



## Ricerca di Sistema elettrico

# Sviluppo di sistemi filtranti catalitici per l'abbattimento del particolato fine e l'ossidazione del CO

Vincenzo Palma, Eugenio Meloni

## SVILUPPO DI SISTEMI FILTRANTI CATALITICI PER L'ABBATTIMENTO DEL PARTICOLATO FINE E L'OSSIDAZIONE DEL CO

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

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di Energia Elettrica e protezione dell'ambiente

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

Obiettivo: Sviluppo di sistemi di produzione dell'energia elettrica e cogenerativi 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: Vincenzo Gerardi

Responsabile scientifico Università di Salerno: Vincenzo Palma

## Indice

SOMMARIO .....	5
1 INTRODUZIONE .....	7
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	8
2.1.1 <i>Materiali</i> .....	8
2.2 ATTIVITÀ SPERIMENTALI.....	8
2.2.1 <i>Scelta del sistema di abbattimento e preparazione dei filtri catalitici</i> .....	8
2.2.2 <i>Prove di accumulo e rigenerazione dei filtri catalitici</i> .....	11
2.2.2.1 Tipico andamento della fase di accumulo.....	11
2.2.2.2 Effetto del carico di specie attive sull'accumulo di particolato carbonioso .....	11
2.2.2.3 Effetto del carico di specie attive sulla rigenerazione del filtro catalitico .....	12
2.2.3 <i>Realizzazione e fornitura di filtri wall flow</i> .....	13
2.2.4 <i>Effetto dell'aggiunta di potassio alla formulazione delle specie attive</i> .....	14
2.2.4.1 Preparazione filtri catalitici .....	14
2.2.4.2 Misura dell'area superficiale specifica dei campioni .....	14
2.2.4.3 Analisi termogravimetriche .....	15
2.2.4.4 Caratterizzazione porosimetrica .....	15
2.2.4.5 Analisi SEM .....	16
2.2.4.6 Analisi XRD .....	17
2.2.4.7 Riduzione in programmata di temperatura .....	18
2.2.4.8 Prova di rigenerazione di filtri catalizzati con $Cu_{0,95}K_{0,05}Fe_2O_4$ .....	20
2.2.5 <i>Definizione della configurazione e della porosità ottimale per le matrici ceramiche dei filtri wall flow</i> .....	21
2.2.6 <i>Realizzazione e fornitura di nuovi dispositivi filtranti, da testare all'interno della linea sperimentale installata presso il Centro Ricerche ENEA di Saluggia</i> .....	23
2.2.7 <i>Dimensionamento preliminare, in collaborazione con ENEA, del dispositivo filtrante da inserire lungo la linea fumi</i> .....	23
2.2.7.1 Filtro Wall Flow in assenza di particolato .....	23
2.2.7.2 Filtro Wall Flow durante la fase di accumulo.....	25
2.2.7.3 Confronto del modello con i dati sperimentali .....	26
2.2.7.4 Energia necessaria per la rigenerazione assistita da microonde .....	28
3 CONCLUSIONI.....	30
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	33
BREVE CURRICULUM DEL GRUPPO DI RICERCA.....	34

## Elenco delle Figure

Figura 1: Wall Flow Filters utilizzati, prodotti dalla PIRELLI ECO TECHNOLOGIES .....	8
Figura 2: schema di attraversamento del flusso gassoso in un canale di un monolite ceramico <i>Wall Flow</i> .....	9
Figura 3: crepe originatesi per shock termico .....	10
Figura 4: immagini SEM dei filtri in SiC dopo calcinazione a 1000 °C per 4 (a), 8 (b), 10 (c) e 48 ore (d).....	10
Figura 5: tipico andamento del DP e dell’opacità del filtro wall flow Pirelli durante la fase di accumulo .....	11
Figura 6: effetto del carico di specie attive sul DP attraverso il filtro catalitico durante la fase di accumulo.....	12
Figura 7: andamento del DP e della temperatura durante una prova di accumulo e rigenerazione del filtro wall flow Pirelli con diversi carichi di specie attive .....	13
Figura 8: filtri realizzati per le prove allo scarico della caldaia in ENEA.....	14
Figura 9: analisi DTG in aria di miscele soot-filtro catalitico a diversi carichi di $Cu_{0,95}K_{0,05}Fe_2O_4$ .....	15
Figura 10: confronto tra filtro non catalitico e filtro col 15% in peso di $Cu_{0,95}K_{0,05}Fe_2O_4$ .....	16
Figura 11: filtro catalitico dopo la fase di deposizione del soot .....	16
Figura 12: analisi EDX di un filtro catalizzato con $Cu_{0,95}K_{0,05}Fe_2O_4$ .....	17
Figura 13: spettro XRD della ferrite di rame e della ferrite di rame con potassio.....	18
Figura 14: profilo H2-TPR.....	18
Figura 15: confronto TPR $Cu_{0,95}K_{0,05}Fe_2O_4$ - $CuFe_2O_4$ .....	19
Figura 16: andamento della %CO <sub>2</sub> in funzione della Temperatura durante una prova di rigenerazione di filtri catalizzati con $Cu_{0,95}K_{0,05}Fe_2O_4$ .....	20
Figura 17: immagini SEM di monoliti immersi nella soluzione acida per 4 (a), 6 (b) e 8 minuti (c).....	22
Figura 18: singoli contributi alle perdite di carico complessive in un filtro <i>Wall Flow</i> .....	24
Figura 19: caratteristiche geometriche utilizzate nell’equazione 4 (sinistra) e immagine di un canale di filtro con accumulo di soot .....	25
Figura 20: confronto tra l’andamento del DP attraverso un filtro wall flow in SiC, sperimentalmente (a) e tramite il modello sviluppato (b) .....	26
Figura 21: andamento del DP per filtri <i>Wall Flow</i> in SiC aventi lunghezza pari a 0,5 m e diametro pari a 0,5 e 1 m.....	27
Figura 22: andamento del DP per filtri <i>Wall Flow</i> in SiC aventi lunghezza pari a 0,5 m e diametro pari a 0,3 m .....	27

## Sommario

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 2013, per quanto attiene all'Area "Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente", tema di ricerca "Studi e sperimentazioni sui potenziali sviluppi delle energie rinnovabili - Energia elettrica da biomasse", progetto "Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili". Nello specifico, si sono riferite all'obiettivo "c. Sviluppo di sistemi di produzione di energia elettrica e cogenerativi e riduzione dell'impatto ambientale", subobiettivo "c3. Prototipi da laboratorio di sistemi di filtrazione ceramici per la rimozione del particolato fine (< 10 micron) e di composti organici presenti nelle emissioni gassose".

Nella prima parte della presente attività di ricerca, si è proceduto con la validazione dei risultati ottenuti nella precedente annualità mediante ulteriori prove sperimentali e la verifica di ulteriori parametri di esercizio quali:

- temperatura minima di attivazione del catalizzatore finora utilizzato nei test (a base di ferrite di rame,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ );
- perdite di carico dei sistemi di filtrazione in relazione alla velocità superficiale dei fumi;
- efficienza di abbattimento di particolato e CO nei fumi di combustione, in relazione al carico di catalizzatore impregnato sui filtri.

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

- all'aumentare del carico di specie attive diminuisce la temperatura di attivazione del filtro catalitico;
- 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 energia, che risulta aumentare all'aumentare del carico di specie attive.

Inoltre è stata ulteriormente ottimizzata la procedura di preparazione dei filtri catalitici: in particolare è stato studiato l'effetto del tempo pretrattamento termico dei monoliti in carburo di silicio (SiC) non ancora catalizzati. Questo studio ha consentito di ottimizzare la fase di pretrattamento allo scopo di ottenere la migliore adesione e dispersione superficiale delle fasi attive.

I risultati hanno permesso di concludere che il carico ottimale di specie attive (ferrite di rame,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) sul filtro è pari al 20% in peso, valore che consente di avere l'abbattimento del particolato carbonioso e del CO in corrispondenza di valori di perdite di carico non troppo elevate.

Successivamente si è proceduto a variare la composizione delle specie attive, verificando l'effetto dell'aggiunta di potassio alla ferrite di rame. I risultati delle prove di caratterizzazione hanno evidenziato che:

- con la procedura di preparazione messa a punto, è possibile preparare le specie attive nelle fasi cristalline desiderate;
- all'aumentare del carico di Ferrite di Rame e Potassio, sebbene si osservi una diminuzione del diametro medio dei pori del supporto, in nessuno dei casi esaminati si assiste alla loro totale occlusione, consentendo quindi il loro impiego quali dispositivi catalizzati per l'abbattimento del particolato carbonioso;
- all'aumentare del carico di ferrite di rame e potassio si abbassa la temperatura di combustione del particolato.

L'aggiunta di potassio non ha però portato grossi benefici in termini di riduzione della temperatura di ignizione del particolato: infatti in corrispondenza del quantitativo di specie attive pari al 30% in peso la temperatura di

ignizione è di circa 350 °C, paragonabile alla temperatura di attivazione ottenuta in presenza della sola ferrite di rame, a parità di carico sul supporto.

