



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione di supporti e catalizzatori  
commerciali e sviluppo di supporti ceramici  
filtranti in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ottenuti per estrusione.  
Report intermedio

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

CARATTERIZZAZIONE DI SUPPORTI E CATALIZZATORI COMMERCIALI E SVILUPPO DI SUPPORTI CERAMICI FILTRANTI IN  $Al_2O_3$  OTTENUTI PER ESTRUSIONE. PRIMO REPORT INTERMEDIO

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

Giugno 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: "Supporti ceramici per la riduzione delle emissioni inquinanti prodotte dalla combustione di biomassa solida"

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: Cristina Amelio

Si ringrazia Giovanni Stoppiello 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 .....  | 5  |
| 2.1 STUDIO SUI CATALIZZATORI COMMERCIALI E CARATTERIZZAZIONE DI QUELLI INNOVATIVI.....                             | 5  |
| 2.2 PROGETTAZIONE DEL PROCESSO DI FABBRICAZIONE, TRAMITE FORMATURA IN PLASTICO, DEI SUPPORTI CERAMICI POROSI ..... | 13 |
| 3 CONCLUSIONI .....  | 17 |
| 4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....   | 18 |
| APPENDICE I. CURRICULUM GRUPPO DI LAVORO .....   | 19 |

### ALLEGATI

- ALL. 1 - Report FN analisi SEM + EDS su campioni provenienti da UNISA – LAB 057 R 391 rev.0  
ALL. 2 – Report FN analisi termo gravimetriche (TGA/DTA), porosità LAB prot. 1/2013

## Sommario

Il presente report descrive le attività svolte da FN nella prima parte della sperimentazione per lo sviluppo del processo di fabbricazione di supporti in allumina per applicazioni nel settore dei catalizzatori ceramici per l'eliminazione o riduzione degli inquinanti nelle emissioni da combustione di biomassa solida lignocellulosica. I manufatti fabbricati costituiscono il supporto poroso, con caratteristiche geometriche e chimico fisiche microstrutturali idonee, su cui possa essere effettuata la deposizione di un opportuno catalizzatore. Il prodotto ottenuto potrà essere confrontato, in termini di caratteristiche con altri materiali che ENEA sta testando utilizzando la linea di prelievo e campionamento appositamente installata presso UTTS Saluggia.

Lo scopo finale è quello di verificare la fattibilità della produzione di supporti per catalizzatori innovativi che presentino caratteristiche migliorative o comunque comparabili con quelli commerciali per la maggior parte dei quali il fabbricante mantiene il massimo riserbo su caratteristiche, coprendo il prodotto attraverso specifico brevetto, e pubblicizzando prestazioni che poi, all'atto dell'impiego in reattore, capita che non corrispondano alle attese oppure presentino un rapporto qualità/prezzo del tutto sbilanciato.

Parallelamente FN ha effettuato, su campioni di fumi emessi dalla caldaia a biomassa e trattati dai filtri ceramici catalizzati, una campagna di analisi chimiche per l'individuazione e la quantificazione di inquinanti particolarmente nocivi per la salute umana (Idrocarburi Policiclici Aromatici, IPA). Le attività sugli IPA consistono nella messa a punto di un metodo analitico, riconosciuto a livello nazionale dagli Enti di controllo, basato sulla gascromatografia abbinata a spettrometria gas-massa (di seguito GC-MS).

E' stato condotto un approfondito studio bibliografico per indagare sia le caratteristiche dei catalizzatori individuati dal Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Salerno (di seguito UniSA) sia le possibili tecniche con cui realizzare in FN il prototipo di supporto poroso. Al termine di un complesso confronto tecnico con ENEA e UniSA, FN ha definito, in collaborazione con una ditta esterna specializzata, la geometria finale del prodotto, compatibile con le richieste di progetto e con i vincoli della tecnologia, in modo da poter avviare la fabbricazione dei supporti prototipali con proprie attrezzature di compoundazione-estrusione e trattamento termico. Allo scopo FN propone la formatura di allumina, in geometria complessa ed a partire da polvere commerciale a basso costo. Essendo il materiale da lavorare, a tutti gli effetti, una plastica fortemente caricata in polvere ceramica, e quindi un materiale con caratteristiche reologiche opposte a quelle di una plastica convenzionale, la maggior difficoltà affrontata ha riguardato la definizione della geometria dello stampo - filiera con cui sarebbe stato possibile stampare o estrarre il compound plasto ceramico.

Infine FN ha sviluppato dei compound a base di Allumina alfa da sottoporre ad estrusione e sinterizzazione nei forni di calcinazione in aria.

Per FN l'estrusione di un plasto ceramico a geometria così complessa (cilindro di oltre 10 cm di altezza e canali interni a parete sottile) ha costituito un'esperienza assolutamente nuova e avendo dovuto necessariamente escludere per motivi tecnici lo stampaggio inizialmente ipotizzato, la maggior difficoltà affrontata ha riguardato la scelta della ditta cui potersi appoggiare per la fabbricazione dello stampo e dei supporti.

Le valutazioni tecnico economiche finali permetteranno di stabilire a quale livello di competitività, in termini di rapporto qualità/prezzo, potrebbe collocarsi il prodotto proposto dalla FN nell'ambito del settore commerciale specifico.

Riguardo alla messa a punto del metodo per l'analisi degli IPA, in collaborazione con ENEA UTTS Saluggia, è stato individuato il riferimento analitico e si sono approfonditi i dettagli e le difficoltà operative attese, tenendo anche conto delle soluzioni proposte da diversi fornitori di servizi per gascromatografia.

## 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 l'obiettivo b.7 "Supporti ceramici per la riduzione delle emissioni inquinanti prodotte dalla combustione", nel presente report tecnico scientifico si presentano le attività svolte nel periodo in oggetto da FN per lo sviluppo, la realizzazione e la caratterizzazione di particolari supporti ceramici da applicare in reazioni catalitiche di abbattimento del particolato e degli inquinanti emessi da caldaie a biomassa solida lignocellulosica.

I supporti ceramici forniti da FN saranno testati nella stazione di prova appositamente allestita da ENEA UTTS a Saluggia.

Dallo stesso impianto di combustione saranno prelevati i fumi emessi e filtrati, in modo da quantificarne il contenuto di IPA nei diversi regimi di avvio-funzionamento e spegnimento della caldaia.

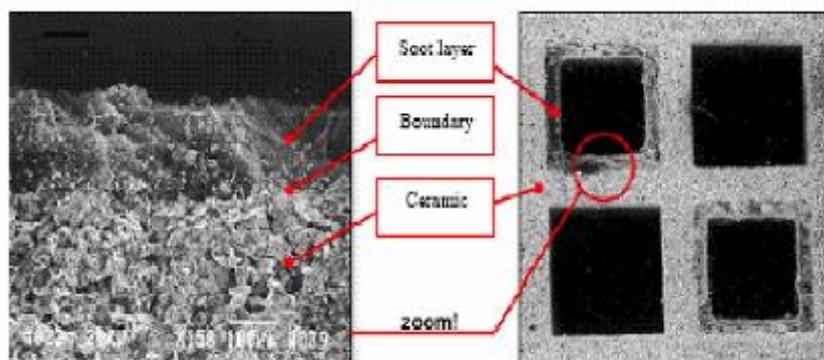
## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Studio sui catalizzatori commerciali e caratterizzazione di quelli innovativi

Le emissioni di particolato carbonioso prodotto da processi di combustione rappresentano uno dei maggiori problemi per l'ambiente e la salute umana. Per l'abbattimento del particolato emesso da motori diesel esistono in commercio filtri ceramici del tipo "wall flow" (WFF wall flow filters) che consistono in un supporto di monolita estruso (tipicamente cordierite o carburo di silicio) su cui può essere depositato il catalizzatore. Presso l'Università di Salerno è attivo un gruppo di lavoro che studia e sviluppa nuovi catalizzatori da depositare su supporto ceramico, particolarmente interessanti per le caratteristiche oltre che di performance di rigenerabilità [1]. Più in particolare UniSA propone, per le attività oggetto della collaborazione ENEA-FN, la deposizione su carburo di silicio (SiC) di composti a base ferriti. In questo ambito, la stessa UniSA ha indicato alla FN la tipologia, in termini di forma e dimensioni nonché di porosità, del supporto ceramico da fabbricare e cura lo sviluppo del catalizzatore in ferrite di rame  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (struttura perovskitica).

Allo stato dell'arte il carburo di silicio SiC è riconosciuto come uno dei ceramici più idonei ad applicazioni di filtrazione dei gas di scarico (vedi sistemi antiparticolato della PIRELLI Eco Technology), ma una ceramica a minor costo (allumina) potrebbe costituire un'alternativa interessante ai fini dell'abbattimento degli inquinanti a valle della caldaia oggetto delle presenti attività. Inoltre l'aggiunta di ossido di magnesio all'allumina favorisce l'attività catalitica e la stabilità.

La geometria del filtro-supporto è determinante ai fini del meccanismo con cui i fumi vengono depurati [2], essenzialmente per il fatto che le particelle carboniose si depositano sul muro dell'elemento filtrante essendo bloccate meccanicamente (cake filtration). Ovviamente, accanto ad un fattore puramente meccanico, non va trascurata anche la componente dovuta al catalizzatore che migliora dal punto di vista chimico le prestazioni.



**Figura 1. Immagine SEM della sezione trasversale di un filtro usato**

Il catalizzatore innovativo proposto da UniSA è stato caratterizzato da FN sia per la componente di supporto in SiC sia per quella di deposito catalitico a base di ferrite di rame. I campioni pervenuti ad FN per la caratterizzazione completa sono i seguenti:

1. SiC non catalizzato
2. SiC con catalizzatore 15% peso  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$
3. SiC con catalizzatore 20% peso  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$
4. SiC con catalizzatore 25% peso  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$
5. SiC con catalizzatore 30% peso  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

Sono state effettuate le analisi di microscopia SEM-EDS, densità e porosimetria, termogravimetria TGA: i risultati di tali analisi sono stati raccolti in report dettagliati già trasmessi ad UniSA ed ENEA (All. 1 e 2); le analisi XRD sono in corso ed i risultati verranno esposti nel rapporto finale.

Nella Tabella 1 sono riepilogate le caratterizzazioni effettuate con le relative condizioni di prova.

**Tabella 1. Tipologia di analisi e condizioni operative**

| Tipologia di analisi             | Effettuata | In corso | Strumentazione impiegata  | Condizioni operative  |
|----------------------------------|------------|----------|---|---|
| SEM                              | x          |          | Microscopio elettronico a scansione ZEISS EVO 40                    | EHT (tensione): 20 kV<br>WD (distanza di lavoro): 15 mm<x<8.5 mm<br>I (corrente) probe: 20 pA<x<100pA                                 |
| EDS                              | x          |          | Sonda per microanalisi in dispersione di energia Oxford INCA Energy | EHT (tensione): 20 kV<br>WD (distanza di lavoro): 8.5 mm<br>I (corrente) probe: > 100 pA<br>Live time (tempo di acquisizione): 50 s   |
| Densità ad He                    | x          |          | Picnometro ad He Accupyc 1300 Micromeritics                         | Procedura interna di laboratorio  |
| Porosimetria ad intrusione di Hg | x          |          | Pascal 140, 440 Thermo Fisher Scientific                            | Procedura interna di laboratorio  |
| Analisi TGA/DTA                  | x          |          | Mettler Toledo DSC 1  | Analisi condotta in flusso di aria (80 ml/s), con crogioli in $\text{Al}_2\text{O}_3$ , rampa da 25 a 1000 °C con un rate di 10°C/min |
| XRD                              |            | x        | D3max Rigaku  | Angolo di scansione: 10 – 100 °<br>Velocità di scansione: 1°/min<br>Tensione: 40 kV<br>Corrente: 30 mA                                |

E' stata verificata la geometria caratteristica del filtro wall flow non catalizzato (supporto), con canali quadrati di lato circa 1,5 mm e spessore della parete molto sottile (inferiore a 1 mm).

Il sinterizzato è poroso (circa 45% di pori aperti), con porosità medio-grandi dell'ordine di 20-50  $\mu\text{m}$  pari alle dimensioni dei grani cristallini (50  $\mu\text{m}$ ).

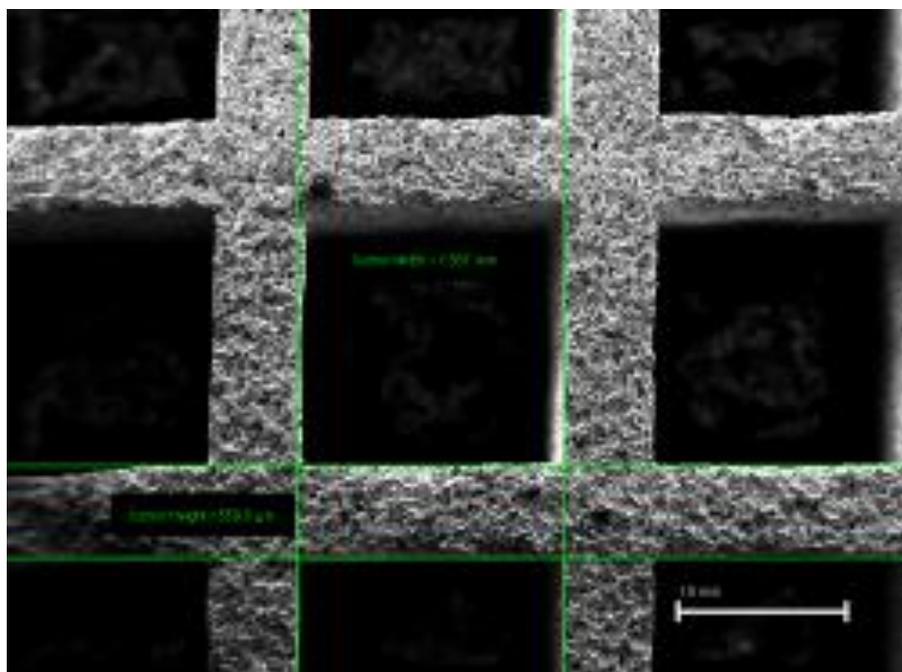
Naturalmente all'aumentare della quantità di catalizzatore depositato sulle pareti interne e nelle porosità, il grado di vuoto su pieno diminuisce proporzionalmente, dal 45 al 25% con catalizzatore dal 15 al 30% in peso, come si può vedere nella Tabella 2.

**Tabella 2. Valori di porosità a confronto**

| Id. campione                                  | Densità ad He ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | Bulk density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | Diametro medio dei pori ( $\mu\text{m}$ ) | Porosità aperta (%) |
|---|--|---|---|---------------------|
| SiC non catalizzato                           | 3,2                                      | 1,8                                     | 21,2                                      | 44                  |
| SiC con 15% peso di $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ | 3,3                                      | 1,9                                     | 24,6                                      | 43                  |
| SiC con 20% peso di $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ | 3,4                                      | 2,2                                     | 27,6                                      | 34                  |
| SiC con 25% peso di $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ | 3,5                                      | 2,4                                     | - *                                       | 29                  |
| SiC con 30% peso di $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ | 3,6                                      | 2,8                                     | 22,9                                      | 22                  |

\* si è riscontrato un valore anomalo che non è congruo con gli altri (3,6 micron), se ritenuta utile l'analisi verrà ripetuta.

Nelle figure seguenti si riportano i dati più significativi delle analisi di caratterizzazione, già spediti in report dettagliati ad UniSA ed ENEA (vedi report completi in Allegato 1 e 2). Le immagini SEM riportate in Figura 2, 3 e 4 si riferiscono al campione in SiC non catalizzato.



**Figura 2. Immagine SEM dei canali del campione in SiC non catalizzato**

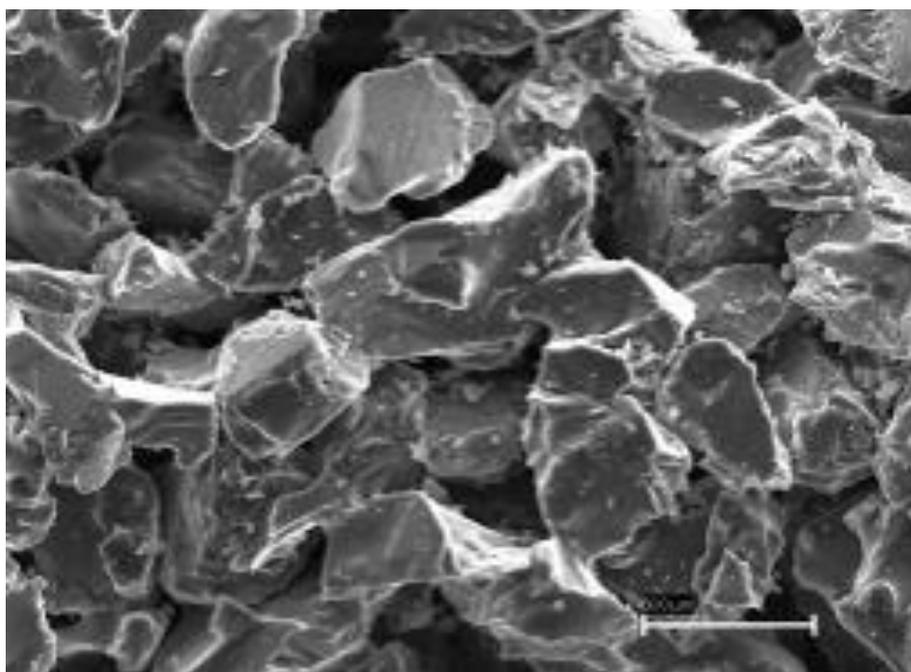


Figura 3. Dettaglio Immagine SEM del campione in SiC non catalizzato

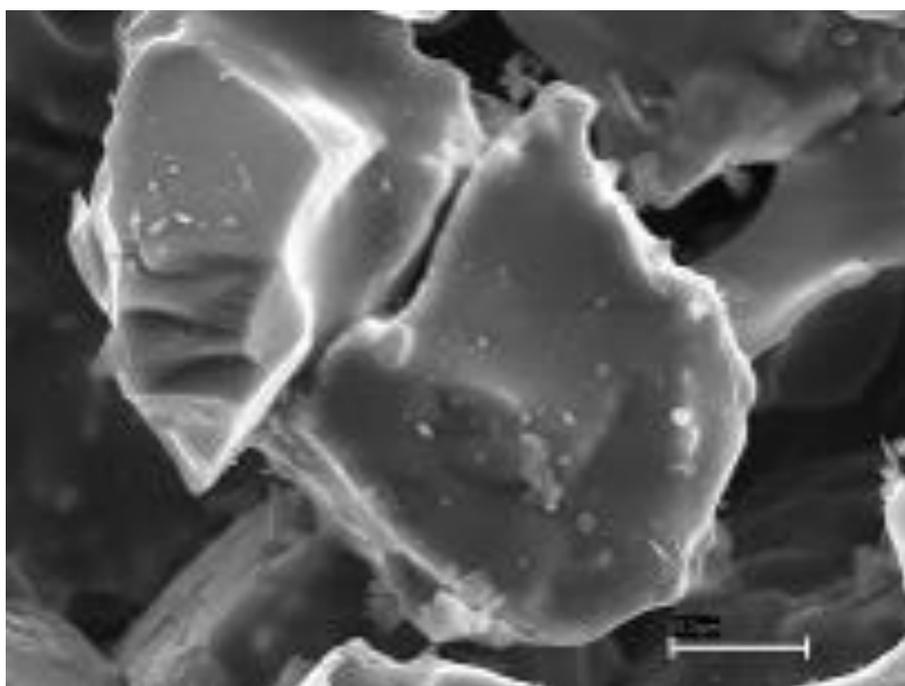
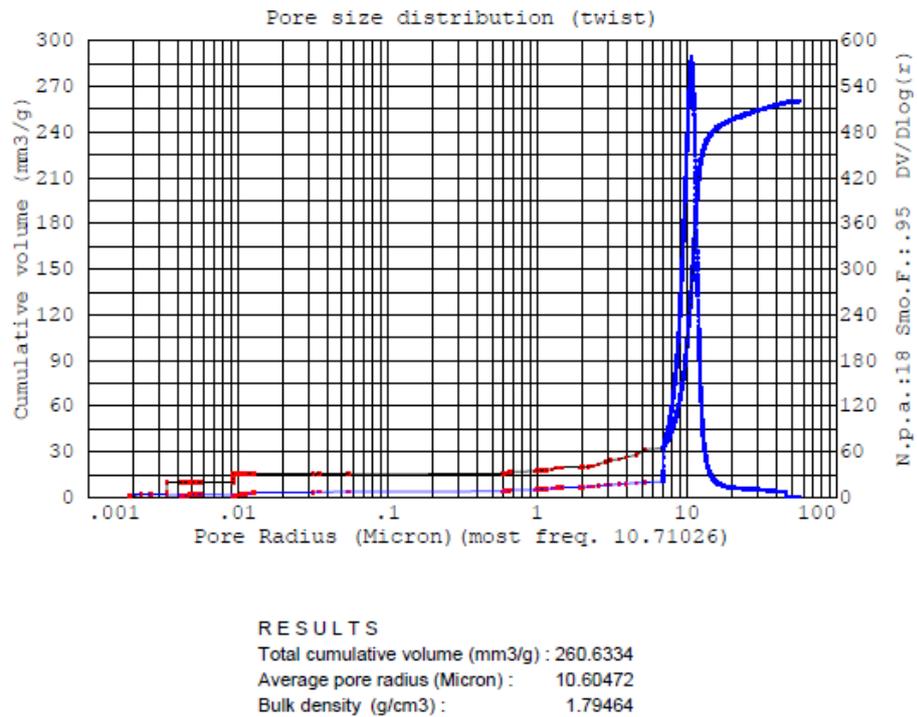
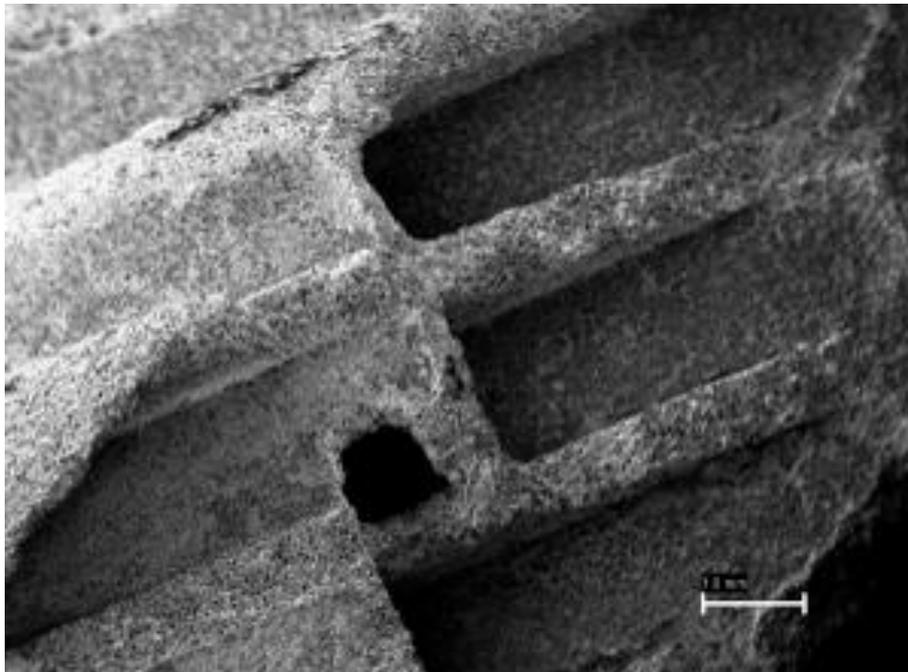


Figura 4. Dettaglio Immagine SEM del campione in SiC non catalizzato

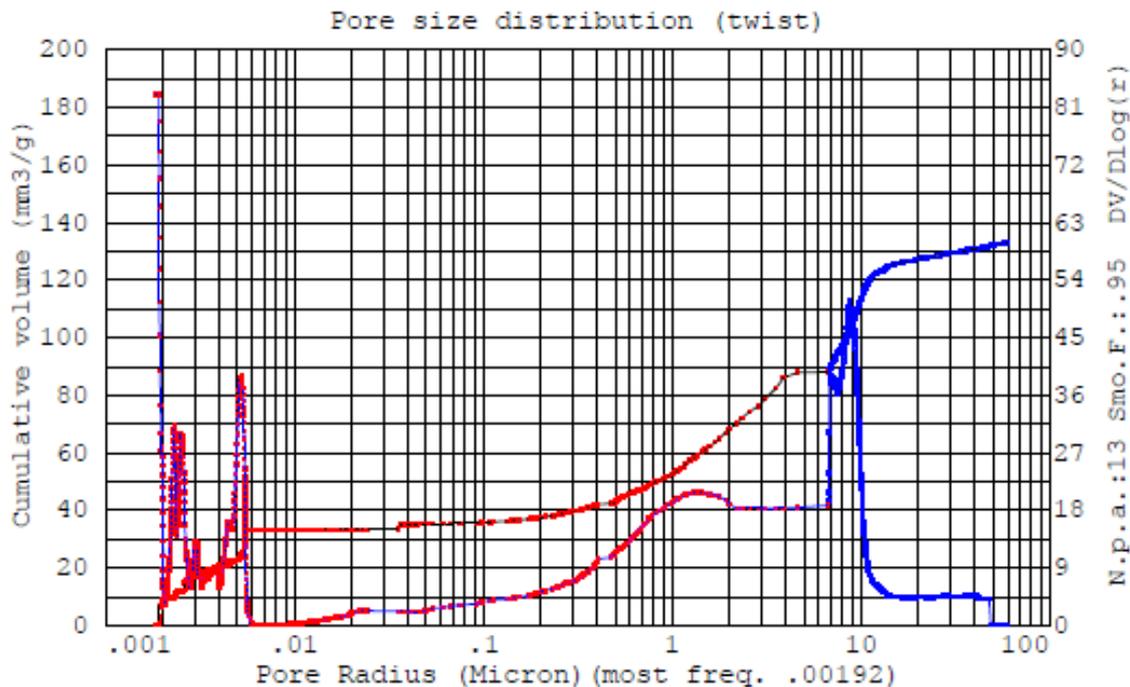


**Figura 5. Porogramma del campione SiC non catalizzato**

Di seguito nella Figura 6 è visibile l'immagine SEM mentre nella Figura 7 è riportato il porogramma del campione SiC funzionalizzato con ferrite di rame al 25% in peso.



**Figura 6. Immagine SEM dei canali del campione in SiC catalizzato con ferrite di rame al 25% in peso**



**RESULTS**

Total cumulative volume (mm<sup>3</sup>/g) : 133.7348  
 Average pore radius (Micron) : 1.777624  
 Bulk density (g/cm<sup>3</sup>) : 2.47903

**Figura 7. Porogramma del campione in SiC funzionalizzato con ferrite di rame al 25% in peso**

Sui campioni SiC non catalizzato e SiC catalizzato sono state eseguite analisi termo gravimetriche in flusso di aria (80 mL/min) con crogioli in allumina da 70 microlitri secondo il seguente metodo concordato con il committente: rampa da 25 a 1000 °C rate 10 °C/min.

Con il metodo sopradescritto è stato effettuato un bianco che viene sottratto automaticamente durante l'analisi, ad ulteriore verifica nel termogramma del campione SiC non catalizzato è stato sottratto manualmente (Figura 8).

Ogni termogramma riporta in nero la TGA ed in rosso la DTA e su ognuno sono riportate le perdite/aumenti di peso quantificati.

Gli aumenti di peso per temperature al di sopra dei 900 °C sono imputati a fenomeni di ossidazione plausibilmente a carico del catalizzatore (Figura 9), dato che il fenomeno non si riscontra per il campione SiC non catalizzato (Figura 10).

Analogamente le altre variazioni di peso vengono imputate alla fase attiva depositata, che potrebbe essere sottoposta a fenomeni di decomposizione e/o ossidazione.

