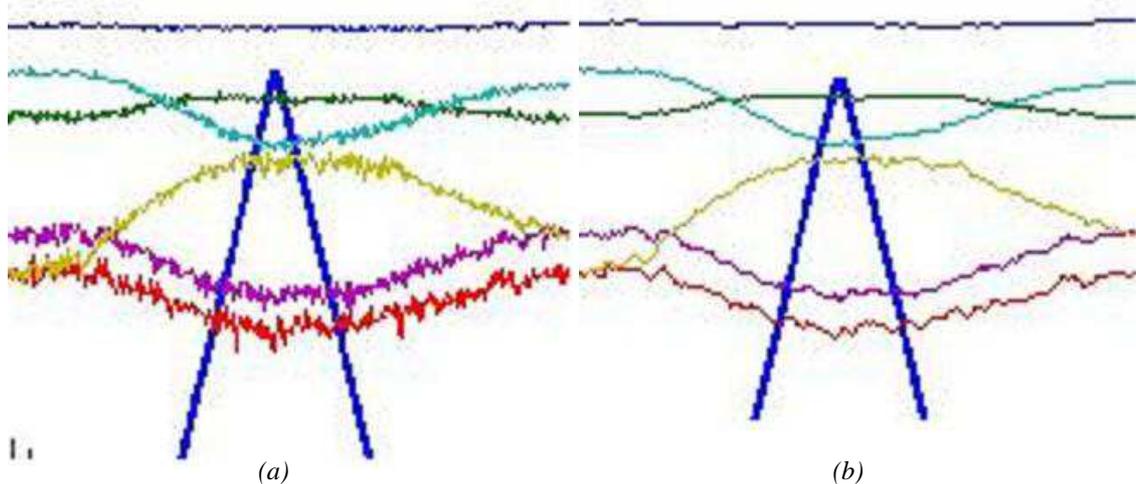


Figura 4.28. Confronto tra i dati elaborati dal programma *AnalisiProfiliHiden.m* prima dell'applicazione del filtro (a) e dopo l'applicazione del filtro (b).

È tuttavia necessario prestare attenzione nell'applicare il filtro poiché una media mobile calcolata su un numero di punti eccessivo (indicativamente superiore a 8, ma può variare in base al numero di masse monitorate e alla ampiezza delle loro escursioni) può portare a modifiche sostanziali del profilo, in particolare modo nella zona dell'innesco dove in pochi punti il segnale cambia di ordini di grandezza.

A questo punto si possono scegliere tre diverse modalità di calcolo della conversione. Queste vanno scelte prima di avviare il programma impostando la variabile denominata *on_off_retta* pari a 1 se si desidera utilizzare la retta di taratura, pari a zero se si desidera calcolare la conversione usando come riferimento le concentrazioni iniziali o finale. Come impostazione predefinita si calcolano le conversioni rispetto alla concentrazione iniziale. In casi rari è utile

utilizzare la concentrazione finale, ma in tal caso bisogna modificare la parte del programma relativa al calcolo della conversione.

- C) L'opzione C presenta la tipologia più semplice per il calcolo della conversione, ovvero attraverso la formula:

$$X_i(t) = 1 - \frac{p_i(t)}{p_i(t_0)} \quad (4.1)$$

dove $p_i(t)$ è la pressione parziale della specie in funzione del tempo, mentre $p_i(t_0)$ è la pressione parziale della specie all'istante t_0 di riferimento. In pratica la conversione viene calcolata rispetto alla concentrazione iniziale dei reagenti.

- D) Analogamente alla precedente, la presente opzione consente di calcolare la conversione della specie reagente facendo riferimento allo stato stazionario a valle della reazione, anziché alla concentrazione iniziale. I profili delle pressioni parziali, infatti, si stabilizzano una volta superata la fase di disinnescamento. È necessario far ricorso a tale opzione nel caso in cui l'Hidden non abbia registrato, durante lo stazionario iniziale, profili sufficientemente stabili da poter essere utilizzati come riferimento.

- E) Quest'ultima opzione è sicuramente la più importante poiché fa fronte ad un problema intrinseco dello strumento. È stato già nominato precedentemente il fenomeno per cui l'Hidden compie degli assestamenti della pressione interna dello strumento. Ciò comporta che lo stazionario iniziale delle pressioni parziali (prima della fase di innesco) spesso non coincida con quello finale (dopo la fase di disinnescamento). La scelta di calcolare la conversione rispetto al valore dello stazionario iniziale, oppure di quello finale, fa sì che in presenza di dislivello tra i due stazionari si possano ottenere profili di conversione traslati lungo l'asse delle ordinate.

L'opzione agisce creando una retta che unisce due punti, selezionati dall'utente all'interno dei due stati stazionari (prima dell'innesco e dopo il disinnescamento), dei profili delle pressioni parziali di ogni specie reagente. In questo modo si crea un riferimento che segue nel tempo il dislivello delle sponde e che si riferisce quindi alla pressione parziale della specie in assenza di reazione. La conversione non viene più calcolata rispetto ad un unico valore ma, ad ogni passo, viene fatto riferimento al valore corrispondente nella retta creata. La funzione diventa quindi:

$$X_i(t) = 1 - \frac{p_i(t)}{p_{i,ref}(t)} \quad (4.2)$$

- F) I grafici della conversione in funzione della temperatura sono parametrici nel tempo. Per ricostruire la sequenza temporale delle temperature e delle corrispondenti conversioni si utilizza una scala cromatica, dal colore blu (tempi iniziali) al rosso (tempi più avanzati). Ciò risulta particolarmente utile per distinguere non solo il profilo tra fase di riscaldamento e fase di raffreddamento, ma in particolare i profili di conversione nel caso di prove con più cicli termici, che potrebbero in tutto o in parte sovrapporsi, peggiorando la leggibilità e la comprensibilità del grafico.

G) Tutti i dati estratti dal file Hiden vengono salvati in un file del tipo *Prova(i).mat*. Anche tutti i grafici disegnati vengono salvati come immagini in formato *.png*.

Il programma, inoltre, scrive in un file Excel, chiamato *DiarioB.xlsx* alcuni dati, in particolare: durata della prova, temperature minima e massima, numero di reagenti, conversione massima di tutti i reagenti, tempo minimo e massimo considerato e ampiezza del filtro. Il file in questione è una sorta di agenda in cui vengono segnati tutti i dettagli delle prove effettuate, in particolare le condizioni operative e le note relative ai risultati di ciascuna prova.

4.6.2.2 ConfrontoProve.m

Per ogni prova analizzata con *AnalisiProfiliHiden.m* si ottiene una matrice relativa all'elaborazione dei dati, che contiene tutte le variabili estratte e calcolate. Tramite questo file dati, di tipo *.mat*, è possibile eseguire un confronto tra prove eseguite in condizioni diverse. Il programma *ConfrontoProve.m* è stato implementato con questo scopo: il codice è capace di importare files del tipo *Prova(i).mat* e di sovrapporne i relativi profili di $X(T)$. Tale strumento, seppur apparentemente banale, consente di mettere in luce l'effetto della variazione delle variabili operative, quali portata o concentrazioni dei reagenti in modo chiaro e veloce. Il programma è riportato nell'Appendice D con i relativi commenti.

Capitolo 5

Prove sperimentali e discussione dei risultati

In questo capitolo si descrivono le prove sperimentali effettuate e i risultati ottenuti. In particolare si discute il motivo della scelta del catalizzatore al platino policristallino rispetto ad altri possibili. Si descrivono le prove di partenza, i trattamenti a cui è stato sottoposto il catalizzatore e i risultati ottenuti successivamente in termini di conversione, al variare di diversi parametri operativi, quali la concentrazione dei reagenti, la portata e la temperatura. Si discutono inoltre gli aspetti termici relativi al reattore utilizzato e si verifica se le ipotesi di partenza relative agli scambi termici e all'interazione con la reazione siano valide.

5.1 Scelta del catalizzatore

I catalizzatori utilizzati per la combustione di alcani a catena breve e di idrogeno sono numerosi⁽¹⁴⁾. In generale si possono dividere in varie categorie, a seconda della loro natura chimica:

- Metalli nobili: principalmente platino e palladio, ma anche oro e rodio; sono efficienti e resistenti anche alle alte temperature, ma sono molto costosi.
- Ossidi di metalli singoli: cobalto, manganese, cromo e rame hanno una reattività molto variabile che dipende anche dal supporto, dalla quantità di metallo ossidato rispetto al metallo non ossidato e dalla sua dispersione sul supporto.
- Ossidi di più metalli
 - Perovskiti: hanno una formula del tipo ABO_3 con A =catione maggiore, B =catione minore. Le possibilità di combinazione sono molteplici e variando, anche solo in parte, uno dei due metalli, le proprietà cambiano notevolmente.
 - Ossidi di metallo dopati: hanno proprietà catalitiche molto migliori rispetto agli ossidi di metalli singoli poiché si creano dei difetti nei cristalli che ne aumentano la reattività, rendendola comparabile con quella dei metalli nobili.
 - Esaalluminati: questi catalizzatori sono caratterizzati dalla formula $AA_{12}O_{19}$, dove A è un metallo del primo o del secondo gruppo. Sono caratterizzati da una grande resistenza termica, ma sono poco reattivi, quindi devono prima essere dopati con altri metalli per poter essere utilizzati.

La prima categoria comprende i catalizzatori maggiormente attivi nei confronti dell'ossidazione dell' H_2 il cui utilizzo è solo limitato da ragioni economiche. I metalli nobili, infatti risultano essere estremamente efficienti, in particolare il palladio e il platino. Quest'ultimo presenta migliori prestazioni, anche in termini di durata. Catalizzatori di questo tipo sono facilmente disponibili in commercio, prevalentemente in forma supportata. Per gli scopi di questa tesi si sono viceversa utilizzati i metalli in forma pura, sotto forma di dischetti, con eventualmente un predefinito ordine di cristallizzazione.

Sono stati preliminarmente testati 4 diversi catalizzatori a disco di metalli nobili, per verificare se la composizione chimica e la forma di cristallizzazione possono determinare differenze di attività. I 4 catalizzatori sono:

- Pd(110)
- Pt(111)
- Pt(110)
- Pt policristallino

I numeri tra parentesi rappresentano gli indici di Miller, già descritti nel § 3.1. Indicano le superfici ortogonali di regolarità strutturale. Un materiale caratterizzato da un'alta regolarità strutturale si configura come un monocristallo. Nella realtà pratica, ovviamente, non è garantita una regolarità ad ampio raggio poiché sono sempre presenti dei difetti nella struttura. La differenza tra i primi tre catalizzatori e il platino policristallino sta proprio nel grado di regolarità che è molto alto nei primi tre, mentre non esiste nel quarto che è caratterizzato da un elevato grado di dispersione delle strutture orientate.

La presenza di difetti e quindi l'assenza di regolarità ad ampio raggio, favorisce la capacità di legare gli atomi e quindi di adsorbire molecole sulla superficie catalitica. Come già esposto in precedenza, questo fa supporre che il catalizzatore più attivo sia il platino policristallino, la cui struttura è fortemente dominata dalla presenza di difetti e non è quindi possibile individuare un ordine strutturale preciso.

Tale supposizione è stata verificata attraverso una serie di prove sperimentali nel forno Lenton (descritto nel § 4.3.1) che hanno dato i risultati riassunti in Figura 5.1.