Nella seconda parte dell'annualità sono state effettuate le seguenti attività:

- preparazione di ulteriori campioni di dispositivi filtranti secondo la geometria definita di comune accordo con il Centro ENEA Saluggia;
- determinazione della configurazione e della porosità ottimale per le matrici ceramiche dei filtri *Wall Flow*;
- determinazione dell'area superficiale (BET), della porosità e della distribuzione porosimetrica dei nuovi materiali realizzati;
- realizzazione e fornitura di nuovi dispositivi filtranti specificamente modificati nelle loro caratteristiche porosimetriche e tessuturali, da testare all'interno della linea sperimentale installata presso il Centro Ricerche ENEA di Saluggia;
- verifica delle prestazioni dei sistemi catalitici per l'abbattimento del CO;
- dimensionamento preliminare, in collaborazione con ENEA, del dispositivo filtrante da inserire lungo la linea fumi e considerazioni preliminari tecnico-economiche sull'utilizzo di questi dispositivi.

Per quel che riguarda la definizione della configurazione e della porosità ottimale dei sistemi filtranti da utilizzare per l'abbattimento delle emissioni inquinanti (particolato carbonioso e CO) allo scarico di una caldaia a biomassa, lo studio di varie configurazioni geometriche, di varie tipologie di supporti, e di varie specie attive, ci consente di concludere che, in relazione alle prestazioni richieste in termini di efficienza di filtrazione del particolato carbonioso e di riduzione del CO, la configurazione ottimale è la seguente:

- il sistema filtrante deve avere la configurazione geometrica di tipo *Wall Flow*, cioè caratterizzato da canali paralleli tappati in modo alternato e con pareti porose, il che consente il passaggio dei gas e non delle particelle solide, assicurando efficienze di filtrazione superiori al 95%;
- il supporto deve essere in carburo di silicio (SiC), in quanto a differenza di altre matrici ceramiche tipicamente applicate nel trattamento di effluenti gassosi (es. cordierite), il SiC ha una elevata conducibilità termica, il che consente di contenere i gradienti termici, realizzando una più omogenea distribuzione della temperatura durante la fase di rigenerazione, limitando in tal modo l'instaurarsi di hot spots che potrebbero generare notevoli tensioni interne al filtro, causandone l'inevitabile rottura.

Un altro importante aspetto studiato in questa annualità ha riguardato il dimensionamento dei dispositivi filtranti. Infatti, dopo un'approfondita analisi bibliografica, è stato messo a punto un modello matematico che permette di prevedere l'andamento delle perdite di carico di filtri *Wall Flow* in SiC durante la fase di filtrazione del particolato. Tale modello è stato validato confrontando i risultati ottenuti dal modello con i risultati sperimentali delle prove effettuate allo scarico della caldaia presente nei Laboratori ENEA di Saluggia, riscontrando un buon accordo tra le due tipologie di dati: ciò ha consentito di fare alcune valutazioni, verificando l'andamento delle perdite di carico al variare del diametro e della lunghezza del filtro, note la portata gassosa e il carico di specie attive sul filtro (entrambe quantità fisse).

L'altro parametro importante per il dimensionamento del dispositivo filtrante nel suo complesso è la potenza che il generatore di microonde (magnetron) deve avere per poter rigenerare il filtro. A causa della elevata portata di gas da trattare per poter avere la rigenerazione on-line del filtro è necessario disporre di una soffiante che permetta di avere perdite di carico dell'ordine dei 30 mbar: in tal modo le dimensioni del filtro sono contenute ed il magnetron deve avere una potenza di 50 kW; in caso contrario il magnetron deve avere potenze dell'ordine anche dei 500 kW.

Per abbattere i costi è necessario, quindi, prevedere la rigenerazione off-line del filtro: in tal caso la caldaia non è accesa, ma il sistema filtrante viene attraversato da una minima quantità di aria (ad esempio inviata da una soffiante o da un ventilatore). In tal modo si riducono le perdite di calore per convezione e diminuisce di conseguenza la potenza del magnetron necessaria per la rigenerazione: si può, così, pensare di utilizzare un magnetron con potenza di 3 kW (prodotto utilizzato anche industrialmente), sicuramente molto più economico.

## 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 2013, per quanto attiene all'Area "Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente", tema di ricerca "Studi e sperimentazioni sui potenziali sviluppi delle energie rinnovabili - Energia elettrica da biomasse", progetto "Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili". Nello specifico, si sono riferite all'obiettivo "c. Sviluppo di sistemi di produzione di energia elettrica e cogenerativi e riduzione dell'impatto ambientale", subobiettivo "c3. Prototipi da laboratorio di sistemi di filtrazione ceramici per la rimozione del particolato fine (< 10 micron) e di composti organici presenti nelle emissioni gassose".

Più in particolare, l'attività di ricerca descritta nella presente relazione 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 la naturale prosecuzione delle attività già portate a termine nella scorsa annualità.

In particolare l'attività svolta ha riguardato:

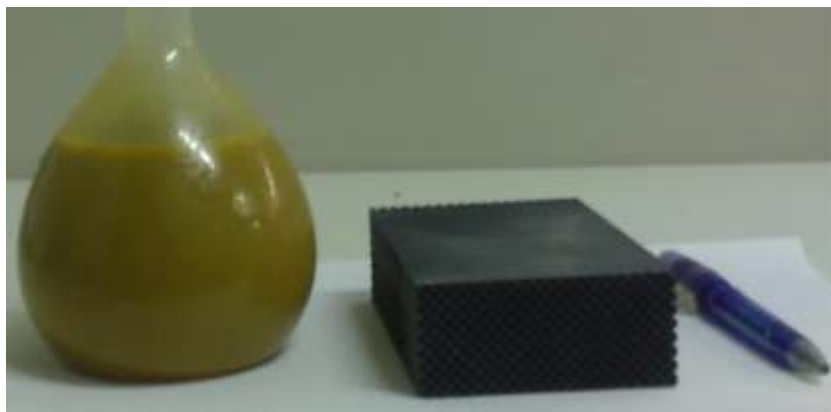
- validazione dei risultati ottenuti nella precedente annualità, in relazione all'efficienza di abbattimento di particolato e CO nei fumi di combustione, in relazione al carico di catalizzatore impregnato sui filtri;
- preparazione e fornitura al Centro ENEA Saluggia di ulteriori dispositivi filtranti con geometria simile a quelli analizzati durante la precedente annualità;
- definizione della configurazione e della porosità ottimale per le matrici ceramiche dei filtri *Wall Flow*, soprattutto in relazione alle perdite di carico e all'efficienza di abbattimento degli inquinanti presi in esame;
- caratterizzazione dei campioni dei nuovi materiali realizzati, mediante misura delle proprietà porosimetriche e tessiturali, ottenute da misure di adsorbimento di N<sub>2</sub> a 77K e di Porosimetria a Penetrazione di Mercurio, per la determinazione dell'area superficiale (BET), della porosità e della distribuzione porosimetrica;
- realizzazione e fornitura di nuovi dispositivi filtranti specificamente modificati nelle loro caratteristiche porosimetriche e tessiturali, da testare all'interno della linea sperimentale installata presso il Centro Ricerche ENEA di Saluggia;
- fornitura a FN dei campioni ceramici rappresentativi dei nuovi materiali testati, ai fini della loro caratterizzazione mediante misura dell'area superficiale (BET), Porosimetria a Penetrazione di Mercurio, analisi SEM e SEM-EDX;
- realizzazione e fornitura di nuovi dispositivi filtranti specificamente modificati nelle loro caratteristiche porosimetriche e tessiturali, da testare all'interno della linea sperimentale installata presso il Centro Ricerche ENEA di Saluggia;
- verifica delle prestazioni dei sistemi catalitici per l'abbattimento della CO con test sui fumi prodotti con il motore diesel e comparazione con i risultati ottenuti nella precedente annualità;
- dimensionamento preliminare, in collaborazione con ENEA, del dispositivo filtrante da inserire lungo la linea fumi;
- valutazione preliminare tecnico-economica sull'utilizzo di questi dispositivi.



## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1.1 Materiali

I filtri *Wall Flow* utilizzati nel nostro lavoro di ricerca sono monoliti interamente in carburo di silicio (SiC) realizzati dalla PIRELLI ECO TECHNOLOGIES. Hanno forma di parallelepipedo e presentano canali di filtrazione a base quadrata, come mostrato nella Figura 1, e sono stati opportunamente sagomati per essere alloggiati all'interno del reattore utilizzato nel nostro laboratorio:



**Figura 1: Wall Flow Filters utilizzati, prodotti dalla PIRELLI ECO TECHNOLOGIES**

Di seguito sono riportate le dimensioni caratteristiche e i numeri di canali presenti nei filtri utilizzati.

**Tabella 1. Caratteristiche geometriche dei filtri utilizzati**

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

## 2.2 Attività sperimentali

### 2.2.1 Scelta del sistema di abbattimento e preparazione dei filtri catalitici

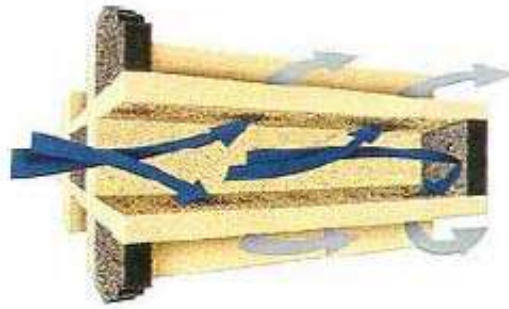
Come già descritto nel rapporto RdS/2013/176 del PAR 2012, il modo più efficiente di diminuire significativamente, o addirittura eliminare, le emissioni inquinanti è quello di impiegare un sistema catalitico ceramico in forma di monolite a pareti filtranti di tipo *Wall Flow*, caratterizzati da canali di ingresso e uscita alternativamente aperti e chiusi (Figura 2).