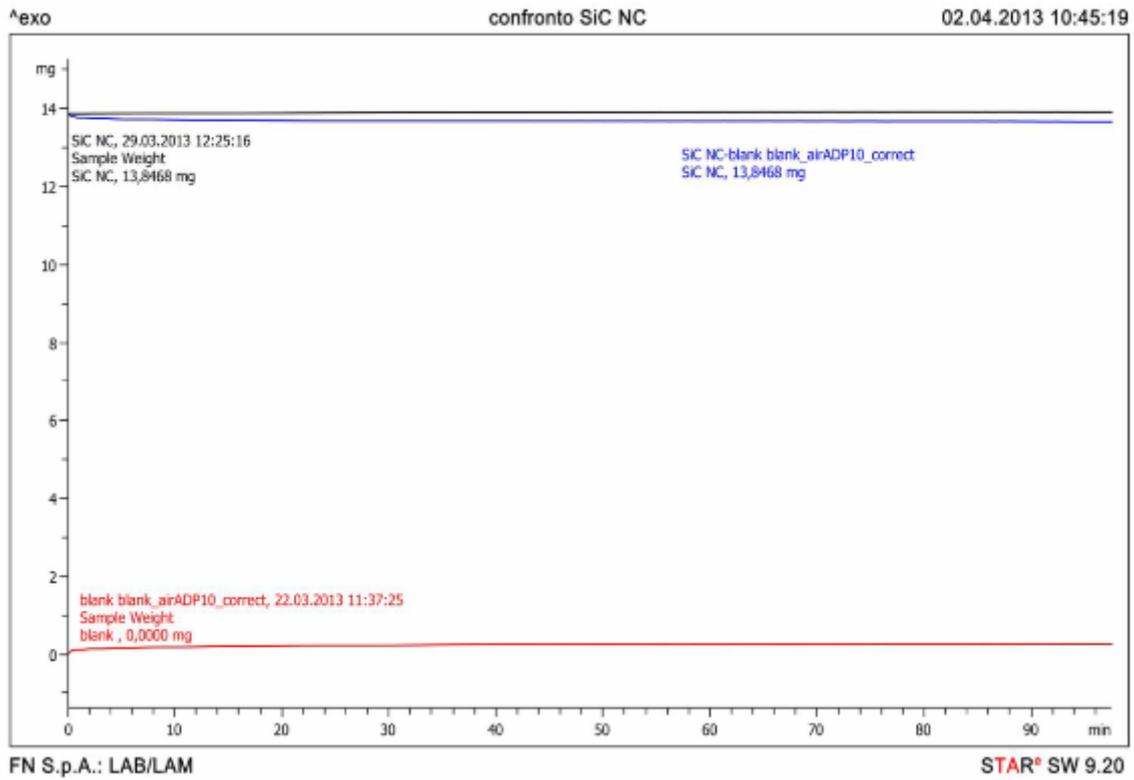


Figura 8. Confronto dei termogrammi del SiC non catalizzato con sottrazione del bianco manuale e sottrazione automatica

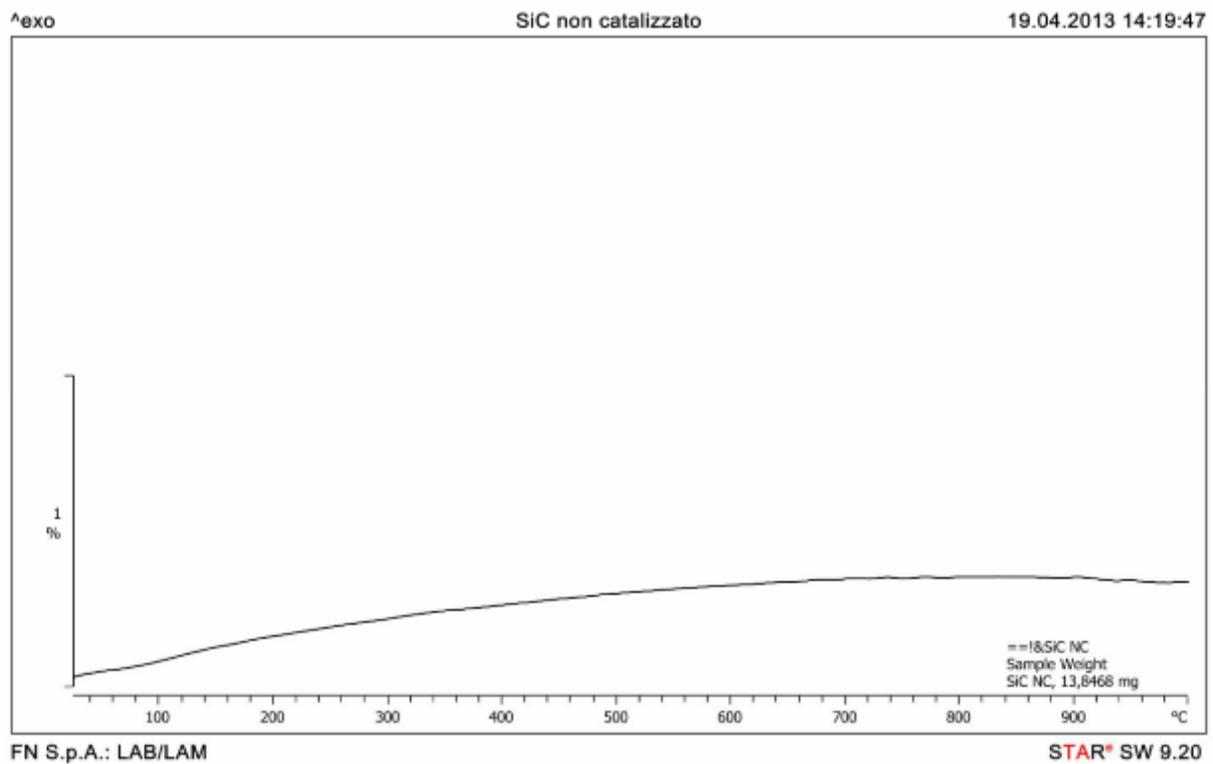


Figura 9. Termogramma del campione SiC non catalizzato

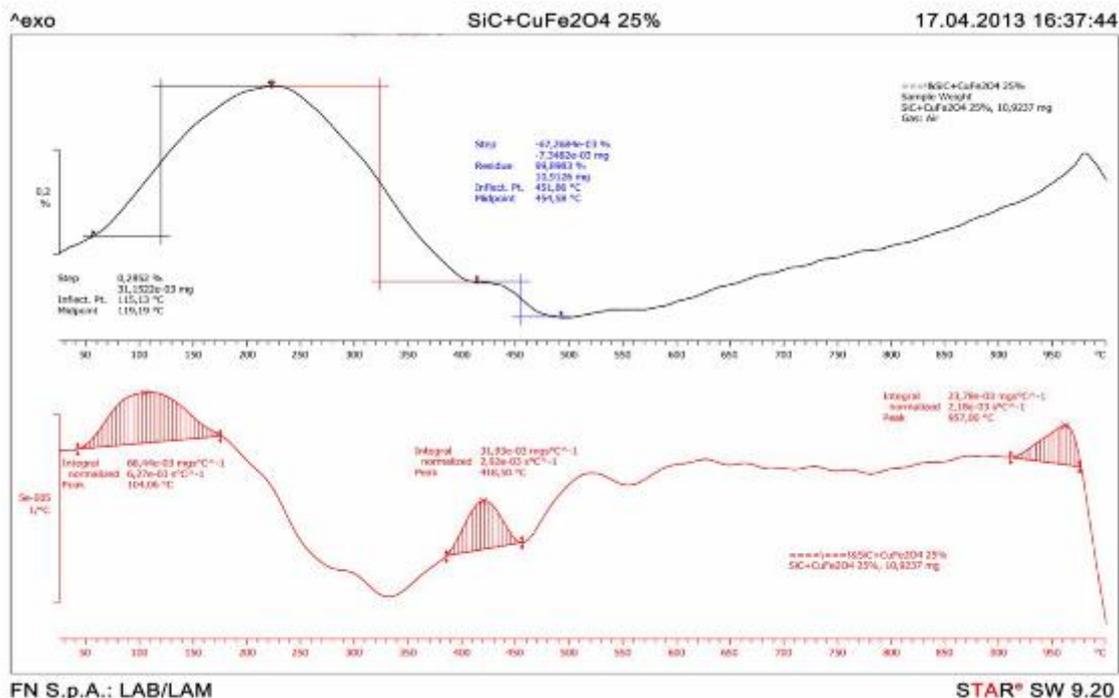


Figura 10. Termogramma e DTA del campione SiC funzionalizzato con ferrite al 25%

A commento delle analisi effettuate (in particolare SEM ed EDS) si può affermare che i campioni sono stati analizzati, quando possibile (in relazione alle dimensioni del campione medesimo), lungo le due direzioni longitudinale e trasversale.

Si è osservato al SEM:

- per tutti i campioni una geometria caratterizzata da canali quadrati di lato circa 1,6 mm, spessore delle pareti di circa 0,6 mm, grani con dimensioni mediamente di circa 50 µm e pori dell'ordine dei 50 µm nella quale le sezioni longitudinali apparivano visivamente più compatte rispetto alle sezioni trasversali.
- per i campioni 2, 3, 4 e 5 (con catalizzatore) uno strato ben adeso alle pareti del supporto, di spessore dell'ordine del µm e dimensioni del grano dello stesso ordine. Questi ultimi, con l'eccezione del campione 4 (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 25% in peso), in cui la morfologia caratteristica è aciculare (tipo aghi), hanno forma sferica.

Dalle misure EDS viene rilevato:

- per il campione 1 (SiC non catalizzato) la presenza di Si, C (in accordo con la composizione del campione) e Ossigeno. I dati rivelano rapporti percentuali tra Si e C pressoché costanti, mentre la presenza di Ossigeno potrebbe essere dovuta a ossidazione localizzata associabile a SiO<sub>2</sub>.
- Per il campione 2 (SiC con catalizzatore 15% in peso) la presenza di C, O, Si, Fe, Cu in percentuali in peso mediamente del 9%, 26%, 38%, 17% e 10% circa, coerentemente con il fatto che la superficie risulta rivestita dal catalizzatore a base di CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ferrite di rame). I dati sono confrontabili sia in sezione longitudinale che trasversale ad indicare omogeneità di distribuzione del catalizzatore medesimo. Dalle analisi puntuali sul catalizzatore si rilevano rapporti Fe/Cu, che rispettano i rapporti stechiometrici della ferrite di rame.
- Per il campione 3 (SiC con catalizzatore 20% in peso) la presenza di C, O, Si, Fe, Cu in percentuali ponderali rispettivamente del 9%, 20%, 35%, 23% e 13% circa. La presenza del catalizzatore è quindi confermata e, come nel caso precedente, esso risulta omogeneamente distribuito. Come per il

campione precedente le analisi puntuali sul catalizzatore forniscono dati in cui i rapporti Fe/Cu, rispettano i rapporti stechiometrici del composto  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .

- Per il campione 4 (SiC con catalizzatore 25% in peso) analizzato solo longitudinalmente, la presenza di C, O, Si, Fe, Cu in percentuali in peso rispettivamente del 12%, 26%, 10%, 31%, 20% circa sulla parete stretta e del 5%, 27%, 7%, 44% e 17%, sulla parete larga che sembrerebbero indicare una distribuzione non uniforme del catalizzatore lungo le pareti. Le analisi sul catalizzatore confermano, come per i campioni precedenti, il rapporto Fe/Cu.
- Per il campione 5 (scaglia di SiC con catalizzatore 30% in peso) la presenza di C, O, Si, Fe e Cu in percentuali rispettivamente del 11%, 27%, 35%, 18%, 10% sulla parete stretta e del 3%, 34%, 25%, 32%, 5% sulla parete larga ad indicare una non perfetta distribuzione del catalizzatore sulle pareti, come per il campione precedente; inoltre, dall'analisi puntuale sul catalizzatore, viene rilevato in alcuni casi Fe in eccesso, presumibilmente associabile ad una composizione non perfettamente omogenea. UniSA indica che tale eccesso potrebbe dipendere dal carico di specie attive molto alto che potrebbe portare ad una segregazione localizzata di qualche forma di ossido.

UniSA, al termine delle prove, sceglierà il prodotto col miglior compromesso tra quantità di catalizzatore depositato sul supporto e conseguenti rischio di eccedenza in ferro a scapito dell'omogeneità. E' presumibile che la scelta ricada su percentuali inferiori al 20% in peso.

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

Il filtro proposto dalla FN si basa su una struttura ceramica porosa di supporto al catalizzatore, ottenuta con la tecnica di formatura in plastico nella dimensione e geometria utilizzabile per l'applicazione nel sistema installato sulla caldaia a biomassa oggetto della sperimentazione.

Più in generale il supporto FN è concepito come un'allumina porosa, di tipologia cristallina alfa, con struttura del tipo a membrana gas permeabile [3].

Per la fabbricazione dei manufatti ceramici in allumina, il lavoro iniziale si è focalizzato sull'individuazione della geometria che avrebbe dovuto avere l'oggetto finale ovvero il filtro-supporto.

Inizialmente, sulla base dell'esperienza acquisita nei laboratori FN per la compoundazione e lo stampaggio di allumina a partire dalla polvere, FN ha proposto alcune soluzioni con cui potesse essere fattibile lo stampaggio dei pezzi.

Tenendo come riferimento la geometria dell'oggetto in carburo di silicio consegnato da UniSA (wall flow filter della PIRELLI), le dimensioni sono state adattate all'alloggiamento in cui il filtro avrebbe dovuto funzionare al camino della caldaia a biomassa.

Sulla base delle prime valutazioni ENEA ha poi confermato alla FN nel mese di marzo le dimensioni finali del supporto, di molto variate rispetto a quelle ipotizzate all'inizio soprattutto in termini di altezza che da 30 mm è passata a 120 mm, in modo che FN potesse procedere a progettare lo stampo.

A seguito di numerosi contatti e scambi di dati e informazioni con diverse ditte specializzate nello stampaggio di materie plastiche, poiché il materiale FN (compound plastico ceramico fortemente caricato in allumina) presenta caratteristiche reologiche praticamente opposte a quelle dei polimeri solitamente stampati, in collaborazione col consorzio PROPLAST di Alessandria si è giunti alla conclusione che non sarebbe stato possibile fabbricare il manufatto individuato, eventualmente anche nell'ipotesi di utilizzare attrezzature diverse e molto più costose di quelle attualmente installate in FN. Tale filtro, infatti, ha un rapporto lunghezza/diametro tale per cui, con il vincolo del  $\varnothing$  30 mm e della geometria multicanale a parete sottile (spessore intorno a 1 mm), le anime o "spine" lunghe inserite internamente all'estruso durante lo stampaggio si romperebbero danneggiando irrimediabilmente il manufatto. Inoltre a queste forti incertezze si sarebbe dovuto tener conto di quelle inevitabilmente associate alla sinterizzazione (perdita della forma e/o consistenza), motivo per cui la soluzione dello stampaggio è stata abbandonata.

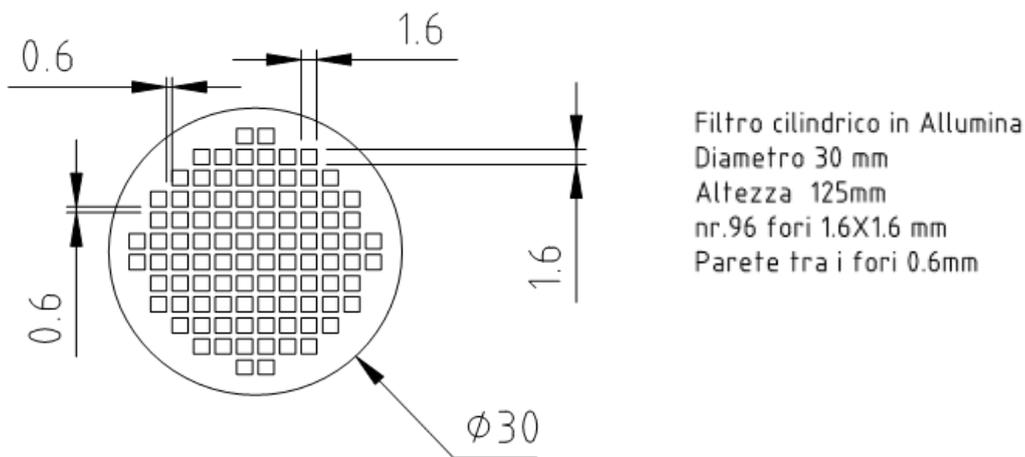


Figura 11. Disegno definitivo del filtro da realizzare

Di conseguenza FN si è dovuta indirizzare su altre tecniche e altre ditte specializzate ed infine è stato elaborato, in collaborazione con ENEA UTTS Saluggia che ha compreso le difficoltà e ha concordato con FN una soluzione possibile, il disegno esecutivo che la ditta CERINCO ha assicurato di poter rispettare (Figura 11).

Il filtro, nella quantità di almeno 10 pezzi, viene ottenuto per compoundazione dell’allumina presso FN, seguita da estrusione al verde presso CERINCO, successivo trattamento termico nei forni FN e chiusura in modo alternato dei fori, come concordato con UniSA, con uno speciale cemento ceramico.

Una volta emesso l’ordinativo alla ditta esterna (che comunque non ha potuto garantire la consegna dei filtri verdi entro il mese di maggio), FN ha iniziato le prove di fabbricazione del compound e di sinterizzazione. I primi lotti di allumina sono stati ottenuti, con diverse percentuali di polimero e additivi, prima come compound estruso (“spaghetti” ottenuti con l’estrusore monovite OMP abbinato al turbomiscelatore) e poi come stampato, utilizzando la pressa a iniezione Negri Bossi, con le attrezzature della linea di formatura in plastico allestita presso il sito di Bosco Marengo.

Sono stati ottenuti tre lotti di allumina stampati a forma di semi-cerchio e sinterizzati nel forno di calcinazione in aria Carbolite nella sede di Saluggia, per determinare sia la consistenza sia la percentuale di ritiro.

Di seguito si riportano le diverse mescole provate e i diversi trattamenti termici eseguiti (Tabella 3, Ciclo 1, 2, 3).

Tabella 3. Mescole sperimentate

|  | T1 | T2   | T3   |
|--|----|------|------|
| % in peso Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 75 | 80   | 77   |
| % in peso PP                             | 10 | 10.5 | 10,5 |
| % in peso altri additivi                 | 11 | 10   | 12   |
| Promotore d’adesione 1                   | x  | x    |      |
| Promotore d’adesione 2                   |    |      | x    |

Ciclo 1

25 - 350 °C in 10 °C/h 18 h

350 °C stasi di 1 ora

350 - 600 °C in 30 °C/h quindi in 8.3 h

600 - 1000 °C in 100 °C/h quindi in 4 h

stasi di 3 ore a 1000 °C

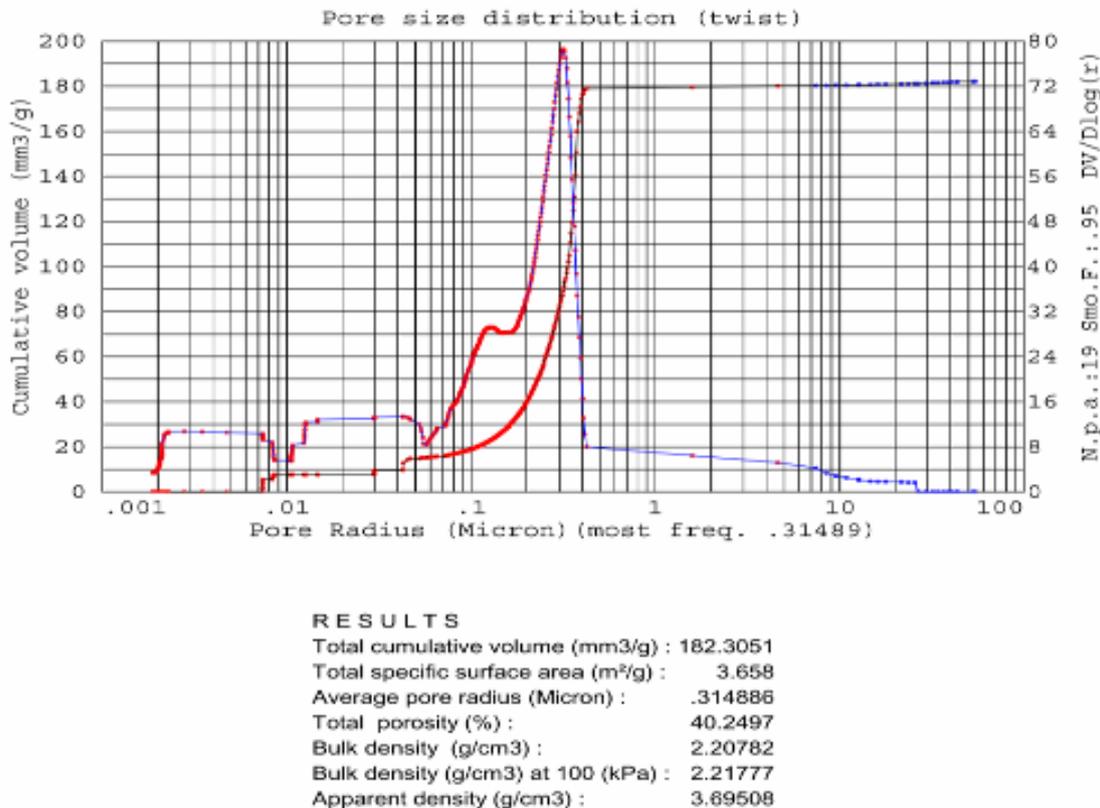
Ciclo 2

25 - 400 °C in 20°C/h circa 21 h  
400 °C stasi di 1 ora  
400 - 600 °C in 10 °C/h quindi in 20 h  
600 °C stasi di 2 ore  
600 - 1100 °C in 100 °C/h quindi in 7 h  
stasi di 2 ore a 1100 °C

Ciclo 3

25 - 450 °C in 20 °C/h circa 21 h  
450 °C stasi di 2 ore  
450 - 600 °C in 10 °C/h, quindi in 15 h  
600 - 1150 °C in 100 °C/h, quindi in 7 h  
stasi di 2 ore a 1150 °C

I migliori risultati, in termini di resistenza meccanica/manipolabilità e densità dei provini, sono quelli ottenuti impostando i parametri di processo secondo la miscela T3 riportata in Tabella 3 ed il ciclo termico denominato Ciclo 3. Segue il porogramma con la distribuzione dei pori del campione ottenuto (Figura 12).



**Figura 12. Porogramma del campione ottenuto mediante il Ciclo 3**

La miscela T3 è stata poi sperimentata, a parità di percentuali, con due tipologie di polveri di Allumina diverse in tenore della stessa, dando vita ai compound denominati Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60% e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 92%, impiegati per la successiva fabbricazione dei supporti porosi.

Nella Figura 13 è visibile la testa di estrusione progettata e realizzata appositamente per la fabbricazione dei filtri, in una sua prima versione. Infatti, durante le prime prove di estrusione, si è verificato che lo spessore di parete era troppo sottile per cui il materiale non riusciva a fluire in modo omogeneo e quindi non era possibile ottenere i componenti. In Figura 13 si può vedere un esempio dei primi campioni non riusciti. E' stato quindi necessario effettuare delle modifiche alla filiera di estrusione, aumentando leggermente lo spessore di parete e diminuendo il numero totale di canali al fine di mantenere una corona di materiale non forato (per l'irrigidimento del filtro) e le dimensioni esterne già concordate con ENEA in funzione dell'alloggiamento del filtro stesso nella facility ENEA.



**Figura 13. Testa di estrusione**



**Figura 14. Prime prove di estrusione**

Grazie alle modifiche effettuate è stato possibile ottenere la campionatura di filtri preventivata. In Figura 15 si riporta una fotografia esemplificativa.



**Figura 15. Campioni di filtro ceramico estrusi**

I filtri, estrusi al verde dalla Cerinco, verranno sinterizzati in FN e successivamente chiusi in modo alterno su entrambi i lati con un cemento ceramico apposito al fine di ottenere un percorso obbligato per i fumi. Nel

report finale saranno descritte le attività di processo condotte per il completamento della fornitura di filtri in allumina ed i risultati della caratterizzazione fisico-strutturale effettuata da FN (SEM+EDS, XRD, porosimetria) prima e dopo le prove nella facility ENEA di Saluggia.

### 3 Conclusioni

Nel periodo ottobre 2012-maggio 2013 FN ha studiato le caratteristiche dei prodotti commerciali e di quelli innovativi proposti dall'Università di Salerno, Dipartimento di Ingegneria Industriale (di seguito UniSA), relativamente a supporti ceramici porosi per catalizzatori di filtrazione del particolato carbonioso sottile e abbattimento degli inquinanti emessi nei fumi da combustione di caldaie a biomassa solida lignocellulosica. Sulla base dello studio, effettuato in collaborazione con UniSA per gli aspetti di natura più strettamente chimico-fisica e con ENEA UTTS Saluggia per gli aspetti legati alla sperimentazione in un'apposita stazione di prova sui fumi emessi dalla caldaia a legna, si è proceduto alla progettazione della geometria del prodotto finito e, in funzione di questa, all'individuazione di un fornitore esterno presso il quale fabbricare i manufatti allo stato di verde, per poi trattarli termicamente in FN e poterne controllare la porosità aperta residua.

Abbandonata l'idea iniziale di utilizzare la linea FN per compoundazione e stampaggio, il ricorso alla ditta esterna si è reso necessario per via dei costi, attualmente proibitivi per FN, di allestimento di una nuova costosa linea di estrusione e relativo stampo con cui realizzare i prototipi. La scelta definitiva consiste nella produzione in FN del compound plasto ceramico allo stato di verde, dato in conto lavorazione allo stampista, e nel successivo trattamento termico dell'allumina, per ottenere geometria multicanale e porosità il più possibile vicine a quelle del materiale di riferimento.

Sulla base dei risultati ottenuti con la fabbricazione di una prima campionatura di prova, sono state svolte le attività sperimentali utilizzando la linea di formatura in plastico installata nel laboratorio sviluppo processi della FN nella sede di Bosco Marengo. Le attività consistono nel trattare la polvere base di alfa allumina prima nel turbomiscelatore e poi nell'estrusore monovite al fine di ottenere un compound da sottoporre a successiva estrusione con filiera apposita presso ditta esterna ed infine sinterizzare i campioni ottenuti nei forni della FN presenti a Saluggia.

La prima campionatura di prova è in corso di lavorazione e sarà a breve caratterizzata per tutti gli aspetti strutturali e di porosità.

Seguiranno le attività per valutare la ripetibilità su scala semindustriale del processo di fabbricazione.

Infine i supporti ceramici porosi realizzati da FN saranno installati nel dispositivo ENEA UTTS a Saluggia per testarne l'efficienza sull'abbattimento del particolato emesso nei fumi di combustione, per confronto diretto con il prodotto commerciale di riferimento. Riguardo all'attività catalitica si precisa che, essendo tali supporti non catalizzati, al momento essi saranno testati per le sole proprietà di abbattimento del particolato sottile tramite il meccanismo wall flow. L'implementazione del prodotto con la deposizione di opportuno catalizzatore potrà essere oggetto di future collaborazioni con ENEA, anche sulla base delle valutazioni tecnico economiche finali.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. V. Palma “Abbattimento di particolato carbonioso”, presentazione orale 2012
2. V. Rocco “Sistemi di filtrazione del particolato emesso da motori diesel”, report tecnico, Università di Roma “Tor Vergata”
3. R.A. Terpstra, B.C. Bonekamp, 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.

## Appendice I. 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.

### **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 1994. 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.

### **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

**ALL. 1 - Report FN analisi SEM + EDS su campioni provenienti da UNISA – LAB 057 R 391 rev.0**



|  |   |  |
|--|---|--|
|  <b>FN S.p.A.</b><br>NUOVE TECNOLOGIE<br>E SERVIZI AVANZATI | SIGLA DI IDENTIFICAZIONE<br><br>LAB 057 R 391 | Rev.            0<br><br>Pag. :    2    di :    46 |
|--|---|--|

## INDICE

|           |                               |    |
|-----------|-------------------------------|----|
| <b>1.</b> | INTRODUZIONE.....             | 3  |
| <b>2.</b> | DESCRIZIONE DEI CAMPIONI..... | 4  |
| <b>3.</b> | ANALISI .....                 | 5  |
| <b>4.</b> | CONCLUSIONI.....              | 45 |

|  |   |  |
|--|---|--|
|  <b>FN S.p.A.</b><br>NUOVE TECNOLOGIE<br>E SERVIZI AVANZATI | SIGLA DI IDENTIFICAZIONE<br><br>LAB 057 R 391 | Rev.            0<br><br>Pag. :    3    di :    46 |
|--|---|--|

## 1. INTRODUZIONE

Con il presente documento si riassumono i risultati delle analisi SEM-EDAX eseguite sui campioni analizzati nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA ed FN. Essa riguarda lo studio, la valutazione ed il confronto di differenti dispositivi ad azione catalitica per la riduzione delle emissioni inquinanti prodotte dalla combustione di biomassa solida lignocellulosica, con particolare riferimento al monossido di carbonio (CO) e al particolato fine (< 10 micron). A tal scopo, l'ENEA si avvale della collaborazione congiunta del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Salerno (Di.In.) e di FN S.p.a.

Nell'ambito della collaborazione di cui sopra, FN S.p.A. è incaricata di svolgere attività di sviluppo, realizzazione e caratterizzazione di particolari supporti ceramici porosi per la successiva attivazione con catalizzatori; di eseguire la caratterizzazione chimico fisica anche sui supporti ceramici forniti da Di.In. prima e dopo la loro attivazione con catalizzatore; di condurre analisi sperimentali per la determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) su campioni derivanti dalle prove sperimentali su caldaia. Più in dettaglio, i punti di intervento richiesti ad FN S.p.a. sono:

1. realizzazione, a seguito di progettazione e messa a punto del processo di fabbricazione sperimentale, di supporti ceramici porosi prototipali del tipo wall-flow in base alle dimensioni degli involucri per l'alloggiamento dei supporti fornite da ENEA.
2. caratterizzazione dei supporti ceramici porosi di realizzazione propria e forniti da Di.In., mediante le seguenti analisi strutturali:
  - porosimetria a penetrazione di mercurio;
  - determinazione dell'area superficiale specifica (SSA metodo B.E.T.);
  - diffrattometria a raggi X (XRD);
  - microscopia SEM-EDX;
  - termogravimetria (TGA);
3. caratterizzazione dei supporti ceramici porosi forniti da Di.In., a seguito della loro attivazione con catalizzatore, mediante le analisi di cui al punto precedente, prima e dopo le prove sperimentali condotte da ENEA;

|   |   |  |
|---|---|--|
|  <b>FN S.p.A.</b><br>NUOVE TECNOLOGIE<br>E SERVIZI AVANZATI | SIGLA DI IDENTIFICAZIONE<br><br>LAB 057 R 391 | Rev.            0<br><br>Pag. :    4    di :    46 |
|---|---|--|

4. predisposizione di procedure e strumentazioni per la determinazione degli IPA in previsione di attività sperimentali future sui sistemi catalitici sviluppati da FN S.p.a. e analisi di IPA campionati su cartucce ad adsorbimento da ENEA nel corso delle prove sperimentali.

Nel presente rapporto si riassumono i risultati delle analisi SEM –EDAX eseguite, con riferimento al punto 2, sui campioni inviati da Di.In. il 13 marzo 2013 e giunti in FN il 15 marzo, con il microscopio elettronico a scansione ZEISS EVO 40 e per microanalisi in dispersione di energia Oxford INCA Energy, in dotazione di FN

## 2. DESCRIZIONE DEI CAMPIONI

In data 15 marzo 2013 presso i laboratori FN di Saluggia sono giunti una serie di campioni di monoliti in SiC non catalizzati e catalizzati col 15%, 20%, 25%, 30% in peso di  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . I vari campioni erano inseriti in contenitori etichettati con le specifiche del loro contenuto e si presentavano in varie forme e dimensioni. Tra i vari campioni a disposizione sono stati selezionati quelli che, per tipologia e dimensione meglio si prestavano alle analisi SEM-EDAX. In particolare, si è cercato di effettuare il prelievo dei campioni in modo da poter eseguire, quando possibile, l'analisi lungo le due sezione trasversale (ST) e longitudinale (SL) del campione. Di seguito si riporta una breve descrizione, in termini di dimensioni, delle caratteristiche dei campioni prelevati:

1. SiC non catalizzato: frammento di circa 10mm x 5 mm x 2mm;
2. SiC con catalizzatore 15%wt: frammento di circa 10mm x 3 mm x 3mm + frammento di circa 10mm x 3mm x 5mm in larghezza;
3. SiC con catalizzatore 20% wt: frammento di circa 10 mm x 10mm x 10mm in larghezza + frammento di circa 10mm x 5 mm x 5mm;
4. SiC con catalizzatore 25% wt frammento di circa 20mm x 10mm x 10mm
5. SiC con catalizzatore 30% wt: scaglia dalle dimensioni dell'ordine del mm.