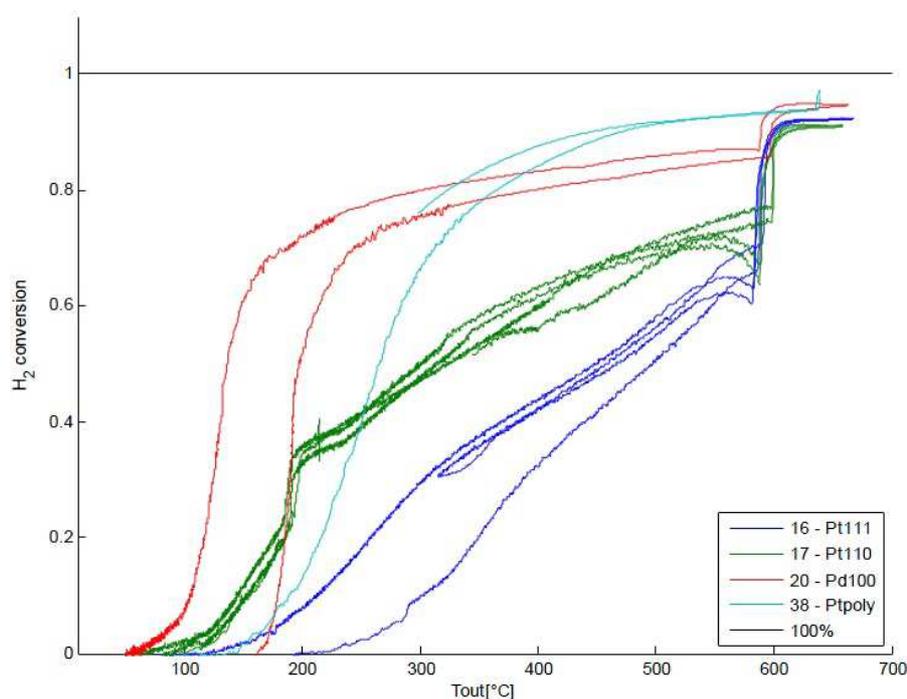


Figura 5.1. Confronto della conversione di H_2 tra diversi tipi di catalizzatori a disco. Si noti come il platino policristallino (linea azzurra) abbia una conversione più alta rispetto agli altri tipi di Pt (linea verde e blu) e anche rispetto al Pd (linea rossa). Oltre i $600^\circ C$ si osserva l'attivazione della reazione omogenea

Le prove sono state effettuate con le condizioni operative descritte in Tabella 5.1:

Tabella 5.1. Condizioni operative delle prove sui diversi catalizzatori, i cui risultati sono descritti dalla Figura 5.1.

Portata [ml/min]	HR [$^\circ C/min$]	He	aria	H2	O2
300	3	86,60%	9,91%	4,49%	2,08%

Le evidenze sperimentali che si deducono dal grafico sono:

- il tipo di metallo nobile differenzia la reattività; Pd attiva la reazione a temperature più basse
- fra i catalizzatori a base di Pt, la forma cristallina incide sulla reattività; in generale i monocristalli sono meno attivi, come prevedibile, avendo strutture superficiali più regolari e quindi una densità dei siti attivi minore
- il platino policristallino, come ipotizzato, ha la reattività migliore e porta alla conversione dell'idrogeno più alta rispetto a tutti gli altri, risultando quindi essere il più efficiente in termini di resa. Anche la temperatura di ignizione, pur essendo leggermente superiore rispetto al Pt(110) e al Pd(100) è più che soddisfacente, considerando che la reazione omogenea si attiva solo al di sopra dei $600^\circ C$.

Un'altra motivazione che ha portato alla scelta del catalizzatore al platino policristallino è la buona resistenza termica. Infatti, anche a temperature alte, non c'è il rischio di modificare la struttura cristallina poiché questa non presenta alcun ordine specifico.

5.2 Isteresi

Il primo test effettuato sul catalizzatore è stata una ripetizione di una prova effettuata nella tesi *Misure di attività catalitica su catalizzatori modello*, che aveva evidenziato un tipo particolare di isteresi, descritta nel § 2.2 di questa Tesi. È stato riscontrato un comportamento particolare nel caso in cui il catalizzatore viene sottoposto a cicli termici in stato stazionario. In pratica viene impostato un profilo a gradini, come quello in Figura 5.2 e dopo ciascun gradino, distanziato di un ΔT pari a 20°C , si impone uno stazionario a quella temperatura di circa 2 ore. Il comportamento evidenziato in questo caso è quello riportato in Figura 5.3.

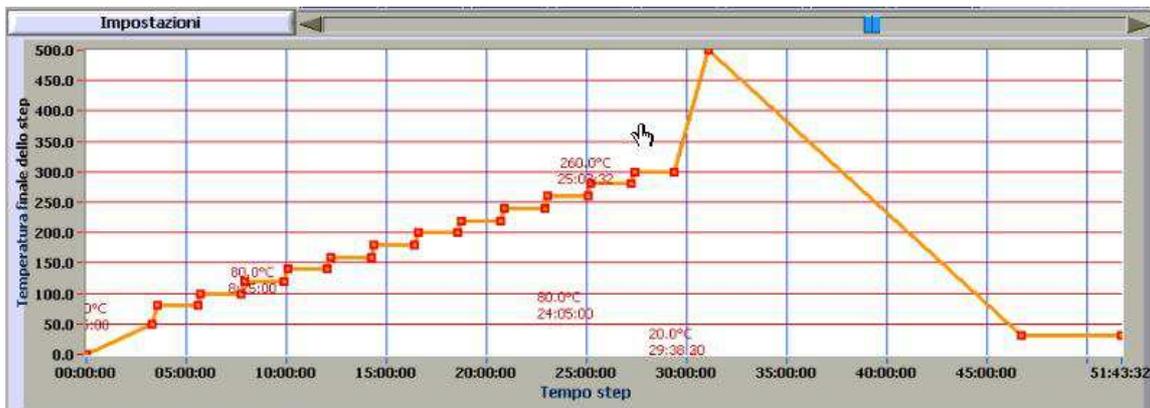


Figura 5.2. Profilo di temperature nella prova con stati stazionari ogni 20°C .

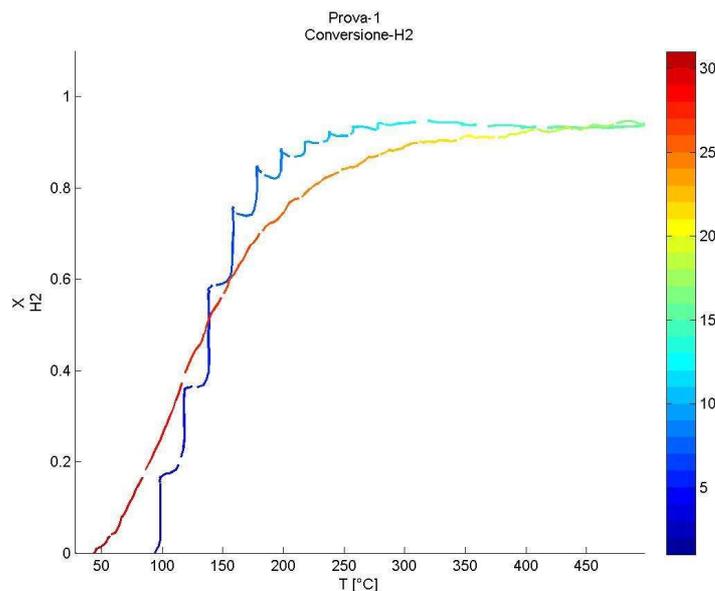


Figura 5.3. Profilo di conversione dell'idrogeno relativo alla prima prova con stati stazionari ogni 20°C .

La Figura 5.3. evidenzia chiaramente l'effetto di isteresi nello stazionario. Ad ogni gradino, infatti, al conversione ha un picco che si stabilizza solo dopo un certo tempo. Mentre il sistema rimane alla stessa temperatura la conversione sale, molto di più alle basse temperature. A più elevata temperatura sembra, invece, che non vi sia un grande assestamento durante le fasi isoterme. Tale comportamento può essere dovuto sia a fenomeni chimici che termici, come già discusso nel §2.2 di questa Tesi.

Dato che il catalizzatore al platino è stato utilizzato per lungo tempo e in svariate prove in cui si variava, oltre che la portata e la temperatura, anche la composizione della miscela reagente e i reagenti stessi, si è deciso di sottoporre il catalizzatore ad un procedimento di pulizia. Questo procedimento è stato messo in atto per eliminare eventuali depositi di C formati sulla superficie catalitica (il catalizzatore è stato usato anche per la reazione di ossidazione del CO) o di possibili cambiamenti dello stato di ossidazione della superficie.

Il procedimento a cui è stato sottoposto è un bagno di qualche ora in una soluzione acquosa di acido cloridrico a caldo.

Dopo questo procedimento il catalizzatore è stato nuovamente testato in una serie di prove nel reattore FFC (descritto nel § 4.3.2) alle condizioni operative descritte in Tabella 5.2.

Tabella 5.2. Condizioni operative delle prove effettuate dopo la pulizia

N° prova	Portata [ml/min]	HR [°C/min]	Ar	H2	O2
3	70	2	90,0%	5,0%	5,0%
4	70	2	92,5%	5,0%	2,5%
5	70	2	90,0%	7,5%	2,5%

I tre test sono stati fatti in serie e prevedono una rampa di riscaldamento fino a 450°C a velocità costante di +3°C/min. Nessuno dei tre test, anche se effettuati con concentrazioni di reagenti diverse, ha dato risultati apprezzabili in termini di conversione. Il catalizzatore è risultato inattivo, probabilmente in seguito al procedimento di pulizia effettuato, che deve aver modificato la superficie in modo tale da renderla inattiva.

Si è quindi deciso di tentare una riattivazione termica, attraverso una serie di cicli ad alta temperatura nel reattore FF (forno Lenton) che può raggiungere facilmente temperature più elevate (650-700 °C).

5.3 Riattivazione del catalizzatore

L'ipotesi più probabile riguardo la disattivazione del catalizzatore è rappresentata dalla formazione di ossidi sulla superficie che ostacolano l'adsorbimento dell'O₂ e di conseguenza la formazione dei radicali che attivano la reazione. Si è perciò deciso di procedere con alcuni

test ad alta temperatura in atmosfera leggermente riducente (eccesso di H_2). Le condizioni operative dei test effettuati sono presentate in Tabella 5.3, mentre i risultati in termini di conversione sono presentati in Figura 5.4.

Tabella 5.3. Condizioni operative delle prove di riattivazione del catalizzatore

N° prova	Portata [ml/min]	HR [°C/min]	Ar	H2	O2
27	150	3	94,0%	5,0%	1,0%
28	150	3	93,0%	5,0%	2,0%

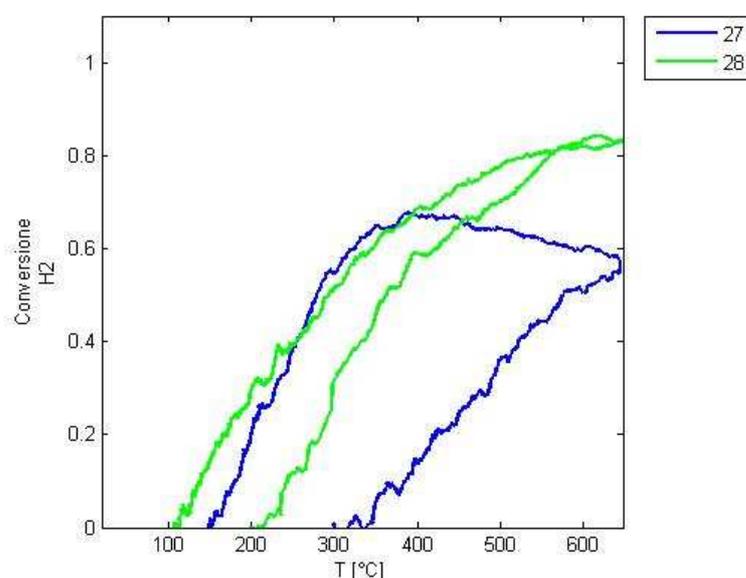


Figura 5.4. Profili di conversione dell'idrogeno relativo alle tre prove di riattivazione del catalizzatore nel forno Lenton

Si nota come nelle due prove successive aumenti la conversione dell'idrogeno, anche in virtù del fatto che è aumentata la concentrazione dell'ossigeno, ma nel contempo diminuisce anche la temperatura di innesco, segno che il catalizzatore aumenta la sua attività. La temperatura di innesco risulta piuttosto alta (circa 200°C), se confrontata alla prova della successione di stati stazionari effettuata prima della pulizia e alle altre prove precedenti, ma si è deciso comunque di proseguire lo studio delle proprietà di questo catalizzatore, così riattivato, nel reattore FFC poiché la temperatura di attivazione della reazione è ora compatibile con le temperature raggiungibili dal reattore.

5.4 Verifica attività

Le successive prove sono state condotte nel reattore FFC, caratterizzato da minor inerzia termica, per rivedere ed approfondire la successione di stati stazionari isotermi. Va ricordato

che il reattore FFC può operare solo sino a temperature inferiori, intorno ai 450°C. Ciononostante si è voluto verificare se la progressiva riattivazione del catalizzatore, con le stesse concentrazioni in ingresso, proseguiva anche a questi livelli di temperatura.

I test sono stati effettuati nelle stesse condizioni operative della *Prova 28* (vedi Tabella 5.3) e i risultati di conversione dell'idrogeno sono presentati in Figura 5.5 e Figura 5.6.

