



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio sui sistemi catalitici di trattamento dei fumi provenienti dalla
combustione di biomasse lignocellulosiche per impianti cogenerativi di
piccola-media taglia

Debora Fino, Nunzio Russo



Report RdS/2012/086

STUDIO SUI SISTEMI CATALITICI DI TRATTAMENTO DEI FUMI PROVENIENTI DALLA COMBUSTIONE DI BIOMASSE LIGNOCELLULOSICHE PER IMPIANTI COGENERATIVI DI PICCOLA-MEDIA TAGLIA

Debora Fino, Nunzio Russo (Politecnico di Torino)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse a scarti

Responsabile Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Indice

Sommario	5
<i>Introduzione</i>	6
Descrizione delle attività svolte e risultati	6
<i>Fonti energetiche rinnovabili in Europa</i>	6
<i>Biomassa lignocellulosica</i>	7
<i>Sistemi di combustione biomasse lignocellulosiche</i>	8
<i>Emissioni in atmosfera da impianti di combustione di biomasse legnose</i>	8
<i>Reattori catalitici</i>	13
Conclusioni	27
Riferimenti bibliografici	28
Appendice	29

Sommario

Lo scopo di questa attività è quello di dare una panoramica sulle possibili soluzioni tecnologiche aventi un buon grado di maturità commerciale per l'abbattimento del particolato e degli inquinanti organici tipicamente emessi da impianti di combustione di biomasse lignocellulosiche con potenze termiche al focolare di almeno 1 MW. La prima parte della relazione è focalizzata su una panoramica introduttiva sullo stato dell'arte relativo alle fonti energetiche rinnovabili in Europa con particolare attenzione alle biomasse lignocellulosiche, agli impianti di combustione di biomasse legnose e alle emissioni in atmosfera da impianti di combustione di biomasse legnose. Vengono inoltre presentate le principali soluzioni tecnologiche atte a trattare le emissioni di particolato a monte di un sistema catalitico per l'abbattimento degli inquinanti gassosi. A tal proposito la seconda parte della relazione tratta l'adozione di reattori catalitici facendo una panoramica dei sistemi strutturati disponibili in commercio e delle classi di catalizzatori da utilizzare in funzione della speciazione delle specie chimiche inquinanti gassose da trattare. In conclusione, è possibile tracciare una matrice che fornisce una mappa materiali di supporto/principio attivo idonea a trattare le emissioni di VOC, IPA, CO, particolato in funzione della temperatura dei fumi, e della eventuale presenza degli avvelenanti tipici presenti in questo tipo di fumi. Vengono anche dati alcuni cenni sui costi delle tecnologie catalitiche proposte e una possibile attività sperimentale per lo sviluppo di un sistema catalitico specifico per l'abbattimento degli inquinanti gassosi emessi da impianti di combustione di biomasse lignocellulosiche con potenze termiche al focolare di almeno 1 MW.

Introduzione

Il ruolo attuale dell'energia derivante dalle biomasse e, in particolare, della dendro-energia (l'energia che deriva dalle biomasse ligno-cellulosiche) è un tema entrato nel dibattito politico ed economico internazionale per soddisfare la crescente domanda di energia, investendo questioni ambientali e sociali oltre che economiche. Le politiche ambientali hanno riconosciuto la funzione sostitutiva delle biomasse nei confronti dei tradizionali combustibili fossili, con la conseguente riduzione delle emissioni in atmosfera di carbonio di origine fossile [1-5].

Vi sono altre ragioni che stanno stimolando un'attenzione crescente verso le biomasse: la prevalente localizzazione delle risorse forestali in aree interne svantaggiate fa sì che i problemi della valorizzazione delle biomasse legnose si colleghino a quelli delle politiche di sviluppo delle aree marginali, così come la ricerca di opportunità di utilizzo alternativo dei terreni attualmente destinati a produzione agricole eccedentarie porta a valorizzare le produzioni specializzate di biomasse legnose come strumento di diversificazione e stabilizzazione delle economie rurali.

Descrizione delle attività svolte e risultati

Fonti energetiche rinnovabili in Europa

All'inizio del 2007 l'Unione Europea (UE) ha messo a punto una nuova politica energetica, espressione dell'impegno intrapreso a favore di un'economia basata sull'utilizzo di un'energia più sicura, più competitiva e più sostenibile. Uno dei fondamenti di tale politica è il riconoscimento della necessità di ricorrere sempre di più a fonti energetiche rinnovabili, sviluppabili all'interno dei confini nazionali in modo sostenibile. Secondo la direttiva 2009/28/CE sulla promozione dell'energia da fonti rinnovabili, approvata dal Parlamento Europeo e dal Consiglio Europeo il 23/04/2009, entro il 2020 il 20% del consumo finale di energia prodotta nei 25 Stati membri dovrà provenire da fonti energetiche rinnovabili. All'Italia, in particolare, è stato assegnato come obiettivo nazionale il raggiungimento del 17% (il contributo attuale è pari a circa il 6%).

Le fonti rinnovabili sono quella eolica, solare, geotermica, del moto ondoso, maremotrice, idraulica, biomasse, gas di discarica, gas residuati dai processi di depurazione e biogas; in particolare, per biomasse si intende: la parte biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali) e dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali urbani- sono un'alternativa fondamentale ai combustibili fossili. Il loro impiego permette di ridurre non soltanto le emissioni di gas a effetto serra provenienti dalla produzione e dal consumo di energia, ma anche dalla dipendenza della UE dalle importazioni di combustibili fossili (in particolare gas e petrolio). Per raggiungere l'ambizioso obiettivo di una quota pari al 20% di energie rinnovabili nel proprio mix energetico, l'UE prevede di potenziare gli sforzi nei settori dell'elettricità, del riscaldamento e del raffreddamento nonché in quello dei biocarburanti.

Nel nostro paese oltre il 50% del potenziale massimo teorico di sviluppo delle rinnovabili è legato alle biomasse. Il loro contributo appare determinante ai fini del raggiungimento dell'obiettivo europeo del *Climate Package*. Nel nostro Paese, i principali vantaggi nel produrre energia da biomasse sono il potenziale di produzione, sensibilmente superiore alle altre fonti rinnovabili, e il possibile forte contributo in termini di valore aggiunto, e quindi di PIL, ancora una volta sensibilmente superiore alle altre fonti rinnovabili (vedi Delibera AEEG, 2009). In Italia sono presenti 45 impianti a biomassa legnosa per una potenza installata pari a 449 MWe con una produzione di 2746,1 GWh/anno (vedi Rapporto GSE, 2009).

Le biomasse e loro derivati di maggior interesse sono:

- Legna o rifiuti biodegradabili solidi

- Olio vegetale puro: olio prodotto da piante oleaginose mediante pressione, estrazione o processi analoghi, greggio o raffinato ma chimicamente non modificato, qualora compatibile con il tipo di motore usato e con i corrispondenti requisiti in materia di emissioni.
- Grassi animali
- Biodiesel: estere metilico ricavato da un olio vegetale o animale, di tipo diesel,...
- Biogas: gas combustibile ricavato dalla biomassa e/o dalla parte biodegradabile dei rifiuti, che può essere trattato in un impianto di purificazione onde ottenere una qualità analoga a quella del gas naturale,...
- Gas pirolitico ottenuto dalla combustione in difetto di ossigeno di biomasse.

Biomassa lignocellulosica

La biomassa lignocellulosica è composta da carbonio (45-55 % in peso), idrogeno (5-7 % in peso), ossigeno (40-50 % in peso) e piccole tracce di zolfo (0-0.05 % in peso) and azoto (0-1.0 % in peso). Il carbone e l'idrogeno rappresentano i componenti del legno che possono essere combusti.

Un importante parametro per definire la biomassa legnosa è il contenuto d'acqua (o umidità) il quale, solitamente, è prossimo al 50-60% per legna di taglio fresco e può arrivare al 15% se stagionata.

Tab.1 Tenore di umidità per diverse specie legnose (fonte APAT)

Specie	Umidità, %
Pino silvestre	51,2
Abete rosso	40,5
Acerò rosso	46,8
Cerro	40,8

Tab.2 Potere calorifico inferiore per diverse fonti energetiche (fonte APAT)

Fonte energetica	PCI, kcal/kg
Latifoglie (20% d'umidità)	3400
Latifoglie (secco in stufa)	4540
Conifere (20% d'umidità)	3560
Conifere (secco in stufa)	4780
Paglia di frumento (10% d'umidità)	3700
Carbone (10% d'umidità)	6500
Petrolio	10500
Diesel	10150
Butano	10900
Propano	11900
Metano	12000
Gas naturale	8150
Elettricità	860 kcal/kwh

La combustione della legna porta alla vaporizzazione dell'acqua con relativa sottrazione del calore (in quanto occorrono 2444 kJ di calore per far evaporare un kg di acqua a 25 °C), determinando così, un potere calorifico effettivo minore a seconda dell'umidità di partenza.

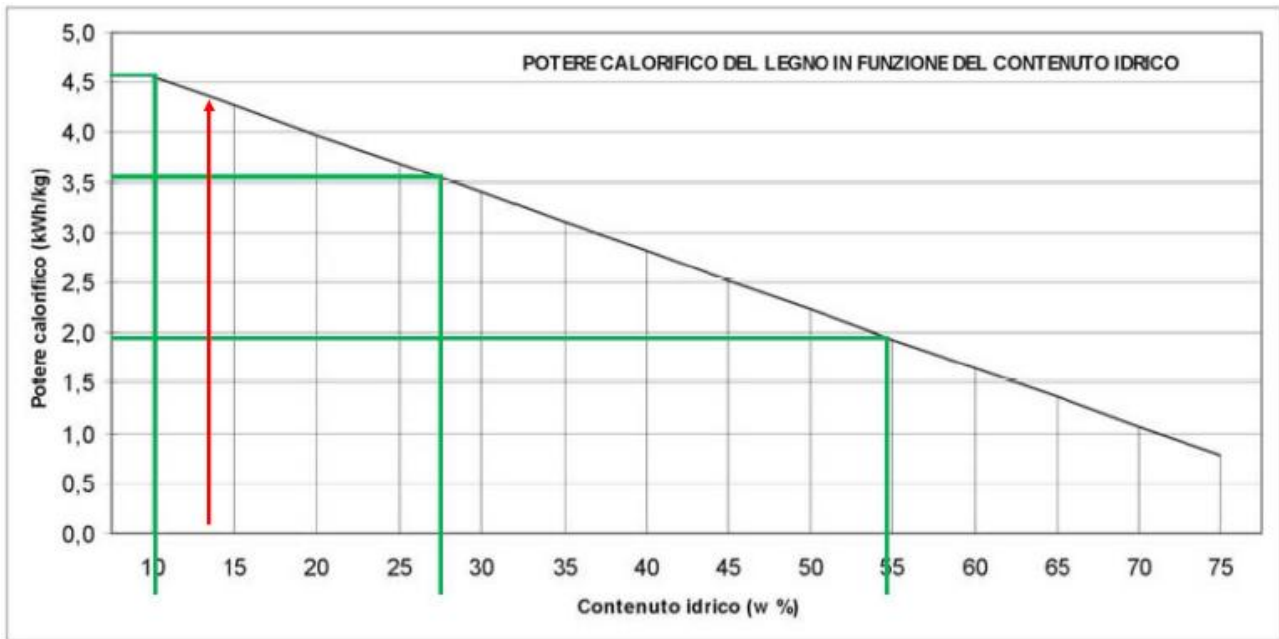


Fig.1 Andamento del potere calorifico del legno in funzione del contenuto idrico

Il potere calorifico effettivo può essere approssimativamente calcolato $5.32 - 6.01mr$ [kWh/kg] dove mr è il rapporto tra la quantità d'acqua e la quantità di materiale ligneo celluloso totale.