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. Tale scelta è stata effettuata sia per le proprietà magnetiche e di semiconduttori e di elevata conducibilità termica che il SiC presenta (mostrate nella tabella 1), sia per peculiari proprietà delle Ferriti che oltre ad una buona capacità di assorbimento e dissipazione termica delle microonde, sono anche caratterizzate da buone proprietà catalitiche verso le reazioni di ossidazione.

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

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%.





**Figura 2: schema di attraversamento del flusso gassoso in un canale di un monolite ceramico Wall Flow**

Uno dei punti cruciali della preparazione dei filtri catalitici è sicuramente quello relativo alla fase di deposizione delle specie attive sul filtro *Wall Flow*. Il processo, già descritto nel sopra citato rapporto, viene ripresentato per comodità del lettore.

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 carichi crescenti di specie attive, pari a 15%, 20%, 25% e 30%.

Le varie fasi di preparazione sono:

- 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 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%, che era il 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 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. Infatti si è visto che in questa fase 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 3 sono mostrate le crepe originatesi nei filtri preparati con la precedente procedura.

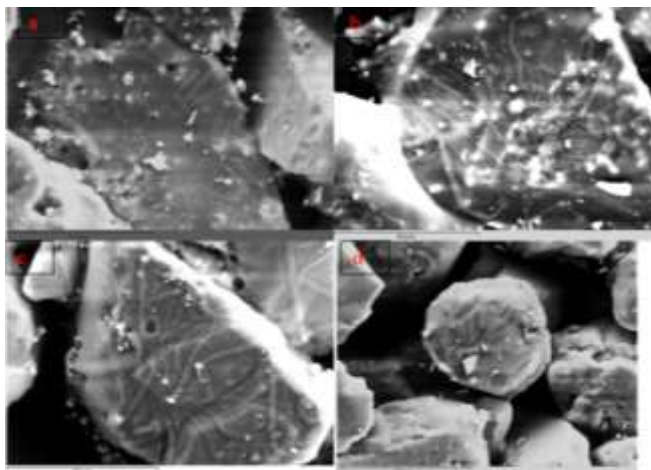


**Figura 3: crepe originatesi per shock termico**

Sono stati, quindi, preparati filtri catalitici con carichi di Ferrite di Rame del 15%, 20%, 25% e 30% in peso. E' stato inoltre verificato l'effetto che il trattamento termico preliminare dei monoliti non ancora catalizzati ha sulla loro morfologia superficiale; in particolare è stata verificata la formazione di uno strato di SiO<sub>2</sub> sui granuli di SiC per effetto dell'ossidazione del Silicio superficiale ad alta temperatura. I monoliti in SiC, quindi, sono stati posti in un forno a muffola la cui temperatura è stata prima portata a 1000 °C con una rampa di 10 °C/min e poi mantenuta costante in aria per un tempo variabile fino ad un massimo di 48 ore. In queste condizioni di temperatura il SiC può essere ossidato dall'ossigeno presente nell'aria secondo la seguente reazione:



Le modifiche morfologiche dello strato di SiO<sub>2</sub> sui granuli di SiC al variare del tempo di calcinazione sono state studiate attraverso l'analisi SEM dei campioni; i risultati sono mostrati nella Figura 4.



**Figura 4: immagini SEM dei filtri in SiC dopo calcinazione a 1000 °C per 4 (a), 8 (b), 10 (c) e 48 ore (d)**

Le immagini SEM riportate nella Figura 4 mostrano che all'aumentare del tempo di calcinazione a 1000 °C aumentano le striature di SiO<sub>2</sub> sui granuli di SiC; queste striature di SiO<sub>2</sub> risultano estremamente interessanti per l'applicazione catalitica. Infatti la formazione di uno strato submicronico di SiO<sub>2</sub> potrebbe consentire un notevole miglioramento dell'interazione tra la superficie del supporto e le specie attive realizzando così una migliore adesione e dispersione del catalizzatore anche in assenza di un vero e proprio washcoat (Q. Liang, 2008), la cui applicazione potrebbe causare la completa occlusione delle porosità del filtro. Come risultato, si ritiene di completare la procedura di preparazione dei filtri catalitici con il trattamento termico preliminare dei monoliti non ancora catalizzati a 1000 °C per 48 ore in aria.

## 2.2.2 Prove di accumulo e rigenerazione dei filtri catalitici

### 2.2.2.1 Tipico andamento della fase di accumulo

Nella Figura 5 è riportato il tipico andamento delle perdite di carico (DP) attraverso il filtro *Wall Flow* in SiC durante la fase di accumulo avvenuta alle condizioni operative di 1500 rpm and  $P_{oil} = 30$  bar.

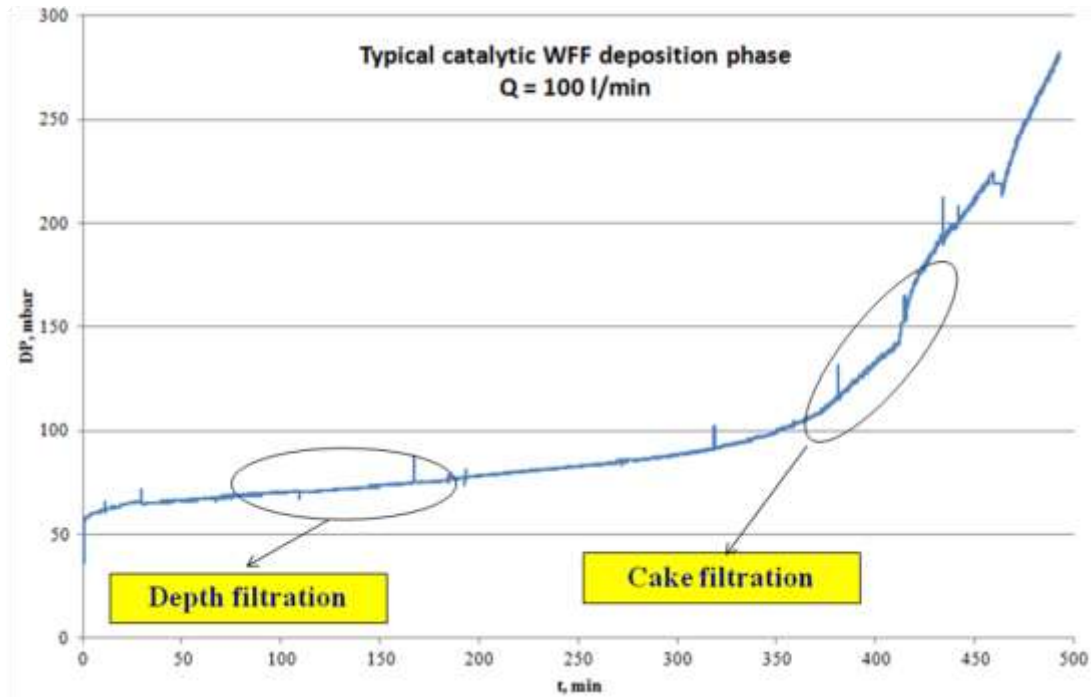


Figura 5: tipico andamento del DP e dell'opacità del filtro wall flow Pirelli durante la fase di accumulo

I risultati riportati nella Figura 5 mostrano le diverse fasi in cui avviene l'accumulo di soot nel filtro. 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 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 esterne 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.

### 2.2.2.2 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.

Dalla Figura 6, 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%.

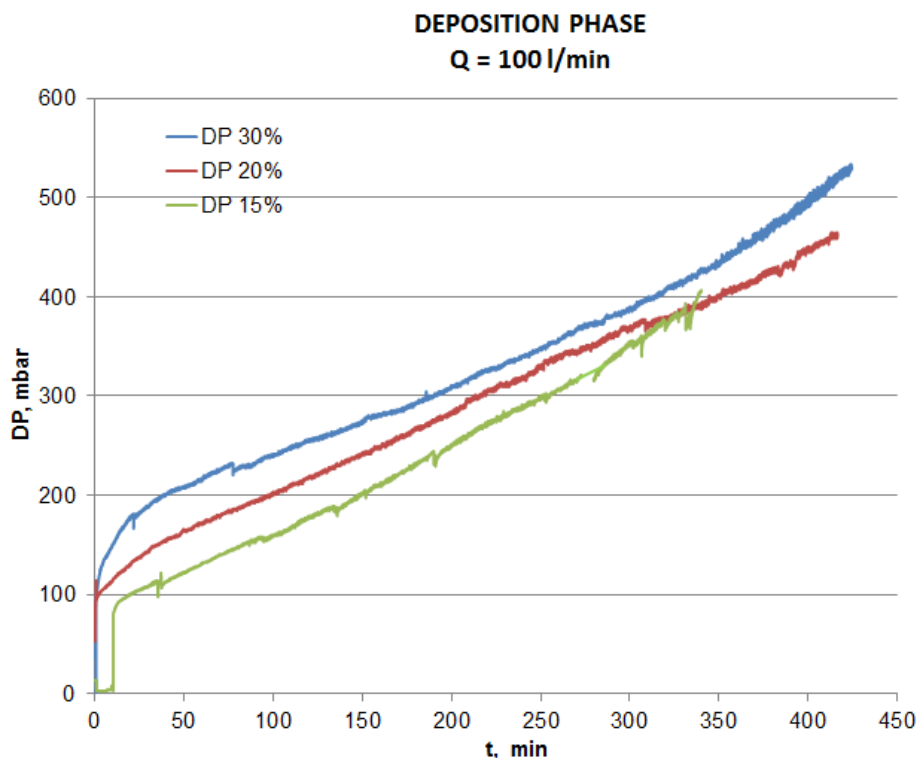


Figura 6: effetto del carico di specie attive sul DP attraverso il filtro catalitico durante la fase di accumulo