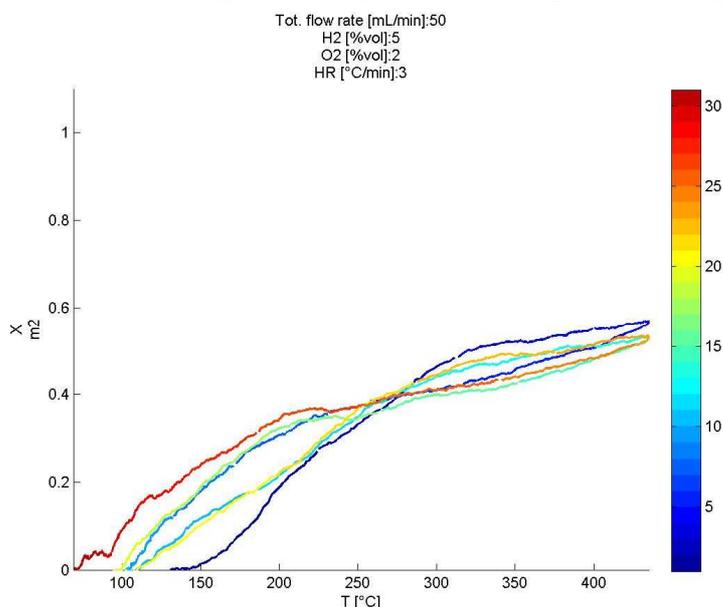


Figura 5.5. Profili di conversione dell'idrogeno relativi a prove nelle stesse condizioni della n°28 nel reattore FFC. Sono rappresentati 3 cicli di riscaldamento e raffreddamento

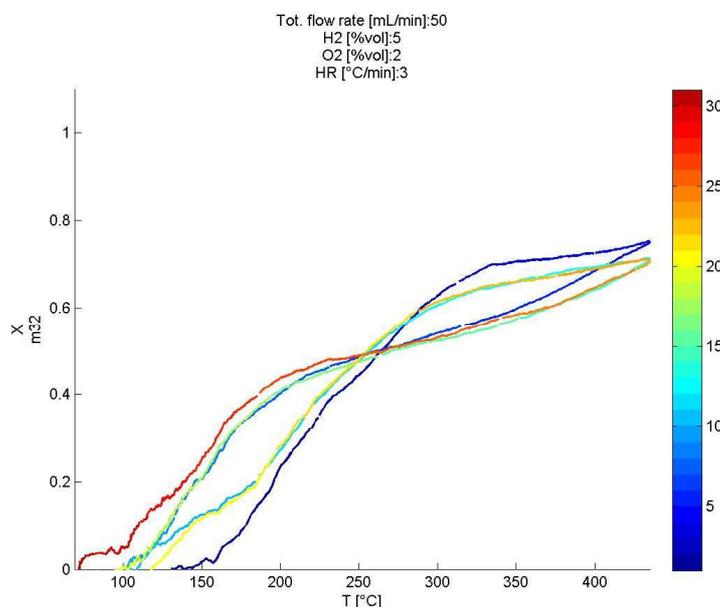


Figura 5.5. Profili di conversione dell'ossigeno relativo a prove nelle stesse condizioni della n°28 nel reattore FFC. Sono rappresentati 3 cicli di riscaldamento e raffreddamento

L'andamento della reazione nel tempo è rappresentato attraverso una scala cromatica che va dal blu al rosso. Analizzando quindi i grafici con quest'ottica si nota chiaramente che i

successivi riscaldamenti portano ad un progressivo ma lieve abbassamento della temperatura di ignizioni fino a circa 100°C. La conversione massima dell'ossigeno però non supera il 75%, anche se si è in condizioni sottostechiometriche, ovvero in eccesso di idrogeno, che in questo caso rappresenta il reagente in eccesso.

Si è deciso di effettuare una serie di prove variando la concentrazione di O_2 per verificare se in condizioni sovrastechiometriche, ovvero con eccesso di ossigeno, il catalizzatore mantenesse o perdesse la sua reattività.

I successivi test sono stati condotti in serie, nelle medesime condizioni operative, come riassunto nella Tabella 5.4, mentre i risultati sono presentati in Figura 5.7 in cui i grafici sono stati sovrapposti per visualizzare l'evoluzione.

Tabella 5.4. Condizioni operative delle tre prove in serie sottostechiometriche

N° prova	Portata [ml/min]	HR [°C/min]	Ar	H2	O2
31	50	3	90,0%	5,0%	5,0%
32	50	3	90,0%	5,0%	5,0%
33	50	3	90,0%	5,0%	5,0%

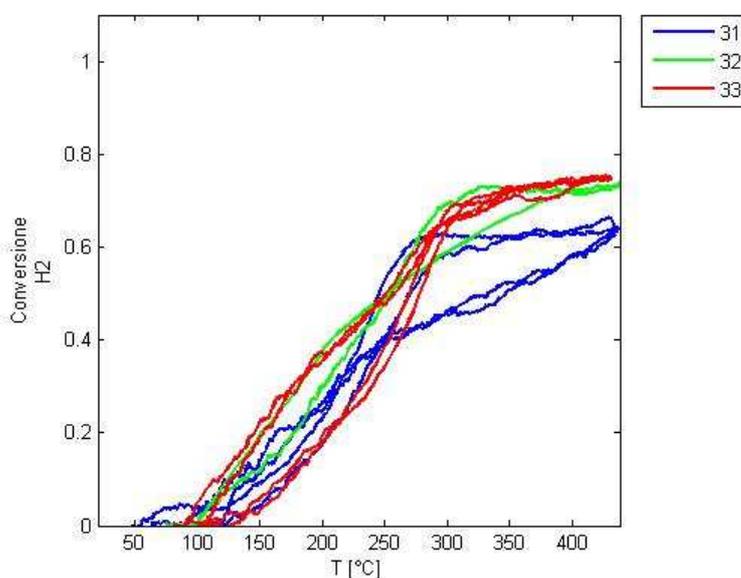


Figura 5.7. Profili di conversione dell'idrogeno relativo alle tre prove di in serie effettuate in condizioni di eccesso di ossigeno

Come si può vedere dal grafico, sembra esserci una piccola evoluzione nella conversione che tende a stabilizzarsi tra la Prova 32 e la Prova 33. Questa però non supera il 70% neanche in condizioni di eccesso di ossigeno, presupposto di questa serie di prove. Ciò può essere dovuto principalmente a due ragioni:

- Bypass del gas: se il catalizzatore non entra in contatto con tutto il flusso gassoso, chiaramente una parte di questo non reagisce. Infatti dato che si raggiungono temperature di circa 450°C, la miscela reagente si trova al di sotto della temperatura di innesco della reazione omogenea e se non entra in contatto con il catalizzatore, la reazione non raggiunge la conversione totale. Questa possibilità è però è difficile credere dato che il reattore è stato costruito in modo tale da lasciare lo spazio di 1mm tra l'ingresso dei gas e il catalizzatore; anche in base a calcoli di fluidodinamica numerica si presumeva che la totalità del gas percorresse l'intera superficie del dischetto (per ulteriori dettagli sul reattore si veda il § 4.3.2).
- Danneggiamento del catalizzatore: un'altra possibilità è che la procedura di pulizia, l'invecchiamento o l'utilizzo con diversi reagenti, abbia modificato la superficie del catalizzatore in modo irreversibile, rendendolo meno attivo.

Si è deciso di effettuare comunque un altro tentativo di ripristinare la superficie catalitica con altri cicli ad alta temperatura nel forno Lenton, analoghi ai precedenti. I cicli hanno evidenziato solo un lieve miglioramento della reattività rappresentato da una diminuzione della temperatura di innesco, ma la conversione dell'idrogeno risulta sempre essere scarsa, come si vedrà nei grafici successivi.

Le prove effettuate in seguito, infatti hanno dimostrato che questi ulteriori cicli nel reattore capace di crescere maggiormente sulla temperatura non hanno modificato il catalizzatore a sufficienza da permettere un sostanziale miglioramento della conversione. In Figura 5.8 si evidenziano i risultati ottenuti con prove effettuate sempre nelle condizioni di ossigeno sovrastechiometrico, come evidenziato in Tabella 5.5.

Tabella 5.5. Condizioni operative delle prove effettuate dopo la seconda serie di cicli ad alta temperatura nel forno Lenton

N° prova	Portata [ml/min]	HR [°C/min]	Ar	H2	O2
37	50	3	92,5%	5,0%	2,5%
38	50	3	90,0%	5,0%	5,0%
39	50	3	87,5%	5,0%	7,5%

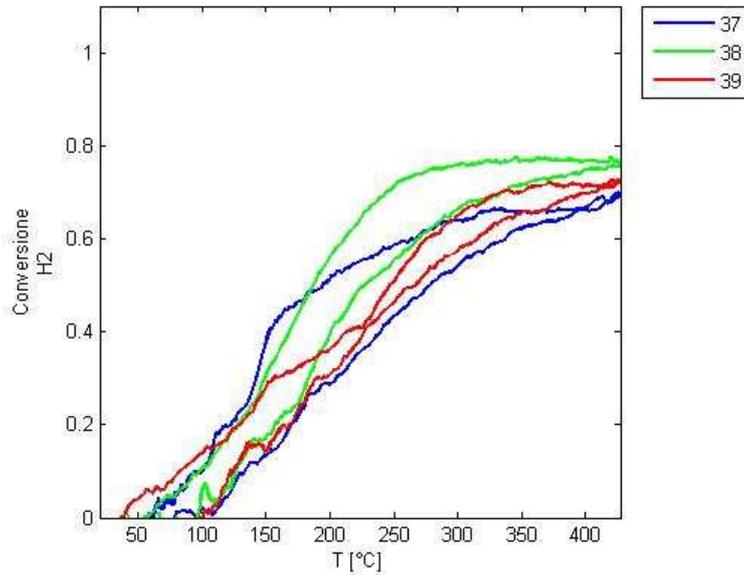


Figura 5.8. Profili di conversione dell'idrogeno relativo alle tre prove effettuate dopo la seconda serie di cicli ad alta temperatura nel forno Lenton

Il grafico evidenzia che la conversione dell'idrogeno non supera mai l'80%, ma oscilla intorno al 70%, nonostante la presenza in eccesso di ossigeno che dovrebbe portare ad una conversione totale dell' H_2 .

La conversione dell' O_2 rispetta la stechiometria, come evidenziato in Figura 5.9.

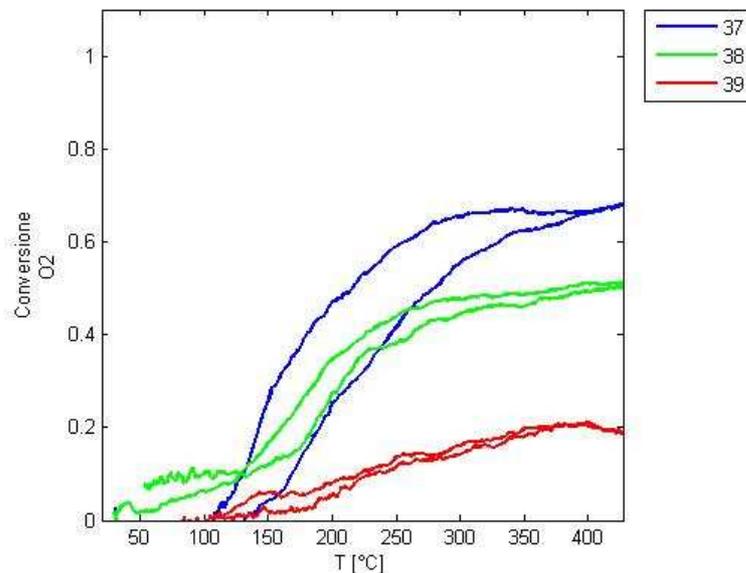


Figura 5.9. Profili di conversione dell'ossigeno relativo alle tre prove effettuate dopo la seconda serie di cicli ad alta temperatura nel forno Lenton

L' O_2 nelle tre prove ha tre concentrazioni differenti, come descritto in Tabella 5.5 e quindi coerentemente con questo, la conversione è rispettivamente uguale, metà e un terzo rispetto a quella dell' H_2 . Il rispetto della stechiometria porta ad escludere problemi di analisi dati,

spingendo verso l'idea che il problema stia proprio nell'assenza di una marcata attività da parte del catalizzatore, che ha evidentemente subito modifiche sostanziali della sua struttura superficiale a seguito del suo utilizzo o del procedimento di pulizia.

5.4.1 Prove in stato stazionario

Sono state effettuate anche due prove con successioni di stati stazionari rispetto alla temperatura, ognuna dopo ciascuna serie di cicli 'di riattivazione' ad alta temperatura nel forno Lenton. Si è cercato di replicare nuovamente l'andamento osservato nella prima prova effettuata (Figura 5.3). I risultati non sono stati particolarmente soddisfacenti, in quanto il catalizzatore negli stazionari ha evidenziato un comportamento difficilmente identificabile. Le Figure 5.10a e 5.10b mostrano i risultati della conversione dell'idrogeno in queste prove.