La biomassa lignocellulosica può essere valorizzata energeticamente per combustione diretta o previa pirolisi. In realtà vi sono allo studio nuove soluzioni ancora in fase sperimentale: idrolisi (o steam explosion) seguita da fermentazione per produrre Biogas o ETBE, pirolisi flash per produrre bio-olio, gassificazione seguita dal Fischer-Tropsch per l'ottenimento di benzine o gasoli sintetici.

Globalmente, la legna grezza costituisce una fonte primaria d'energia di grande rilevanza (7% del bilancio energetico complessivo per la *Food and Agriculture Organization*, 3% secondo l'*International Energy Agency*), specialmente nei paesi in via sviluppo, dove la legna contribuisce a soddisfare il 15% della domanda d'energia.

Sistemi di combustione biomasse lignocellulosiche

Alcuni impianti di combustione delle biomasse hanno un alto grado di innovazione tecnica e di automazione nel controllo della combustione e della rimozione delle ceneri e, di conseguenza, alti rendimenti e basse emissioni. Altri prodotti invece non raggiungono standard così elevati.

La qualità di un impianto di combustione è legata alle sue caratteristiche progettuali e costruttive, alle soluzioni applicate nell'ottimizzare la combustione ed al numero e qualità dei vari dispositivi di gestione, controllo e sicurezza dei quali è dotato il generatore di calore.

E' quindi necessario incentivare maggiormente l'immissione nel mercato di adeguati sistemi di controllo oltre agli opportuni accorgimenti progettuali negli impianti di combustione. Attraverso questo sistema è in parte possibile parlare di utilizzo energetico sostenibile delle biomasse e quindi rispettare i limiti emissivi imposti a livello nazionale ed europeo.

Emissioni in atmosfera da impianti di combustione di biomasse legnose

Le emissioni in atmosfera prodotte dalla combustione di biomasse legnose sono costituite da fumi di combustione, originati dalla completa ossidazione della sostanza organica presente all'interno della biomassa. Le sostanze inquinanti presenti nei fumi sono:

- polveri totali
- monossido di carbonio (CO)

- ossidi di azoto (espressi come NO_x)
- ossidi di zolfo (espressi come SO_x) e sostanze acide (HCl, HF, ecc.)
- carbonio organico totale (T.O.C.)

Tab.3 Valori limite per le emissioni di impianti a combustione di biomassa legnosa secondo il D.Lgs. 152/06, riferiti ad un tenore di ossigeno nell'effluente gassoso dell'11%. [1] Agli impianti di potenza termica nominale pari o superiore a 0,035 MW e non superiore a 0,15 MW si applica un valore di emissione per le polveri totali di 200 mg/Nm³ [2] Valori medi giornalieri

	Potenza termica nominale installata (MW)			
	[1] >0,15 ÷ ≤3	>3 ÷ ≤6	>6 ÷ ≤20	>20
Polveri totali	100 mg/Nm ³	30 mg/Nm ³	30 mg/Nm ³	30 mg/Nm ³
Carbonio organico totale (TOC)	-	-	30 mg/Nm ³	20 mg/Nm ³ [2]10 mg/Nm ³
Monossido di carbonio (CO)	350 mg/Nm ³	300 mg/Nm ³	250 mg/Nm ³ [2] 150 mg/Nm ³	200 mg/Nm ³ [2] 100 mg/Nm ³
Ossidi di azoto (espressi come NO ₂)	500 mg/Nm ³	500 mg/Nm ³	400 mg/Nm ³ [2] 300 mg/Nm ³	400 mg/Nm ³ [2] 200 mg/Nm ³
Ossidi di zolfo (espressi come SO ₂)	200 mg/Nm ³	200 mg/Nm ³	200 mg/Nm ³	200 mg/Nm ³

Come riportato in letteratura, la combustione di biomasse, produce un particolato che ha un grosso quantitativo di ceneri. La composizione tipica delle ceneri residue: sali di Na, Mg, K e Ca, sotto forma di solfati, fosfati e cloruri.

Considerando questo aspetto preliminare e la taglia degli impianti oggetto di questa investigazione (impianti con potenze termiche al focolare di almeno 1 MW) appare estremamente conveniente una preliminare filtrazione dei gas mediante le tecniche riportate di seguito. Una volta eliminata la maggior parte del particolato sarà possibile focalizzare tale ricerca su reattori strutturati catalitici per l'abbattimento degli inquinanti gassosi (CO e VOC) emessi ed eventualmente di una quota parte legata alla frazione organica solubile presente nel residuo di particolato non trattenuto dallo stadio di filtrazione preliminare. Per quanto riguarda le emissioni solide, i dispositivi filtranti più utilizzati sono quelli che garantiscono efficienze di abbattimento maggiori, di cui si illustrano di seguito brevemente le caratteristiche, i vantaggi e gli svantaggi:

Filtri in tessuto. Un filtro è costituito da un solido poroso che permette di trattenere le particelle di inquinante contenute in un gas. Le prestazioni di un filtro sono caratterizzate da due parametri: caduta di pressione e rendimento delle particelle.

Entrambi i parametri sono funzione del mezzo filtrante, che a sua volta è funzione della velocità di filtraggio. E' importante conoscere la distribuzione della grandezza delle particelle inquinanti per effettuare un filtraggio appropriato (ottimo). La selezione del mezzo filtrante è basata sulle condizioni operative. I principali parametri che dovrebbero essere considerati sono la temperatura, acidità alcalinità, solidità ed efficienza. Le particelle più grandi dei pori del filtro sono eliminate da un flusso di gas.

Le particelle più piccole vengono rimosse dai pori del filtro utilizzando la diffusione o l'attrazione elettrostatica. Inoltre un pre-rivestimento può essere utilizzato per migliorare l'efficienza. La grandezza dei

pori del mezzo filtrante varia sostanzialmente col tempo a causa della polvere inquinante depositata che forma uno strato.

I mezzi filtranti più comunemente usati utilizzano:

- tessuti
- carta
- plastica
- ceramica (per le applicazioni ad alta temperatura).

Diversamente dal filtraggio liquido-solido, il filtraggio di particelle di gas può essere svolto in due principali tipi di impianti:

- filtro a tasca
- filtro a cartuccia

Il progetto dei due impianti è simile. Tipicamente consiste in un numero di tasche o cartucce poste in modo verticale. Il gas passando in questo percorso, così formato, rilascia la percentuale di solido contenuta che si deposita a sua volta sul fondo.

I filtri a tasca possono essere azionati da movimenti meccanici (trapping) senza interrompere il filtraggio. Azioni acustiche possono essere usate. Il getto d'aria di uscita dal filtro può essere utilizzata in modo continuo o periodico per dissolvere solidi.

Questo metodo dipende dalle condizioni di lavoro e dalla concentrazione dei materiali. Il costo di un filtro è principalmente funzione della quantità di aria che bisogna filtrare. L'area richiesta dipende dal volume e dalla velocità di filtraggio. La velocità di filtraggio è limitata dal salto di pressione dato dalla velocità di passaggio del gas tra un filtro ed un altro. Questi fattori caratterizzano i parametri di un filtro. Presentano efficienze molto elevate (superiori al 99%), anche per le particelle submicroniche.

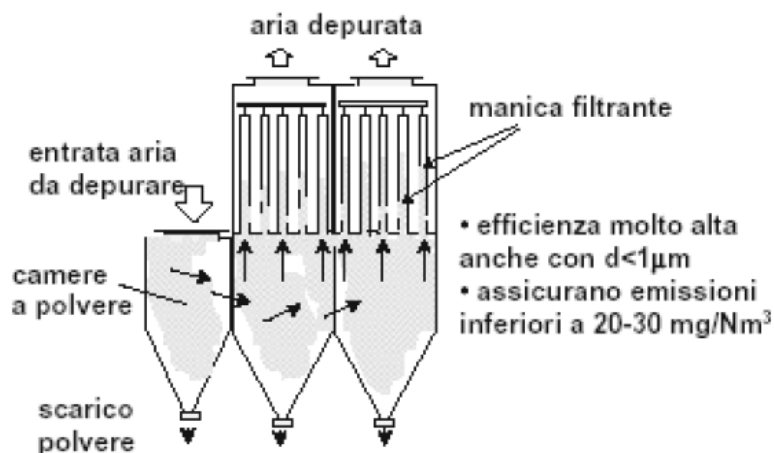


Fig.2 Depuratori a maniche

Tab.4 Vantaggi e svantaggi filtri in tessuto

Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none"> ● In generale, presentano alte efficienze di raccolta sia di particelle grossolane che sottili. ● L'efficienza e la caduta di pressione di filtri continuamente puliti, non sono influenzate da variazioni dei carichi di polvere in entrata. ● La polvere è separata secca senza consumi. Questa potrebbe essere riciclata. ● Le emissioni residue sono indipendenti dalla concentrazione presa. ● Operazioni semplici. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Non adatti né a polveri umide né viscosi. ● Rischio di esplosioni. ● L'elettricità statica potrebbe ostacolare la pulizia del filtro. ● Se dai forni sono rilasciate particelle molto calde o materiale pirolitico, c'è rischio di incendio delle casse in cui sono racchiusi i filtri.

Elettrofiltri. I precipitatori elettrostatici sono impiegati per rimuovere, utilizzando forze elettriche, particelle di liquido molto piccole e particelle solide da un flusso di gas. Essi operano attraverso la generazione a corona tra elettrodi ad alto voltaggio, rappresentati di solito da un sottile filo metallico e da un elettrodo passivo interrato come una piastra o un condotto. Le particelle, passando attraverso un campo elettrico, vengono ionizzate per mezzo di un flusso di ioni gassosi. Queste particelle sono trasportate, per effetto delle forze elettriche, verso l'elettrodo collettore al quale esse si attaccano per mezzo dell'attrazione elettrostatica. Le particelle sono rimosse dal collettore o attraverso uno spruzzo d'acqua oppure colpendolo periodicamente. Le particelle separate, caricate elettrostaticamente, vengono raccolte su appositi elettrodi dotati di un sistema vibrante per lo scarico del materiale depositato. Rispetto ai filtri a maniche, presentano una più semplice gestione e manutenzione e una minor sensibilità alla temperatura di ingresso dei fumi, ma di contro sono caratterizzati da costi più elevati e da una minor efficienza in caso di particolato o fumi scarsamente conduttivi.