## 3. ANALISI

I campioni sono stati analizzati tal quali, dopo averli posizionati sul piattello porta - campioni del SEM e utilizzando, ai fini di avere un buon contatto con il porta campione stesso, del nastro adesivo in argento. Le analisi SEM sono state eseguite osservando, quando possibile (in relazione alla

|  |   |  |
|--|---|--|
|  <b>FN S.p.A.</b><br>NUOVE TECNOLOGIE<br>E SERVIZI AVANZATI | SIGLA DI IDENTIFICAZIONE<br><br>LAB 057 R 391 | Rev.            0<br><br>Pag. :    5    di :    46 |
|--|---|--|

forma e dimensione e del campione) le superfici in sezioni trasversali e longitudinali, con le seguenti condizioni operative :

- EHT (tensione) : 20KV
- WD (distanza di lavoro) :  $15\text{mm} \leq x \leq 8,5 \text{ mm}$
- I (corrente) probe:  $20\text{pA} \leq x \leq 100\text{pA}$

mentre gli spettri EDS sono state acquisiti con:

- EHT (tensione) : 20KV
- WD (distanza di lavoro) : 8,5 mm
- I (corrente) probe:  $\geq 100\text{pA}$
- Live time (tempo di acquisizione): 50s

Di seguito riportiamo alcune immagini SEM e microanalisi EDS rappresentative del lavoro svolto, relative a ciascun campione

|   |  |                                       |
|---|--|---------------------------------------|
|  <p><b>FN S.p.A.</b><br/>NUOVE TECNOLOGIE<br/>E SERVIZI AVANZATI</p> | <p>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</p> <p>LAB 057 R 391</p> | <p>Rev. 0</p> <p>Pag. : 6 di : 46</p> |
|---|--|---------------------------------------|

1. SiC non catalizzato

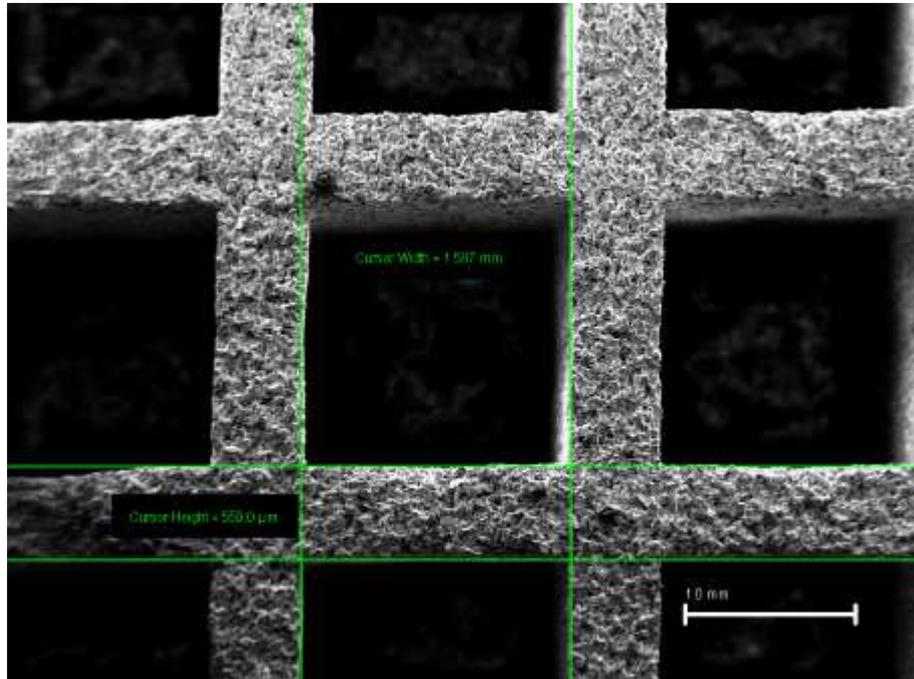


Figura 1- Immagine SEM campione 1 SiC non catalizzato

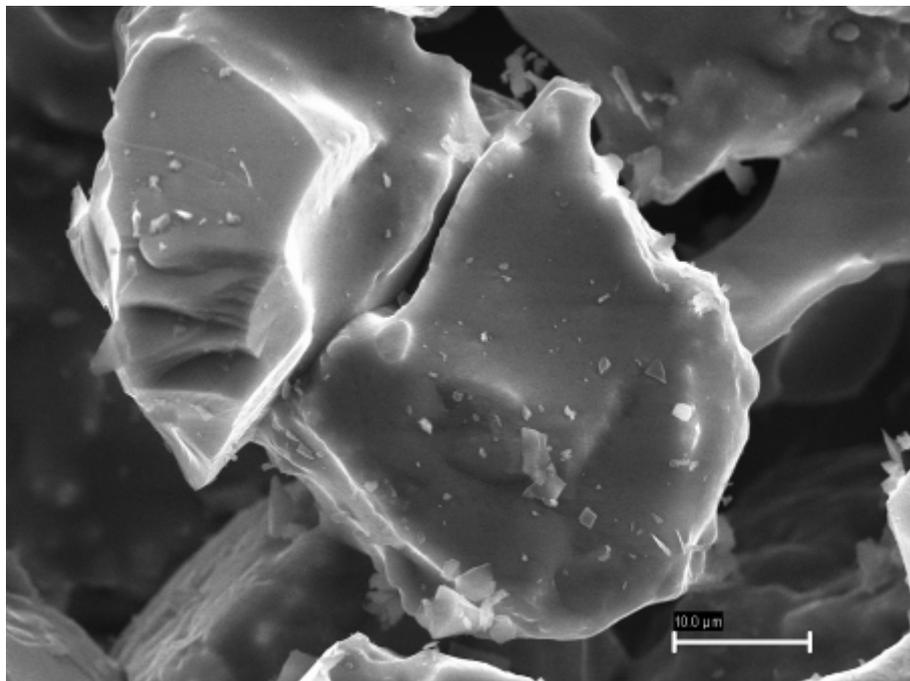
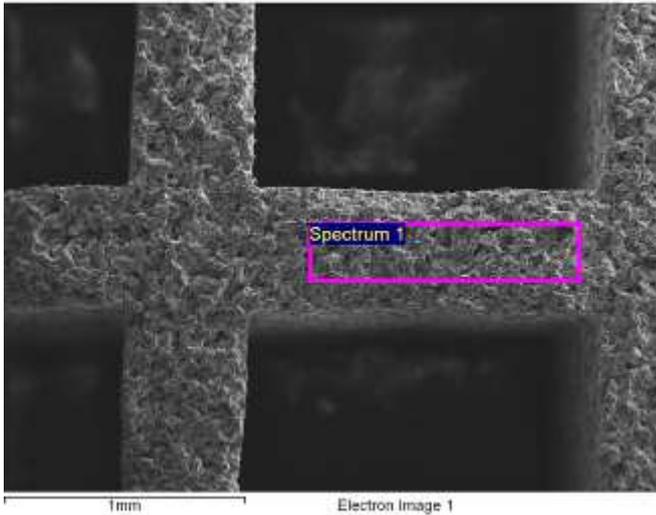
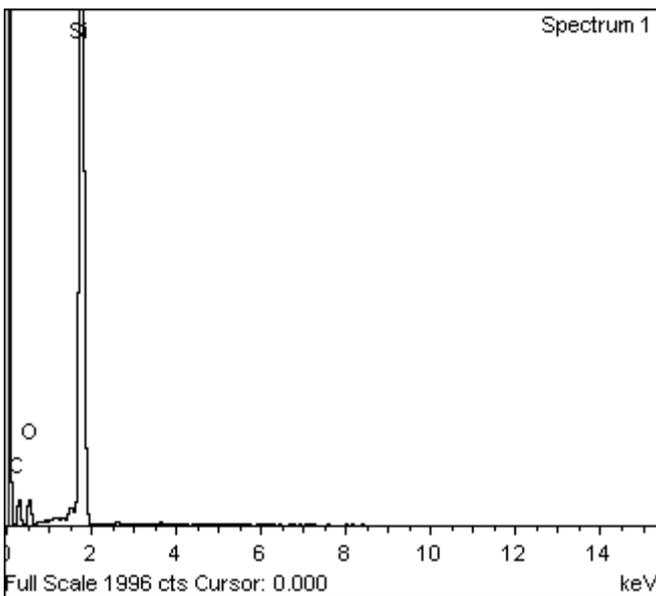
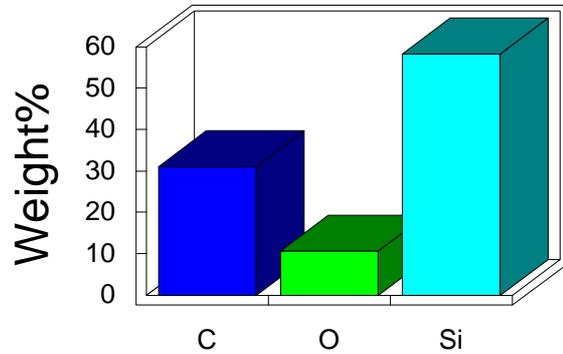


Figura 2- Immagine SEM campione 1 SiC non catalizzato



### Quantitative results



Spectrum processing :  
No peaks omitted

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

Standard :  
C CaCO<sub>3</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM  
O SiO<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM  
Si SiO<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| C K     | 31.06   | 48.53   |
| O K     | 10.68   | 12.53   |
| Si K    | 58.26   | 38.93   |
| Totals  | 100.00  |         |

Figura 3- Spettro EDS campione 1 SiC non catalizzato

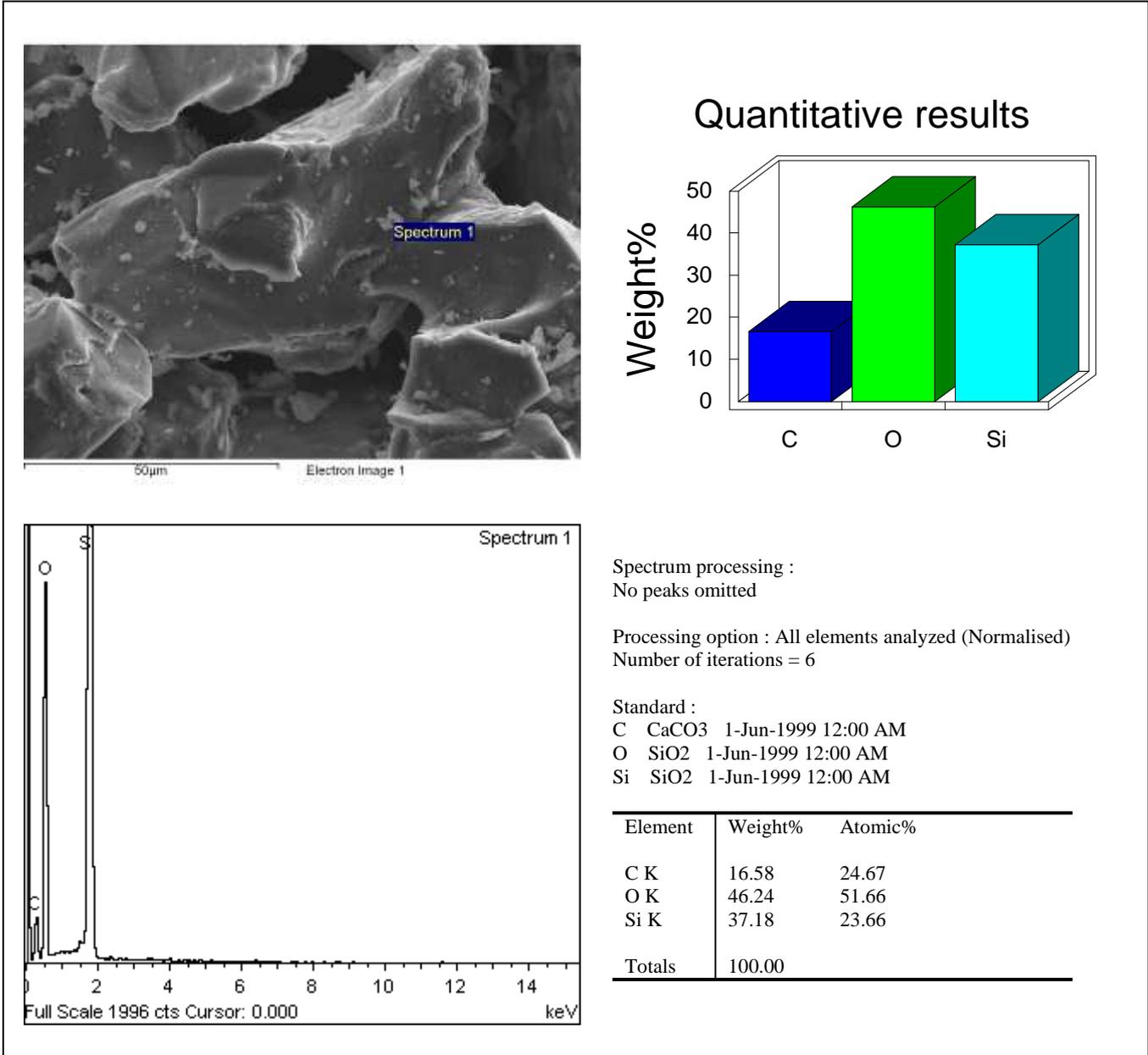
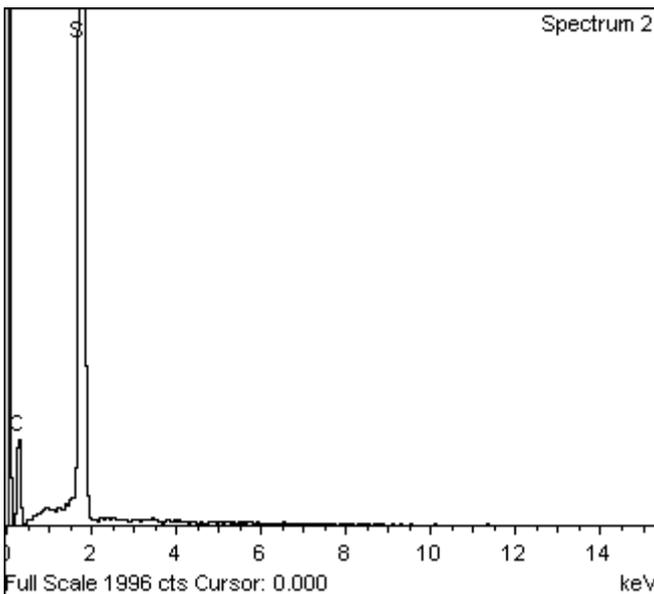
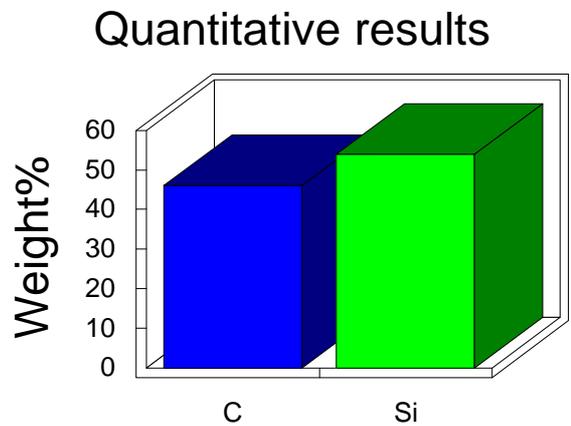
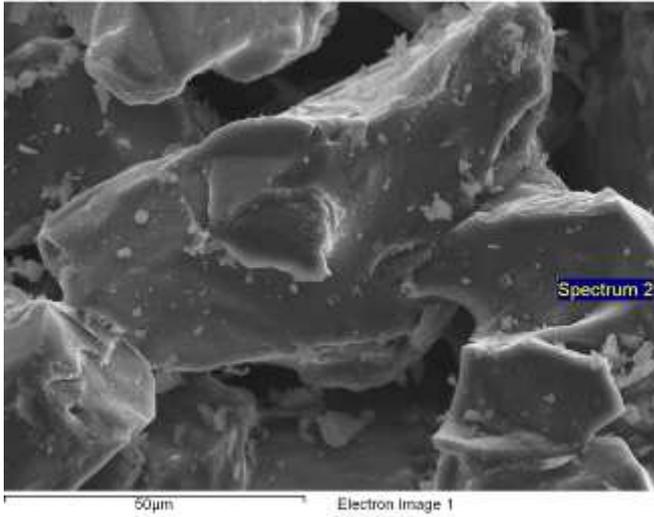


Figura 4- Spettro EDS campione 1 SiC non catalizzato



Spectrum processing :  
No peaks omitted

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

Standard :  
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| C K     | 46.09   | 66.65   |
| Si K    | 53.91   | 33.35   |
| Totals  | 100.00  |         |

Figura 5- Spettro EDS campione 1 SiC non catalizzato

### Osservazioni

La figura 1 mostra la sezione trasversale del campione (la sola analizzata), da cui è evidente la geometria caratteristica del supporto, con canali quadrati di lato circa 1.6mm e spessore delle pareti di circa 0.6mm. Morfologicamente la struttura sembra compatta con porosità dell'ordine dei 50µm. Dalle analisi di dettaglio a più alto ingrandimento (figura 2) sono evidenti grani ben definiti con dimensioni mediamente intorno ai 50µm.

|  |   |   |
|--|---|---|
|  <b>FN S.p.A.</b><br>NUOVE TECNOLOGIE<br>E SERVIZI AVANZATI | SIGLA DI IDENTIFICAZIONE<br><br>LAB 057 R 391 | Rev.            0<br><br>Pag. :    10    di :    46 |
|--|---|---|

L'analisi EDS di campo medio, in figura 3 rileva Si, C e O in percentuali rispettivamente del 58%wt, 31%wt e 10%wt circa. Mentre dalle microanalisi sul grano in figura 5 viene rilevato Si e C (54%wt, 46%wt) ad indicare che la struttura di base è in SiC; La presenza di ossigeno rilevato sia nell'analisi di campo medio che in quella puntuale, sul deposito, in figura 4 è presumibilmente associabile a presenza di SiO<sub>2</sub>.

2. SiC con catalizzatore 15 % wt

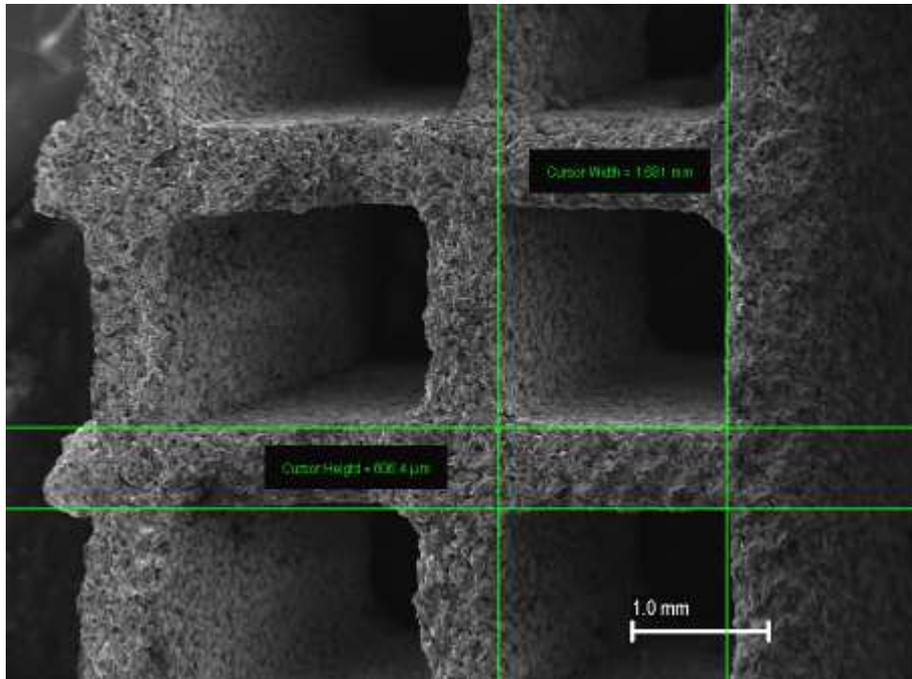


Figura 6- Immagine SEM campione 2 SiC catalizzatore 15% wt (sezione trasversale)

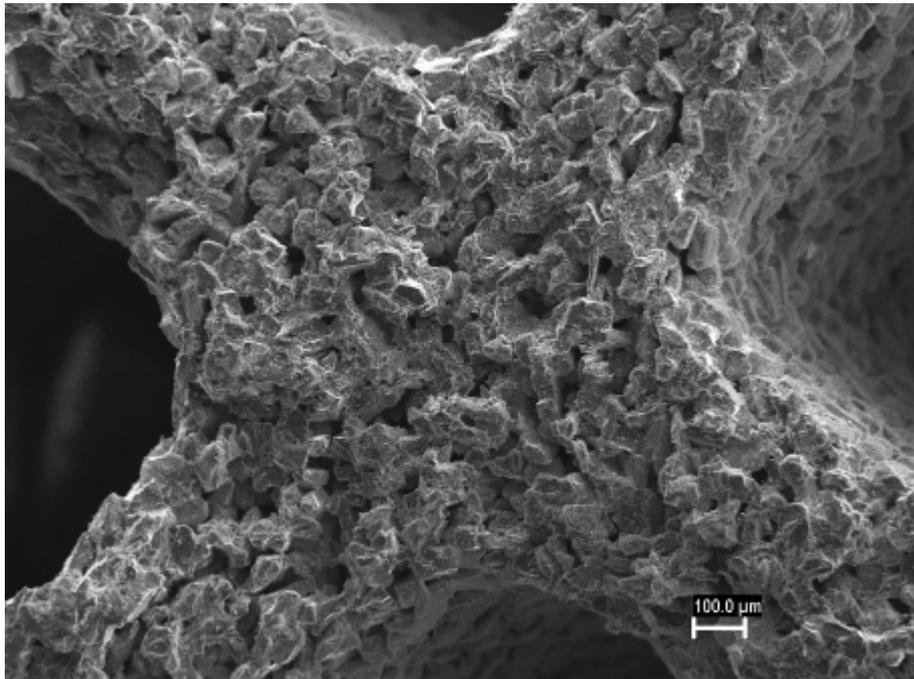


Figura 7- Immagine SEM campione 2 SiC catalizzatore 15%wt  
(sezione trasversale)

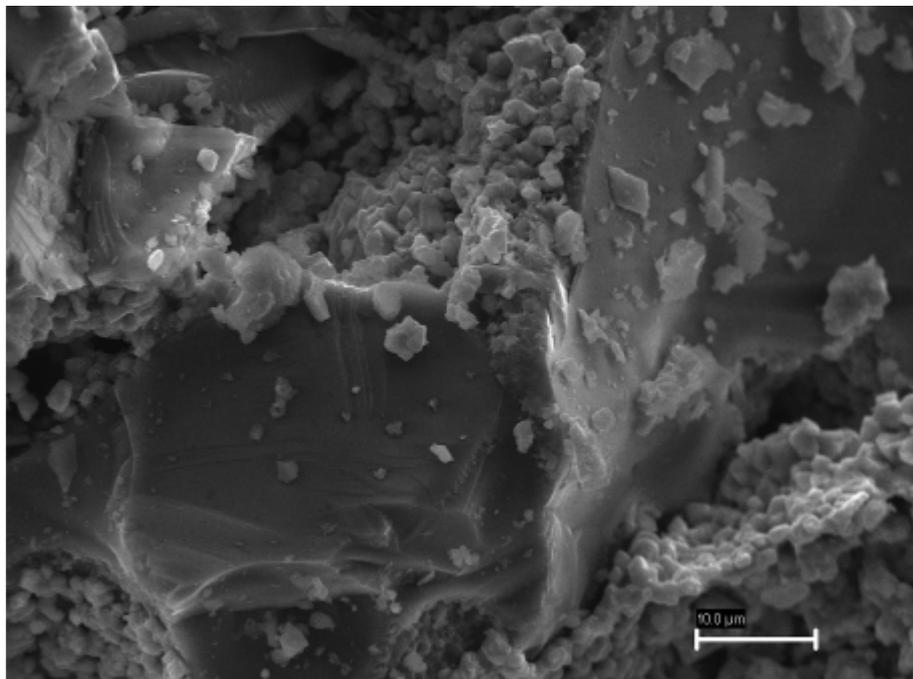


Figura 8- Immagine SEM campione 2 SiC catalizzatore 15%wt  
(sezione trasversale)

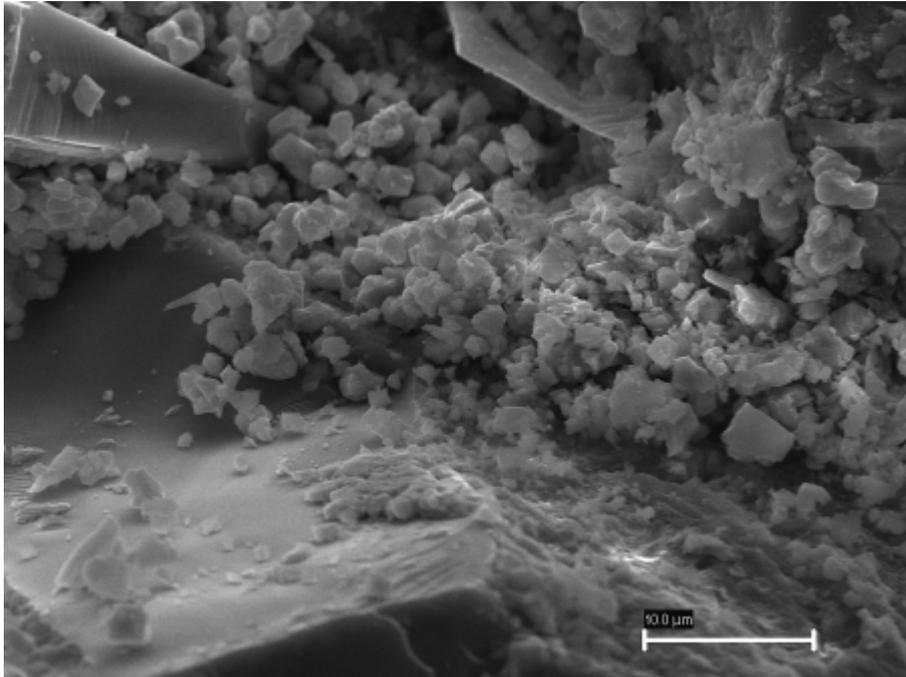


Figura 9- Immagine SEM campione 2 SiC catalizzatore 15%wt  
(sezione trasversale)

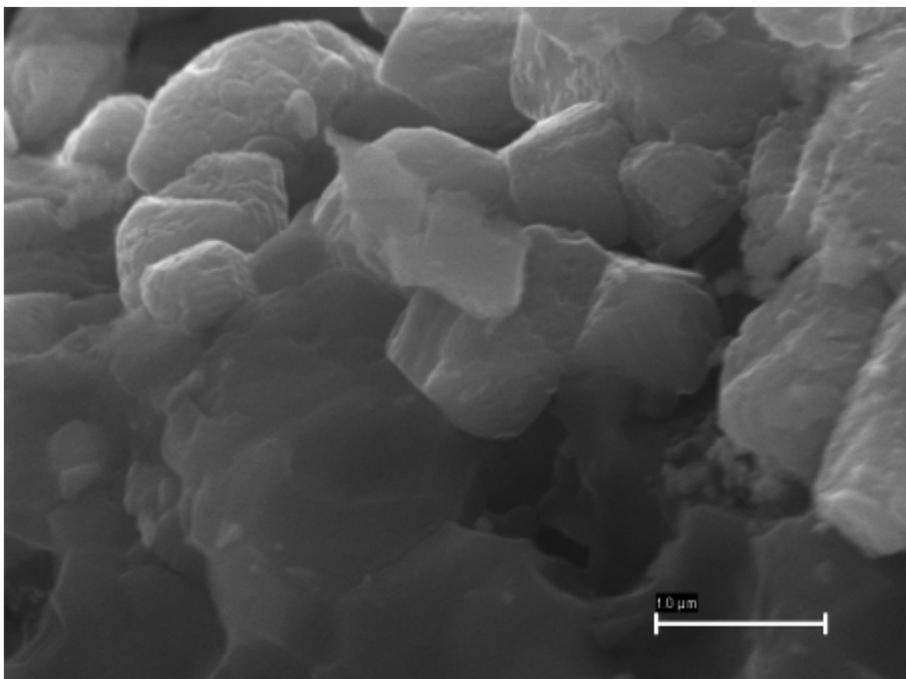


Figura 10- Immagine SEM campione 2 SiC catalizzatore 15%wt  
(sezione trasversale)

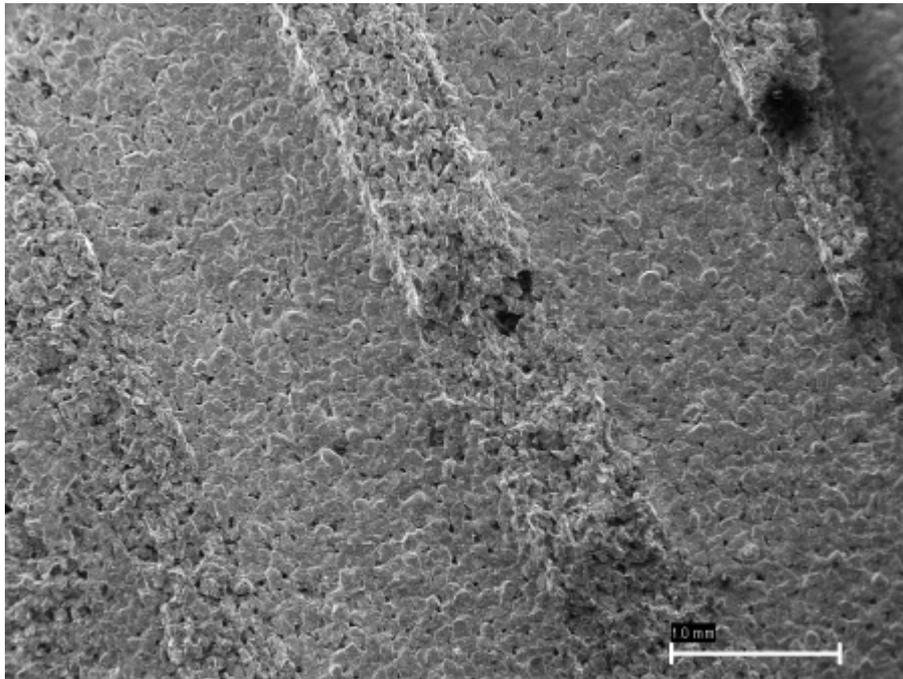


Figura 11- Immagine SEM campione 2 SiC catalizzatore 15% wt (sezione trasversale)