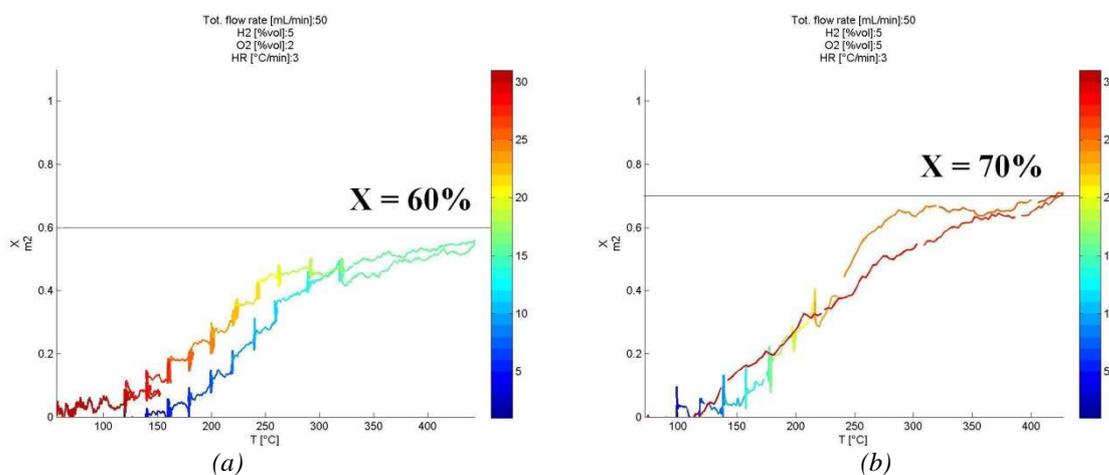


Figura 5.10. Profili di conversione dell'idrogeno relative alle prove in stato stazionario effettuate dopo i primi cicli ad alta temperatura nel Lenton (a) e dopo i secondi cicli (b)

L'isteresi è evidente nei tratti a temperatura costante, ma non è più netta come era visibile nella prima prova effettuata (vedi Figura 5.3). Questo è un altro indice del comportamento deviato del catalizzatore. Anche in questo caso la conversione massima raggiunta è di circa il 70% se non addirittura minore nel primo caso (intorno al 60%).

La modifica sostanziale del profilo di conversione nelle ultime due prove a stato stazionario, genera dubbi sul fatto che l'origine di tale isteresi sia di tipo termico, in quanto si verificherebbe nello stesso modo, indipendentemente dal fatto che il catalizzatore sia più o meno attivo. La variazione del profilo, implica evidentemente ragioni chimiche all'origine del fenomeno, verosimilmente relative alle fasi di adsorbimento dei reagenti alle diverse temperature. Tale fenomeno andrebbe indagato meglio con tecniche di tipo diverso come la TPD (*Temperature Programmed Desorption*) che potrebbe indicare gli effettivi meccanismi di adsorbimento e desorbimento a diverse temperature.

Per cercare di capire la trasformazione sulla superficie si è fatta un'analisi XPS del campione non più attivo e si è trovato che il catalizzatore è pressoché privo di ossidi ed è inoltre

parzialmente ricoperto di varie sostanze tra cui silicio e carbonio. Le immagini relative alle analisi XPS sono presentate in Figura 5.11a, 5.11b e 5.11c.

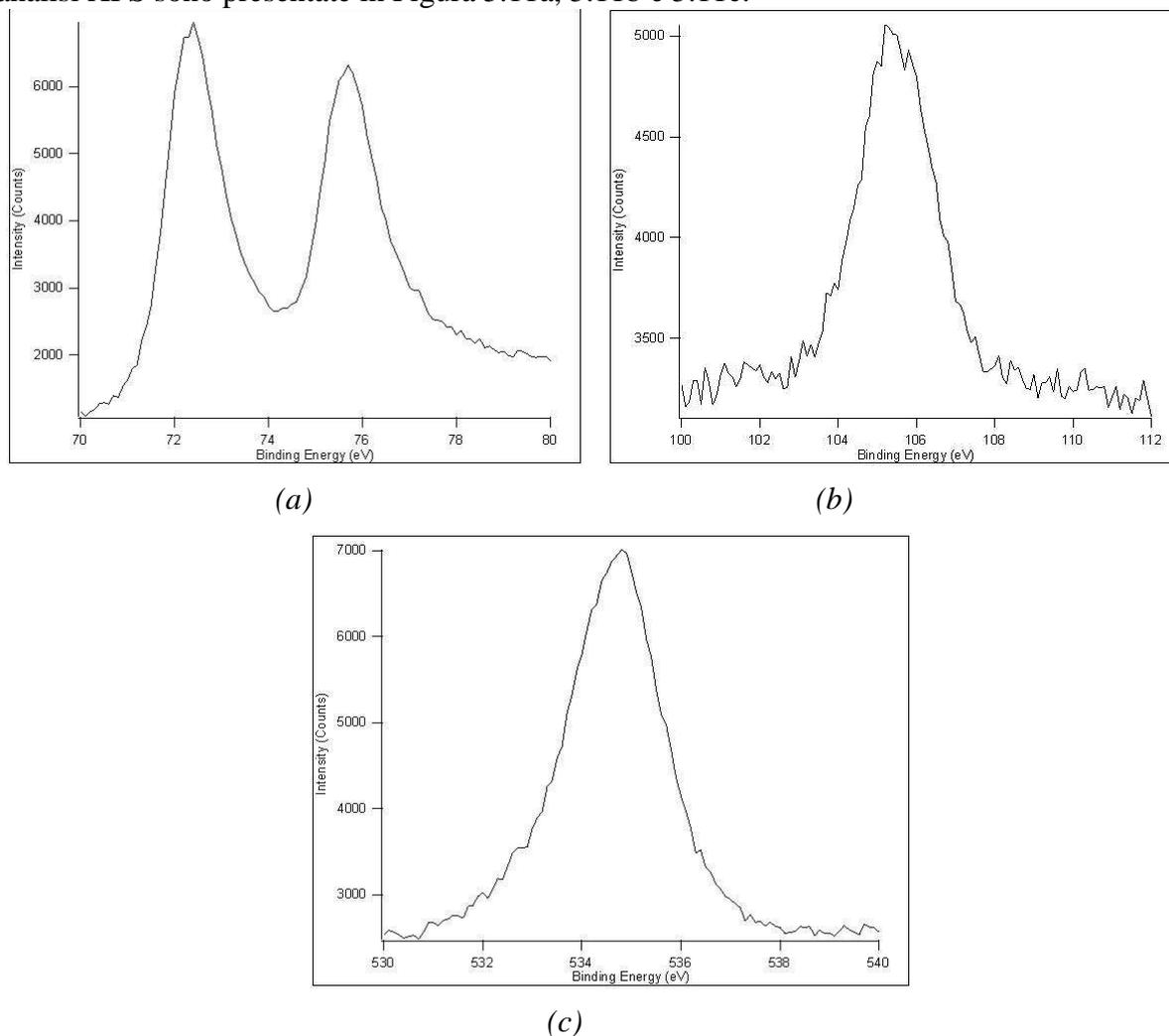


Figura 5.11. Analisi XPS della superficie del catalizzatore. In (a) si vedono i picchi del platino e del platino ossidato; in (b) si vedono i picchi del silicio; in (c) si vede il picco dell'ossigeno che coincide con quello derivante dal legame SiO₂. Si può dedurre che la quantità di platino ossida è molto bassa poiché la maggior parte dell'ossigeno deriva dalla silice.

Tutte le sostanze identificate in superficie sembrano principalmente delle deposizioni e non legate alla superficie e quindi semplicemente delle impurezze. La natura chimica di queste non gli attribuirebbe alcuna attività catalitica, motivo per cui il catalizzatore ha un'efficienza ridotta. Questo suggerirebbe, inoltre, che il diverso comportamento del catalizzatore, soprattutto nel caso delle prove con gli stati stazionari, può essere legato alle interazioni dell'idrogeno all'interno del reticolo del platino, aspetto molto più difficile indagare analiticamente.

5.5 Aspetti termici

Le termocoppie installate nel reattore FFC, indicate in Figura 4.8 presente nel § 4.3.2 e riportata qui in Figura 5.12 hanno la funzione di analizzare il profilo termico in diversi punti del reattore allo scopo di evidenziare, se esistono, delle influenze termiche della reazione sulla temperatura del flusso in uscita.

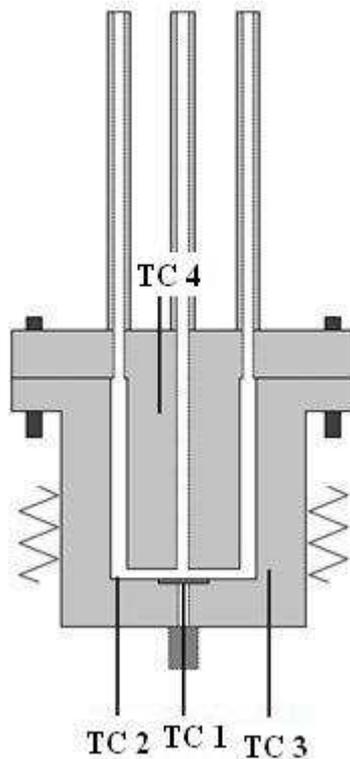


Figura 5.12. Posizione delle quattro termocoppie del reattore a flusso frontale centrato

Particolarmente significativi sono i dati di temperatura provenienti dalla termocoppia situata al di sotto del catalizzatore, che è la stessa utilizzata dal sistema di regolazione e la termocoppia che misura la temperatura dei gas in uscita, dopo il loro passaggio sulla superficie catalitica. I profili di temperatura rappresentati nei grafici sono denominati rispettivamente $T_{Catalizzatore}$ e $T_{flusso\ in\ out}$. Le altre due termocoppie invece, sono denominate $T_{interno\ corpo}$ e $T_{interno\ cilindro}$. I dati di quest'ultima termocoppia non sono stati elaborati poiché la temperatura misurata è risultata poco significativa.

Sono state effettuate varie prove per verificare la differenza in caso di presenza o assenza di reazione. Le prove in questione sono riassunte in Tabella 5.6, mentre i grafici esplicativi sono rappresentati nelle successive Figure 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16.

Tabella 5.6. Condizioni operative delle prove effettuate per il monitoraggio delle temperature delle diverse termocoppie con e senza reazione

N° prova	Portata [ml/min]	HR [°C/min]	Ar	H2	O2
36	50	3	100,0%	0,0%	0,0%
37	50	3	92,5%	5,0%	2,5%
38	50	3	90,0%	5,0%	5,0%
39	50	3	87,5%	5,0%	7,5%

