



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo e caratterizzazione di supporti ceramici per l'upgrading del syngas. Report finale

C. Amelio, S. Fassina, E. Ghisolfi, L. Mannarino, V. Naticchioni, G. Porotto, M. Timo

SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE DI SUPPORTI CERAMICI PER L'UPGRADING DEL SYNGAS.
REPORT FINALE

Amelio C., Fassina S., Ghisolfi E., Mannarino L., Naticchioni V., Porotto G., Timo M. (FN)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: "Energia elettrica da biomasse: sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica e l'upgrading dei biocombustibili"

Obiettivo: "Nuovi catalizzatori per l'upgrading del syngas"

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Sviluppo e caratterizzazione di supporti ceramici per l'upgrading del syngas e la riduzione di inquinanti gassosi prodotti dalla combustione di biomassa solida"*

Responsabile scientifico ENEA: Vincenzo Gerardi

Responsabile scientifico FN spa: Enrica Ghisolfi

Si ringraziano Antonio Molino e Donatella Barisano dell'ENEA per la preziosa assistenza e per i suggerimenti sempre puntuali ed opportuni.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 STUDIO SUI CATALIZZATORI COMMERCIALI E CARATTERIZZAZIONE DI QUELLI INNOVATIVI.....	6
2.2 PROGETTAZIONE DEL PROCESSO DI FABBRICAZIONE, TRAMITE FORMATURA IN PLASTICO, DEI SUPPORTI CERAMICI POROSI	10
2.3 FABBRICAZIONE DEI PRIMI LOTTI PROTOTIPALI E RELATIVA CARATTERIZZAZIONE	12
2.4 SVILUPPO DEL PROCESSO DI FABBRICAZIONE DI PELLETS CON ALLUMINA IN FASE γ , PROVE DI ESTRUSIONE, REALIZZAZIONE DEL LOTTO PROTOTIPALE DI PELLETS E RELATIVA CARATTERIZZAZIONE	15
2.5 RISULTATI PROVE DI IMPREGNAZIONE PRESSO UNIBo	25
2.6 VALUTAZIONI CIRCA LA TRASFERIBILITÀ DEL PROCESSO ALLA FORMATURA DIRETTA DEL CATALIZZATORE	26
3 CONCLUSIONI	28
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	30
CURRICULUM GRUPPO DI LAVORO	31
ALLEGATI.....	33
ALLEGATO 1 - REPORT N. 3337 SU ANALISI MORFOLOGICHE AL SEM SU CATALIZZATORI COMMERCIALI FORNITI DA ENEA TRISAIA	34
ALLEGATO 2 - RISULTATI MICROANALISI EDS SU CATALIZZATORI COMMERCIALI FORNITI DA ENEA TRISAIA	42
ALLEGATO 3 - DIFFRATTOGRAMMI OTTENUTI MEDIANTE XRD SU CATALIZZATORI COMMERCIALI FORNITI DA ENEA TRISAIA.....	52
ALLEGATO 4 - DIFFRATTOGRAMMI OTTENUTI MEDIANTE XRD SU CATALIZZATORI FORNITI DA UNIBo.....	56

Sommario

Il presente report costituisce il documento finale relativo alle attività svolte da FN nell'ambito del Piano Annuale di Realizzazione 2012 dell'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico, in particolare, per l'Accordo di Collaborazione tra ENEA ed FN per un'attività di ricerca dal titolo "Sviluppo e caratterizzazione di supporti ceramici per l'upgrading del syngas e la riduzione di inquinanti gassosi prodotti dalla combustione di biomassa solida" e più precisamente per il subtask "Nuovi catalizzatori per l'upgrading del syngas".

La ricerca affidata da ENEA ad FN in quest'ambito riguarda principalmente lo sviluppo del processo di fabbricazione (formatura in plastico e successiva pre-sinterizzazione), su scala dimostrativa pre-industriale, di supporti ceramici porosi in allumina ("pellets") con caratteristiche geometriche, chimico – fisiche e microstrutturali idonee all'impregnazione con catalizzatori innovativi proposti dall'Università di Bologna, Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali (UniBO).

Sulla base di un approfondito studio bibliografico e dei risultati delle analisi di caratterizzazione condotte nei propri laboratori sia su catalizzatori commerciali forniti da ENEA UTT Trisaia sia su quelli innovativi proposti da UniBO (ossidi misti di Ni-Mg-Al), è stata effettuata la sperimentazione di processo sia con polvere di allumina in fase alfa sia con polvere di allumina in fase gamma, ottenendo, dopo lo sviluppo di diverse formulazioni, lotti di pellets prototipali. Tali lotti sono stati trasmessi, previa caratterizzazione fisico-strutturale, ad UniBO per le successive prove di impregnazione con i propri catalizzatori innovativi.

L'esito di queste prove ha fornito ad FN utili informazioni per il proseguo dell'attività nell'ottica di implementare le caratteristiche dei pellets sviluppati al fine di renderli maggiormente rispondenti alle specifiche richieste.

In parallelo sono state svolte attività di studio e valutazione della fattibilità dell'applicazione del processo individuato per la realizzazione dei pellets in allumina porosa alla formatura diretta di pellets a partire dalle polveri di catalizzatore innovative proposte da UniBO per l'applicazione specifica, anche estendibili ad altri campi, in funzione della temperatura di processo.

Questa valutazione di fattibilità risulta molto interessante per sviluppi futuri.

1 Introduzione

Nell'ambito del Piano Annuale di Realizzazione 2012 per l'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico, in particolare per l'Accordo di Collaborazione tra ENEA e FN per un'attività di ricerca dal titolo "Sviluppo e caratterizzazione di supporti ceramici per l'upgrading del syngas e la riduzione di inquinanti gassosi prodotti dalla combustione di biomassa solida" e più precisamente per il subtask "Nuovi catalizzatori per l'upgrading del syngas", nel presente report tecnico scientifico si presentano le attività svolte da FN per la progettazione, realizzazione e caratterizzazione di particolari supporti ceramici da applicare in reazioni catalitiche di upgrading di syngas da biomassa. Tali reazioni, di interesse ENEA e nello specifico del C.R. di Trisaia, dove vengono sperimentati su impianti e su scala di laboratorio processi per l'upgrading del syngas via water gas shift e processi di produzione di biometano a partire da syngas, si basano sull'attività catalitica di particolari materiali ceramici, a porosità controllata, che – nella forma di polveri o pellets – favoriscono i processi di trasformazione del syngas in prodotti di interesse energetico quali il biometano.

Nel presente report, che raccoglie l'illustrazione delle attività svolte in quest'anno, viene completata la descrizione delle analisi effettuate sui catalizzatori di tipo commerciale forniti da ENEA Trisaia e di quelli innovativi sviluppati da UniBO, già parzialmente inserita nel report intermedio. Inoltre, sono riportate le fasi di processo seguite per la realizzazione di pellets in allumina porosa da utilizzare come supporti da impregnare con i catalizzatori innovativi.

Partendo dal riepilogo delle attività svolte nel primo periodo e già descritte in modo più ampio nel report intermedio (RdS 2013/171), si focalizzerà l'attenzione su quanto svolto nel secondo periodo circa la caratterizzazione della polvere di allumina in fase gamma, le prove di processo effettuate con la stessa, la caratterizzazione dei lotti di campioni realizzati ed inviati ad UniBO per le prove di impregnazione con catalizzatori innovativi, nonché l'illustrazione dell'esito di tali prove e la valutazione delle azioni da intraprendere per l'implementazione dell'attività e per il trasferimento del processo di fabbricazione individuato alla diretta formabilità delle polveri di catalizzatore innovativo, senza passare attraverso la fase di preparazione del supporto poroso in allumina.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Studio sui catalizzatori commerciali e caratterizzazione di quelli innovativi

Come già anticipato nel report intermedio (RdS 2013/171), scopo dello studio è l'individuazione delle famiglie di materiali e composti chimici disponibili in commercio e innovativi per applicazioni in reazioni catalitiche di produzione del metano ovvero del gas naturale sintetico (SNG) a partire da gas di gassificazione della biomassa.

Presso il Centro ENEA di Trisaia è in corso la sperimentazione, in impianti pilota e di laboratorio, dei processi catalitici per l'upgrading del syngas da biomassa e relativa produzione di biometano. In tale contesto si inserisce, per le attività oggetto del presente Accordo ENEA-FN, lo sviluppo di catalizzatori innovativi proposti da ENEA in collaborazione con UniBO alternativi a quelli attualmente utilizzati negli impianti di Trisaia.

I catalizzatori commerciali presi a riferimento sono pellets, tablets o scaglie della dimensione di qualche millimetro (tipicamente 5 x 5 mm) in materiale ceramico poroso e, più in particolare, in allumina e nichel nella proporzione % in peso Ni/Al₂O₃ = 54/20 (BASF High Performance SNG Catalyst).

Nella metanazione, il catalizzatore opera nel range di temperatura tra 230 °C e 510 °C o anche a temperature maggiori, fino a 650 °C, ma naturalmente ai materiali più performanti è richiesto di lavorare nella fascia più bassa, anche in termini di pressione (da 20 a 60 bar).

Il catalizzatore pubblicizzato da BASF resiste ai maggiori inquinanti nei gas da trattare, ovvero a composti gassosi a base di zolfo e/o cloro, motivo per cui in condizioni normali di esercizio ci si aspetta che la durata del catalizzatore si aggiri attorno ai 4 anni di vita. Più in generale lo stato dell'arte sui catalizzatori a base ceramica applicati in reazioni di purificazione, permeazione e/o filtrazione si basa sullo sviluppo di nuove soluzioni per la deposizione del catalizzatore sui supporti. Tra i supporti più utilizzati per le diverse sperimentazioni di laboratorio e attività di ricerca, quelli ceramici porosi sono ritenuti molto promettenti per la loro stabilità chimico-fisica e per il costo.

Questa famiglia di supporti spazia dall'allumina di tipo alfa [1] all'allumina gamma sui quali viene deposta la fase attiva (tipicamente un metallo nobile come il platino) [2] o anche a supporti in alfa allumina su cui viene deposto uno strato di gamma allumina [3, 4].

Nell'ambito delle attività sperimentali, al fine di avere riferimenti diretti e dati di confronto, in FN sono stati analizzati i seguenti campioni di catalizzatore commerciale, forniti da ENEA Trisaia:

- campione 1 denominato G1-85
- campione 2 denominato WGS1-SP01
- campione 3 denominato WGS2-SP60

Su questi campioni, nel corso dell'anno, sono state effettuate analisi morfologiche al microscopio elettronico a scansione (SEM) e di microanalisi in dispersione di energia (EDS), nonché analisi di diffrazione a raggi X (XRD) con la strumentazione e le condizioni operative indicate in Tabella 1.

In Allegato 1 è visibile il report che raccoglie le immagini ottenute al SEM, in Allegato 2 sono inseriti i risultati delle microanalisi effettuate, mentre in Allegato 3 sono riportati i diffrattogrammi relativi ai catalizzatori commerciali succitati.

A commento dei risultati delle analisi effettuate si può affermare che:

- il campione G1-85 presenta all'analisi morfologica al SEM una superficie compatta con evidente presenza del catalizzatore.
- Il campione WGS1-SP01 presenta una superficie compatta sia in parete sia in sezione; sono individuati pori del diametro maggiore di 20 µm; è evidente la presenza del catalizzatore sia in parete sia in sezione.
- Il campione WGS2-SP60 presenta una superficie compatta con evidente presenza di catalizzatore.

Tabella 1. Tipologia di analisi e condizioni operative

Tipologia di analisi	Strumentazione impiegata	Condizioni operative
SEM	Microscopio elettronico a scansione ZEISS EVO 40	EHT (tensione): 20 kV WD (distanza di lavoro): 15 mm<x<8,5 mm I (corrente) probe: 20 pA<x<100pA
EDS	Sonda per microanalisi in dispersione di energia Oxford INCA Energy	EHT (tensione): 20 kV WD (distanza di lavoro): 8,5 mm I (corrente) probe: > 100 pA Live time (tempo di acquisizione): 50 s
XRD	D3max Rigaku	Angolo di scansione: 10 – 100 ° Velocità di scansione: 1 °/min Tensione: 40 kV Corrente: 30 mA

Nella Tabella 2 sono riportate le percentuali in peso riscontrate in diverse zone di ciascun campione all'analisi EDS; i report relativi completi di spettri sono riportati in Allegato 2.

Tabella 2. Confronto percentuali in peso riscontrate in zone diverse dello stesso campione

Id. campione	% in peso										note
	C	Ni	O	Al	K	Zr	La	Ce	Cu	Zn	
G1-85	93,94	6,36	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	14,86	45,91	29,59	9,64	-	-	-	-	-	-	-
	20,81	38,48	33,63	7,09	-	-	-	-	-	-	-
WGS1-SP01	27,52	-	28,63	7,11	1,32	26,17	2,61	6,64	-	-	(1)
	20,49	-	25,13	10,83	1,60	32,03	2,93	7,00	-	-	
	87,62	-	11,60	0,78	-	-	-	-	-	-	
	18,25	-	25,61	6,86	1,32	36,66	2,76	8,54	-	-	
WGS2-SP60	35,94	-	20,30	4,25	-	-	-	-	29,13	10,38	
	16,83	-	26,47	8,02	-	-	-	-	37,99	10,69	

(1) – spettro puntuale su una zona ad apparente assenza di catalizzatore

Le analisi EDS ed XRD suggeriscono e confermano:

- sul campione G1-85 la presenza di NiO + Al₂O₃ e di C;
- sul campione WGS1-SP01 la presenza di ZrO₂
- sul campione WGS2 – SP60 la presenza di CuO.

In Allegato 3 sono riportati i diffrattogrammi relativi a ciascun campione.

Per la specifica applicazione nei reattori catalitici di Trisaia, UniBO propone materiali ceramici derivati da Idrotalciti, ovvero ossidi misti di nichel-magnesio-alluminio (di seguito Ni/Mg/Al) ottenuti con la tecnica di coprecipitazione chimica in soluzione seguita da calcinazione.

Tali materiali sono nella forma di polveri fini, ad elevata area superficiale, che saranno pressate nella forma di pellets per poterle testare presso l'Università nella stazione di prova.

Le idrotalciti (Figura 1) sono particolari argille anioniche con la caratteristica struttura a lamelle ed un'ampia gamma di possibili combinazioni tra i metalli (zinco, rame, manganese, cobalto, alluminio, cromo o ferro) e l'anione (cloruro o carbonato).

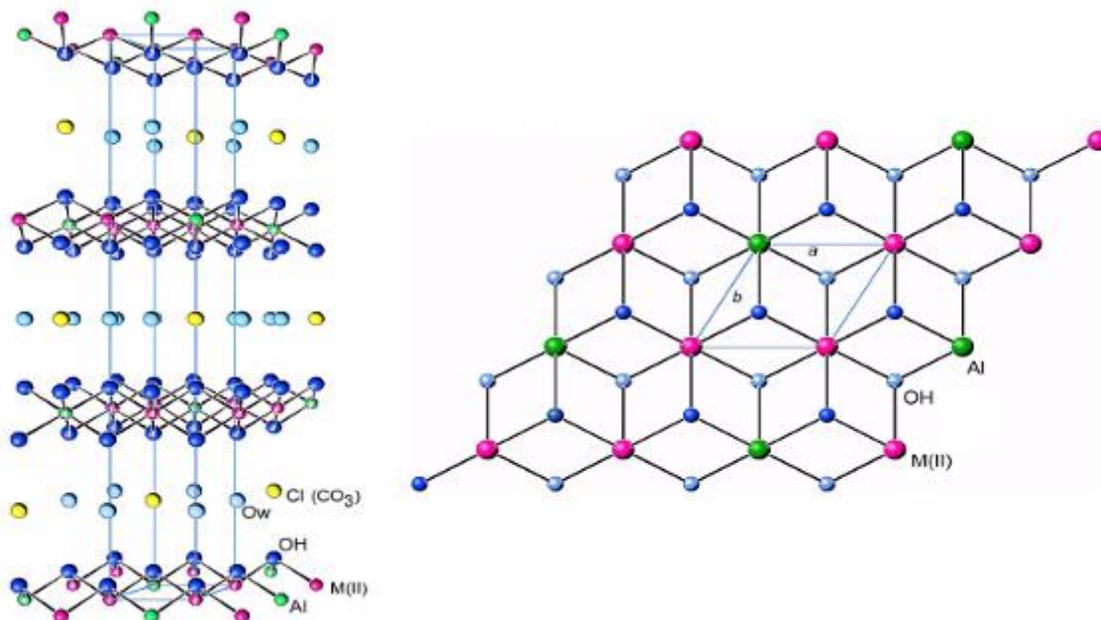


Figura 1. Struttura cristallina di una idrotalcite del tipo M(II)-Al in forma di cloruro o carbonato

Come già descritto nel report intermedio, le attività di UniBO, infatti, si fondano sullo sviluppo in laboratorio di un catalizzatore innovativo nel quale sono accentuate le proprietà catalitiche, grazie alla creazione di una struttura ad alta reattività, tramite la messa a punto di una sintesi che porti al miglior compromesso tra la co-precipitazione dell'idrotalcite scelta e la necessità di calcinare la polvere intorno ai 1000 K.

L'obiettivo finale è la massima dispersione del nichel, in diverse e crescenti quantità, sul supporto di ossidi misti Mg/Al, per ottenere un catalizzatore stabile nelle condizioni di reazione [5, 6].

Nella prima parte della sperimentazione, FN ha effettuato la caratterizzazione dei catalizzatori prodotti da UniBO, eseguendo analisi di morfologia e microanalisi SEM-EDS, termogravimetria TGA e diffrazione a raggi x (XRD). I risultati delle analisi SEM +EDS sono stati raccolti nel report LAB 057 R 392 trasmesso ad ENEA ed UNIBO ed allegato al report intermedio.

Si riassumono di seguito i risultati della caratterizzazione già descritta nel report intermedio e completata con le analisi XRD sui due lotti di polvere inviati da UniBO, identificati con le sigle seguenti:

- Ni_{33,3}MgAl
- Ni_{24,5}MgAl

Nella Figura 2 e nella Figura 3 sono mostrate a titolo esemplificativo due immagini al SEM, a parità di ingrandimento, dei due campioni: si può notare come quello di composizione Ni_{33,3}MgAl sia molto più fine.