Ci sono diversi tipi di precipitatori elettrostatici:

- Con elettrodi a piastre a secco o ad umido
- Con elettrodi a tubi a secco o ad umido

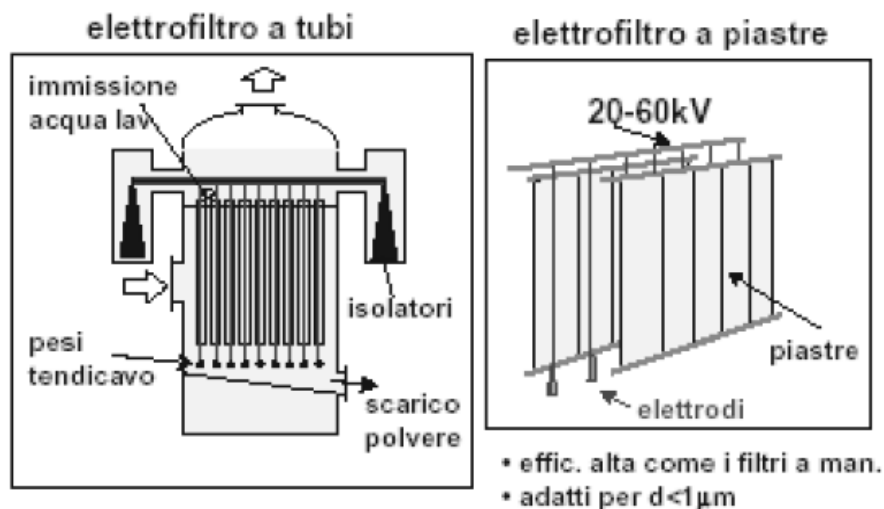


Fig.3 Depuratori elettrostatici (a tubi e a piastre)

Tab.5 Vantaggi e svantaggi separatori elettrostatici

Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none"> ● Alta efficienza per particelle piccole. ● Adatti ad ampi intervalli di temperatura, pressione e flusso del gas. ● Piccole cadute di pressione, ciò riduce l'energia richiesta. ● I precipitatori ad umido possono anche trattare particelle viscosi, nebbie e polveri molto resistenti ed esplosive. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Con quelli a secco ci sono rischi di esplosioni. ● Con quelli a secco, la capacità di separazione dipende dalla resistenza delle particelle. ● Il re-trascinamento potrebbe rappresentare un problema. ● Corrosione della parte superiore degli elettrodi dovuta a perdite d'aria e alla condensazione di acidi (problema nei precipitatori elettr. ad umido). ● Necessità di una corretta manutenzione. ● Sensibili variazioni delle condizioni della corrente di gas. ● Necessità di spazi relativamente ampi. ● Necessità di personale altamente qualificato. ● Necessità di precauzioni per la sicurezza del personale. ● I precipitatori ad umido non sono raccomandati per rimuovere particelle viscosi e umide.

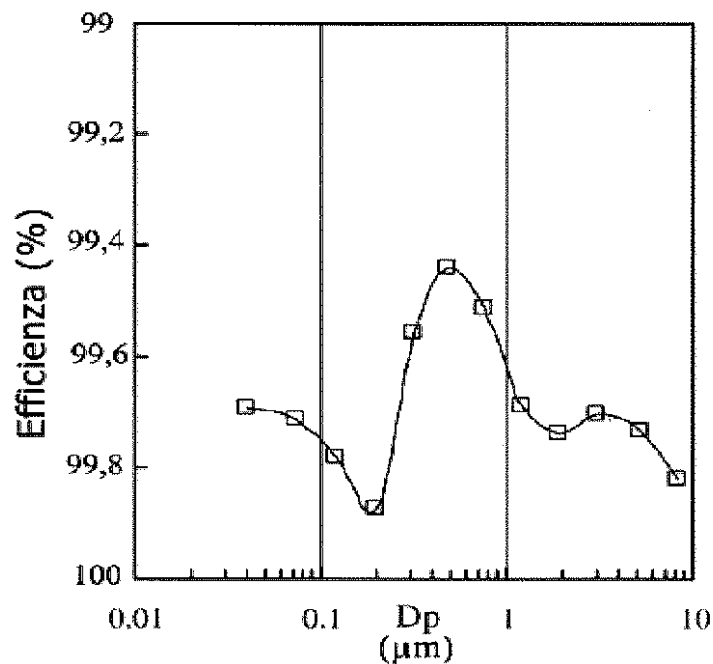
Filtri catalitici.

La filtrazione catalitica consiste in una eliminazione dei componenti gassosi, accompagnata dalla separazione del particolato. E' confrontabile alla filtrazione con filtri in tessuto. La differenza sta infatti solo nel materiale che costituisce il filtro: il filtro catalitico, essendo carico di un catalizzatore (sistema titanio/vanadio), distrugge gli inquinanti attraverso una reazione catalitica in fase gassosa. Le polveri separate saranno poi rimosse ed allontanate separatamente. Un filtro catalitico è costituito da una membrana di politetrafluoroetano (ePTFE), laminata ad un substrato catalitico del feltro. Il catalizzatore è infatti inserito nel substrato del feltro.

Tab.6 Vantaggi e svantaggi filtri catalitici

Vantaggi	Svantaggi
<ul style="list-style-type: none"> ● Distruzione di componenti gassosi pericolosi, senza residui contaminati. ● Riduzione dei rilasci totali di inquinanti pericolosi nell'ambiente. ● Facilmente adattabile e migliorabile. ● Non vi sono né costi operazionali, né di manutenzione. ● Non vi sono rifiuti solidi da allontanare. ● Non vi sono variazioni nelle procedure operative standard. ● Costi confrontabili con quelli sostenuti nell'impiego di carboni attivi in polvere. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Ristretti a temperature massime di 260 °C ● Benché il filtro rimuove le sostanze organiche in generale, specialmente furani e diossine, a tutte le temperature, per una adeguata distruzione appunto di furani e diossine si consiglia una temperatura di 155 °C. Infatti, a temperature più basse, questi potrebbero essere adsorbiti sul catalizzatore.

Dalle Fig.3 e 4 si vede che i filtri a manica sono in grado di separare polveri con un diametro inferiore a 1µm con un'efficienza prossima al 99%. Questi filtri lavorano molto bene anche nel caso di particelle ultrafini ($d_p < 0,1$ micrometri) e nano particelle ($d_p < 0,05$ micrometri) e risultano migliori rispetto ai filtri ad umido e agli elettrofiltri.



(efficienza di filtrazione dei filtri a manica)
(Cernuschi et al., 2009)

Fig.4 Efficienza di rimozione dei filtri a manica in funzione del diametro delle particelle da separare

Reattori catalitici

Come accennato nel paragrafo precedente, una volta eliminata la maggior parte del particolato è possibile focalizzare tale ricerca su reattori strutturati catalitici per l'abbattimento degli inquinanti gassosi (CO e VOC) emessi ed eventualmente di una quota parte legata alla frazione organica solubile presente nel residuo di particolato non trattenuto dallo stadio di filtrazione preliminare [6-10].

Reattori strutturati

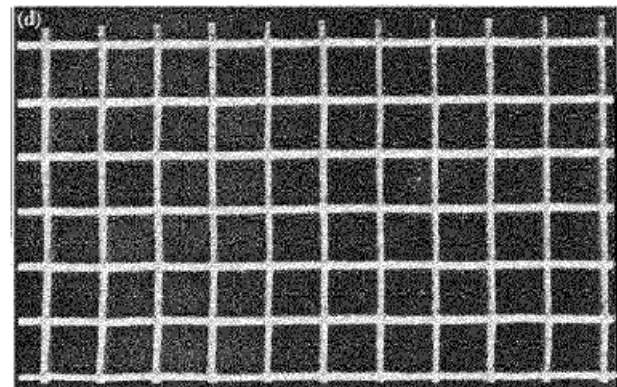
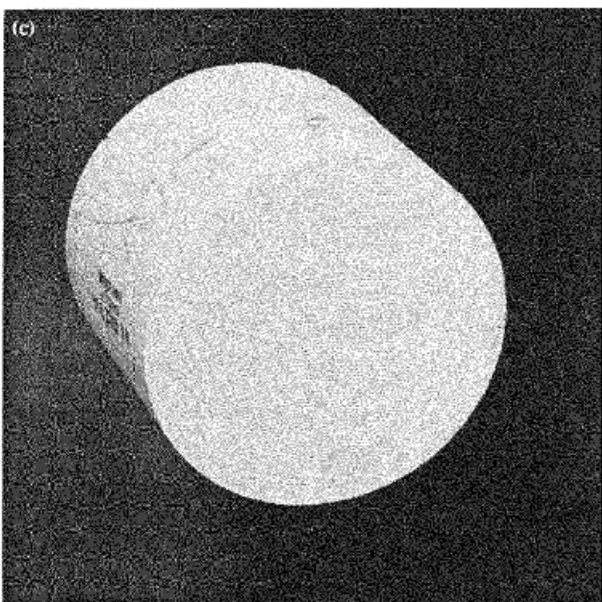
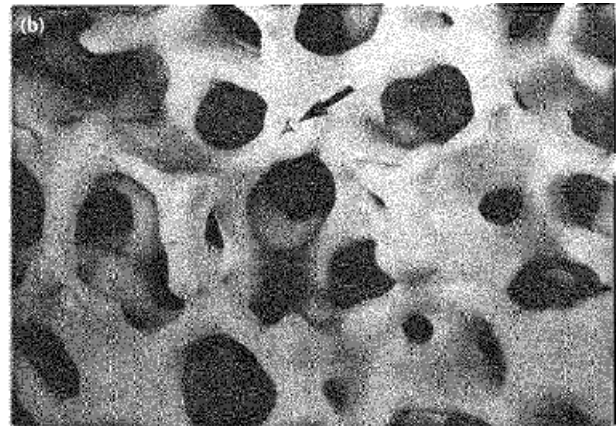
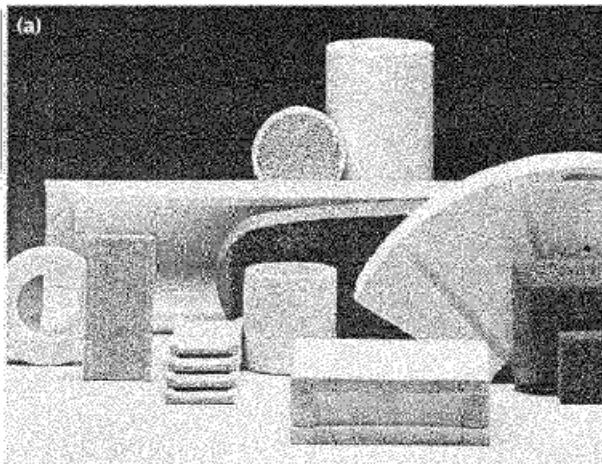
L'utilizzo della catalisi eterogenea per l'abbattimento di inquinanti richiede la deposizione del principio catalitico su un supporto strutturato che venga attraversato dai gas da trattare. I supporti strutturati più diffusi (vedi Fig. 5) per tale applicazione sono le schiume (foams) e i monoliti a nido d'ape (honeycomb) per via delle basse perdite di carico che comportano rispetto, ad esempio, all'utilizzo di reattori a letto impaccato.