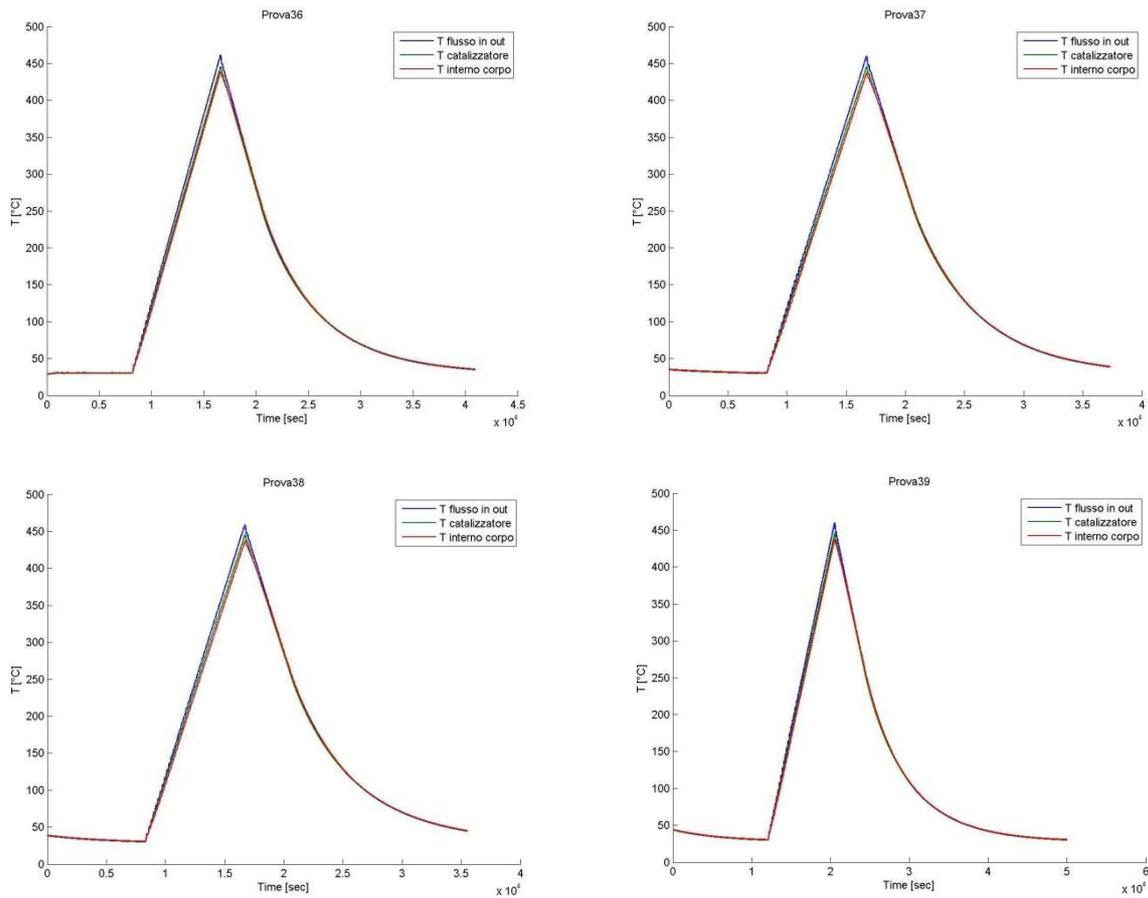


Figure 5.13.-5.16. Profili di temperature delle termocoppie installate nel reattore nel caso di solo inerte (in alto a sx) e reazione con 2,5% O₂ (in alto a sx), 5% (in basso a sx), 7,5% O₂ (in basso a dx)

I profili sono sostanzialmente identici e questo è confermato dai grafici che mostrano la differenza di temperatura tra le termocoppie più significative, ovvero la temperatura del catalizzatore e quella del flusso in uscita. I grafici sono pressoché sovrapponibili, come mostrato in Figura 5.17.

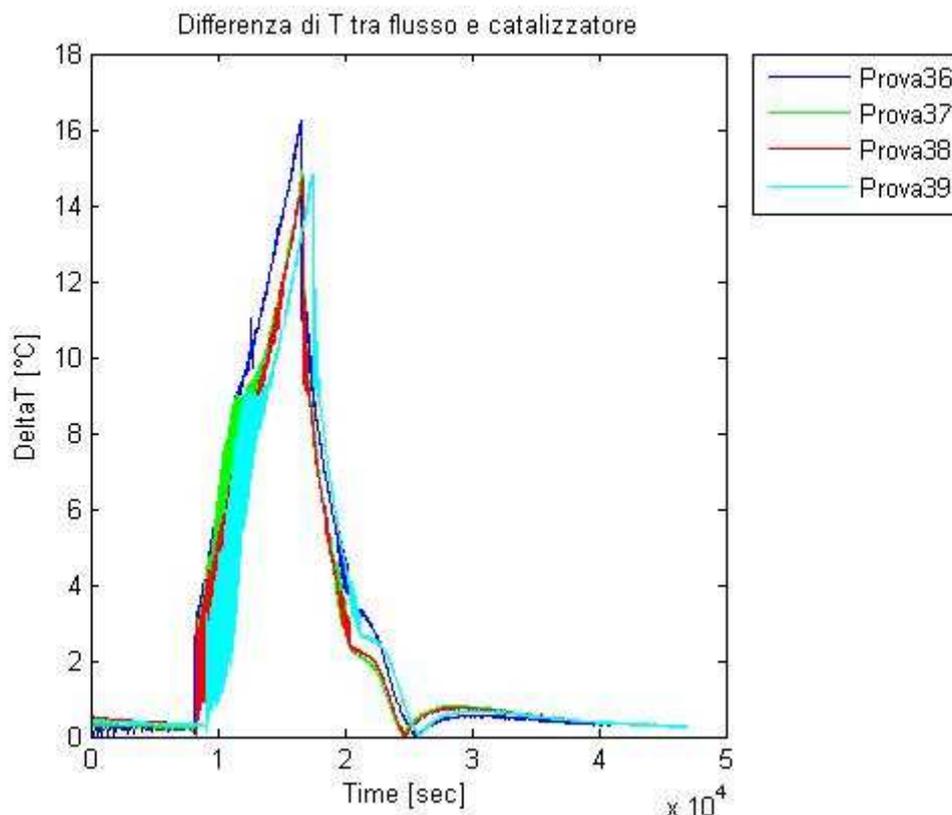


Figura 5.17. Differenza di temperature tra il catalizzatore e il flusso di gas in uscita per le tre prove di Tabella 5.6.

I risultati ottenuti implicano che la reazione non ha praticamente nessun effetto termico sulla miscela gassosa in uscita. Questo è dovuto principalmente al fatto che il fluido reagente è fortemente diluito e il carrier, rappresentato dall'argon, ha un calore specifico sufficientemente alto da poter assorbire l'energia prodotta dalla reazione senza far variare la temperatura della miscela di un ΔT apprezzabile.

Interessante dal punto di vista termico, sarebbe una prova con carrier diversi, quali possono essere elio o azoto, i quali, avendo calori specifici diversi, possono generare differenze di temperatura apprezzabili. Si suppone in ogni caso che differenze di temperatura evidenti si possano ottenere solo con concentrazioni maggiori di reagenti.

Altre prove sono state effettuate per verificare l'influenza termica della portata sulle temperature. Anche in questo caso si è visto che anche triplicando la portata in ingresso, mantenendo le stesse concentrazioni di reazione, la differenza di temperatura rilevata è all'incirca sempre la stessa e varia al più di qualche grado, come evidenziato dalla Figura 5.18. Le condizioni operative delle prove sono descritte in Tabella 5.7.

Tabella 5.7. Condizioni operative delle prove effettuate per il monitoraggio delle temperature delle diverse termocoppie al variare della portata

N° prova	Portata [ml/min]	HR [°C/min]	Ar	H2	O2
38	50	3	90,0%	5,0%	5,0%
40	100	3	90,0%	5,0%	5,0%
42	150	3	90,0%	5,0%	5,0%

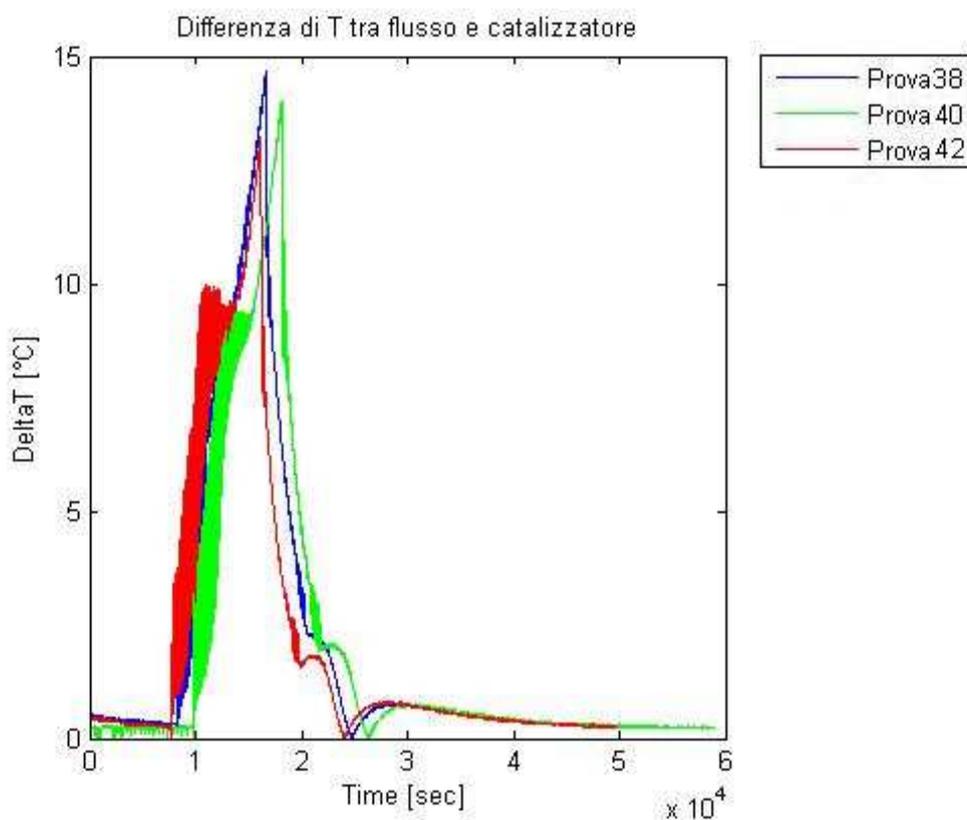


Figura 5.18. Differenza di temperature tra il catalizzatore e il flusso di gas in uscita per le tre prove di Tabella 5.7.

In sostanza si è verificato sperimentalmente che neanche una variazione ampia di portata modifica il profilo termico del reattore, se non di pochi °C.

La differenza di temperatura tra flusso e catalizzatore è però non trascurabile, in quanto può raggiungere anche i 15°C e, in alcune prove effettuate senza la coibentazione esterna, può raggiungere anche i 25°C, come mostra la Figure 5.19.

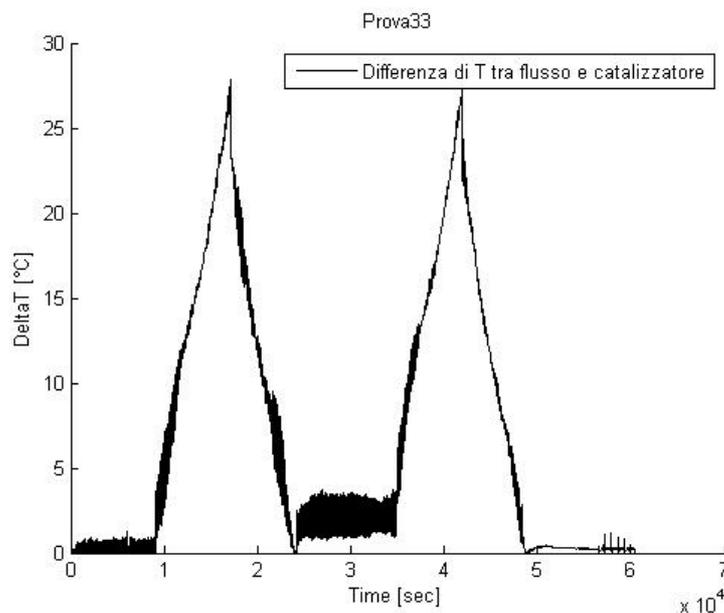


Figura 5.19. Differenza di temperatura tra il catalizzatore e il flusso in uscita in una delle prove con reazione e senza coibentazione esterna del reattore

Tali differenze possono diventare rilevanti, soprattutto per quanto riguarda l'accoppiamento della conversione con la temperatura. Un risultato come questo impone la riflessione su quale sia la termocoppia del reattore FFC più adatta a rappresentare l'effettiva temperatura sulla superficie di reazione.

Dopo queste prove, infatti potrebbe risultare più corretto utilizzare la termocoppia che misura il flusso in uscita per misurare la temperatura effettiva di reazione, in quanto quella del catalizzatore è spesso più bassa. Da notare che la termocoppia relativa al catalizzatore è posizionata sotto di esso e la temperatura reale della superficie superiore potrebbe essere leggermente differente. Questo rappresenta un motivo in più per considerare l'ipotesi di modificare la configurazione di controllo, basandolo sulla termocoppia a contatto col flusso gassoso. Dato che né la reazione, né la portata influiscono sulla temperatura della corrente, risulta più che ragionevole utilizzare in futuro questa termocoppia per il controllo termico del reattore. Un'altra alternativa, più complessa da realizzare, che rappresenterebbe la scelta ottimale, sarebbe quella di installare una termocoppia in un punto a contatto con la superficie superiore del catalizzatore. In questo caso si avrebbe la reale temperatura della superficie e quindi un perfetto accoppiamento tra temperatura e conversione.

Conclusioni

Lo studio della reazione di combustione catalitica dell'idrogeno è partita dalla scelta di un catalizzatore modello tra quelli costituiti da metalli nobili. Il platino policristallino, dopo una serie di test è risultato essere il miglior candidato ed è stato perciò testato in diverse condizioni al fine principale di comprendere meglio la ragione di alcuni comportamenti particolari della conversione, al variare della temperatura. In particolare si voleva dare spiegazione di diversi comportamenti al crescere continuo della temperatura piuttosto che ad una successione di tratti isotermi.

