



## Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di dispositivi per la rimozione di inquinanti da emissioni gassose prodotte dalla combustione di biomassa solida

*V. Palma, E. Meloni*

## SVILUPPO DI DISPOSITIVI PER LA RIMOZIONE DI INQUINANTI DA EMISSIONI GASSOSE PRODOTTE DALLA COMBUSTIONE DI BIOMASSA SOLIDA

Vincenzo Palma, Eugenio Meloni (Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università degli Studi di Salerno)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

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

Obiettivo: "Sviluppo di sistemi catalitici per il clean-up di biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale"

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo di sistemi catalitici per il clean-up di biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale"

Responsabile scientifico ENEA: Vito Pignatelli

Responsabile scientifico Università di Salerno: Vincenzo Palma

## Indice

SOMMARIO .....	5
1 INTRODUZIONE .....	7
2 FORMAZIONE DI PARTICOLATO DA COMBUSTIONE DI BIOMASSE .....	8
2.1 FORMAZIONE DELLE PARTICELLE DI FULIGGINE .....	9
2.2 FORMAZIONE DELLE PARTICELLE ORGANICHE .....	10
2.3 FORMAZIONE DELLE CENERI .....	10
3 ABBATTIMENTO DELLE EMISSIONI .....	12
3.1 TECNOLOGIE ATTUALMENTE UTILIZZATE PER IL CONTROLLO DELLE EMISSIONI .....	12
3.2 TECNOLOGIE INNOVATIVE PER IL CONTROLLO DELLE EMISSIONI .....	12
4 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	14
4.1 IMPIANTO DI LABORATORIO E MATERIALI UTILIZZATI .....	14
4.1.1 <i>Impianto di laboratorio</i> .....	14
4.1.1.1 Motore Lombardini LDW 502 .....	15
4.1.1.2 Scambiatore anulare .....	16
4.1.1.3 Opacimetro .....	17
4.1.1.4 Analizzatori ABB AO2000 .....	18
4.1.1.5 Generatore di microonde FMG 2,0 kW .....	19
4.1.1.6 Sistema di acquisizione dati .....	20
4.1.2 <i>Materiali</i> .....	21
4.2 ATTIVITÀ SPERIMENTALI .....	21
4.2.1 <i>Scelta del sistema di abbattimento</i> .....	21
4.2.2 <i>Realizzazione e fornitura di filtri wall flow</i> .....	23
4.2.3 <i>Efficienza di filtrazione</i> .....	24
4.2.4 <i>Caratterizzazione dei filtri preparati</i> .....	25
4.2.4.1 Test di aderenza delle specie attive .....	25
4.2.4.2 Analisi XRD .....	26
4.2.4.3 Analisi termogravimetriche .....	27
4.2.4.4 Analisi SEM .....	28
4.2.4.5 Analisi porosimetriche .....	29
4.2.4.6 Prova di TPR in H <sub>2</sub> .....	30
4.2.4.7 Prove di resistenza meccanica .....	31
4.2.5 <i>Prove di accumulo e rigenerazione dei filtri catalitici</i> .....	32
4.2.5.1 Tipico andamento della fase di accumulo .....	32
4.2.5.2 Effetto del carico di specie attive sull'accumulo di particolato carbonioso .....	33
4.2.5.3 Effetto del carico di specie attive sulla rigenerazione del filtro catalitico .....	33
5 CONCLUSIONI .....	35
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	38
CURRICULA DEL GRUPPO DI RICERCA .....	40

## Lista delle Figure

Figura 1. Rappresentazione schematica del processo di formazione del soot [3] .....	9
Figura 2. Meccanismi di formazione di particelle da combustione di biomassa in legno [3] .....	10
Figura 3. Esempio di ciclone .....	12
Figura 4. Funzionamento di un ESP .....	12
Figura 5. Rappresentazione schematica dell'impianto pilota utilizzato .....	14
Figura 6. Schema di principio dello scambiatore anulare .....	16
Figura 7. Opacimetro AVL.....	17
Figura 8. Analizzatori in continuo ABB .....	19
Figura 9. Generatore di microonde FMG 2,0kW della Fricke and Mallah Microwave Technology GmbH .....	19
Figura 10. Wall Flow Filters utilizzati, prodotti dalla PIRELLI ECO TECHNOLOGIES .....	21
Figura 11. Monolite ceramico con flusso a parete (Wall Flow Filter).....	22
Figura 12. Crepe originatesi per shock termico.....	23
Figura 13. Filtri realizzati per le prove allo scarico della caldaia in ENEA.....	24
Figura 14. Test di adesione delle specie attive effettuati sui monoliti catalitici con il 15 e 30% in peso di specie attive.....	26
Figura 15. Confronto tra gli spettri XRD del campione preparato e campioni di riferimento .....	26
Figura 16. Analisi DTG in aria di miscele soot-filtro catalitico a diversi carichi di $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....	27
Figura 17. Canale frontale di filtro non catalitico e filtro catalitico.....	28
Figura 18. Immagini SEM di campioni di filtro catalitico a vario carico di specie attive .....	28
Figura 19. Mappatura delle specie attive sul filtro catalitico .....	29
Figura 20. Distribuzione delle dimensioni dei pori al variare del carico di specie attive .....	30
Figura 21. Profilo $\text{H}_2$ -TPR di un monolite col 15% in peso di $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ .....	31
Figura 22. Tipico andamento del DP e dell'opacità del filtro wall flow Pirelli durante la fase di accumulo ...	32
Figura 23. Effetto del carico di specie attive sul DP attraverso il filtro catalitico durante la fase di accumulo .....	33
Figura 24. Andamento del DP e della temperatura durante una prova di accumulo e rigenerazione del filtro wall flow Pirelli con diversi carichi di specie attive .....	34

## Sommario

Gli obiettivi della presente attività di ricerca sono stati:

- Scelta del sistema di abbattimento (supporto + catalizzatore) degli inquinanti.
- A partire dai campioni di materiale già in possesso, realizzazione e fornitura del supporto ceramico strutturato in forma di monolite a pareti filtranti di tipo *wall-flow*, in base alle caratteristiche chimico-fisiche del catalizzatore individuato al punto precedente e alle dimensioni della linea sperimentale fornite da ENEA.
- Verifica dell'efficienza di filtrazione dei supporti ceramici di costruzione propria, mediante l'utilizzo di un motore diesel e di un analizzatore in continuo dell'opacità dei fumi di combustione (correlata alla concentrazione di particolato).
- Attivazione dei supporti ceramici mediante deposizione del catalizzatore;
- Caratterizzazione dei supporti ceramici e dei filtri catalitici mediante le apparecchiature in possesso.
- Verifica sperimentale del funzionamento e dell'efficienza di abbattimento dei filtri catalitici mediante l'utilizzo di un motore diesel e attraverso l'analisi di opacità dei fumi di combustione (correlata alla concentrazione di particolato).

Per quel che riguarda la scelta del sistema di abbattimento l'attenzione è stata rivolta a supporti ceramici in Carburo di Silicio (SiC) strutturati in forma di monoliti a pareti filtranti di tipo *wall-flow* catalizzati con ferrite di rame ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) rigenerati con le microonde.

La scelta è ricaduta su tale tipologia di sistemi filtranti per una molteplicità di ragioni. Infatti, tali tipi di filtri sono attualmente impiegati nei sistemi di filtrazione e abbattimento di particolato carbonioso allo scarico di motori Diesel, dove hanno mostrato elevate efficienze di filtrazione, nonché ottima resistenza agli stress termici e meccanici.

Nel laboratorio "PROCEED" del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Salerno, negli ultimi anni sono stati condotti ampi studi sulla preparazione di filtri Wall-Flow catalitici, che hanno mostrato risultati molto interessanti in termini di efficienza di abbattimento di particolato e di risparmio energetico, confermando la possibilità di realizzare una rigenerazione in continuo del filtro, anche in condizioni di marcia del motore.

Sulla base di tali importanti premesse, e riconoscendo la notevole differenza tra le tipologie di gas da trattare, prodotti dai motori diesel e dagli impianti di combustione della biomassa, si sono individuati i filtri Wall-Flow in Carburo di Silicio quali ottimi candidati per la sperimentazione, con i seguenti obiettivi:

- mettere a punto un impianto capace di trattare i fumi di combustione di una caldaia a biomasse e verificare il comportamento di filtri Wall-Flow, catalizzati e non, sia in termini di efficienza di filtrazione del particolato, sia in termini di abbattimento del CO.
- Confrontare i risultati ottenuti dal nostro gruppo di ricerca allo scarico del motore diesel con quelli realizzati da ENEA Saluggia allo scarico del combustore a biomasse, non solo in termini qualitativi e quantitativi, ma anche in condizioni operative differenti.

Per quel che riguarda la procedura di preparazione dei filtri catalitici messa a punto in passato, sono state variate le fasi di essiccazione e di calcinazione, per due motivi:

- 1) la temperatura di essiccazione è stata ridotta, verificando che il valore ottimale è pari a 60 °C ed è stato anche determinato che la durata ottimale di tale processo è di circa 30 ore. Con tali modifiche si è riusciti ad avere un carico di specie attive sui filtri superiore al limite raggiunto in precedenza, pari al 15%.
- 2) E' stata inoltre ottimizzata anche la fase successiva di calcinazione del filtro catalizzato, determinando la seguente procedura: riscaldamento brusco a 1000 °C per 30 minuti, raffreddamento lento fino a 500 °C e poi raffreddamento brusco fino a temperatura ambiente.

Queste modifiche consentono sia la formazione delle necessarie fasi cristalline per l'attività catalitica, sia di evitare la formazione di micro fessure nella struttura del filtro.

Sono stati quindi preparati filtri catalitici con carichi di Ferrite di Rame del 15%, 20%, 25% e 30% in peso; tali filtri sono stati caratterizzati attraverso analisi termo gravimetrica (TG-DTA), microscopia a scansione elettronica (SEM), spettroscopia (EDX), porosimetria a penetrazione di mercurio, analisi XRD, prova di Riduzione in Programmata di Temperatura (TPR) in flusso di H<sub>2</sub>, test di adesione delle specie attive e prove di resistenza meccanica. Dalla caratterizzazione è emerso che:

- la ferrite preparata presenta i picchi caratteristici della ferrite tetragonale e cubica, il che dimostra che con la procedura di preparazione messa a punto, è possibile preparare le specie attive nelle fasi cristalline desiderate;
- i test di adesione delle specie attive effettuati secondo metodi standard di letteratura su monoliti catalitici al 15% e 30% in peso di specie attive hanno mostrato l'elevata stabilità meccanica dei monoliti catalitici e dimostrato la buona adesione delle specie attive al supporto anche in assenza di washcoat;
- all'aumentare del carico di Ferrite di Rame diminuisce il diametro medio dei pori del supporto, ma non si assiste alla loro occlusione, il che li rende utilizzabili come dispositivi per l'abbattimento del particolato carbonioso allo scarico di sistemi di combustione (ad esempio motore diesel oppure caldaia a biomassa);
- All'aumentare del carico di ferrite di rame si abbassa la temperatura di combustione del particolato.
- All'aumentare del carico di ferrite di rame aumenta la resistenza meccanica del filtro catalitico rispetto al non catalitico.

Una volta completate le attività di caratterizzazione dei filtri preparati, sono state condotte prove di accumulo e di rigenerazione con microonde dei filtri catalitici preparati al variare del carico di specie attive dal 15% al 30% in peso, direttamente allo scarico del motore diesel presente nei laboratori del DIIN, in parallelo con le analoghe prove sperimentali condotte presso il Centro ENEA di Saluggia allo scarico della caldaia a biomassa. E' fondamentale sottolineare l'importanza di questi test paralleli, utili per verificare l'efficacia e la differenza di comportamento dei filtri catalitici e non catalitici con le due diverse tipologie di particolato carbonioso.

I risultati dei test condotti allo scarico del motore diesel hanno mostrato che:

- L'efficienza di filtrazione dei filtri non catalitici e catalitici con diversi contenuti di specie attive è sempre superiore al 95%;
- L'aumento del carico di specie attive sul filtro comporta l'aumento delle perdite di carico iniziali: infatti si passa da circa 30 mbar per il filtro non catalitico a circa 75 mbar per il filtro catalitico col 30% in peso di ferrite di Rame.
- nella fase di rigenerazione, l'impiego combinato delle microonde e del catalizzatore a base di ferrite di rame su SiC consente un notevole risparmio di energetico all'aumentare del carico di specie attive.

## 1 Introduzione

Le attività di ricerca previste dall'Accordo di Collaborazione stipulato tra ENEA e il DIIN sono state svolte all'interno del Piano Annuale di Realizzazione 2012, per quanto attiene all'Area "Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente", tematica di ricerca "Studi e sperimentazioni sui potenziali sviluppi delle energie rinnovabili", progetto "Energia elettrica da biomasse: sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica e l'upgrading dei biocombustibili"; nello specifico, si sono riferite all'obiettivo "Sviluppo di sistemi di clean-up e di upgrading di biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale" con lo studio per lo "Sviluppo di dispositivi catalitici per il clean-up di biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale".

Più in particolare, l'attività di ricerca descritta nel presente rapporto ha riguardato lo studio di dispositivi filtranti catalitici per l'abbattimento del particolato fine e l'ossidazione del monossido di carbonio prodotti a seguito della combustione della biomassa lignocellulosica.

L'attività è stata articolata sulle seguenti linee:

- Scelta del sistema di abbattimento (supporto + catalizzatore) degli inquinanti prodotti dalla combustione di biomassa solida lignocellulosica, con particolare riferimento al monossido di carbonio (CO) e al particolato fine (< 10 micron);
- A partire dai campioni di materiale già in possesso, realizzazione e fornitura del supporto ceramico strutturato in forma di monolite a pareti filtranti di tipo *wall-flow*, in base alle caratteristiche chimico-fisiche del catalizzatore individuato al punto precedente e alle dimensioni della linea sperimentale fornite da ENEA;
- Verifica dell'efficienza di filtrazione dei supporti ceramici di costruzione propria, mediante l'utilizzo di un motore diesel e attraverso l'analisi di opacità dei fumi di combustione (correlata alla concentrazione di particolato);
- Attivazione dei supporti ceramici mediante deposizione del catalizzatore;
- Caratterizzazione dei supporti ceramici e dei filtri catalitici mediante le apparecchiature in possesso;
- Verifica sperimentale del funzionamento e dell'efficienza di abbattimento dei filtri catalitici mediante l'utilizzo di un motore diesel e attraverso l'analisi di opacità dei fumi di combustione (correlata alla concentrazione di particolato).

## 2 Formazione di particolato da combustione di biomasse

Mentre le riserve di combustibili fossili si stanno lentamente esaurendo, è in costante crescita la domanda di fonti alternative rinnovabili di energia, come ad esempio le biomasse, che attualmente contribuiscono per circa il 13% della domanda mondiale di energia [1]. In molti paesi europei i progressi della tecnologia e del trattamento delle biomasse legnose hanno permesso a questo tipo di combustibile di diventare una seria alternativa ai combustibili fossili tradizionali in impianti cogenerativi e per il riscaldamento, in termini di semplicità di uso, efficienza energetica e riduzione dell'inquinamento atmosferico [2]: per cui la Comunità Europea ha fissato l'obiettivo di produrre almeno il 20% di energia da fonti rinnovabili entro il 2020 [3].

Tuttavia, vari studi hanno dimostrato che la combustione di biomasse, soprattutto nei piccoli impianti di riscaldamento, è fonte sia di particolato (PM) sia di emissioni gassose, contenenti in particolare idrocarburi policiclici aromatici (IPA), composti organici volatili (COV) e monossido di carbonio, anidride carbonica, ossidi di azoto, ossidi di zolfo [4, 5, 6].