Schiume ceramiche

Le schiume ceramiche, a volte indicate come reticolati ceramici, sono strutture cellulari tridimensionali in cui le cellule sono collegate da finestre aperte, dando elevata porosità dell'ordine di spazio vuoto dell' 80-90%. Questi materiali sono stati sviluppati, soprattutto negli ultimi dieci anni, per filtrare le impurità da metalli fusi ma in seguito sono stati oggetto di studio come supporti per catalizzatori. Le schiume ceramiche possiedono alcuni vantaggi rispetto ai monoliti a nido d'ape: una più ampia gamma di forme, disponibili a causa del metodo di preparazione discussi di seguito, la natura più tortuosa della porosità che migliora la miscelazione dei reagenti e favorisce le reazioni superficiali nonché il trasporto radiale all'interno del monolite.

La preparazione di schiume ceramiche si basa sull' impregnazione di schiume polimeriche, tipicamente poliuretano, con una sospensione di particelle inorganiche. Questo materiale composito viene poi trattato termicamente per bruciare il substrato polimerico e sinterizzare le particelle inorganiche. La struttura ceramica ottenuta replica la struttura originaria della schiuma polimerica. I dettagli di questo processo di infiltrazione del polimerico espanso sono spesso brevettati e scarsamente accessibili. In generale si può dire che il controllo delle proprietà della sospensione attraverso l'uso di un disperdente, un tensioattivo e un legante e il controllo del pH sono i parametri più importanti, così come la rampa di temperatura nella fase di trattamento termico.

Una procedura significativamente diversa da quella descritta sopra è stata sviluppata recentemente: questa si basa su una polimerizzazione *in situ* di un monomero organico in presenza di acqua, disperdenti, iniziatore catalitico e di polvere ceramica avente una determinata granulometria, seguita dall'uso di un agente schiumogeno. I principali vantaggi di questa nuova tecnica sembrano essere l'incremento significativo delle proprietà meccaniche prima della calcinazione, consentendo la lavorazione della schiuma prima del trattamento termico e della sinterizzazione, e l'estensione a pori più sottili di quelli ottenibili con la tecnica "replicativa". La figura 6 illustra le procedure seguite per la produzione di schiume utilizzando l'approccio tradizionale e quello nuovo di polimerizzazione *in-situ*.



Monolithic ceramic catalyst supports. **(a)** Examples of the range of shapes possible from ceramic foams; **(b)** $\approx 10\times$ magnification photograph of the ceramic foam structure illustrating the random structure and the triangular void artifact of the fabrication process (arrow); **(c)** cordierite honeycomb structure showing a typical example of a cylindrical monolith; and **(d)** a close-up of the honeycomb showing the square-channel architecture. Photographs (a) and (b) courtesy of Hi-Tech Ceramics, Alfred, NY; photographs (c) and (d) courtesy of Corning, Inc., Environmental Products Division, Corning, NY.)

Fig. 5 Esempi di supporti strutturati di tipo “schiuma” o “monolita a nido d’ape”.

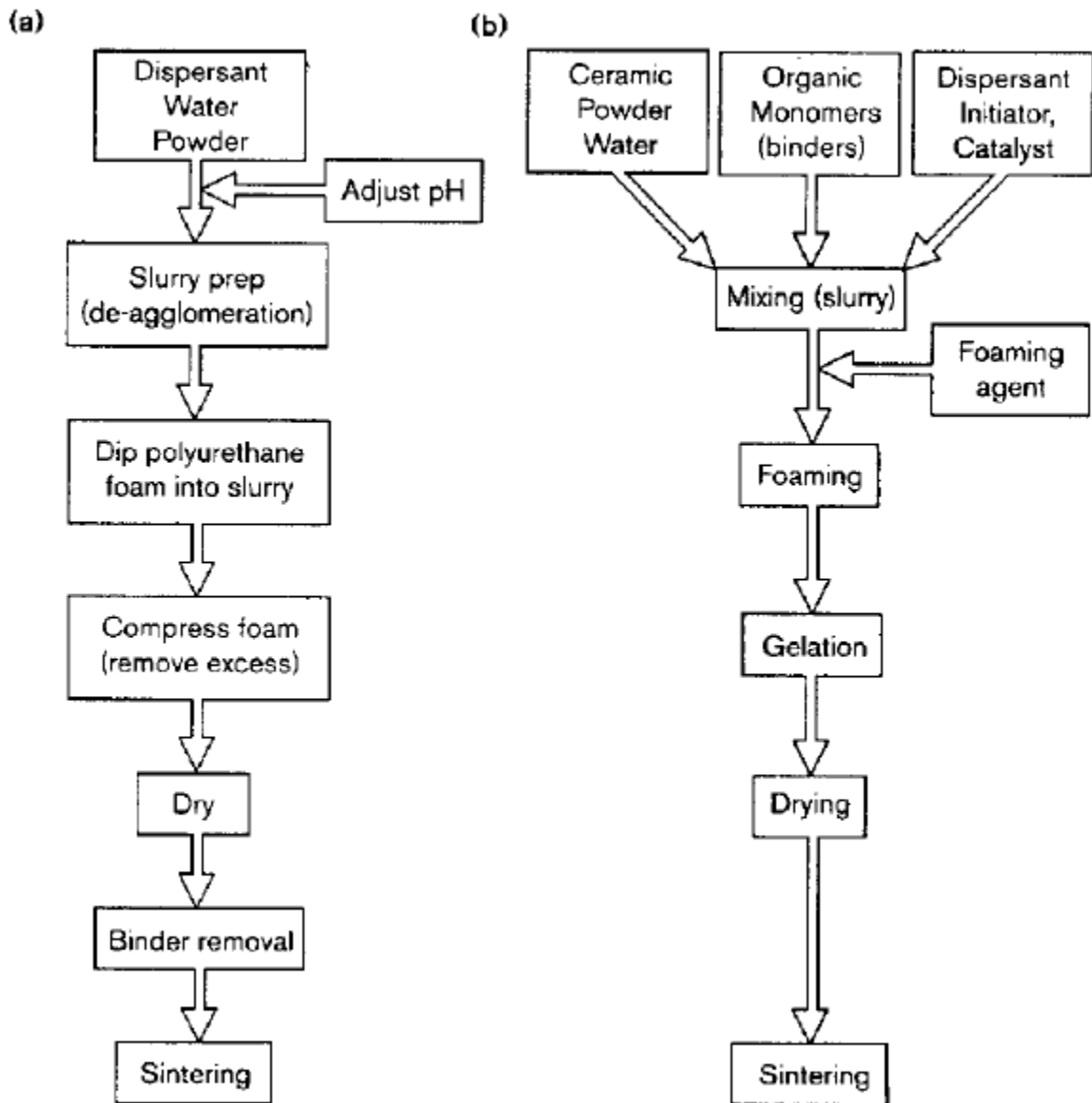


Fig. 6 Schemi di processo per la produzione di schiume utilizzando l'approccio tradizionale (a) e quello nuovo di polimerizzazione *in-situ* (b).

Le schiume ceramiche così prodotte hanno aree superficiali basse, dell'ordine di $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Considerando che in catalisi eterogenea l'area superficiale è un parametro fondamentale, appare necessario il rivestimento delle schiume con strati di ossido con l'obiettivo di aumentare l'area superficiale. Tale procedura viene definita wash-coating, in cui le schiume vengono rivestite di uno strato di γ -allumina su cui poi si deposita il principio catalitico vero e proprio. E' anche possibile, quando il sistema catalitico è un ossido, depositarlo senza il wash-coat di γ -allumina ma con minori risultati in termini di incremento dell'area superficiale specifica. Quando la schiuma è rivestita con γ -allumina, o qualsiasi forma di allumina idrata, la temperatura di utilizzo è limitata a circa $700 \text{ }^\circ\text{C}$ in quanto per temperature superiori l'area superficiale specifica è significativamente ridotta a causa della trasformazione ad altre forme cristalline di allumina.

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, si è constatato che è il principale svantaggio. Miglioramenti riguardanti la resistenza meccanica sono stati ottenuti utilizzando additivi e la tecnica tradizionale. Mediante questa tecnica è possibile, riempiendo completamente i pori del negativo polimerico con la massima quantità di un impasto ceramico, ottenere un materiale più denso ma a costo di una minore porosità.

Ad oggi, le schiume ceramiche più comuni dal punto di vista commerciale contengono allumina, mullite, zirconia, carburo di silicio e silice. Possono essere utilizzate in un largo campo di applicazioni poiché posseggono una combinazione unica di proprietà come ad esempio bassa densità, bassa conducibilità termica, bassa costante dielettrica, bassa massa termica, alta resistenza specifica, alta permeabilità, alta resistenza agli shock termici, alta porosità, alta resistenza alla corrosione chimica.

Se però consideriamo l'area geometrica specifica a parità di perdite di carico, le schiume ceramiche presentano valori di un ordine di grandezza inferiori rispetto ai monoliti a nido d'ape (vedi figure 7 e 8). Tale svantaggio è l'applicazione oggetto di questo documento comportano per le schiume ceramiche un'attenta valutazione della loro scelta.

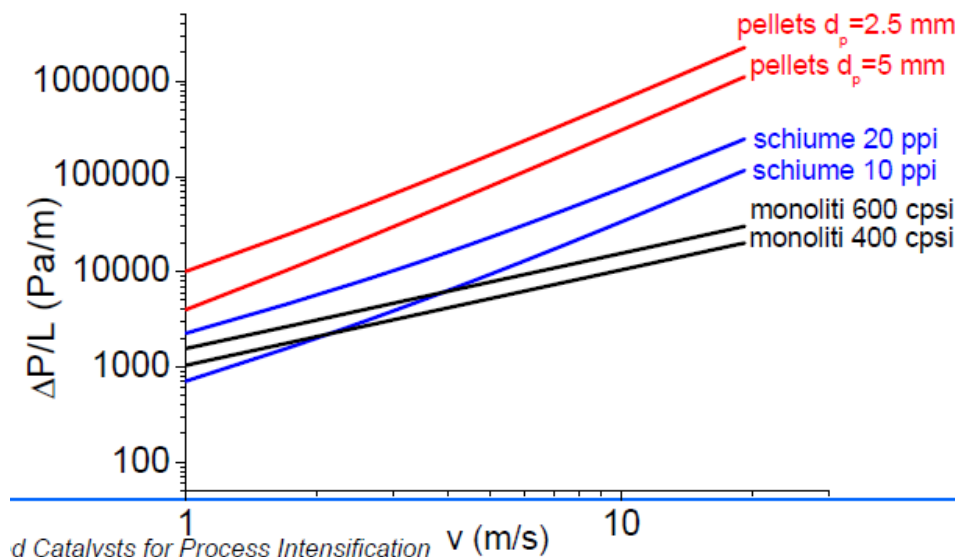


Fig. 7 Confronto delle perdite di carico per un reattore a letto impaccato (rosso), schiume ceramiche (blu) e monoliti a nido d'ape (nero) al variare della velocità superficiale.