Il catalizzatore presentava un fenomeno di isteresi per cui, mantenendolo a temperatura costante, la conversione cresceva nel tempo, in modo molto marcato alle più basse temperature, superiori all'innescio.

Per evitare che la storia del catalizzatore, utilizzato precedentemente per molte altre prove, anche con diverse reazioni, influenzasse i risultati sperimentali si è proceduto ad una pulizia superficiale per eliminare eventuali impurità depositate. L'effetto di questa operazione è stato però la perdita totale dell'attività catalitica.

La riattivazione del catalizzatore mediante cicli termici ad alta temperatura ha portato a risultati solo parziali, in quanto la conversione dell'idrogeno, non ha mai superato il 70-75%, a fronte di una conversione quasi totale, anche a temperature inferiori, in prove effettuate in precedenza nello stesso tipo di reattore con le stesse condizioni. Anche il fenomeno dell'isteresi è risultato differente, in quanto non si visualizzavano più i profili in modo netto. Questo fa pensare che l'origine dell'isteresi sia di tipo chimico, legata a reazioni competitive di adsorbimento superficiale, e non di tipo termico come precedentemente supposto. Sono necessari test più approfonditi sulla superficie del catalizzatore per verificare se siano intervenute modifiche sostanziali della superficie.

Il reattore utilizzato, ovvero quello a flusso frontale centrato (*FFC*), è stato inoltre dotato di quattro termocoppie per il monitoraggio delle temperature in diversi punti del reattore, le quali hanno permesso la costruzione dei vari profili termici. I risultati derivanti da questi profili indicano che la reazione esotermica di combustione non influenza la distribuzione di temperatura nel reattore ed in particolare del flusso in uscita in modo apprezzabile. Questo è dovuto al fatto che le concentrazioni dei reagenti sono molto piccole rispetto al flusso.

Si è visto, inoltre, che neanche l'aumento della portata modifica i profili termici, come ci si poteva aspettare. La ragione di questo sta nel fatto che il reattore è piccolo, quindi anche con velocità di riscaldamento elevate riesce a mantenere una buona omogeneità termica.

Ultimo aspetto da considerare relativo alla temperatura è che comunque si registra una differenza apprezzabile, presente sempre, tra la temperatura del catalizzatore e quella del

flusso in uscita. Considerando che i profili X vs T sono costruiti basandosi sulla temperatura del catalizzatore, misurata da una termocoppia posta al di sotto di esso, significa che ci può essere un errato accoppiamento tra conversione e temperatura. Per questo motivo è consigliabile utilizzare una diversa termocoppia, ovvero quella che misura la temperatura del flusso in uscita, per costruire i profili di conversione e anche per regolare la temperatura del reattore. La soluzione migliore, ma di difficile realizzazione è installare un'ulteriore termocoppia che tocchi esattamente la superficie superiore del catalizzatore, in modo da avere una misura reale della temperatura a cui avviene la reazione e operare i corretti accoppiamenti temperatura-conversione.

Nomenclatura

p_i	Pressione parziale della specie i -esima
q	Flusso di calore
l	Lunghezza caratteristica
R	Velocità di reazione, costante universal dei gas, resistenza elettrica
T	Temperatura
ΔT	Intervallo di temperatura
ΔH	Entalpia di reazione
P	Pressione del reattore, potenza elettrica
I	Corrente elettrica
V	Tensione elettrica
t	Tempo
K	Costante di reazione
E	Energia di attivazione
Φ	Diametro
X	Conversione
$X(T)$	Conversione in funzione della temperatura
A, B, C	Specie chimiche
A^*, B^*, C^*	Specie chimiche adsorbite
$H\cdot$	Specie radicalica
σ	Sito attivo
N_c	Numero di composti

Apici e pedici

ads	Adsorbito
des	Desorbito
i	i -esima
A	Attivo
TOT	Totale

Abbreviazioni

LH	Meccanismo di Langmuir-Hinshelwood
ER	Meccanismo di Eley-Rideal

PSSH	Pseudo <i>pseudo-steady state hypothesis</i>
LIF	Laser Induced Fluorescence
CFD	Computational Fluid Dynamics
UHV	Ultra High Vacuum
TPD	Temperature Programmed Desorption
HR	Heating Rate
PID	Sistema di controllo Proporzionale Integrale Derivativo
LDPE	Polietilene a bassa densità
FF	Reattore a flusso frontale
FFC	Reattore a flusso frontale centrato
TC	Termocoppia
TCD	Rilevatore a conducibilità termica
FID	Rilevatore a ionizzazione a fiamma di idrogeno
XPS	Spettroscopia fotoelettronica a raggi X

Appendice A

GC e utilizzo di Unichrom

Per ragioni di costi e di flessibilità operativa il gascromat viene gestito da un programma sviluppato dalla società New Analytical Systems Ltd, denominato Unichrom. È stato speso un buon quantitativo di tempo per capire quali fossero le impostazioni migliori per rendere il software utilizzabile in maniera semplice e soprattutto per automatizzare l'analisi. È stato approfondito l'impiego del programma, interagendo con lo sviluppatore e ne è nata una guida, disponibile sui pc del laboratorio del DIPIC, periodicamente aggiornata, che descrive i passaggi fondamentali per utilizzare correttamente il software. Lo sviluppatore delle programma (contattabile per mail: Anton Kavalenka, anton@unichrom.com) è sempre stato molto disponibile a modifiche per venire incontro a specifiche esigenze come ad esempio la gestione della valvola di iniezione.

In questa Appendice A si vuole semplicemente richiamare quali siano le impostazioni corrette per il funzionamento del gascromatografo in maniera automatica, fondamentale per effettuare analisi di prove di lunga durata senza dover costantemente operare in maniera diretta.

La schermata principale di Unichrom è mostrata in Figura A.1. È stato creato un metodo, chiamato test-base.uwb che riporta tutte le impostazioni corrette per un'analisi veloce e semplice. Il metodo è comunque modificabile per diverse esigenze in modo agevole consultando la guida breve relativa al programma.

Il punto fondamentale riguarda le impostazioni di analisi automatiche. Tali impostazioni possono essere visualizzate e modificate, entrando nella scheda Samples, solitamente posizionata per ultima, a fianco a Chromatogram. Se questa non dovesse essere presente, cliccare sul menu View – Work Area – Add – Samples.

In questa scheda, visualizzata in Figura A.2 è presente una tabella in cui si trovano le principali impostazioni relative all'acquisizione automatica. Ogni casella della tabella verrà descritta in seguito:

- *List Name*: è il nome che si vuole dare alla lista di campionamenti.
- *Tower*: il valore corretto è 3, da non modificare.
- *Position, T sample, T exp, Volume*: sono parametri che teoricamente si potrebbero modificare, ma non sembrano avere alcun effetto sull'analisi. Si consiglia di lasciare quelli impostati così come sono

- *N injection*: è il numero di acquisizioni che si desidera effettuare di seguito. Da tenere in conto che ciascuna acquisizione porta via un tempo pari a quello della prova (impostato in 5 minuti) più circa un minuto per riportare lo strumento nelle condizioni iniziali.
- *Injected*: è il numero di campioni che sono stati acquisiti fino a quel momento. Nella Figura A.2 si vede che sono già state effettuate 176 acquisizioni sulle 200 previste.

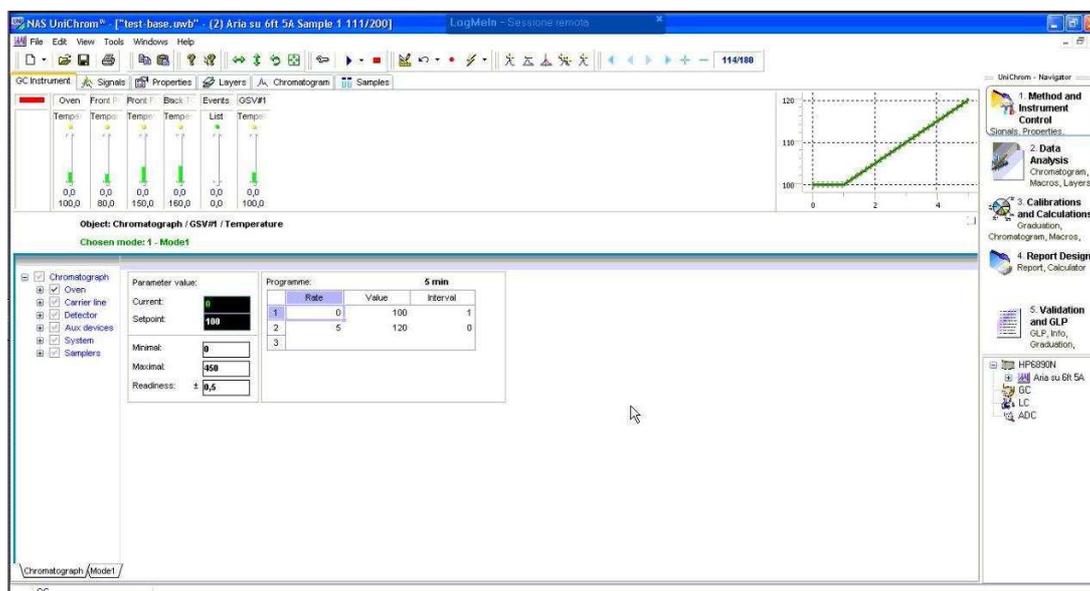


Figura A.1. Schermata principale di Unichrom

- *Mode*: è la modalità, ovvero la serie di impostazioni relative allo svolgimento della prova, quindi le temperature del forno, della valvola di ingresso, dei detector, nonché la durata della prova. Generalmente si lascia Model e si modificano le impostazioni dalla schermata principale di Unichrom (vedi Figura A.1.). Se si ha necessità di effettuare analisi con diverse impostazioni, si deve creare una nuova modalità che dovrà poi essere selezionata in questa casella.
- *Description*: descrizione della prova o delle analisi che si vogliono fare. È l'unico campo facoltativo

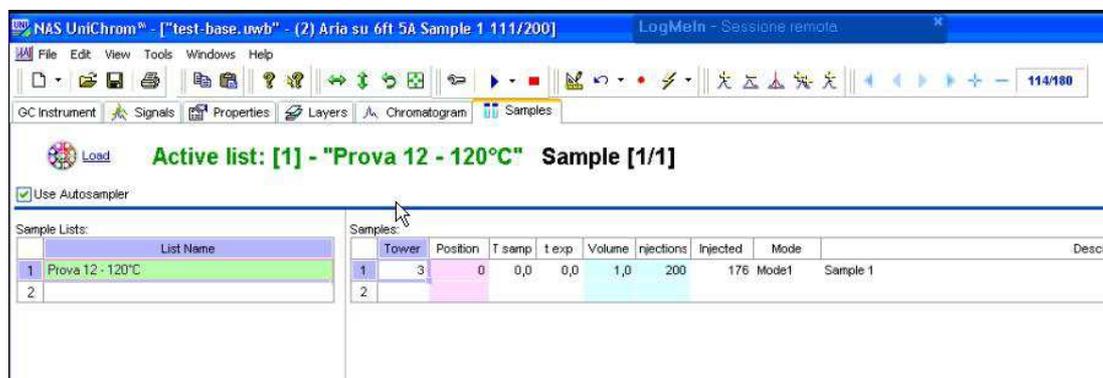


Figura A.2. Schermata Samples di Unichrom con le impostazioni per l'acquisizione automatica

Una volta impostato il ciclo di prove desiderato, spuntare *Use Autosampler* e cliccare su *Load*. Per far partire le analisi in serie sarà sufficiente attendere che la macchina raggiunga lo stato iniziale (luce verde lampeggiante nella schermata principale, sotto la casella *GC Instrument*) e cliccare su *Start Acquisition*.