In confronto ai combustibili liquidi e gassosi, le emissioni di particolato da combustione di biomasse sono elevate [4]: per questo motivo c'è una crescente attenzione mondiale riguardo l'abbattimento dell'emissione di questo inquinante. La maggior parte delle particelle ha dimensioni inferiori a 1  $\mu\text{m}$  ed è emessa direttamente nell'atmosfera [7, 8]. Molti studi hanno mostrato che l'aumentata concentrazione di particelle nell'atmosfera è correlata con problematiche di salute nella popolazione, per quel che riguarda in particolare malattie respiratorie e cardiovascolari [9, 10]. Un altro problema riguardante le emissioni di particolato dalla combustione di biomasse è l'influenza sull'affidabilità e sul rendimento dell'impianto: infatti una parte del particolato si deposita sulle superfici interne della caldaia, causando problemi di funzionamento, come corrosione, sporcamento e riduzione dell'efficienza della combustione [4].

Inoltre, le emissioni di particelle sottili provenienti da fonti di combustione sono importanti agenti di raffreddamento per l'atmosfera, direttamente a causa dell'assorbimento e della dispersione della radiazione solare, e indirettamente attraverso la formazione di nubi che riflettono la radiazione lontano dall'atmosfera [6]. Questi effetti, naturalmente, dipendono fortemente dalle proprietà chimiche delle particelle.

La formazione di particolato da combustione di biomassa dipende da vari fattori, quali le condizioni di combustione, le proprietà del combustibile, la dimensione e la geometria delle camere di combustione, l'eccesso di aria, ecc.. [11]. La classificazione del particolato è effettuata tramite le dimensioni delle particelle: si distinguono, infatti, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>1</sub> a seconda che il diametro aerodinamico sia inferiore a 10, 2,5 e 1 micron rispettivamente. In particolare, le particelle con dimensioni inferiori a 1  $\mu\text{m}$  sono spesso chiamate polveri sottili e costituiscono il cosiddetto "aerosol di combustione" [12], una miscela dinamica di gas, vapori e particelle in un gas di combustione; queste particelle fini sono generalmente formate da elementi che vengono vaporizzati durante la combustione, che poi saturano e formano particelle fini attraverso la nucleazione. Le particelle nucleate crescono ulteriormente per coagulazione, agglomerazione, condensazione e reazione superficiale. Le particelle più grandi di 1 micron di diametro sono chiamate particelle grossolane e sono costituite principalmente da specie carboniose o ceneri con basse tensioni di vapore che non vaporizzano durante la combustione [13]. Il Particolato che si origina dalla combustione di biomasse può essere diviso in due categorie: il particolato primario, che si forma ad alte temperature nella camera di combustione, e il particolato secondario, che si forma allo scarico dei gas combusti o nell'atmosfera.

Vi sono tre sorgenti principali di particolato primario, per quel che riguarda il meccanismo di origine e di formazione, e queste particelle sono emesse direttamente nell'atmosfera dagli impianti di combustione [9]:

- Fuliggine (in inglese "Soot");
- Particolato organico;
- Ceneri.



Il soot e il particolato organico si originano dal combustibile a causa della combustione incompleta, mentre le ceneri sono costituite da materiale non combustibile introdotto nella camera di combustione.

## 2.1 Formazione delle particelle di fuliggine

La fuliggine è una miscela complessa costituita principalmente da carbonio elementare amorfo (CE) e materiale organico. Le particelle di fuliggine si formano principalmente all'interno della fiamma nella zona ricca di carburante attraverso meccanismi complessi. Vi è una limitata letteratura disponibile riguardante la formazione di particelle di fuliggine da combustione di biomasse. La formazione di soot inizia durante la devolatilizzazione e la combustione delle sostanze volatili quando frammenti di idrocarburi si distaccano dalle particelle di combustibile. Questi frammenti poi si rompono in pezzi più piccoli e reagiscono tra loro e con i gas circostanti per formare anelli aromatici.

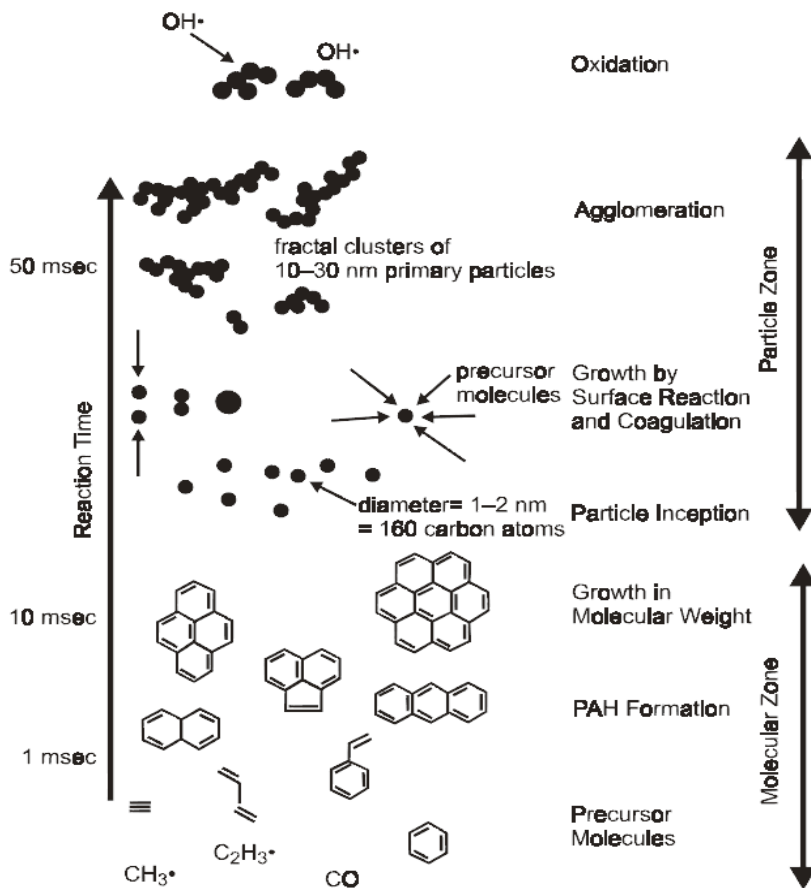


Figura 1. Rappresentazione schematica del processo di formazione del soot [3]

Questi anelli aromatici poi cominciano a formare idrocarburi policiclici aromatici (IPA). Ulteriore crescita degli IPA porta alla formazione di soot [3, 9]. In linea generale, possono essere menzionati due percorsi per la formazione dei nuclei di soot. In primo luogo, a temperature più basse gli idrocarburi aromatici producono il soot direttamente tramite la loro crescita nella struttura tipo grafite. In secondo luogo, a temperature più elevate sia gli idrocarburi alifatici che gli idrocarburi aromatici prima si frammentano, poi polimerizzano in molecole più grandi, formando il soot. Successivamente, le particelle diventano più grandi tramite reazioni di superficie, coagulazione e agglomerazione [3, 9, 13].

Le particelle di soot risultanti sono quindi composti da particelle sferiche più piccole, come illustrato in Figura 1.

Il processo di formazione dipende principalmente dal combustibile, dalle condizioni di combustione e dal tipo di fiamma. In impianti industriali di combustione della biomassa, la quantità di soot nelle emissioni è in genere trascurabile, mentre nei tradizionali impianti di combustione di piccola taglia, il soot è una frazione importante delle emissioni di polveri sottili [3, 14].

## 2.2 Formazione delle particelle organiche

Quando la biomassa viene riscaldata, si decompone formando una grande varietà di diversi composti organici con molto differenti pressioni di vapore e strutture molecolari. Le particelle organiche possono rimanere nel gas di scarico a causa di combustione incompleta. La parte principale del materiale organico presente nelle particelle fini solitamente condensa a temperature inferiori a 500 °C [14, 15]. A seconda delle condizioni ambientali, le particelle organiche possono essere presenti in forma liquida o gassosa. Se la combustione è altamente incompleta, composti organici complessi pesanti vengono rilasciati nei fumi di scarico. Condizioni di combustione povera, possono anche essere associate ad incendi naturali che sono una grande fonte di materia organica nell'atmosfera [16]. Essi sono in genere suddivisi in base ai loro punti di ebollizione in composti organici molto volatili (VVOC), volatili (VOC) e carbonio organico semi volatile (SVOC). La combustione incompleta di biomassa produce centinaia di diversi composti organici [3]. Uno dei più importanti VOC da combustione di biomassa è il metano, che è anche un importante gas effetto serra. Nelle condizioni dei fumi di scarico, i vapori organici condensano soprattutto sulle particelle fini esistenti tramite condensa e/o adsorbimento [3].

## 2.3 Formazione delle ceneri

I combustibili solidi come la biomassa contengono notevoli quantità di elementi inorganici che formano ceneri [3]: il comportamento delle ceneri varia ampiamente tra le diverse tecnologie di combustione e di combustione. Le specie che formano ceneri in combustibili da biomassa possono essere suddivisi in tre categorie [9]: (i) gli elementi non volatili come il calcio (Ca), silicio (Si), magnesio (Mg), ferro (Fe), alluminio (Al), ecc, (ii) gli elementi facilmente volatili come il potassio (K), sodio (Na), zolfo (S), cloro (Cl), ecc, e (iii) i metalli pesanti facilmente volatili come zinco (Zn), cadmio (Cd), piombo (Pb), ecc.

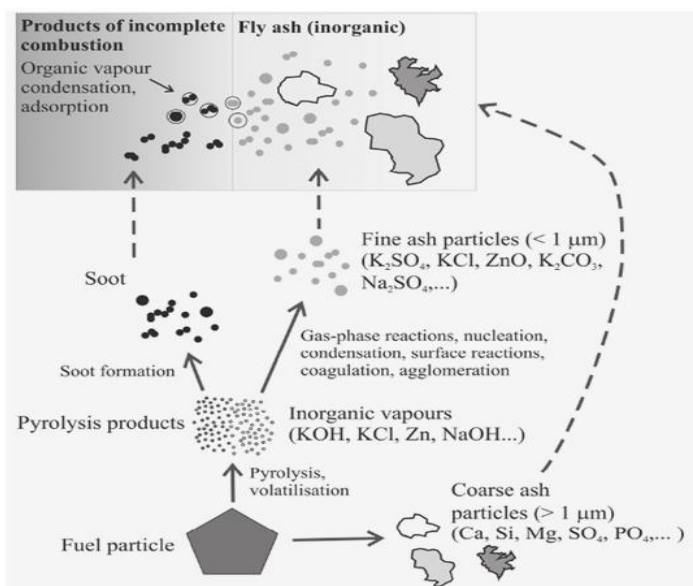


Figura 2. Meccanismi di formazione di particelle da combustione di biomassa in legno [3]

La quota maggiore delle ceneri che si formano durante la combustione della biomassa resta nel forno e forma le cosiddette ceneri pesanti. Questa frazione è composta principalmente da specie non volatili, ma contiene anche la parte non rilasciata degli elementi facilmente volatili. Inoltre, una porzione minore delle particelle di cenere viene trascinato dal letto di combustibile dal gas di combustione e forma le ceneri leggere grossolane ( $> 1$  micron). Queste emissioni di ceneri volanti grossolani sono in una gamma di dimensioni delle particelle tra alcuni micron a circa 200 micron [16]. Le particelle di cenere fini ( $<1$  micron) sono formate dagli elementi inorganici facilmente volatili rilasciati dal combustibile alla fase gas durante la combustione. Potassio, zolfo e cloro sono gli elementi più rilevanti durante la combustione di combustibili da biomassa, mentre il sodio e i metalli pesanti (zinco e piombo) forniscono contributi minori. In fase gassosa, queste specie subiscono reazioni che portano alla formazione di cloruri di metalli alcalini (K, Na), solfati, carbonati e ossidi di metalli pesanti [3, 9, 17]. Queste particelle di cenere sottili sono formate tramite nucleazione, condensazione, reazioni di superficie, coagulazione e agglomerazione. Gli elementi inorganici come K, Cl e S sono rilasciati in fase gas a temperature superiori a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , al di sotto di  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , rispettivamente [18]. Wiinikka et al. [19] hanno osservato che la formazione di particelle generate dalla combustione avviene attraverso tre diversi meccanismi: (i) le particelle grossolane sono formate da particelle di ceneri volanti residue, (ii) le particelle di ceneri fini sono prodotte tramite vaporizzazione, condensazione, nucleazione di componenti della cenere facilmente volatili e (iii) le particelle organiche sottili (soot), sono prodotti dalla combustione incompleta. I percorsi di formazione delle particelle durante la combustione di biomassa di legno in condizioni a letto fisso sono mostrati in Figura 2 [3]. Parte degli elementi inorganici contenuti nel combustibile può essere rilasciato e formare specie inorganiche in fase gas e particolato. Dalla Figura 2 si può notare che il particolato può essere formato tramite differenti meccanismi, che portano alla caratteristica distribuzione granulometrica bimodale: uno è la modalità fine ( $<1$  micron), in cui il percorso principale della formazione di particelle è la nucleazione e la condensazione dalla fase gassosa, il secondo è la modalità grossolana ( $> 1$  micron), che consiste principalmente nella formazione di particelle di cenere volanti a partire da residui di cenere non volatilizzati. Le particelle fini sono principalmente costituiti da sali di potassio come  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (solfato di potassio), KCl (cloruro di potassio),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (carbonato di potassio) e piccole quantità di zinco, sodio e materiale organico.

### 3 Abbattimento delle emissioni

#### 3.1 Tecnologie attualmente utilizzate per il controllo delle emissioni

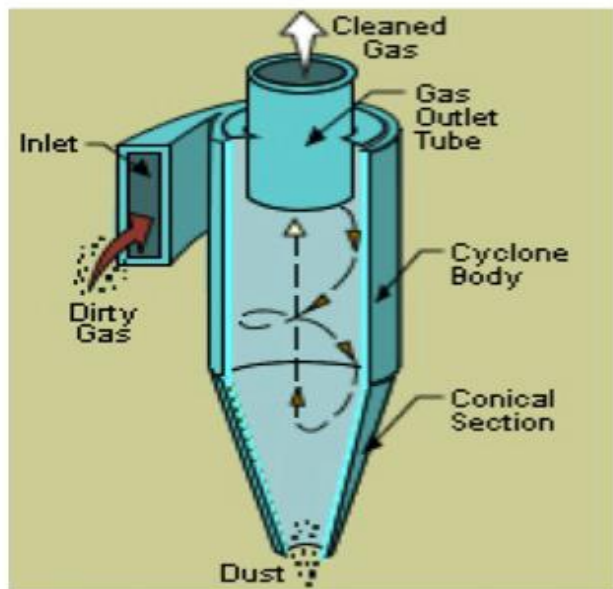


Figura 3. Esempio di ciclone

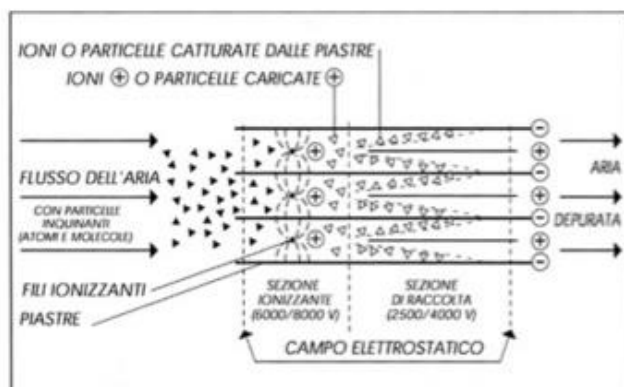


Figura 4. Funzionamento di un ESP

di VOC, tuttavia essi possono essere utilizzati anche per la combustione. I sistemi sopra descritti però sono limitati all'abbattimento dell'emissione del solo particolato carbonioso e non includono, quindi, il controllo delle emissioni di CO e HC.

#### 3.2 Tecnologie innovative per il controllo delle emissioni

Il modo più efficiente di diminuire significativamente o addirittura eliminare, le emissioni inquinanti che derivano dalla combustione di biomassa (Particolato, CO e HC principalmente) è di impiegare un sistema catalitico basato sull'ossidazione degli inquinanti, come già dimostrato dai risultati ottenuti durante la precedente annualità da ENEA [21]. Generalmente, i catalizzatori che sono in grado di ridurre gli agenti

Per ridurre al minimo le emissioni in atmosfera legate alla combustione di biomassa attualmente sono utilizzati essenzialmente cinque principali sistemi di controllo dell'inquinamento atmosferico (APC) [20]:

1. Cicloni e/o multi-cicloni (a secco o a umido) (Figura 1), caratterizzati da una efficienza di rimozione del 30-50%, per particelle da 1  $\mu\text{m}$ , e concentrazione di particolato allo scarico di 120 - 230  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

2. Filtri a maniche o a sacco (baghouses), caratterizzati da una efficienza di rimozione del 99%, per particelle da 1  $\mu\text{m}$  e concentrazione di particolato allo scarico di 4-7  $\text{mg}/\text{m}^3$ .

