

***UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI***

***FEDERICO II***



**SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE**

**Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della  
Produzione Industriale**

**CORSI DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA PER  
L'AMBIENTE E IL TERRITORIO**

Tesi di laurea

**Abbattimento della CO<sub>2</sub> allo scarico di un veicolo  
mediante metanazione**

Relatore:

Ch.mo Prof. Ing.

Fabio Murena

Correlatore:

Ing. Maria Vittoria Prati

Candidato:

Lorenzo Gagliardo M67/237

Anno Accademico 2015 / 2016

Una delle più grandi rivoluzioni nel XX secolo è quella dei trasporti. Automobili, camion, e aeroplani insieme a treni e navi hanno creato un nuovo mondo sempre più dipendente dalla combustione di idrocarburi come benzina e gasolio. Uno dei principali contributi all'aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera deriva proprio dal settore dei trasporti.

Si stima che la concentrazione atmosferica di anidride carbonica sia aumentata da circa 280 ppm prima della rivoluzione industriale, a circa 390 ppm nel 2010, ed è inoltre previsto un ulteriore aumento fino a circa 590 ppm entro la fine de secolo.

In campo tecnico-scientifico, in materia di controllo delle emissioni, la tecnologia più studiata è quella della CCS (Carbon Capture and Sequestration), che consiste nella cattura della CO<sub>2</sub> dai gas di scarico di un impianto di potenza e nel successivo stoccaggio sotterraneo in depositi permanenti come pozzi di gas naturale o di petrolio esauriti o altre formazioni geologiche stabili. Recentemente, però, oltre alla CCS, si stanno sviluppando alcune tecnologie di CCU (Carbon Capture and Utilization) per l'utilizzo della CO<sub>2</sub> o la sua conversione in prodotti utili.

Alle tecniche di CCU appartiene la metanazione della CO<sub>2</sub> mediante processi catalitici.

L'idrogenazione catalitica della CO<sub>2</sub> è una scoperta che risale agli inizi del 1900 ed è conosciuta come metanazione della CO<sub>2</sub> o con il nome di "processo Sabatier" dal chimico francese Paul Sabatier. Questi, insieme ad altri collaboratori, dimostrò che facendo fluire una miscela di monossido di carbonio e idrogeno in rapporto di 1:3 in volume su nichel metallico finemente diviso a 250°C si ottengono metano e vapor d'acqua (1), e che lo stesso tipo di reazione si verifica a temperature un po' più elevate anche con una miscela di anidride carbonica e idrogeno in rapporto 1:4 (2), in entrambi i casi con una resa del 100%



Nonostante la metanazione della CO<sub>2</sub> sia termodinamicamente favorita, si tratta, infatti di una reazione esotermica e spontanea a temperatura ambiente ( $\Delta H_{25^\circ C} = -165$  kJ/mol,  $\Delta G_{25^\circ C} = -113$  kJ/mol), la stabilità della molecola di CO<sub>2</sub> impone delle barriere cinetiche che possono essere solo superate con l'utilizzo di un catalizzatore, per ottenere valori apprezzabili della velocità di reazione.

L'obiettivo principale della tesi è quello di verificare l'applicabilità del processo a scarichi reali di veicoli a due e a quattro ruote valutandone l'efficienza del processo. Si sono, inoltre, analizzati i risultati allo scopo di individuare le condizioni operative migliori per l'ottimizzazione del processo.

Lo scopo ultimo dell'attività di ricerca è lo sviluppo, in futuro, di un prototipo da applicare allo scarico degli autoveicoli.

Le prove di attività catalitica sono state condotte su un impianto di laboratorio costituito essenzialmente da un reattore a letto catalitico fisso, di geometria cilindrica strumentato per la conduzione di prove in condizione isoterme e l'analisi delle correnti gassose di ingresso e di uscita. Per l'analisi dei gas prodotti dalla reazione di Sabatier è stata utilizzata la tecnica della gascromatografia.

Per la conduzione delle prove sperimentali si è utilizzato un catalizzatore al rutenio, 5 wt.% on alumina, powder, reduced, dry (ALDRICH).

Sono state svolte sia prove utilizzando come reagenti miscele ideali, sia a valle di scarichi reali di due diversi veicoli : uno Scooter Parvisa Myspace 125 cc e una Fiat Panda Natural Power.

Le prove con miscele ideali, condotte con rapporto di alimentazione  $H_2/CO_2 \approx 4$  , tempo di contatto pari a 1.45 s e a  $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ , avevano l'obiettivo di verificare se il catalizzatore fosse soggetto a fenomeni di rapido decadimento dell'attività catalitica.

Le prove sullo scooter Parvisa, condotte con rapporto di alimentazione  $H_2/CO_2$  variabile tra 2.32 e 3.86, tempo di contatto variabile tra 0.63 s e 2.52 s e a  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ , avevano l'obiettivo di valutare il comportamento del catalizzatore in diverse condizioni operative su uno scarico reale.

Infine le prove sulla Fiat Panda, condotte con rapporto di alimentazione  $H_2/CO_2 \approx 4$  , tempo di contatto pari a 1.26 s e a  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ , avevano l'obiettivo di verificare e confrontare i risultati ottenuti per il veicolo a due ruote con uno scarico di un veicolo a quattro ruote. I dati sperimentali ottenuti sono stati analizzati allo scopo di valutare il grado di conversione, la selettività e la resa.

Le prove su miscele ideali hanno dimostrato che il catalizzatore non è soggetto a fenomeni di decadimento dell'attività catalitica molto rapidi. Dopo un tempo di funzionamento di circa 16 ore non si è infatti osservato alcun peggioramento delle prestazioni. L'apparecchiatura

sperimentale a disposizione non ha consentito l'effettuazione di prove ad alta temperatura per una stima della vita del catalizzatore.

Le prove su scarichi reali relative allo scooter Parvisa Myspace 125 cc e alla Fiat Panda Natural Power hanno dimostrato che il catalizzatore ha delle buone prestazioni anche in questi casi.

I risultati con l'utilizzo dello scooter Parvisa dimostrano una buona conversione, fino al 77%, e una elevata resa in CH<sub>4</sub>, fino al 72%, per rapporto di alimentazione H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> prossimo allo stechiometrico.

I risultati ottenuti con l'utilizzo della Fiat Panda sono interessanti per il grado di conversione, che supera il 90%, mentre resa e selettività presentano un'ampia deviazione standard che li rende di difficile interpretazione.

La sperimentazione condotta dà, quindi, delle buone aspettative per lo sviluppo del processo di metanazione allo scarico dei veicoli, ed è auspicabile un maggiore interesse e maggiori ricerche e sperimentazioni in questa direzione.