### 2.2.2.3 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%.

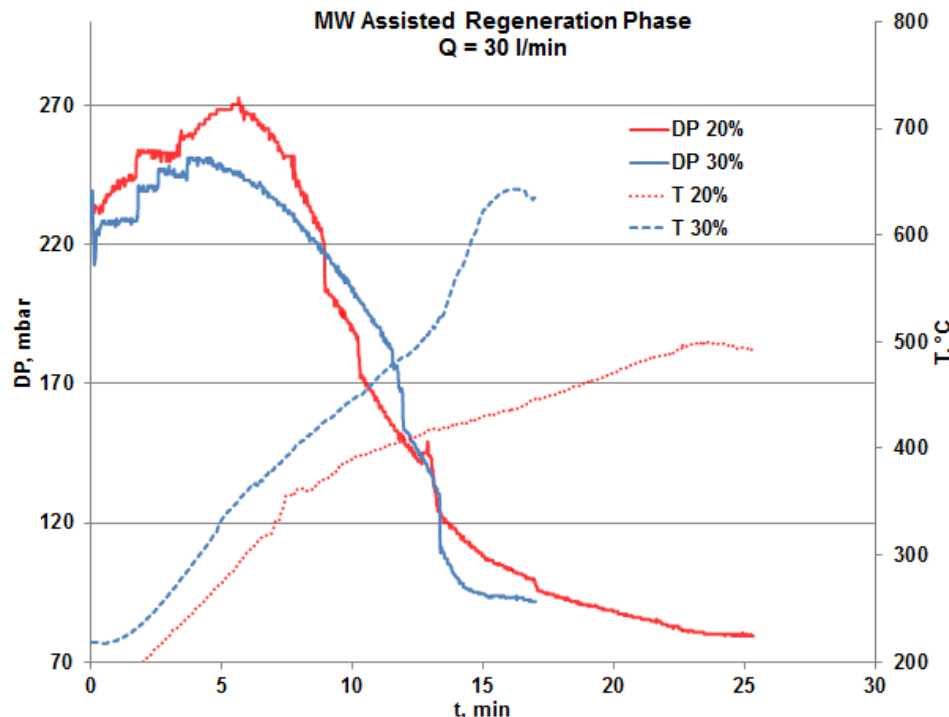
Nella Figura 7 sono riportati gli ultimi minuti della fase di accumulo insieme alla fase di rigenerazione assistita da microonde dei filtri catalitici col 15% e 20% in peso di  $CuFe_2O_4$ . Il DP attraverso il filtro e la temperatura dei gas in uscita dal filtro sono riportati in funzione del tempo.

La Figura 7 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 (V. Palma P. C., 2011) (V. Palma P. C., 2012), 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  $CuFe_2O_4$  (V. Palma P. C., 2011) (V. Palma P. C., 2012) 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.

Le prove effettuate confermano in pieno i risultati delle prove effettuate durante la precedente annualità.



**Figura 7: andamento del DP e della temperatura durante una prova di accumulo e rigenerazione del filtro *Wall Flow* Pirelli con diversi carichi di specie attive**

### 2.2.3 Realizzazione e fornitura di filtri *Wall Flow*

A partire da campioni di materiale già in nostro possesso, e a valle dell'attività svolta nella precedente annualità, sono stati opportunamente realizzati, in base alle dimensioni della linea sperimentale fornite da ENEA, i filtri catalitici da provare direttamente allo scarico della caldaia in possesso del ENEA UTTS - Saluggia Research Center sito in Saluggia (VC).

In particolare, i risultati avuti dalle prove effettuate ponendo i filtri catalitici *Wall Flow* direttamente allo scarico della caldaia su menzionata, hanno permesso di concludere che il carico ottimale di specie attive (Ferrite di Rame,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) sul filtro è pari al 20% in peso, valore che consente di avere l'abbattimento del particolato carbonioso e del CO in corrispondenza di valori di perdite di carico non troppo elevate.

In particolare sono stati realizzati e spediti ad ENEA n° 1 filtro non catalitico, n° 6 filtri catalitici (2 con il 15%, 2 con il 20% e 2 con il 25% in peso di specie attive), n° 3 filtri catalitici col 20% in peso di specie attive. Tutti i filtri inviati sono caratterizzati dalla stessa distribuzione porosimetrica dei filtri già inviati durante la precedente annualità. Tutti i filtri (Figura 8) hanno le seguenti dimensioni:

- Diametro                    26 mm
- Lunghezza                 125 mm



Figura 8: filtri realizzati per le prove allo scarico della caldaia in ENEA

## 2.2.4 Effetto dell'aggiunta di potassio alla formulazione delle specie attive

### 2.2.4.1 Preparazione filtri catalitici

I filtri catalitici sono stati preparati mediante ripetuti cicli di impregnazione dei supporti nella soluzione acquosa dei precursori (nitrato di ferro, nitrato di rame e nitrato di potassio, nelle giuste proporzioni), essiccazione in stufa e calcinazione in muffola, fino ad ottenere il carico voluto di specie attive: nello specifico sono stati preparati filtri con un carico di specie attive ( $Cu_{0.95}K_{0.05}Fe_2O_4$ ) pari a 15%, 20%, 25% e 30%. Le fasi di preparazione sono le stesse descritte nei paragrafi precedenti. Tale procedura di preparazione, ottimizzata durante le precedenti attività di ricerca, consente di ottenere una omogenea dispersione delle specie attive sul supporto poroso, senza occludere i pori anche alle più elevate concentrazioni di specie attive deposte, e non comporta la formazione di crepe sul supporto in SiC, che ne comprometterebbero l'utilizzo.

### 2.2.4.2 Misura dell'area superficiale specifica dei campioni

Mediante l'utilizzo dello strumento SORPTOMETER Kelvin 1040 Costech è stata ricavata l'Area Superficiale Specifica (SSA) per valutare se l'aggiunta di potassio nella formulazione delle specie attive ha influenza sull'area superficiale del filtro. I risultati sono riportati nella Tabella 2.

Tabella 2: area superficiale di campioni di filtri catalitici al variare del contenuto di specie attive

$SiC+Cu_{0.95}K_{0.05}Fe_2O_4$	BET Surface Area [ $m^2/gr$ ]
0%	0,3
15%	1,2
20%	1,3
25%	1,6
30%	2,3

Dai dati riportati si nota l'aumento dell'area superficiale all'aumentare del carico di specie attive: questo risultato è in linea con quanto ci si aspettava, in quanto la deposizione delle specie attive su un supporto caratterizzato da una bassa area superficiale specifica ne aumenta la rugosità superficiale e di conseguenza l'area superficiale.

### 2.2.4.3 Analisi termogravimetriche

Sono state eseguite analisi TG-DTA simultanee di solo soot e di soot miscelato in mortaio con polveri di filtro 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  $100 \text{ Ncm}^3 \text{ min}^{-1}$  da  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  con una velocità di riscaldamento di  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . I risultati ottenuti sono riportati nella Figura 9.

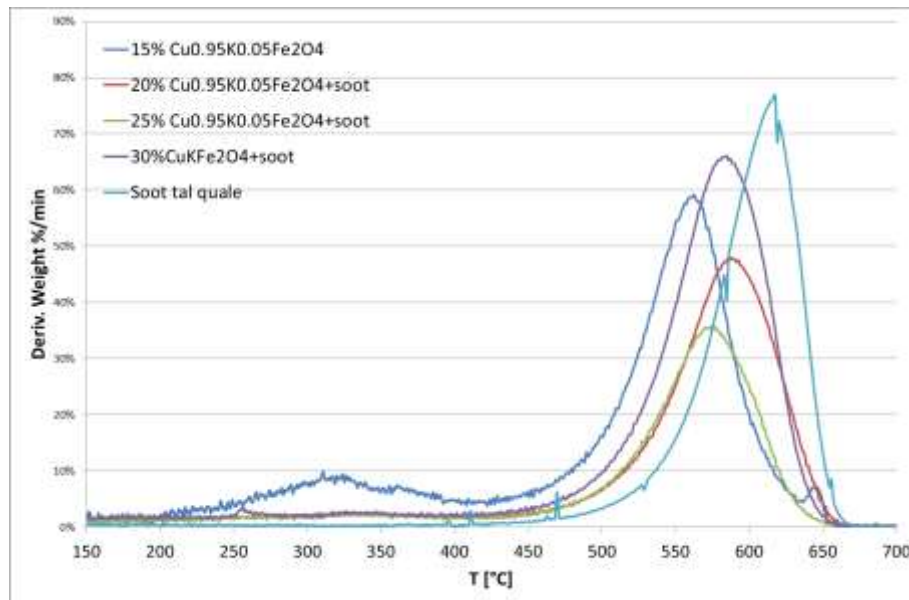


Figura 9: analisi DTG in aria di miscele soot-filtro catalitico a diversi carichi di  $\text{Cu}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Come si può vedere dalla Figura 9, la combustione del solo particolato inizia ad una temperatura di circa  $500^\circ\text{C}$  e la massima velocità di reazione si raggiunge a  $620 \text{ }^\circ\text{C}$ , per terminare a circa  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . I risultati riguardanti l'analisi condotta miscelando il soot e la ferrite di rame e potassio, evidenziano l'abbassamento della temperatura d'ignizione del particolato fino a circa  $420 \text{ }^\circ\text{C}$ , con un guadagno di circa  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  rispetto alla temperatura d'inizio combustione del solo soot. Il dato più importante è che all'aumentare del carico di specie attive anche se non si ha un abbassamento sostanziale della temperatura d'ignizione, che resta pressoché invariata, si ha l'aumento della velocità di combustione a parità di temperatura.