3. Scrubber a umido, caratterizzati da una efficienza di rimozione del 96%, per particelle da 1  $\mu\text{m}$  e concentrazione di particolato allo scarico di 15  $\text{mg}/\text{m}^3$ .

4. Iniezione chimica per modificare le proprietà di combustione e ridurre le emissioni; l'iniezione di sostanze chimiche durante la combustione influenza il tempo di reazione e la temperatura, che a sua volta influenza poi le emissioni che dipendono dalla composizione iniziale del carburante.

5. Precipitatori elettrostatici (ESP) (Figura 4), caratterizzati da una efficienza di rimozione del 98%, per particelle da 1  $\mu\text{m}$  e concentrazione di particolato allo scarico di 4-7  $\text{mg}/\text{m}^3$ ; tipicamente gli ESP a secco sono utilizzati per la combustione di legna; gli ESP a umido sono normalmente riservati per essiccatori a legno o per processi che generano più elevate emissioni

inquinanti comprendono piccole quantità di metalli nobili (platino, palladio o rodio) dispersi su vari tipi di supporti inerti (ossido di alluminio, ossido di cerio o ossido di lantanio) [22]. Alcuni sistemi commerciali sono disponibili sul mercato. Essi sono costituiti da monoliti *flow through* di cordierite con un *wash-coat* di  $Al_2O_3$  con aggiunta di  $CeO_2$  e  $La_2O_3$ , in cui è dispersa una piccola quantità (1-3% in peso) di Pt. I lavori effettuati sui catalizzatori, al fine di migliorare la loro attività, selettività e / o la stabilità nella rimozione di inquinanti, ha interessato sia il materiale di supporto che il metallo disperso. Della vasta gamma di catalizzatori studiati nel corso degli ultimi decenni, i sistemi catalitici a base di ossidi di perovskite ( $ABO_3$ ) hanno mostrato risultati molto interessanti, grazie alla loro buona stabilità e l'attività catalitica intrinseca [22]. D'altra parte, un'alternativa ai metalli a base di platino (PGMs) è consigliabile, a causa della stretta dipendenza di questi ultimi dalle fluttuazioni del mercato, e l'oro sembra essere uno dei candidati più promettenti. Negli ultimi anni, catalizzatori supportati su oro hanno mostrato elevata attività catalitica verso un'ampia gamma di reazioni, in particolare verso l'ossidazione di CO a bassa temperatura [22].

Negli ultimi anni, nel laboratorio "PROCEED" del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Salerno sono stati condotti numerosi studi sperimentali rivolti allo sviluppo di nuovi catalizzatori per l'abbattimento del particolato carbonioso emesso dai motori diesel, e le attività scientifiche sono state rivolte oltre che allo studio di nuovi approcci catalitici, anche allo studio di tecniche di rigenerazione innovative. In particolare, la rigenerazione assistita da microonde può rappresentare un'efficace tecnica di rigenerazione alternativa dei filtri antiparticolato, in quanto può essere condotta indipendentemente dalla temperatura dei gas di scarico e dalle condizioni operative poiché il riscaldamento è istantaneo e selettivo, essendo funzione delle sole proprietà dielettriche dei materiali. In letteratura sono presenti vari studi inerenti l'attività di catalizzatori a base di ossidi di rame e di ferro per l'ossidazione di soot in presenza di microonde: in particolare Ma et al. [23] hanno condotto esperimenti di ossidazione catalitica e non catalitica di soot, al fine di chiarire l'influenza delle microonde sulla catalisi. Essi hanno scoperto che il ferro e il rame sono tra i catalizzatori più attivi nel ridurre la temperatura di ignizione del soot da motore diesel, mentre il palladio è un componente necessario per raggiungere una combustione più completa. Inoltre, il catalizzatore contenente ferro è stato molto efficace ed energeticamente efficiente anche a basse potenze incidenti di microonde.

Pertanto, già in precedenti lavori del nostro gruppo di ricerca sono stati effettuati esperimenti di accumulo di particolato carbonioso e rigenerazione assistita da microonde di schiume ceramiche catalitiche, e si è visto che la presenza del catalizzatore favorisce la reazione di combustione del particolato [24]. Sulla base dei buoni risultati ottenuti, la ricerca ha proseguito nell'ottica di ottimizzare l'efficienza di filtrazione e la formulazione del catalizzatore: nel caso specifico l'attenzione è stata rivolta a materiali come il carburo di silicio (SiC) per il filtro e le ferriti per il catalizzatore, per le proprietà magnetiche e di semiconduttori che il SiC presenta (mostrate nella successiva tabella 1) e per le proprietà catalitiche mostrate dalle ferriti già in altri tipi di reazioni di ossidazione [25, 26].

**Tabella 1. Proprietà dielettriche di vari materiali [27]**

Materiale	Costante dielettrica, $\epsilon'$	Fattore di perdita dielettrica, $\epsilon''$
Diesel soot	10,700	3,600
Quarzo	3,800	0,001
Cordierite	2,900	0,140
Alumina ceramica $Al_2O_3$	8,900	0,009
Carburo di Silicio SiC	30,000	11,000

Come indicato nella Tabella 1, sia il SiC che il soot sono materiali che assorbono bene le microonde: pertanto sviluppando adeguatamente il DPF in SiC, le microonde possono riscaldare direttamente sia il filtro che la fuliggine accumulatasi, rendendo in tal modo la fase di rigenerazione molto veloce ed evitando, quindi, di dover preriscaldare i gas di scarico. In questa ottica si è voluto studiare l'effetto catalitico della ferrite di rame ( $CuFe_2O_4$ ), data l'elevata permittività degli ossidi di rame e ferro [24].

## 4 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 4.1 Impianto di laboratorio e materiali utilizzati

#### 4.1.1 Impianto di laboratorio

L'impianto realizzato per la conduzione delle prove di accumulo e rigenerazione del filtro antiparticolato in configurazione Wall Flow (canali di ingresso e di uscita alternativamente aperti e chiusi) è riportato nella Figura 5.

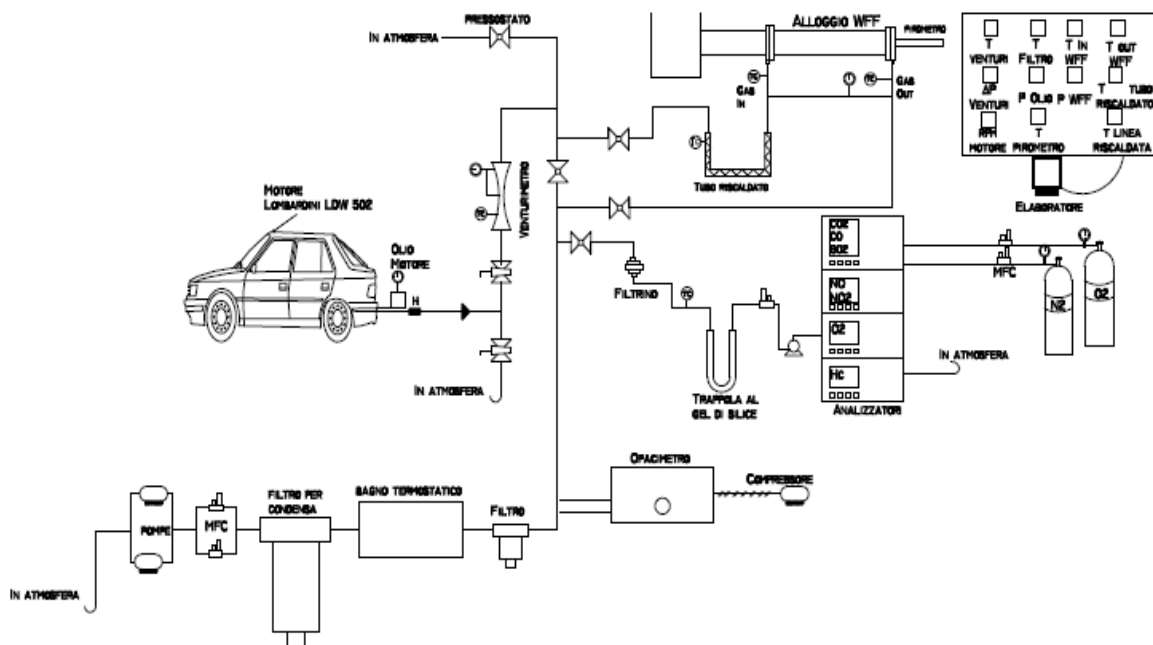


Figura 5. Rappresentazione schematica dell'impianto pilota utilizzato

Il nucleo centrale dell'impianto è un motore diesel bicilindrico, i cui gas di scarico vengono opportunamente convogliati per il campionamento e l'analisi in continuo dei principali inquinanti. La linea di campionamento è riscaldata in modo da evitare fenomeni di condensazione di vapor d'acqua e degli idrocarburi condensabili eventualmente presenti.

Attraverso un sistema di valvole di by-pass il gas può essere inviato al WFF oppure direttamente allo scarico.

Per controllare la temperatura della portata dei gas di scarico in ingresso al filtro, immediatamente prima della cavità dove è alloggiato il filtro è stato inserito uno scambiatore di calore a geometria anulare realizzato con due resistenze a candela di SiC poste nella zona interna dei tubi, mentre il gas da riscaldare passa nella sezione anulare.

Le due resistenze sono state dimensionate per il riscaldamento della portata gassosa dalla temperatura iniziale di circa 150 °C, fino alla temperatura di 900 °C, mentre il monitoraggio della potenza erogata dalle resistenze viene effettuato in continuo mediante la misura diretta della corrente inviata alle resistenze.

La corrente gassosa viene inoltre inviata ad un sistema di analisi in cui vengono monitorate in continuo le concentrazioni di CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> e prelevata da un opacimetro che fornisce una misura indiretta della concentrazione di soot (opacità) presente.

Su tutta la linea è presente un sistema di monitoraggio e controllo delle temperature tramite l'utilizzo di termocoppie di tipo K e di lettori o controllori di temperatura. E' presente inoltre un sensore di pressione tra ingresso e uscita del WFF per monitorare le perdite di carico nel filtro.

Il controllo della portata di gas esausti passante attraverso il WFF è effettuato tramite due controllori di portata (MFC) in parallelo che consentono quindi di realizzare le prove sperimentali di accumulo e rigenerazione variando in maniera controllata la portata di gas.

Per tutti i parametri più importanti, i lettori di temperatura e pressione sono stati collegati ad una scheda di conversione analogico-digitale per l'acquisizione dei dati direttamente su un computer.

Durante una tipica prova di sporcamento, si ha un aumento nel tempo del  $\Delta P$  sul filtro in seguito all'accumulo del soot.

Quando il  $\Delta P$  raggiunge un determinato valore si avvia il processo di rigenerazione che come abbiamo precedentemente accennato avviene riscaldando i gas di scarico, secondo una programmata definita dalla temperatura iniziale fino a completa rigenerazione.

In alternativa, nella rigenerazione con microonde il riscaldamento avviene in modo completamente differente, perché in questo caso è solo il filtro ad essere riscaldato, mentre i gas provenienti dal motore entrano ad una temperatura di 160-220 °C.

Nel primo caso viene utilizzato, immediatamente prima dell'ingresso dei gas al filtro, uno scambiatore di calore anulare.

Nel secondo caso, invece, un generatore di microonde da 2 kW è montato a monte della guida in cui è alloggiato il filtro, la cui potenza erogata è misurata istantaneamente mediante una pinza amperometrica.

In questo caso il sistema è dotato di un programma di controllo su PC che consente anche il monitoraggio in continuo della potenza delle microonde incidenti, assorbite e riflesse.

#### 4.1.1.1 Motore Lombardini LDW 502

I gas di scarico da trattare ed analizzare provengono dal motore diesel Lombardini LDW 502 raffreddato a liquido.

Le principali applicazioni di questo tipo di motore nel settore sono: city-car a propulsione termica o ibrida, minibus, piccoli veicoli commerciali e minivetture senza patente o con patente A.

Di seguito è riportata la scheda tecnica del motore utilizzato:

**Tabella 2. Scheda tecnica motore Lombardini LDW 502**

Motore Lombardini LDW 502	
Numero cilindri	2
Alesaggio e corsa [mm]	72 x 62
Cilindrata [cm <sup>3</sup> ]	505
Quantità olio [lt]	1.4
Peso a secco [Kg]	60
Altezza [mm]	486
Larghezza [mm]	452
Lunghezza [mm]	564

L'avviamento del motore avviene naturalmente con una chiave e in due tempi: con un primo scatto si accendono le spie poi si attende lo spegnimento della spia preriscaldamento candele e si avvia il motore con un secondo scatto della chiave.

Per regolare lo sforzo compiuto dal motore è stato realizzato un freno idraulico ottenuto collegando al volano dell'albero motore una pompa da 13 l/min per la pressurizzazione controllata di un polmone a sacca con olio sintetico per alte temperature. Pertanto, una volta definito il valore del numero di giri a cui si vuol condurre la prova, lo sforzo compiuto dal motore viene fissato aprendo tale circuito attraverso una specifica elettrovalvola e regolando con un opportuno regolatore di pressione il valore della pressione dell'olio nel polmone a sacca.

Infine, grazie ad un sistema di controllo elettronico motorizzato è stato possibile regolare e controllare il numero di giri indipendentemente dalle condizioni operative e quindi lo studio del loro effetto sul comportamento dei filtri.

#### 4.1.1.2 Scambiatore anulare

Per controllare la temperatura dei gas in ingresso al filtro, è stato progettato uno specifico scambiatore di calore realizzato in acciaio AISI 316, a geometria anulare. Il calore viene generato con due resistenze a candela di SiC poste nella zona interna dei tubi, mentre il gas da riscaldare passa nella sezione anulare (Figura 6).

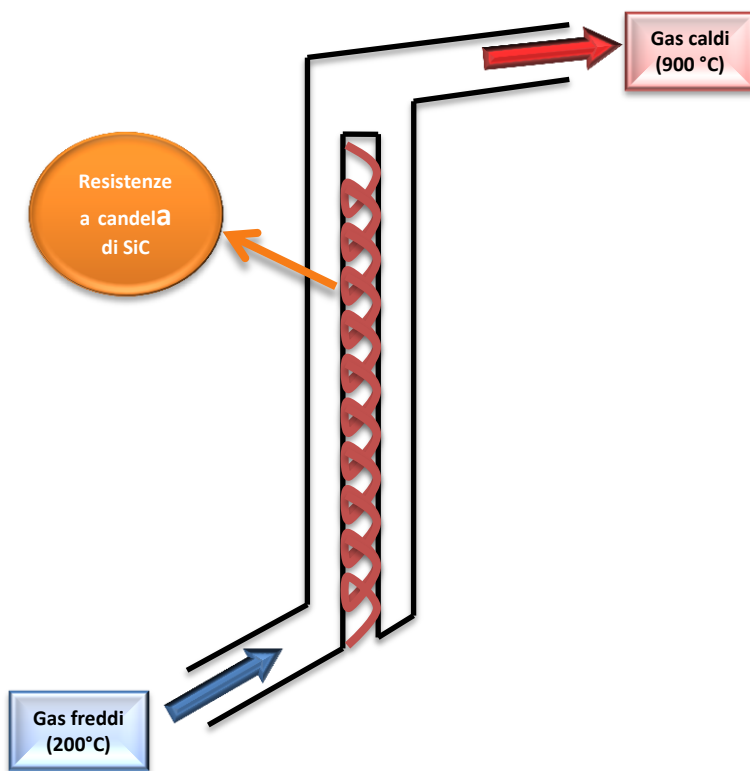


Figura 6. Schema di principio dello scambiatore anulare

Le due resistenze sono state dimensionate per il riscaldamento della portata gassosa dalla temperatura iniziale di circa 200 °C, fino alla temperatura di 900 °C, mentre il controllo della potenza viene effettuato mediante uno specifico misuratore-controllore di temperatura, in modo da poter realizzare la rigenerazione controllata del filtro.