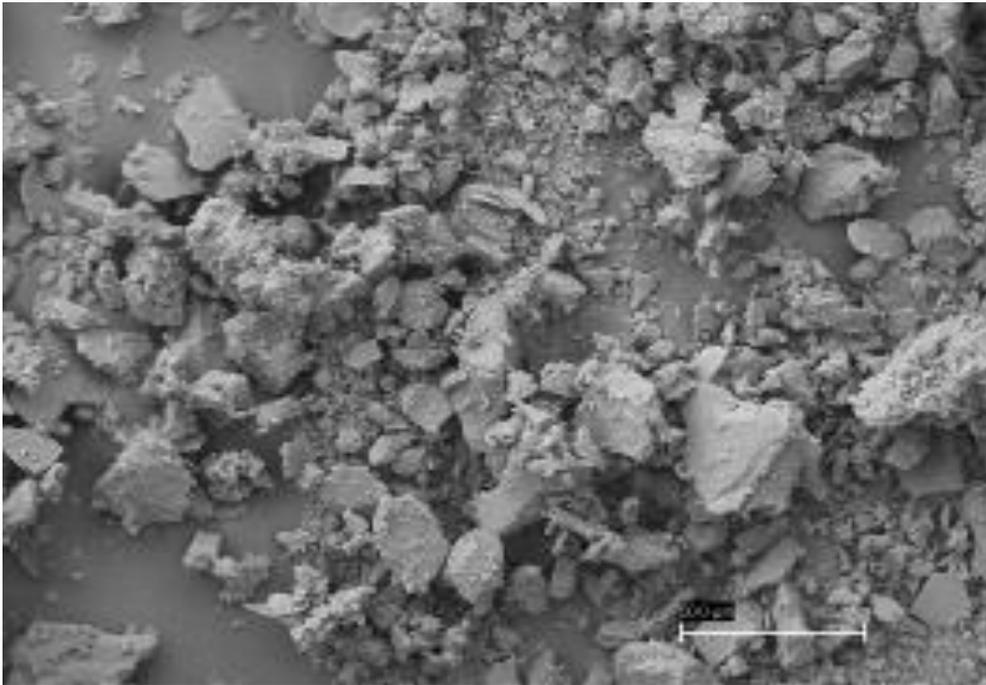


Figura 2. Immagine SEM della polvere UniBO Campione 1 Ni_{33,3}MgAl (1000X)

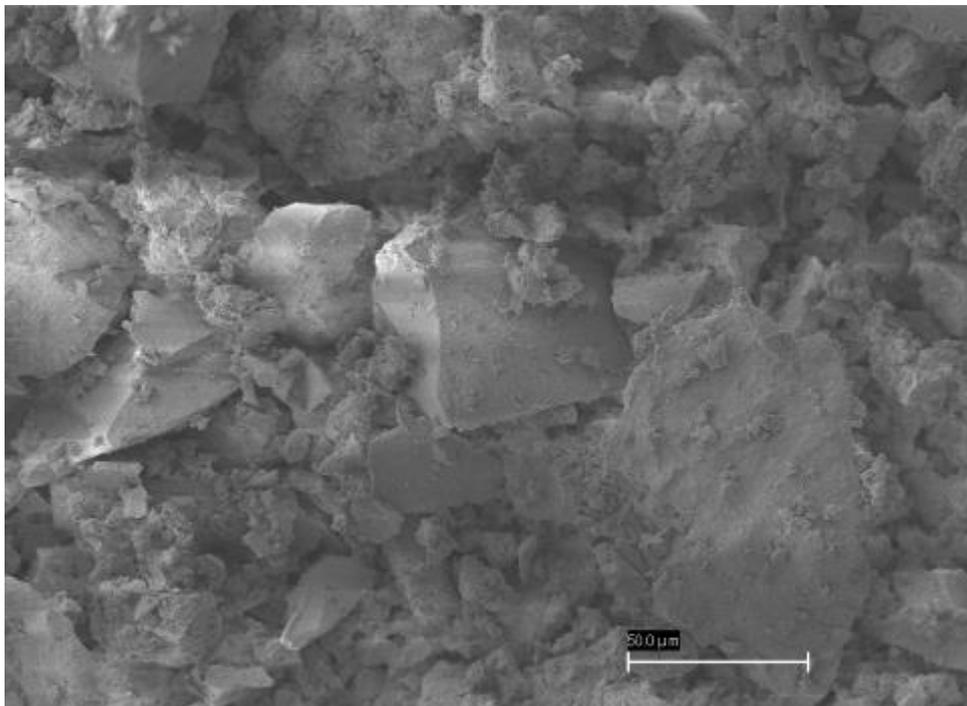


Figura 3. Immagine SEM della polvere UniBO Campione 1 Ni_{24,5}MgAl (1000X)

Nella Tabella 3 sono riassunti i dati ottenuti dalle analisi EDS; tale analisi ha rilevato gli elementi attesi.

Tabella 3. Confronto percentuali in peso riscontrate in zone diverse dello stesso campione

Id. campione	% in peso			
	O	Mg	Al	Ni
Ni33,3MgAl	47,31	13,90	10,32	28,48
	46,34	14,35	11,04	28,27
Ni24,5MgAl	32,40	11,08	11,50	45,02
	33,43	11,74	11,12	43,71

Nell'allegato 4 sono riportati i diffrattogrammi effettuati su entrambi i campioni. Dall'analisi appare una probabile presenza di MgO in forma non perfettamente cristallina visti i picchi larghi e non ben definiti.

Come già esposto nel report intermedio, l'analisi termo gravimetrica è stata eseguita su entrambi i campioni sia in azoto che in aria con una scansione in temperatura da 25 °C a 1000 °C ed un rate di 10 °C/min. I relativi termogrammi sono già stati inseriti nel report intermedio.

Tutte le analisi sono state condotte previa misura del bianco che viene sottratto automaticamente dal software.

Il campione Ni24,5MgAl presenta lo stesso profilo termo gravimetrico sia in azoto che in aria con un'unica perdita di peso percentuale graduale del tutto analoga (~15% e ~13%) per campioni di partenza di massa paragonabile. Tale comportamento indica l'assenza di fenomeni ossidativi che sono in linea con la calcinazione in aria dei campioni effettuata prima della loro consegna presso FN.

Analogamente si può affermare che il campione Ni33,3MgAl non subisca effetti di ossidazione, ma solo una perdita continua pari ~11% e ~10% in azoto e aria.

2.2 Progettazione del processo di fabbricazione, tramite formatura in plastico, dei supporti ceramici porosi

Accanto all'effettuazione di analisi di caratterizzazione su componenti commerciali e catalizzatori innovativi sviluppati da UniBO, scopo principale dell'attività di FN era quello di sviluppare il processo di fabbricazione di pellets in Allumina da impiegare come supporti per i catalizzatori innovativi e, in un'ottica a più ampio raggio, di valutare anche l'applicabilità dello stesso processo alla formatura diretta di pellets a partire dalla polvere di catalizzatore innovativo prodotta da UniBO.

Come già descritto nel report intermedio, nel corso degli ultimi anni FN ha sviluppato al proprio interno un processo per la realizzazione di manufatti plasto-ceramici e plasto-metallici, definito formatura in plastico (o powder extrusion, powder injection moulding) che impiega attrezzature mutate dal campo della lavorazione dei materiali termoplastici con opportune modifiche dovute alle peculiari caratteristiche dei materiali altamente caricati da processare. La linea di fabbricazione semi-industriale di cui FN si è dotata è costituita da un turbo miscelatore, necessario per miscelare intimamente i componenti (polvere ceramica in forte percentuale, oltre il 50% in peso, e leganti polimerici ed additivi organici necessari per veicolare la polvere), da un estrusore monovite dotato di filiera e taglierina in linea dal quale si ottiene il cosiddetto compound (ossia granuli, o pellets) che potrà essere poi nuovamente estruso in altra tipologia di estrusore dotato di filiera per realizzare particolari oppure stampato in apposita pressa ad iniezione con opportuni stampi a realizzare anche geometrie complesse, difficilmente ottenibili, senza lavorazione meccanica successiva, dalla semplice pressatura uniaassiale o isostatica. A differenza del processo di formatura impiegato per i termo polimeri, in questo caso, occorre prevedere anche la fase di trattamento termico di deceratura e di sinterizzazione al fine di eliminare la parte polimerica/organica che funge solo da veicolante per la realizzazione del componente e di ottenere le caratteristiche finali di densità/porosità e di resistenza meccanica proprie del materiale ceramico.

In Figura 4 è riportato il diagramma di flusso del processo sviluppato da FN.

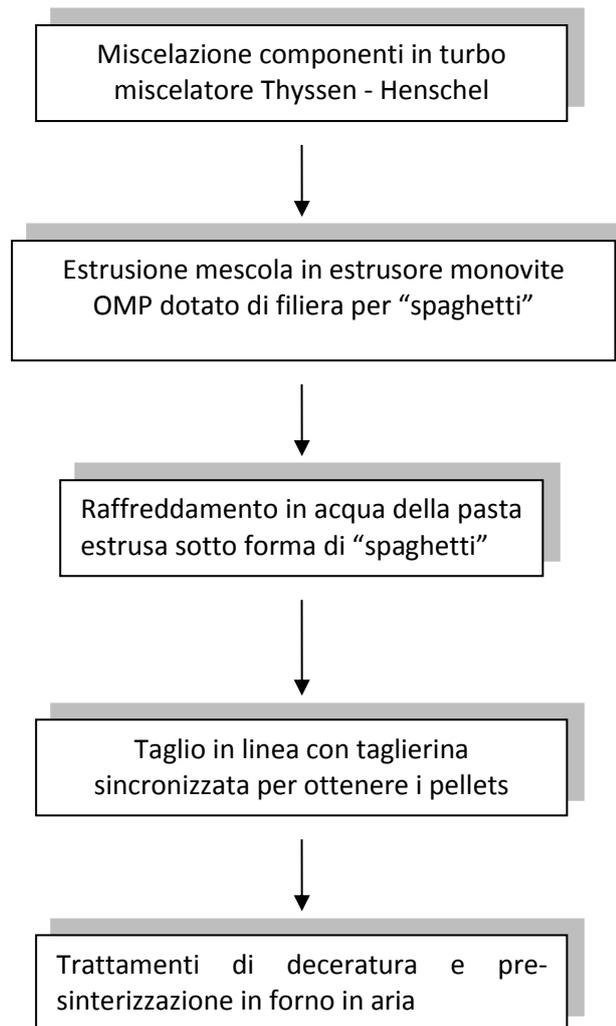


Figura 4. Schema di flusso del processo di realizzazione dei pellets sviluppato in FN

Sulla base di indicazioni ricevute da UniBO circa il panorama di supporti per catalizzatori in allumina commerciali attualmente impiegati, l'attenzione si è indirizzata sull'impiego di polveri di allumina in fase γ . La ricerca di detta polvere è stata molto complessa perché, data la fase cristallina specifica, il composto viene prodotto solo da ditte specializzate con tempistiche non sempre congrue con la durata del progetto; dall'indagine effettuata, quindi, è emerso che solo un'azienda francese, la Marion Technologies era in grado di produrre, per conto di FN, un lotto di allumina in fase gamma con caratteristiche compatibili con le richieste effettuate. Trattandosi di lotti realizzati appositamente e quindi di materiale non presente a magazzino, pur avendo FN emesso prontamente l'ordine di acquisto, i tempi di consegna non erano garantiti entro la fine di maggio 2013. In realtà il primo lotto di polvere consegnato dalla Marion Technologies è giunto in FN solo alla metà di giugno. Il tempo a disposizione, quindi, per effettuare prove di compoundazione e fornire pellets ad UniBO, congruo per avere da UniBO un feedback entro la chiusura del progetto, è stato molto limitato.

2.3 *Fabbricazione dei primi lotti prototipali e relativa caratterizzazione*

Poiché, da letteratura [1] e da informazioni ottenute anche da UniBO, in ogni caso l'allumina in fase alfa poteva essere un candidato interessante da testare per quest'applicazione, si è deciso di iniziare la sperimentazione con questa tipologia di polvere, anche per settare i parametri macchina e di ciclo termico, in attesa di avere il lotto definitivo in fase gamma.

La descrizione delle attività propedeutiche svolte con l'allumina alfa per l'ottenimento di un lotto di pellets e la loro caratterizzazione è già stata inserita nel report intermedio per cui di seguito se ne darà solo un sunto per completezza.

Sulla base della tipologia di pellet commerciale preso a riferimento, di geometria (5x 5 mm), si è deciso di utilizzare la filiera che potesse dare dei cilindretti porosi di dimensioni prossime a questa pezzatura.

La polvere individuata per iniziare la sperimentazione è prodotta dalla ditta Nabaltec e presenta caratteristiche fisico-chimiche idonee per il processo di estrusione.

Con questa polvere sono state sperimentate alcune ricette di compound plasto-ceramico, impiegando come veicolante polimerico del polipropilene trattato appositamente per renderlo compatibile con la polvere ceramica (soprattutto tenendo conto della fase di eliminazione del legante, ossia della deceratura dei compatti ottenuti). Sono stati individuati anche diversi additivi necessari per "legare" la parte ceramica a quella polimerica e per ottenere la più elevata carica minerale compatibile con la lavorazione di estrusione. Si è raggiunta una carica ceramica pari a circa l'80% in peso. Le diverse miscele sperimentate sono state effettuate impiegando le attrezzature installate presso il sito FN di Bosco Marengo (AL): un turbomiscelatore Thyssen ed un estrusore monovite OMP dotato di taglierina in linea in grado di formare dei pellet cilindrici della dimensione di circa 4 mm di diametro per 4 mm di lunghezza. Sono stati realizzati alcuni lotti di compound diversi per tipologia di additivi organici impiegati e per modalità di miscelazione.



**Figura 5. Particolare della fase di estrusione degli "spaghetti"
Uscita dalla testa di estrusione, passaggio in vasca di raffreddamento e
avvio alla taglierina in linea per l'ottenimento del compound (pellets)**



Figura 6. Pellets in alfa allumina prima di essere messi in forno

Sono stati effettuati vari cicli di deceratura e pre-sinterizzazione, posizionando i campioni in diversi modi (coricati in orizzontale, messi in verticale, liberi e appoggiati a supporti in refrattario), allo scopo di individuare il miglior compromesso tra i parametri di ciclo quali temperatura massima, temperatura e durata delle stasi intermedie e rampa di riscaldamento. I dettagli di tali cicli sono stati già descritti nel report intermedio.

I trattamenti termici sono stati effettuati con il forno di calcinazione in aria Carbolite, installato nel laboratorio FN di Saluggia, che può raggiungere la temperatura massima nominale di 1700 °C.

Nel forno Carbolite l'atmosfera ossidante, indispensabile per sinterizzare l'allumina, permette all'organico presente nei pellets estrusi (detti anche "verdi") di poter evacuare in modo corretto senza creare difettologie o inneschi di difettologie. Come già accennato sopra, sono state anche variate le modalità di posizionamento sui ripiani in allumina al fine di verificare l'influenza di detto posizionamento sul mantenimento della geometria; il posizionamento migliore per evitare rigonfiamenti o deformazioni si è rivelato essere quello dei pellets verdi messi in verticale senza appoggi.

Sulla base della sperimentazione effettuata, è stato realizzato un lotto di pellets di sufficiente manipolabilità dopo trattamento termico di deceratura-presinterizzazione. Tale lotto è stato caratterizzato dal punto di vista della porosità, della morfologia al SEM ed inviato ad UniBO per la successiva fase di impregnazione con il catalizzatore.

In Errore. L'origine riferimento non è stata trovata. si riporta il tracciato porosimetrico, da cui si evince che la porosità totale si attesta attorno a valori soddisfacenti ritenuti sufficienti (55%) affinché il materiale potesse essere impregnato col catalizzatore e che la distribuzione dei pori è ben centrata attorno al valore di 0,2 micron.

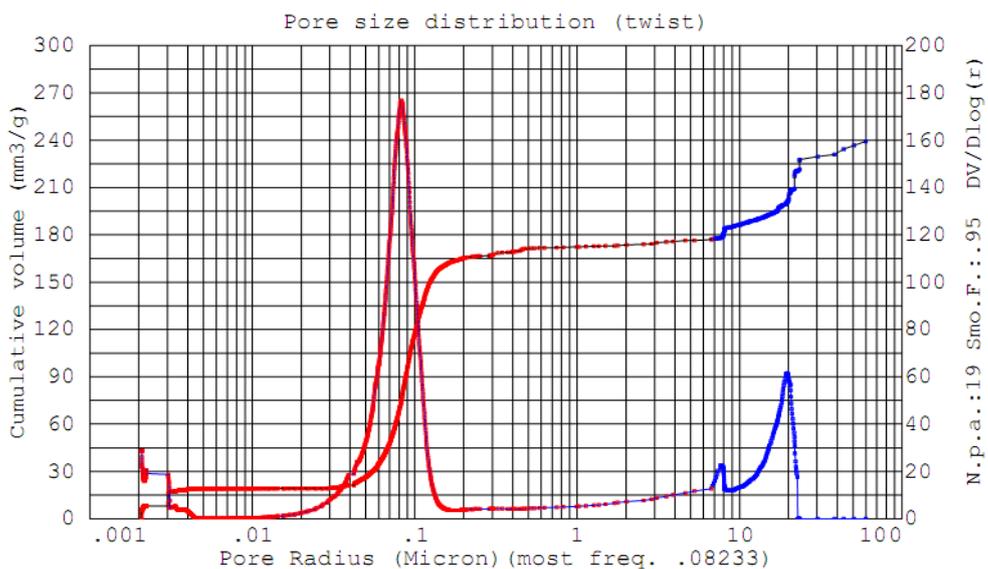


Figura 7. Porogramma ottenuto su lotto di pellets in Allumina in fase alfa consegnato ad UniBO

Poiché la fase gamma era considerata la più idonea all'applicazione, si è ritenuto interessante effettuare anche delle prove su allumina litiata in fase gamma, con la quale sono stati realizzati dei tablets, secondo lo stesso processo già descritto. Dalla caratterizzazione di questi tablets si è visto che il materiale sviluppato presenta una porosità aperta confrontabile con quella dei pellets in allumina alfa (55 %) con un diametro medio delle porosità centrato su circa 0,8 μm , come si può vedere dal programma riportato in Figura 8 .

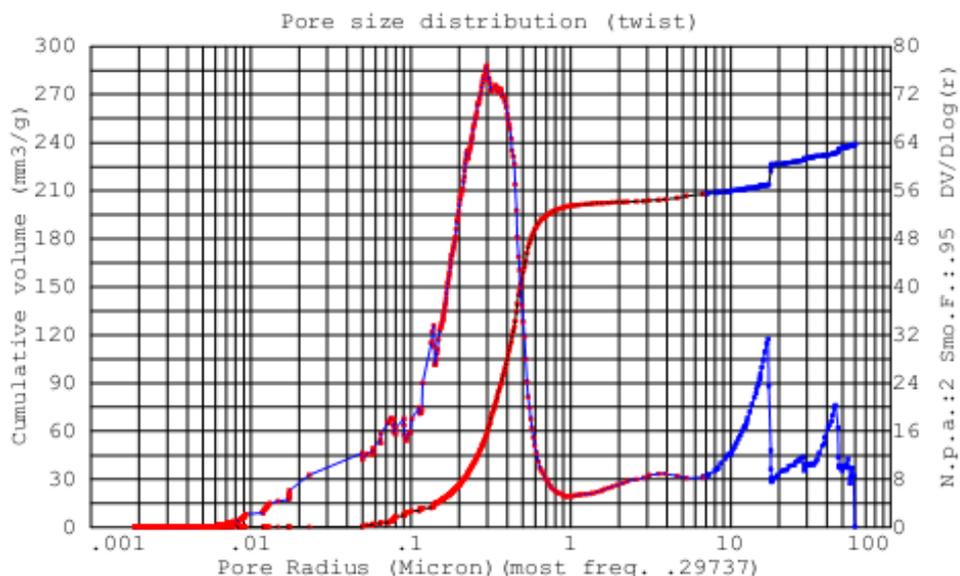


Figura 8. Porogramma ottenuto su tablets in allumina litiata in fase gamma

Tale materiale potrà essere preso in considerazione in alternativa all'allumina gamma per l'applicazione specifica anche per futuri sviluppi.

2.4 Sviluppo del processo di fabbricazione di pellets con allumina in fase γ , prove di estrusione, realizzazione del lotto prototipale di pellets e relativa caratterizzazione

Nella metà di giugno 2013 è giunto il primo lotto di polvere di Allumina in fase γ prodotta dalla Marion Technologies francese. Rispetto alle richieste, la polvere si presentava con una granulometria molto più fine e con un'area superficiale più elevata. La specifica FN prevedeva un'area specifica dell'ordine dei 10 m²/g con una granulometria dell'ordine dei 30 – 50 micron, mentre la polvere che è stata fornita presentava area superficiale dell'ordine di 80 – 97 m²/g e granulometria ben inferiore ai 10 micron.

Prima di iniziare le prove di compoundazione, è stata effettuata la caratterizzazione fisico- strutturale della polvere, con la strumentazione e le condizioni operative già illustrate in tabella 1. I risultati delle analisi sono descritti di seguito.

In Figura 9 è riportato il diffrattogramma della polvere, da cui si evince che si tratta di allumina in fase gamma, come richiesto.