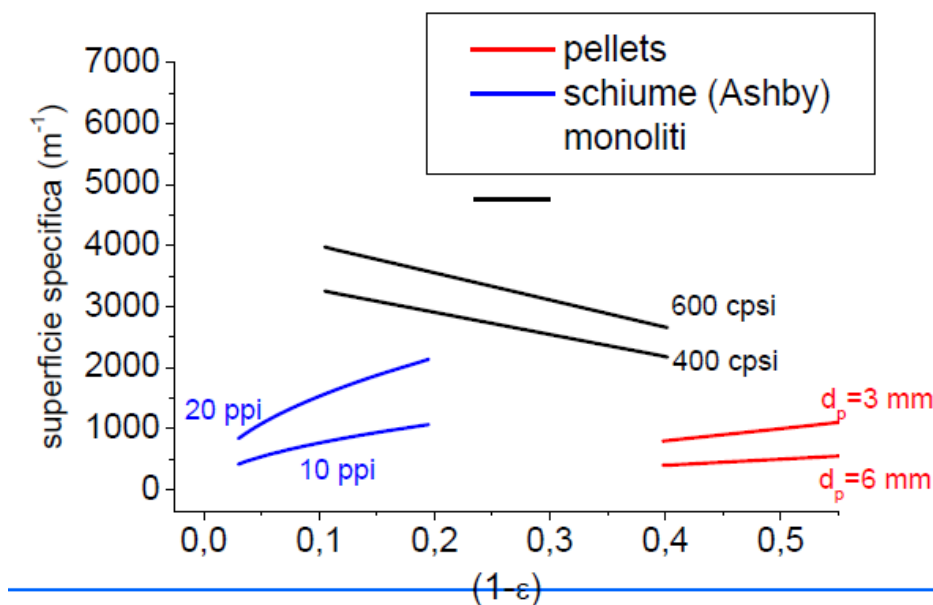


Fig. 8 Confronto della superficie geometrica per un reattore a letto impaccato (rosso), schiume ceramiche (blu) e monoliti a nido d'ape (nero) al variare del grado di vuoto.

Monoliti a nido d'ape

I monoliti a nido d'ape sono costituiti da una serie di canali disposti in strutture parallele o quasi parallele. La forma dei canali può essere differente: circolare, quadrata, triangolare, rettangolare, trapezoidale, esagonale (da cui il nome "nido d'ape"), sinusoidale, ... Le sezioni trasversali di alcuni monoliti tipici sono mostrate in fig. 9. La forma dell'intero blocco monolitico può essere adattata alla camera di reazione (vedi fig. 10).

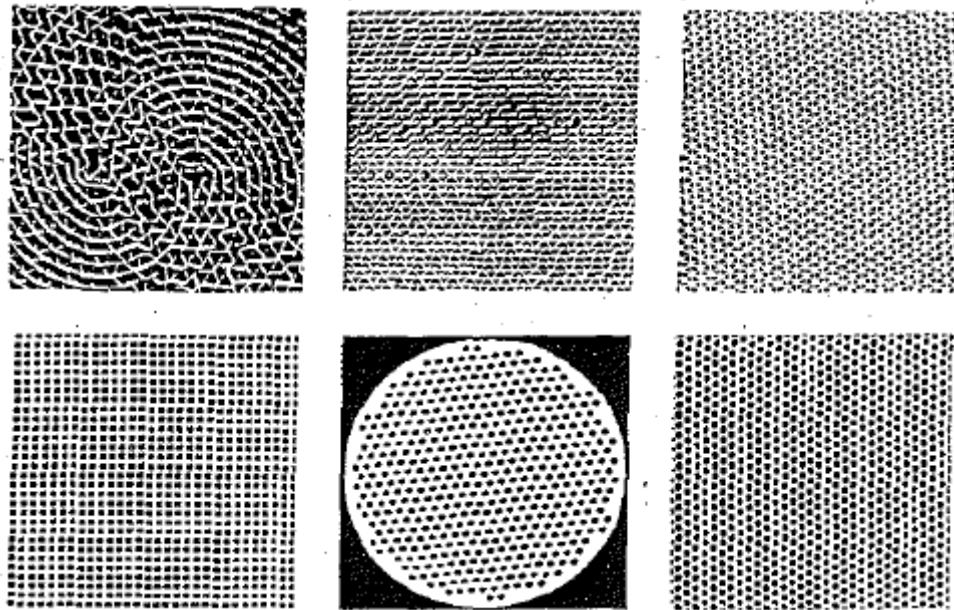


Fig. 9 Sezioni trasversali di alcuni monoliti a nido d'ape commerciali.

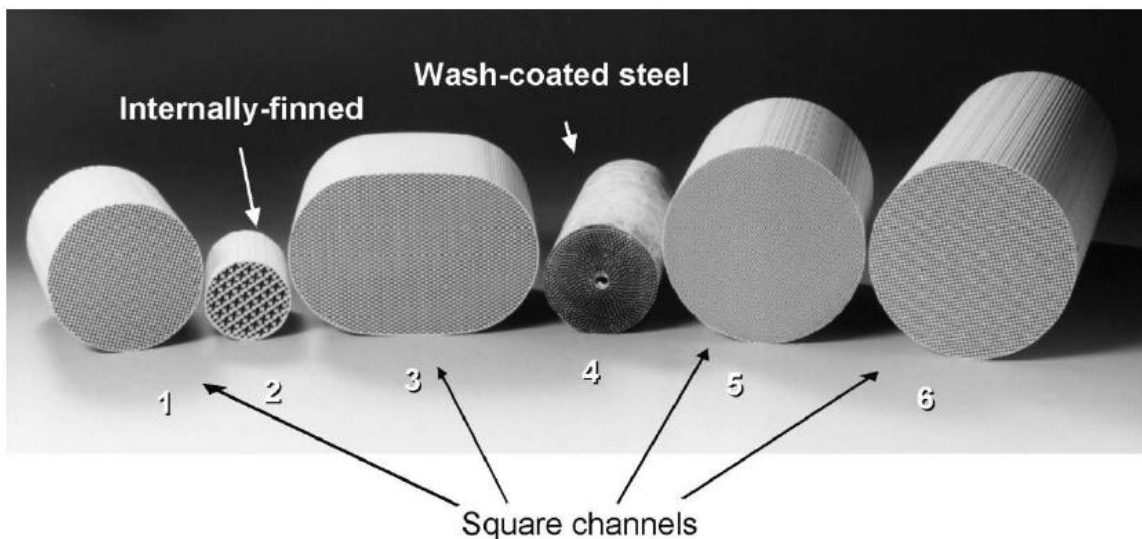


Fig.10 Esempi di monoliti a nido d'ape.

La densità di celle per monoliti ceramici varia da 9 a 600 celle per pollice quadro, mentre per i monoliti metallici si va da 18 a 800 celle per pollice quadro, a seconda della dimensione dell'apertura e dello spessore della parete. L'area aperta per questo tipo di supporti ceramici varia dal 60% al 80% mentre per i supporti metallici questa quantità raggiunge il 90%. Questa differenza è dovuta a valori inferiori di spessore

della parete. In figura 11 sono riportati i valori di area geometrica e di area aperta frontale in funzione dello spessore di parete e della sezione dei canali.

Per alcune applicazioni, monoliti diversi possono essere assemblati in una configurazione con densità di celle variabile lungo l'asse del reattore. In figura 12 è riportata una configurazione in cui il monolita con la minor densità di celle è nella parte anteriore del reattore, densità di celle intermedia nel mezzo, maggior densità di celle al fondo.

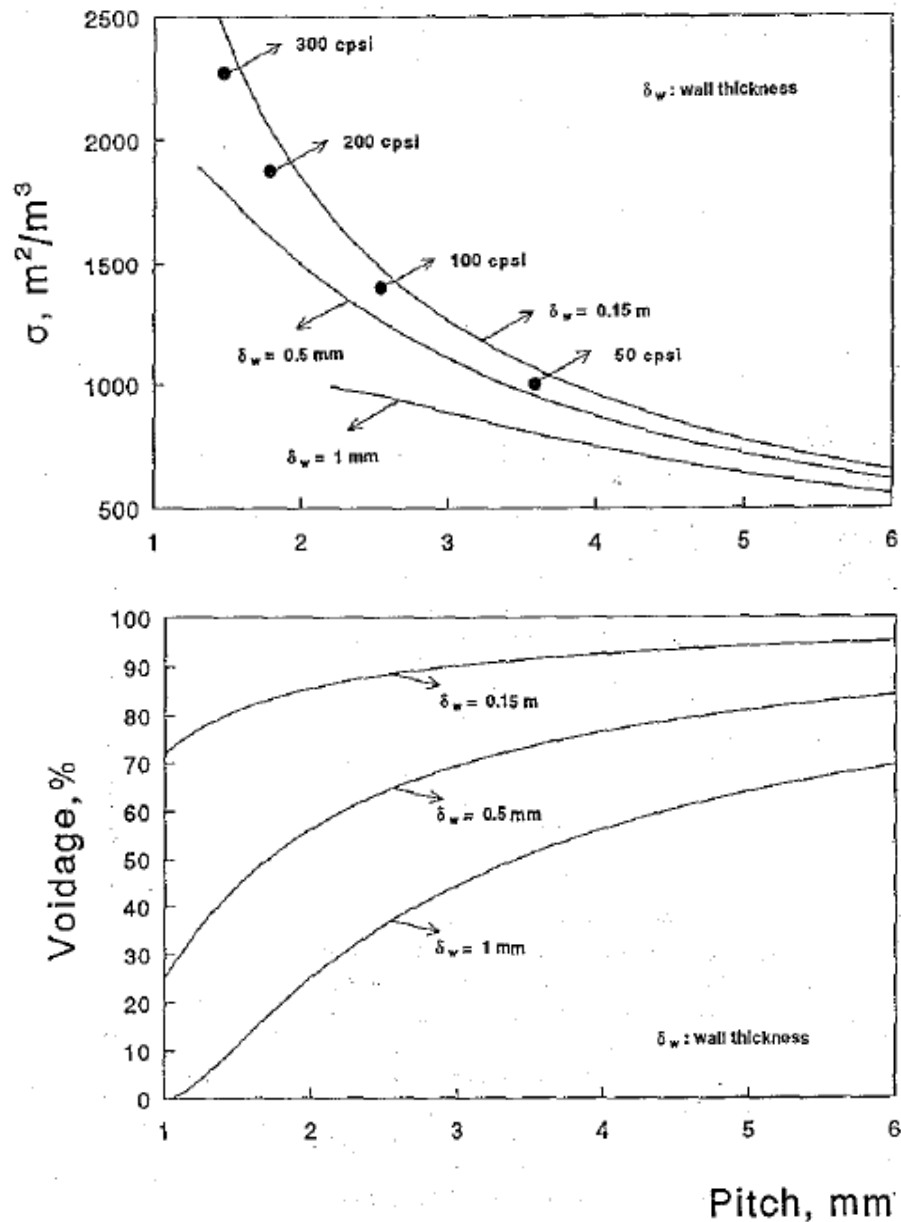


Fig. 11 Valori di area geometrica e di area aperta frontale in funzione dello spessore di parete e della sezione dei canali.