I gas una volta preriscaldati ad elevata temperatura vengono inviati al WFF, sul quale vi è depositato il soot. Quando la temperatura raggiunge il valore a cui avviene la reazione di combustione del particolato presente sulla superficie del filtro, si realizza la rigenerazione del filtro.



#### 4.1.1.3 Opacimetro

Nel sistema di analisi dei gas esausti sono state installate le connessioni di prelievo e reimmissione del gas da parte di un opacimetro. Tale strumento, Opacimetro AVL 439, è conforme alle seguenti regolamentazioni:

- EC Council Directive 72\306\EEC resp. ECE R24
- EC Council Directive 77\537\EEC incl. Addendum 82\890\EEC
- EC Council Directive 1999\96\EEC

L'opacimetro (Figura 7) è uno strumento di misura della opacità dei fumi, generalmente utilizzato in campo automobilistico per la determinazione del livello di inquinamento del motore Diesel e della loro messa a punto. È importante notare che l'opacimetro fornisce una misura del livello di fumosità del motore, ma non un'analisi degli inquinanti prodotti, come invece avviene nel caso dell'analizzatore gas, impiegato per i motori a ciclo Otto.



Figura 7. Opacimetro AVL

Il principio di funzionamento su cui si basa un opacimetro, consiste nell'attenuazione dell'intensità di un fascio luminoso, causato dall'assorbimento ottico da parte delle particelle solide (particolato) e gassose presenti nel fumo e dall'effetto di irraggiamento. Una sorgente luminosa, costituita da una lampada o un LED, e una lente focalizzante producono un fascio luminoso collimato che attraversa il centro della colonna di fumo, dove una parte della luce è assorbita o irradiata, attenuando così l'intensità luminosa che raggiunge il ricevitore, formato da una lente focalizzante e da una fotocellula o fotodiodo. La differenza tra il segnale elettrico prodotto dal ricevitore in assenza di fumo (fase di azzeramento) ed il segnale prodotto durante l'immissione del fumo nella camera di misura, dà una misura dell'intensità luminosa assorbita dalla colonna di fumo e permette, quindi, il calcolo della sua opacità.

**Trasmittanza** (simbolo  $\tau$ ) – È la frazione di luce trasmessa da una sorgente, attraverso un percorso oscurato dai fumi, che raggiunge l'osservatore o il ricevitore dello strumento

$$\tau = \frac{I}{I_0} * 100\% \quad (1)$$

dove  $I$  è l'intensità luminosa che raggiunge il ricevitore quando la zona di misura è oscurata dai fumi,  $I_0$  è l'intensità luminosa che raggiunge il ricevitore quando la zona di misura è riempita di aria pulita.

**Opacità percentuale** (Simbolo **N**) – La frazione di luce trasmessa da una sorgente, attraverso un percorso oscurato dai fumi, che non può raggiungere l’osservatore o il ricevitore dello strumento

$$N = (100 - \tau)\% \quad (2)$$

**Lunghezza effettiva del percorso ottico** (Simbolo **L<sub>a</sub>**) – La lunghezza (in metri) del fascio luminoso, dall’emettitore al ricevitore, che viene intersecato dal flusso dei gas di scarico, corretta degli effetti di non uniformità dovuti ai gradienti di densità e agli effetti dello strato limite.

**Coefficiente di assorbimento della luce** (simbolo **k**) - così definito dalla legge di Lambert-Beer:

$$k = \frac{-1}{L_a} \ln \left( 1 - \frac{N}{100} \right) = \frac{-1}{L_a} \ln \frac{\tau}{100} \quad (3)$$

L’unità di misura della **k** è in 1/m se **L<sub>a</sub>** è espresso in metri.

#### 4.1.1.4 Analizzatori ABB AO2000

Parte dei gas esausti prima di essere inviati allo scarico sono prelevati dalla linea di campionamento e inviati al sistema di analizzatori (figura 8).

La portata di gas prelevata viene aspirata da una pompa e regolata da un MFC. Al fine di assicurare il corretto funzionamento degli analizzatori, il gas viene prima filtrato per eliminare il soot presente, e poi fatto fluire attraverso una trappola al gel di silice per l’eliminazione dell’acqua mediante adsorbimento.

Il sistema di analisi, opportunamente collegato ad un elaboratore, fornisce misure in continuo sulla composizione (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>) della corrente gassosa aspirata.

Sono stati utilizzati analizzatori ABB AO2000, in particolare, due Uras 14, due Magnos 106, un Limas 11 HW, e un MultiFID 14.

In ogni analizzatore sono presenti una cella dove fluisce il campione gassoso prelevato dai gas di scarico e un rilevatore.

Il rilevatore è il cuore dello strumento perché è in grado di determinare un effetto misurabile di natura meccanica, elettrica, ottica, chimica o altra correlato alla presenza di una specie gassosa nella cella ad una determinata concentrazione.

I segnali in uscita da tali strumenti vengono acquisiti e registrati mediante computer grazie ad una scheda di acquisizione dati FP1000 della National Instruments.



**Figura 8. Analizzatori in continuo ABB**

Attraverso un'interfaccia grafica creata in ambiente Labview è possibile osservare istantaneamente gli andamenti delle concentrazioni in gioco. Successivamente i dati vengono elaborati e presentati sotto forma di grafici dove sono riportate le concentrazioni contro il tempo.

#### **4.1.1.5 Generatore di microonde FMG 2,0 kW**

Per l'applicazione delle microonde è stato impiegato un generatore a potenza variabile continuamente nell'intervallo 300-2000 W, sviluppato dalla Fricke and Mallah Microwave Technology GmbH (Figura 9).



**Figura 9. Generatore di microonde FMG 2,0kW della Fricke and Mallah Microwave Technology GmbH**

In Tabella 3 è riportata la scheda tecnica del generatore di microonde utilizzato:

**Tabella 3. Scheda tecnica del generatore di microonde utilizzato in laboratorio**

Microwave Generator FMG 1x2,0kW	
Main supply voltage	L/N/PE AC 50Hz 230V
Main power consumption	Max 3kVA
Microwave -Power	2000W max
Anode voltage	-4000V
Anode current	725 mA
Microwave frequency	2450 MHz ±15MHz
Water cooling	≥3 l/min, 3 bar max

Il **magnetron** è un tipo di valvola termoionica (tubo a vuoto) ad alta potenza destinata alla produzione di microonde non coerenti. Il magnetron è anche un sistema in grado di accoppiare un campo magnetostatico ed una radiofrequenza ai fini di depositare film sottili di dielettrici o metalli non magnetici, impiegato industrialmente e per scopi di ricerca negli apparati di deposizione fisica detti sputtering.

Il magnetron è costituito da una camera con sezione circolare circondata da lobi, in cui è stato effettuato il vuoto. Al centro è collocato un filo mantenuto incandescente, il catodo, e ad un potenziale elettrico negativo molto elevato, costante o impulsivo. Parallelamente all'asse della camera è mantenuto un campo magnetico prodotto da un magnete permanente. Il filamento e il catodo sono un unico elettrodo realizzato in solido filo di tungsteno a forma elicoidale con un numero di spire variabile fra 8 e 12, di raggio circa pari alla lunghezza. Il catodo è rivestito di un materiale idoneo ad emettere elettroni.

Gli elettroni emessi per effetto termoionico dal filamento tendono a muoversi verso le pareti della camera, mantenute a potenziale zero, che corrispondono all'anodo, positivo rispetto al catodo. La presenza del campo magnetico però causa una curvatura nella loro traiettoria per effetto della forza di Lorentz, portandoli a seguire un percorso a spirale.

Sul perimetro della camera sono ricavate delle aperture opportunamente spaziate e comunicanti con delle cavità. Gli elettroni, raggiungendo il bordo delle cavità si riuniscono in fasci che vibrano e producono un campo elettromagnetico ad alta frequenza.

Una parte di questo campo è prelevato da una speciale antenna connessa ad una guida d'onda (un tubo metallico in grado di convogliare le microonde), e da questa inviato al carico utilizzatore, che sia la camera del forno a microonde oppure una antenna trasmittente.

La dimensione delle cavità determina la frequenza di risonanza e quindi la frequenza delle onde radio prodotte. Questa frequenza non è molto precisa né modificabile. Ove sia richiesta precisione si usano altri dispositivi, per esempio il Klystron. La potenza irradiata dipende dalla tensione applicata e dalle caratteristiche costruttive del tubo.

#### 4.1.1.6 Sistema di acquisizione dati

Sull'intera linea di campionamento è presente un sistema di monitoraggio e controllo della temperatura. In punti differenti della linea infatti, sono state inserite delle termocoppie di tipo K opportunamente collegate a lettori o controllori di temperatura.

I segnali in uscita da tali strumenti vengono acquisiti e registrati su un computer grazie alla scheda di acquisizione dati FP1000 della National Instruments. Tramite un'interfaccia grafica creata in ambiente Labview è possibile osservare istantaneamente gli andamenti delle temperature in gioco.

Contemporaneamente al monitoraggio delle temperature sulla linea è possibile acquisire e registrare anche l'andamento della pressione differenziale sul WFF.

#### 4.1.2 Materiali

I filtri Wall Flow utilizzati nel nostro lavoro di ricerca sono monoliti interamente in carburo di silicio (SiC) e sono stati realizzati dalla PIRELLI ECO TECHNOLOGIES. Hanno forma di parallelepipedo e presentano canali di filtrazione a base quadrata, come mostrato nella Figura 10, e sono stati opportunamente sagomati per essere alloggiati all'interno del reattore utilizzato nel nostro laboratorio:

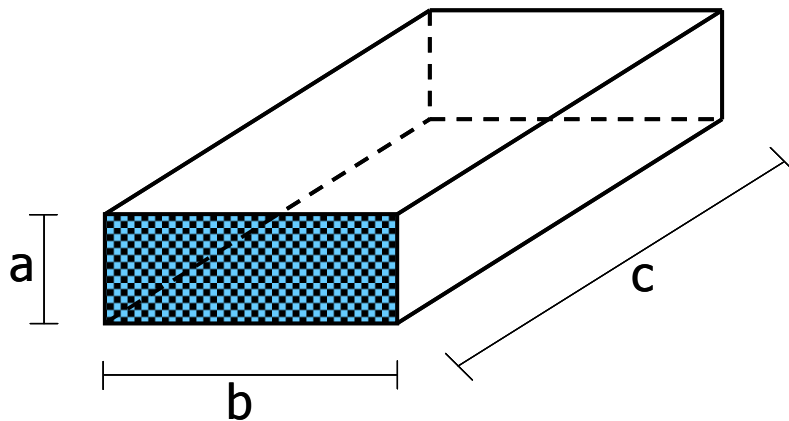


Figura 10. Wall Flow Filters utilizzati, prodotti dalla PIRELLI ECO TECHNOLOGIES

In Tabella 4 sono riportate le dimensioni caratteristiche e i numeri di canali presenti nei filtri utilizzati.

Tabella 4. Caratteristiche geometriche dei filtri utilizzati

N. di canali totali	N. di canali aperti	Lato dei canali (L) [mm]	Spessore parete filtrante [mm]	a [mm]	b [mm]	c [mm]
585	277	1,5	0,6	36	80	124

## 4.2 Attività sperimentali

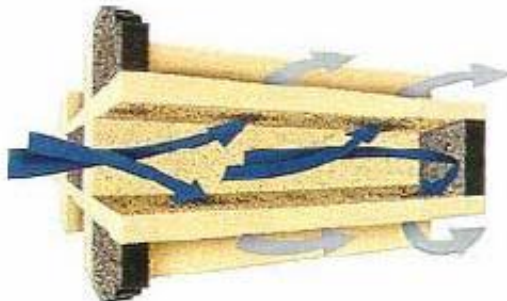
### 4.2.1 Scelta del sistema di abbattimento

Dati gli incoraggianti risultati avuti in passato utilizzando la Ferrite di Rame ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) depositata su supporti in SiC per l'abbattimento di particolato carbonioso allo scarico di motori Diesel [28, 29], in questa attività di ricerca si è voluto migliorare ulteriormente le prestazioni del filtro antiparticolato in termini di attività catalitica per abbassare ulteriormente la temperatura di rigenerazione e ridurre, in tal modo, l'energia richiesta per ossidare il soot accumulato.

**Come già detto, il modo più efficiente di diminuire significativamente, o addirittura eliminare, le emissioni inquinanti è di impiegare un sistema catalitico basato sull'ossidazione degli inquinanti: data in particolar modo la presenza del particolato carbonioso nei gas esausti, il miglior sistema di abbattimento è sicuramente un Filtro ceramico in forma di monolite a pareti filtranti di tipo Wall Flow, caratterizzati da canali di ingresso e uscita alternativamente aperti e chiusi (**

Figura 11).

Nel caso specifico l'attenzione è stata rivolta a materiali come il carburo di silicio (SiC) per il filtro e le ferriti per il catalizzatore, per le proprietà magnetiche e di semiconduttori che il SiC presenta (mostrate nella tabella 1) e per le proprietà catalitiche mostrate dalle ferriti già in altri tipi di reazioni di ossidazione [24,25].



**Figura 11. Monolite ceramico con flusso a parete (Wall Flow Filter)**

Uno dei punti cruciali della preparazione dei filtri catalitici è sicuramente quello relativo alla fase di deposizione delle specie attive sul filtro Wall Flow Pirelli descritto precedentemente.

I filtri catalitici sono stati preparati mediante ripetuti cicli di impregnazione dei supporti nella soluzione acquosa dei precursori (Iron(III) Nitrate 9-hydrate e Copper(II) Nitrate 3-hydrate), essiccazione in stufa e calcinazione in muffola, fino ad ottenere il carico voluto di specie attive: in particolare sono stati preparati filtri con un carico di specie attive pari a 15%, 20%, 25% e 30%.

Le varie fasi di preparazione sono descritte di seguito:

- Step 1: impregnazione del supporto in carburo di silicio nella soluzione acquosa contenente i precursori per mezz'ora a 80 °C.
- Step 2: Essiccazione in stufa a 60 °C fino alla completa asciugatura dei supporti.
- Step 3: ripetizione dello step 1.
- Step 4: ripetizione dello step 2.
- Step 5: Calcinazione in muffola a 1000 °C per mezz'ora, seguita da raffreddamento lento fino a 500 °C ed infine raffreddamento brusco in aria.

Rispetto alla procedura di preparazione messa a punto in passato [28] sono state variate le fasi di essiccazione e di calcinazione, per due motivi:

- 1) innanzitutto la fase di essiccazione è lo stadio limitante dell'intero processo di preparazione, in quanto è in questa fase che si ottiene la dispersione ottimale delle specie attive all'interno delle porosità del supporto: ci si è accorti che un'essiccazione condotta alle velocità tipicamente usate per tale stadio porta alla deposizione delle specie attive solo sulla superficie esterna dei canali e alla conseguente occlusione dei pori. Per tale motivo la temperatura di essiccazione è stata ridotta, verificando che il valore ottimale è pari a 60 °C ed è stato anche determinato che la durata ottimale è pari a 30 ore. Con tali modifiche si è riusciti ad avere un carico di specie attive sui filtri superiore al 15% (limite raggiunto in precedenza).
- 2) Inoltre è stata ottimizzata anche la fase successiva di calcinazione del filtro catalizzato, in quanto si è verificato che nelle condizioni precedentemente messe a punto per la preparazione del solo catalizzatore, si verificava la formazione di micro fessurazioni che compromettevano l'applicabilità del filtro. In particolare è stata determinata la seguente procedura: riscaldamento brusco a 1000 °C per 30 minuti, raffreddamento lento fino a 500 °C e poi raffreddamento brusco fino a temperatura ambiente. Queste modifiche consentono sia la formazione delle necessarie fasi cristalline per l'attività catalitica, sia di evitare la formazione delle micro fessure.