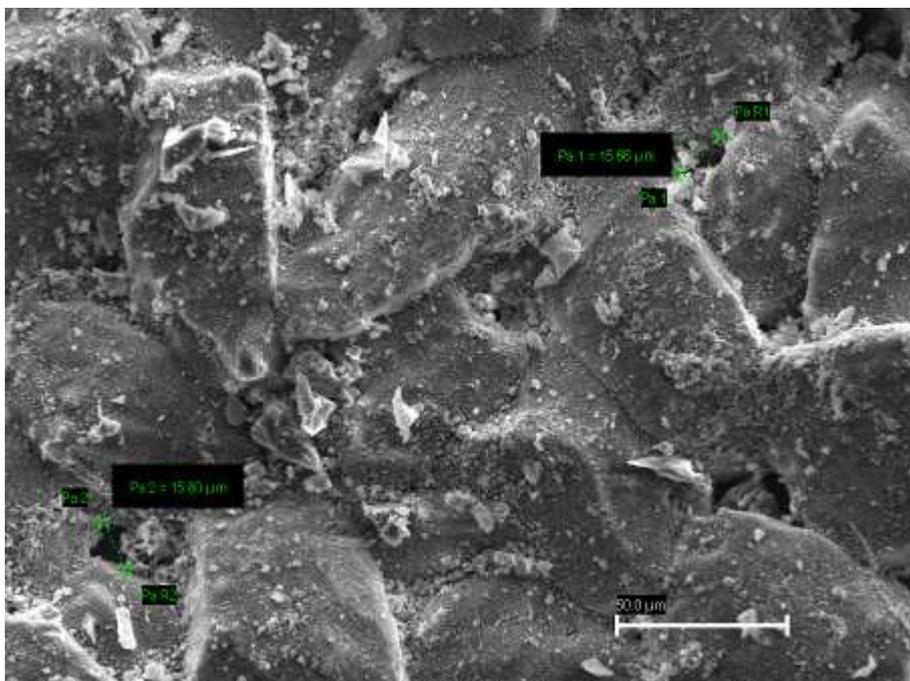


Figura 12- Immagine SEM campione 2 SiC catalizzatore 15% wt (sezione trasversale)

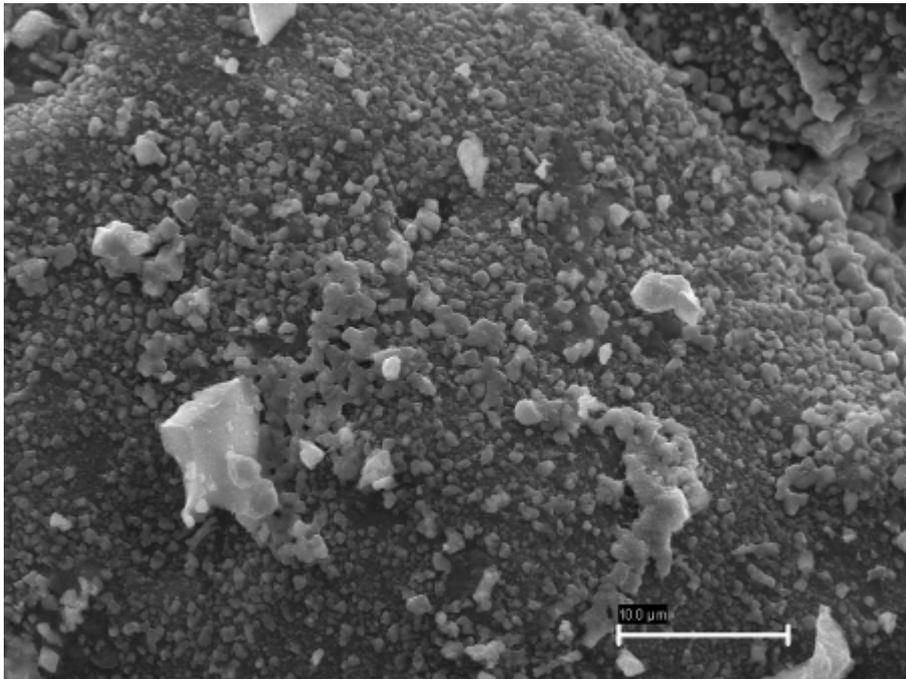
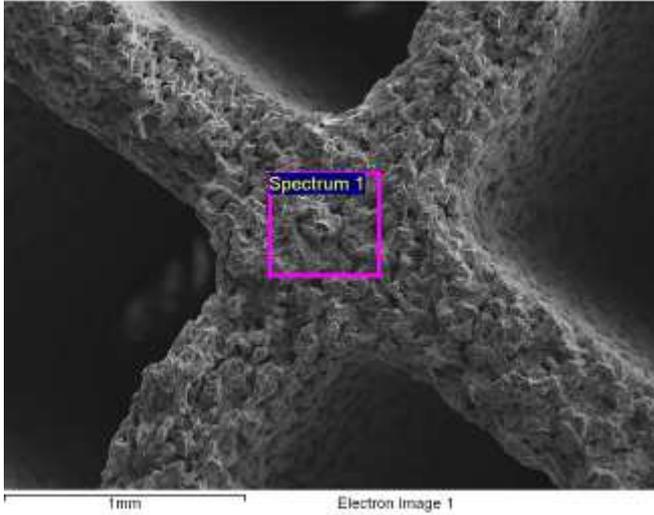
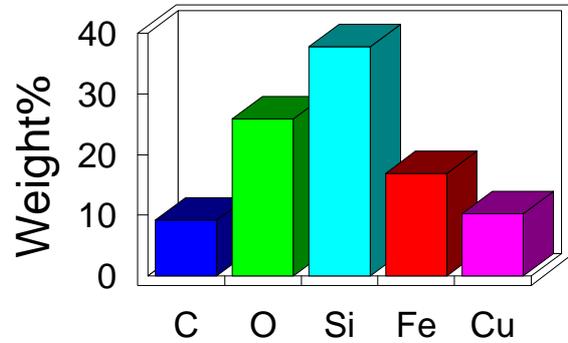


Figura 13- Immagine SEM campione 2 SiC catalizzatore 15% wt  
(sezione trasversale)



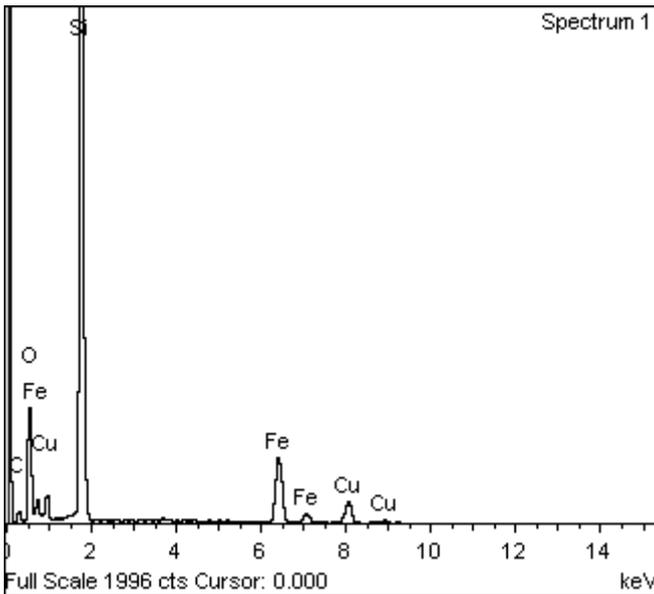
### Quantitative results



Spectrum processing :  
No peaks omitted

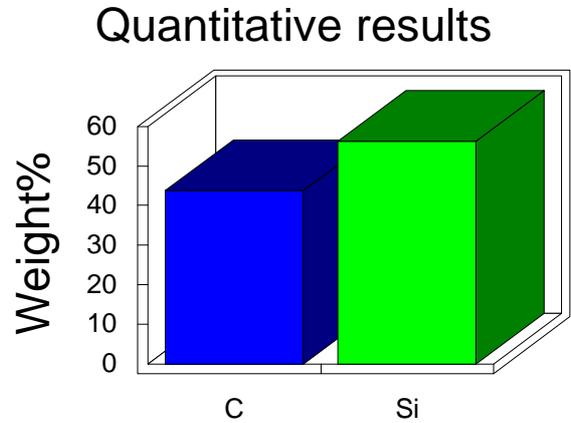
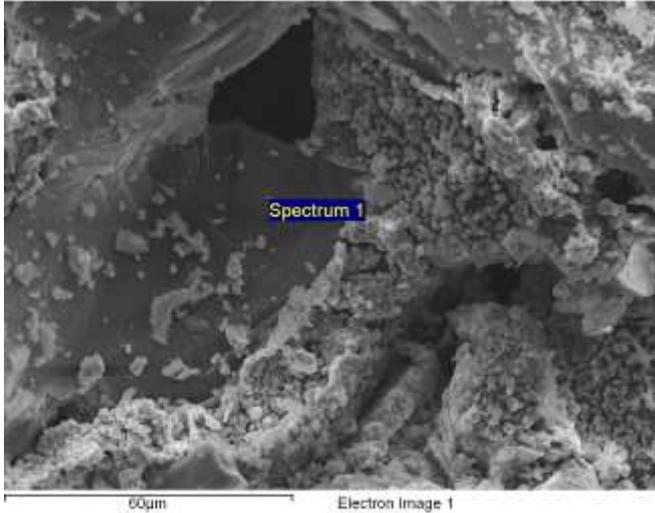
Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
Number of iterations = 4

Standard :  
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM  
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM



| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| C K     | 9.12    | 18.12   |
| O K     | 25.91   | 38.65   |
| Si K    | 37.85   | 32.16   |
| Fe K    | 16.90   | 7.22    |
| Cu K    | 10.22   | 3.84    |
| Totals  | 100.00  |         |

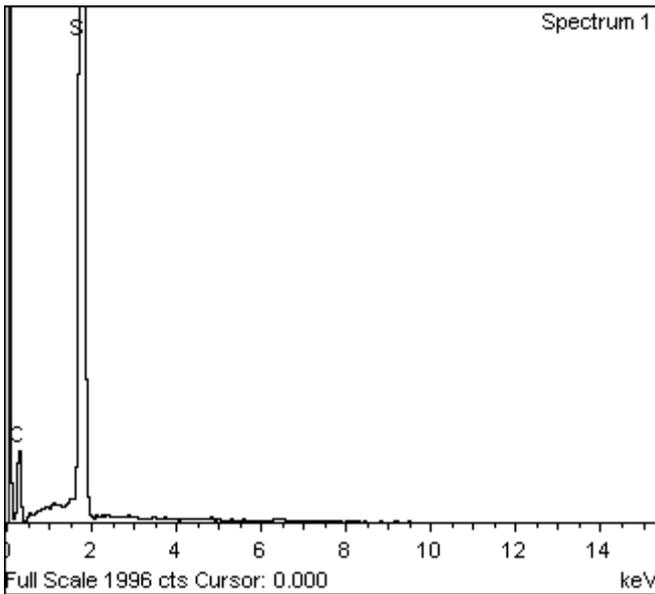
Figura 14 - Spettro EDS campione 2 SiC con catalizzatore 15%wt  
(sezione trasversale)



Spectrum processing :  
No peaks omitted

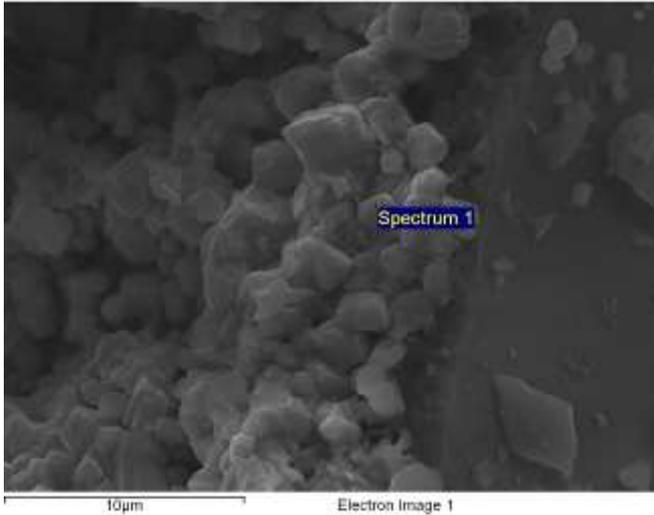
Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
Number of iterations = 4

Standard :  
C CaCO<sub>3</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM  
Si SiO<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM

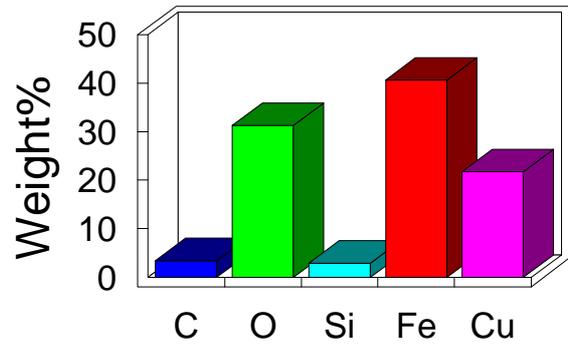


| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| C K     | 43.75   | 64.53   |
| Si K    | 56.25   | 35.47   |
| Totals  | 100.00  |         |

Figura 15 - Spettro EDS campione 2 SiC con catalizzatore 15% wt (sezione trasversale)



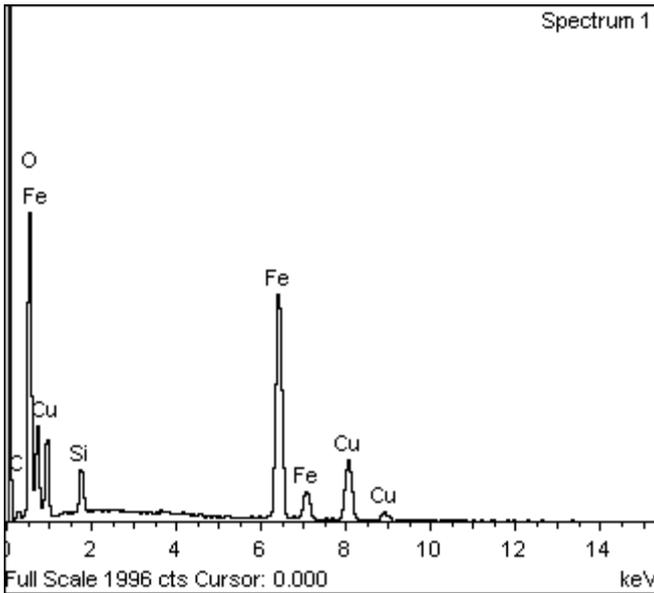
### Quantitative results



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  
 Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

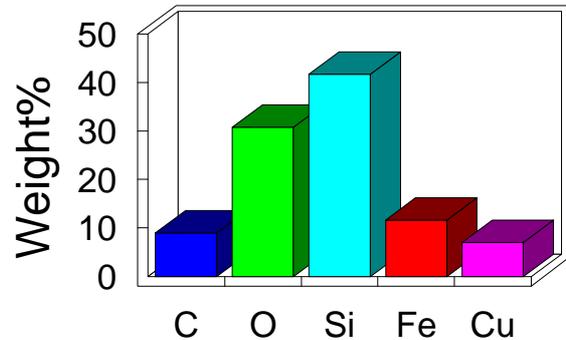


| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| C K     | 3.35    | 8.18    |
| O K     | 31.32   | 57.43   |
| Si K    | 2.81    | 2.93    |
| Fe K    | 40.72   | 21.39   |
| Cu K    | 21.79   | 10.06   |
| Totals  | 100.00  |         |

Figura 16 - Spettro EDS campione 2 SiC con catalizzatore 15%wt  
 (sezione trasversale)



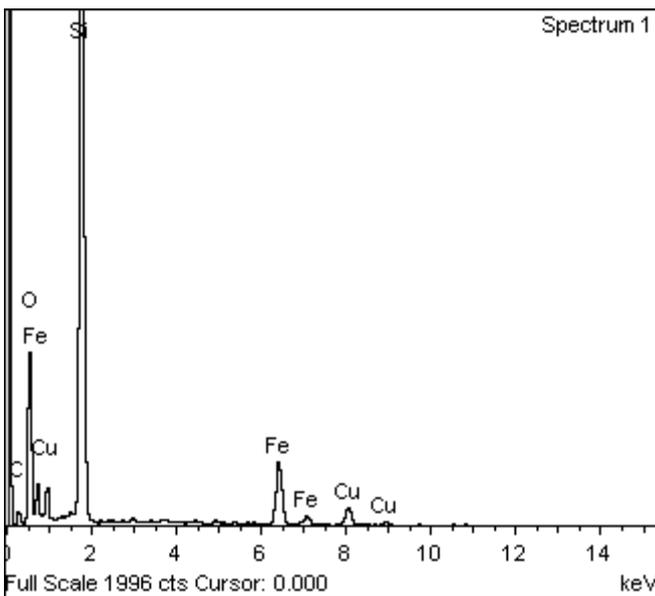
### Quantitative results



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  
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM  
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM



| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| C K     | 8.91    | 16.60   |
| O K     | 30.78   | 43.06   |
| Si K    | 41.68   | 33.21   |
| Fe K    | 11.60   | 4.65    |
| Cu K    | 7.03    | 2.48    |
| Totals  | 100.00  |         |

Figura 17- Spettro EDS campione 2 SiC con catalizzatore 15% wt  
(sezione longitudinale)

### Osservazioni

Il campione analizzato in entrambe le sezioni, trasversale (ST, immagini da figura 6 a figura 10) e longitudinale (SL, immagini da figura 11 a 13), presenta, per quanto riguarda la sezione trasversale, la geometria caratteristica, già osservata nel campione precedente, con canali quadrati di lato circa 1.6 mm e spessore della pareti di circa 0.6mm, grani con dimensioni mediamente di circa 50µm. e

|  |   |   |
|--|---|---|
|  <b>FN S.p.A.</b><br>NUOVE TECNOLOGIE<br>E SERVIZI AVANZATI | SIGLA DI IDENTIFICAZIONE<br><br>LAB 057 R 391 | Rev.            0<br><br>Pag. :    19    di :    46 |
|--|---|---|

pori dell'ordine dei 50µm. Dall'osservazione al SEM, è evidente la presenza dello strato di catalizzatore che si presenta morfologicamente costituito da grani dell'ordine del µm a geometria sferica (figure 8- 9-10). La sezione longitudinale mostra una parete che visivamente, rispetto alla ST, sembra più compatta, si rilevano anche pori dell'ordine delle decine di µm ( figura 12) e anche in questo si osserva la presenza del catalizzatore.

Le analisi EDS di campo medio rilevano C, O, Si, Fe, Cu in percentuali wt rispettivamente del 9%; 26%; 38% 17% 10% circa, coerentemente con il fatto che la superficie risulta rivestita dal catalizzatore a base di  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . L'analisi sul grano rileva Si e C in percentuali wt rispettivamente del 56% e del 44% in accordo con l'analisi sul supporto non catalizzato (campione 1). L'analisi puntuale sul catalizzatore rileva Si e C in percentuali trascurabili (3% e 3% circa) e Cu, Fe, e O in % wt rispettivamente del 22%, 41%; e 31% circa con % atomic del 10%, 21%, 57% che si avvicinano ai rapporti stechiometrici del composto ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) secondo la proporzione Cu:Fe:O=1:2:4 con un eccesso di O.

Sulla sezione longitudinale dall'analisi di campo medio viene rilevato C, O, Si, Fe, Cu in percentuali wt rispettivamente del 9%; 31%; 42%; 12% 7% circa, dati che sono confrontabili con quanto ottenuto in sezione trasversale, ad indicare omogeneità nella distribuzione del catalizzatore.

|  |  |  |
|--|--|--|
|  <p><b>FN S.p.A.</b><br/> <b>NUOVE TECNOLOGIE<br/> E SERVIZI AVANZATI</b></p> | <p>SIGLA DI IDENTIFICAZIONE</p> <p>LAB 057 R 391</p> | <p>Rev.            0</p> <p>Pag. :    20    di :    46</p> |
|--|--|--|

3. SiC con catalizzatore 20 % wt

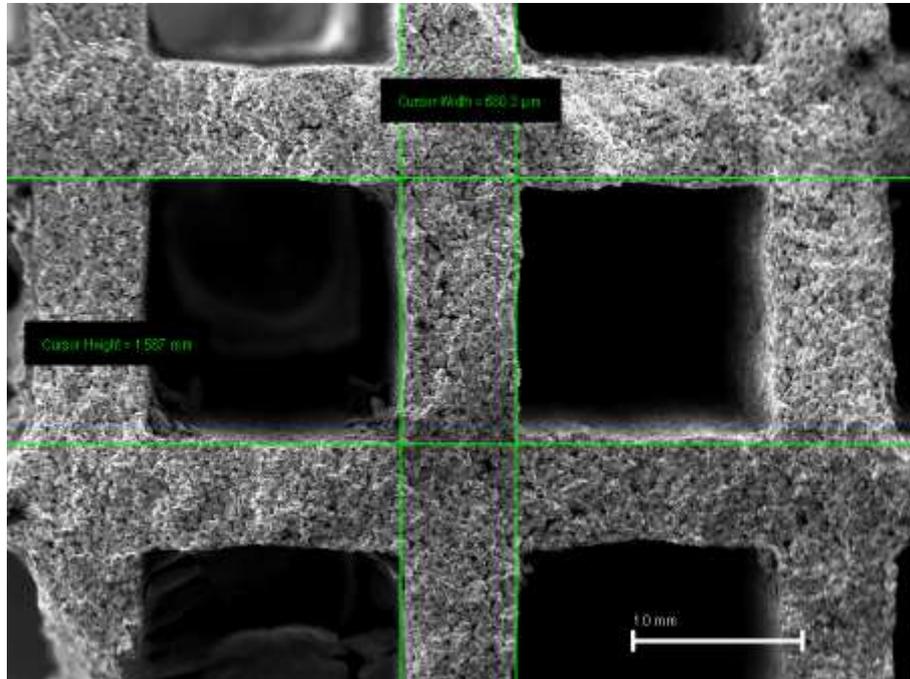


Figura 18- Immagine SEM campione 2 SiC catalizzatore 20% wt (sezione trasversale)

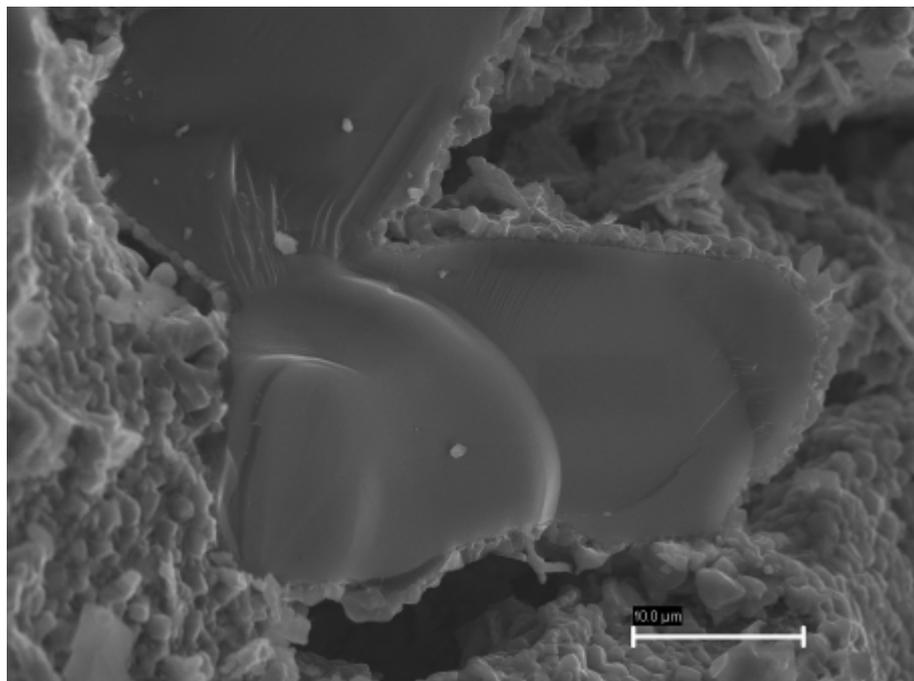


Figura 19- Immagine SEM campione 2 SiC catalizzatore 20% wt (sezione trasversale)

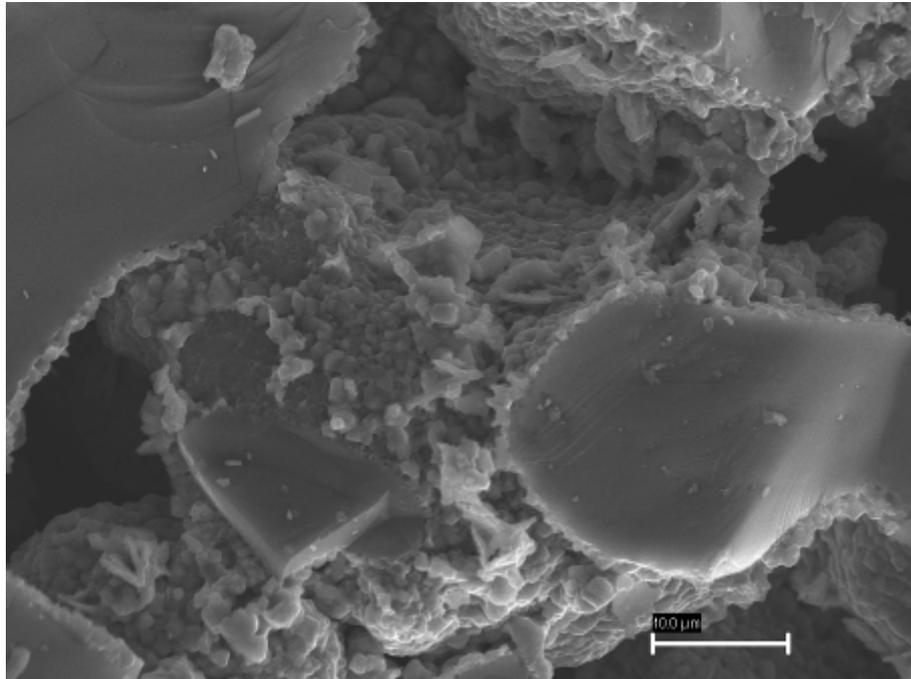


Figura 20- Immagine SEM campione 2 SiC catalizzatore 20% wt  
(sezione trasversale)

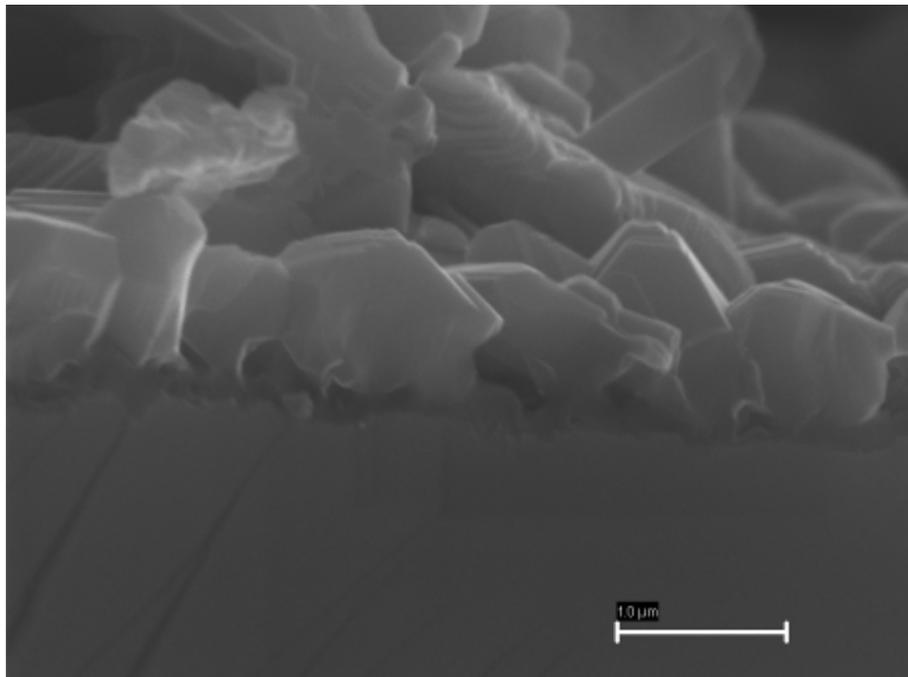


Figura 21- Immagine SEM campione 2 SiC catalizzatore 20% wt  
(sezione trasversale)

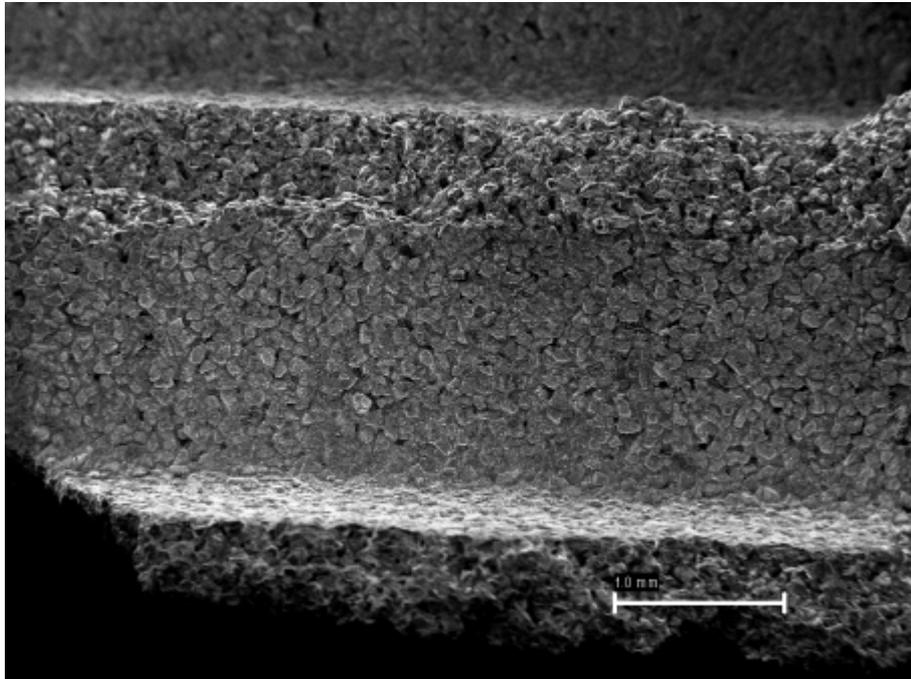


Figura 22- Immagine SEM campione 2 SiC catalizzatore 20% wt (sezione longitudinale)