### 2.2.4.4 Caratterizzazione porosimetrica

Le caratteristiche porosimetriche dei filtri catalitici sono state rilevate con la tecnica a penetrazione di mercurio, che consente di valutare la dimensione media dei pori, tramite l'utilizzo degli strumenti "PASCAL 140" e "PASCAL 240" della THERMO FINNIGAN. Il diametro medio dei pori è riportato nella Tabella 3.

Tabella 3: diametro medio dei pori al variare del carico di specie attive

	Diametro medio dei pori ( $\mu\text{m}$ )
Filtro non catalitico	17,0
Filtro+15% p/p $\text{Cu}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{Fe}_2\text{O}_4$	10,5
Filtro+20% p/p $\text{Cu}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{Fe}_2\text{O}_4$	10,6
Filtro+25% p/p $\text{Cu}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{Fe}_2\text{O}_4$	9,2
Filtro+30% p/p $\text{Cu}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{Fe}_2\text{O}_4$	4,5



Dai dati riportati nella Tabella 3 si evince che l'aumento del carico di specie attive sul filtro comporta la diminuzione del diametro medio dei pori, come ci si aspetta. In particolare si passa da circa 17  $\mu\text{m}$  per il filtro non catalitico a circa 4,5  $\mu\text{m}$  per il filtro catalitico col 30% in peso di specie attive.

### 2.2.4.5 Analisi SEM

Utilizzando il microscopio elettronico a scansione (SEM) si è verificata la struttura del filtro catalitico, non catalitico e intasato dal particolato. I risultati sono mostrati nella Figura 10, a due ingrandimenti diversi.

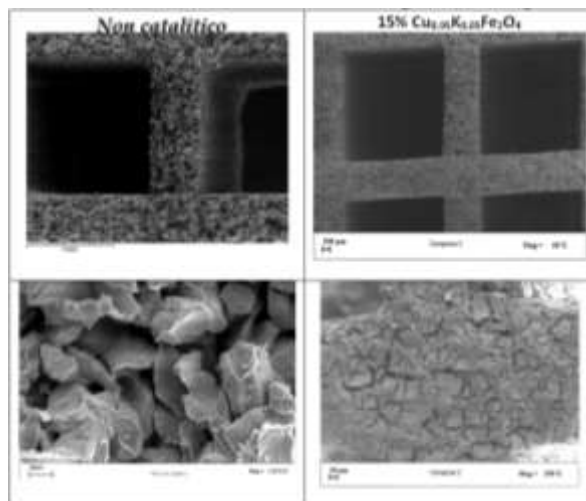


Figura 10: confronto tra filtro non catalitico e filtro col 15% in peso di  $\text{Cu}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Osservando la Figura 10 si nota immediatamente la differenza tra le due tipologie: sono evidenti il ricoprimento del supporto con le specie attive e la buona ed omogenea distribuzione del catalizzatore sui granuli di carburo di silicio. Inoltre dalle immagini si evince che le specie attive si depositano all'interno del filtro diminuendo il diametro medio dei pori e non occludendo le porosità: tale dato conferma i risultati delle analisi porosimetriche riportate nel paragrafo precedente.

Nella Figura 11 sono invece riportate le immagini SEM di un filtro catalitico dopo la fase di deposizione del particolato.

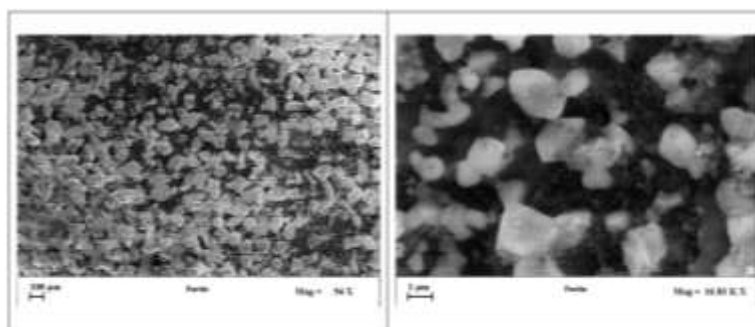


Figura 11: filtro catalitico dopo la fase di deposizione del soot

Le immagini riportate nella Figura 11 mostrano l'intimo contatto tra il soot e le specie attive ed il supporto: tale risultato è di fondamentale importanza per giustificare le buone prestazioni del filtro catalitico (mostrate nelle analisi TG).

Effettuando poi l'analisi EDX su un campione di filtro catalitico è evidente che le specie presenti sono non solo C, O e Si (i costituenti del supporto), ma anche Fe, Cu e K (le specie attive). Ciò conferma la bontà della procedura di preparazione. I risultati sono mostrati nella Figura 12.

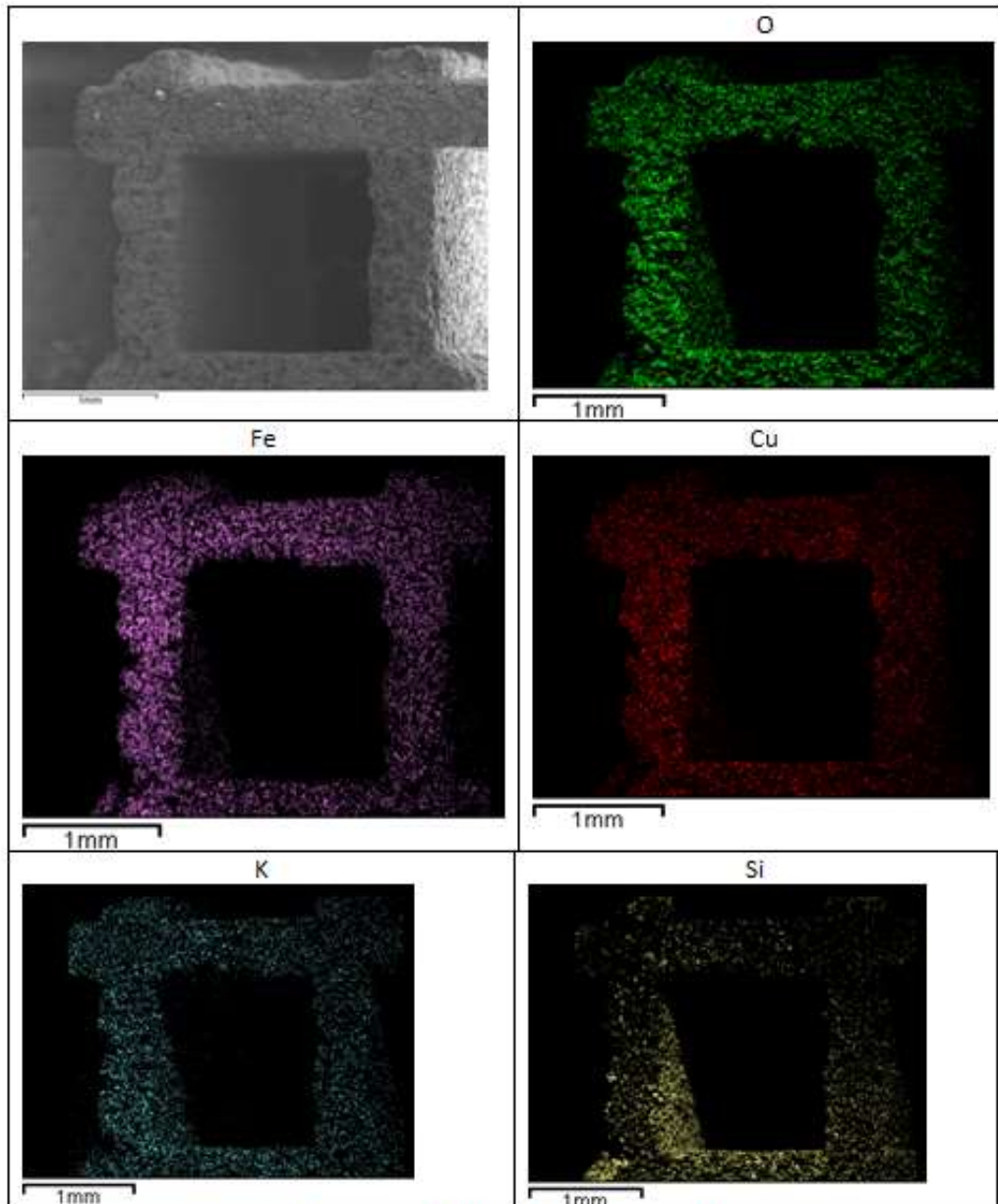


Figura 12: analisi EDX di un filtro catalizzato con  $\text{Cu}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{Fe}_2\text{O}_4$

#### 2.2.4.6 Analisi XRD

Allo scopo di verificare la formazione della ferrite di rame e potassio è stata analizzata la polvere ottenuta dalla soluzione contenente i precursori dopo essiccazione a 80 °C e calcinazione a 1000 °C.