Soprattutto l'ultimo punto è stato suffragato anche da un'attenta analisi bibliografica: in particolare già in passato è stato notato che i filtri in carburo di silicio sono sensibili al raffreddamento brusco [28]. Infatti si è visto che per  $\Delta T$  pari a circa 700 °C o oltre, la formazione di crepe è molto accentuata, mentre diminuisce per  $\Delta T$  intorno ai 400 °C.

Nella Figura 12 sono mostrate le crepe originatesi nei filtri preparati con la vecchia procedura.



**Figura 12. Crepe originatesi per shock termico**

Sono stati, quindi, preparati filtri catalitici con carichi di Ferrite di Rame del 15%, 20%, 25% e 30% in peso.

#### 4.2.2 Realizzazione e fornitura di filtri wall flow

A partire da campioni di materiale già in nostro possesso, e a valle dell'attività condotta per l'ottimizzazione della procedura di preparazione dei filtri catalitici descritta al punto precedente, sono stati opportunamente realizzati, in base alle dimensioni della linea sperimentale fornite da ENEA, i filtri non catalitici e catalitici da provare direttamente allo scarico della caldaia in possesso del ENEA UTTS - Saluggia Research Center sito in Saluggia (VC).

In particolare sono stati realizzati e spediti ad ENEA n° 5 filtri non catalitici, n° 3 filtri catalitici con il 15% in peso di specie attive, n° 3 filtri catalitici col 25% in peso di specie attive. Tutti i filtri (Figura 13) hanno le seguenti dimensioni:

- Diametro 26 mm
- Lunghezza 125 mm



Figura 13. Filtri realizzati per le prove allo scarico della caldaia in ENEA

### 4.2.3 Efficienza di filtrazione

Per poter determinare l'efficienza di filtrazione dei Filtri Wall Flow in SiC, è stata dapprima ricavata la correlazione tra la concentrazione di particolato carbonioso e l'opacità media nei gas esausti. A tale scopo sono state effettuate prove al variare del carico del motore attraverso le quali è stato possibile misurare l'opacità della corrente contemporaneamente alla concentrazione di soot.

L'utilizzo di un filtro, sul quale viene inviata una portata nota e costante regolata da un controllore-regolatore di portata (MFC), ha reso possibile valutare la concentrazione di particolato tramite differenza di peso tra il filtro scarico e il filtro sul quale si è depositato il soot in un determinato intervallo di tempo. La concentrazione viene quindi calcolata come:

$$C = \frac{M}{Q \cdot \Delta t} \quad (4)$$

dove:

- -M è la massa di soot raccolto sul filtro
- -Q è la portata volumetrica di gas che attraversa il filtro
- -Δt è l'intervallo di tempo in cui il gas attraversa il filtro

L'opacità media della corrente gassosa è stata valutata attraverso l'utilizzo dell'opacimetro descritto precedentemente.

A questo punto, note le concentrazioni di particolato nella corrente gassosa a monte e a valle della filtrazione, è possibile ricavare l'efficienza di filtrazione dei Wall Flow tramite la seguente relazione:

$$\eta_f = \frac{C_{monte} - C_{valle}}{C_{monte}} \cdot 100 \quad (5)$$

in cui:

- $C_{monte}$  è la concentrazione di soot nella corrente da filtrare
- $C_{valle}$  è la concentrazione di soot nella corrente filtrata.

Entrambe le concentrazioni vengono valutate tramite la correlazione tra l'opacità e la concentrazione di particolato nei gas esausti.

Variando le condizioni operative del motore, ossia facendo variare il numero di giri e la pressione dell'olio sono state calcolate le efficienze di filtrazione nei wall flow. Nella Tabella 5 sono riportati i risultati ottenuti:



**Tabella 5. Efficienza di filtrazione al variare del numero di giri del nostro motore diesel**

rpm	Opacity <sub>in</sub> [%]	C <sub>monte</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	Opacity <sub>out</sub> [%]	C <sub>valle</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	Eff [%]
600	58,9	143,1	0,3	0,5	<b>99,7</b>
1100	24,9	58,2	0,2	0,4	<b>99,4</b>
1500	29,5	69,3	0,1	0,1	<b>99,8</b>
1900	13,8	31,2	0,1	0,2	<b>99,7</b>

E' possibile notare che a diverse condizioni operative l'efficienza dei filtri è sempre maggiore del 95%.

#### 4.2.4 Caratterizzazione dei filtri preparati

I filtri realizzati sono stati caratterizzati attraverso analisi termo gravimetrica (TG-DTA), microscopia a scansione elettronica (SEM), spettroscopia (EDX), porosimetria a penetrazione di mercurio, analisi XRD, Riduzione in Programmata di Temperatura (TPR), test di aderenza delle specie attive e prove di resistenza meccanica.

##### 4.2.4.1 Test di aderenza delle specie attive

L'aderenza delle specie attive al filtro è stata valutata misurando la perdita di peso causata dall'esposizione agli ultrasuoni dei monoliti catalitici, seguendo la procedura sperimentale riportata in letteratura [30]. I campioni sono stati immersi in un beaker contenente etere di petrolio (Carlo Erba), e il tutto è stato posto in un bagno ad ultrasuoni CP104 (EIA SpA) riempito con acqua distillata alla temperatura di 25 ° C, impostato al 60% della sua potenza nominale, per 30 minuti. Prima della prova, attraverso i monoliti è stata soffiata aria compressa per rimuovere eventuali residui. Le variazioni di peso sono state registrate durante la prova ad intervalli regolari di 5 minuti dopo l'essiccazione dei monoliti a 120 ° C e il loro raffreddamento fino a temperatura ambiente.

Le perdite di peso dei campioni sono state valutate secondo la seguente formula:

$$\text{Perdita di peso} = \frac{\text{Peso iniziale} - \text{Peso finale}}{\text{Peso iniziale}} \times 100 \quad (6)$$

I risultati, riportati nella Figura 14, sono caratterizzati da perdite di peso minori di quelle riportate in letteratura per supporti ricoperti da uno strato di washcoat [30], mostrano l'elevata stabilità meccanica dei monoliti catalitici e confermano l'ottima adesione delle specie attive al supporto strutturato, ottenuta anche in assenza di washcoat.

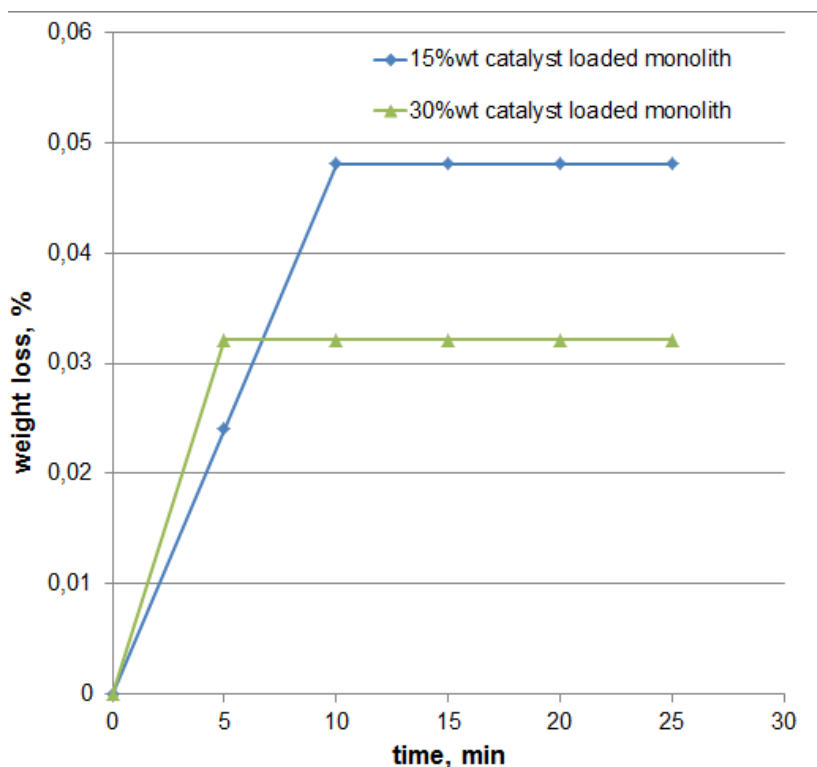


Figura 14. Test di adesione delle specie attive effettuati sui monoliti catalitici con il 15 e 30% in peso di specie attive

#### 4.2.4.2 Analisi XRD

Al fine di verificare se con la procedura descritta in precedenza si forma  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nella forma cristallina voluta, abbiamo analizzato la polvere ottenuta dalla soluzione contenente i precursori dopo essiccazione a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  e calcinazione  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  attraverso diffrattometria ai raggi X (XRD), svolta con un micro diffrattometro Rigaku D-max-RAPID, usando radiazioni  $\text{Cu-K}\alpha$ .

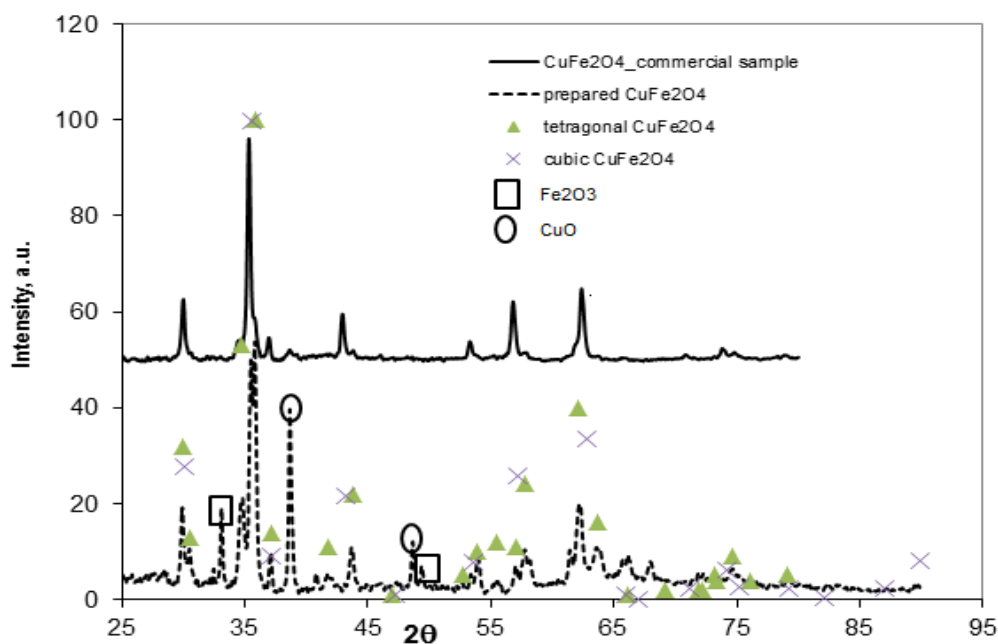


Figura 15. Confronto tra gli spettri XRD del campione preparato e campioni di riferimento

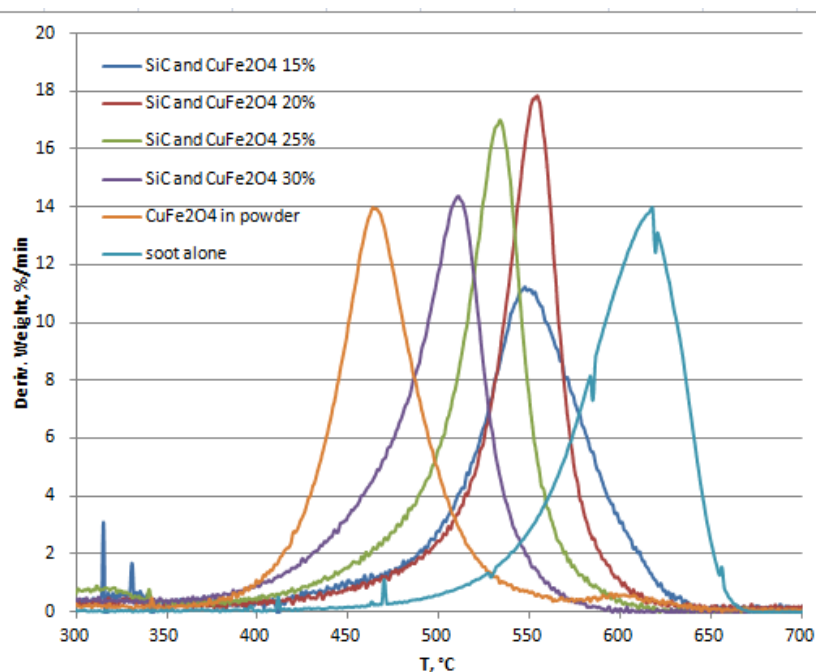
I risultati sono riportati nella Figura 15, dove il modello di diffrazione del campione ottenuto come precedentemente descritto è confrontato con differenti campioni di Ferrite Cubica (database 77-0010), Tetragonale (database 34-0425) e con una Ferrite commerciale (Sigma-Aldrich).

L'analisi XRD mostra la presenza nella Ferrite di Rame preparata dei tipici picchi di  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nella sua forma tetragonale e cubica; si osservano inoltre i picchi corrispondenti ad impurità ( $\text{CuO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

#### 4.2.4.3 Analisi termogravimetriche

Sono state eseguite analisi TG-DTA simultanee di solo soot e di soot miscelato in mortaio con polveri di filtro Wall Flow Pirelli non catalitico e catalitico con un carico di specie attive di 15%, 20%, 25% e 30% in peso. La strumentazione utilizzata è un analizzatore SDT Q600 TA accoppiato con uno spettrometro di massa.

I campioni sono stati riscaldati in flusso di aria (flusso =  $100 \text{ Ncm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) da 293 a 973 K con una velocità di riscaldamento di  $10 \text{ K min}^{-1}$ . I risultati sono mostrati nella Figura 16.



**Figura 16. Analisi DTG in aria di miscele soot-filtro catalitico a diversi carichi di  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$**

La curva relativa al solo soot (Figura 16) mostra la bassa reattività di questo materiale, la cui combustione inizia solo a circa  $550^\circ\text{C}$ , con una velocità massima di reazione a circa  $620^\circ\text{C}$ . I risultati relativi al soot miscelato con la ferrite di rame preparata in polvere mostrano che la temperatura di ignizione del soot è abbassata a  $380^\circ\text{C}$  e la temperatura a cui si ha la massima velocità di reazione è pari a circa  $450^\circ\text{C}$ , confermando la buona attività catalitica nei confronti dell'ossidazione del soot. Confrontando i risultati relativi al soot miscelato col filtro catalitico, si nota che all'aumentare del carico di specie attive diminuiscono la temperatura di ignizione e la temperatura di massima velocità di reazione e, cosa ancora più importante, aumenta la velocità della reazione catalitica di combustione.

#### 4.2.4.4 Analisi SEM

I campioni sono stati analizzati attraverso microscopia elettronica a scansione (SEM), usando un microscopio elettronico a scansione (SEM mod. LEO 420 V2.04, ASSING), e spettroscopia a raggi X ad energia dispersiva (EDX), svolta in un analizzatore a raggi X ad energia dispersiva (EDX mod. INCA Energy 350, Oxford Instruments, Witney, UK).

Nella Figura 17, in cui è mostrato il confronto tra un canale di filtro non catalitico e quello di filtro catalitico, si evidenzia come la procedura di preparazione messa a punto consente di avere un'omogenea distribuzione delle specie attive sul filtro.