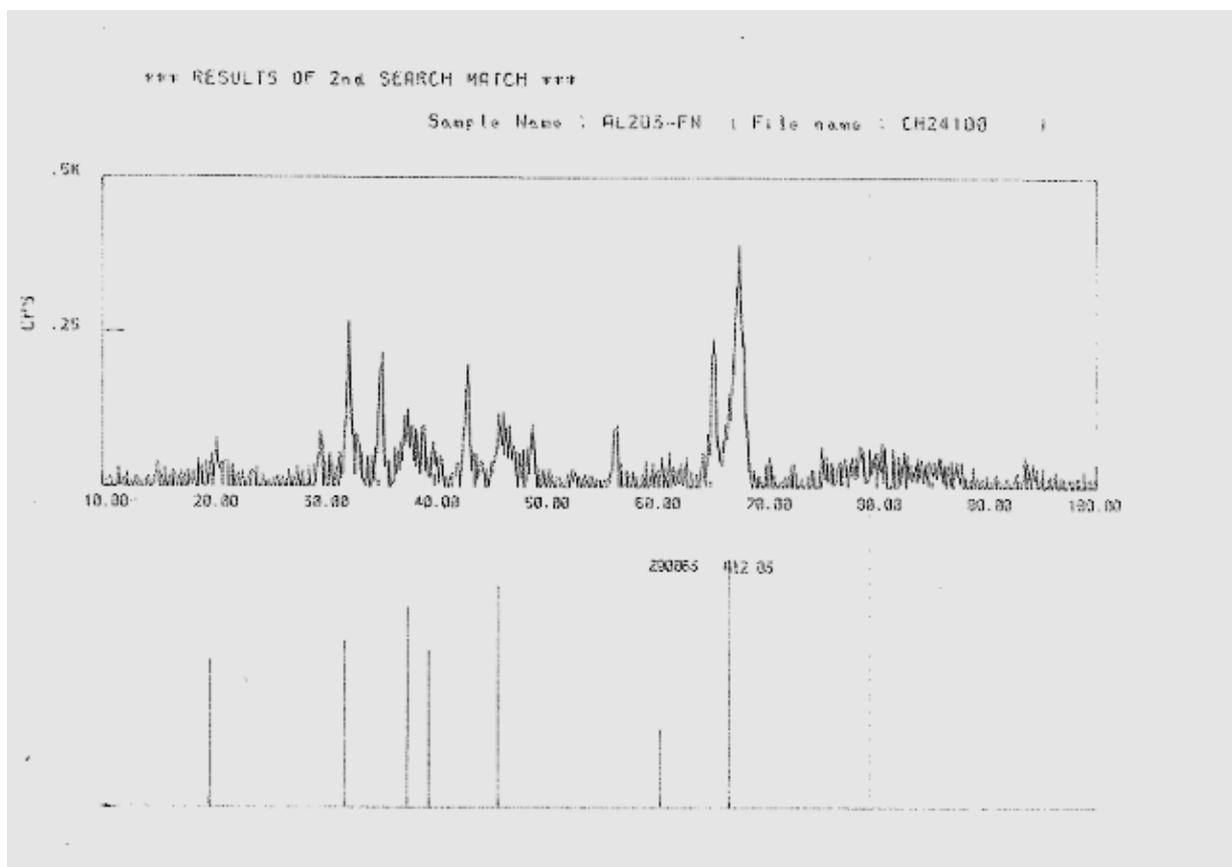


Figura 9. Diffrattogramma della polvere di allumina in fase gamma

L'analisi morfologica effettuata al microscopio elettronico a scansione, di cui si dà evidenza dalla Figura 10 alla Figura 13, mostra la finezza dei grani della suddetta polvere. Nell'ultima immagine (Figura 13) si riporta graficamente la misura di due grani, mediamente più grandi degli altri; tale misura è dell'ordine dei 5 micron. La morfologia della polvere ad alto ingrandimento mostra dei grani non sferici ma quasi lamellari, mentre a basso ingrandimento si notano degli agglomerati soffici.

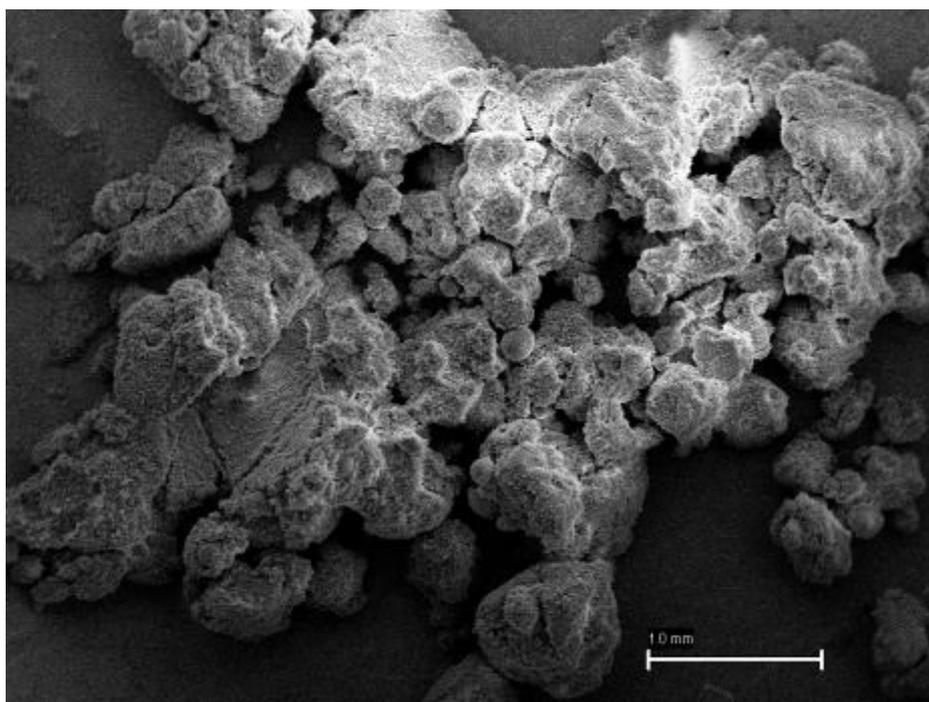


Figura 10. Immagine al SEM della polvere di γ allumina a basso ingrandimento

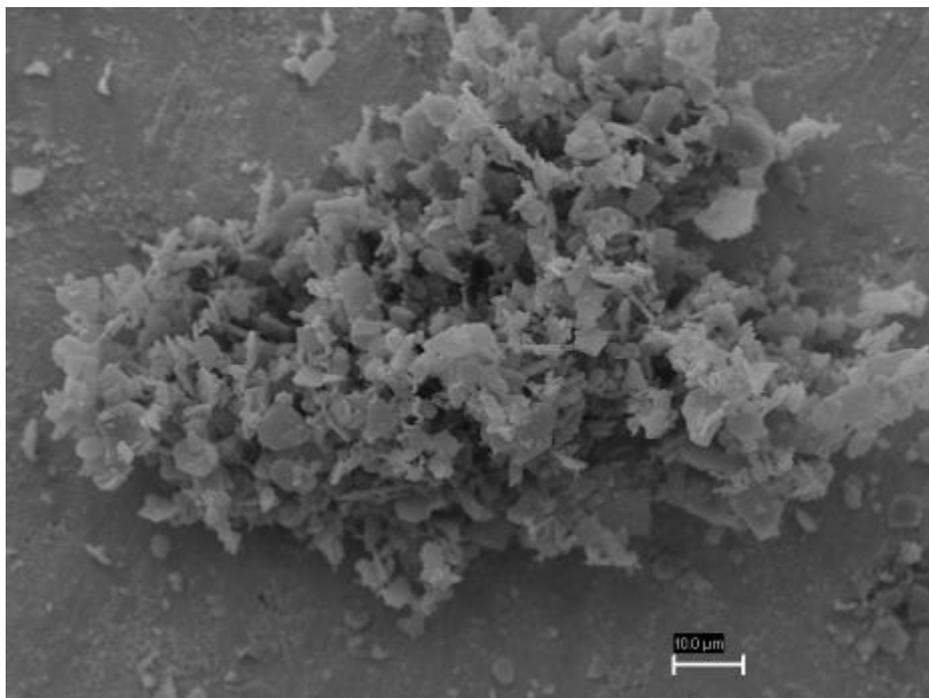


Figura 11. Immagine al SEM della polvere di γ allumina a medio ingrandimento

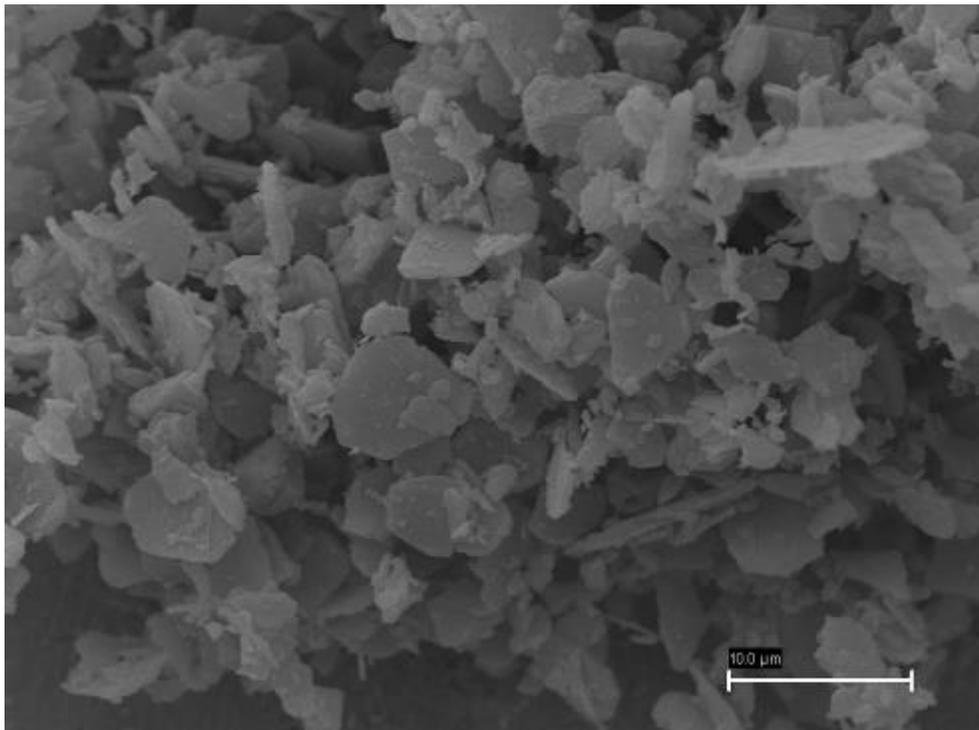


Figura 12. Immagine al SEM della polvere di γ allumina – analisi di un agglomerato

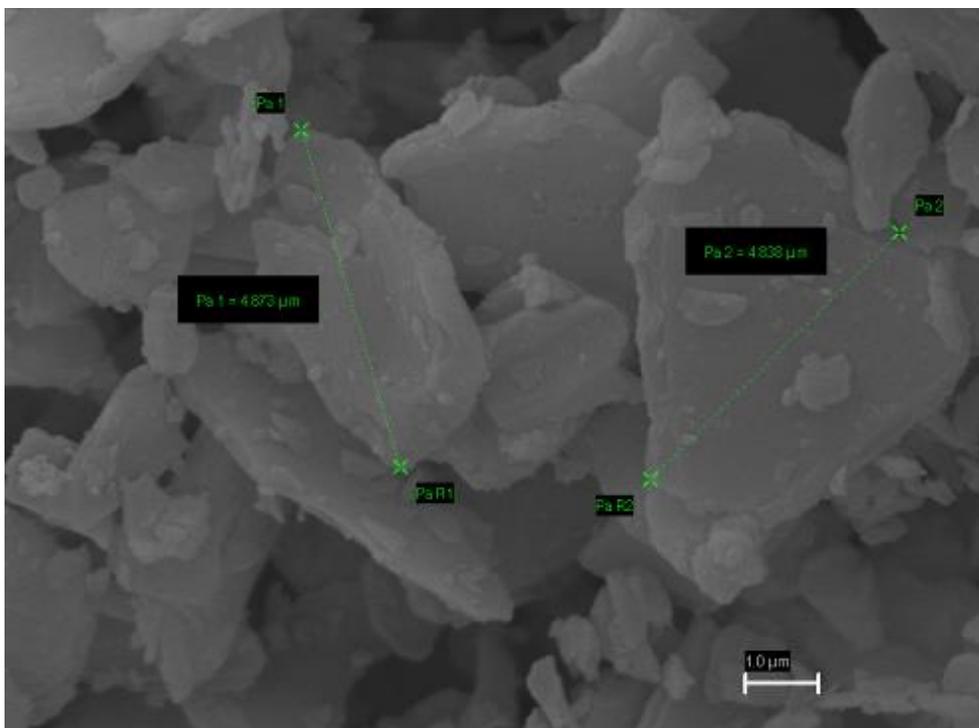


Figura 13. Immagine al SEM della polvere di γ allumina ad alto ingrandimento



S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI

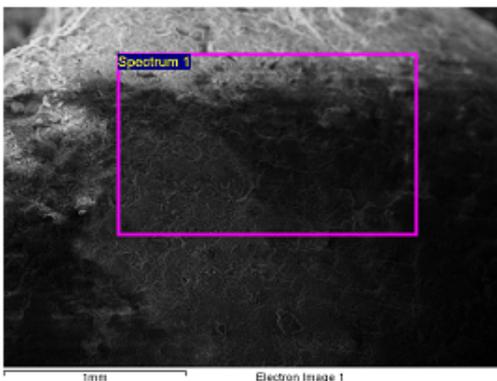
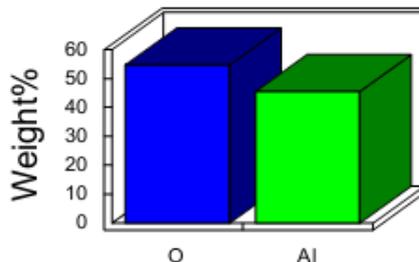
Project: RA3345 Owner: INCA Site: Site of interest 2	Sample: gamma Al2O3 Type: Default ID:
--	---

Label : Spectrum 1
 Collected : 17-Jul-2013 11:58 AM
 Livetime (s) : 50.03
 Real time (s) : 54.43
 Detector : Silicon
 Window : SATW

 Tilt (deg) : 0.0
 Elevation (deg) : 35.0
 Azimuth (deg) : 0.0

 Magnification : 103 X
 Accelerating voltage (kV) : 20.00
 Process time : 5

Quantitative results



Spectrum processing :
 Peak possibly omitted : 3.700 keV

 Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 3

 Standard :
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
 Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
OK	54.60	66.98
AlK	45.40	33.02
Totals	100.00	

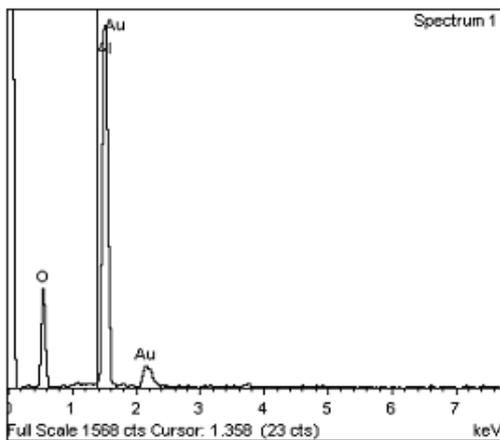


Figura 14. Report microanalisi su polvere di allumina in fase gamma

In generale, come già accennato sopra, polveri troppo fini non sono adatte per il processo di estrusione, data però la tempistica stringente e le difficoltà da parte del fornitore a produrre una granulometria più grossolana, si è deciso di effettuare comunque delle prove di miscelazione e compoundazione, che tenessero conto di questo handicap. In ogni caso, l'elevata area superficiale, anche se rende la polvere di

difficile processabilità, costituisce un elemento interessante per le proprietà di attecchimento del catalizzatore e quindi era necessario cercare di trovare le modalità di formatura per sfruttare al meglio questa proprietà. Sono quindi stati presi in considerazione additivi liquidi diversi che potessero agglomerare la polvere in modo da renderla più compatibile con la componente polimerica granulare (tenuta costante come tipologia, ossia polipropilene a catena molto corta). La principale difficoltà emersa da subito era l'estrema volatilità di detta polvere e la tendenza a rifiutare alcuni additivi, solitamente impiegati per il processo di estrusione (lubrificanti esterni della polvere) o ad assorbirli apparentemente in modo esagerato nella fase di miscelazione per poi restituirli in fase di estrusione come se la polvere non fosse stata neppure bagnata da questi. Al fine di ottenere una buona dispersione degli agenti leganti e promotori d'adesione nei confronti della componente polimerica, sono state effettuate diverse prove sia modificando la percentuale sia la tipologia di additivo sia le modalità di aggiunta in fase di miscelazione. Un'altra problematica incontrata con questa tipologia di polvere risiede nel fatto che, partendo da una percentuale in peso interessante, rispetto al granulo di polimero impiegato come veicolante per l'estrusione, non si è ancora riusciti ad individuare l'agente promotore d'adesione più idoneo a mantenere legata la polvere alla componente polimerica in fase di passaggio nell'estrusore; inoltre, poiché la vite dell'estrusore OMP di FN presenta anche un profilo particolare, con uno spessore di passaggio del materiale molto sottile nel primo tratto, se in quel detto tratto la polvere non è perfettamente legata alla componente polimerica che fonde e che quindi la deve trascinare oltre, tende a manifestarsi la separazione delle componenti con il pericolo di far grippare la stessa vite, facendo avanzare il polimero fuso senza la polvere, che si ferma nel filetto e non permette ad altra mescola di fondere e di essere trasportata dalla vite.

Si è visto come questa polvere sia molto affine all'acqua per cui sono state messe in cantiere mescole che impiegassero soluzioni acquose come disperdente ed agente agglomerante; il problema è che, anche se dopo miscelazione in turbo miscelatore ed essiccazione in aria, per almeno una notte, la mescola si presentava molto bella, granulata al punto giusto, in estrusore, data la temperatura presente (imprescindibile per avere la fusione del polimero), tendeva a separare comunque la componente polverosa da quella polimerica.

Alla fine del periodo utile per restare entro la chiusura del progetto, è stata sperimentata un'ulteriore via, effettuando estrusioni successive di mescole leggermente sempre più caricate, in cui, a fasi successive, veniva aggiunta altra polvere al granulo leggermente caricato formato nell'estrusione precedente. Tale via, sebbene più lunga in termini di tempo, porta alla realizzazione di una miscelazione migliore e costituisce la soluzione alle difficoltà incontrate. Non è stato possibile avere il test di impregnazione su questi granulati in quanto le tempistiche del progetto non lo permettevano e quindi si potrebbe verificare tale via in un eventuale proseguo dell'attività.

Nel periodo disponibile per la sperimentazione sono state effettuate le prove riassunte in tabella, ove si vedono le mescole testate e l'esito delle estrusioni.

Tabella 4. Mescole e prove di estrusione sperimentate con γ allumina

Identific. mescola	Tipo di additivi	% in peso (rispetto al totale)*	Esito della miscelazione in turbomiscelatore	Esito dell'estrusione
Aly1	- Promotore d'adesione tipo 1 - Lubrificante esterno tipo 1 - Lubrificante interno tipo 1 - Polimero trattato	5 15 + 1,4 3,6 15	Non ottimale, si vede ancora la polvere come se non fosse stata bagnata dagli additivi	Non possibile, separazione delle componenti durante l'estrusione
Aly2	- Promotore d'adesione tipo 2 - Lubrificante interno tipo 2 - Disperdente acquoso - Polimero trattato	15,4 11,4 qb 15	Buona granulazione, granuli consistenti ma non troppo duri dopo la fase di essiccazione in aria (Figure 15 e 16)	Accettabile, ma non ottimale, ancora non omogenea
Aly2 bis	Stessi ingredienti, diverse modalità di miscelazione ed essiccamento in muffola	15,4 11,4 qb 15	Buona granulazione, come per la Aly2, ma dopo essiccazione in muffola, grani polverosi	Problemi
Aly3	- Promotore d'adesione tipo 2 - Lubrificante interno tipo 1 - Disperdente acquoso con lubrificante esterno (tipo 3) in soluzione - Polimero trattato	3,3 4 qb 24	Buona granulazione, come Aly2 (Figura 17)	Non possibile, separazione delle componenti
Aly4	Come 2 ma in più fasi, partendo da una percentuale minima di polvere rispetto al polimero	Vedi % Aly2	Buona	Discreta

* le varie mescole contengono la stessa quantità di polvere

Nelle immagini seguenti sono mostrate alcune mescole durante la fase di miscelazione in turbo (Figura 15 e Figura 16) e dopo essiccazione in aria (Figura 17); si può notare che la polvere si è agglomerata in granuli, attaccandosi a quelli di polimero che non sono più praticamente visibili, ma rivestiti di polvere.