L'analisi XRD (X-Ray Diffraction) è stata eseguita con un microdiffrattometro Rigaku D-max-RAPID.

I risultati sono riportati nella Figura 13, dove lo spettro della ferrite di rame è confrontata con la ferrite di rame con potassio. L'analisi XRD evidenzia la presenza dei tipici picchi di  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nella sua forma cubica e tetragonale e l'assenza di picchi relativi ad ossidi misti di ferro e potassio, il che è una ulteriore conferma della bontà della procedura di preparazione messa a punto.

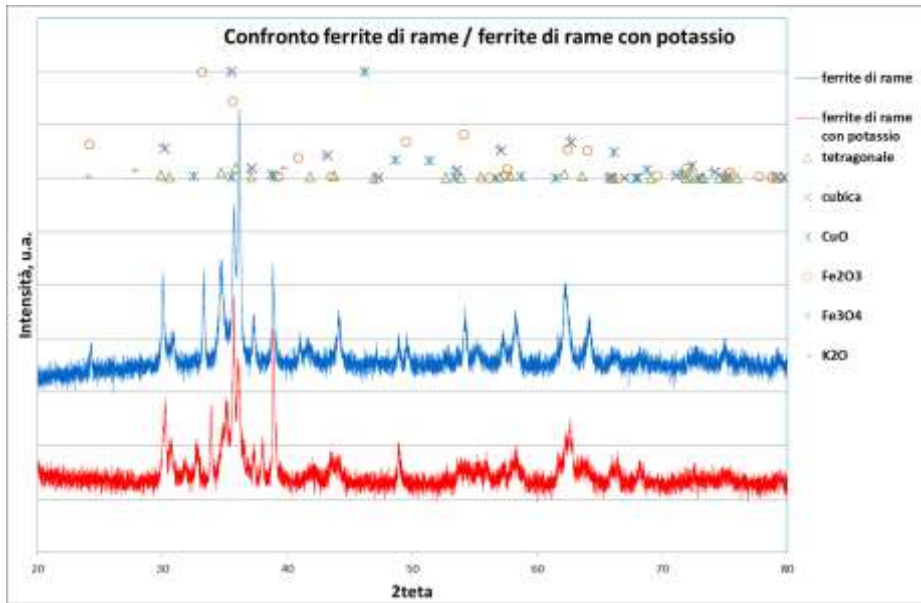


Figura 13: spettro XRD della ferrite di rame e della ferrite di rame con potassio

#### 2.2.4.7 Riduzione in programmata di temperatura

Sono state eseguite prove di Riduzione in Programmata di Temperatura (TPR) riscaldando un monolite a differente carico di specie attive, al 15% ed al 30% p/p, da temperatura ambiente fino a 900 °C con una velocità di riscaldamento di 5 °C/min con un flusso di gas al 5%H<sub>2</sub>/95%He. Tramite un sistema HIDEN Analytical sono state monitorate temperatura e concentrazioni dei gas.

La Figura 14 mostra il consumo di H<sub>2</sub> al variare della temperatura durante l'avanzare della prova. Possiamo notare la presenza di tre picchi:

- Monolite + 30% Cu<sub>0.95</sub>K<sub>0.05</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 325 °C e 610 °C
- Monolite + 15% Cu<sub>0.95</sub>K<sub>0.05</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 300 °C e 575 °C.

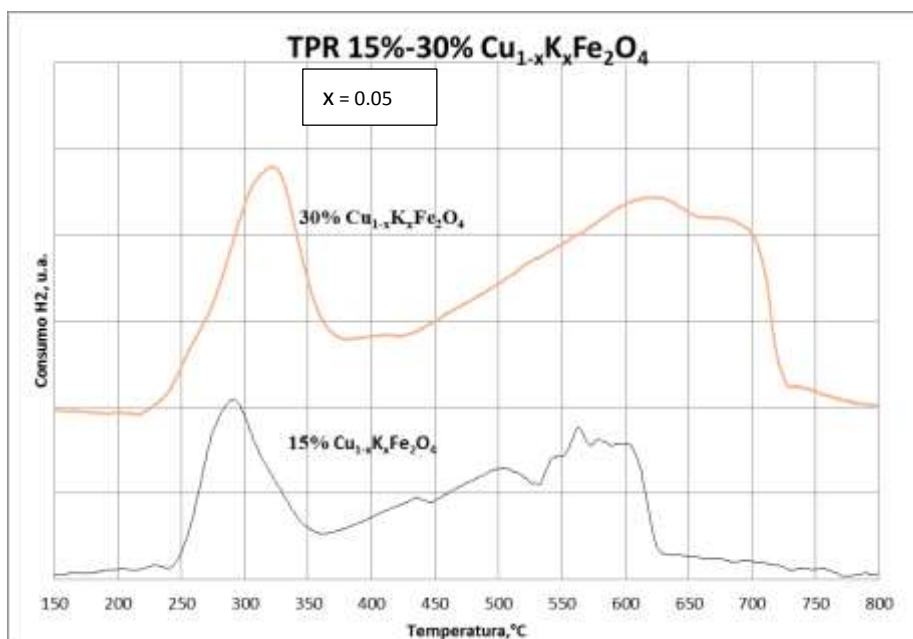


Figura 14: profilo H2-TPR

Si notano due picchi di riduzione negli intervalli di temperatura 200 °C - 375 °C e 450 °C - 700 °C che sono attribuiti, rispettivamente, alla riduzione della  $\text{Cu}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$  a Cu e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e, successivamente, di  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a Fe e K.

Inoltre, dopo la riduzione, la miscela di Cu, Fe e K è favorevole alla formazione di  $\text{Cu}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ad alta temperatura (circa 800 °C in aria), come mostrato in letteratura per il  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . La quantità totale di  $\text{H}_2$  consumato per mole di Cu (rapporto  $\text{H}_2/\text{Cu}$ ) è pari a 4,35, che è comparabile con la quantità di  $\text{H}_2$  necessaria per la completa riduzione di  $\text{Cu}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$  a Cu, Fe e K secondo la seguente reazione:



Il valore sopra riportato di 4,35 corrisponde al 31% circa di  $\text{Cu}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , che è in buon accordo col carico stimato di 30% in peso di  $\text{Cu}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sul monolite.

Analogamente per il monolite al 15%, dove il rapporto  $\text{H}_2$  consumato per mole di Cu è circa 5 che corrisponde al 18% circa di  $\text{Cu}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

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 250 – 750°C, grazie alla buona dispersione della Ferrite di Rame e potassio su di esso.

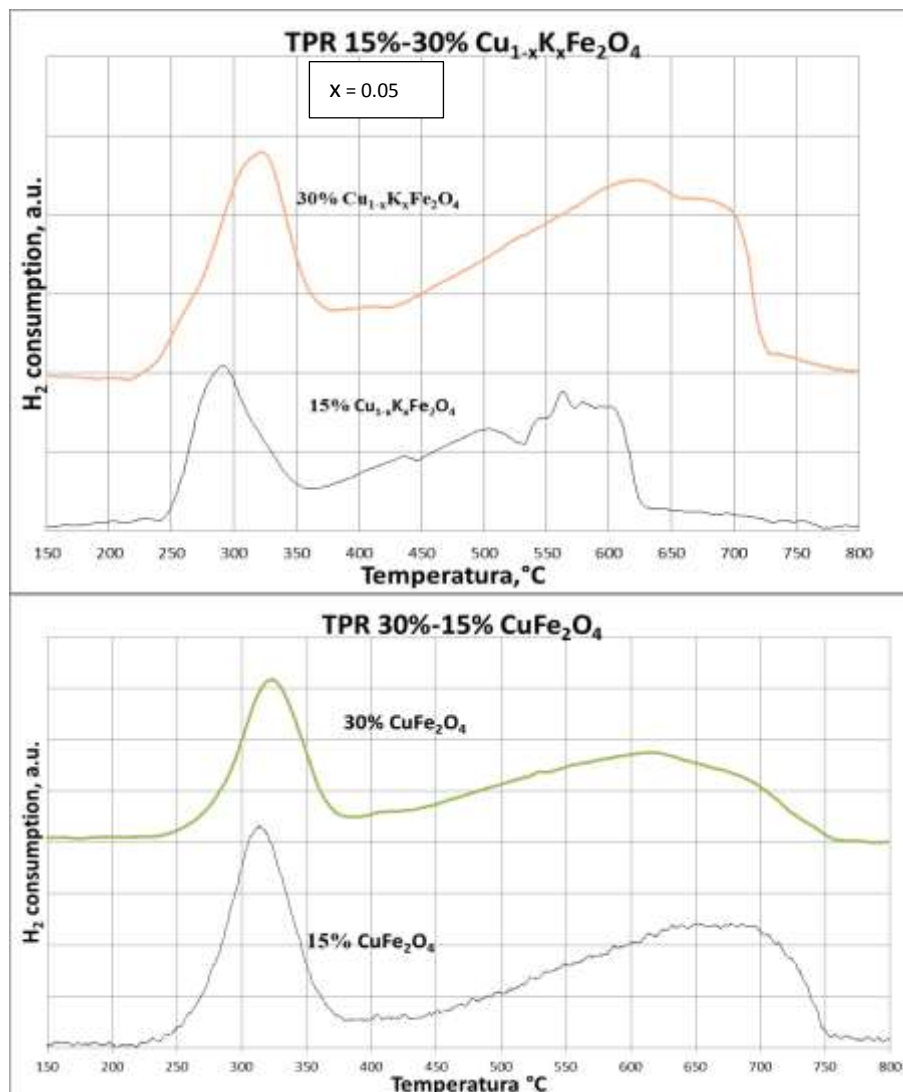


Figura 15: confronto TPR  $\text{Cu}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$  -  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

Dal confronto delle TPR in  $H_2$ , realizzate su campioni con differente formulazione delle specie attive, mostrato nella Figura 15 possiamo fare alcune considerazioni:

- il picco ad alta temperatura non risulta regolare a causa della presenza del potassio, che ne modifica il profilo;
- il picco a bassa temperatura non presenta variazioni, e ciò è da attribuire alla riduzione del ferro e del rame;
- le curve riguardanti i monoliti caricati con la  $Cu_{0,95}K_{0,05}Fe_2O_4$ , presentano una lieve diminuzione della temperatura di picco (sia ad alta che a bassa temperatura). Tale comportamento denota una maggiore facilità di riduzione delle specie presenti: il catalizzatore cede più facilmente l'ossigeno adsorbito.