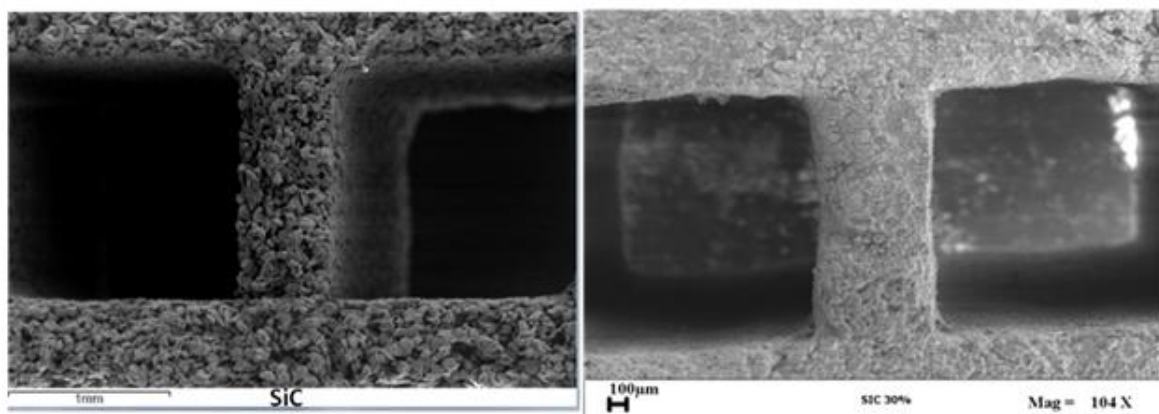


Figura 17. Canale frontale di filtro non catalitico e filtro catalitico

Nella Figura 18 è mostrato il confronto tra campioni di filtro non catalitico e di filtro catalitico a vario carico di specie attive, in cui si evidenzia in misura maggiore l'omogenea distribuzione delle specie attive; si può notare, inoltre, che all'aumentare del carico di specie attive, diminuisce il diametro dei pori dei canali interni, così come confermato dalle analisi porosimetriche (descritte nel paragrafo successivo).

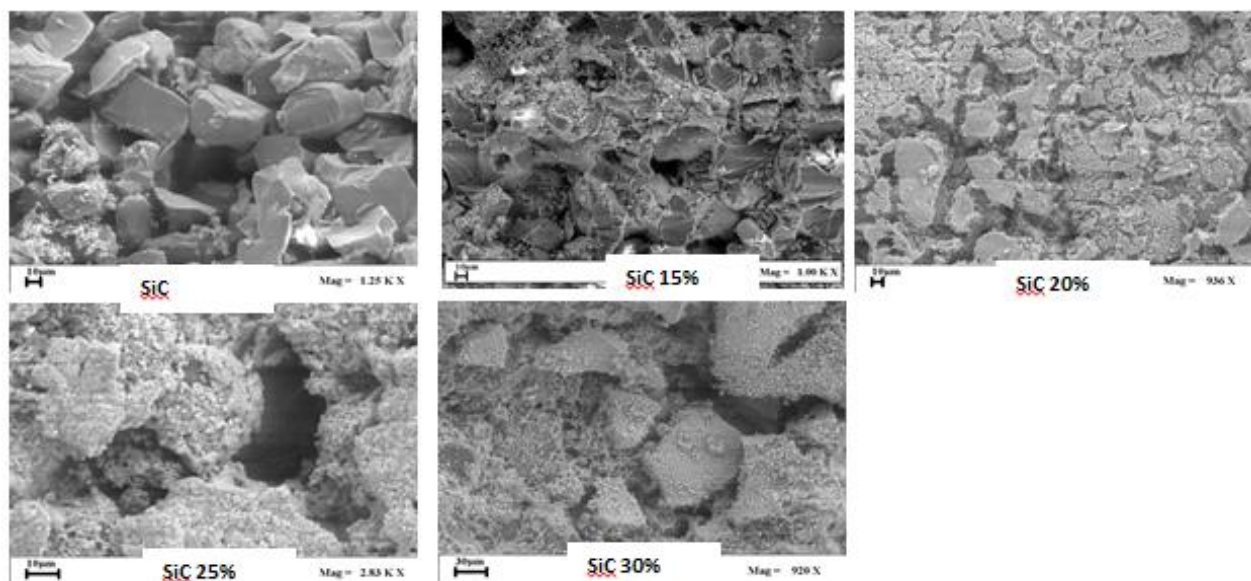


Figura 18. Immagini SEM di campioni di filtro catalitico a vario carico di specie attive

L'omogenea distribuzione delle specie attive sul filtro è anche confermata dalla mappatura dei singoli componenti mostrata nella Figura 19.

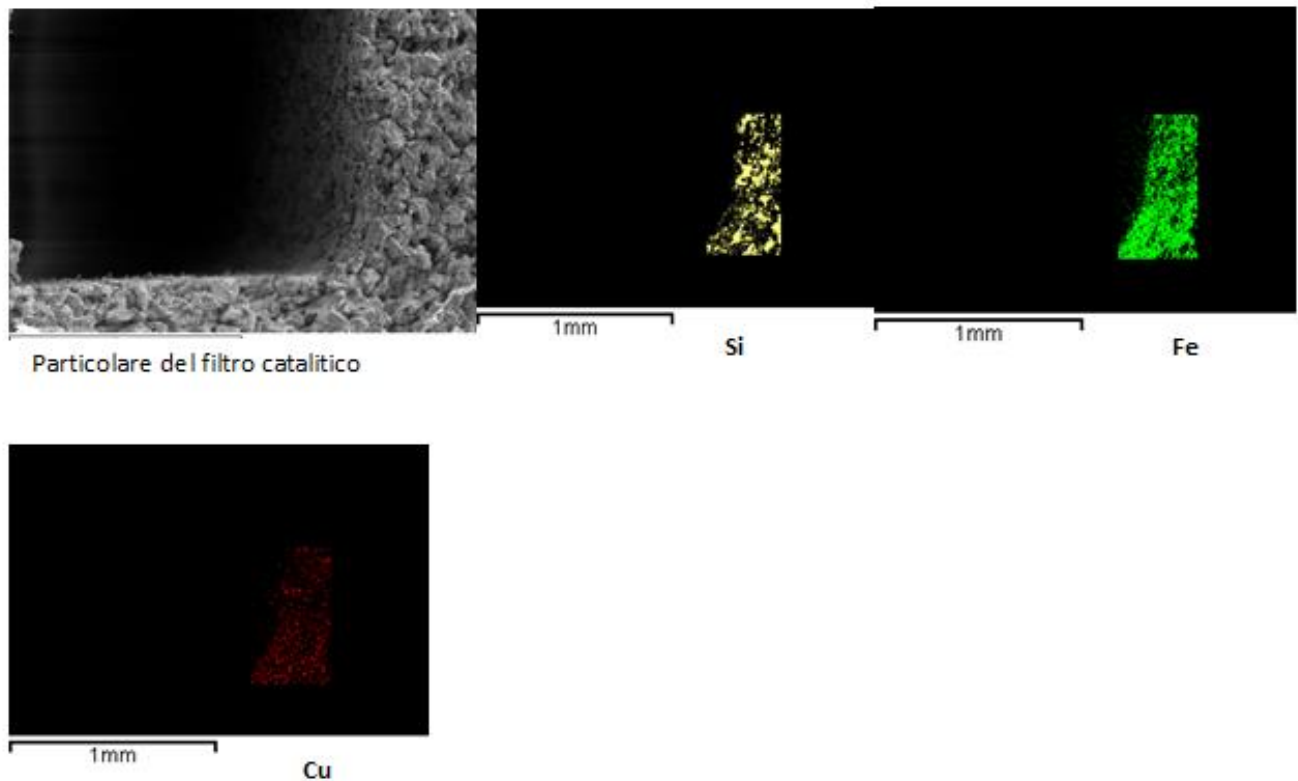


Figura 19. Mappatura delle specie attive sul filtro catalitico

#### 4.2.4.5 Analisi porosimetriche

Le caratteristiche porosimetriche dei filtri catalitici e non catalitici sono state ricavate con la tecnica a penetrazione di mercurio, che consente di valutare la dimensione media ed il volume totale dei pori, tramite l'utilizzo degli strumenti "PASCAL 140" e "PASCAL 240" della THERMO FINNIGAN e sono riportate numericamente nella

e graficamente nella Figura 19.

Tabella 6. Diametro e volume totale dei pori dei filtri non catalitici e catalitici

	Diametro medio dei pori ( $\mu\text{m}$ )	Volume totale dei pori ( $\text{mm}^3/\text{g}$ )
Filtro non catalitico	17,0	329,8
Filtro catalitico con 15% in peso di $\text{CuFe}_2\text{O}_4$	14,7	263,6
Filtro catalitico con 20% in peso di $\text{CuFe}_2\text{O}_4$	13,3	246,7
Filtro catalitico con 25% in peso di $\text{CuFe}_2\text{O}_4$	12,2	143,1
Filtro catalitico con 30% in peso di $\text{CuFe}_2\text{O}_4$	12,1	134,2

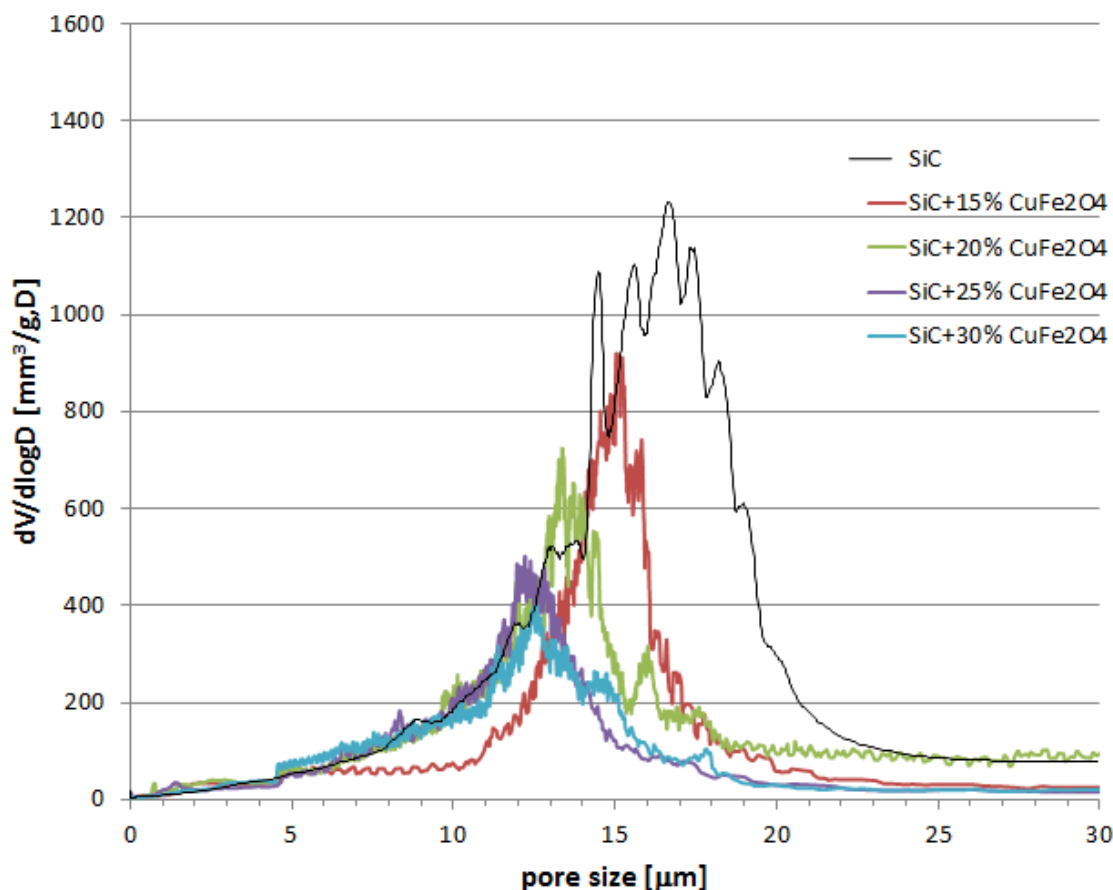
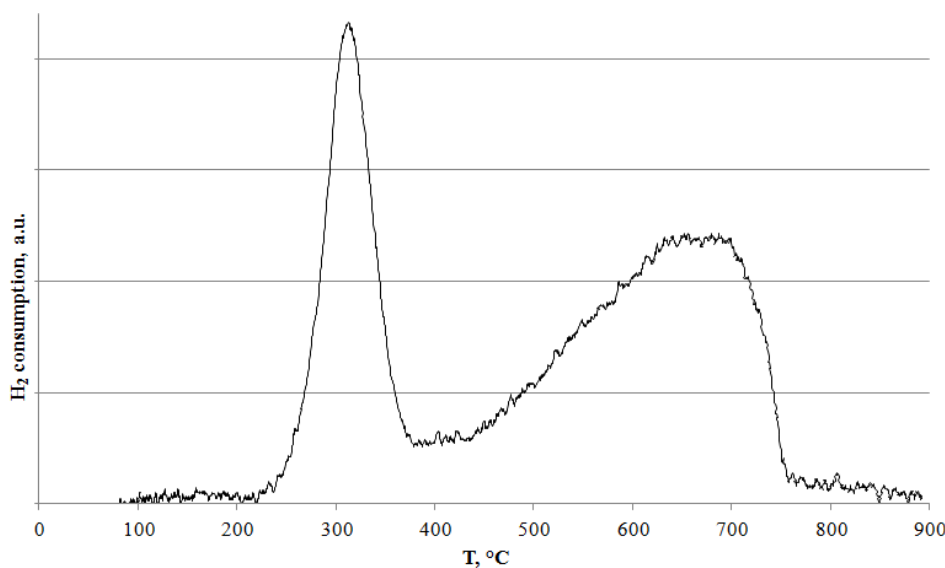


Figura 20. Distribuzione delle dimensioni dei pori al variare del carico di specie attive

L'analisi dei dati riportati nella tabella 6 evidenzia il fatto che la diminuzione del diametro medio dei pori è maggiore aumentando il carico di specie attive fino al 20%, mentre l'ulteriore aumento del carico di specie attive fino al 30% comporta una leggera diminuzione del volume totale dei pori e del diametro medio dei pori.

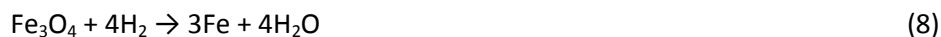
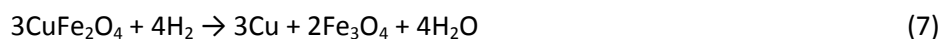
#### 4.2.4.6 Prova di TPR in H<sub>2</sub>

La prova di Riduzione in Programmata di Temperatura (TPR) è stata condotta riscaldando un monolite col 15% in peso di specie attive da temperatura ambiente fino a 900°C con una velocità di riscaldamento di 5°C/min con un flusso di 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. I parametri caratteristici della reazione di riduzione (temperatura e concentrazioni dei gas) sono stati monitorati tramite un sistema HIDEN Analytical, in grado di campionare fino a 20 correnti gassose, e poi inviate ad uno spettrometro di massa.



**Figura 21. Profilo H<sub>2</sub>-TPR di un monolite col 15% in peso di CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

La Figura 19 mostra il consumo di H<sub>2</sub> al variare della temperatura durante la TPR effettuata: si osservano due picchi a circa 300°C e 610°C; sulla base di un ampio studio di letteratura, questi picchi sono attribuiti alla riduzione della CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a Cu e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e successivamente di Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Fe [31]. Le due reazioni proposte sono:



La quantità totale di H<sub>2</sub> consumato per mole di Cu (rapporto H<sub>2</sub>/Cu) è pari a 4.4, che è comparabile con la quantità di H<sub>2</sub> necessaria per la completa riduzione di CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a Cu e Fe secondo la seguente reazione:



Il valore sopra riportato di 4.4 corrisponde al 17% circa di CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, che è in buon accordo col carico stimato di 15%wt di CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sul monolite.

Inoltre, come mostrato in letteratura [32], dopo la riduzione, la miscela di Cu e Fe è favorevole alla formazione di CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ad alta temperatura (circa 800°C in aria). Il profilo della TPR mostra, quindi, che il monolite catalitico è in grado di agire come un catalizzatore di ossidazione redox, attivo nell'intervallo di temperatura 300 – 800°C, in seguito alla ottima dispersione della Ferrite di Rame su di esso.

#### 4.2.4.7 Prove di resistenza meccanica

Sono state, inoltre, effettuate presso i laboratori della Pirelli Eco Technologies delle prove di resistenza meccanica dei campioni di filtri non catalitico e catalitico con un carico di specie attive del 15% e del 30% in peso.

I risultati, mostrati nella Tabella 7, evidenziano che l'aumento del carico di specie attive comporta l'aumento della resistenza meccanica dei filtri, anche se l'aumento maggiore si ha aumentando il carico di specie attive fino al 15%, mentre l'ulteriore aumento fino al 30% dà luogo ad un minimo aumento della resistenza meccanica.