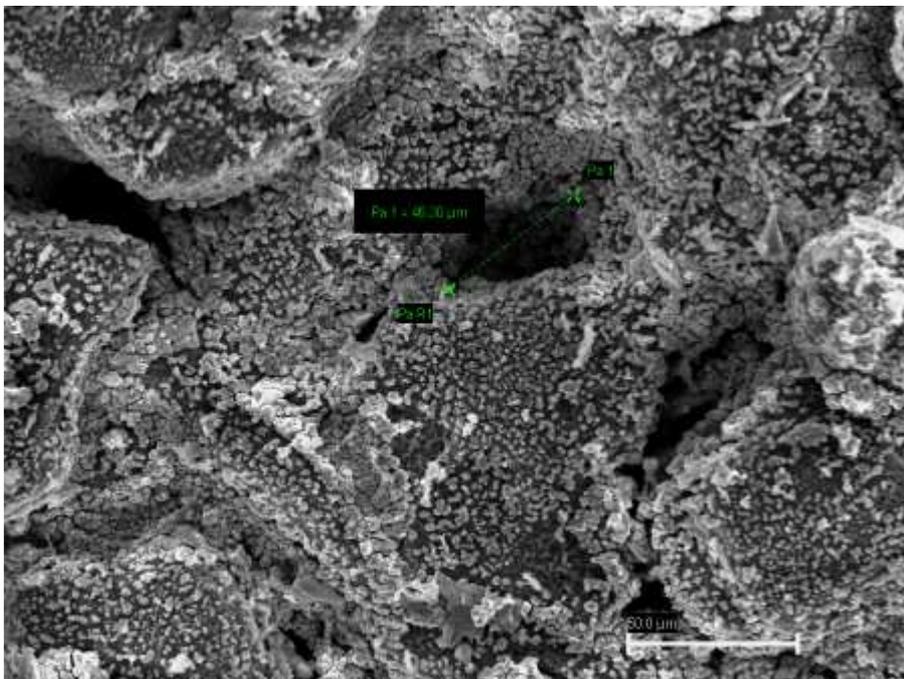


Figura 23- Immagine SEM campione 2 SiC catalizzatore 20% wt (sezione longitudinale)

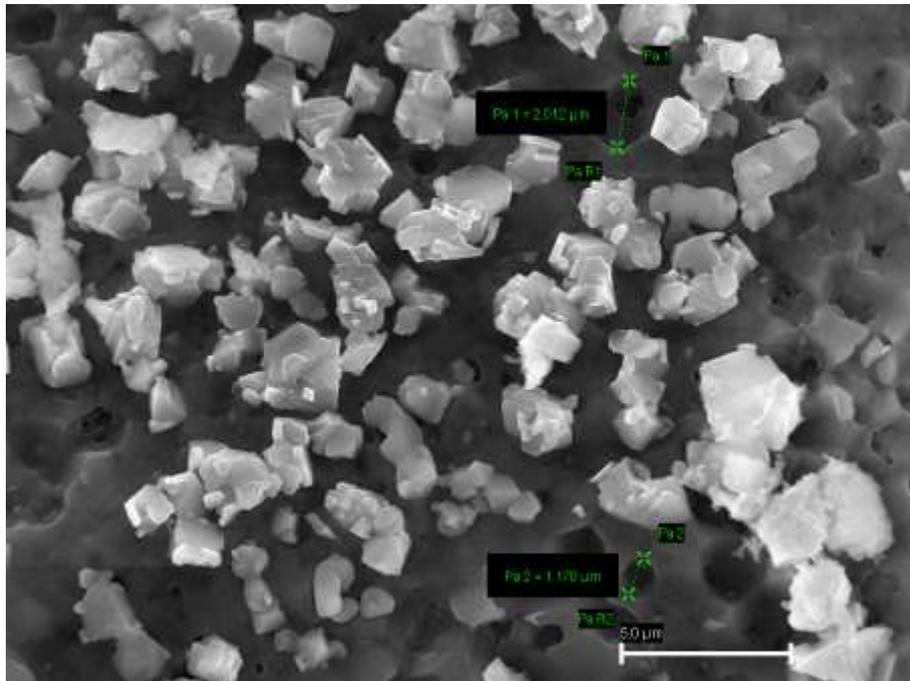
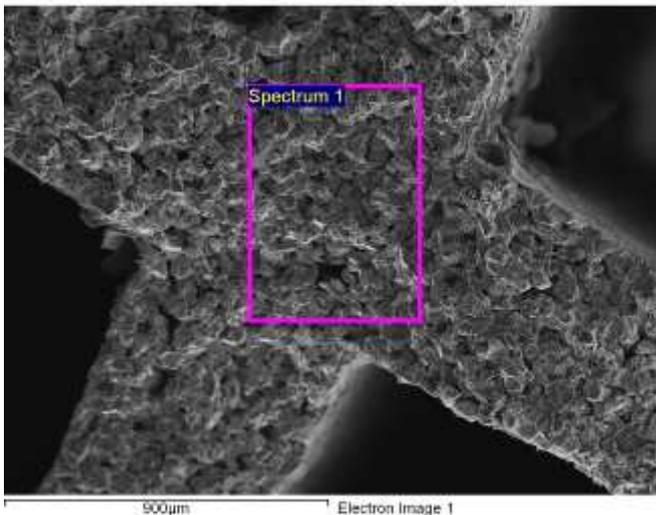
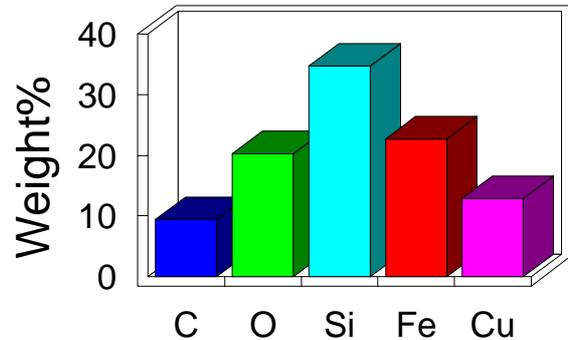


Figura 24- Immagine SEM campione 2 SiC catalizzatore 20%wt  
(sezione longitudinale)



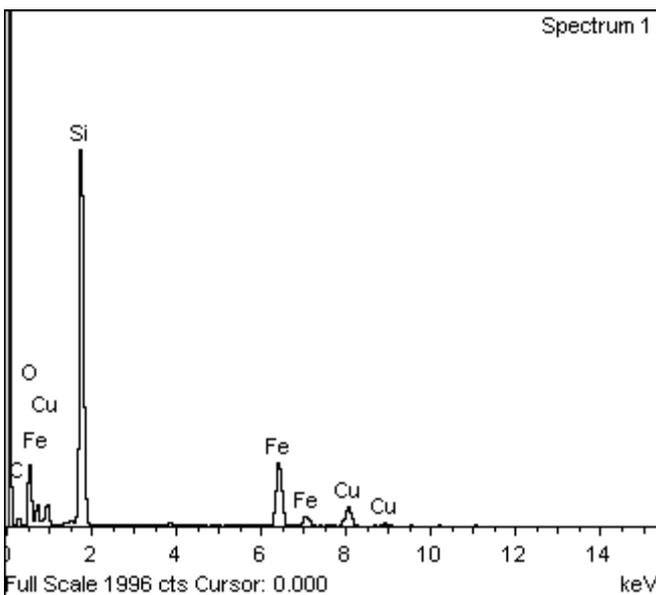
### Quantitative results



Spectrum processing :  
 No peaks omitted

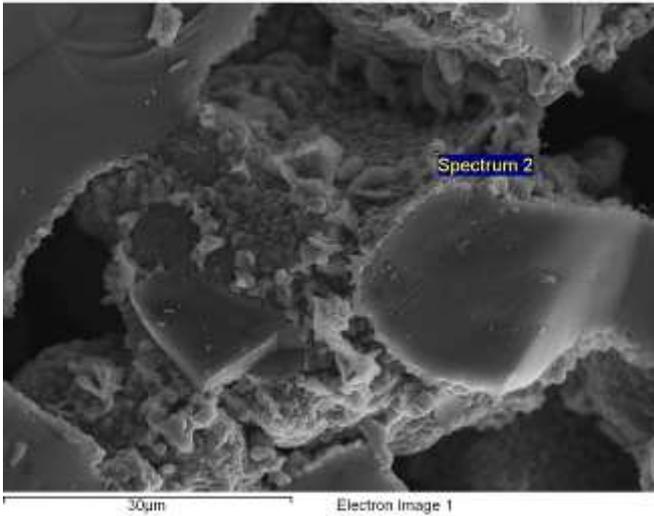
Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 4

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

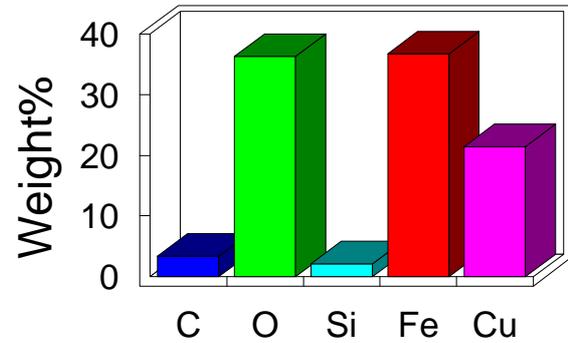


| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| C K     | 9.34    | 19.97   |
| O K     | 20.32   | 32.62   |
| Si K    | 34.73   | 31.75   |
| Fe K    | 22.75   | 10.46   |
| Cu K    | 12.86   | 5.20    |
| Totals  | 100.00  |         |

Figura 25- Spettro EDS campione 3 SiC con catalizzatore 20% wt  
 (sezione trasversale)



### Quantitative results

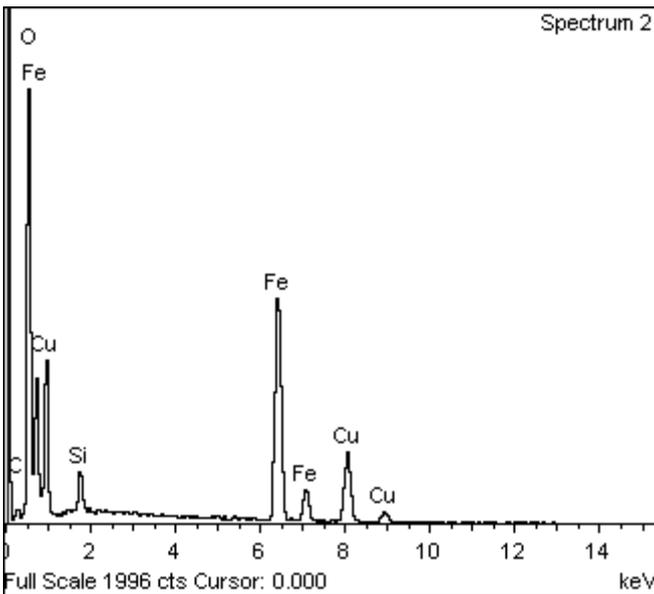


Spectrum processing :  
 No peaks omitted

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

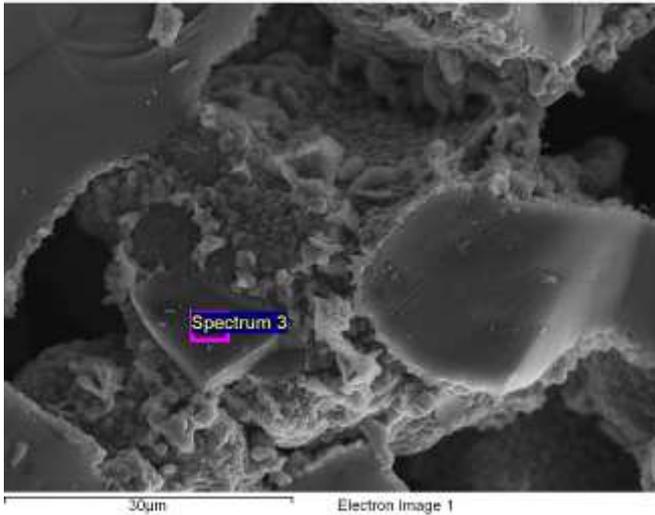
Standard :

- C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
- O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
- Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
- Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM
- Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

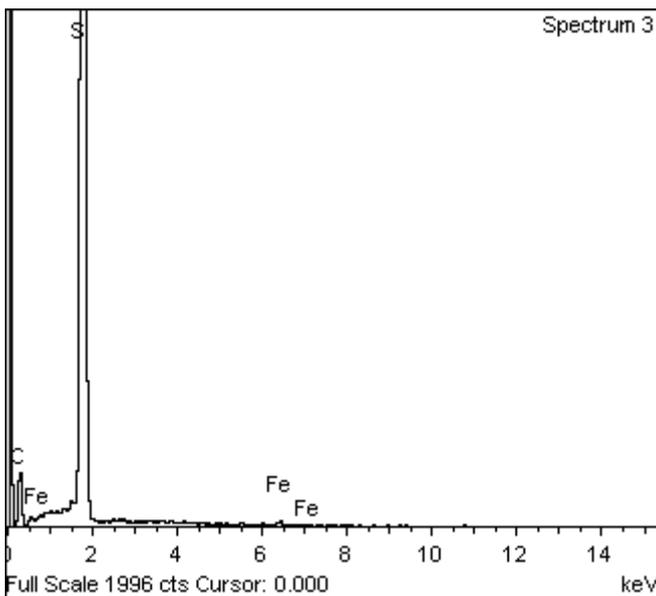
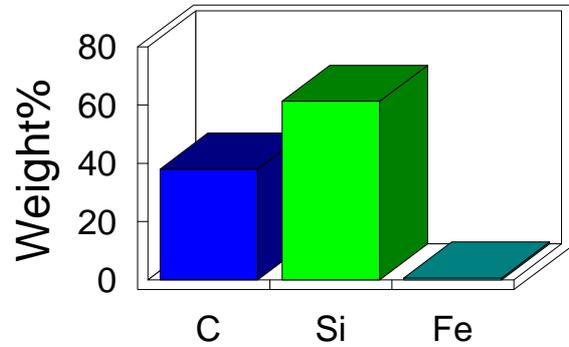


| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| C K     | 3.33    | 7.67    |
| O K     | 36.34   | 62.75   |
| Si K    | 2.10    | 2.07    |
| Fe K    | 36.76   | 18.18   |
| Cu K    | 21.46   | 9.33    |
| Totals  | 100.00  |         |

Figura 26- Spettro EDS campione 3 SiC con catalizzatore 20% wt  
 (sezione trasversale)



### Quantitative results



Spectrum processing :  
No peaks omitted

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

Standard :  
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| C K     | 38.08   | 59.10   |
| Si K    | 61.34   | 40.71   |
| Fe K    | 0.58    | 0.19    |
| Totals  | 100.00  |         |

Figura 27- Spettro EDS campione 3 SiC con catalizzatore 20% wt (sezione trasversale)

### Osservazioni

Il campione è stato analizzato, anche in questo caso in entrambe le sezioni (ST figure da 18 a 21, SL figure da 22 a 24). Si è osservata la geometria caratteristica già vista per i campioni precedenti: canali quadrati di lato circa 1.6 mm e spessore della parete di circa 0.6mm, struttura compatta con porosità dell'ordine dei 50µm, grani mediamente di circa 50µm, aspetto più compatto sulla sezione longitudinale e presenza del catalizzatore in entrambe le direzioni. Quest ultimo, anche in questo

|  |   |   |
|--|---|---|
|  <b>FN S.p.A.</b><br>NUOVE TECNOLOGIE<br>E SERVIZI AVANZATI | SIGLA DI IDENTIFICAZIONE<br><br>LAB 057 R 391 | Rev.            0<br><br>Pag. :    27    di :    46 |
|--|---|---|

caso (come per il campione precedente) si presenta morfologicamente costituito da grani dell'ordine del  $\mu\text{m}$  a geometria sferica con spessore di circa  $1\mu\text{m}$ , ben adeso e intrappolato alle pareti del supporto, infatti, laddove esso è stato scalzato sulla superficie sono individuabili pori dell'ordine del  $\mu\text{m}$  ( vedi figura 24).

Dalle microanalisi di campo medio si rilevano C, O, Si, Fe, Cu in percentuali wt rispettivamente del 9%; 20%; 35% 23% 13% circa. Sul grano si rilevano tracce di Fe ( circa 0.6%wt) e Si e C in percentuali rispettivamente del 61% e del 38% , dati confrontabili con i campioni precedenti. L'analisi puntuale sul catalizzatore rileva tracce di Si e C ( 2% e 3% ) e Cu, Fe, O in % wt del 21%, 37%, 37% rispettivamente. Le % atomiche rilevate sono del 9%, 18% e 62% , tali valori si avvicinano anche in questo caso ai rapporti stechiometrici del composto  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  con un eccesso di Ossigeno.

|  |   |   |
|--|---|---|
|  <b>FN S.p.A.</b><br>NUOVE TECNOLOGIE<br>E SERVIZI AVANZATI | SIGLA DI IDENTIFICAZIONE<br><br>LAB 057 R 391 | Rev.            0<br><br>Pag. :    28    di :    46 |
|--|---|---|

4. SiC con catalizzatore 25 % wt

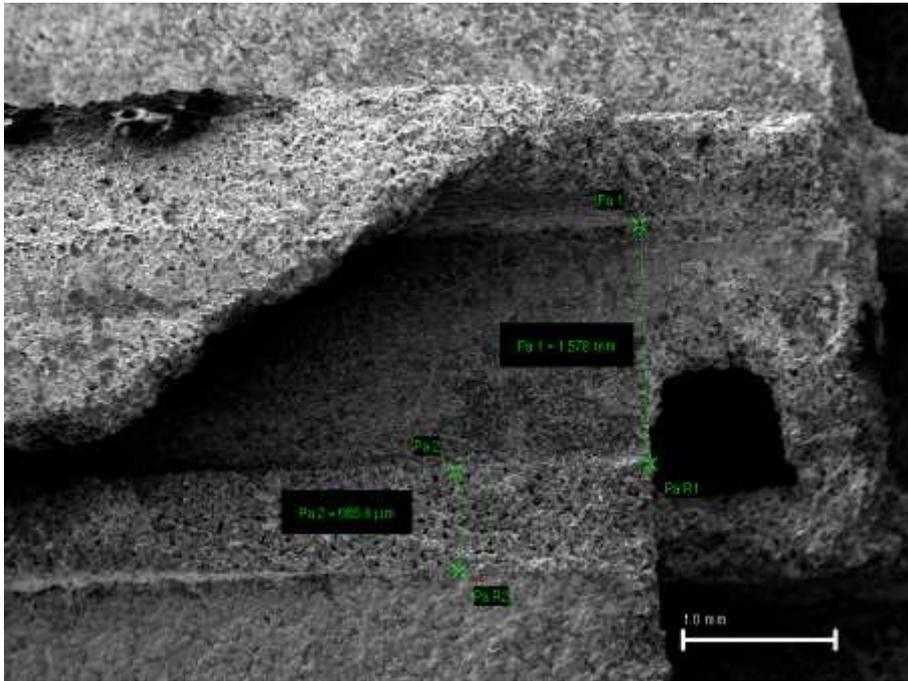


Figura 28- Immagine SEM campione 4 SiC catalizzatore 25% wt (sezione longitudinale)

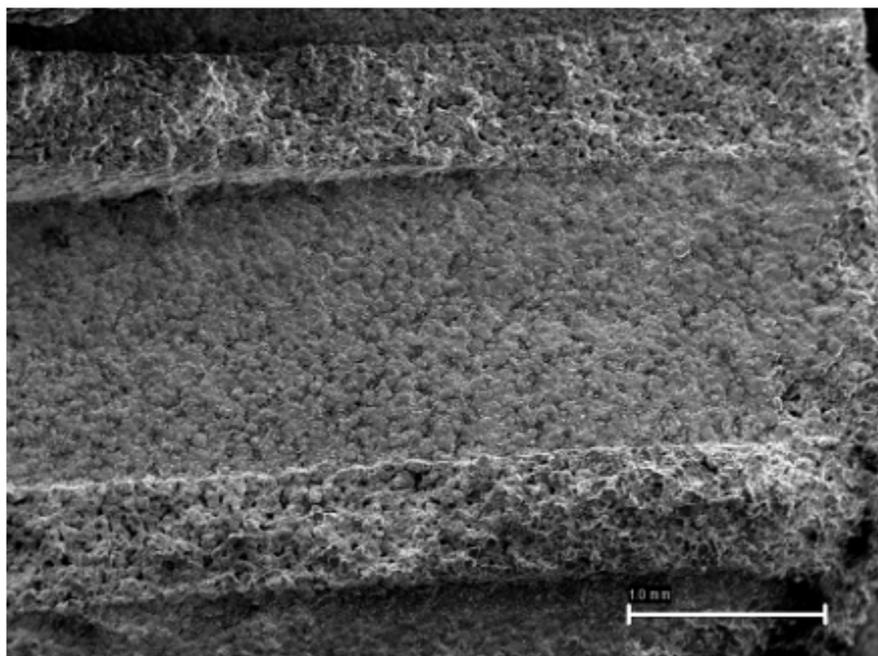


Figura 29- Immagine SEM campione 4 SiC catalizzatore 25% wt (sezione longitudinale)

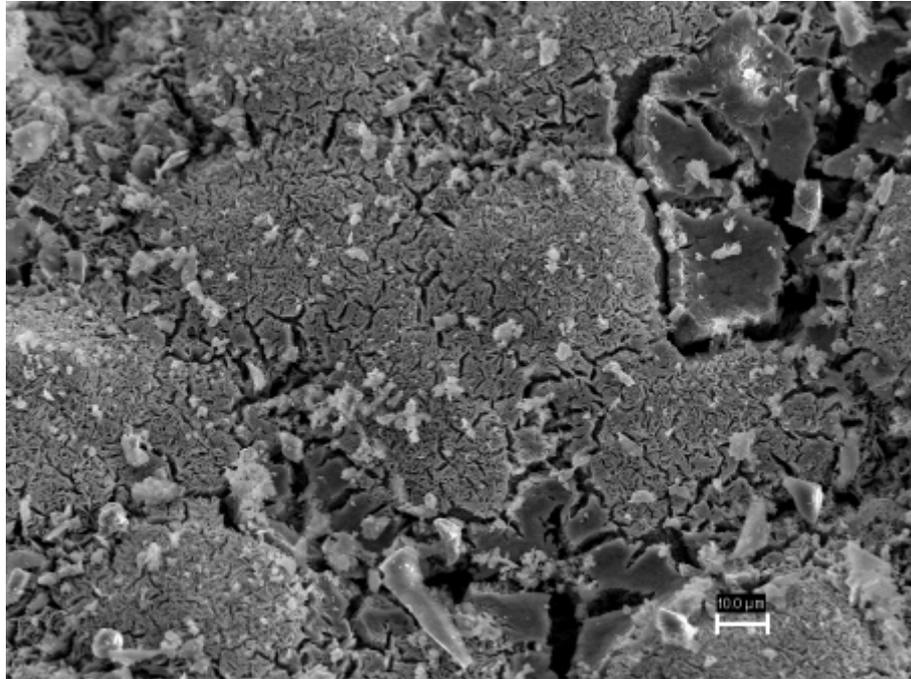


Figura 30- Immagine SEM campione 4 SiC catalizzatore 25% wt  
(sezione longitudinale)

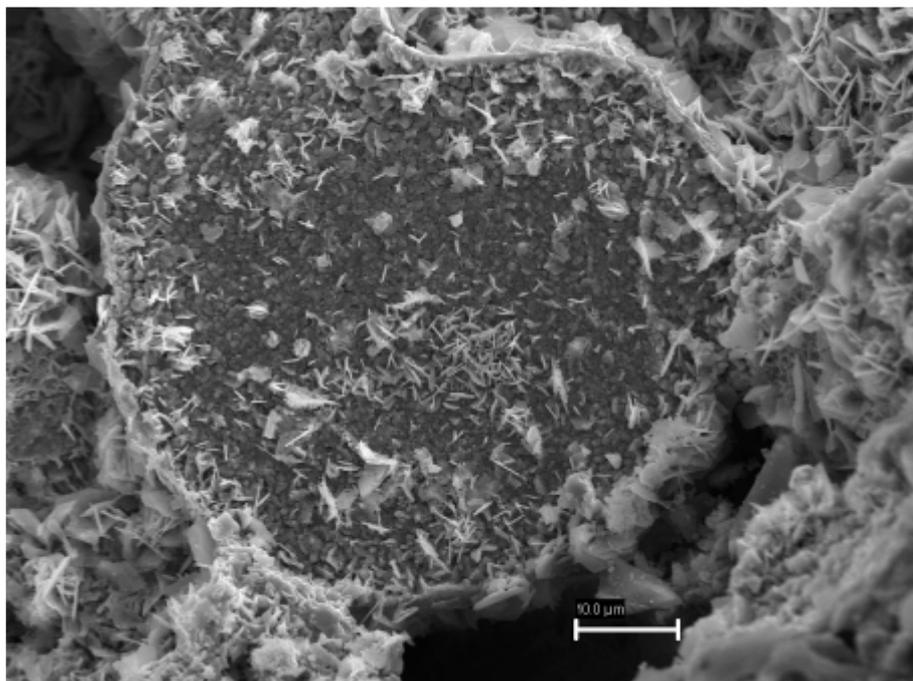


Figura 31- Immagine SEM campione 4 SiC catalizzatore 25% wt  
(sezione longitudinale)

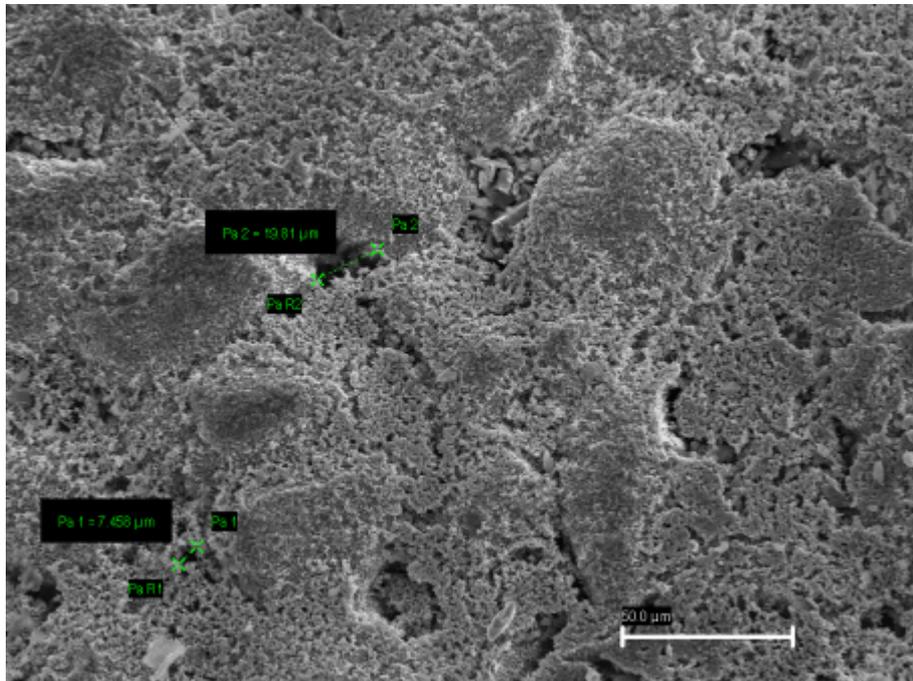


Figura 32- Immagine SEM campione 4 SiC catalizzatore 25% wt (sezione longitudinale)

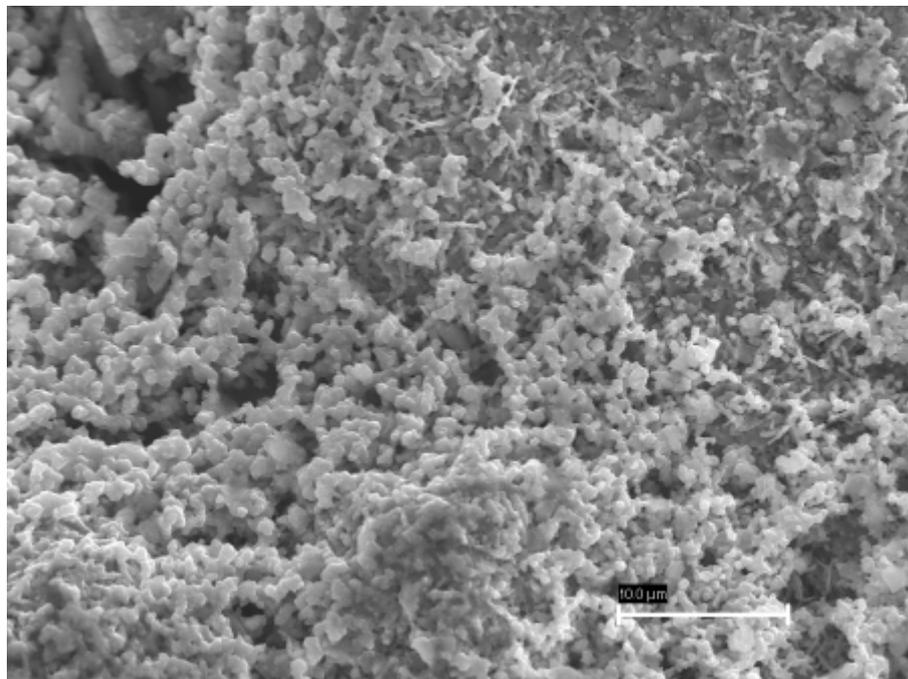


Figura 33- Immagine SEM campione 4 SiC catalizzatore 25% wt (sezione longitudinale)

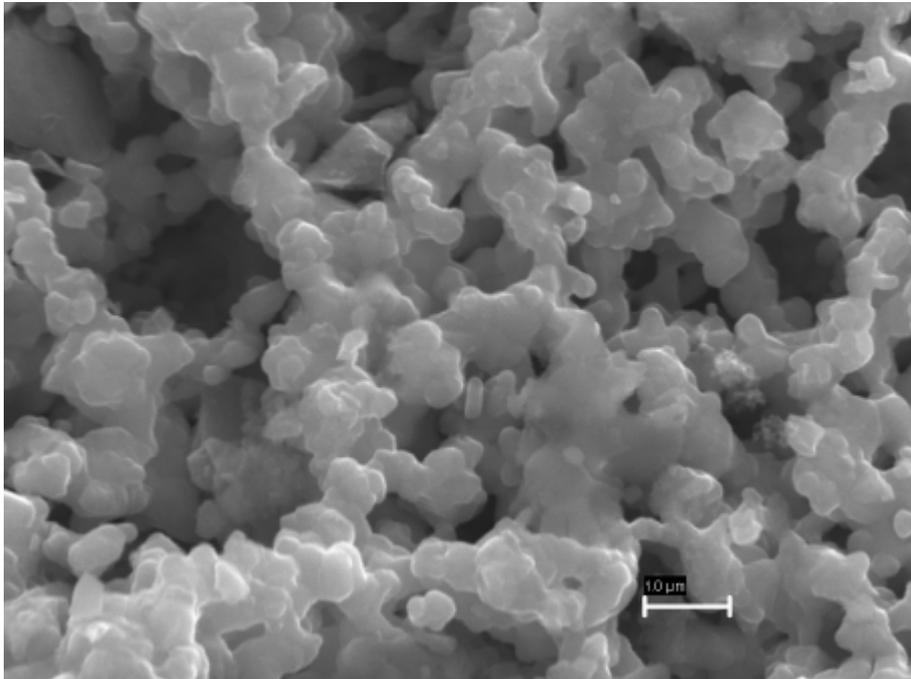


Figura 34- Immagine SEM campione 4 SiC catalizzatore 25% wt  
(sezione longitudinale)