Appendice B

ProfiliT.m

```
% Programma per analizzare i risultati di acquisizione delle temperature
% a partire da un file Excell in cui sono presenti i dati organizzati in
% 7 colonne: data - ora - tempi - dati termocoppia A3- dati termocoppia A4-
% dati termocoppia A5- dati termocoppia A6
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

function leggi_dati_xls
clc, close all, clear all, format compact
warning off all

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Funzione che disegna il grafico dei profili di temperatura di ciascuna
% termocoppia nel tempo e il grafico di differenza tra la temperatura del
% catalizzatore e quella del flusso in uscita
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

function disegna_grafico (nome_file,t,A3,A4,A5,A6);
figure(1)
plot(t,A3,t,A4,t,A5,t,A6,'Linewidth',3);
title(nome_file);

% set dei nomi di riferimento delle termocoppie nel grafico dei profili
set(gca,'Box','off'),xlabel('Time [sec]'),ylabel('T [°C]');
legend('T interno cilindro', 'T flusso in out', 'T catalizzatore', 'T
interno corpo')

figure(2)
DT=abs(A4-A5); % calcolo della differenza di T tra catalizzatore e flusso
plot(t,DT);
title(nome_file);

set(gca,'Box','off'),xlabel('Time [sec]'),ylabel('DeltaT [°C]');
legend('Differenza di T tra flusso e catalizzatore')

pause

end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% inserimento del numero della prova
n_prova=input('Digitare il numero della prova: ');
```

```

nome_file=strcat('Prova',num2str(n_prova));

% estrazione dei dati delle varie termocoppie dal file Excell
tempi=xlsread(nome_file, 1, 'C3:C20000');
TC_interno_cilindro=xlsread(nome_file, 1, 'D3:D20000');
TC_flusso_out=xlsread(nome_file, 1, 'E3:E20000');
TC_cat=xlsread(nome_file, 1, 'F3:F20000');
TC_interno_corpo=xlsread(nome_file, 1, 'G3:G20000');

t=tempi;
A3=TC_interno_cilindro;
A4=TC_flusso_out;
A5=TC_cat;
A6=TC_interno_corpo;

disegna_grafico(nome_file,t,A3,A4,A5,A6);

% scelta di tempi diversi per la visualizzazione di parti specifiche del
% grafici
i=1;
while i==1

risp = input('Vuoi selezionare tempi diversi? ', 's');
if risp == ('S')
    i = 1;
else
    i = 0;
end

if i==1
tmin=input ('Seleziona il tempo iniziale: ');
tmax=input ('Seleziona il tempo finale: ');

    % definizione di un tempo iniziale tmin definito dall'utente
    itmin= t>tmin;      % calcola l'indice del tempo tmin digitato
    tp=t(itmin);      % calcola il tempo minimo selezionato
    A3p=A3(itmin,:); % definisce idati della termocoppia A3 dall'istante
di tempo tmin
    A4p=A4(itmin,:); % definisce idati della termocoppia A4 dall'istante
di tempo tmin
    A5p=A5(itmin,:); % definisce idati della termocoppia A5 dall'istante
di tempo tmin
    A6p=A6(itmin,:); % definisce idati della termocoppia A6 dall'istante
di tempo tmin

    tmax=tmax-tmin;

    % analogo alla definizione di tmin ma per un tempo tmax
    itmax= t<tmax;
    tp=tp(itmax);
    A3p=A3p(itmax,:);
    A4p=A4p(itmax,:);
    A5p=A5p(itmax,:);
    A6p=A6p(itmax,:);

% richiama la funzione che disegna il grafico con i nuovi tempi selezionati
% dall'utente e i corrispondenti dati
disegna_grafico(nome_file,tp,A3p,A4p,A5p,A6p);

```


Appendice C

AnalisiProfiliHiden.m

```
% Programma per analizzare i risultati di acquisizione MID con Hiden a
% partire dal file .CSV
% avviare il programma una prima volta per definire tmin tmax e tcalib
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

function Analisi
clc, close all, clear all, format compact
warning off all

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Variabili da impostare
% massa dei reagenti di cui calcolare X(T)
reag=[2 32]; % massa dei reagenti di cui calcolare X(T)

%inserite nel vettore vrb
nump=34; % numero della prova
winp=10; % ampiezza del filtro
tmin=75; % tempo minimo considerato
tmax=950; % tempo massimo considerato (0=t(end))
nTplot=1; % temperatura considerata per X(T): 1-->T1, 2-->T2
on_off_retta=1; % switch retta di riferimento per X(T): 1-->on, 0-->off
nT=1; % definisci il numero di temperature

%matrice intervalli t per la retta di riferimento
tcalib=[84 860];

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

vrb=[nump winp tmin tmax nTplot on_off_retta nT];

% Definizione del nome del file da utilizzare e della directory
file = strcat('Prova',num2str(vrb(1)));
dir = 'C:\User\Luca\Dropbox\CatLab\Prove\'; % direcory Luca

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Funzione per caricare i dati
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
[p,r,T,rif,rifname,t,nomi,nomir,legT,Nseg,sleg,V,HR,cO2,cCmb]=Importazioneed
ati(dir,file,reag,nump);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Preprocessing dati: applicazione filtro e definizione intervallo dati
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
[p,T,t,tmin,tmax,winp,leg]=preprocessing(nomi,p,T,t,rif,rifname,Nseg,vrb,le
gT);
```

```

%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% % Calcolo delle conversioni
%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% Calcolo della X riscaldando la p sulla concentrazione iniziale
[aX]=conv(p,r,T);

%Riscalda la p utilizzando la retta di taratura
if vrb(6)
    [bX]= calibX(t,p,r,vrb,T,tcalib);
else
    bX=[];
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Grafici
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
[XM,Tm,TM]=graphics(aX,bX,T,t,p,nomi,nomir,leg,legT,vrb,file,rifname,sleg,V
,HR,cO2,cCmb);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Write xls
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
[Message]=wrtxls(t, reag, XM, tmin, tmax, winp, Tm, TM, nump);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Salva i dati in formato Matlab
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
save(file)

end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Funzioni
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Funzione per leggere i dati da file csv
% Estrae informazioni generali e le p di ogni singola prova
function
[p,r,T,rif,rifname,t,nomi,nomir,legT,Nseg,sleg,V,HR,cO2,cCmb]=ImportazioneD
ati(dir,file,reag,nump)

% Lettura dati
fid = fopen([dir, file, '.csv']);

while 1
    tline = fgetl(fid);

    N = strfind(tline, 'scans');
    if N>0, Nt = (tline(1:N-2)); end    % N di scans = N tempi a cui ci
sono dati

    N = strfind(tline, '"Scans"');

```

```

    if N>0, Nseg = str2num(tline(9:end)); N=0; end % Num di segnali
    acquisiti

    N = strfind(tline, 'Time');
    if N==1,
        nomi=strread(regexprep(regexprep(tline,' ',''),';',' '),'%s');
        nomi = nomi(3:end); % elimina Time, ms..
    break
    end % estrae i nomi delle colonne

end

    fmt='%d:%d:%d '; for i =1:Nseg+1, fmt = [fmt ' %g '];end
    A = fscanf(fid,fmt,[Nseg+4 inf]);
    t = A(4,:)/1000/60; % converte il tempo da ms a min
    A = A(5:end,:); % ridefinisce la matrice A considerando solo le pi e la
T

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% identificazione specie reagenti

%Riarrangiamento dati
rif=0;
iT=[0 0];
ip=ones(length(nomi),1);

for nT=1:length(iT)
    for i=1:length(nomi)
        if iT(1)==0
            if strcmp(nomi(i),'T1'),iT(1)=i;ip(i)=0;end % identifica
posizione T1
            end
            if iT(2)==0
                if strcmp(nomi(i),'T2'),iT(2)=i;ip(i)=0;end % identifica
posizione T2
            end
        end
    end
end

iT=iT(iT>0);
T=A(iT,:);
if length(iT)==1
    legT={['T1'}];
else
    legT={['T1'} {'T2'}];
end

nomi=nomi(ip>0);
p=A(ip>0,:);
r=zeros(1,length(nomi));

for j=1:length(reag)
    mass=reag(j);
for i=1:length(nomi)
    s=strcat('m',num2str(mass));
    ssem=strcat(s,'sem');

```

```

    if strcmp(nomi(i),s),r(i)=i;end % identifica posizione m(i)
    if strcmp(nomi(i),ssem),r(i)=i;end % identifica posizione m(i)sem

    if rif==0
        if strcmp(nomi(i),'Ptot'),rif=i;end % identifica posizione Ptot
    end
end
end

rifname='Ptot';
r=r(r>0);
nomir=nomi(r);

% condizioni operative da Diario
switch reag(1)
    case 2
        sleg=[{'H2'} {'O2'}];

cCmb=xlsread('DiarioB.xlsx','Diario',strcat('AG',num2str(num2str(nump))));
    case 16
        sleg=[{'CH4'} {'O2'}];

cCmb=xlsread('DiarioB.xlsx','Diario',strcat('AH',num2str(nump))));
    case 28
        sleg=[{'CO'} {'O2'}];

cCmb=xlsread('DiarioB.xlsx','Diario',strcat('AF',num2str(nump))));
end
V=xlsread('DiarioB.xlsx','Diario',strcat('Z',num2str(nump))));
cO2=xlsread('DiarioB.xlsx','Diario',strcat('AE',num2str(nump))));
HR=xlsread('DiarioB.xlsx','Diario',strcat('U',num2str(nump))));
cCmb=cCmb*100;
cO2=cO2*100;

end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Funzione per definire l'intervallo dei dati e applicare il filtro
% Andamento pressioni parziali riscalate su Ar.
function
[p,T,t,tmin,tmax,winp,leg]=preprocessing(nomi,p,T,t,rif,rifname,Nseg,vrb,legT)

% Verifica la presenza di Ptot all'interno dei dati
if rif==0
    mrif=input('Digitare massa del riferimento: ');
    rifname=strcat('m',num2str(mrif));
    for i=1:length(nomi)
        if strcmp(nomi(i),rifname),rif=i;end % identifica posizione rif(i)
    end
end
% Riscalca i segnali rispetto al riferimento
p = p./repmat(p(:,rif),1,Nseg-1);

% creazione della legenda
leg(1:size(T,2))=legT;leg(size(T,2)+1:length(nomi)+size(T,2))=nomi; %
crea la legenda considerando anche la T e importando la lista dalla
variabile nomi

```

```

% visualizzazione profili
figure(1)
set(1,'NumberTitle','off','Name','Pi & T');
set(1,'DefaultAxesColorOrder'); % crea nn gradazioni di colore per le
prossime nn linee

[h_axes, h_lines] =
plotyy(t,T,t,p,'plot','semilogy'),legend(leg,'Location','NorthEastOutside')
;
title(['Prova' num2str(vrb(1))]);

set(gca,'Box','off'),xlabel('Time [min]')
set(h_lines(1),'LineWidth',1.5,'Color','b');
set(get(h_axes(1),'XLabel'),'String','t [min]');
set(get(h_axes(1),'YLabel'),'String','T [°C]');
set(get(h_axes(2),'YLabel'),'String',strcat('pi/',rifname));

pause

% filtro dati per diminuire il rumore, buon risultato con winp = 15-20
winp=vrb(2);
p=filter(ones(1,winp)/winp,1,p);
T=filter(ones(1,winp)/winp,1,T);

% definire tmin e tmax da considerare
tmin=vrb(3);
if vrb(4)==0
    tmax=t(end);
else
    tmax=vrb(4);
end

% definizione di un tempo iniziale tmin definito dall'utente
itmin= t>tmin; % calcola l'indice del tempo tmin digitato
t=t(itmin); % calcola il tempo minimo selezionato
p=p(itmin,:); % definisce il profilo di pressioni parziali
dall'istante di tempo tmin
T=T(itmin); % definisce la T di partenza in corrispondenza di tmin

% analogo alla definizione di tmin ma per un tempo tmax
itmax= t<tmax;
t=t(itmax);
p=p(itmax,:);
T=T(itmax);

tmin=min(t);
tmax=max(t);

close all
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Funzione che riscalda la p sulla concentrazione iniziale o finale per il
% calcolo della x
function [aX]=conv(p,r,T)

% Determina le conversioni per i diversi reagenti