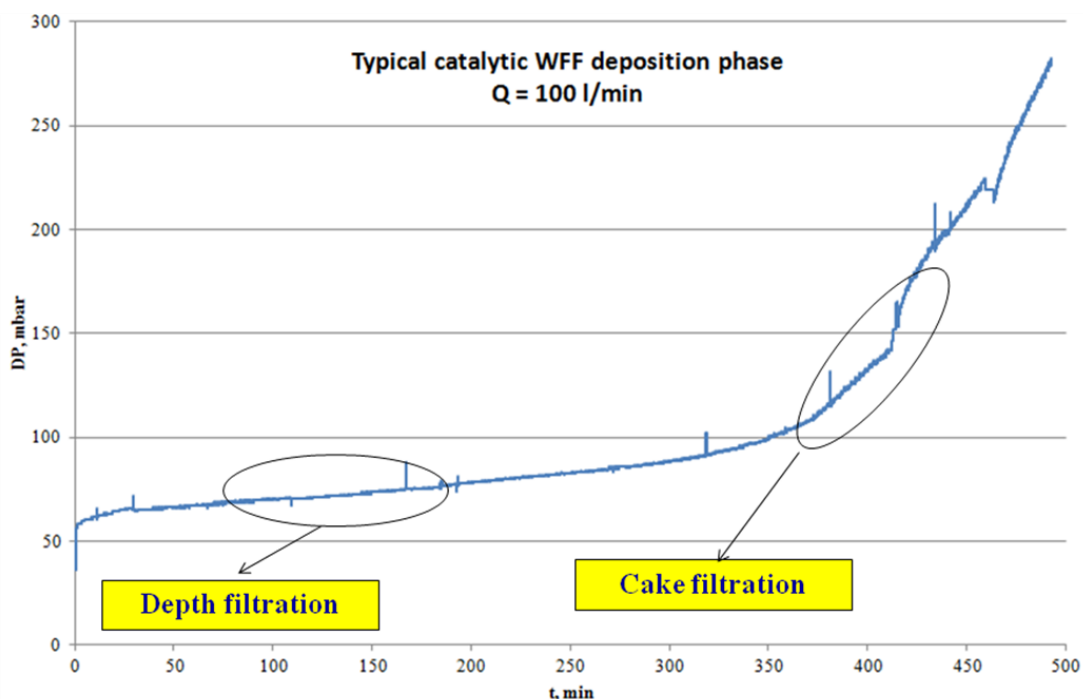
**Tabella 7. Risultati delle prove di resistenza meccanica effettuate sui filtri non catalitico e catalitici**

WFF tipology	Wall thickness (mm)	Channel (mm)	Bending Strenght (MPa)
Uncatalytic	0,58	1,56	30
SiC + 15% CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,58	1,53	50
SiC + 30% CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,55	1,56	52

**4.2.5 Prove di accumulo e rigenerazione dei filtri catalitici**

**4.2.5.1 Tipico andamento della fase di accumulo**

Nella Figura 22 è riportato il tipico andamento delle perdite di carico (DP) attraverso il filtro wall flow Pirelli durante la fase di accumulo avvenuta alle condizioni operative di 1500 rpm and P<sub>oil</sub> = 30 bar.



**Figura 22. Tipico andamento del DP e dell’opacità del filtro wall flow Pirelli durante la fase di accumulo**

I risultati riportati nella Figura 22 mostrano le diverse fasi in cui avviene l’accumulo di soot nel filtro antiparticolato. Nella prima fase (durante i primi minuti della prova) il particolato carbonioso inizia a riempire i pori presenti nelle pareti filtranti del WFF, il che causa un rapido aumento del DP attraverso il filtro. Col procedere della prova il particolato si disperde sempre più in profondità nei pori delle pareti filtranti, causando una significativa diminuzione della porosità delle pareti filtranti ed un ulteriore aumento del DP: la porosità e la permeabilità delle pareti filtranti diminuiscono avvicinandosi ai loro valori di saturazione ed il processo di filtrazione entra nella seconda fase, in cui si forma uno strato di soot sulle superfici delle pareti filtranti. Una volta che una quantità critica di soot si è accumulata sulle pareti dei canali del filtro, lo strato di soot raggiunge uno spessore apprezzabile ed inizia ad agire esso stesso come un



filtro (terza fase). Da questo punto in poi si osserva un incremento nella pendenza della curva delle perdite di carico.

#### 4.2.5.2 Effetto del carico di specie attive sull'accumulo di particolato carbonioso

Le prove di accumulo del particolato carbonioso sui filtri catalitici con diverso carico di specie attive sono state effettuate utilizzando condizioni operative del motore corrispondenti a 1500 rpm e  $P_{olio}$  di 30 bar, con una portata inviata al filtro di 100 l/min ed un carico massimo di soot sul filtro pari a circa 5 g/l.

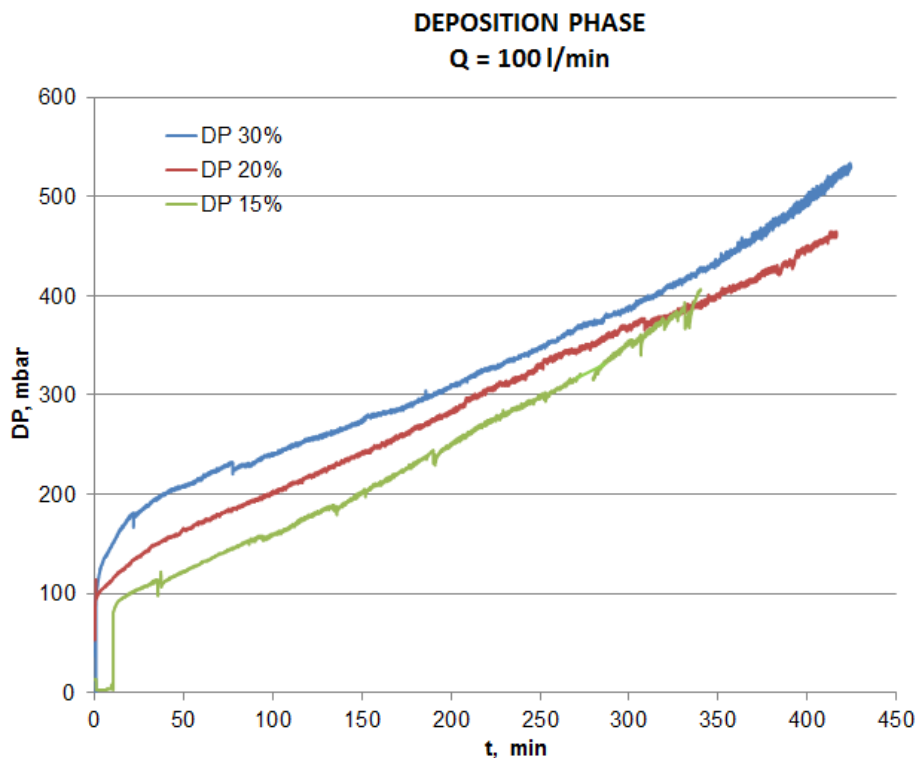


Figura 23. Effetto del carico di specie attive sul DP attraverso il filtro catalitico durante la fase di accumulo

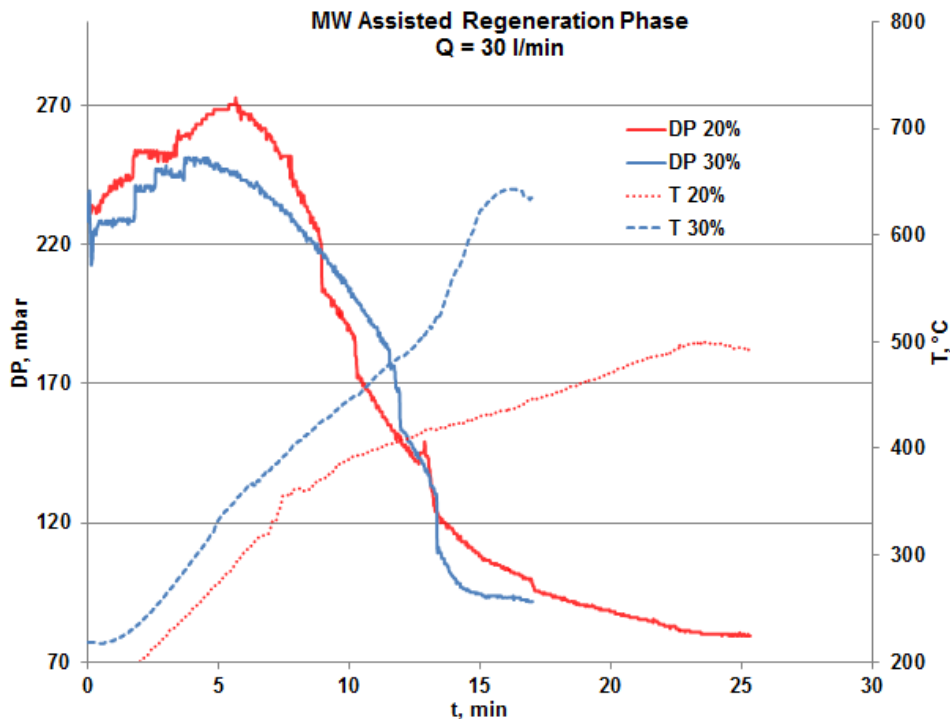
Dalla Figura 23, in cui viene riportato l'andamento delle perdite di carico (DP) attraverso il filtro catalitico in funzione del carico di specie attive durante la fase di accumulo, è evidente che l'aumento del carico di specie attive comporta l'aumento delle perdite di carico iniziali attraverso il filtro catalitico Wall Flow.

In particolare si passa da circa 35 mbar per il filtro catalizzato col 15% in peso di  $CuFe_2O_4$  a circa 50 mbar per il filtro catalizzato col 20% in peso di  $CuFe_2O_4$  fino ad arrivare a circa 75 mbar per il filtro catalizzato col 30% in peso di  $CuFe_2O_4$ . È importante sottolineare che durante tutte le prove effettuate l'efficienza di filtrazione è sempre stata superiore al 95%.

#### 4.2.5.3 Effetto del carico di specie attive sulla rigenerazione del filtro catalitico

La rigenerazione dei filtri catalitici con diverso carico di specie attive è stata effettuata utilizzando le microonde come mezzo per aumentare la temperatura del filtro a valori a cui avviene l'ossidazione del particolato alle condizioni operative di 1500 rpm con una  $P_{olio}$  di 1 bar e con una portata inviata al filtro di 30 l/min. Durante la fase di rigenerazione, la potenza erogata dal generatore è stata fissata manualmente al 50%.

Nella Figura 24 sono riportati gli ultimi minuti della fase di accumulo insieme alla fase di rigenerazione assistita da microonde dei filtri catalitici col 15% e 20% in peso di  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Il DP attraverso il filtro e la temperatura dei gas in uscita dal filtro sono riportati in funzione del tempo.



**Figura 24. Andamento del DP e della temperatura durante una prova di accumulo e rigenerazione del filtro wall flow Pirelli con diversi carichi di specie attive**

La Figura 24 mostra che nella fase di rigenerazione l'applicazione delle microonde genera un aumento della temperatura del filtro e conseguentemente anche dei gas di scarico, ed il simultaneo aumento delle perdite di carico attraverso il filtro. Si può notare che rispetto alle prove precedenti [28], l'aumento del carico di specie attive dal 20% al 30% in peso comporta una maggiore velocità di reazione, con la conseguenza di un minore tempo necessario per la rigenerazione completa del filtro, passando da circa 25 minuti a circa 15 minuti.

Analizzando più nel dettaglio la prova, è possibile sottolineare che per entrambi i carichi di specie attive la rigenerazione inizia a circa 350 °C, mentre nel caso del filtro catalitico col 15% in peso di  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  [28] la rigenerazione inizia a circa 400 °C.

L'altro effetto dell'aumento del carico di specie attive, in virtù della maggiore velocità di rigenerazione, è il risparmio dell'energia necessaria per ripulire il filtro: si passa infatti dai circa 1955 kJ per il filtro catalitico col 15% di specie attive ai circa 1185 kJ per il filtro catalitico col 20% di specie attive fino ad arrivare ai circa 816 kJ per il filtro catalitico col 30% di specie attive.

## 5 Conclusioni

In questo lavoro è stata condotta un'attività di ricerca rivolta all'ottimizzazione della preparazione di filtri catalitici a base di Ferrite di Rame ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) di tipo Wall-Flow in carburo di silicio (SiC). Il fine di tale attività è stato quello di migliorare ulteriormente le prestazioni di DPF catalizzati formulati in precedenti attività di ricerca, sia in termini di attività catalitica che di capacità di assorbimento di microonde. Lo scopo ultimo è quello di abbassare ulteriormente la temperatura di rigenerazione e simultaneamente ridurre i tempi e l'energia richiesta per la completa rigenerazione del filtro. In particolare gli obiettivi della presente attività di ricerca sono stati:

- Scelta del sistema di abbattimento (supporto + catalizzatore) degli inquinanti;
- A partire dai campioni di materiale già in possesso, realizzazione e fornitura del supporto ceramico strutturato in forma di monolite a pareti filtranti di tipo *wall-flow*, in base alle caratteristiche chimico-fisiche del catalizzatore individuato al punto precedente e alle dimensioni della linea sperimentale fornite da ENEA;
- Prove preliminari di efficienza di filtrazione dei supporti ceramici di costruzione propria, mediante l'utilizzo di un motore diesel e attraverso l'analisi di opacità dei fumi di combustione (correlata alla concentrazione di particolato);
- Attivazione dei supporti ceramici mediante deposizione del catalizzatore;
- Caratterizzazione dei supporti ceramici e dei filtri catalitici mediante le apparecchiature in possesso;
- Verifica sperimentale del funzionamento e dell'efficienza di abbattimento dei filtri catalitici mediante l'utilizzo di un motore diesel e attraverso l'analisi di opacità dei fumi di combustione (correlata alla concentrazione di particolato).

Per quel che riguarda la scelta del sistema di abbattimento l'attenzione è stata rivolta a supporti ceramici in Carburo di Silicio (SiC) strutturati in forma di monoliti a pareti filtranti di tipo *wall-flow* catalizzati con ferrite di rame ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) rigenerati con le microonde.

La scelta è ricaduta su tale tipologia di sistemi filtranti per una molteplicità di ragioni. Infatti, tali tipi di filtri sono attualmente impiegati nei sistemi di filtrazione e abbattimento di particolato carbonioso allo scarico di motori Diesel, dove hanno mostrato elevate efficienze di filtrazione, nonché ottima resistenza agli stress termici e meccanici. Inoltre, nel laboratorio "PROCEED" del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Salerno, negli ultimi anni sono stati condotti ampi studi sulla preparazione di filtri Wall-Flow catalitici, che hanno mostrato interessantissimi risultati in termini di efficienza di abbattimento di particolato e di risparmio energetico, confermando la possibilità di realizzare una rigenerazione in continuo del filtro, anche in condizioni di marcia del motore.

Sulla base di tali importanti premesse, e riconoscendo la notevole differenza tra le due tipologie di gas da trattare, si sono individuati i filtri Wall-Flow in Carburo di Silicio quali ottimi candidati per la sperimentazione, con i seguenti obiettivi:

- mettere a punto un impianto capace di trattare i fumi di combustione di una caldaia a biomasse e verificare il comportamento di filtri Wall-Flow catalizzati e non sia in termini di efficienza di filtrazione del particolato, sia in termini di abbattimento del CO.
- Confrontare i risultati ottenuti dal nostro gruppo di ricerca allo scarico del motore diesel con quelli realizzati da ENEA Saluggia allo scarico del combustore a biomasse.

La procedura di preparazione dei filtri catalitici messa a punto in passato è stata ottimizzata, ed in particolare sono state variate le fasi di essiccazione e di calcinazione, per due motivi:

- 1) innanzitutto la fase di essiccazione è lo stadio limitante dell'intero processo di preparazione, in quanto è in questa fase che si ottiene la dispersione ottimale delle specie attive all'interno delle porosità del supporto: ci si è accorti che un'essiccazione condotta alle velocità tipicamente usate per tale stadio porta alla deposizione delle specie attive solo sulla superficie esterna dei canali e alla conseguente occlusione dei pori. Per tale motivo la temperatura di essiccazione è stata ridotta,

verificando che il valore ottimale è pari a 60 °C ed è stato anche determinato che la durata ottimale è pari a 30 ore. Con tali modifiche si è riusciti ad avere un carico di specie attive sui filtri superiore al 15% (limite raggiunto in precedenza).