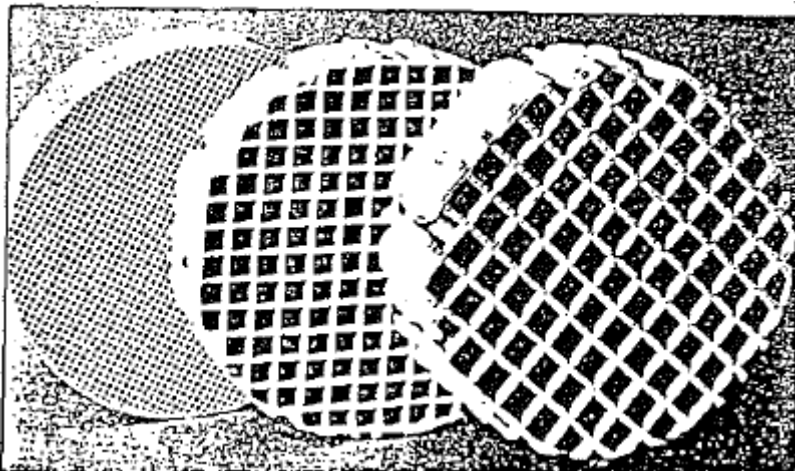


Fig. 12 Esempio di configurazione con densità di celle variabile lungo l'asse del reattore.

La geometria dei canali influisce sul flusso, come pure sul trasferimento di massa e di calore e, di conseguenza, sulle prestazioni del reattore catalitico. Non è possibile dare una risposta generale alla domanda su quale geometria sia la migliore. Il problema deve essere studiato per ogni specifica applicazione.

Le principali caratteristiche di monoliti disponibili in commercio sono indicate nella tabella 7, mentre quelle dei materiali utilizzati per la fabbricazione di monoliti sono riportate nella tabella 8.

I monoliti a nido d'ape possono essere di tipo ceramico o metallico, e i supporti strutturati di tipo ceramico possono essere suddivisi in supporti a bassa o alta area superficiale. I supporti ceramici a bassa area superficiale e quelli metallici sono stati sviluppati per il controllo delle emissioni in fase gassosa. In questo ambito, molta enfasi è stata posta sullo sviluppo di supporti strutturati con buone proprietà termiche come l'elevata resistenza agli shock termici, resistenza allo stress termico e refrattarietà.

Considerando le summenzionate premesse, la cordierite si è dimostrata essere ad esempio il materiale ceramico più adatto per applicazioni di combustione. Supporti strutturati a nido d'ape in cordierite possono essere prodotti con canali di apertura molto piccola (alta densità di celle), pareti molto sottili e ottima robustezza meccanica (valori di resistenza assiale alla compressione di circa 20 MPa). La cordierite inoltre presenta un basso coefficiente di dilatazione termica. Ciò rende il supporto stabile in contesti in cui si hanno frequenti variazioni di temperatura. Alcuni dati sulla dilatazione termica di supporti strutturati della Corning, cordierite inclusa, sono mostrati in fig. 13. Altre proprietà fisiche di alcuni monoliti a nido d'ape in cordierite della Corning sono riportati nella Tabella 9. Per alcune applicazioni ad alta temperatura l'uso della cordierite è tuttavia limitato dal suo basso punto di fusione (1735 K).

Tab. 7 Le principali caratteristiche di monoliti disponibili in commercio

Characteristics of Some Commercial Monoliths

Manufacturer	Material	Trade name	Thermal characteristics		
			Upper temperature limit, K	Thermal shock resistance ^a	Crushing strength ^a
American Lava Corporation (3M Company)	Lithia-alumina-silica	Thermacomb 843	1367	***	
	Cordierite	Thermacomb LTE	1470	***	**
	Cordierite	Thermacomb 795	1470	***	**
	Zircon-mullite	Thermacomb 784	1730	**	**
	Mullite	Thermacomb MD3	1700	**(*)	**
	Dese 96% alumina	Thermacomb 614	1810	*	
Corning Glass Works	Cordierite	Celcor 9475	1470	***	**
	Mullite-aluminum-titanate		1920	**	**
	Cordierite-mullite	Celcor 9480	1720	**	***
	Zirconia-spinel		1970	*	**
	Alumina		1870	*	**
	Mullite	Celcor 9406	2120	*	**
	Zirconia		2470	**	**
E.I. du Pont de Nemours & Company	Alumina	Torvex	1770	*	**
	Mullite		1620	*	**
General Refractories Company	Cordierite	Versagrid	1670	**	**
	Mullite		1920	*	**
W.R. Grace & Company	Cordierite	Poramic	1470	***	**
Norton Company	Silicon carbide	Spectramic RX 387	1920	**	***
	Silicon nitride	Spectramic RX 384	1810	**	***
Annawerke	Alumina				**
Ceramtec	Cordierite		1670	***	**
NGK	Cordierite		1670	***	**
Ceramiques et Composites	Silicon carbide		1720 in air	**	***
			2070 inert	**	***
	Silicon nitride		1470 in air	**	***
			1770 inert	**	***
Coors	Mullite		1720	*	**
	Alumina		2220	*	**
Camet	Stainless steel	Camet		***	
Kentucky Metals		Kanthal A-1	1670	***	
Johnson Matthey Corporation, Behr, Emitec, Nippon Yakin	Fe-Cr-Al-Yt	Fecralloy	1520	***	**

***, excellent; **, good; *, fair.

Tab. 8 Le principali caratteristiche dei materiali utilizzati per la fabbricazione di monoliti
Materials of Monolith Supports

Name	Composition	Cost	Notes
Alumina	α - or γ - Al_2O_3	Low	Most common high temperature
Cordierite	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	Moderate	The lowest thermal expansion
Cordierite-Mullit	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ - $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Moderate	
Magnesium alumin- ate-spinel	$\text{MgO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$		
Mullite	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Moderate	Good corrosion resistance
Silicon carbide	SiC	Low-high	Does not self-bond easily
Silicon nitride	Si_3N_4	Low-high	Does not self-bond easily
Spinel	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$		
Titania	TiO_2		
Zeolites	Al_2O_3 - SiO_2		
Zirconia	ZrO_2	Moderate-high	Can be used at temperatures above 2480 K
Zirconia-spinel	ZrO_2 - $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$		
Zircon-mullite	ZrSiO_4 - $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$		
Metallic	Stainless steel	Low	
	Fe-Cr-Al-Yt	Low	

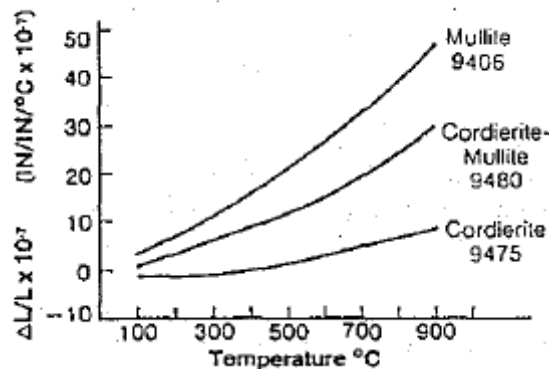


Fig. 13 Dati sulla dilatazione termica di supporti strutturati della Corning.

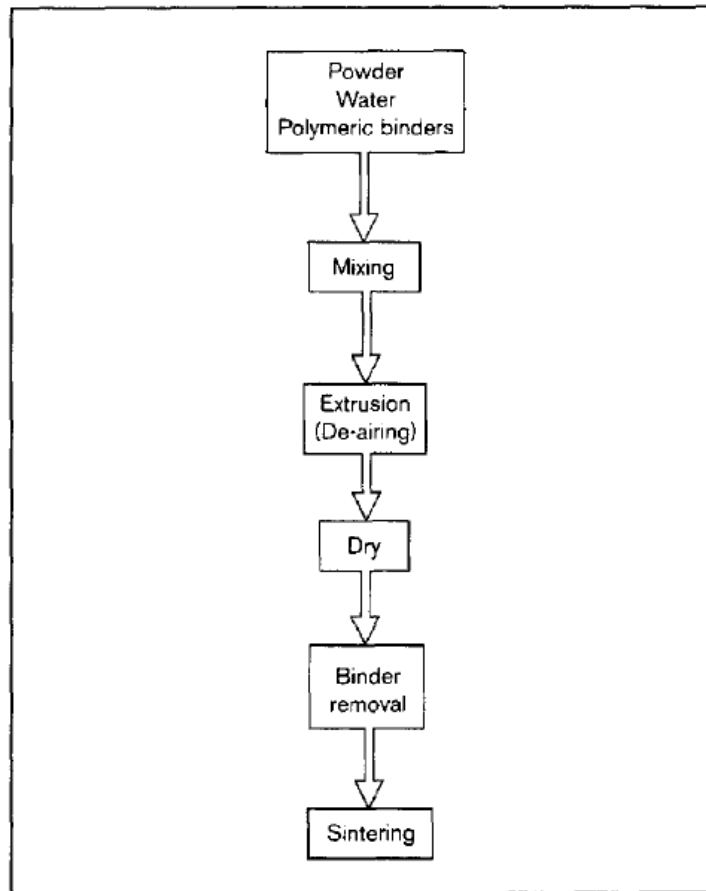
Tab. 9 Altre proprietà fisiche di alcuni monoliti a nido d'ape in cordierite della Corning
Physical Properties of Cordierite Monolithic Ceramics

Compositional phase assemblage	Code				
	9475 Cordi- erite	9482 Cordi- erite	9483 Cordi- erite	EX-68 Cordi- erite	9480 Cordi- erite + mullite
Open porosity, %	33	50	42	0	37
Mean pore size, μm	3-4	12	21	—	3.8
Coeff. of thermal expansion, (300-1275 K), $\times 10^{-7}/\text{K}$	10	12	12	36	31
Axial crushing strength, MPa	21	10	10.5		
Melting temperature, K	~1725	~1725	~1725	~1725	~1725

I monoliti metallici a nido d'ape sono realizzati in acciaio inox (Camet) o leghe metalliche come Kanthal (5,5% di Al, 22% Cr, 0,5% Co) e FeCrAlloy (0,5-12% Al, 20% Cr, 0,1-3% Y). La superficie delle leghe metalliche contenenti alluminio viene trattata termicamente in modo da far migrare l'alluminio in superficie con la formazione di ossido di alluminio su cui poi si potrà depositare mediante wash coating della γ -allumina. Commercialmente i monoliti metallici vengono realizzati a partire da laminati metallici aventi spessore compreso tra 50 -125 μm . La refrattarietà dei supporti metallici è inferiore (massima temperatura di utilizzo 1670 K) a quella dei ceramici (fino a 2470 K). Al contrario, la conducibilità termica dei monoliti metallici è ben superiore a quello dei ceramici. A causa del maggior grado di vuoto, la massa dei monoliti metallici e la loro capacità termica sono inferiori rispetto ai monoliti ceramici. Pertanto l'innesco di una reazione procede più velocemente con l'adozione di monoliti metallici. Come già detto per il caso delle schiume ceramiche, anche per i monoliti a nido d'ape è necessario depositare uno strato di materiale ceramico al fine di incrementare l'area superficiale e quindi la possibilità di disperdere meglio il principio catalitico. In Tabella 10 sono riportati i carriers più comuni da depositare. Le strutture a nido d'ape ceramiche sono prodotte esclusivamente attraverso il processo di estrusione. Il materiale da estrudere è generalmente una miscela di polveri ceramiche e sostanze plasticizzanti per dare performance positiva di estrusione. La figura 14 delinea l'approccio utilizzato per fabbricare strutture a nido d'ape ceramiche. La chiave per la fabbricazione di honeycombs di alta qualità risiede nella qualità delle matrici di estrusione e nel controllo della plasticità della massa prima dell'estrusione. Dopo l'estrusione, i substrati vengono essiccati, poi trattati termicamente per ottenere la sinterizzazione del ceramico.