```

```

for i=1:length(r)
X(:,i)=1-(p(:,r(i))'/p(1,r(i)));
end

aX.X=X;
aX.T=T;
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Funzione che applica la retta di taratura per il calcolo di X
function [bX]= calibX(t,p,r,vrb,T,tcalib)
xcmb=[];Tmpt=[];Xcmb=[];

for j=1:vrb(7)
t1=tcalib(j,1);
t2=tcalib(j,2);
it1=find(t>t1);
it1=it1(1);
amp=5; % Definisce il numero di punti dell'intorno di it1 o it2 su cui
calcolare la media
it2=find(t<t2);
it2=it2(end);

for iX=1:length(r)
%Calcolo del punto iniziale
% individua l'indice dei valori richiesti. Non possiamo determinare
% direttamente il singolo punto ma bisogna determinare i valori subito
% minori o maggiori di quello desiderato
pcmbm1=mean(p(it1-amp:it1+amp,r(iX)));

% Calcolo del punto finale
pcmbm2=mean(p(it2-amp:it2+amp,r(iX)));

% Intervallo di tempo considerato
tretta=t(it1:it2);

% Calcolo dell'equazione della retta passante per i punti definiti
% Combustibile
mcmb=(pcmbm2-pcmbm1)/(t(it2)-t(it1));
qcmb=pcmbm2-mcmb*t(it2);
rifcmb=mcmb.*tretta+qcmb;

% Determina le conversioni per i diversi reagenti
xcmb = 1-p(it1:it2,r(iX))./rifcmb';
if iX==1
Xcmb((size(Xcmb,1)+1):(size(Xcmb,1)+size(xcmb)),iX)=xcmb;
else
Xcmb((size(Xcmb,1)-length(xcmb)+1):(size(Xcmb,1)),iX)=xcmb;
end

xcmb=0;
end
tmpt= T(it1:it2,vrb(5));
Tmpt((size(Tmpt,2)+1):(size(Tmpt,2)+size(tmpt)))=tmpt;

end
bX.X=Xcmb;
bX.T=Tmpt;

```

```

end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Grafici
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function
[XM,Tm,TM]=graphics(aX,bX,T,t,p,nomi,nomir,leg,legT,vrb,file,rifname,sleg,V
,HR,cO2,cCmb)

% Determina le temperature Tm (minima) e TM (massima) nell'intervallo
% definito dall'utente
[Tm,ITm] = min(aX.T);
[TM,ITM] = max(aX.T);

frmt='png'; % formato con cui salva le prove

% Figura 1: andamento pressioni parziali riscalate
% creazione della legenda

leg(1:max(size(legT)))=legT;leg(max(size(legT))+1:length(nomi)+max(size(leg
T)))=nomi; % crea la legenda considerando anche la T e importando la lista
dalla variabile nomi

% visualizzazione profili
figure(1)
set(1,'NumberTitle','off','Name','Pi & T');
set(1,'DefaultAxesColorOrder'); % crea nn gradazioni di colore per le
prossime nn linee

[h_axes, h_lines] =
plotyy(t,T,t,p,'plot','semilogy'),legend(leg,'Location','NorthEastOutside')
;
title(['Prova' num2str(vrb(1))]);

set(gca,'Box','off'),xlabel('Time [min]')
set(h_lines(1),'LineWidth',1.5,'Color','b');
set(get(h_axes(1),'XLabel'),'String','t [min]');
set(get(h_axes(1),'YLabel'),'String','T [°C]');
set(get(h_axes(2),'YLabel'),'String',strcat('pi/',rifname));

pause

% Figura 2: andamento della temperatura
figure(2)
plot(t,T,'Color','b','LineWidth',1.5)
legend(legT,'Location','NorthEastOutside');
title([strcat('Prova ',num2str(vrb(1))) '-Profilo di T ']);
xlabel('t [min]')
ylabel('T [°C]')
pause

% Figura 3-->n-esima: plot conversioni

% X(T) rispetto al valore iniziale
Tmpt=aX.T;
for nr=1:max(size(nomir))

```

```

% Raccolta risultati
X(:,nr)=aX.X(:,nr); % matrice conversione dei reagenti
XM(nr)=max(X(:,nr))*100;

yleg=nomir(nr);

    figure(nr+2) % 2 si riferisce al # di figure precedentemente stampate

    numcolor=30;
    for kcolor=1:numcolor
        cm1 = colormap(jet(numcolor));
        lA=Tmpt(length(Tmpt)/numcolor*(kcolor-
1)+1:length(Tmpt)/numcolor*kcolor);
        lB=X(length(Tmpt)/numcolor*(kcolor-
1)+1:length(Tmpt)/numcolor*kcolor,nr);
        line(lA,lB,'Color',cm1(kcolor,:),'LineWidth',1.5), hold on
    end

    colorbar
    title([strcat('Tot. flow rate [mL/min]:',num2str(V))
strcat(strcat(sleg(1),' [%vol]:'),num2str(cCmb)) strcat(strcat(sleg(2),'
[%vol]:'),num2str(cO2)) strcat('HR [°C/min]:',num2str(HR))])
%     title([strcat('Prova-',num2str(vrb(1))) strcat('Conversione-
',yleg)]);
    xlabel('T [°C]')
    ylabel(['X' yleg])
    axis([min(Tmpt) max(Tmpt) 0 1.1]);
    pause

end

if vrb(6)
% X(T) con la retta di riferimento
Tmpt=bX.T;
X=[];
for nr2=1:max(size(nomir))

% Raccolta risultati
X(:,nr2)=bX.X(:,nr2); % matrice conversione dei reagenti
XM(nr)=max(X(:,nr2))*100;

yleg=nomir(nr2);

    figure(2+nr+nr2) % 2 si riferisce al # di figure precedentemente
stampate

    numcolor=30;
    for kcolor=1:numcolor
        cm1 = colormap(jet(numcolor));
        lA=Tmpt(length(Tmpt)/numcolor*(kcolor-
1)+1:length(Tmpt)/numcolor*kcolor);
        lB=X(length(Tmpt)/numcolor*(kcolor-
1)+1:length(Tmpt)/numcolor*kcolor,nr2);
        line(lA,lB,'Color',cm1(kcolor,:),'LineWidth',1.5), hold on
    end

    colorbar

```

```

        title([strcat('Tot. flow rate [mL/min]:',num2str(V))
strcat(strcat(sleg(1),' [%vol]:'),num2str(cCmb)) strcat(strcat(sleg(2),'
[%vol]:'),num2str(cO2)) strcat('HR [°C/min]:',num2str(HR))]
%       title([strcat('Prova-',num2str(vrb(1))) strcat('Conversione-
',yleg)]);
        xlabel('T [°C]')
        ylabel(['X' yleg])
        axis([min(Tmpt) max(Tmpt) 0 1.1]);
        pause

end
else
    nr2=0;
end

% Salva le figure in files grafici
for kfig=1:2+nr+nr2
figure(kfig); print('-dpng','-
noui',strcat('\fig\',strcat(num2str(file),strcat('_',num2str(kfig)))));
end
close all

end

%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Scrive i dati su file xls
function [Message]=wrtxls(t, reag, XM, tmin, tmax, winp, Tm, TM, nump)

excel = ['DiarioB.xlsx'];
Message=strcat('eseguita prova numero_',num2str(nump))

% Scrive i dati su xls (durata test,Xcomb,XO2,tmax,tmin,winp,Tmax,Tmin)
Success = xlswrite([excel],max(t)/60,'Diario',strcat('E',num2str(nump)))
Success =
xlswrite([excel],size(reag,2),'Diario',strcat('CF',num2str(nump)))

switch reag(1)
    case 2
        Success =
xlswrite([excel],XM(1),'Diario',strcat('CG',num2str(nump)))
    case 16
        Success =
xlswrite([excel],XM(1),'Diario',strcat('CH',num2str(nump)))
    case 28
        Success =
xlswrite([excel],XM(1),'Diario',strcat('CI',num2str(nump)))
end

Success = xlswrite([excel],XM(2),'Diario',strcat('CJ',num2str(nump)))
Success = xlswrite([excel],tmin,'Diario',strcat('CO',num2str(nump)))
Success = xlswrite([excel],tmax,'Diario',strcat('CP',num2str(nump)))
Success = xlswrite([excel],winp,'Diario',strcat('CQ',num2str(nump)))
Success = xlswrite([excel],TM,'Diario',strcat('S',num2str(nump)))
Success = xlswrite([excel],Tm , 'Diario',strcat('T',num2str(nump) ))
end

```


Appendice D

ConfrontoProve.m

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Funzione per confrontare i grafici di più prove ottenuti dal programma
% AnalisiProfiliHiden
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

function confronto

close all
clc
clear all
warning off all

% Definire le prove che si vogliono confrontare.
prove=[27 28 34];

% Elaborazione dei grafici
np=length(prove);

cols='bgrcmkw';

for nb=1:np

    load(['Prova' num2str(prove(nb))])

    % Definire i nomi dei reagenti considerati nelle prove
    reag=2;
    switch reag
        case 1
            yleg=[{'CO'} {'O2'}];
        case 2
            yleg=[{'H2'} {'O2'}];
        case 3
            yleg=[{'CH4'} {'O2'}];
    end

    % Correzione automatica dell' scala delle temperature
    Tx(nb)=TM;

    figure(1)
    % subplot(1,2,1)
    plot(aX.T(:,1),aX.X(:,1),cols(nb),'Linewidth',1.5),hold on,
        title(strcat('Conversione-',yleg(1)))
        xlabel('T [°C]')
        ylabel(['X' yleg(1)])
    % Modificare a piacere l'intervallo x-axis delle T
```


Riferimenti bibliografici

1. Schmidt, L. D. (1998). *The Engineering Of Chemical Reactions*. Oxford University Press.
2. Carlo Cavallotti (2005). *Cinetica chimica applicata*. Politecnico di Milano
3. Marzia Blisi, Fiammetta Conforto e Laurent Desvillettes (2007). *Quasi steady-state approximation for reaction-diffusion equations*. Bulletin of the Institute of Mathematics Academia Sinica (New Series), Vol. 2, 823-850.
4. V. Dupont, S.-H. Zhang e A. Williams (2001). *Experiments and simulations of methane oxidation on a platinum surface*. Chemical Engineering Science 56, 2659-2670
5. Wei-Hsin Chen, Tin-Wei Chiu, Chen-I Hung, Mu-Rong Lin (2009). *Hysteresis and reaction characterization of methane catalytic partial oxidation on rhodium catalyst*. Journal of Power Sources 194, 467-477
6. W. Hauptmann, M. Votsmeier, J. Gieshoff, A. Drochner, H. Vogel (2009). *Inverse hysteresis during the NO oxidation on Pt under lean conditions*. Applied Catalysis B: Environmental 93, 22-29
7. Séverine Le Moal, Marco Moors, Jan Markus Essen, Conrad Becker, Klaus Wandelt (2010). *CO adsorption on clean and oxidized Pt₃Ti(111)*. Surface Science 604, 1637-1644
8. Stephen R. Turns (2000). *An introduction to combustion*. McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering
9. D.G. Vlachos (1996). *Homogeneous-heterogeneous oxidation reactions over platinum and inert surfaces*. Chemical Engineering Science, Vol. 51, No. 10, 2429-2438
10. D.G. Vlachos, P.-A. Bui (1996). *Catalytic ignition and extinction of hydrogen: comparison of simulations and experiments*. Surface Science 364, L625-L630
11. G. Luo, S.P. Vanka, N. Glumac (2004). *Fluid flow and transport processes in a large area atmospheric pressure stagnation flow CVD reactor for deposition of thin films*. International Journal of Heat and Mass Transfer 47, 4979-4994
12. D.W. Hahn, K.F. McCarty (1998). *Systematic study of diamond film deposition in an atmospheric-pressure stagnation-flow flame reactor*. Diamond and Related Materials 7, 1320-1327
13. P. A. Bui, D. G. Vlachos, P. R. Westmoreland (1996). *Homogenous ignition of hydrogen-air mixtures over platinum*. Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 1763-1777

14. T.V. Choudhary, S. Banerjee, V.R. Choudhary (2002). *Catalysts for combustion of methane and lower alkanes*. Applied Catalysis A: General 234, 1–23

Altre fonti:

Nicola Michelin (2011). *Misure di attività catalitica su catalizzatori modello*. Tesi Magistrale, Università di Padova.

Paolo Canu (2009). *Ingegneria delle reazioni chimiche*.

F. Van den Schoor, F. Norman, K. Vandermeiren, F. Verplaetsen, J. Berghmans, E. Van den Bulck (2009) *Flammability limits, limiting oxygen concentration and minimum inert gas/combustible ratio of H₂/CO/N₂/air mixtures*. International journal of hydrogen energy 34, 2069–2075

O. Deutschmann, R. Schmidt, F. Behrendt, J. Warnatz (1996). *Numerical model for catalytic ignition*. Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 1747–1754

Ioana Fechete, Ye Wang, Jacques C. Védrine (2012). *The past, present and future of heterogeneous catalysis*. Catalysis Today 7971, 1–26

Boy Cornils, and Wolfgang A. Herrmann (2003). *Concepts in homogeneous catalysis: the industrial view*. Journal of Catalysis 216, 23–31

Andrea Raffaelli (1998). *Che cos'è la spettrometria di massa*. Traduzione da “What is mass spectrometry”, ASMS (American Society for Mass Spectrometry)

Alexander A. Konnov (2008). *Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion*. Combustion and Flame 152, 507–52