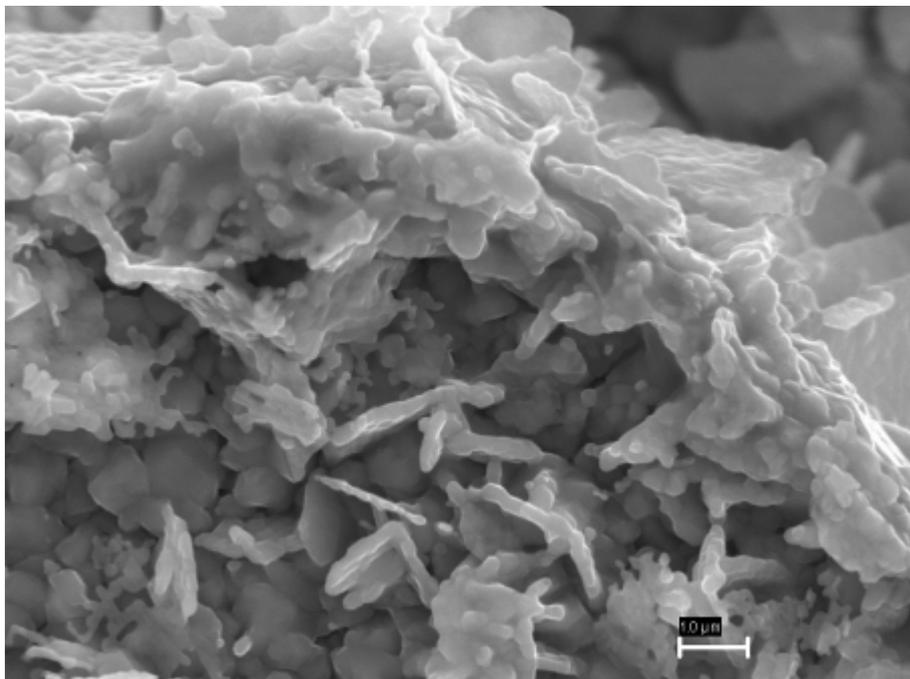
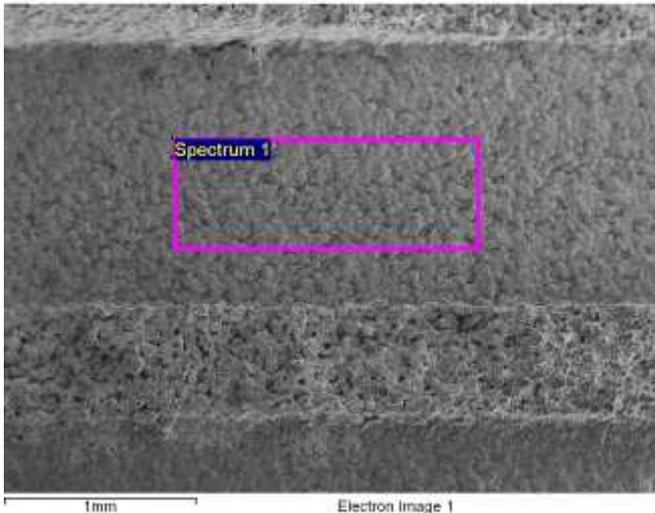
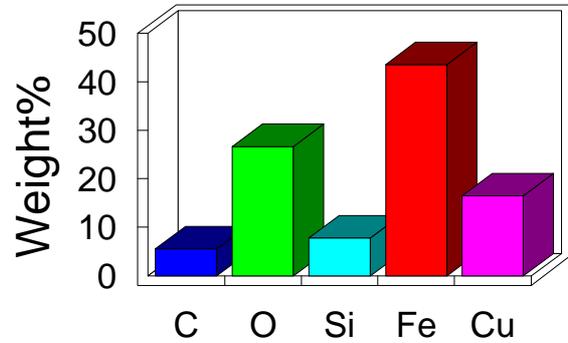


Figura 35- Immagine SEM campione 4 SiC catalizzatore 25% wt  
(sezione longitudinale)



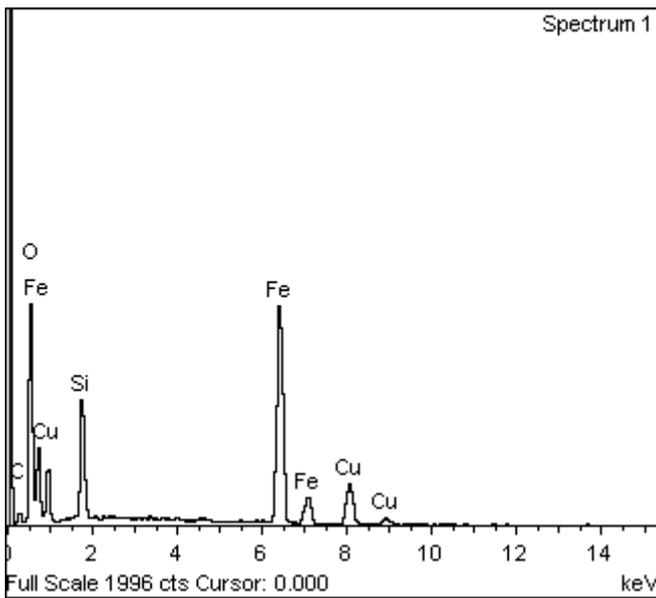
### Quantitative results



Spectrum processing :  
No peaks omitted

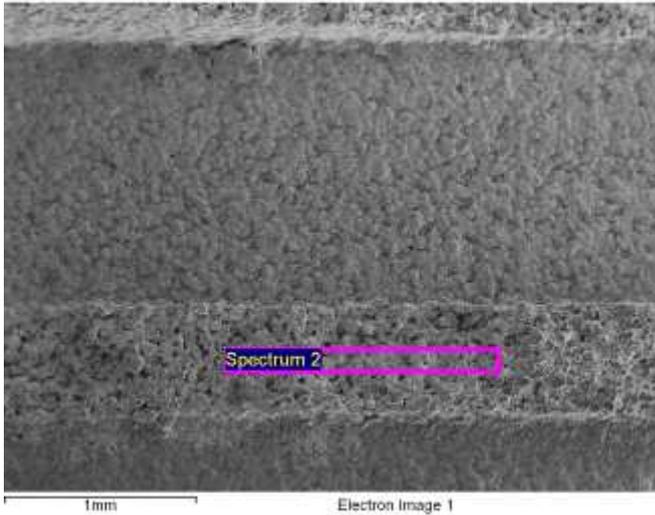
Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
Number of iterations = 4

Standard :  
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM  
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

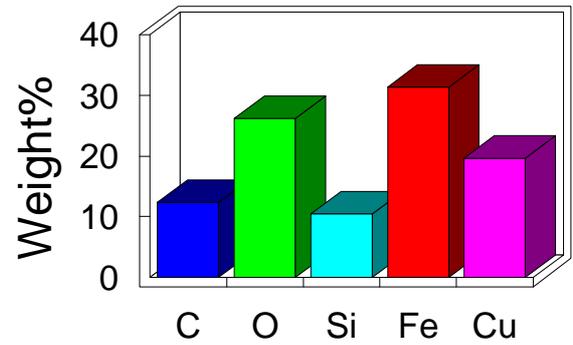


| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| C K     | 5.48    | 13.27   |
| O K     | 26.62   | 48.42   |
| Si K    | 7.74    | 8.02    |
| Fe K    | 43.63   | 22.73   |
| Cu K    | 16.53   | 7.57    |
| Totals  | 100.00  |         |

Figura 36- Spettro EDS campione 4 SiC con catalizzatore 25% wt  
(sezione longitudinale)



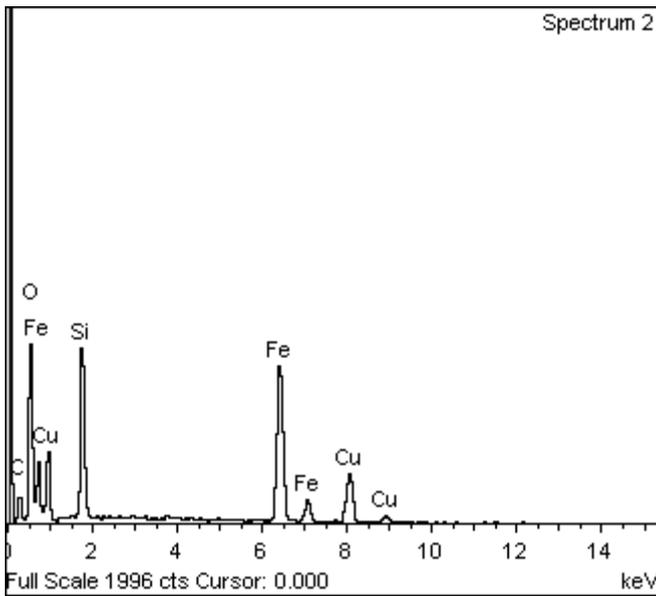
**Quantitative results**



Spectrum processing :  
 No peaks omitted

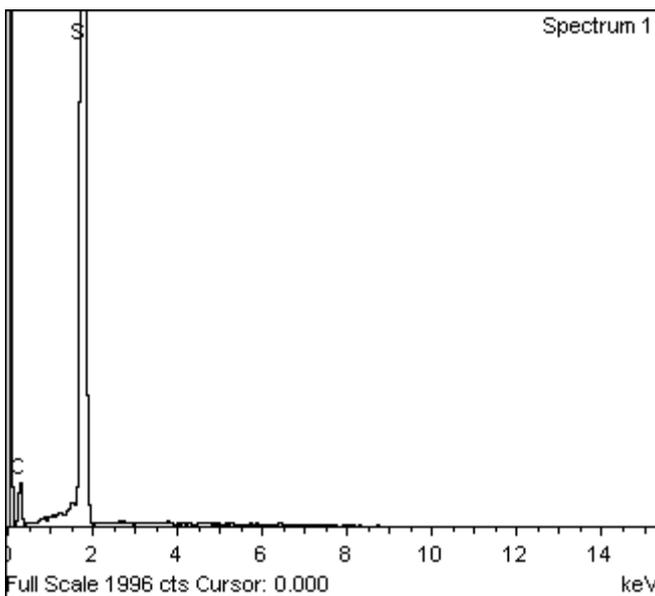
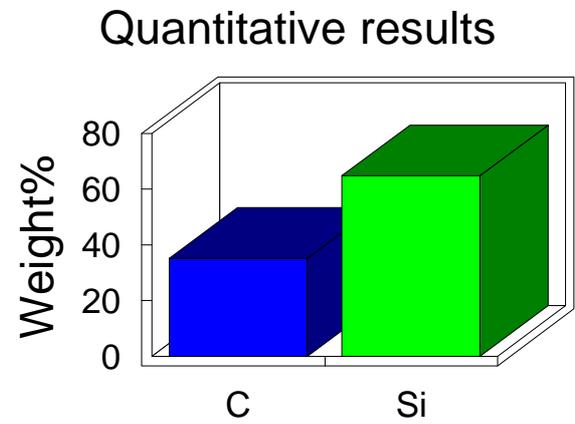
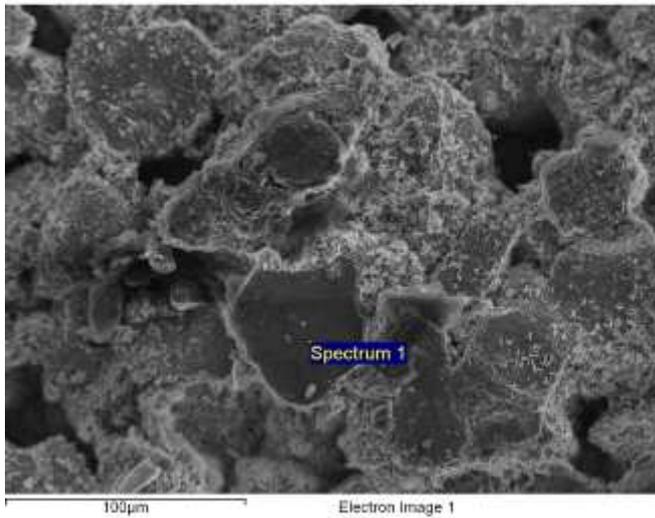
Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 5

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM



| Element       | Weight%       | Atomic% |
|---------------|---------------|---------|
| C K           | 12.32         | 26.24   |
| O K           | 26.25         | 41.98   |
| Si K          | 10.42         | 9.49    |
| Fe K          | 31.37         | 14.37   |
| Cu K          | 19.65         | 7.91    |
| <b>Totals</b> | <b>100.00</b> |         |

Figura 37- Spettro EDS campione 4 SiC con catalizzatore 25% wt (sezione longitudinale)



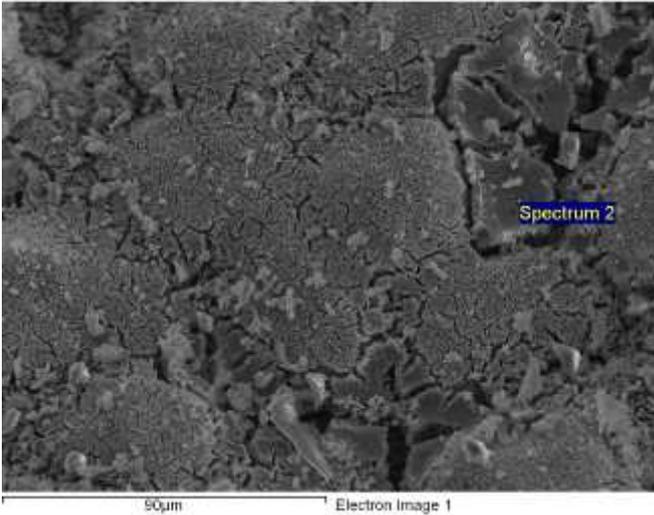
Spectrum processing :  
No peaks omitted

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

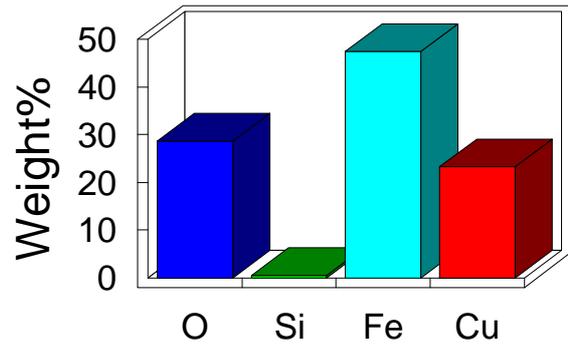
Standard :  
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| C K     | 35.20   | 55.95   |
| Si K    | 64.80   | 44.05   |
| Totals  | 100.00  |         |

Figura 38- Spettro EDS campione 4 SiC con catalizzatore 25% wt (sezione longitudinale)



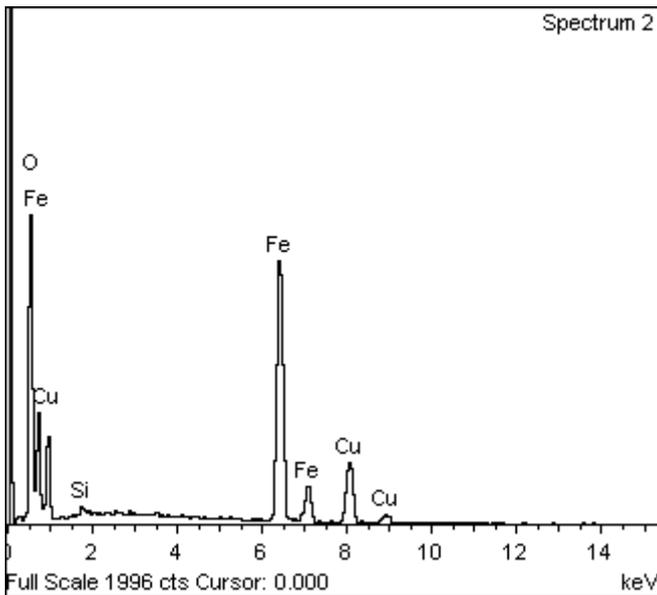
### Quantitative results



Spectrum processing :  
 No peaks omitted

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

Standard :  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM



| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| O K     | 28.68   | 59.18   |
| Si K    | 0.54    | 0.64    |
| Fe K    | 47.44   | 28.05   |
| Cu K    | 23.34   | 12.13   |
| Totals  | 100.00  |         |

Figura 39- Spettro EDS campione 4 SiC con catalizzatore 25% wt (sezione longitudinale)

|  |   |   |
|--|---|---|
|  <b>FN S.p.A.</b><br>NUOVE TECNOLOGIE<br>E SERVIZI AVANZATI | SIGLA DI IDENTIFICAZIONE<br><br>LAB 057 R 391 | Rev.            0<br><br>Pag. :    36    di :    46 |
|--|---|---|

## Osservazioni

Il campione è stato analizzato lungo la sola sezione longitudinale per le sue particolari dimensioni. L'osservazione al SEM conferma la geometria caratteristica (pareti di circa 1.6 mm e spessore di 0.6mm). La presenza del catalizzatore fa sì che vengano individuati pori di varie dimensioni 7.5 $\mu$ m; 20 $\mu$ m; e 50 $\mu$ m. Morfologicamente, il catalizzatore (spessore di circa 1  $\mu$ m) presenta un aspetto differente rispetto ai campioni precedenti: si osservano grani sferici dell'ordine del  $\mu$ m ma anche grani dalla forma "aciculare" (allungata, vedi figure 31 e 35).

Le analisi EDS di campo medio rilevano C, O, Si, Fe, Cu, in % wt rispettivamente del 12%; 26%, 10%; 31%; 20% circa sulla parete stretta ( figura 36) e del 5% 27% 7% 44% e 17% , sulla parete larga (figura 37) che sembrerebbero indicare una distribuzione non uniforme del catalizzatore lungo le pareti. L'analisi sul grano rileva Si e C in percentuali rispettivamente del 65% e del 35% in accordo con la composizione in peso del SiC. Le analisi puntuali sul catalizzatore forniscono O Fe Cu in % atomic del 59% 28% e 12% che rispettano la proporzione nei rapporti stechiometrici con un eccesso di O come nei campioni precedenti.

|  |   |   |
|--|---|---|
|  <b>FN S.p.A.</b><br>NUOVE TECNOLOGIE<br>E SERVIZI AVANZATI | SIGLA DI IDENTIFICAZIONE<br><br>LAB 057 R 391 | Rev.            0<br><br>Pag. :    37    di :    46 |
|--|---|---|

5. SiC con catalizzatore 30 % wt

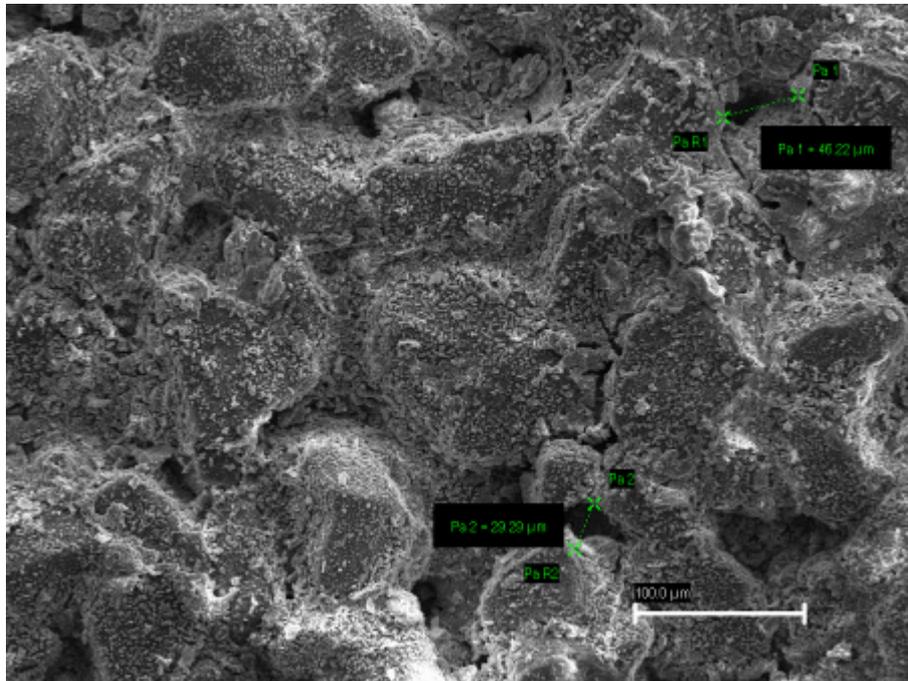


Figura 40- Immagine SEM campione 5 SiC catalizzatore 30%wt

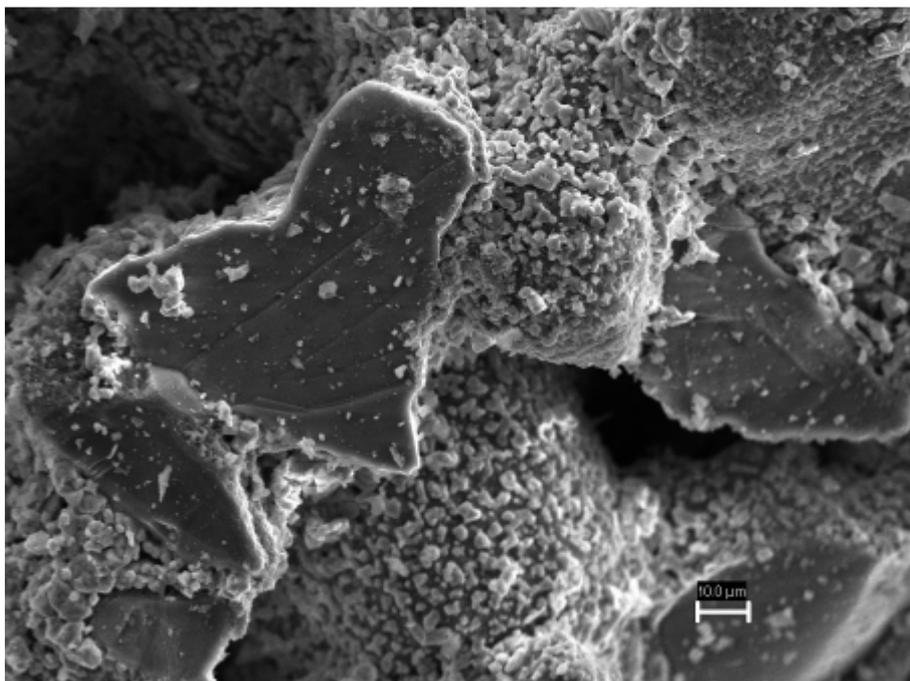


Figura 41- Immagine SEM campione 5 SiC catalizzatore 30%wt

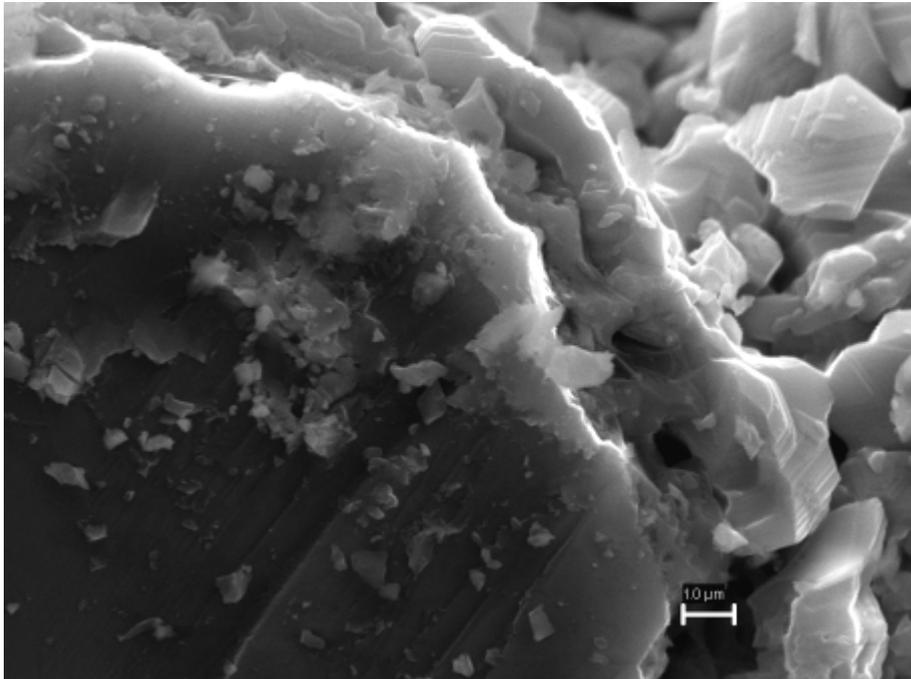


Figura 42- Immagine SEM campione 5 SiC catalizzatore 30% wt

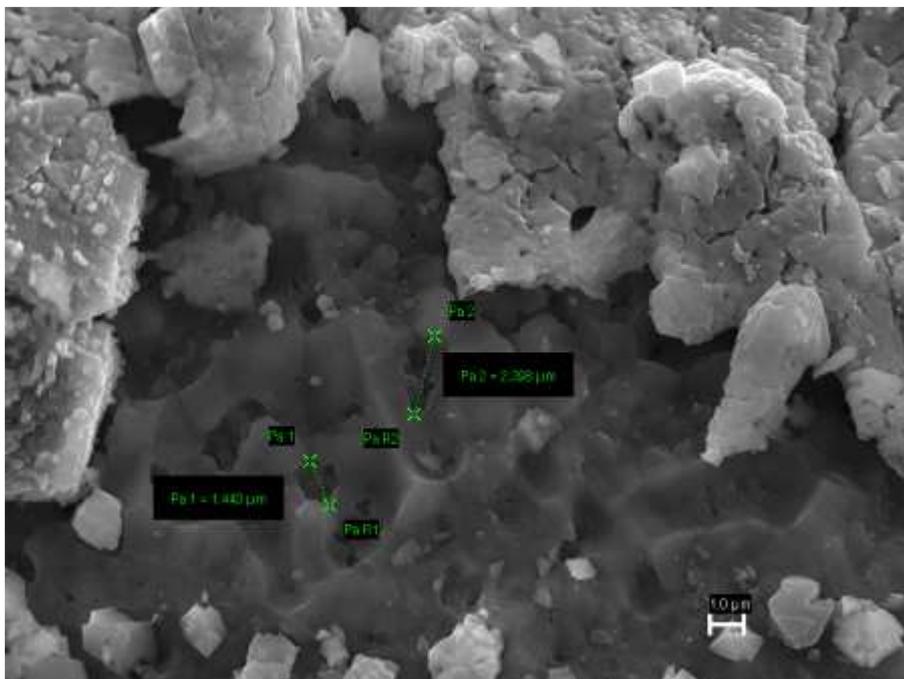
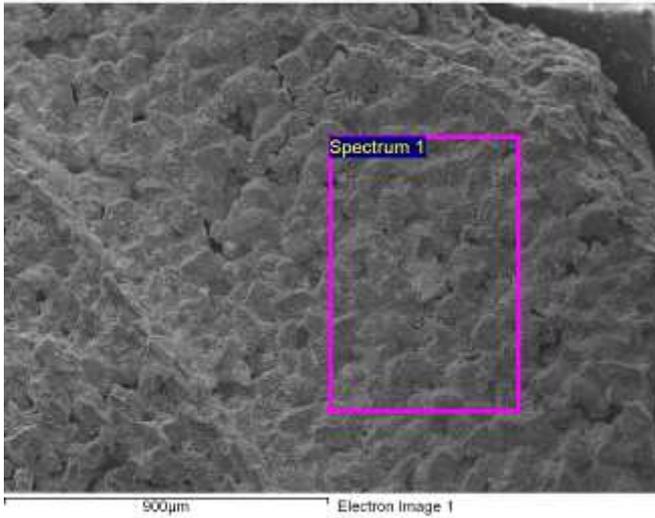
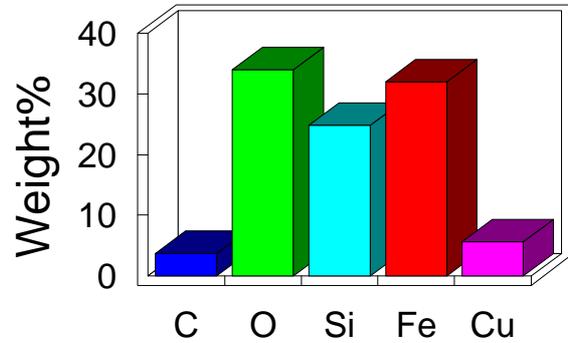


Figura 43- Immagine SEM campione 5 SiC catalizzatore 30% wt



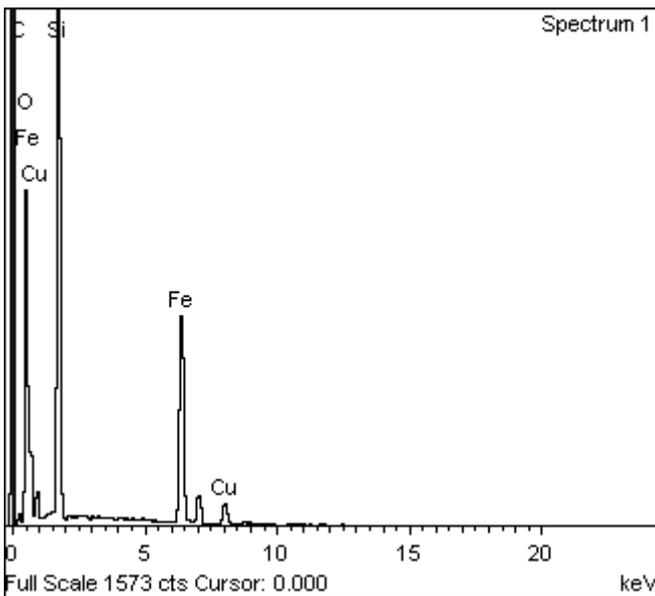
### Quantitative results



Spectrum processing :  
No peaks omitted

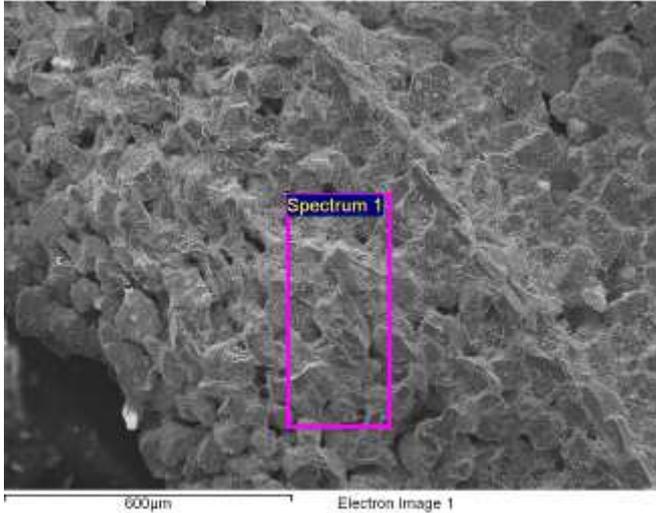
Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
Number of iterations = 4