Figura 15. Agglomerazione della polvere all'interno del turbo miscelatore dopo aggiunta della soluzione acquosa



Figura 16. Granulazione della polvere dopo agglomerazione in turbomiscelatore



Figura 17. Granulato essiccato, prima del passaggio in estrusore

Data l'estrema difficoltà incontrata, al fine di riuscire ad ottenere una prima campionatura utile per prove preliminari di impregnazione con catalizzatore da parte di UniBO, verso i primi di luglio è stata preparata una mescola in manuale, senza l'utilizzo del turbo miscelatore, ottenendo una pasta morbida formabile a mano dalla quale sono stati ottenuti dei pellets (vedi Figura 18). Tale processo, potrebbe essere riproducibile con attrezzature specifiche e quindi è da tenere in considerazione. I pellets ottenuti al verde

sono stati sottoposti a trattamento di deceratura e pre-sinterizzazione in forno di calcinazione Carbolite, prestando attenzione ad impostare una temperatura che fosse sufficiente a garantire una certa manipolabilità dei campioni, senza chiudere le porosità e senza superare la temperatura di cambiamento di fase da gamma ad alfa (intorno dei 1200 °C). il ciclo impostato è il seguente:

- TA – 300 °C con un gradiente di 30 °C/h
- 300 – 450 °C con un gradiente di 15 °C/h
- 450 – 1050 °C con un gradiente di 100 °C/h
- Discesa libera.



Figura 18. A sinistra i pellets realizzati manualmente prima del trattamento in forno, a destra il lotto spedito ad UniBO per l'impregnazione

Del lotto di pellets infornati, ne sono stati spediti circa la metà ad UniBO per le prove di impregnazione (Figura 18), mentre gli altri sono stati caratterizzati in FN dal punto di vista morfologico e micro-strutturale. Non è stato possibile effettuare la porosimetria ad intrusione di mercurio in quanto i pellets non reggevano il peso del mercurio e quindi si frantumavano all'atto della discesa dello stesso. La valutazione porosi metrica è comunque stata effettuata da UniBO che ha definito questa tipologia di pellets più idonea allo scopo.

Per verificare che la temperatura di trattamento termico di pre-sinterizzazione non avesse influito sulla fase cristallina, è stata effettuata un'analisi di diffrazione a raggi x sui pellets dopo suddetto trattamento, riscontrando lo stesso spettro della polvere di partenza, come visibile in Figura 19.

Analogamente a quanto svolto sui pellets in alfa allumina e gamma allumina litiata, sono state effettuate analisi morfologiche al SEM e microanalisi EDS, di cui si riportano i risultati di seguito.

In entrambi i casi si è visto che, al confronto con le morfologie effettuate su campioni commerciali (e già inserite nel report intermedio), appariva evidente che la struttura microporosa pre-sinterizzata era ben predisposta alla deposizione di un layer catalitico.

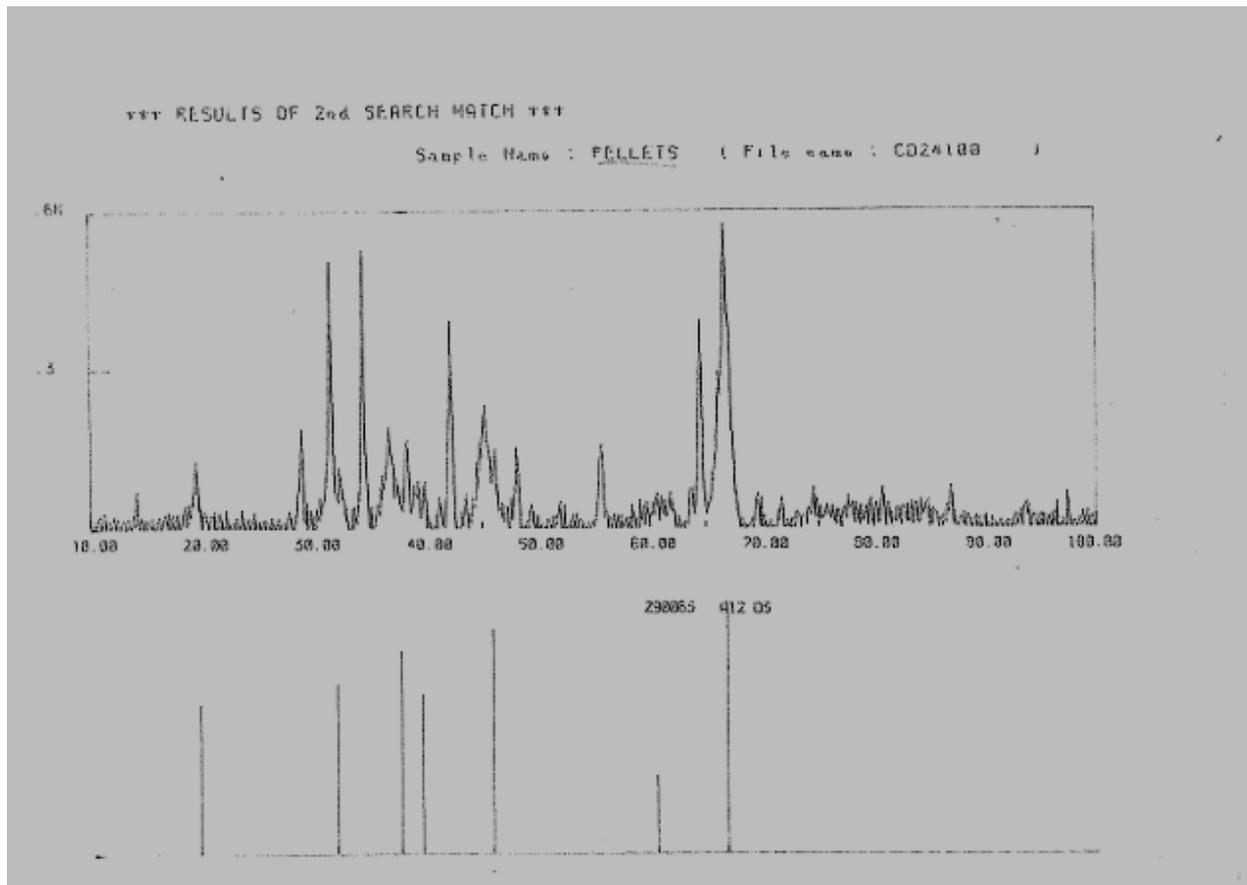


Figura 19. Diffattogramma ottenuto analizzando un pellet in γ allumina dopo trattamento termico

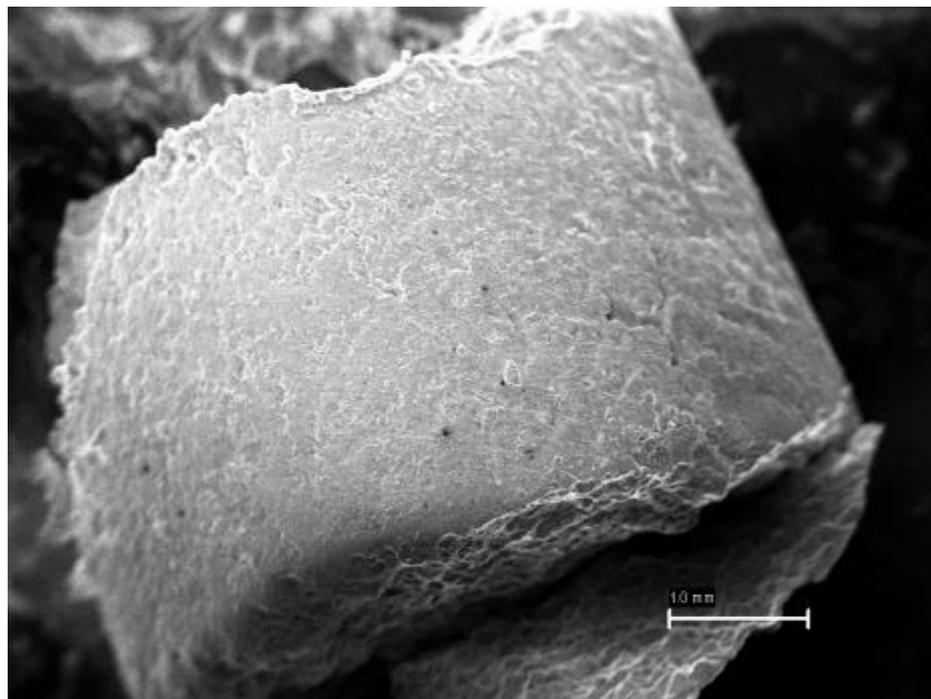


Figura 20. Immagine al SEM di un pellet in γ Allumina (basso ingrandimento)

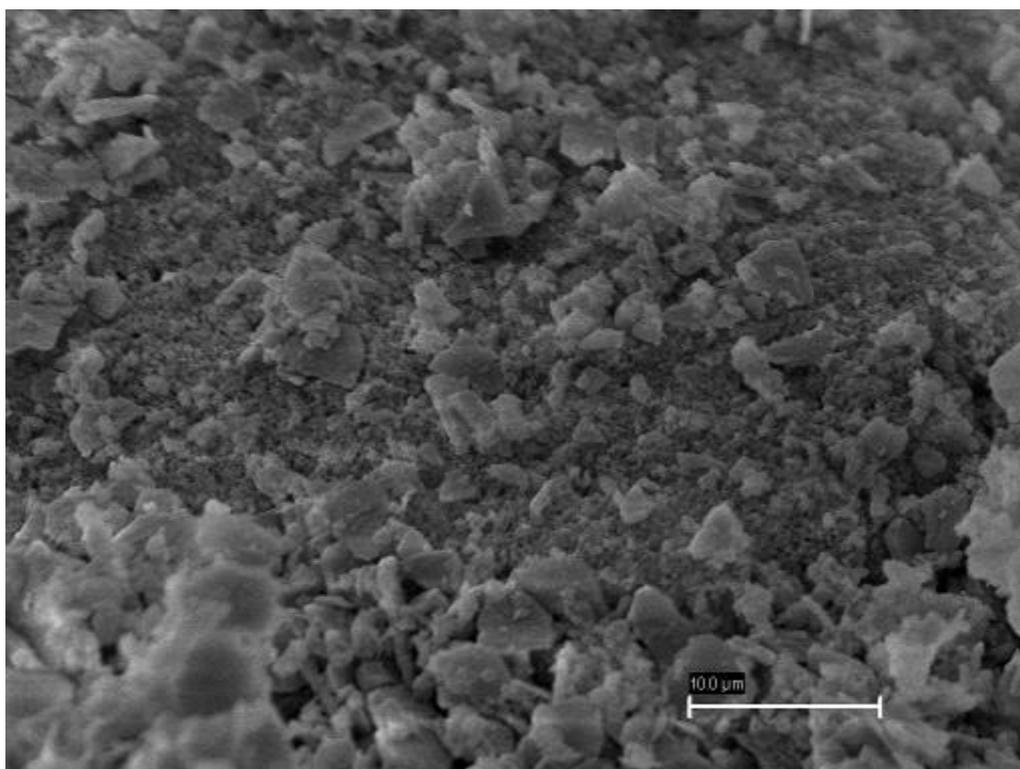


Figura 21. Immagine al SEM di pellet pre-sinterizzato in γ allumina

A titolo di confronto, si riporta di seguito un'immagine presa al SEM su un pellet in alfa allumina appartenente al lotto fornito ad UniBO ed una su supporto+catalizzatore commerciale BASF.

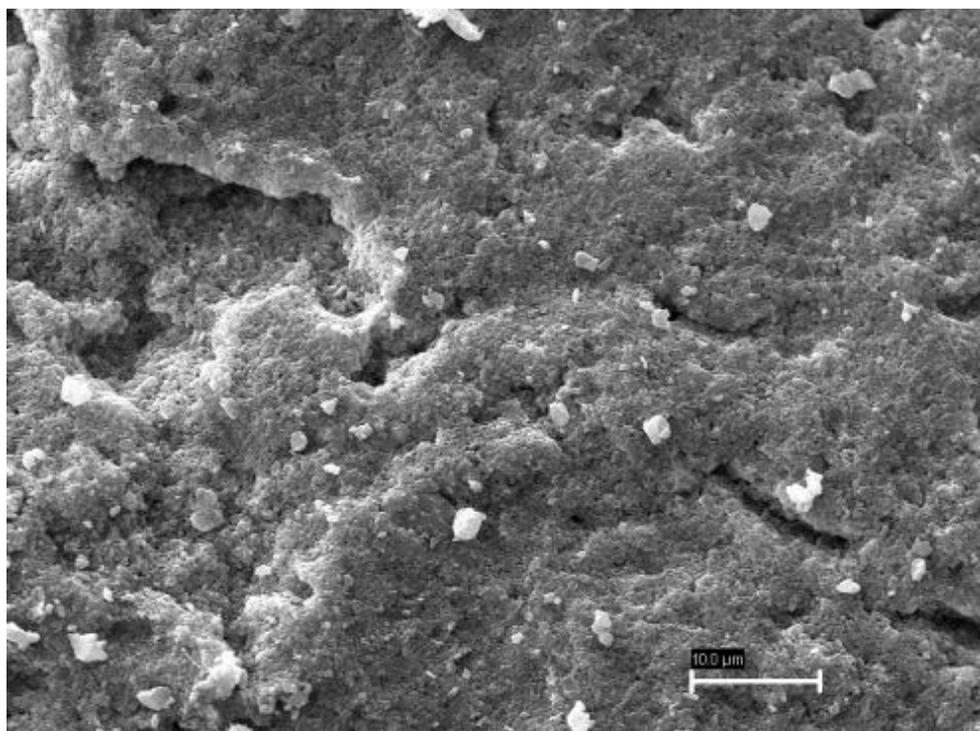


Figura 22. Immagine al SEM di una zona di un pellet in alfa allumina

Si può notare che la struttura del pellet in alfa allumina è più compatta, seppure la porosità aperta totale sia attorno al 55%. D'altra parte i pellets in alfa allumina presentano una migliore resistenza meccanica ed alla manipolazione, cosa che non è ancora sufficiente nel caso del primo lotto di pellets in gamma allumina.

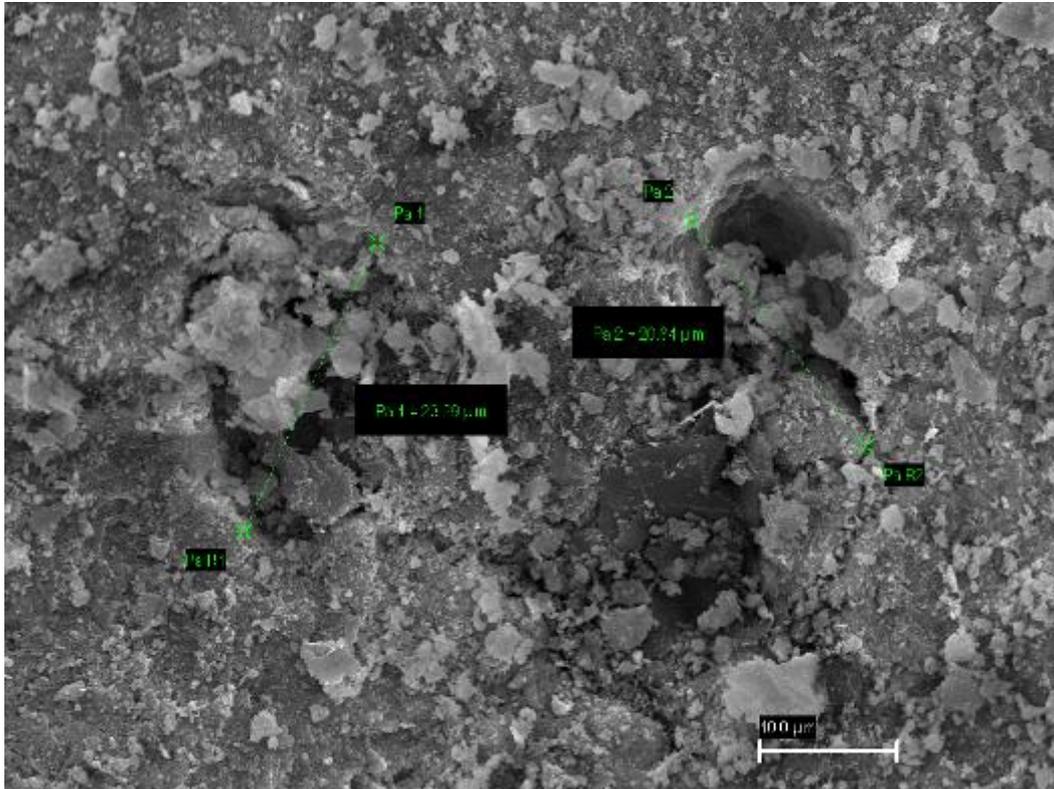


Figura 23. Immagine SEM pellets BASF WGS1-SP01

Sulla base dei risultati ottenuti sinora, comunque, sono state ipotizzate delle strategie di miglioramento della qualità di entrambe le categorie di pellets, essendoci, comunque, ancora possibilità di manovra nella variazione di alcuni parametri di processo.

2.5 Risultati prove di impregnazione presso UniBO

Come già esposto nei paragrafi precedenti nel corso degli ultimi mesi, sono state fornite ad UniBO due campionature di pellets, la prima in α allumina, la seconda in γ allumina, realizzate tenendo come riferimento le caratteristiche dei componenti commerciali.

Tali campionature dovevano essere impregnate da UniBO per produrre campioni contenenti Ni > 30%. Come esposto nella relazione redatta da UniBO, per ottenere tale risultato, presso UniBO è stato necessario impregnare 0,5 g di Ni ogni grammo di supporto. Tale operazione può essere fatta in più step, circa il 10% di metallo ad ogni impregnazione rendendo necessarie almeno 4 impregnazioni (0,125 g di Ni ogni grammo di supporto impregnato ad ogni step). Inoltre è necessario evitare elevate concentrazioni nella soluzione impregnante per cui è determinante la porosità del sistema che deve essere misurata in una prova con aggiunta goccia a goccia di acqua fino al riempimento del volume dei pori.

Le misure di porosità sono state effettuate da UniBO sui pellets tal quali e sul campione macinato.

Tabella 5: Misura della porosità delle allumine e calcolo della molarità utile ad impregnare in 4 step i campioni (0,125 g di Ni per g di campione ad ogni step).

	$\alpha - Al_2O_3$		$\gamma - Al_2O_3$	
	V pori (cm ³ /g)	M (mol/l) (imp Ni 0,125 g)	V pori (cm ³ /g)	M (mol/l)(imp Ni 0,125g) g
Pellet	0,087	> 25	0,473	4,5
Polvere ottenuta macinando il pellet	0,215	9,9	1,175	1,8

Come già descritto sopra, il pellet di $\alpha-Al_2O_3$ appare più resistente meccanicamente ma la sua porosità è ancora bassa per consentire l'impregnazione del sale di Ni. Sebbene la polvere, ottenuta macinando il pellet, sia circa 2,6 volte più porosa, tuttavia, anche in questo caso, la sua porosità non sembra sufficiente. Infatti, nei due casi occorrerebbe solubilizzare rispettivamente 0,125 g di Ni in 0,087 g di acqua per il pellets e 0,215 g di acqua per l'impregnazione della polvere che pur essendo il caso più favorevole necessiterebbe di una soluzione 10 M di Ni.

Per quanto riguarda l'analisi della $\gamma-Al_2O_3$ si evidenzia come la sua porosità sia circa 5 volte superiore a quella della $\alpha-Al_2O_3$, inoltre, anche in questo caso la porosità dei pellets è ridotta di circa 2,5 volte rispetto a quella della polvere ottenuta macinando il pellet. Pertanto è possibile procedere ad una impregnazione della polvere di $\gamma-Al_2O_3$ con 4 impregnazioni con una soluzione di Ni 1,8 M circa, oppure procedere aumentando il numero di impregnazioni da effettuare direttamente sui pellets. In questo caso si potrebbe utilizzare una concentrazione di Ni 3 molare e procedere con 6 impregnazioni. Tuttavia il processo risulterebbe difficilmente effettuabile su quantità superiori dovendo procedere ad impregnazioni e successivi essiccamenti. Inoltre è da tenere presente come la resistenza meccanica dei pellets di $\gamma-Al_2O_3$ sia molto minore ed il campione risulta friabile.