Tab. 10 Alcune caratteristiche chimico-fisiche dei più comuni wash-coat
High-Surface-Area Monoliths

Material	Int. surface area (m^2/g)	Medium pore size (nm)	Upper temp. limit (K)
γ -Alumina	180-200	3.5	923
Other transition alumina (δ , θ , κ)	80-100	14.0	1273
Alumina Silica (93%-7%)	130-160	10.0	1273
Silica	150-160	Bimodal	823
Titania (anatase)	50	9.0	823



Processing routes for the preparation of honeycombs [18**,21]. If the material to be extruded contains sufficient clay, it is not usually necessary to add the polymeric additives.

Fig. 14 Processo di produzione di monoliti a nido d'ape ceramici.

Sistemi catalitici per l'abbattimento dei VOC

Il metodo di incenerimento catalitico è diventato molto vantaggioso, rapportato ad altre tecnologie di abbattimento, perché, in molti casi, è più versatile ed economico soprattutto per le emissioni a basse concentrazioni (vale a dire, <5.000 vppm). La temperatura di esercizio e la eventuale necessità di preriscaldamento varia, a seconda della molecola organica da ossidare, velocità spaziale, la composizione del gas da trattare (cioè, contaminanti, vapore acqueo, e così via), e la concentrazione delle molecole organiche presenti. Tipici esempi di temperature di funzionamento sono riportati in Tabella 11.

Tab. 11 Temperature di funzionamento per la riduzione catalitica di composti organici

Name of constituent	Chemical formula	Formula weight	Temperature rise at 1,000 vppm (°C)	Operating temperature (°C)	Concentration before treatment (vppm)
Styrene	C ₈ H ₈ CHCH ₂	104.15	138	250	310
Acetaldehyde	CH ₃ CHO	44.05	35	350	240
Benzene	C ₆ H ₆	78.12	103	210	380
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	92.14	123	210	320
m-Xylene	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.17	143	210	270
Phenol	C ₆ H ₅ OH	94.11	101	300	380
Formaldehyde	HCHO	30.03	17	150	410
Acrolein	CH ₂ CHCHO	56.06	51	180	500
Acetic acid	CH ₃ COOH	60.05	26	350	590
Butyric acid	C ₃ H ₇ COOH	88.11	66	250	370
Acetone	CH ₃ COCH ₃	58.08	57	350	410
Methyl ethyl ketone	CH ₃ COC ₂ H ₅	72.11	74	220	380
Methyl isobutyl ketone	CH ₃ COC ₄ H ₉	100.16	116	250	270
Ethyl acetate	CH ₃ COOC ₂ H ₅	88.11	68	350	350
Butyl acetate	CH ₃ COOC ₄ H ₉	116.16	108	350	480
Methyl alcohol	CH ₃ OH	32.04	21	150	830
Ethyl alcohol	C ₂ H ₅ OH	46.07	44	350	550
Isopropyl alcohol	C ₃ H ₇ OH	60.01	64	280	230
Butyl alcohol	C ₄ H ₉ OH	74.12	84	260	330
Carbon monoxide	CO	28.01	9	150	4,000
Methyl cellosolve	HOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	76.01	55	300	110
Ethyl cellosolve	HOCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	90.12	76	300	80
Butyl cellosolve	HOCH ₂ CH ₂ OC ₄ H ₉	118.18	118	300	50

Source: From the *Encyclopedia of Environmental Control Technology*, Volume 1. Copyright 1989 by Gulf Publishing (Bonacci et al. 1989).

Dai dati riportati in Tabella 11 e da altri dati riportati di seguito appare subito evidente che il monossido di carbonio è la specie più facilmente ossidabile, per cui i sistemi catalitici di cui si parlerà di seguito saranno considerati per le specie organiche, dando per meno problematica la loro efficacia nei confronti del CO.

Una selezione del materiale catalitico per vari inquinanti organici è stata oggetto di molti studi. Sia gli ossidi metallici che i metalli nobili da soli o in combinazione tra loro vengono utilizzati sia per gli idrocarburi clorurati che per gli idrocarburi non clorurati. In generale, i metalli nobili (specialmente platino e/o palladio disperso sui carriers) sono preferiti a causa della loro alta attività catalitica, resistenza alla disattivazione, e capacità di essere rigenerati. Il platino sembra essere il catalizzatore preferito per la combustione catalitica degli idrocarburi saturi e per le specie idrocarburiche ad alto peso molecolare. Il palladio è preferito per l'abbattimento del metano e delle olefine a basso peso molecolare. Gli ossidi metallici sono meno utilizzati, ma sono più resistenti all'avvelenamento, specialmente da cloro. I più comuni sono basati su ossidi semplici o misti di V, Ce, Mn, Cr, Cu, Co, Ni, W.

Nelle Figure 15 e 16 sono riportate le curve di attività di un catalizzatore commerciale 0.5% Pt- γ -Al₂O₃ per l'ossidazione di olefine e paraffine e solventi.

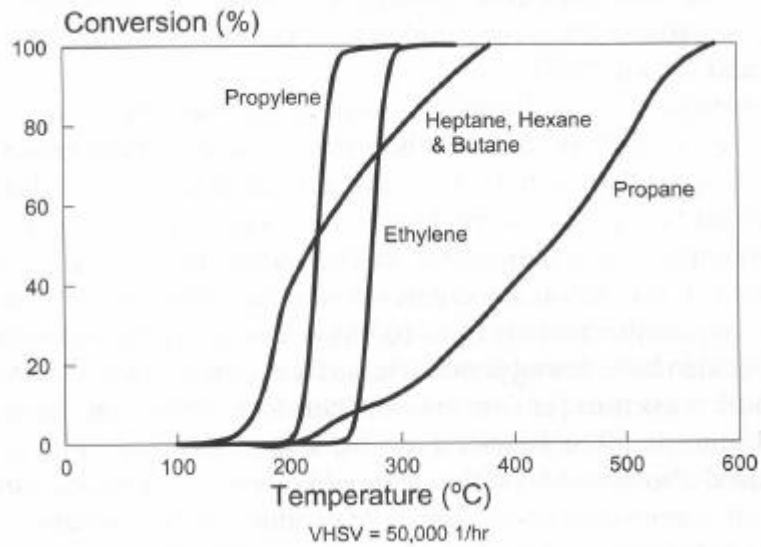


Fig. 15 Curve di attività di un catalizzatore commerciale 0.5% Pt- γ -Al₂O₃ per l'ossidazione di olefine e paraffine.

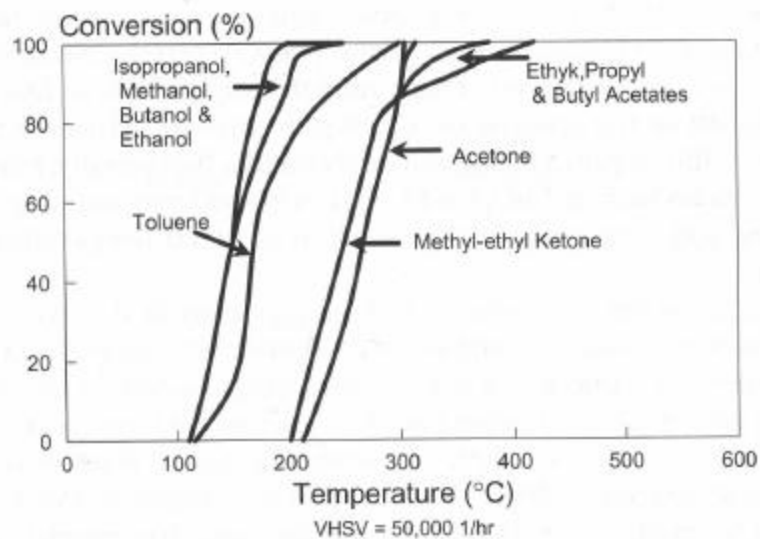


Fig. 16 Curve di attività di un catalizzatore commerciale 0.5% Pt- γ -Al₂O₃ per l'ossidazione di solventi.

Catalizzatori contenenti solo vanadio non sono in genere attivi per l'ossidazione completa dei VOC. Tendono a produrre prodotti di ossidazione parziale. L'esempio riportato in Figura 17 è esemplificativo di tale ossidazione parziale del naftalene.

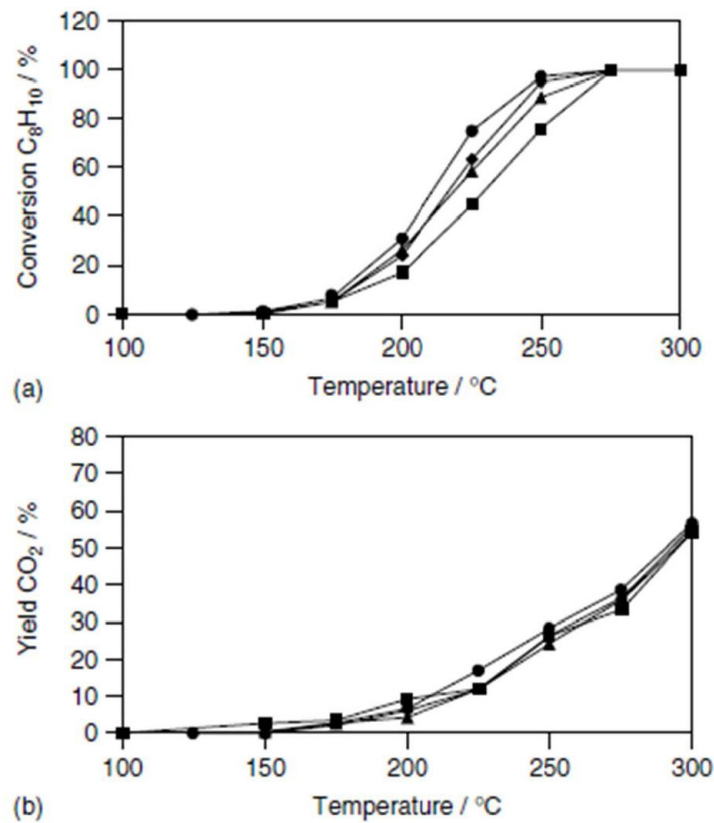


Fig. 17 Conversion (a) e resa a CO₂ (b) per l'ossidazione del naftalene in presenza di catalizzatori a base V

Sebbene la ceria sia spesso utilizzato come carrier, è stato anche studiata per l'abbattimento dei VOC. Essa può essere più attiva dei metalli nobili per l'ossidazione di mono-aromatici come il toluene. Sistemi catalitici a base di Mn (perovskiti e MnO₂) sono attivi per l'ossidazione di CO e VOC. La maggior parte della letteratura su catalizzatori a base cromo mostra quanto siano in particolar modo attivi e resistenti all'avvelenamento per l'ossidazione di organici clorurati (vedi figura 18). L'ossido di cobalto (Co₃O₄) è stato utilizzato sia come catalizzatore (supportato su Al₂O₃), che come co-catalizzatore (Au supportato su Co₃O₄), per l'ossidazione di CH₂Cl₂.