#### 2.2.4.8 Prova di rigenerazione di filtri catalizzati con $Cu_{0,95}K_{0,05}Fe_2O_4$

Al fine di valutare le prestazioni del catalizzatore preparato sono state eseguite prove di rigenerazione senza l'ausilio delle microonde, ma utilizzando un sistema che consentisse il riscaldamento del monolite, sul quale è stato caricato meccanicamente il soot. Per la realizzazione di tale analisi è stato utilizzato un reattore tubolare come alloggiamento del monolite catalitico, su cui è stato depositato il soot mediante l'ausilio di un sistema da vuoto opportunamente studiato e realizzato.

Nello specifico, sono stati testati due monoliti con differente carico di specie attive, 15% e 30%. Di seguito, si riporta la produzione di  $CO_2$ , in funzione della temperatura, derivante dalla combustione del particolato. In questo modo è possibile osservare la temperatura di inizio e fine combustione e di stabilire l'intervallo di temperatura in cui il catalizzatore è attivo.

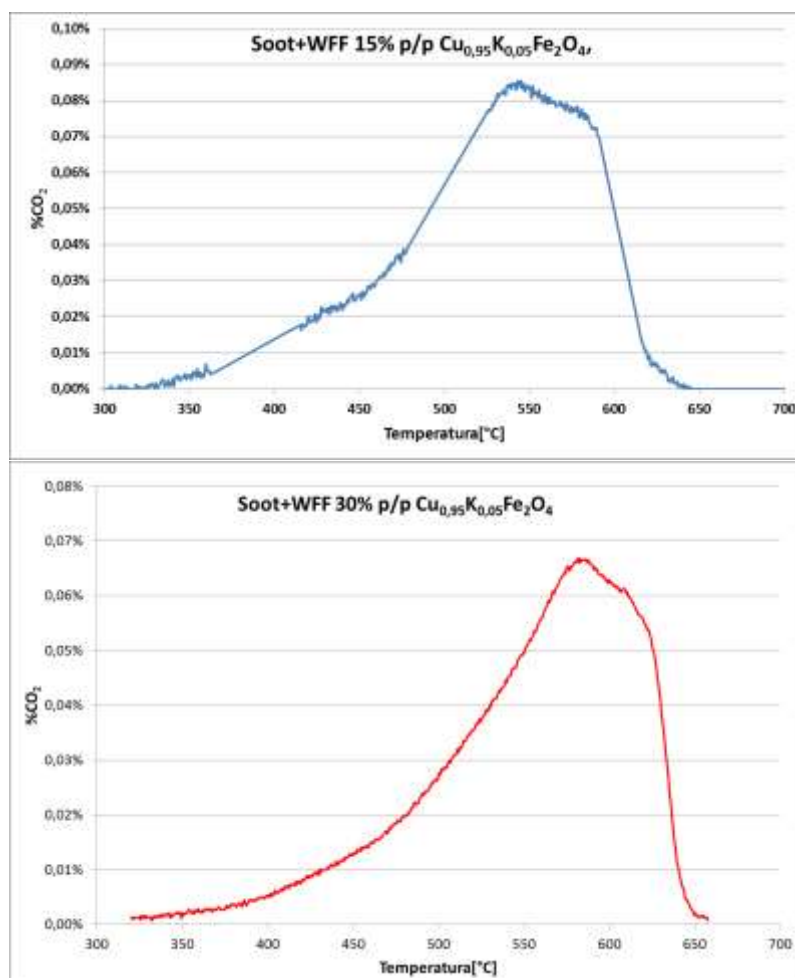


Figura 16: andamento della  $\%CO_2$  in funzione della Temperatura durante una prova di rigenerazione di filtri catalizzati con  $Cu_{0,95}K_{0,05}Fe_2O_4$

Dalla Figura 16 è possibile notare che la combustione del soot inizia a circa 350 °C e termina a circa 650 °C, con un guadagno, in termini di temperatura, dell'inizio della combustione di circa 150 °C: il particolato, intrappolato in un WF non catalitico, inizia a bruciare a circa 550 °C. Come già mostrato nel paragrafo relativo alle analisi TG-DTA, l'aumento del carico di specie attive non comporta una diminuzione sostanziale della temperatura di ignizione del filtro catalitico.

### 2.2.5 Definizione della configurazione e della porosità ottimale per le matrici ceramiche dei filtri *Wall Flow*

Uno degli obiettivi dell'attività di ricerca da effettuare in questa annualità è quello di definire la configurazione e la porosità ottimale dei sistemi filtranti da utilizzare per l'abbattimento delle emissioni inquinanti (particolato carbonioso e CO) allo scarico di una caldaia a biomassa. Lo studio di varie configurazioni geometriche, di varie tipologie di supporti, e di varie specie attive, ci permette di concludere che, in relazione alle prestazioni richieste in termini di efficienza di filtrazione (per l'abbattimento del particolato carbonioso) e di riduzione del CO, la configurazione ottimale è la seguente:

- il sistema filtrante deve avere la configurazione geometrica di tipo *Wall Flow*, in quanto consente di avere efficienze di filtrazioni superiori al 95%;
- il supporto deve essere in carburo di silicio (SiC), in quanto a differenza di altre matrici ceramiche (es. cordierite), tale materiale è caratterizzato da canali paralleli con pareti porose, il che consente il passaggio dei gas e non delle particelle solide. Inoltre il SiC ha una elevata conducibilità termica, il che consente di avere una più omogenea distribuzione della temperatura durante la fase di rigenerazione, evitando in tal modo l'instaurarsi di hot spots che potrebbero portare alla sua rottura.

Nonostante le elevate superfici filtranti generate in tal modo, la configurazione geometrica *Wall Flow* essendo caratterizzata da dimensioni medie dei pori molto piccole, pari a circa 15 micrometri, e seppure le conseguenti perdite di carico sono in assoluto abbastanza limitate, non risultano ancora compatibili nella specifica applicazione richiesta, in particolare dopo la deposizione del catalizzatore, che comporta una sensibile riduzione del diametro medio dei pori. A tal proposito sono stati effettuati studi e prove di laboratorio per modificare la porosità il diametro medio dei pori nei campioni ancora non catalizzati. Grazie alla sua eccellente inerzia chimica, il Carburo di Silicio (SiC) cristallino è stabile in tutte le soluzioni chimiche acquose conosciute utilizzate per la sua incisione (V.J. Jennings, 1969), fatta eccezione per l'acido fosforico a 215 °C (Jr., 1960) (R.C. Ellis, 1960) e la soluzione alcalina di  $K_3Fe(CN)_6$  a temperature superiori a 100 °C (J.M. Harris, 1969). L'attacco con l'acido fosforico, tuttavia, è poco pratico in quanto la reazione di erosione è lenta e si forma uno strato di biossido di silicio sulla superficie del granulo di SiC che provoca la progressiva interruzione della reazione chimica. Harris et al. (J.M. Harris, 1969) nella loro attività sperimentale sono riusciti ad incidere un campione di SiC in  $K_3Fe(CN)_6$ , e hanno rilevato che solo la parte silicica è stata erosa, mentre la parte carbonica non è stata intaccata.

Siccome, come già detto, il SiC è inerte in soluzioni acquose erodenti, può essere inciso chimicamente dopo averlo reso amorfo (J.A. Edmond, 1986) (D. Alok, 1995). Henkel et al. (T. Henkel, 2000) hanno eroso un campione di SiC esponendolo dapprima a ioni  $Xe^+$  ad alte dosi e successivamente immergendolo in una miscela 1:1 bollente di  $HF:HNO_3$ . Non è stato riscontrato nessun significativo deterioramento della qualità dei cristalli di SiC e la rugosità superficiale è stata ridotta da 1,7 a 0,9 nm. Alok e Baliga (D. Alok, 1995) hanno dimostrato che è possibile erodere campioni di SiC producendo sulla sua superficie delle trincee con una profondità di 0,3-0,8  $\mu m$ , tramite immersione in una miscela 1:1 di  $HF:HNO_3$  alla temperatura di circa 45 °C.

Data la semplicità di realizzazione in laboratorio, a parità di risultati in termini di erosione e di non deterioramento della qualità dei cristalli di SiC, il metodo proposto da Alok e Baliga è stato ritenuto idoneo alla sperimentazione in laboratorio.