Il feedback di tali prove è giunto in FN solo nella prima settimana di settembre per cui non era più possibile, compatibilmente con le tempistiche del presente Accordo di Collaborazione, realizzare altre campionature, opportunamente modificate, e testarle. Inoltre, dato lo stato dei campioni dopo impregnazione, non è stato possibile effettuare analisi post-impregnazione come previsto.

Si può però concludere che le prove effettuate da UniBO sono preliminari ed hanno permesso di definire un percorso di ricerca che potrà essere approfondito in future collaborazioni.

In particolare, si potrà operare sul fronte dell'alfa allumina che, a detta di UniBO, può comunque rappresentare un'interessante alternativa alla gamma, qualora si riesca a migliorarne le caratteristiche nel senso di aumentarne l'area superficiale specifica e la porosità. In tal senso FN si è già mossa e vi possono essere delle soluzioni tecniche per ottenere tali caratteristiche.

Sul fronte della gamma allumina, vi è la possibilità di testare l'ultima tipologia di pellets, che dovrebbero avere una migliore resistenza meccanica.

2.6 Valutazioni circa la trasferibilità del processo alla formatura diretta del catalizzatore

Accanto allo sviluppo del processo di fabbricazione di pellets porosi in allumina in fase alfa e gamma, nell'ambito di questo Accordo di Collaborazione, è stata presa in considerazione anche la possibilità di estendere il processo alla formatura diretta in pellets del catalizzatore innovativo messo a punto da UniBO. Dal punto di vista della formatura di questi ossidi misti, da precedenti esperienze con Ni e miscele di contenenti Ni, si è visto che il processo è sicuramente trasferibile a questa tipologia di polveri. Ovviamente si tratta di utilizzare degli additivi specifici, già individuati, che possano rendere compatibile il Ni con i termo polimeri impiegati (in particolare PP).

Da confronti con UniBO sono però sorte delle problematiche legate alla dimensione degli impianti FN che, seppur siano a livello pilota, pre-industriale, necessitano di quantitativi minimi di materiale da processare

(da 1 a 5 kg alla volta, in funzione della granulometria e densità della polvere), mentre la produttività di UniBO attualmente è ancora a livelli di laboratorio e può giungere al massimo sull'ordine di grandezza degli etti. Ciò comporta che, per effettuare uno studio di fattibilità non solamente teorico, sia necessario appoggiarsi a laboratori dotati di mini-estrusori in grado di effettuare prove su piccoli quantitativi di materiale. FN è inserita nell'ambito di un Consorzio piemontese, il Proplast, dotato di tali attrezzature.

Il proseguo dell'attività, quindi, potrà tenere in considerazione questo aspetto.

Un altro fattore da non trascurare riguarda il trattamento termico che si deve effettuare sui pellets estrusi al fine di evacuare la componente organica e conferire le caratteristiche finali di porosità e manipolabilità. Per quanto riguarda l'allumina pura, a prescindere dalla fase, si è visto come sia necessario portare tali campioni almeno a 1000°C, soprattutto per la manipolabilità.

Al momento, il catalizzatore sviluppato da UniBO presenta le sue migliori prestazioni a 650 °C per l'applicazione specifica, ma può operare ancora anche a 900 °C per altre tipologie di reazioni con una minore efficienza. Ciò significa che si potrebbe effettuare comunque uno studio sulla consistenza del materiale a varie temperature di pre-sinterizzazione, considerando che gli additivi organici, opportunamente pre-trattati in FN, possiedono una temperatura massima di evacuazione inferiore ai 450 °C; il resto dell'energia, fornita aumentando la temperatura, è quindi utile solo al consolidamento della struttura ed alla sua resistenza meccanica.

In pratica, quindi, dallo studio di fattibilità potrebbero emergere diverse tipologie di pellets costituite da catalizzatore destinabile a diverse applicazioni in funzione della temperatura di consolidamento e quindi di lavoro.

3 Conclusioni

In questo report vengono descritte le attività svolte da FN nell'ambito dell'Accordo di Collaborazione ENEA – FN dal titolo "Sviluppo e caratterizzazione di supporti ceramici per l'upgrading del syngas e la riduzione di inquinanti gassosi prodotti dalla combustione di biomassa solida", con riferimento alle attività relative al sub task b.6, che riguarda la sperimentazione con l'impianto scala laboratorio di catalizzatori su supporti in materiale ceramico per l'upgrading del syngas via Water Gas Shift e ottimizzazione del processo di produzione di biometano a partire da syngas sull'impianto pilota di meta nazione BIOSNG. In particolare, FN:

1. ha studiato le caratteristiche di prodotti commerciali e di quelli innovativi proposti dall'Università di Bologna Dip. Chimica Ind. e dei Materiali (UniBO), relativamente a supporti ceramici porosi e catalizzatori di upgrading a biometano del syngas da biomassa.
2. Ha effettuato le caratterizzazioni di tali prodotti per quanto riguarda analisi morfologiche al SEM, microanalisi EDS, diffrazione a raggi X (XRD), porosimetria a mercurio, densità ad He e analisi TGA.
3. Si è proceduto con lo sviluppo del processo dedicato alla formatura in plastico di pellets in allumina idonei ad essere implementati con il catalizzatore a base di ossidi misti Ni-Mg-Al proposto da UniBO.
4. Sulla base delle indicazioni ricevute da UniBO, ha effettuato una ricerca di mercato per individuare il fornitore di allumina in fase gamma, materiale suggerito per l'applicazione specifica. Tale ricerca non è stata agevole in quanto la fase cristallografica richiesta è prodotta su specifica richiesta. Il fornitore individuato è la società francese Marion Technologies, che ha fornito il primo lotto di polvere solo nella metà di giugno.
5. Allo scopo di settare i parametri di processo e di verificare la fattibilità di ottenere pellets porosi idonei all'impregnazione con catalizzatori innovativi da parte di UniBO, in attesa di ricevere quella in fase gamma, sono state effettuate prove di processo con allumina in fase alfa, da subito disponibile

Fra le mescole sviluppate ed i lotti realizzati, ne è stato scelto uno da cui sono stati prelevati i primi pellets ceramici porosi, in alfa allumina (con geometria molto simile a quella dei commerciali BASF presi a riferimento), da fornire ad UniBO, completi della relativa caratterizzazione chimico-fisica, microstrutturale e porosimetrica.

Non appena giunta la polvere francese, è stata effettuata la caratterizzazione completa. Purtroppo, per motivi legati al processo di fabbricazione, la polvere fornita presentava un'area superficiale specifica estremamente elevata, non idonea, in prima battuta, per il processo di formatura individuato; poiché, però, le tempistiche erano ormai strette, si è deciso lo stesso di verificare la processabilità di questa polvere, considerando comunque il fatto che l'elevata area superficiale specifica poteva influire sulle caratteristiche finali del pellet nei confronti della fase di impregnazione con il catalizzatore.

Sono state effettuate diverse prove di miscelazione e di estrusione, variando sia la percentuale sia la composizione degli additivi organici, a parità di quantità e tipologia di polvere di gamma allumina.

Viste le difficoltà incontrate nel processare la polvere suddetta con la tecnologia della formatura in plastico, al fine di ottenere comunque una campionatura di pellets da sottoporre a test di impregnazione con il catalizzatore di UniBO ed avere ritorni in tempi utili al progetto, si è deciso di provare una via alternativa, realizzando tale campionatura attraverso la creazione di un impasto formabile a mano da cui sono stati ricavati i pellets; successivamente questi sono stati trattati termicamente in muffola a 1050 °C al fine di evacuare i leganti e consolidare la struttura, cercando di non andare oltre la temperatura di cambiamento di fase dell'allumina, da gamma ad alfa (1200 °C circa).

Il lotto ottenuto, caratterizzato per quanto riguarda morfologia al microscopio elettronico a scansione, analisi EDS e diffrazione a raggi X, è stato inviato ad UniBO e su questo UniBO ha effettuato dei test di impregnazione.

In parallelo sono continuate le prove di miscelazione ed estrusione, giungendo alla conclusione che l'unico modo per rendere tale polvere compatibile con gli additivi e la componente polimerica necessaria per l'estrusione, era quello di effettuare estrusioni successive a carica minerale aumentata di volta in volta, in

modo da far assimilare la componente polverosa mano a mano, senza avere fenomeni di separazione allumina- polimero e ancora peggio grippature della vite dovute a questo fenomeno.

I risultati delle prove di impregnazione, comunicati nella prima settimana di settembre, hanno riscontrato che i pellets di allumina in fase alfa non sono idonei all'impregnazione a causa della porosità ancora bassa, seppur vicina a quella di target, mentre il lotto di pellets in gamma allumina si è dimostrato più affine all'impregnazione, e quindi un prodotto interessante, che però deve essere migliorato dal punto di vista della consistenza e resistenza meccanica.

In ogni caso, anche sulla base delle indicazioni fornite da UniBO, si è visto che vi sono ancora margini di miglioramento in entrambe le direzioni:

- ✓ i pellets di tipo alfa, è possibile giocare ancora sui parametri di processo per aumentare la porosità;
- ✓ i pellets di tipo gamma, possono essere testati quelli ottenuti ad estrusioni ripetute e si possono ottenere pellets più resistenti dal punto di vista meccanico.

E' quindi auspicabile poter continuare l'attività di ricerca per rendere possibile il raggiungimento di quanto sopra indicato e verificare sperimentalmente anche la loro rispondenza alle attività di catalisi per cui sono stati individuati e studiati.

Da ultimo, è stato effettuato uno studio teorico di fattibilità di estrusione diretta del catalizzatore innovativo proposto da UniBO senza passare attraverso il passaggio della formatura del pellet poroso di supporto.

Si è visto come la tecnologia sia adatta allo scopo, ma che, dati i quantitativi di catalizzatore sintetizzabili al momento da UniBO, è necessario operare con specifiche attrezzature su scala laboratorio (ad esempio un mini estrusore). In caso di ulteriori sviluppi, FN può avere la disponibilità di tali apparecchiature, essendo parte di un consorzio che possiede tali attrezzature e, quindi, poter preparare le mescole a partire dalla polvere di catalizzatore fornita da UniBO, secondo i parametri di processo individuati.

4 Riferimenti bibliografici

1. R.A. Terpstra, B.C. Bonekamp and H.J. Veringa, "Preparation, characterization and some properties of tubular alpha alumina ceramic membranes for microfiltration and as a support for ultrafiltration and gas separation membranes", *Desalination*, 70, (1988), 395-40
2. D. Uzio, J. Pereux, A. Giror-Fendler, M. Torres, J. Ramsay, J.-A. Dalmon, "Platinum/ γ Al₂O₃ catalytic membrane: Preparation, morphological and catalytic characterizations", *Applied Catalysis A: General*, 96, (1993), 83-97
3. C.L. Lin, D.L. Flowers, P.K.T. Liu, "Characterization of ceramic membranes II. Modified commercial membranes with pore size under 40Å", *Journal of Membrane Science*, 92, (1994), 45-58
4. P. Cirri, S.R. Blaha, M.P. Harold, K. Venkataraman, "Preparation and characterization of modified tubular ceramic membranes for use as catalyst support", *Journal of Membrane Science*, 55, (1991), 199-225
5. M. Gazzano, W. Kagunya, D. Matteuzzi, A. Vaccari, "Neutron Diffraction Studies of Polycrystalline Ni/Mg/Al Mixed Oxides Obtained from Hydrotalcite-like Precursors", *J. Phys. Chem. B*, 101, (1997), 4514-4519
6. G. Fornasari, M. Gazzano, D. Matteuzzi, F. Trifir, A. Vaccari, "Structure and reactivity of high-surface-area Ni/Mg/Al mixed oxides", *Applied Clay Science*, 10, (1995), 69-82

Curriculum gruppo di lavoro

Amelio Cristina

La Dottoressa Amelio ha conseguito la Laurea in Chimica Industriale presso l'Università degli Studi di Genova ed è assunta presso la FN spa dal 1996. Ricopre attualmente le posizioni di Ricercatore Senior in qualità di Coordinatore di progetto, Responsabile del Laboratorio Chimico Fisico Microstrutturale, Responsabile del Servizio prevenzione e protezione.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di coordinamento tecnico come responsabile di Contratto sino alla fine di giugno.

Balustro Maurizio

Il Signor Balustro ha conseguito il titolo di studio di Perito in elettronica industriale e lavora presso FN spa dal 2001 in qualità di tecnico specializzato di impianti ed elettricista PES.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di supporto operativo allo sviluppo processi e manutenzioni elettriche.

Cuccuru Gian Luca

Il Signor Cuccuru ha conseguito il titolo di studio di Perito elettromeccanico ad indirizzo navale ed è assunto presso FN spa dal 2002 nell'ambito dell'officina per lavorazioni meccaniche con utensili specifici. .

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di supporto operativo allo sviluppo processi e manutenzioni meccaniche.

Fassina Sara

La Dottoressa Fassina si è laureata in Scienze Naturali presso l'Università degli Studi di Torino ed è dipendente di FN spa dal 2011 in qualità di Ricercatore-Tecnologo nell'ambito biomasse e analisi chimico-fisiche di caratterizzazione dei materiali.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di ricerca e sviluppo, analisi di laboratorio.

Ghisolfi Enrica

La Dottoressa Ghisolfi ha conseguito la Laurea in Fisica presso l'Università degli Studi di Pavia e lavora per la FN spa dal 1993. Attualmente ricopre la posizione di Ricercatore Senior in qualità di Responsabile del Laboratorio Metrologico e dell'Assicurazione della Qualità svolgendo attività di ricerca su materiali innovativi.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di responsabile ricerca, attività sperimentali e controlli ed è subentrata a luglio alla dr.ssa Amelio come responsabile scientifico del Contratto con ENEA.

Mannarino Loredana

La Dottoressa Mannarino è laureata in Fisica e lavora presso la FN spa dal 2006 occupandosi di attività di studio e ricerca per la produzione di ceramici mediante tape casting e delle analisi di caratterizzazione chimico-fisiche.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di ricerca e attività sperimentali, analisi di laboratorio.

Mirabelli Fabrizio

Il Signor Mirabelli ha conseguito il Diploma di Maturità di Tecnico Commerciale e lavora presso la FN spa dal 2001 occupandosi di attività in qualità di Tecnico di Processo e Addetto ai controlli del Laboratorio Metrologico.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di supporto operativo allo sviluppo processi, controlli.

Naticchioni Valentina

La Dottoressa Naticchioni è laureata in Chimica ed ha conseguito il titolo di Dottore di Ricerca in Processi Chimici Industriali presso l'Università degli Studi di Roma La Sapienza. Assunta dalla FN spa dal 2012 come Ricercatore si occupa di analisi di caratterizzazione ed attività di ricerca su materiali per applicazioni energetiche e compositi.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di ricerca e sviluppo ed analisi di laboratorio.

Pappadà Antonio

Il Signor Pappadà è assunto presso la FN spa dal 2007 in qualità di Tecnico di Processo e Addetto ai trattamenti termici.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di supporto operativo allo sviluppo processi.

Pin Francesca Romana

La Dottoressa Pin è laureata in Chimica presso l'Università degli Studi di Genova e possiede un Master in Gestione di Impresa, assunta presso FN spa dal 2002 occupa oggi la posizione di Ricercatore Senior e Responsabile delle Attività Progettuali oltre ad essere un Tecnico di laboratorio chimico-fisico.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di indagine commerciale su prodotti tecnici per la ricerca.

Porotto Germano

Il Signor Porotto ha conseguito il titolo di Attrezzista Meccanico presso l'Istituto Professionale INAPLI di Novi Ligure (AL) ed è dipendente della FN spa dal 1978 come Operatore di Produzione nel campo nucleare. Attualmente ricopre il ruolo di Responsabile del Settore Sviluppo Processi e Manutenzione.

All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di responsabile sviluppo processi e manutenzioni.

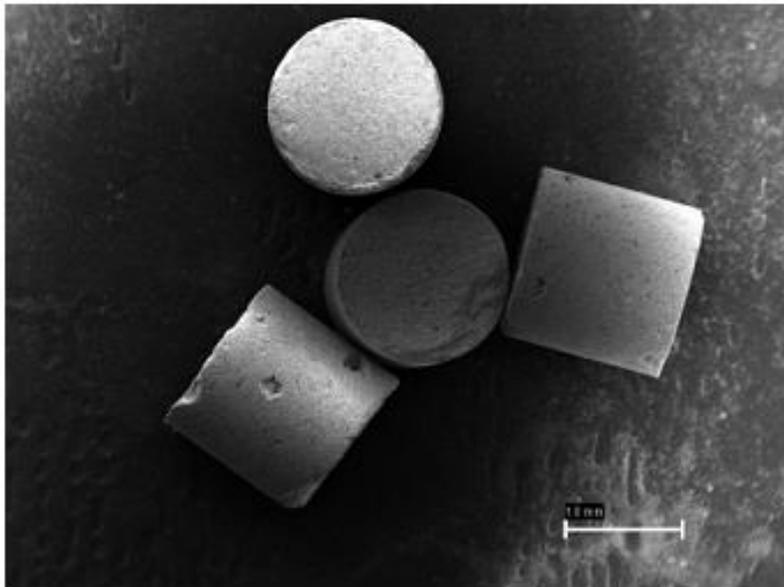
Timo Maurizio

Il Signor Timo ha conseguito il Diploma di Maturità di Liceo Artistico ed è assunto presso FN spa dal 2006 come Tecnico addetto al supporto della ricerca e alle lavorazioni meccaniche e idrauliche.

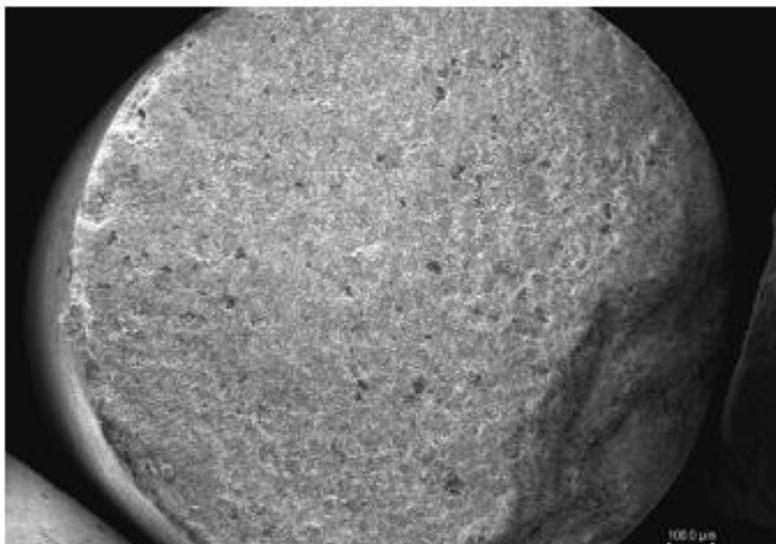
All'interno dello specifico Contratto ENEA-FN ha svolto le attività di supporto operativo allo sviluppo processi e manutenzioni meccaniche.