Standard :  
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM  
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

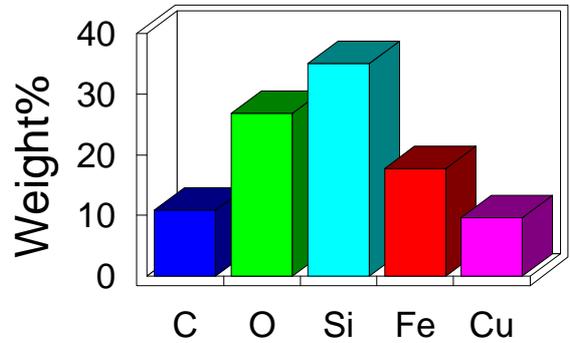


| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| C K     | 3.64    | 7.63    |
| O K     | 33.98   | 53.47   |
| Si K    | 24.87   | 22.29   |
| Fe K    | 31.96   | 14.41   |
| Cu K    | 5.55    | 2.20    |
| Totals  | 100.00  |         |

Figura 44- Spettro EDS campione 5 SiC con catalizzatore 30% wt



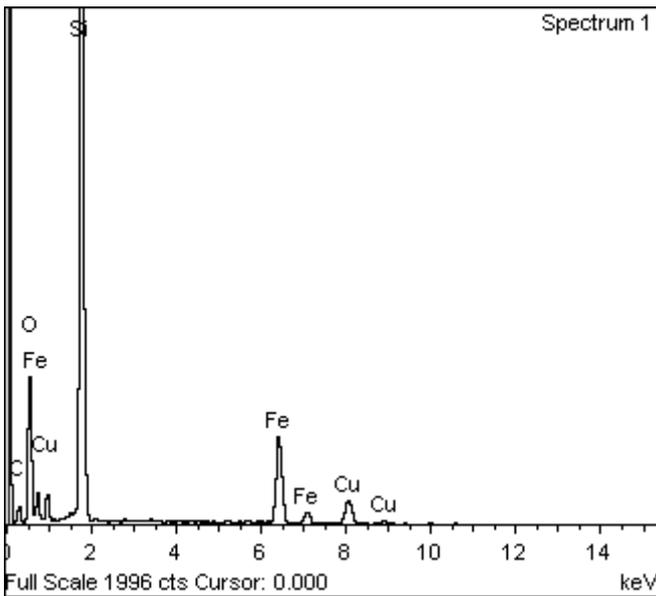
**Quantitative results**



Spectrum processing :  
 No peaks omitted

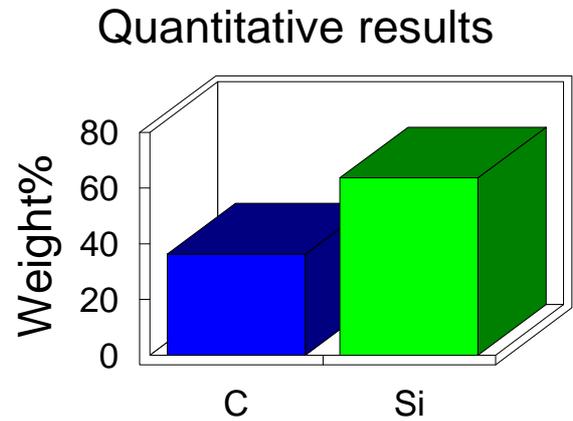
Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 5

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM



| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| C K     | 10.83   | 21.01   |
| O K     | 26.78   | 39.00   |
| Si K    | 35.07   | 29.08   |
| Fe K    | 17.74   | 7.40    |
| Cu K    | 9.58    | 3.51    |
| Totals  | 100.00  |         |

Figura 45- Spettro EDS campione 5 SiC con catalizzatore 30% wt



Spectrum processing :  
No peaks omitted

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

Standard :  
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| C K     | 36.38   | 57.21   |
| Si K    | 63.62   | 42.79   |
| Totals  | 100.00  |         |

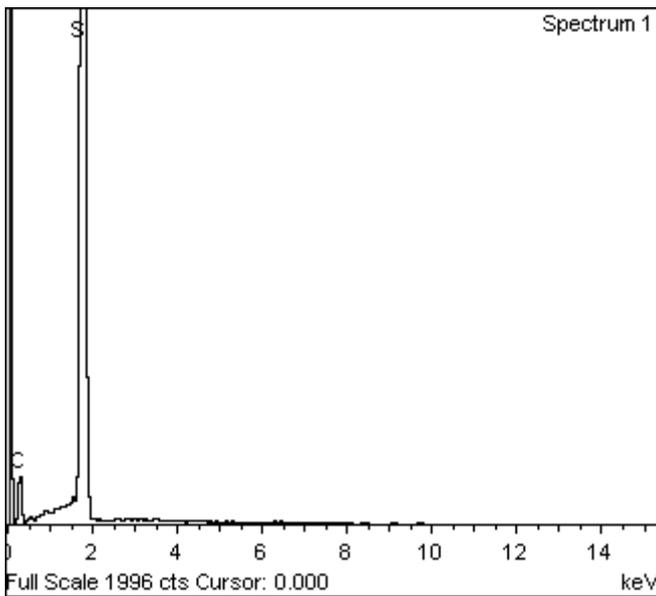
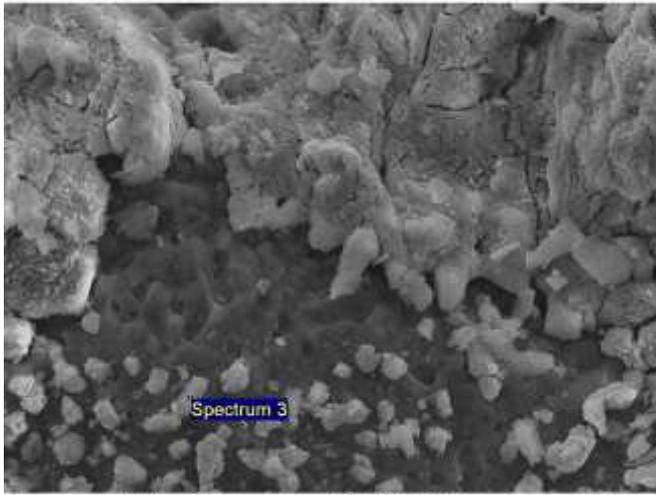


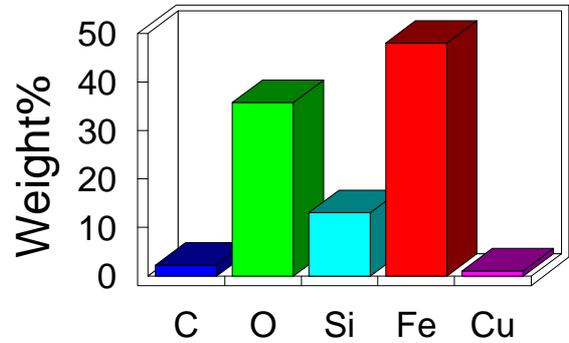
Figura 46- Spettro EDS campione 5 SiC con catalizzatore 30% wt



20µm

Electron Image 1

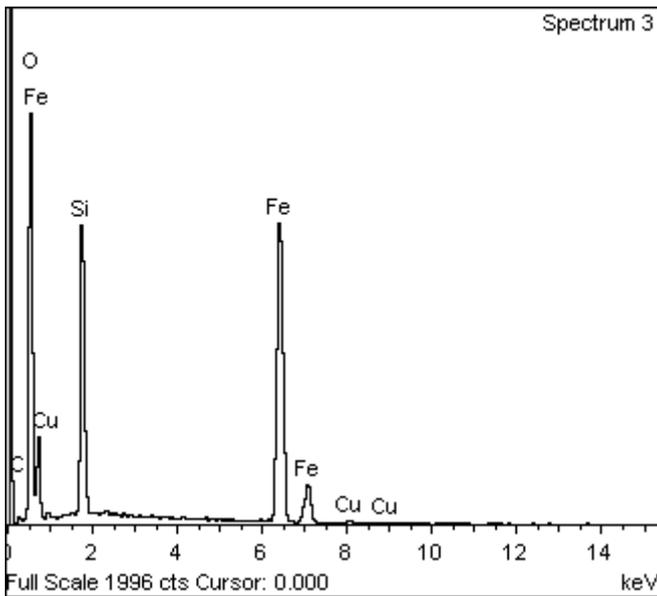
### Quantitative results



Spectrum processing :  
No peaks omitted

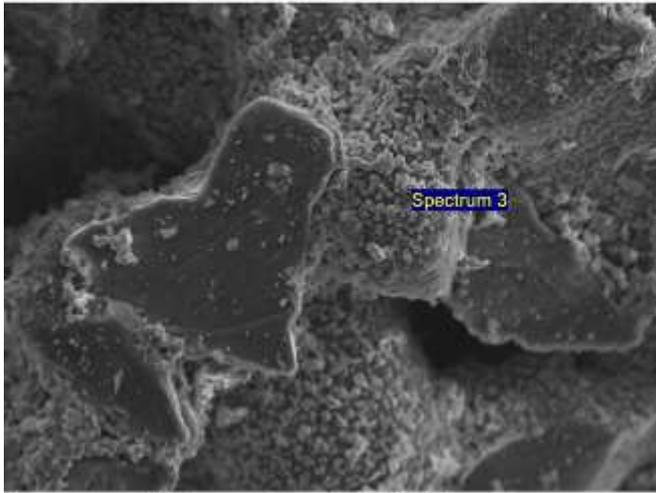
Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
Number of iterations = 4

Standard :  
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM  
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

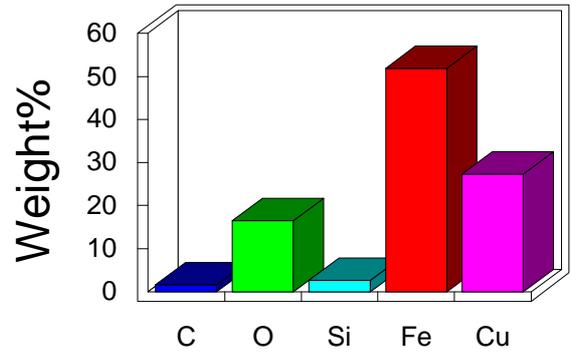


| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| C K     | 2.16    | 4.80    |
| O K     | 35.73   | 59.49   |
| Si K    | 13.04   | 12.36   |
| Fe K    | 48.04   | 22.91   |
| Cu K    | 1.03    | 0.43    |
| Totals  | 100.00  |         |

Figura 47- Spettro EDS campione 5 SiC con catalizzatore 30% wt



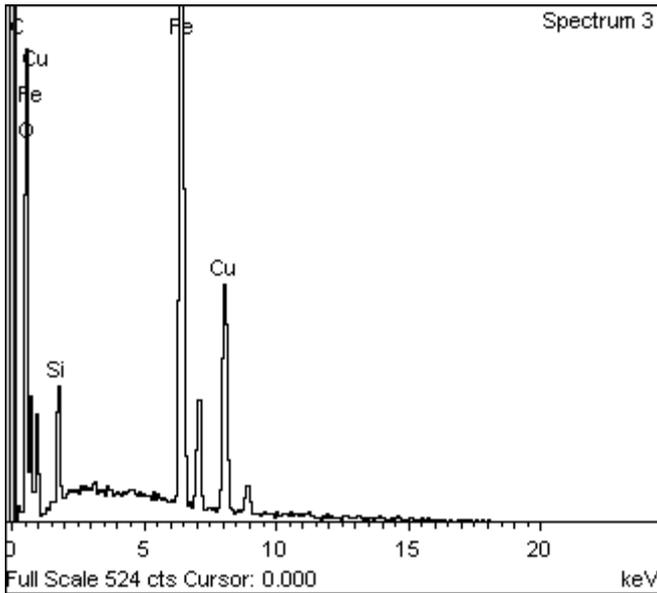
**Quantitative results**



Spectrum processing :  
 No peaks omitted

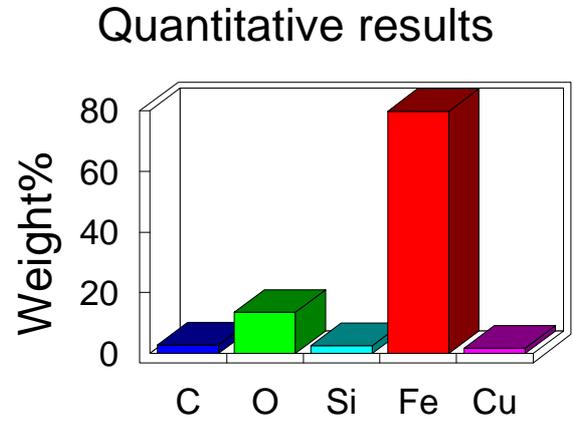
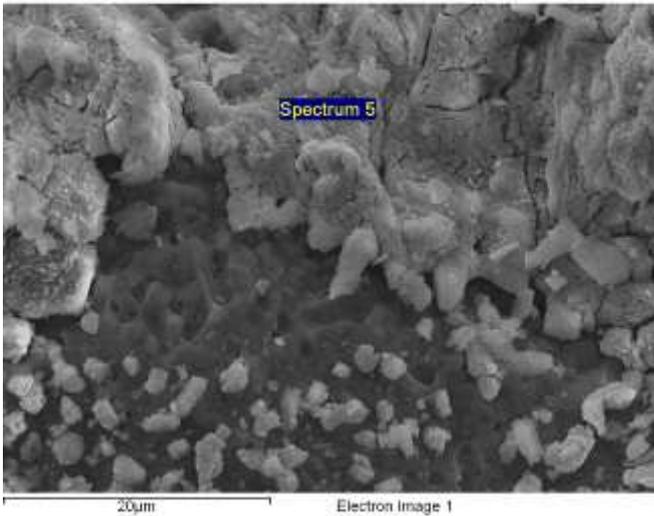
Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 3

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM



| Element       | Weight%       | Atomic% |
|---------------|---------------|---------|
| C K           | 1.64          | 5.21    |
| O K           | 16.48         | 39.31   |
| Si K          | 2.64          | 3.59    |
| Fe K          | 51.92         | 35.48   |
| Cu K          | 27.32         | 16.41   |
| <b>Totals</b> | <b>100.00</b> |         |

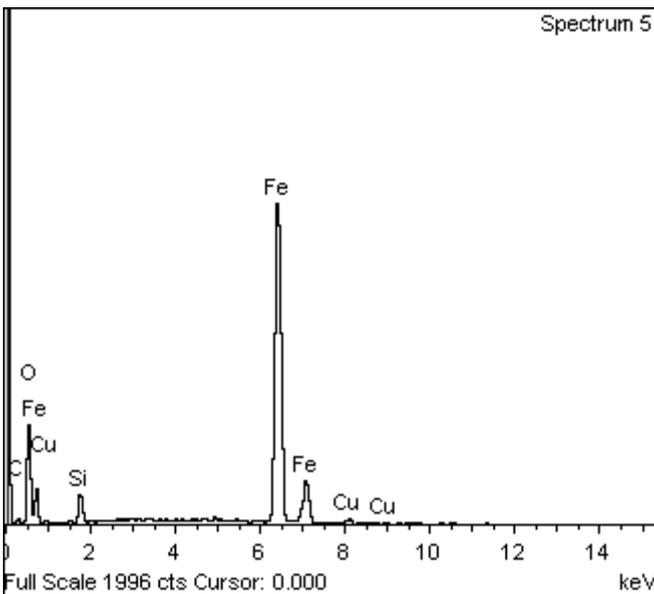
Figura 48- Spettro EDS campione 5 SiC con catalizzatore 30% wt



Spectrum processing :  
No peaks omitted

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

Standard :  
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM  
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM



| Element | Weight% | Atomic% |
|---------|---------|---------|
| C K     | 2.70    | 8.62    |
| O K     | 13.42   | 32.21   |
| Si K    | 2.40    | 3.28    |
| Fe K    | 79.90   | 54.94   |
| Cu K    | 1.58    | 0.95    |
| Totals  | 100.00  |         |

Figura 49- Spettro EDS campione 5 SiC con catalizzatore 30% wt

## Osservazioni

L'analisi, eseguita su una scaglia di piccole dimensioni, conferma la presenza del catalizzatore, con caratteristiche morfologiche analoghe a quanto osservato per il campione 3 (spessore circa 1µm, grani a geometria sferica dell'ordine del µm, catalizzatore ben ancorato alle pareti)

|  |   |   |
|--|---|---|
|  <b>FN S.p.A.</b><br>NUOVE TECNOLOGIE<br>E SERVIZI AVANZATI | SIGLA DI IDENTIFICAZIONE<br><br>LAB 057 R 391 | Rev.            0<br><br>Pag. :    45    di :    46 |
|--|---|---|

La microanalisi di supporto conferma Si e C in percentuali wt. di circa 63% e 37%, dati confrontabili con i campioni precedenti, mentre le analisi di campo medio rilevano C, O, Si, Fe e Cu in percentuali rispettivamente del 11%; 27%; 35%; 18%; 10% sulla parete stretta e del 3% , 34%, 25%, 32%, 5% sulla parete larga ad indicare una non perfetta distribuzione del catalizzatore sulle pareti, inoltre dall'analisi puntuale sul catalizzatore, viene rilevato in alcuni casi Fe in eccesso, presumibilmente associabile ad una composizione non perfettamente omogenea.

#### 4. CONCLUSIONI

Nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA ed FN, relativamente all'attività: "*Sviluppo e caratterizzazione di supporti ceramici per l'abbattimento del particolato fine e la riduzione del monossido di carbonio prodotti durante i processi di combustione di biomassa solida ligno-cellulosica*", più in particolare alla tematica di ricerca "Studi e sperimentazioni sui potenziali sviluppi delle energie rinnovabili" e, nello specifico, all'obiettivo B.7 "*Sviluppo di dispositivi per la rimozione di inquinanti da emissioni gassose prodotte dalla combustione di biomassa solida*", FN ha svolto un lavoro di analisi di caratterizzazione al microscopio elettronico a scansione ed alla microanalisi, su 5 campioni denominati rispettivamente 1, 2, 3, 4 e 5 che sono giunti in FN il 15 marzo 2013. Trattasi di campioni di filtri catalitici per le emissioni dei motori diesel in SiC con tenori diversi, relativamente al contenuto % in peso di catalizzatore ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), in particolare 0% wt; 15% wt; 20% wt; 25% wt; 30% wt rispettivamente.

I campioni sono stati analizzati, quando possibile, in relazione alle dimensioni del campione medesimo, lungo le due direzioni longitudinali e trasversali.

##### Si è osservato al SEM:

- per tutti i campioni una geometria caratterizzata da canali quadrati di lato circa 1.6 mm, spessore delle pareti di circa 0.6 mm., grani con dimensioni mediamente di circa 50 $\mu\text{m}$ . e pori dell'ordine dei 50 $\mu\text{m}$ . nella quale le sezioni longitudinali apparivano visivamente più compatte rispetto alle sezioni trasversali.
- per tutti i campioni 2, 3, 4 e 5 (con catalizzatore) uno strato ben adeso alle pareti del supporto, di spessore dell'ordine del  $\mu\text{m}$  e dimensioni del grano dello stesso ordine. Questi ultimi, con l'eccezione del campione 4 ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  25% wt) in cui la morfologia caratteristica è aciculare, (tipo aghi) hanno forma sferica.

|  |   |   |
|--|---|---|
|  <b>FN S.p.A.</b><br>NUOVE TECNOLOGIE<br>E SERVIZI AVANZATI | SIGLA DI IDENTIFICAZIONE<br><br>LAB 057 R 391 | Rev.            0<br><br>Pag. :    46    di :    46 |
|--|---|---|

Dalle misure EDS viene rilevato:

- per il campione 1 (SiC non catalizzato) la presenza di Si , C (in accordo con la composizione del campione) e O. I dati rivelano rapporti % tra Si e C pressoché costanti, mentre la presenza di O potrebbe essere dovuta a ossidazione localizzata associabile a SiO<sub>2</sub>.
- per il campione 2 (SiC con catalizzatore 15%wt ) la presenza di C, O, Si, Fe, Cu in percentuali wt mediamente del 9%; 26%; 38% 17% 10% circa, coerentemente con il fatto che la superficie risulta rivestita dal catalizzatore a base di CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ferrite di rame). I dati sono confrontabili sia in sezione longitudinale che trasversale ad indicare omogeneità di distribuzione del catalizzatore medesimo. Dalle analisi puntuali sul catalizzatore si rilevano rapporti Fe/Cu, che rispettano i rapporti stechiometrici della ferrite di rame
- per il campione 3 (SiC con catalizzatore 20%wt ) la presenza di C, O , Si, Fe, Cu in percentuali wt rispettivamente del 9%; 20%; 35% 23% 13% circa. La presenza del catalizzatore è quindi confermata e, come nel caso precedente esso risulta omogeneamente distribuito. Come per il campione precedente le analisi puntuali sul catalizzatore forniscono dati in cui i rapporti Fe/Cu, rispettano i rapporti stechiometrici del composto CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- per il campione 4 (SiC con catalizzatore 25%wt ) analizzato solo longitudinalmente, la presenza di C, O , Si, Fe, Cu in percentuali wt rispettivamente del 12%; 26%, 10%; 31%; 20% circa sulla parete stretta e del 5% 27% 7% 44% e 17% , sulla parete larga che sembrerebbero indicare una distribuzione non uniforme del catalizzatore lungo le pareti. Le analisi sul catalizzatore confermano, come per i campioni precedenti, il rapporto Fe/Cu
- per il campione 5 ( scaglia di SiC con catalizzatore 30%wt ) la presenza di C, O, Si, Fe e Cu in percentuali rispettivamente del 11%; 27%; 35%; 18%; 10% sulla parete stretta e del 3% , 34%, 25%, 32%, 5% sulla parete larga ad indicare una non perfetta distribuzione del catalizzatore sulle pareti, come per il campione precedente; inoltre dall'analisi puntuale sul catalizzatore, viene rilevato in alcuni casi Fe in eccesso, presumibilmente associabile ad una composizione non perfettamente omogenea. UniSa indica che tale eccesso potrebbe dipendere dal carico di specie attive molto alto che potrebbe portare ad una segregazione localizzata di qualche forma di ossido.

**ALL. 2 – Report FN analisi termogravimetriche e di porosità su campioni provenienti da UNISA –  
LAB prot. 1/2013**



## REPORT ANALISI TERMOGRAVIMETRICHE (TGA/DTA)

**CAMPIONI:** SiC non catalizzato; SiC + CuFe2O4 15%; SiC + CuFe2O4 20%; SiC + CuFe2O4 25%; SiC + CuFe2O4 30%

Tutti i campioni sono in polvere di granulometria idonea all'analisi.

**COMMITTENTE** UniSa, Prof. Vincenzo Palma

**COMMESSA** Adp, linea b7

L'analisi termo gravimetrica dei campioni è stata condotta in flusso di aria (80mL/min) con crogioli in allumina da 70 microlitri secondo il seguente metodo concordato con il committente:

-rampa da 25 a 1000 °C      rate 10°C/min

Con il metodo sopradescritto è stato effettuato un bianco che viene sottratto automaticamente durante l'analisi, ad ulteriore verifica nel termogramma del campione SiC non catalizzato è stato sottratto manualmente (Figura 1).

Ogni termogramma riporta in nero la TGA ed in rosso la DTA e su ognuno sono riportate le perdite/aumenti di peso quantificati.

Gli aumenti di peso per temperature al di sopra dei 900 °C sono imputati a fenomeni di ossidazione plausibilmente a carico del catalizzatore dato che il fenomeno non si riscontra per il campione SiC non catalizzato (Figura 2).

Analogamente le altre variazioni di peso vengono imputate alla fase attiva depositata, che potrebbe essere sottoposta a fenomeni di decomposizione e/o ossidazione.

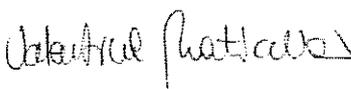
|  |  |
|--|--|
| REDAZIONE  | APPROVAZIONE   |
| 23/04/2013   | 23/04/2013   |
| V. Naticchioni  | C. Amelio  |

Figura 1. Sottrazione manuale del bianco al campione SiC NC.

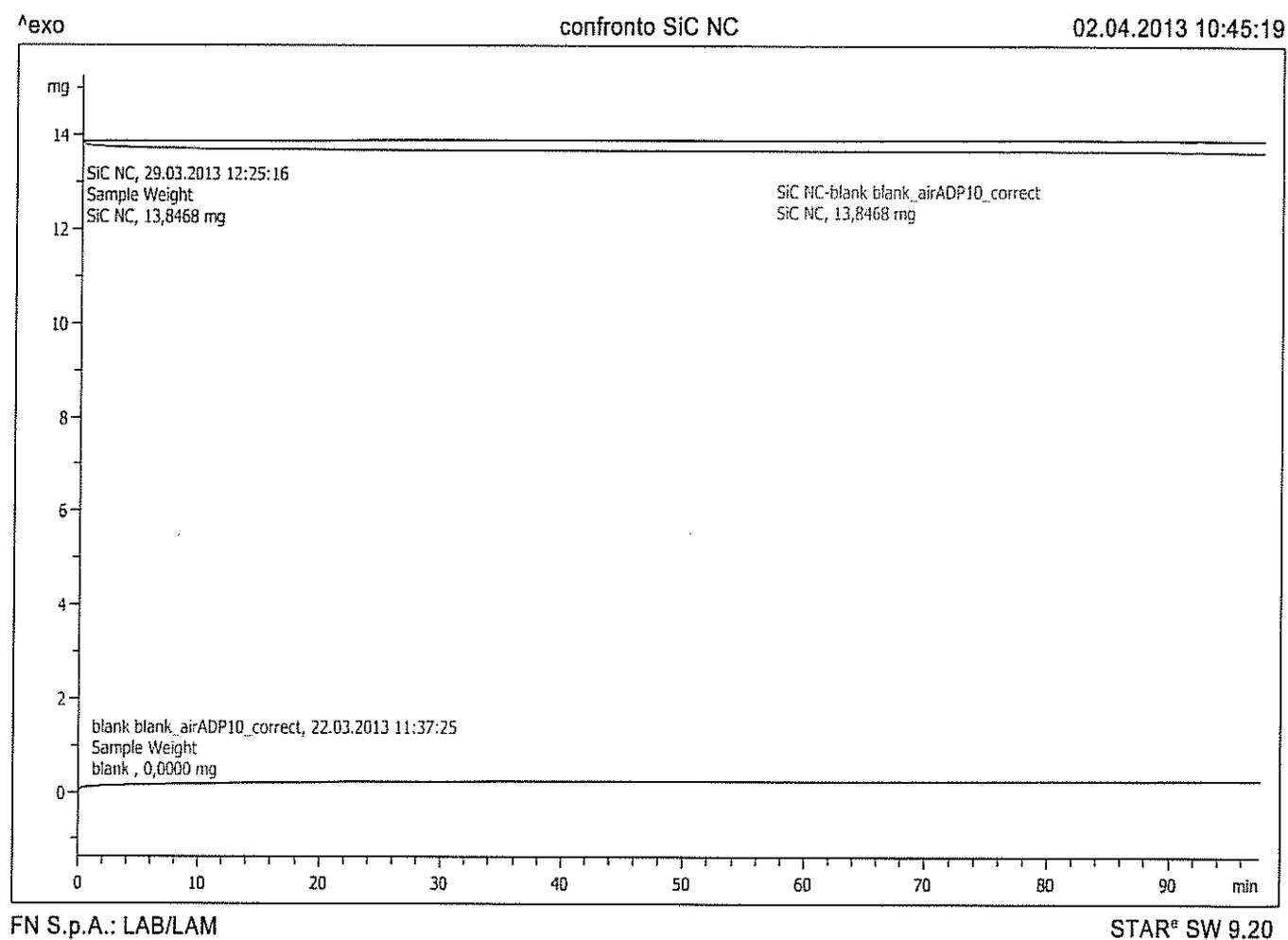
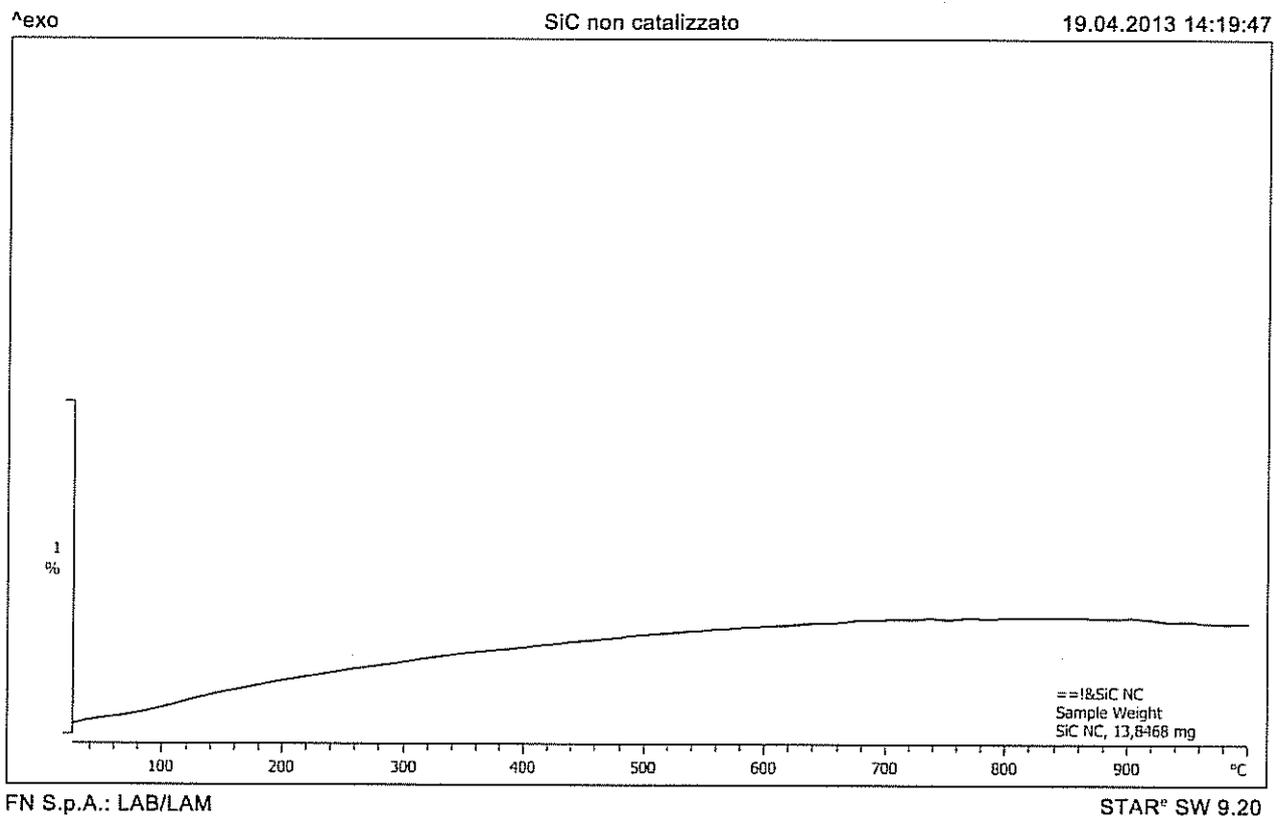