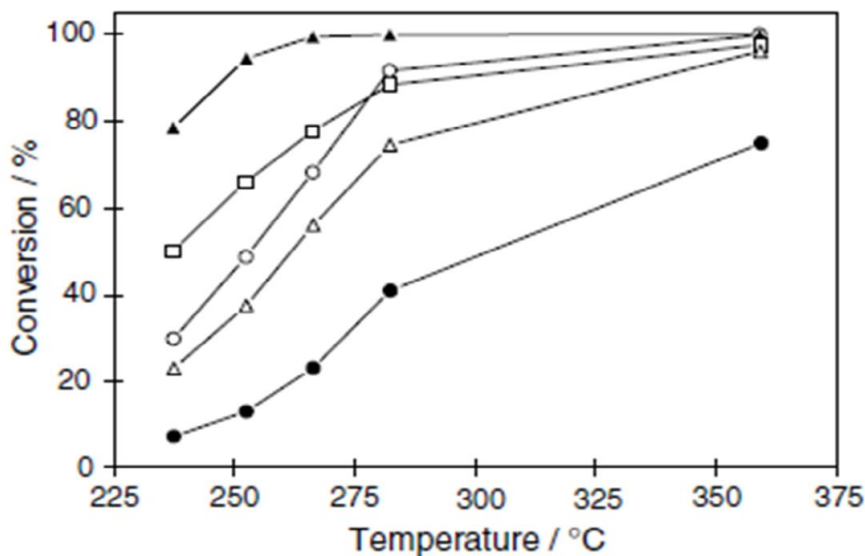


Fig. 18 Conversione di alcuni organoclorurati in presenza di Cr₂O₃

Conclusioni

In conclusione, è possibile tracciare una matrice che fornisca una mappa materiali di supporto/principio attivo idonea a trattare le emissioni di VOC, IPA, CO, particolato in funzione della temperatura dei fumi, e della eventuale presenza degli avvelenanti tipici presenti in questo tipo di fumi. Invece, per quanto riguarda una stima dei costi, occorre dire che risulta difficile dare dei costi precisi se non in termini generali. Qualche dato di tipo economico potrebbe essere un costo generale per i supporti strutturati, 20-30 euro/litro per i monoliti in cordierite honeycomb e 40-80 euro/litro per gli stessi in carburo di silicio, ancora più costosi quelli metallici. Per quanto riguarda il costo del sistema catalitico è possibile affermare che il Pt costa attualmente circa 40 euro/grammo mentre gli ossidi hanno un costo inferiore di almeno un ordine di grandezza.

In estrema sintesi, una attività sperimentale è quindi necessaria nel caso si debba sviluppare un reattore catalitico specifico per un particolare impianto. A tal proposito occorrerà misurare le concentrazioni degli inquinanti emessi seguendo un ciclo standard di combustione. A seconda delle specie emesse e delle relative concentrazioni da trattare si potranno sviluppare dei sistemi catalitici ad hoc che verranno testati dapprima in scala di laboratorio con miscele sintetiche rappresentative degli inquinanti da trattare. In seguito si farà un primo scale up su piccoli monoliti di laboratorio così da dimensionare il reattore catalitico. Una fase finale di scale up definitivo prevedrà la produzione di un prototipo di reattore catalitico da testare sull'impianto reale.

	VOC	IPA	CO	PM	Avvelenanti
Honeycomb cordierite/Pt- γ -Al ₂ O ₃	Conversione totale a seconda delle specie in un range di T= 150-250°C	T>200°C	Conversione 90% per T>150°C	Conversione solo della frazione organica solubile per T di 150-300°C	Sensibile allo zolfo, al cloro, ceneri e ad alto contenuto di metalli
Honeycomb cordierite/ossidi metallici	Conversione totale a seconda delle specie in un range di T= 150-350°C	T>250°C	Conversione 90% per T>250°C	Conversione solo della frazione organica solubile per T di 250-400°C	Ceneri
Wall flow filter SiC/Pt- γ -Al ₂ O ₃	Conversione totale a seconda delle specie in un range di T= 150-250°C	T>200°C	Conversione 90% per T>150°C	Filtrazione del 99.9% del PM e necessità rigenerazione a T>400°C	Sensibile allo zolfo, al cloro, ceneri e ad alto contenuto di metalli. Sinterizzazione durante la rigenerazione se non ben controllata
Wall flow filter SiC/ ossidi metallici	Conversione totale a seconda delle specie in un range di T= 150-350°C	T>250°C	Conversione 90% per T>250°C	Filtrazione del 99.9% del PM e necessità rigenerazione a T>500°C	Ceneri e sinterizzazione durante la rigenerazione se non ben controllata
Monoliti metallici/catalizzatore	Presentano le stesse caratteristiche degli Honeycomb in cordierite ma hanno un costo notevolmente maggiore senza vantaggi per questa applicazione				
La concentrazione dei vari inquinanti da trattare può essere affrontata attraverso l'ottimizzazione del parametro W/F (peso catalizzatore/volume effluente inquinante)					

Riferimenti bibliografici

1. Renewable sources of energy with special emphasis on biomass: progress and policies. Report of the Secretary-General of the United Nations to the Economic and Social Council. Report EC13/1996/CRP.1.
2. G. Marland, B. Schamadinger, "Forest for carbon sequestration or fossil fuel substitution? A sensitivity analysis", *Biomass & Bioenergy*, 13 (1997), 389-97.
3. D.O. Hall, "Biomass energy versus carbon sinks: trees and the Kyoto Protocol", *Environment*, 1 (1998), 1-39.
4. D.O. Hall, I. Scrase, "Will biomass be the environment friendly for the future?", *Biomass & Bioenergy*, 15 (1998), 357-67.
5. J. Tustin, "IEA Bioenergy Annual Report 1999" ExCo 2000:01, 1-106, Rotorua, New Zealand.
6. F.J.J.G. Janssen, R.A. Van Santen, "Environmental Catalysis", *Catalytic Science Series - vol. 1* (1999), Imperial College Press.
7. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Vol. 1-5 (1997), VCM-Wiley
8. J.M. Thomas, W.J. Thomas, "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis", (1997), 1-657, Weinheim .
9. G.A. Somorjai, "Surface Chemistry and Catalysis", (1994), 1-667, New York.
10. R. M. Heck, R. J. Farrauto, "Catalytic Air Pollution Control", (2002), 1-522, John Wiley, New York.

Appendice

Curriculum scientifico del gruppo di ricerca

Nunzio Russo

Nato a Torino il 05/03/1971. Laureato in Chimica presso l'Università di Torino il 04/12/1997 con 110/110 e lode. Abilitato alla professione di Chimico nella prima sessione di esame di stato del 1998. Dal 2/01/2011 è Professore Associato presso il Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, dove è titolare dei seguenti corsi:

-) Chimica e processi dell'industria alimentare;
-) Catalisi per l'ambiente e l'energia;

e coordina un gruppo di oltre venticinque ricercatori operanti in 8 laboratori. Autore o coautore di oltre 180 pubblicazioni (76 su riviste internazionali referate, il resto su atti di congressi) le cui tematiche sono suddivisibili in sette principali linee di ricerca:

- ° Trattamento catalitico scarichi motori diesel.
- ° Combustione catalitica del metano emesso da motori CNG.
- ° Filtri catalitici per il trattamento di emissioni da inceneritori.
- ° Reattori catalitici multifunzionali.
- ° Decomposizione catalitica del N₂O.
- ° Desolforazione di idrocarburi gassosi e liquidi.
- ° Caratterizzazione chimico-fisica di catalizzatori.
- ° Fotocatalisi

Oltre che in numerosi contratti con l'industria privata la sua attività di ricerca è stata inquadrata in numerosi progetti di ricerca a finanziamento comunitario.

Debora Fino

Nata a Torino il 24/03/1971. Laureata in Ingegneria Chimica presso il Politecnico di Torino il 22/07/1999. Abilitata alla professione di ingegnere nella seconda sessione di esame di stato del 1999. Negli anni 1999-2003 ha svolto il Dottorato di Ricerca in Ingegneria Chimica (XV ciclo) sullo sviluppo di tecnologie per l'abbattimento catalitico del particolato Diesel, tesi che nel Novembre del 2004 ha vinto il "PREMIO ITALGAS – DEBUTTO NELLA RICERCA" (XVII edizione). Negli anni 2002-2010 ha svolto la sua attività in qualità di Ricercatore Universitario di Impianti Chimici nella medesima Sede. Dal Gennaio 2011 opera nel Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia come Professore Associato dove è titolare dei seguenti corsi:

- Riciclo e Riutilizzo nell'Industria di Processo.
- Impianti di Chimici.
- Produzione di Biocombustibili.

e coordina un gruppo di 25 ricercatori operanti in 8 laboratori

Autrice o coautrice di oltre 200 pubblicazioni le cui tematiche riguardano prevalentemente:

- Trattamento catalitico delle emissioni da motori a combustione interna (combustione del particolato, riduzione e adsorbimento di NO_x, sviluppo di trappole catalitiche, sviluppo marmitte catalitiche per auto a metano).
- Filtri catalitici per il trattamento di fumi (abbattimento NO_x e diossine da inceneritori).
- Processi elettro-catalitici (ossidazione elettrochimica di inquinanti organici biorefrattari: fenolo, farmaci e coloranti; bonifica terreni inquinati).
- Reattori multifunzionali;
- Desolforazione di combustibili.
- Fuel Cells ad alta temperatura (SOFC e MCFC).
- Produzione e purificazione del gas di sintesi da biogas di discarica.

- Sistemi di abbattimento di nanoparticelle.

Grazie a quest'ultima linea di ricerca nel Dicembre 2007 ha vinto il PREMIO SAPIO per LA RICERCA ITALIANA (IX Edizione) per i risultati ottenuti nella ricerca "Nanoparticelle secondarie da filtri per la rimozione del particolato Diesel ed in altri contesti applicativi".

Dall'Aprile 2009 è stata eletta nel Comitato Scientifico dell'Istituto Italiano di Combustione

Vincitrice nel Giugno 2010 del premio ITWIIN - premio speciale per la comunicazione DISTI (distretto dell'Informazione Scientifica e Tecnologica per l'innovazione) in considerazione dell'efficacia nella presentazione di potenziali ricadute sociali ed economiche di progetti scientifici.

Oltre che in numerosi contratti con l'industria privata (FIAT Group, Pirelli, General Motors, Cornaglia Group, Indesit, Sud Chemie, Ecoservice, Palazzetti, Ferrero, Lavazza, ecc.), la sua attività di ricerca è inquadrata in numerosi progetti di ricerca a finanziamento comunitario (FLAMESofc, Addnano, Top expert....) e nazionale (ECOFOOD, BioH2Power,....)