ALLEGATI

	FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	LABORATORIO STRUTTURALE E ANALISI FISICHE	Rif. Modulo Richiesta Analisi N° 3337 /13
Tipo di analisi: MORFOLOGIA SEM			

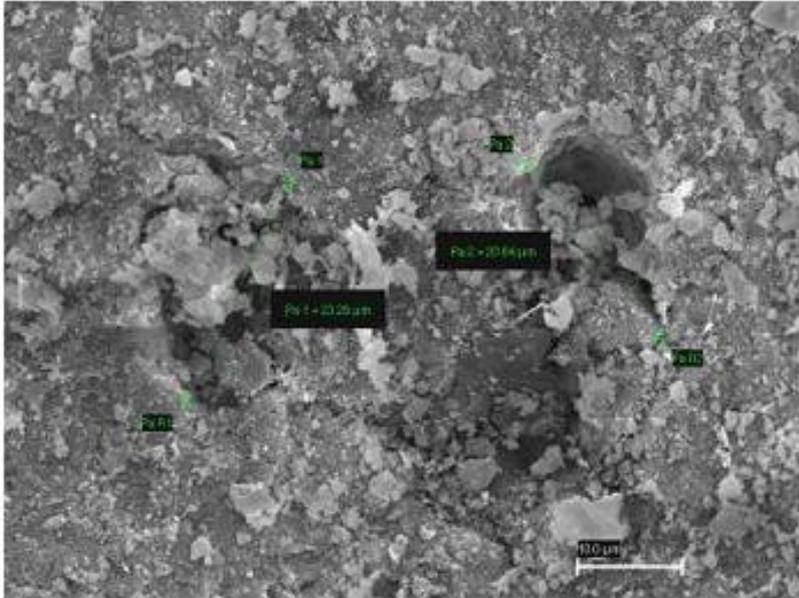


Materiale:
Campione: WGS1-SP01
Note: sezione

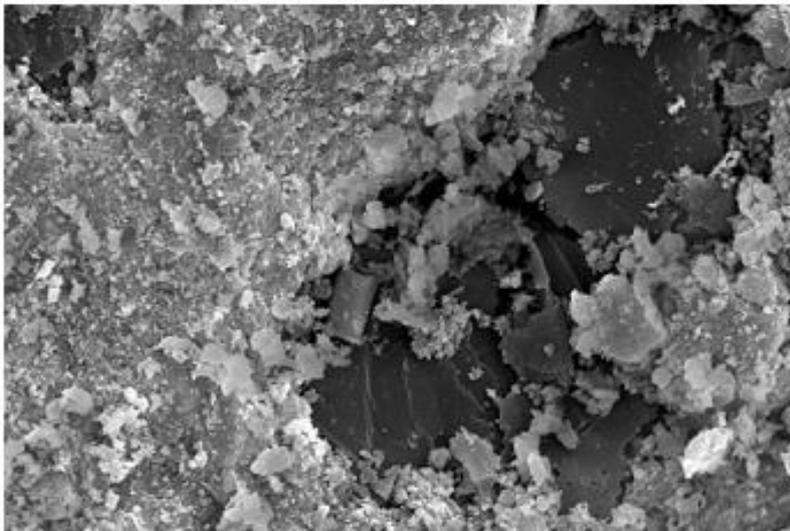


Materiale:
Campione: WGS1-SP01
Note: sezione

	FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	LABORATORIO STRUTTURALE E ANALISI FISICHE	Rif. Modulo Richiesta Analisi N° 3337 /13
Tipo di analisi: MORFOLOGIA SEM			

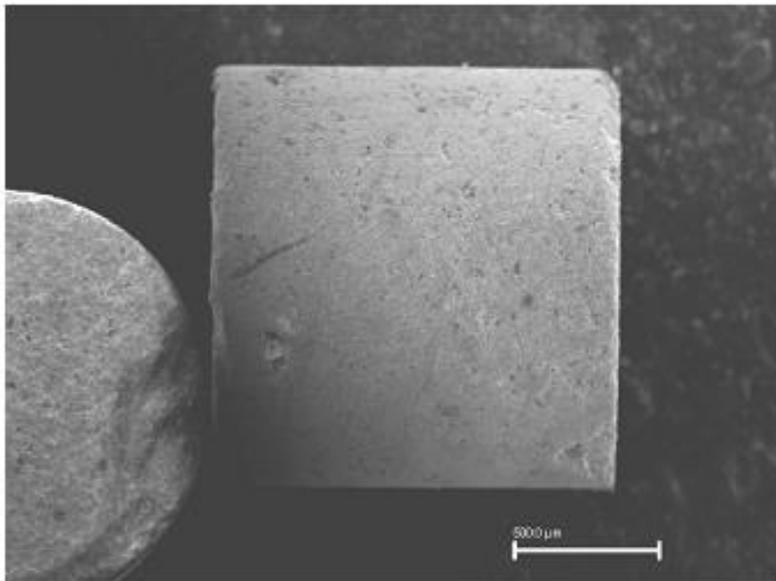


Materiale:
Campione: WGS1-SP01
Note: sezione



Materiale:
Campione: WGS1-SP01
Note: sezione

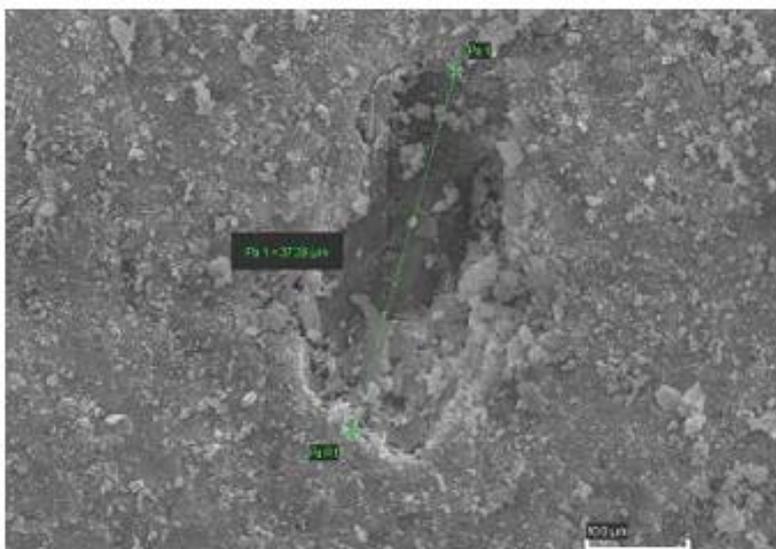
	FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	LABORATORIO STRUTTURALE E ANALISI FISICHE	Rif. Modulo Richiesta Analisi N° 3337 /13
Tipo di analisi: MORFOLOGIA SEM			



Materiale:

Campione: WGS1-SP01

Note: parete

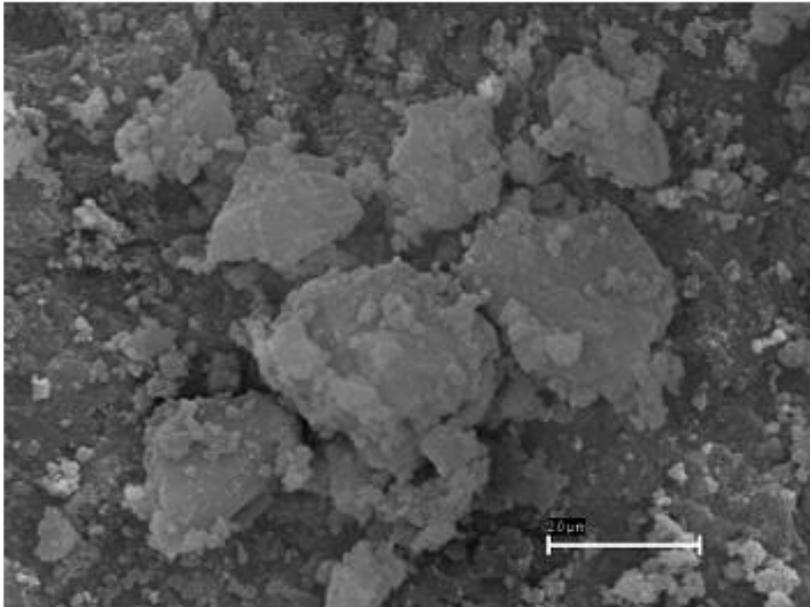


Materiale:

Campione: WGS1-SP01

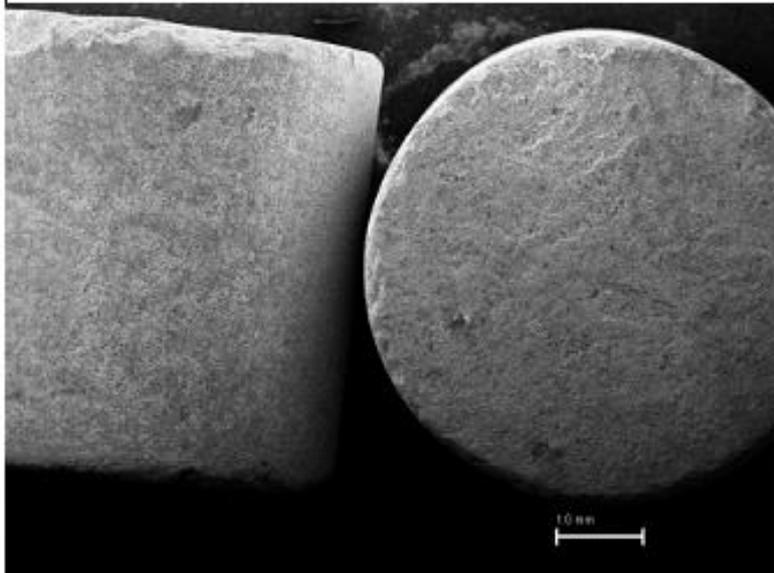
Note: parete

	FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	LABORATORIO STRUTTURALE E ANALISI FISICHE	Rif. Modulo Richiesta Analisi N° 3337 /13
Tipo di analisi: MORFOLOGIA SEM			

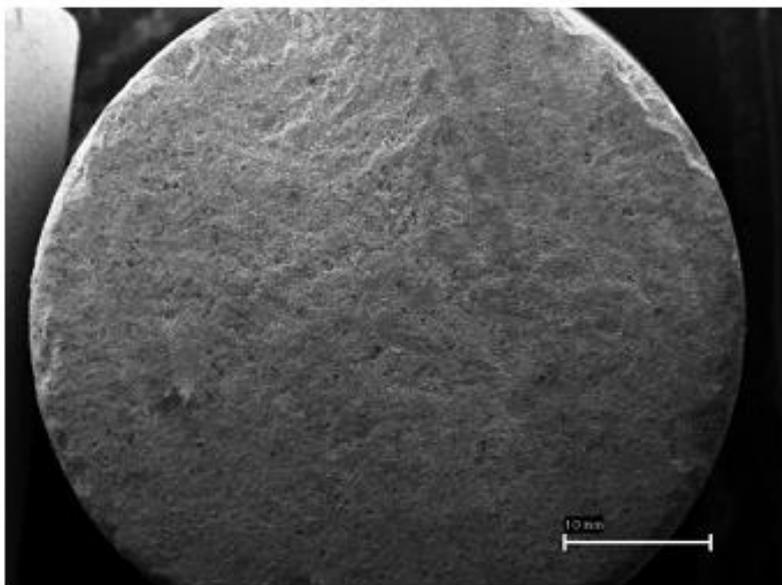


Materiale:
Campione: WGS1-SP01
Note: parete

	FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	LABORATORIO STRUTTURALE E ANALISI FISICHE	Rif. Modulo Richiesta Analisi N° 3337 /13
Tipo di analisi: MORFOLOGIA SEM			

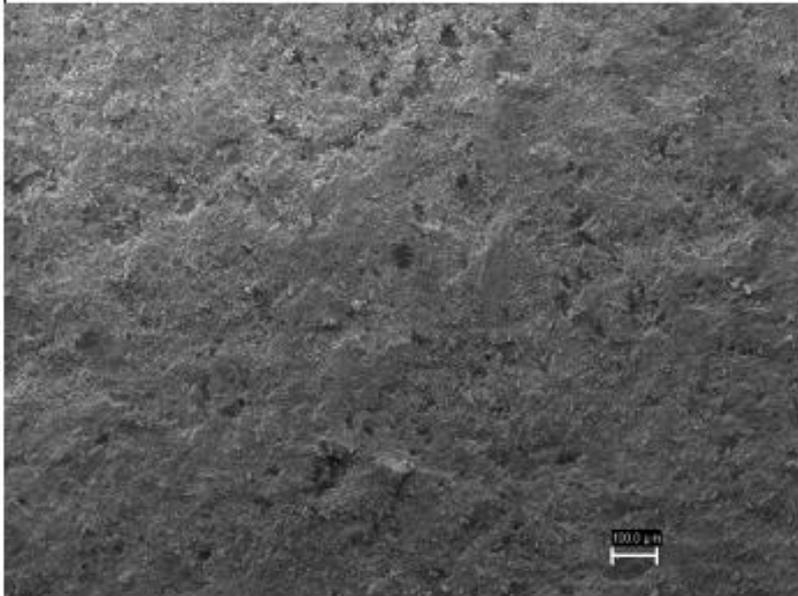


Materiale:
Campione: G1-85
Note:

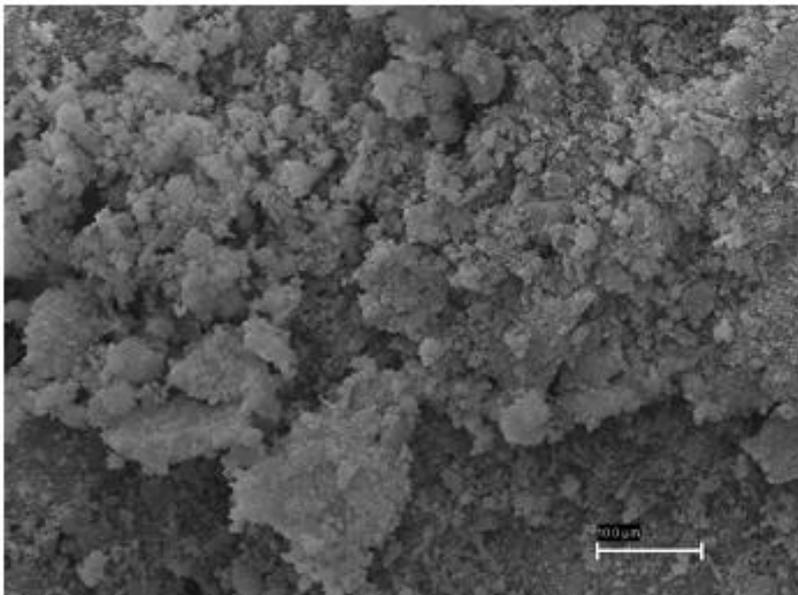


Materiale:
Campione: G1-85
Note: sezione

	FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	LABORATORIO STRUTTURALE E ANALISI FISICHE	Rif. Modulo Richiesta Analisi N° 3337 /13
Tipo di analisi: MORFOLOGIA SEM			

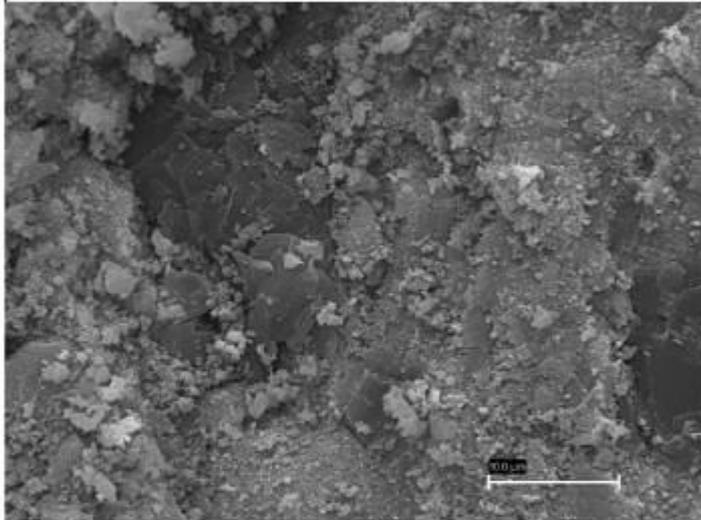


Materiale:
Campione: G1-85
Note: sezione



Materiale:
Campione: G1-85
Note: sezione

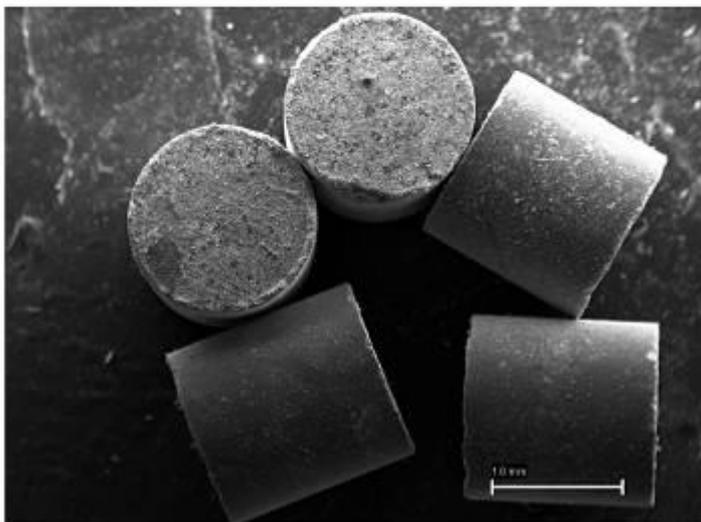
	FN S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	LABORATORIO STRUTTURALE E ANALISI FISICHE	Rif. Modulo Richiesta Analisi N° 3337 /13
Tipo di analisi: MORFOLOGIA SEM			



Materiale:

Campione: G1-85

Note: sezione



Materiale:

Campione: WGS2 SP60

Note:

ALLEGATO 2 - Risultati microanalisi EDS su catalizzatori commerciali forniti da ENEA Trisaia

Campione G1-85



S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI

Project: RA3337
Owner: INCA
Site: Site of interest 2

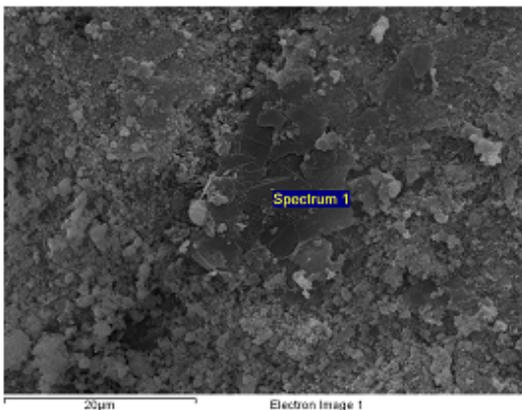
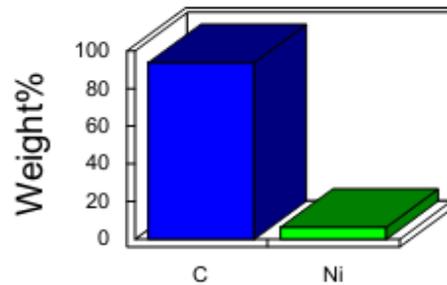
Sample: G1 85
Type: Default
ID:

Label : Spectrum 1
Collected : 21-Jun-2013 03:14 PM
Livetime (s) : 50.00
Real time (s) : 54.99
Detector : Silicon
Window : SATW

Tilt (deg) : 0.0
Elevation (deg) : 35.0
Azimuth (deg) : 0.0

Magnification : 5131 X
Accelerating voltage (kV) : 20.00
Process time : 5

Quantitative results

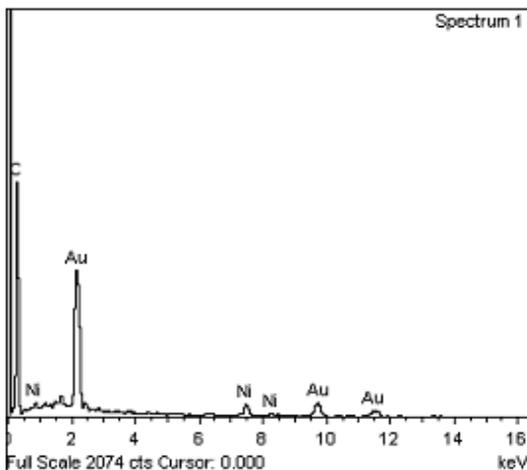


Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 5

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
CK	93.64	98.63
Ni K	6.36	1.37
Totals	100.00	



Campione G1-85



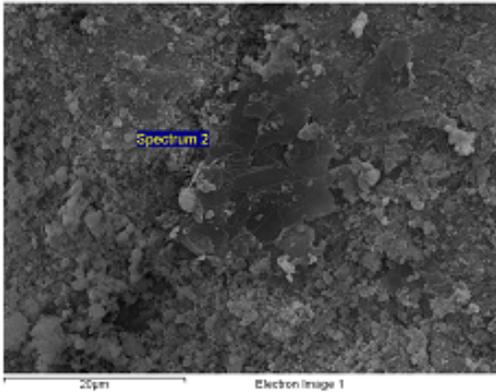
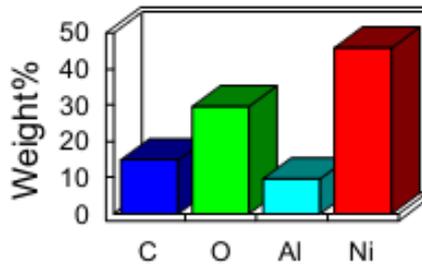
S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI

Project: RA3337
 Owner: INCA
 Site: Site of interest 2

Sample: G1 85
 Type: Default
 ID:

Label: Spectrum 2
 Collected: 21-Jun-2013 03:15 PM
 Livetime(s): 50.00
 Real time(s): 57.12
 Detector: Silicon
 Window: SATW
 Tilt(deg): 0.0
 Elevation(deg): 35.0
 Azimuth(deg): 0.0
 Magnification: 5131 X
 Accelerating voltage(kV): 20.00
 Process time: 5

Quantitative results

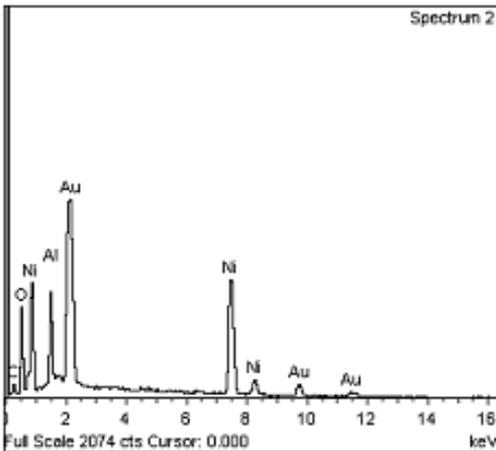


Spectrum processing :
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 5

Standard :
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
 Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	14.86	29.28
O K	29.59	43.76
Al K	9.64	8.46
Ni K	45.91	18.50
Totals	100.00	



Campione G1-85



S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI

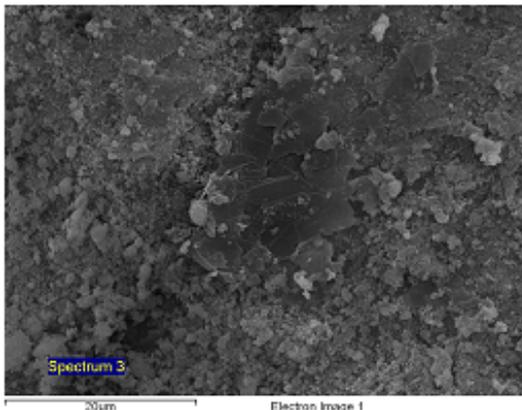
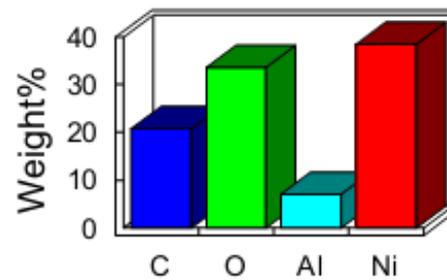
Project: RA3337 Owner: INCA Site: Site of interest 2	Sample: G1 85 Type: Default ID:
--	---------------------------------------

Label : Spectrum 3
 Collected : 21-Jun-2013 03:16 PM
 Livetime (s) : 50.00
 Real time (s) : 56.86
 Detector : Silicon
 Window : SATW

 Tilt (deg) : 0.0
 Elevation (deg) : 35.0
 Azimuth (deg) : 0.0

 Magnification : 5131 X
 Accelerating voltage (kV) : 20.00
 Process time : 5

Quantitative results

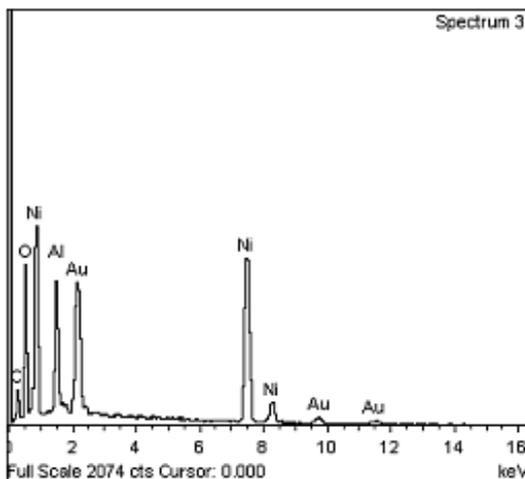


Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 5

Standard :
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
 Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	20.81	36.45
O K	33.63	44.23
Al K	7.09	5.53
Ni K	38.48	13.79
Totals	100.00	



Campione WGS1 SP01



S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI

Project: RA3337
 Owner: INCA
 Site: Site of Interest 1

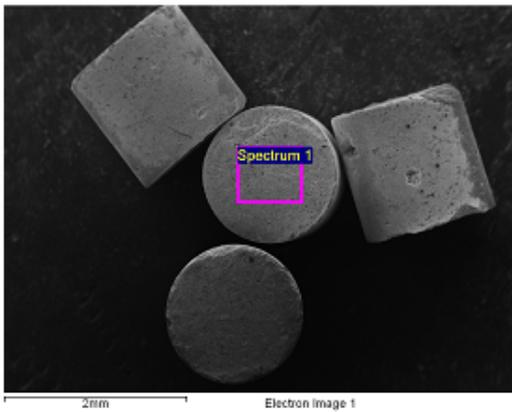
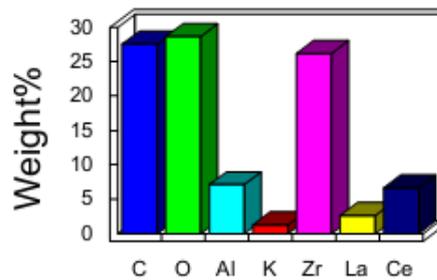
Sample: WGS1 SP01
 Type: Default
 ID: catalizzatore BASF

Label : Spectrum 1
 Collected : 21-Jun-2013 02:18 PM
 Livetime (s) : 50.00
 Real time (s) : 57.71
 Detector : Silicon
 Window : SATW

 Tilt (deg) : 0.0
 Elevation (deg) : 35.0
 Azimuth (deg) : 0.0

 Magnification : 50 X
 Accelerating voltage (kV) : 20.00
 Process time : 5

Quantitative results

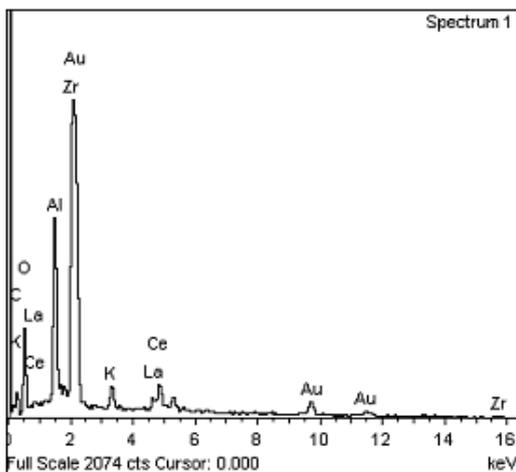


Spectrum processing :
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 5

Standard :
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
 Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
 K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM
 Zr Zr 1-Jun-1999 12:00 AM
 La LaB6 1-Jun-1999 12:00 AM
 Ce CeO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	27.52	48.43
O K	28.63	37.82
Al K	7.11	5.57
K K	1.32	0.72
Zr L	26.17	6.06
La L	2.61	0.40
Ce L	6.64	1.00
Totals	100.00	



Campione WGS1 SP01



S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI

Project: RA3337
Owner: INCA
Site: Site of Interest 3

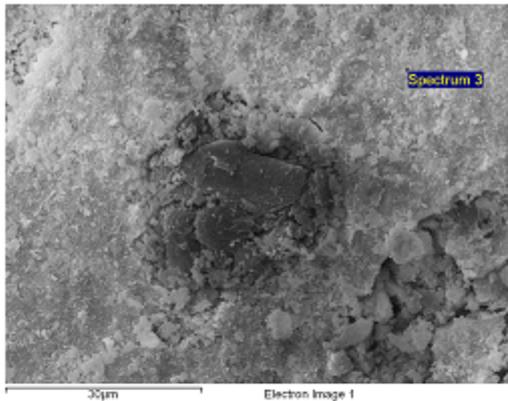
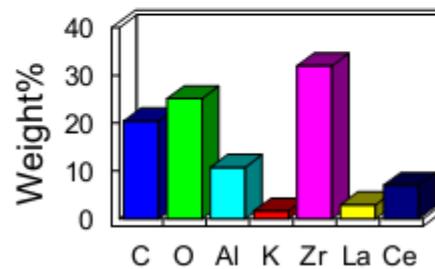
Sample: WGS1 SP01
Type: Default
ID: catalizzatore BASF

Label: Spectrum 3
Collected: 21-Jun-2013 02:51 PM
Livetime (s): 50.00
Real time (s): 57.21
Detector: Silicon
Window: SATW

Tilt (deg): 0.0
Elevation (deg): 35.0
Azimuth (deg): 0.0

Magnification: 3592 X
Accelerating voltage (kV): 20.00
Process time: 5

Quantitative results

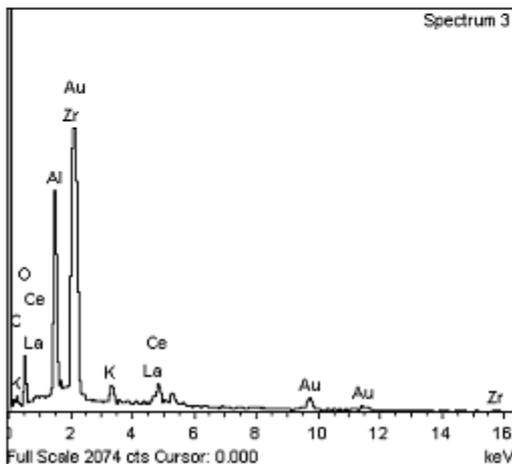


Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM
Zr Zr 1-Jun-1999 12:00 AM
La LaB6 1-Jun-1999 12:00 AM
Ce CeO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	20.49	41.20
O K	25.13	37.93
Al K	10.83	9.69
K K	1.60	0.99
Zr L	32.03	8.48
La L	2.93	0.51
Ce L	7.00	1.21
Totals	100.00	



Campione WGS1 SP01



S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI

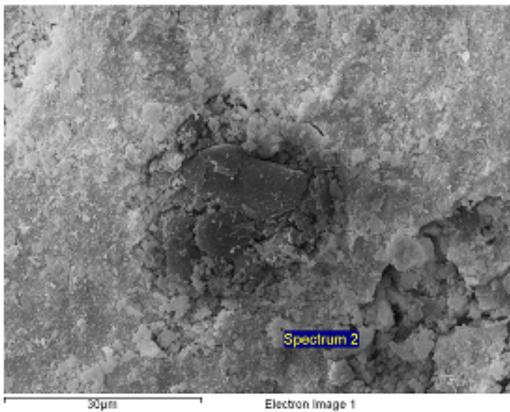
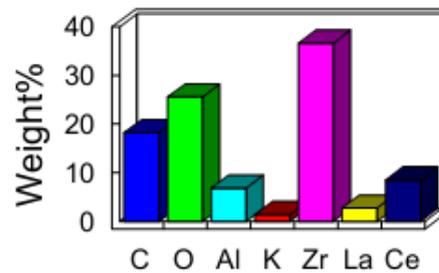
Project: RA3337 Owner: INCA Site: Site of Interest 3	Sample: WGS1 SP01 Type: Default ID: catalizzatore BASF
--	--

Label : Spectrum 2
 Collected : 21-Jun-2013 02:50 PM
 Livetime (s) : 50.00
 Real time (s) : 57.18
 Detector : Silicon
 Window : SAT W

 Tilt (deg) : 0.0
 Elevation (deg) : 35.0
 Azimuth (deg) : 0.0

 Magnification : 3592 X
 Accelerating voltage (kV) : 20.00
 Process time : 5

Quantitative results



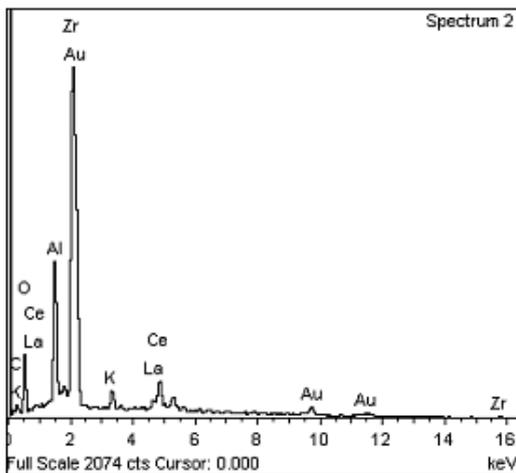
Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 4

Standard :

C	CaCO3	1-Jun-1999 12:00 AM
O	SiO2	1-Jun-1999 12:00 AM
Al	Al2O3	1-Jun-1999 12:00 AM
K	MAD-10 Feldspar	1-Jun-1999 12:00 AM
Zr	Zr	1-Jun-1999 12:00 AM
La	LaB6	1-Jun-1999 12:00 AM
Ce	CeO2	1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	18.25	39.05
O K	25.61	41.15
Al K	6.86	6.54
K K	1.32	0.87
Zr L	36.66	10.33
La L	2.76	0.51
Ce L	8.54	1.57
Totals	100.00	



Campione WGS1 SP01



S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI

Project: RA3337
Owner: INCA
Site: Site of Interest 3

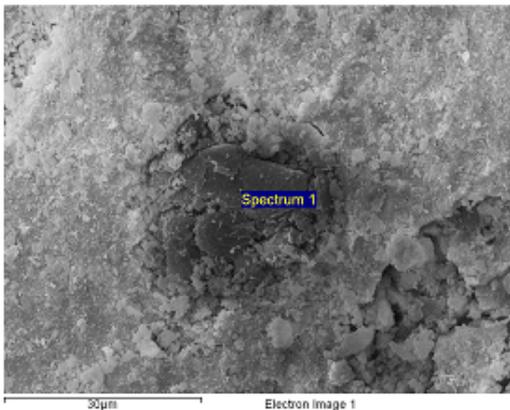
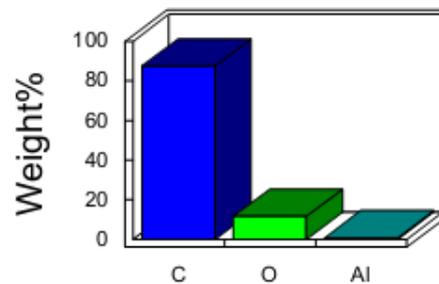
Sample: WGS1 SP01
Type: Default
ID: catalizzatore BASF

Label: Spectrum 1
Collected: 21-Jun-2013 02:49 PM
Livetime (s): 50.00
Real time (s): 55.05
Detector: Silicon
Window: SATW

Tilt (deg): 0.0
Elevation (deg): 35.0
Azimuth (deg): 0.0

Magnification: 3592 X
Accelerating voltage (kV): 20.00
Process time: 5

Quantitative results

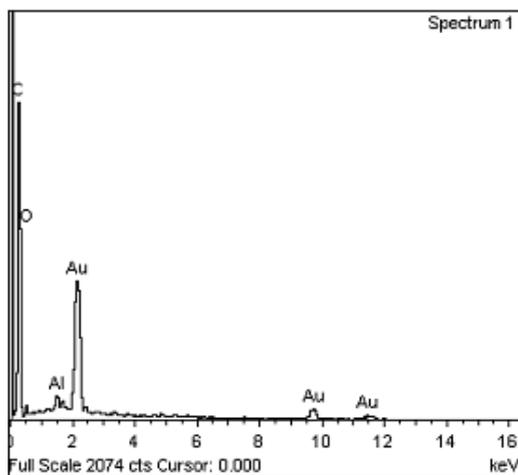


Spectrum processing :
Peaks possibly omitted : 3.330, 5.260 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	87.62	90.63
O K	11.60	9.01
Al K	0.78	0.36
Totals	100.00	



Campione WGS2



S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI

Project: RA3337
 Owner: INCA
 Site: Site of Interest 1

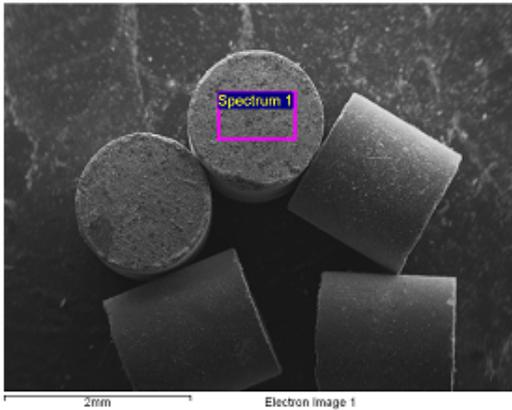
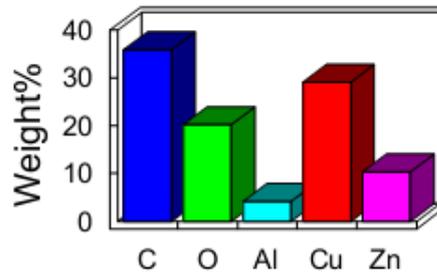
Sample: SP60 WGS2
 Type: Default
 ID:

Label: Spectrum 1
 Collected: 21-Jun-2013 03:39 PM
 Livetime (s): 50.00
 Real time (s): 55.22
 Detector: Silicon
 Window: SATW

 Tilt (deg): 0.0
 Elevation (deg): 35.0
 Azimuth (deg): 0.0

 Magnification: 51 X
 Accelerating voltage (kV): 20.00
 Process time: 5

Quantitative results

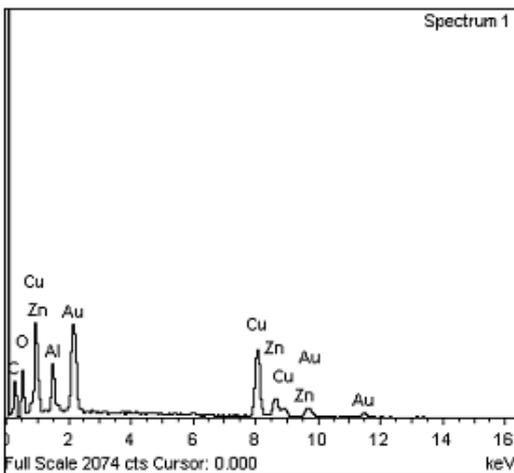


Spectrum processing :
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 5

Standard :
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
 Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
 Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM
 Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	35.94	59.42
O K	20.30	25.20
Al K	4.25	3.13
Cu K	29.13	9.10
Zn K	10.38	3.15
Totals	100.00	



Campione WGS2



S.p.A. NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI

Project: RA3337
Owner: INCA
Site: Site of Interest 2

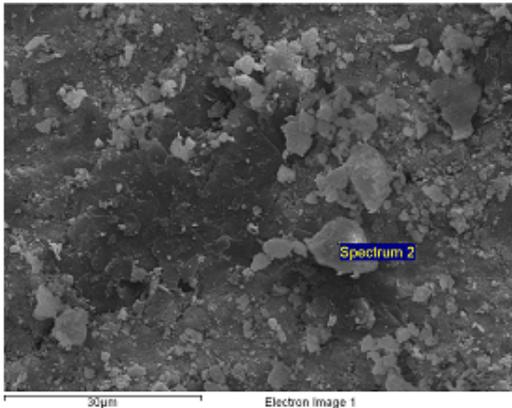
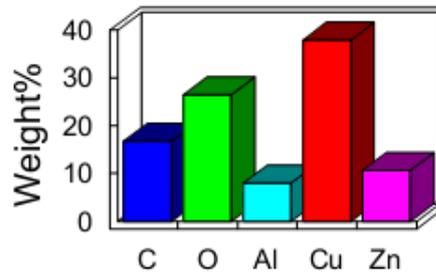
Sample: SP60 WGS2
Type: Default
ID:

Label : Spectrum 2
Collected : 21-Jun-2013 03:51 PM
Livetime (s) : 50.00
Real time (s) : 55.65
Detector : Silicon
Window : SATW