- 2) Inoltre è stata ottimizzata anche la fase successiva di calcinazione del filtro catalizzato, in quanto si è verificato che nelle condizioni precedentemente messe a punto per la preparazione del solo catalizzatore, si verificava la formazione di micro fessurazioni che compromettevano l'applicabilità del filtro. In particolare è stata determinata la seguente procedura: riscaldamento brusco a 1000 °C per 30 minuti, raffreddamento lento fino a 500 °C e poi raffreddamento brusco fino a temperatura ambiente. Queste modifiche consentono sia la formazione delle necessarie fasi cristalline per l'attività catalitica, sia di evitare la formazione delle micro fessure.

A partire da campioni di materiale già in nostro possesso ed a valle della ottimizzazione della procedura di preparazione dei filtri catalitici, sono stati opportunamente realizzati in base alle dimensioni della linea sperimentale fornite da ENEA, i filtri non catalitici e catalitici da provare direttamente allo scarico della caldaia in possesso di ENEA UTTS -Saluggia Research Center sito in Saluggia (VC). In particolare sono stati realizzati e spediti ad ENEA n° 5 filtri non catalitici, n° 3 filtri catalitici con il 15% in peso di specie attive, n° 3 filtri catalitici col 25% in peso di specie attive, tutti aventi diametro di 26 mm e lunghezza di 125 mm.

Sono stati quindi preparati filtri catalitici con carichi di Ferrite di Rame del 15%, 20%, 25% e 30% in peso; tali filtri sono stati caratterizzati attraverso analisi termo gravimetrica (TG-DTA), microscopia a scansione elettronica (SEM), spettroscopia (EDX), porosimetria a penetrazione di mercurio, analisi XRD, prova di Riduzione in Programmata di Temperatura (TPR) in flusso di H<sub>2</sub>, test di adesione delle specie attive e prove di resistenza meccanica. Dalla caratterizzazione è emerso che:

- la ferrite preparata presenta i picchi caratteristici della ferrite tetragonale e cubica, il che dimostra che con la procedura di preparazione messa a punto, è possibile preparare le specie attive nelle fasi cristalline desiderate;
- i test di adesione delle specie attive effettuati su monoliti catalitici al 15% e 30% in peso di specie attive hanno mostrato la superiore stabilità meccanica dei monoliti catalitici e dimostrato l'ottima adesione delle specie attive al supporto anche in assenza di washcoat;
- all'aumentare del carico di Ferrite di Rame diminuisce il diametro medio dei pori del supporto, ma non si assiste alla loro occlusione, il che li rende utilizzabili come dispositivi per l'abbattimento del particolato carbonioso allo scarico di sistemi di combustione (ad esempio motore diesel oppure caldaia a biomassa);
- All'aumentare del carico di ferrite di rame si abbassa la temperatura di combustione del particolato.
- All'aumentare del carico di ferrite di rame aumenta la resistenza meccanica del filtro catalitico rispetto al non catalitico.

Quindi sono state condotte prove di accumulo e di rigenerazione con microonde dei filtri catalitici preparati al variare del carico di specie attive dal 15% al 30% in peso, direttamente allo scarico del motore diesel presente nei laboratori del DIIN, in parallelo con le analoghe prove sperimentali condotte presso il Centro ENEA di Saluggia allo scarico della caldaia a biomassa. E' fondamentale sottolineare l'importanza di questi test paralleli, utili per verificare l'efficacia e la differenza di comportamento dei filtri catalitici e non catalitici con le due diverse tipologie di particolato carbonioso.

I risultati dei test condotti allo scarico del motore diesel hanno mostrato che:

- L'efficienza di filtrazione dei filtri non catalitici e catalitici con diversi contenuti di specie attive è sempre superiore al 95%.
- L'aumento del carico di specie attive sul filtro comporta l'aumento delle perdite di carico iniziali: infatti si passa da circa 30 mbar per il filtro non catalitico a circa 75 mbar per il filtro catalitico col 30% in peso di ferrite di rame.

- Nella fase di rigenerazione, l'impiego combinato delle microonde e del catalizzatore a base di ferrite di rame su SiC consente un notevole risparmio di energetico all'aumentare del carico di specie attive.

I risultati dell'attività sperimentale condotta ci permettono di dire che i filtri Wall Flow in Carburo di Silicio catalizzati con la Ferrite di Rame, sono un ottimo dispositivo per l'abbattimento del Particolato Carbonioso allo scarico di sistemi di combustione. In particolare, nel caso delle prove condotte allo scarico della caldaia a biomasse, si può sicuramente affermare che nonostante le notevoli differenze in termini di composizione chimica e distribuzione granulometrica del particolato prodotto rispetto a quello generato nel caso del motore Diesel, sono state confermate le altissime efficienze di filtrazione, che sono sempre risultate superiori al 95%, e nel caso catalitico, si è anche verificata la possibilità di ottenere una rigenerazione in continuo del filtro già a temperature di circa 400 °C, con un simultaneo sensibile abbattimento del CO pari al 95% circa.

Nonostante gli ottimi risultati ottenuti, bisogna considerare che è di fondamentale importanza considerare la diversa natura chimica del particolato emesso dalla caldaia a biomasse. Infatti, in tali agglomerati è possibile ritrovare notevoli quantità di sostanze accumulate e adsorbite durante il processo di combustione quali Zn, K, P, Ca, S, Cl, e altri metalli alcalini e alcalino-terrosi che potrebbero accumularsi nelle ceneri residue sulla superficie filtrante, ricoprendo i siti attivi, con un conseguente effetto di perdita di attività.

Pertanto, per le future attività, si ritiene necessario condurre ulteriori test per verificare le prestazioni del filtro catalitico in differenti condizioni operative così come la resistenza alla disattivazione per individuarne la durata che potrebbe essere sensibilmente diversa anche in funzione del tipo di biomassa trattata.

Per ulteriori approfondimenti sulle performances ottenute dai filtri catalizzati e non, preparati dal laboratorio "PROCEED" dell'Università di Salerno, e provati allo scarico di una caldaia a biomasse, si rimanda alla relazione tecnica ENEA - Report RdS 2013/184 - Verifica sperimentale di filtri ceramici di tipo wall flow per la riduzione delle emissioni inquinanti nei fumi di combustione di biomassa solida - G. Stoppiello, M. Gualtieri, F. Hugony.

## Riferimenti bibliografici

1. A.A. Khan, W.D. Jong, P.J. Jansens, H. Spliethoff, "Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potentials, problems and remedies", *Fuel Processing Technology* 90 (2009); 21-50.
2. V.K. Verma, S. Bram, J. De Ruyck, "Small scale biomass heating systems: Standards, quality labelling and market driving factors – an EU outlook", Department of Mechanical Engineering, Faculty Applied Sciences, *Biomass and Bioenergy* 33, 2009, 1393–1402.
3. M. Obaidullah, S. Bram, V. K. Verma, J. De Ruyck, "A Review on Particle Emissions from Small Scale Biomass Combustion", *International Journal Of Renewable Energy Research*, Vol.2, No.1, 2012.
4. J. Tissari, O. Sippula, J. Kouki, K. Vuorio, J. Jokiniemi, "Fine particle and gas emissions from the combustion of agricultural fuels fired in a 20 kW burner", *Energy & Fuels* 22, 2008, 2033-2042.
5. K. Kubica, B. Paradiz, P. Dilara, "Small Combustion installation: Techniques, emissions and measure for emissions reduction", *JRC Scientific and Technical Reports*, 2007, ISBN 978-92-79-08203-0.
6. S. V. Loo, J. Koppejan, "The handbook of biomass combustion and co-firing", London, Earthscan, 2010.
7. V. K. Verma, S. Bram, G. Gauthier, J. De Ruyck, "Performance of a domestic pellet boiler as a function of operational loads: Part-2", *Biomass and Bioenergy*, 2010, 1-8.
8. C. J. J. M. D. Best, H. P. V. Kemenade, T. Brunner, I. Obernberger, "Particulate emission reduction in small-scale biomass combustion plants by a condensing heat exchanger", *Energy & Fuels* 22, 2007, 587-597.
9. O. Sippula, "Fine particle formation and emission in biomass combustion", Ph D thesis, Department of Environmental Science, University of Eastern Finland, 2010, ISBN 978-952-5822-14-4.
10. J. S. Lighty, J. M. Veranth, A. F. Sarifim, "Combustion Aerosols: Factors governing their size and composition and implication of human health", *Air and Waste Manage Association* 50, 2000, 1565-1618.
11. J. D. McDonald, B. Zielinska, E. M. Fujita, J. C. Sagebiel, J. C. Chow, J. G. Watson, "Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion", *Environmental Science Technology* 34, 2000, 2080-2091.
12. I. Obernberger, T. Brunner, G. Barnthaler, "Fine particle emissions from Modern Austrian small scale biomass combustion plants", 15th European biomass conference and exhibition, 7-11 May 2007, Germany, 1546-1557.
13. L. S. Johansson, "Characterization of particle emissions from small-scale biomass combustion", Licentiate thesis, Department of Energy Technology, Chalmers University of Technology, Sweden, 2002.
14. C. Boman, A. Nordin, D. Bostrom, M. Ohman, "Characterization of inorganic particulate matter from residential combustion of pelletized biomass fuel", *Energy and Fuels* 18, 2004, 838-848.
15. O. Sippula, J. Hokkinen, H. Puustinen, P. Y. Pirila, J. Jokiniemi, "Comparison of particle emissions from small heavy fuel oil and wood-fired boilers", *Atmospheric Environment* 43, 2009, 4855-4864.
16. C. Boman, "Particulate and gaseous emissions from residential biomass combustion", Ph. D. Thesis, Department of Energy Technology and Thermal Process Technology, Umea University, Sweden, 2005.
17. H. Wiinikka, "High temperature aerosol formation and emission minimization during combustion of wood pellets", Ph. D. Thesis, Division of Energy Engineering, Lulea University of Technology, Sweden, 2005, ISSN 1402-1544.
18. J. N. Knudsen, P. A. Jensen, K. D. Johansen, "Transformation and release to the gas phase of Cl, K, and S during combustion of annual biomass", *Energy and Fuel* 18, 2004, 1835-1899.
19. H. Wiinikka, R. Gebart, "Critical parameters for particle emissions in small scale fixed bed combustion of wood pellets", *Energy and Fuels* 18 (4), 2004, 897-907.
20. J. Villeneuve, J. H. Palacios, P. Savoie, S. Godbout, "A critical review of emission standards and regulations regarding biomass combustion in small scale units (<3 MW)", *Bioresource Technology* 111, 2012, 1–11.

21. D. Fino, N. Russo, "Studio sui sistemi catalitici di trattamento dei fumi provenienti dalla combustione di biomasse lignocellulosiche per impianti cogenerativi di piccolo-media taglia", Report RDS/2012/86
22. S. Bensaid, F.A. Deorsola, D. Fino, N. Russo, "After-treatment of household wood-fired stove emissions: From catalyst formulation to full-scale system", *Catalysis Today* 197, 2012, 76 – 89.
23. J. Ma; M. Fang; P. Li; B. Zhu; X. Lu; N.T.Lau, "Microwave-assisted catalytic combustion of diesel soot", *Applied Catalysis A: General* 159, 1997, 211-228.
24. V. Palma, P. Russo, M. D'Amore, P. Ciambelli, "Microwave regenerated catalytic foam: a more effective way for PM reduction", *Top. Catal.*, Vols 30/31, 2004, 261-264.
25. J.S. Lee, T.W. Ha, J.H. Jeong, W. Kim, S.S. Yi, *Thin Solid Films* 472, 2005, 217-221
26. A. Khan and P.G. Smirniotis, *J. Mol. Catalysis A: Chem.* 280, 2008, 43-51.
27. R.J. Meredith, *Engineer's handbook of industrial microwave heating*, Power and Energy Series, Power Series 25, 1998, Institution of Electrical Engineers, London
28. V. Palma, P. Ciambelli, and E. Meloni, "Influence of operative parameters on microwave regeneration of catalytic soot wff for diesel engines", *Chemical Engineering Transactions* 25, 2011, 1001-1006.
29. V. Palma, P. Ciambelli, E. Meloni, "Optimising the catalyst load for Microwave susceptible catalysed DPF", *Chemical Engineering Transactions* 29, 2012, 637- 642.
30. L. Giani, C. Cristiani, G. Groppi, E. Tronconi, "Washcoating methods for Pd/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition on metallic foams", *Applied Catalysis B: Environmental* 62, 2006, 121–131
31. S. Kameoka, T. Tanabe, A.N. Tsai, "Self-assembled porous nano-composite with high catalytic performance by reduction of tetragonal spinel CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", *Applied Catalysis A: General* 375, 2010, 163–171.
32. S. Kameoka, T. Tanabe, A.P. Tsai; Spinel CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: a precursor for copper catalyst with high thermal stability and activity; *Catalysis Letters* Vol. 100, 2005, 1–2, 89-93.

## Curricula del Gruppo di Ricerca

### **Prof. Vincenzo Palma**

Il prof. Vincenzo Palma, attualmente Professore Associato di Chimica Industriale e Tecnologica (SSD ING/IND 27), si è laureato nel 1991 in Chimica Industriale con il massimo dei voti, presso l'Università degli Studi di Napoli "Federico II" discutendo una tesi sperimentale dal titolo "Studio di un catalizzatore a base di Cu/K/V per l'abbattimento catalitico del particolato carbonioso".

Dal Settembre 1995 ad Ottobre 2005 è stato ricercatore di Chimica Industriale presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica e Alimentare dell'Università degli Studi di Salerno.

Dal 5 Ottobre 2005 è in servizio presso lo stesso Dipartimento di Ingegneria Chimica e Alimentare dell'Università degli Studi di Salerno in qualità di professore associato ed è titolare dei corsi di Chimica Industriale e di Catalisi Industriale del C.d.S. in Ingegneria Chimica della stessa Facoltà.

La sua attività di ricerca si svolge essenzialmente nel campo della catalisi eterogenea, con particolare attenzione sia ai processi catalitici di abbattimento di inquinanti gassosi provenienti dai processi di combustione di combustibili fossili, sia all'intensificazione di processo nella conversione di idrocarburi per la produzione di gas di sintesi.

L'attività scientifica nel corso degli anni si è ampliata su diversi argomenti, quali lo studio della combustione catalitica e non di carboni e di loro miscele, lo studio di catalizzatori monolitici a base di perovskiti per la reazione di combustione catalitica di metano, la caratterizzazione cinetica di monoliti commerciali per la reazione di riduzione catalitica selettiva di NOx (processo SCR) e lo sviluppo, a partire dalla formulazione del catalizzatore in polvere, di filtri catalitici per l'abbattimento di particolato carbonioso emesso da bruciatori di gasolio e da motori Diesel. Più recentemente, una parte delle attività ha considerato l'applicazione delle microonde alla catalisi eterogenea, in particolare è stata studiata la rigenerazione assistita di filtri ceramici, catalitici e non, impiegati nella filtrazione del particolato carbonioso.

### **Ing. Eugenio Meloni**

L'Ing. Eugenio Meloni si è laureato il 29 Marzo 2001 in Ingegneria Chimica presso l'Università degli Studi di Salerno col voto di 106/110, discutendo una tesi sperimentale dal titolo "Schiume ceramiche catalitiche autorigeneranti per l'abbattimento di particolato carbonioso".

Negli anni successivi al conseguimento della laurea, ha lavorato come collaboratore scientifico presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica e Alimentare dell'Università degli Studi di Salerno, sotto la guida del Prof. Paolo Ciambelli e del Prof. Vincenzo Palma nella messa a punto di un impianto da laboratorio per lo studio delle fasi di filtrazione e rigenerazione di Filtri Wall Flow in Carburo di Silicio utilizzati per l'abbattimento del particolato carbonioso emesso dai motori Diesel.