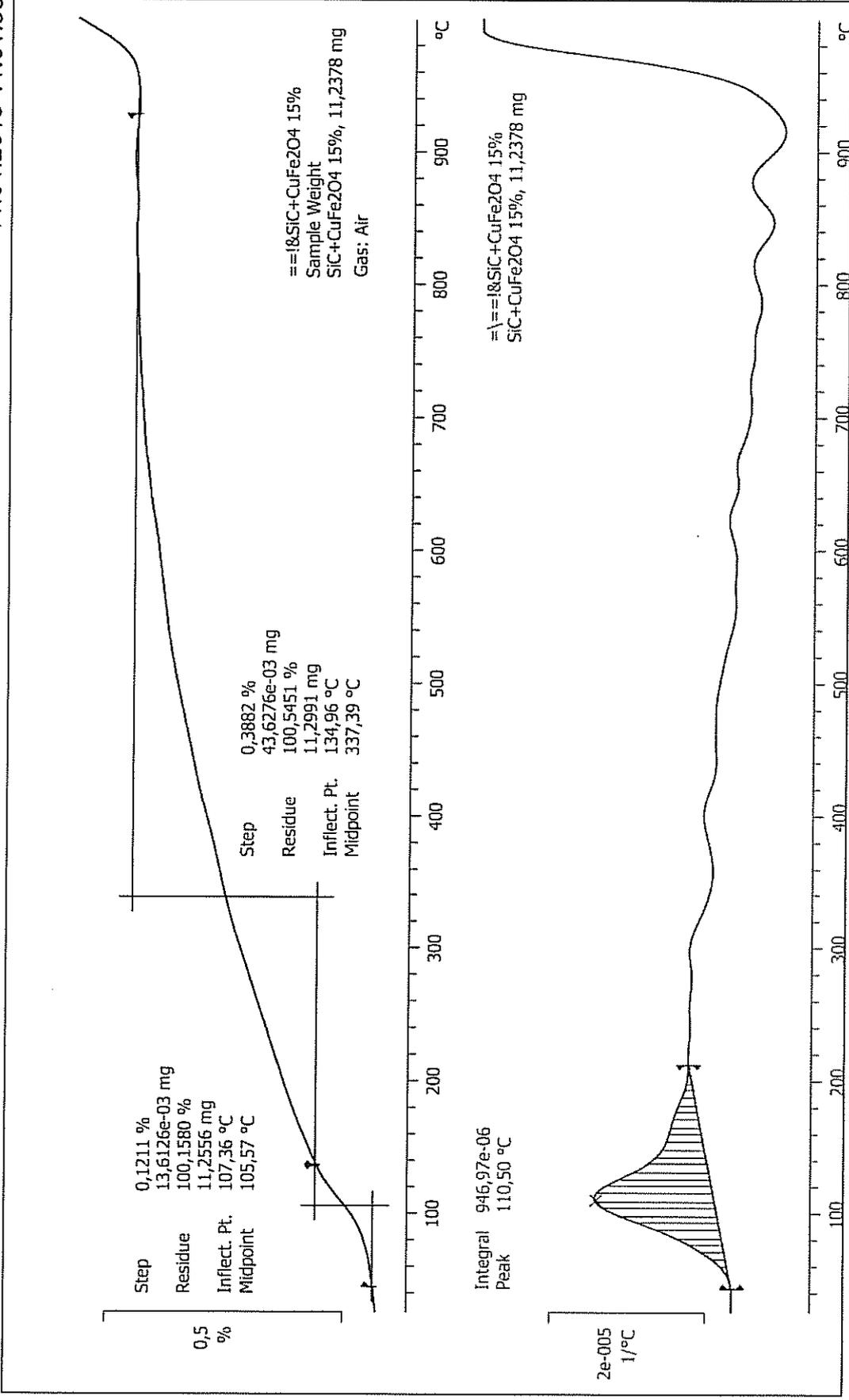
Figura 2. SiC non catalizzato



exo

SiC+CuFe2O4 15%

11.04.2013 11:01:58



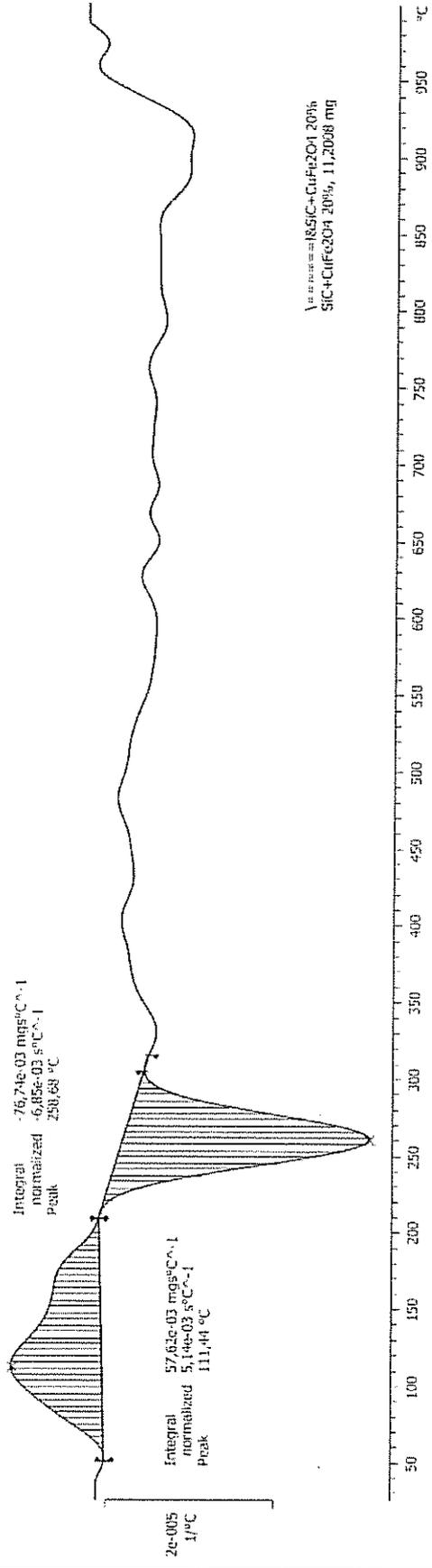
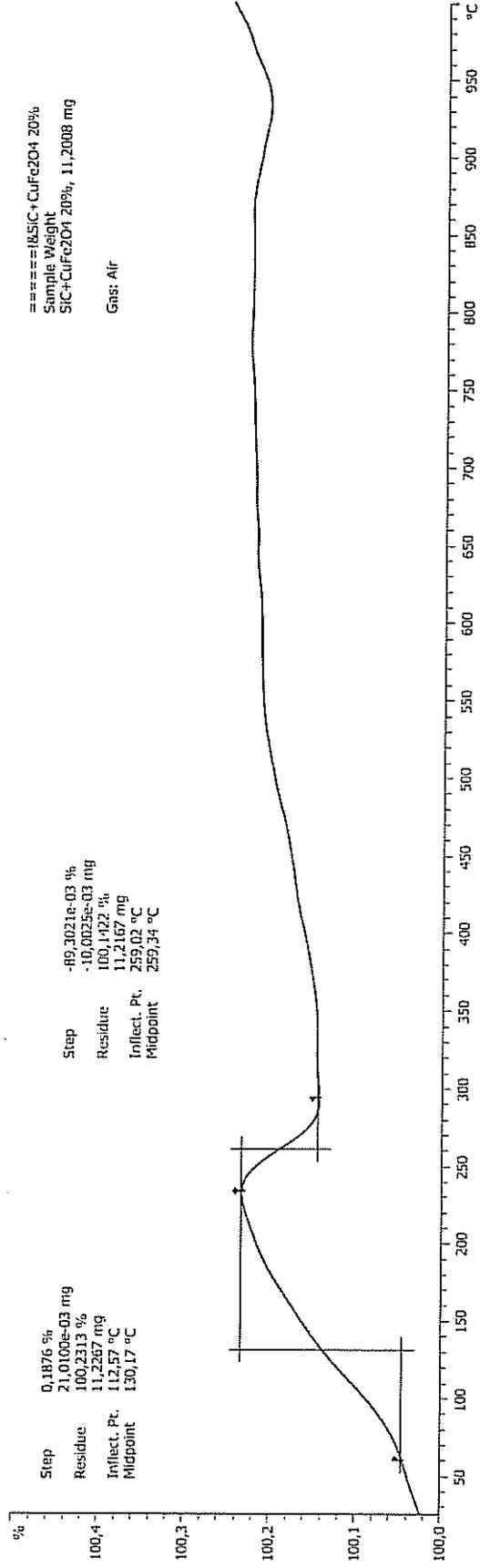
FN S.p.A.: LAB/LAM

STAR<sup>®</sup> SW 9.20

^exo

SiC+CuFe2O4 20%

11.04.2013 11:15:04



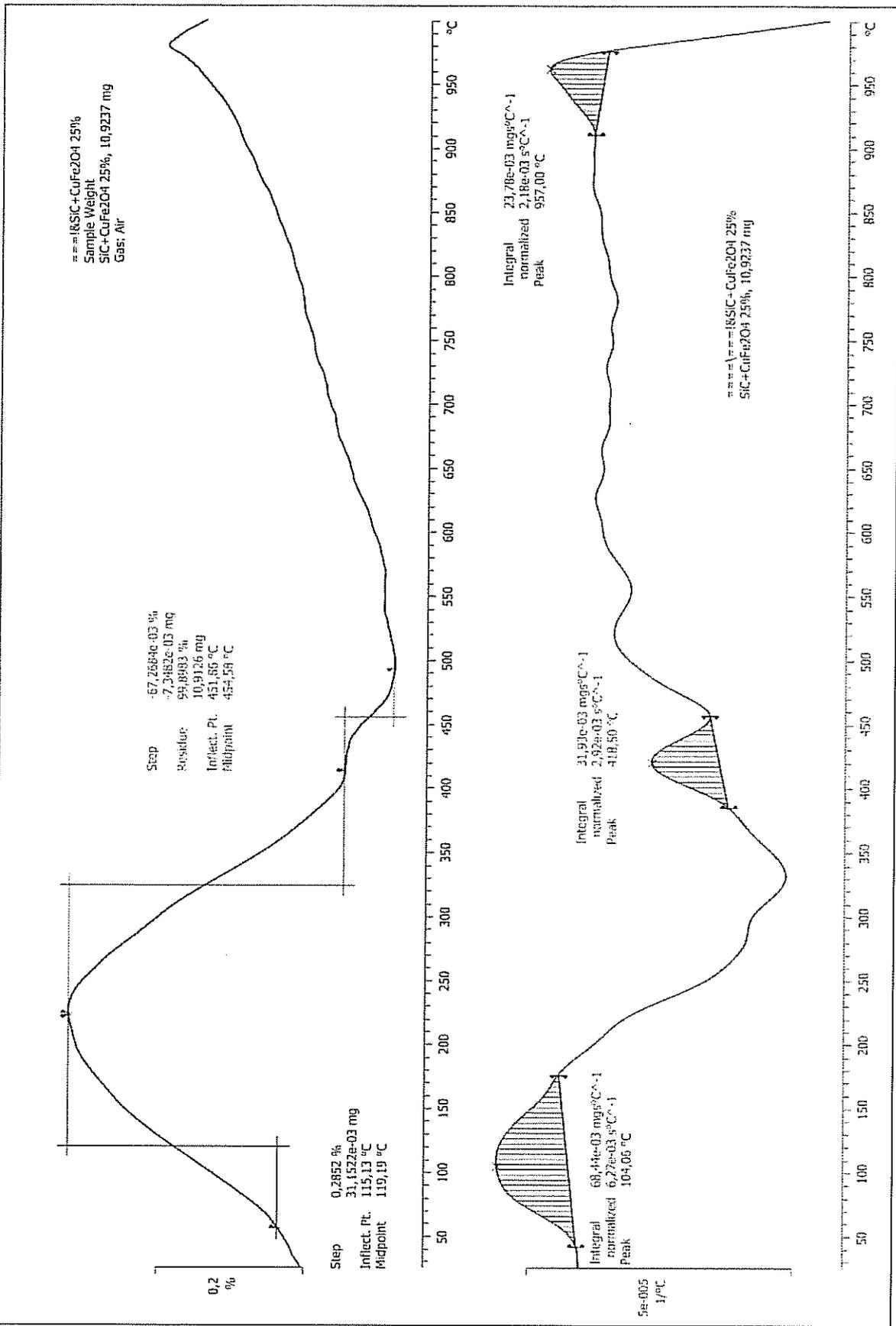
FN S.p.A.: LAB/LAM

STAR<sup>e</sup> SW 9.20

exo

SiC+CuFe2O4 25%

17.04.2013 16:37:44



FN S.p.A.: LAB/LAM

STAR<sup>e</sup> SW 9.20

^exo

SiC+CuFe2O4 30%

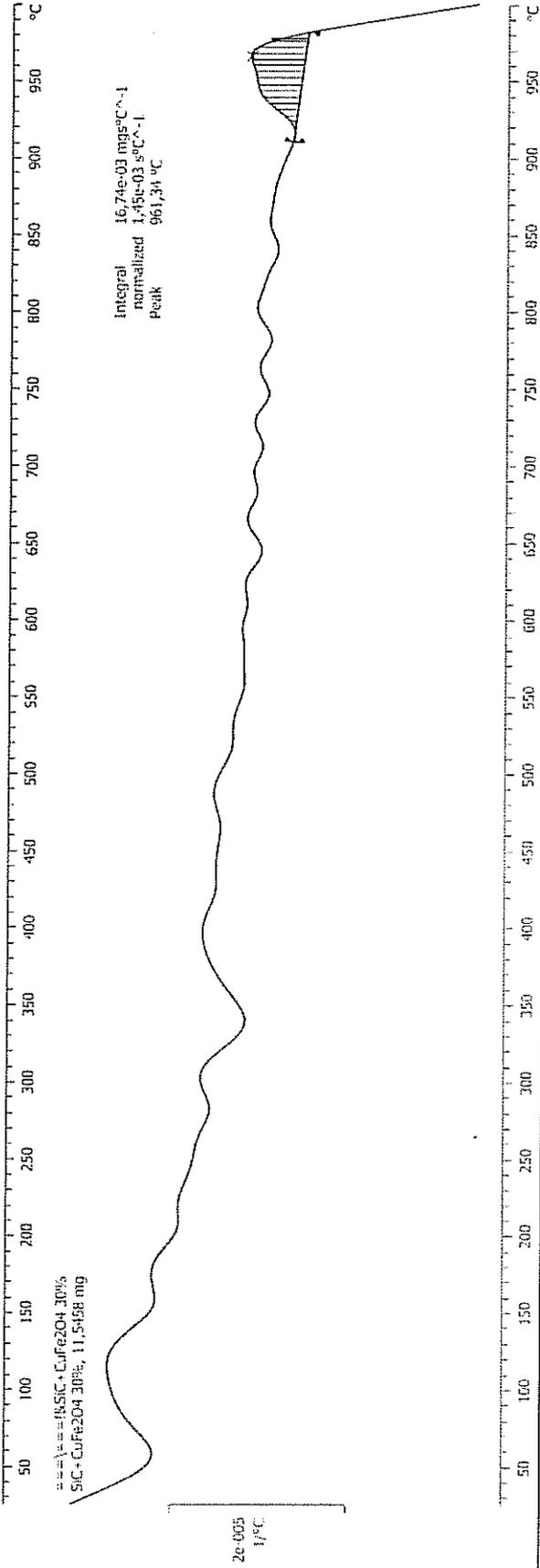
11.04.2013 17:02:25

==\SiC+CuFe2O4 30%  
Sample Weight  
SiC+CuFe2O4 30%, 11.5458 mg

Gas: Air

Step 0,7552 %  
Residue 87,1887e-03 mg  
Inflect. Pt. 11,6453 mg  
Midpoint 116,71 °C  
309,76 °C

Step 30,7922e-03 %  
Residue 3,5552e-03 mg  
Inflect. Pt. 11,6489 mg  
Midpoint 971,20 °C  
955,19 °C



FN S.p.A.: LAB/LAM

STAR<sup>e</sup> SW 9.20



## **REPORT ANALISI POROSITÀ (POROSIMETRO AD INTRUSIONE DI MERCURIO, DENSITÀ ad ELIO)**

**CAMPIONE:** SiC non catalizzato, Sic con differenti percentuali di catalizzatore (CuFE2O4) 15%wt, 20%wt, 25%wt, 30%wt

**COMMITTENTE:** ENEA

**COMMESSA:** ADP b7

Le analisi di porosità ad intrusione di mercurio (PASCAL 140, 440; Thermo Fisher Scientific) e densità ad elio (ACCUPYC 1300; Micromeritics) sono state condotte sui campioni sopra citati a partire dal 19 marzo 2013 con le metodiche previste dal programma di analisi.

I campioni sono filtri a geometria multicanale di tipo wall flow, consegnati dal Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Salerno (Di.I.In.) e non ancora sottoposti a prove sperimentali in caldaia. Il materiale è SiC (Carburo di Silicio) tal quale e impregnato con catalizzatore (ferrite di rame) a differenti percentuali; i campioni sono stati nominati secondo lo schema presentato in tabella sottostante.

I programmi sono riportati in allegato 1÷5.

**Campione SiC non catalizzato (allegato n° 1).** Il campione non catalizzato presenta:

- densità ad elio pari a  $3,2 \text{ g/cm}^3$  ovvero la densità del SiC,
- Bulk density paria a  $1,8 \text{ g/cm}^3$ ,
- diametro medio dei pori paria a  $21,2 \mu\text{m}$
- porosità aperta calcolata espressa in percentuale pari al 44%

**Campione SiC con 15% wt di CuFE2O4 (allegato n° 2)** Il campione presenta:

- densità ad elio leggermente superiore al campione non catalizzato e pari a  $3,3 \text{ g/cm}^3$ ;
- Bulk density pari a  $1,9 \text{ g/cm}^3$ ;
- diametro medio dei pori di  $24,6 \mu\text{m}$ ;
- porosità aperta calcolata espressa in percentuale pari al 43%.

**Campione SiC con 20% di CuFE2O4 (allegato n°3)** Il campione presenta:

- densità ad elio pari a  $3,4 \text{ g/cm}^3$ ;
- Bulk density paria a  $2,2 \text{ g/cm}^3$ ;

- diametro medio dei pori di 27,6  $\mu\text{m}$ ;
- porosità aperta calcolata espressa in percentuale paria al 34%.

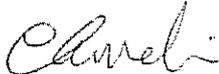
**Campione SiC con 25% di CuFE2O4 (allegato n°4):** il campione ha presenta:

- un'anomalia nella dimensione dei pori, l'analisi restituisce un diametro medio dei pori di 3,6  $\mu\text{m}$  di molto inferiore a quello degli altri campioni. Questo campione se necessario verrà nuovamente analizzato, alla fine delle prove.
- densità restituita dal picnometro (densità elio) è di 3,5  $\text{g}/\text{cm}^3$
- Bulk density di 2,4  $\text{g}/\text{cm}^3$
- porosità aperta calcolata del 29%.

**Campione SiC con 30% wt di CuFE2O4 (allegato n°5):** il campione presenta:

- densità ad elio pari a 3,6  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;
- Bulk density decisamente superiore ai campioni precedenti paria a 2,8  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;
- diametro medio dei pori diminuisce, 22,9  $\mu\text{m}$ ;
- porosità aperta calcolata che risulta 22%.

NOTA : secondo il metodo utilizzato nel LAB di FN per la determinazione della porosità percentuale su materiale sinterizzato, la porosità aperta riportata e calcolata sulla base della densità ad elio e della densità di Bulk

|   |  |
|---|--|
| REDAZIONE   | APPROVAZIONE   |
| 16/04/2013  | 16/04/2013   |
| S.Fassina  | C. Amelio  |

ALLEGATO A  
POROGRAMMI

Campione di SiC non catalizzato

Campione di SiC catalizzato con  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  15% wt

Campione di SiC catalizzato con  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  20% wt

Campione di SiC catalizzato con  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  25% wt

Campione di SiC catalizzato con  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  30% wt

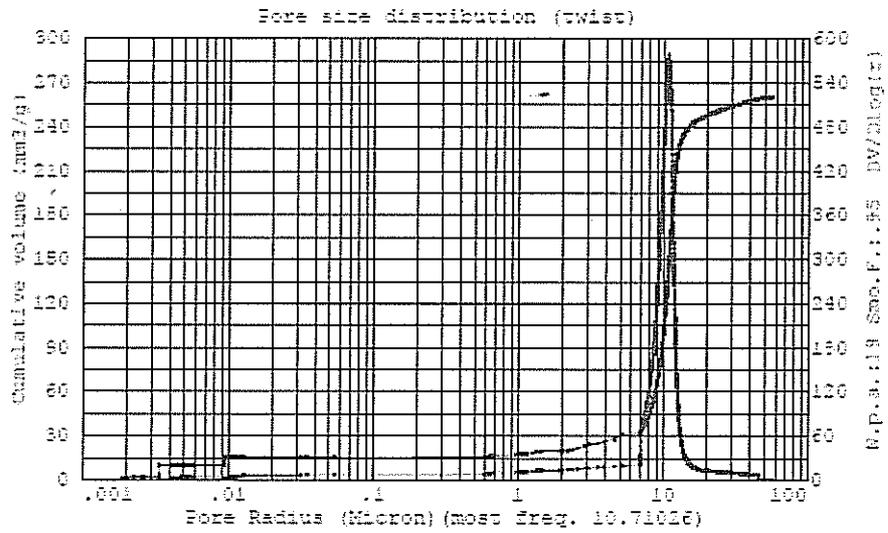
Instrument type : Pascal 440

Sample name : SiC no cata

Filename : C:\Programmi\Thermo Electron\Pascal\Data\FIN\CAMPIONI\SAMPLE COMBINATI\ADP2012\SiC no cata\COMB.440

Software version : 1.05

Date : 16/04/2013



RESULTS

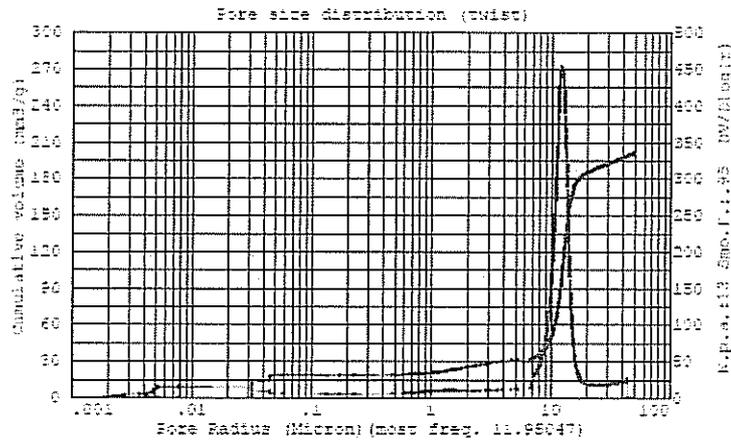
Total cumulative volume (mm<sup>3</sup>/g) : 260.6334

Average pore radius (Micron) : 10.60472

Bulk density (g/cm<sup>3</sup>) : 1.79464

Campione di SiC non catalizzato

Instrument type : Pascal 440  
Sample name : SiC 15% cata  
Filename : C:\Programmi\Thermo Electron\Pascal\Data\FIN\CAMPIONI\SAMPLE COMBINATI\ADP2012\SiC 15 perc cata\COMB.440  
Software version : 1.65  
Date : 24/04/2013



**RESULTS**  
Total cumulative volume (mm³/g) : 293.5661  
Average pore radius (Micron) : 12.255565  
Bulk density (g/cm³) : 1.67432

Campione di SiC catalizzato con  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  15% wt

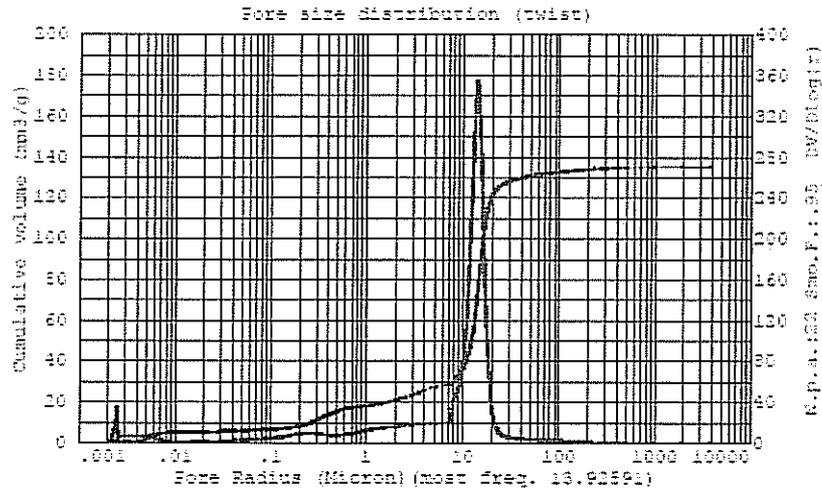
Instrument type : Pascal 440

Sample name : SiC 20 % catalizzato CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Filename : C:\Programmi\Thermo Electron\Pascal\Data\FN\CAMPIONI\SAMPLE COMBINATI\ADP20 12\SiC 20 perc cata\COMB.440

Software version : 1.05

Date : 17/04/2013



RESULTS

Total cumulative volume (mm<sup>3</sup>/g) : 135.4916

Average pore radius (Micron) : 13.896779

Bulk density (g/cm<sup>3</sup>) : 2.24246

Campione di SiC catalizzato con CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 20% wt

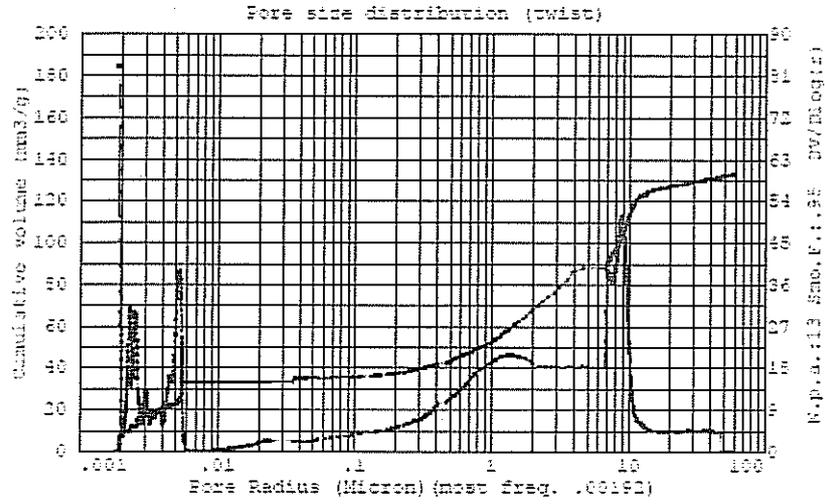
Instrument type : Pascal 440

Sample name : SicC 25 perc CuFe2O4

Filename : C:\Programmi\Thermo Electron\Pascal\Data\FIN\CAMPIONI\SAMPLE COMBINATI\ADP2012\SIC 25 perc cata\COMB.440

Software version : 1.05

Date : 24/04/2013



RESULTS

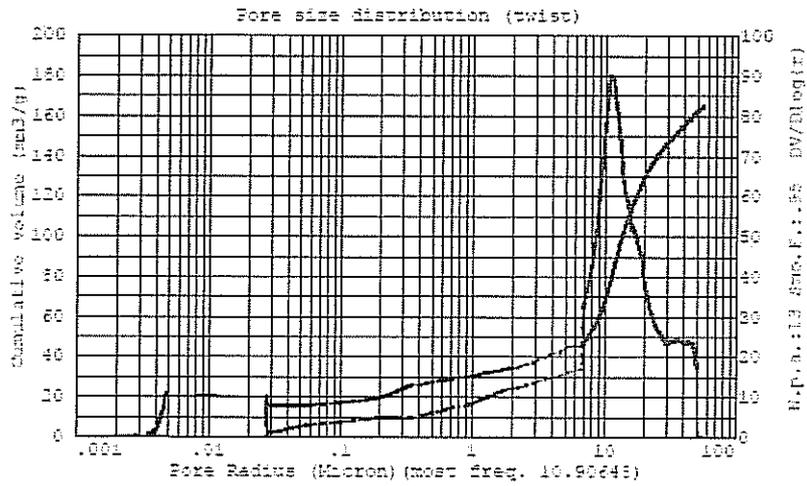
Total cumulative volume (nm<sup>3</sup>/g) : 133.7346

Average pore radius (Micron) : 1.777624

Bulk density (g/cm<sup>3</sup>) : 2.47903

Campione di SiC catalizzato con CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 25% wt

Instrument type : Pascal 440  
Sample name : SiC 30perc cata  
Filename : C:\Programmi\Thermo Electron\Pasca\Data\FN\CAMPIONI\SAMPLE COMBINATI\ADP2012\SiC 30 perc cata\COMB.440  
Software version : 1.05  
Date : 24/04/2013



RESULTS

Total cumulative volume (mm<sup>3</sup>/g) : 165.0259  
Average pore radius (Micron) : 11.458674  
Bulk density (g/cm<sup>3</sup>) : 2.81194

Campione di SiC catalizzato con CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 30% wt