Tilt (deg) : 0.0
Elevation (deg) : 35.0
Azimuth (deg) : 0.0

Magnification : 3592 X
Accelerating voltage (kV) : 20.00
Process time : 5

Quantitative results

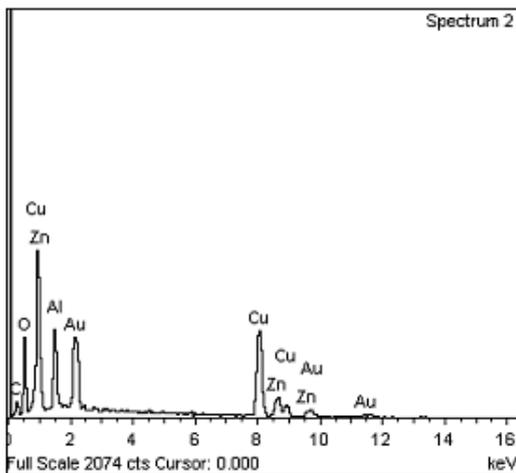


Spectrum processing :
No peaks omitted

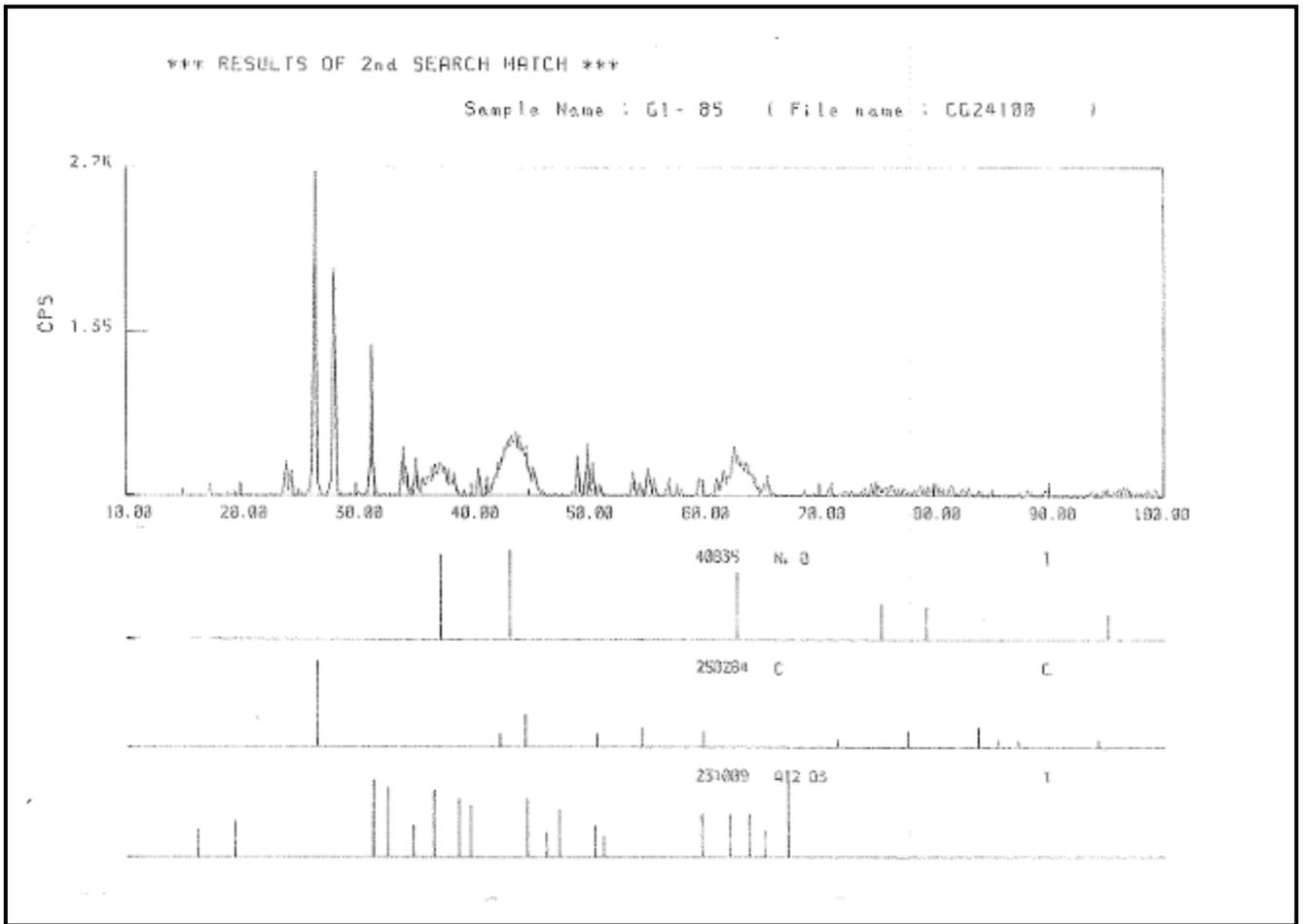
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 5

Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM
Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

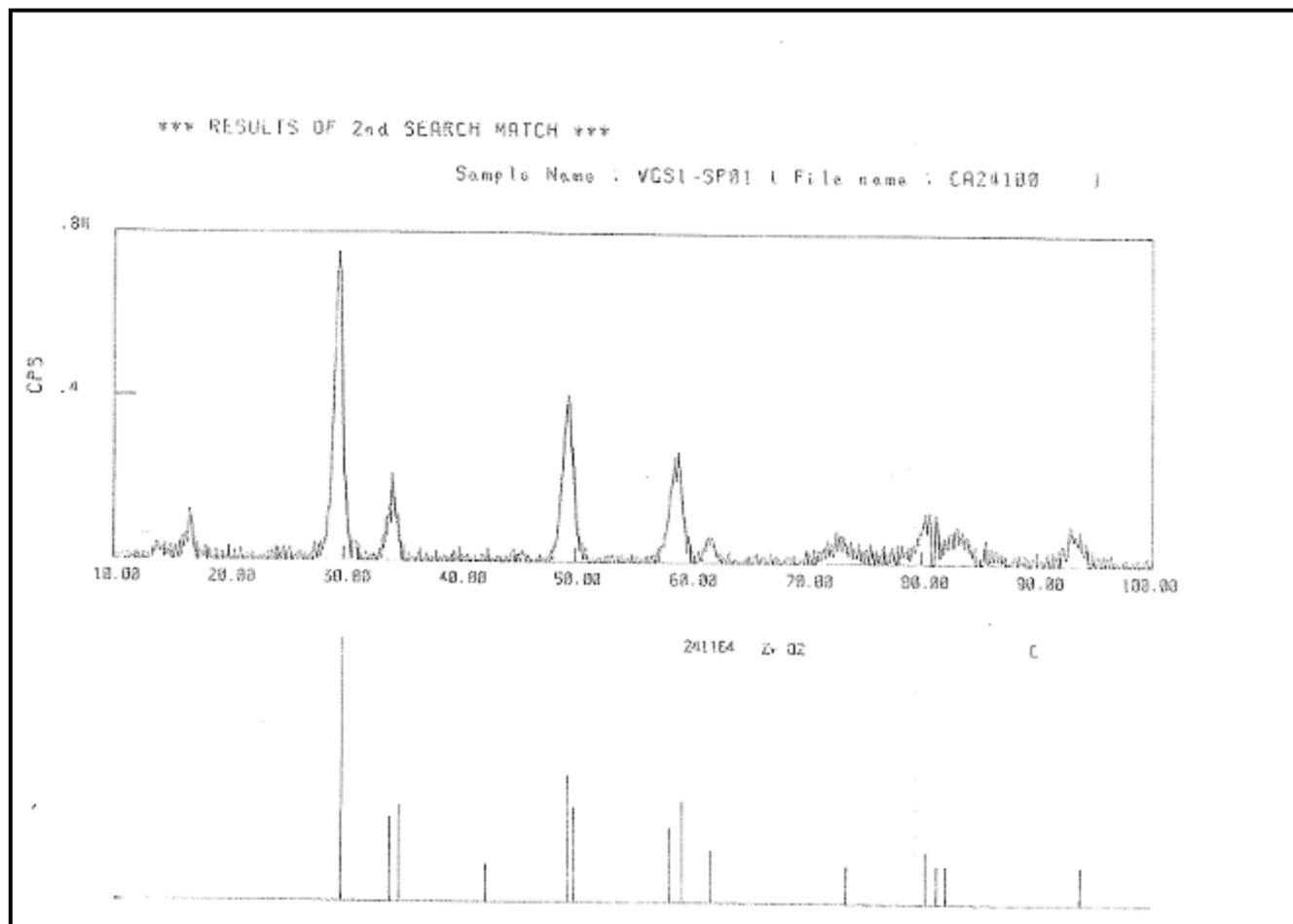
Element	Weight%	Atomic%
C K	16.83	34.06
O K	26.47	40.21
Al K	8.02	7.22
Cu K	37.99	14.53
Zn K	10.69	3.98
Totals	100.00	



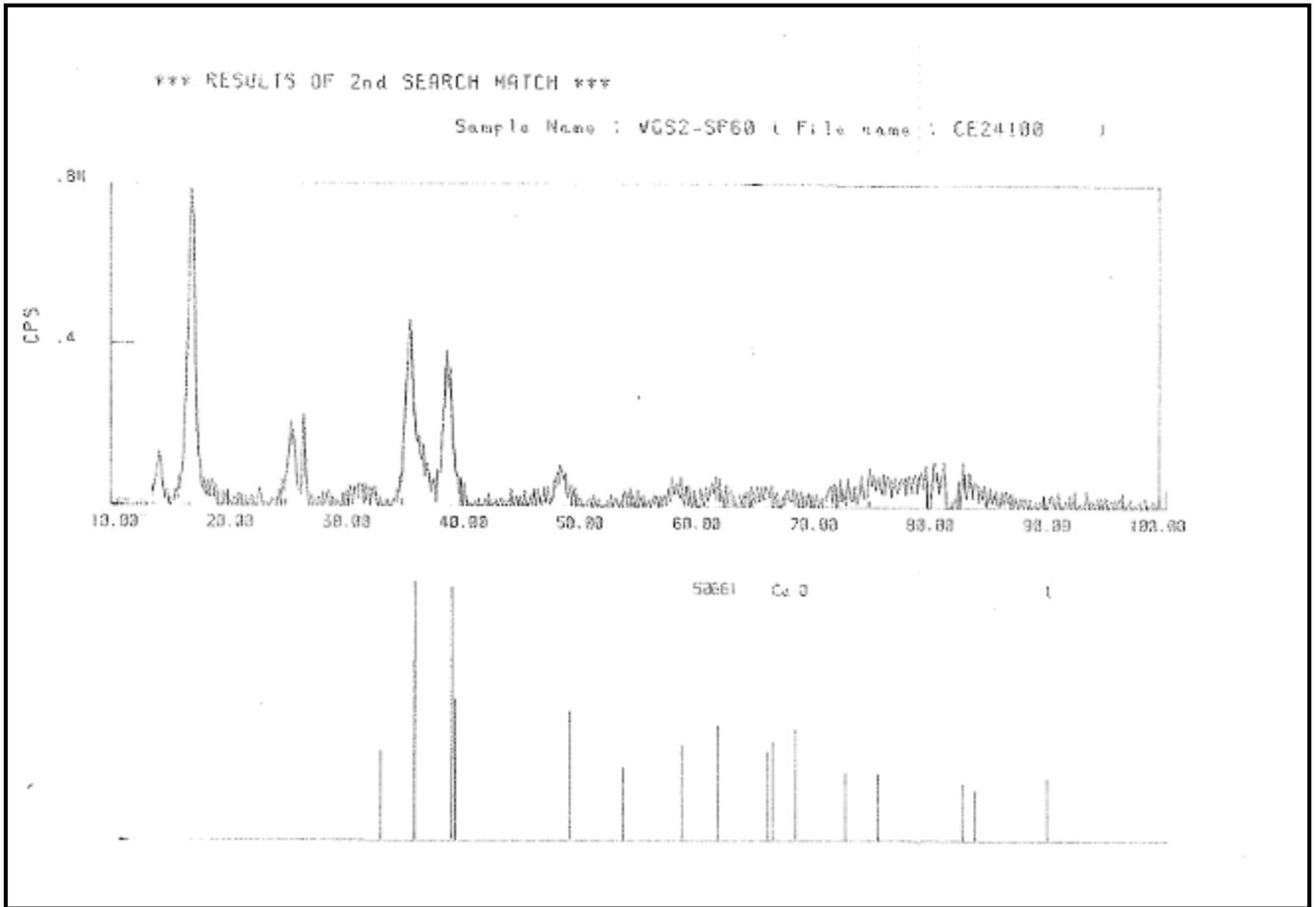
ALLEGATO 3 - Diffrattogrammi ottenuti mediante XRD su catalizzatori commerciali forniti da ENEA Trisaia



Diffratogramma campione G1 -85

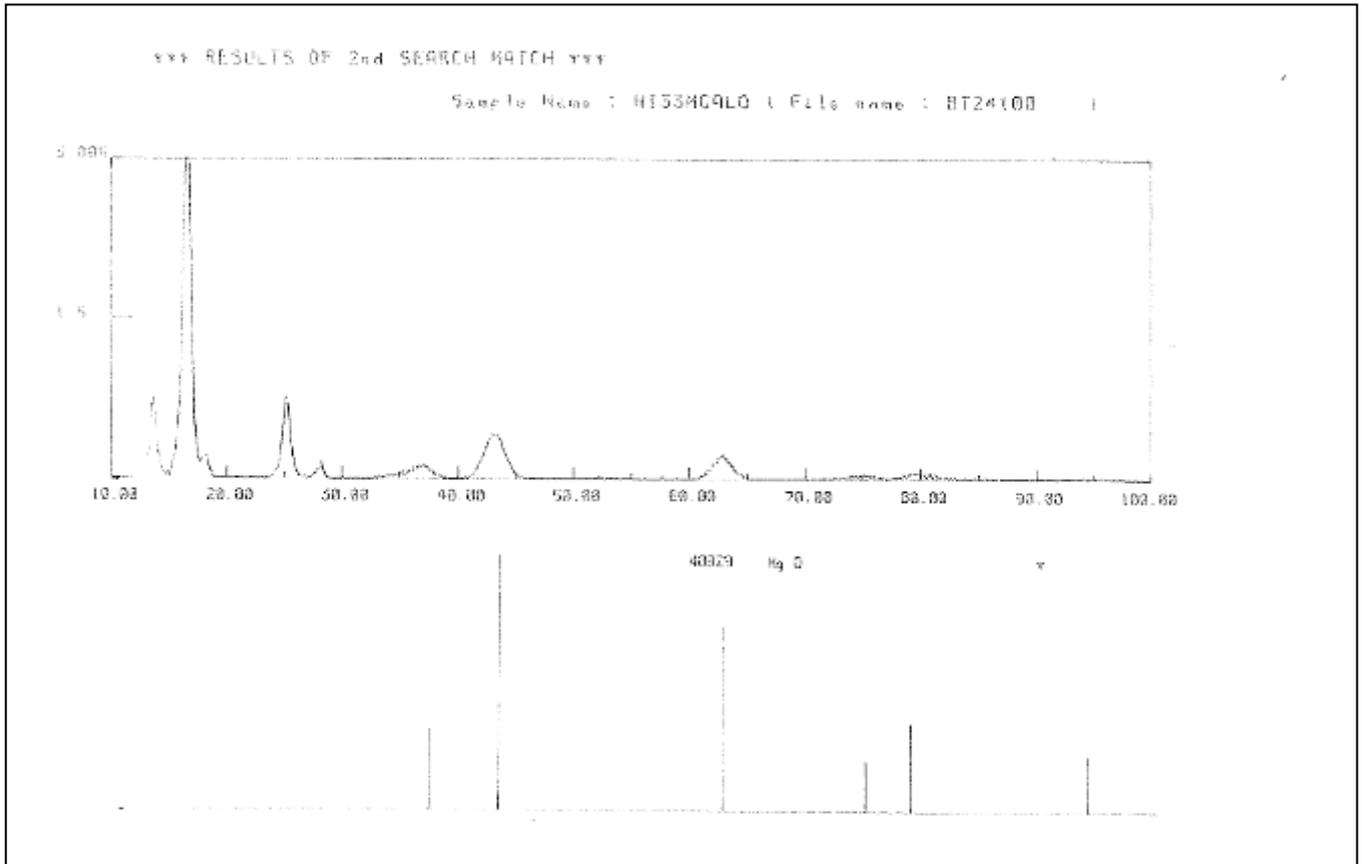


Diffratogramma campione WGS1 SP01



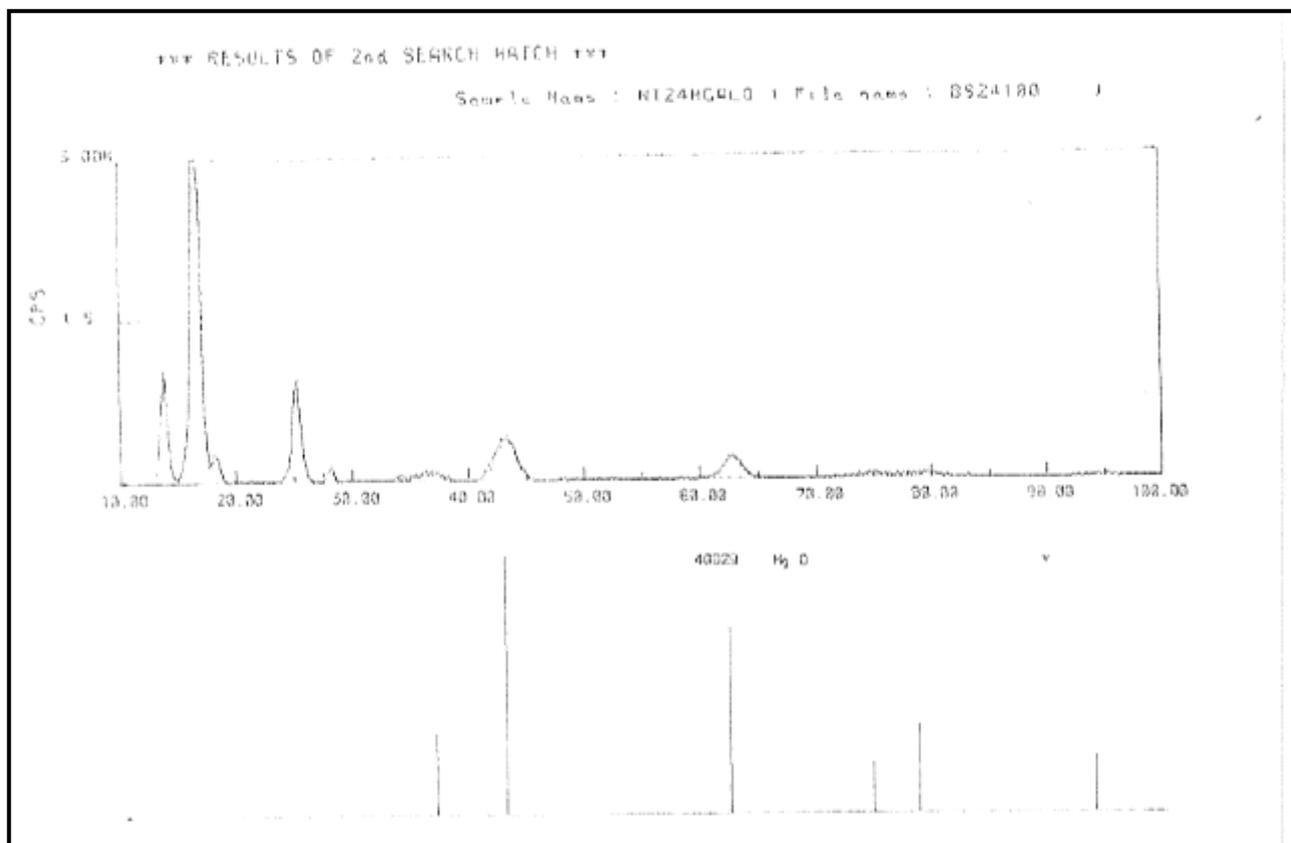
Diffattogramma campione WGS2 – SP60

ALLEGATO 4 - Diffrattogrammi ottenuti mediante XRD su catalizzatori forniti da UniBo



Diffrattogramma campione Ni33,3MgAl

Nota: il primo picco, non identificato nello spettro del MgO è dovuto al biadesivo impiegato per posizionare il campione nel porta campione.



Diffratogramma campione Ni_{24,5}MgAl

Nota: il primo picco, non identificato nello spettro del MgO è dovuto al biadesivo impiegato per posizionare il campione nel porta campione.