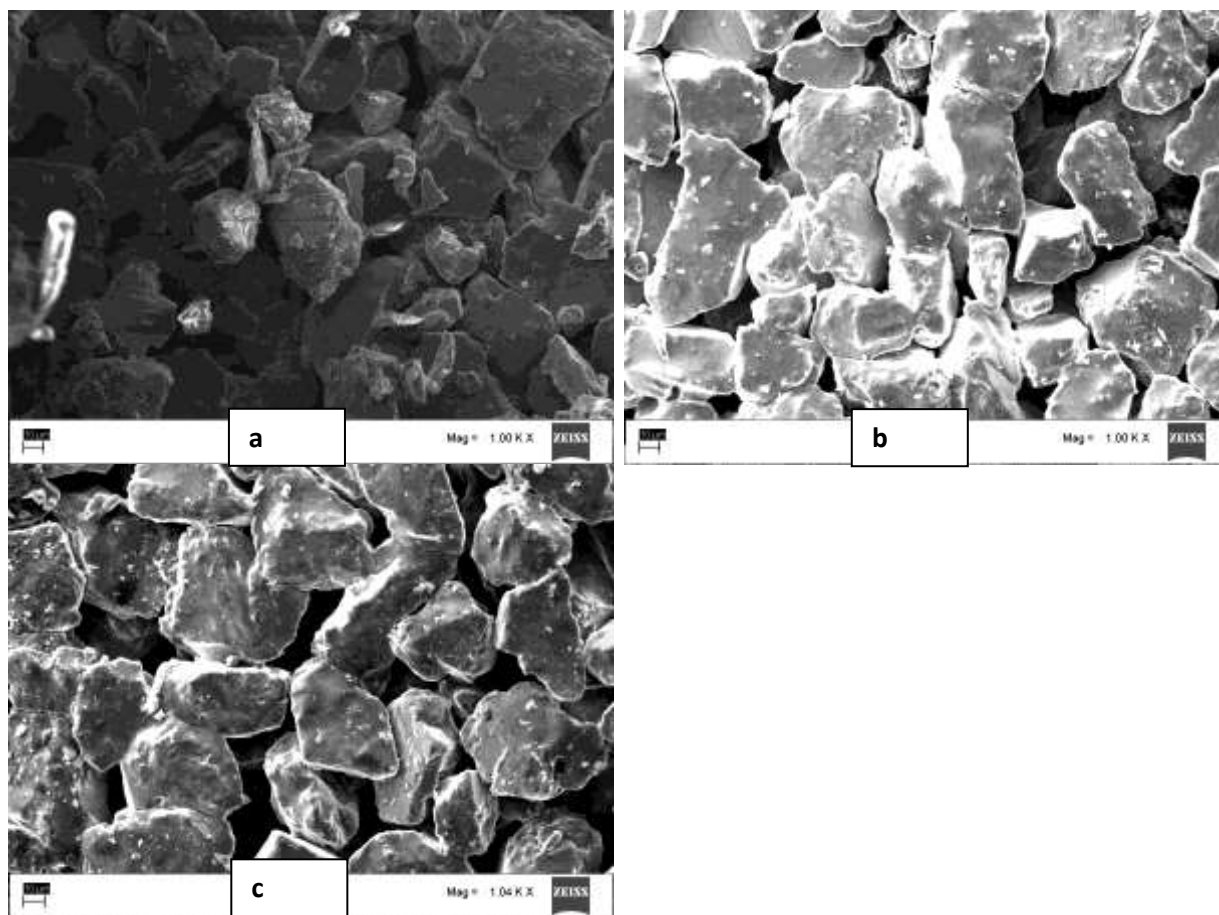
E' stato così messo a punto un metodo sperimentale che, partendo da un trattamento dei supporti in SiC in un bagno acido, consente di aumentare in modo controllato il diametro medio dei pori. I campioni di SiC sono stati immersi nella soluzione acida erodente per un tempo variabile da 2 a 10 minuti; al termine di ogni immersione sono state valutate le loro caratteristiche porosimetriche. I risultati sono riportati nella Tabella 4, in cui è riportata la variazione del diametro medio dei pori col tempo di impregnazione.



**Tabella 4: Diametro medio dei pori in funzione del tempo di impregnazione nella soluzione acida**

	Diametro medio dei pori ( $\mu\text{m}$ )
Filtro tal quale catalitico	17,0
Filtro dopo 2 minuti di impregnazione	18,0
Filtro dopo 4 minuti di impregnazione	19,0
Filtro dopo 6 minuti di impregnazione	20,0
Filtro dopo 8 minuti di impregnazione	21,0
Filtro dopo 10 minuti di impregnazione	22,0

Come si evince dai risultati riportati nella Tabella 4, con tale metodo si ottiene una velocità di erosione pari a  $0,5 \mu\text{m}/\text{min}$ . Per verificare l'assenza di crepe e rotture causate dall'attacco acido, sono state effettuate analisi SEM dei campioni di SiC trattati, e i risultati sono mostrati nella Figura 17.



**Figura 17: immagini SEM di monoliti immersi nella soluzione acida per 4 (a), 6 (b) e 8 minuti (c)**

Le immagini SEM mostrate nella Figura 17 evidenziano chiaramente l'assoluta mancanza di crepe e rotture interne dovute all'immersione dei monoliti in SiC nella soluzione acida e soprattutto confermano l'aumento del diametro medio dei pori all'aumentare del tempo di immersione, in linea con quanto riscontrato dalle indagini porosimetriche.

I campioni così preparati, successivamente sono stati inviati ad FN per l'effettuazione delle prove di caratterizzazione. In particolare, sono stati inviati n° 4 campioni di monoliti in SiC immersi nella soluzione acida sopra descritta per 2, 4, 6 e 8 minuti rispettivamente.



## 2.2.6 Realizzazione e fornitura di nuovi dispositivi filtranti, da testare all'interno della linea sperimentale installata presso il Centro Ricerche ENEA di Saluggia

A valle dello studio descritto nel paragrafo precedente, sono stati preparati ed inviati ad ENEA n° 4 filtri catalitici con il 20% in peso di specie attive, preparati a partire da filtri non catalitici immersi per 10 minuti nella soluzione acida descritta nel paragrafo precedente. I filtri preparati sono così caratterizzati da un diametro medio dei pori di circa 5  $\mu\text{m}$  maggiore rispetto ai filtri inviati in precedenza, e per i quali si prevede di ottenere valori delle perdite di carico sensibilmente più bassi di quelli ottenuti in precedenza, pur conservando l'ottima attività catalitica di abbattimento degli inquinanti.

## 2.2.7 Dimensionamento preliminare, in collaborazione con ENEA, del dispositivo filtrante da inserire lungo la linea fumi

L'obiettivo della presente attività di ricerca è quello di sviluppare un dispositivo con efficienze elevate così da arrivare a produrre all'uscita del filtro una corrente di fumi con contenuto di  $\text{PM}_{10}$  uguale o inferiore a quello dell'aria atmosferica ( $C_{\text{aria}}$ ), che assumiamo pari a 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , cioè al valore limite di legge medio annuale consentito (ARPA, 2010).

Se consideriamo una concentrazione di  $\text{PM}_{10}$  nei fumi di combustione di una caldaia a biomasse pari a 100  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  ( $C_{\text{fumi}}$ ) (valore cautelativo rispetto alla concentrazione media di particolato nei fumi di combustione di una tipica caldaia a biomasse) volendo raggiungere il grado di pulizia dei fumi necessario per riportare i fumi di combustione a valori di concentrazione di  $\text{PM}_{10}$  pari a quelle dell'aria ambiente, si deve operare con un'efficienza ( $\eta_t$ ) pari a:

$$\eta_t = \frac{C_{\text{fumi}} - C_{\text{aria}}}{C_{\text{fumi}}} = \frac{100000 - 40}{100000} \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right] * 100 = 99,96\% \quad (\text{Equazione 3})$$

Come già verificato durante la scorsa annualità, il sistema filtrante proposto costituito da un filtro catalitico *Wall Flow* in SiC assicura una efficienza di filtrazione superiore al 99%.

Tale efficienza, però, viene pagata con un aumento delle perdite di carico tra monte e valle del filtro, le quali hanno diretta ripercussione sui costi energetici e, di conseguenza, sui costi economici di funzionamento del sistema.

Le perdite di carico attraverso il sistema filtrante *Wall Flow* rappresentano pertanto uno (se non "il") dei parametri critici per il suo corretto dimensionamento. Quando le perdite di carico sono troppo elevate, oltre a compromettere il corretto funzionamento della caldaia (andando ad influenzare il tiraggio naturale del camino di scarico), comportano l'accumulo sul sistema filtrante di una quantità eccessiva di particolato, che si traduce in un eccessivo aumento locale di temperatura ("hot spots") durante la fase di rigenerazione: ciò potrebbe portare alla formazione di microfratture interne al filtro, che ne compromettono l'utilizzo.

Quindi il primo passo da fare è quello di individuare un modello predittivo dell'andamento delle perdite di carico nel tempo durante la fase di accumulo del particolato.

A questo proposito il lavoro è stato suddiviso in due fasi: dapprima è stato considerato il caso di passaggio di gas pulito (ad esempio solo aria) attraverso un filtro *Wall Flow*, successivamente è stato considerato il caso del passaggio di un gas sporco (quindi contenente particolato). La prima fase è utile per capire quali sono le perdite di carico iniziali del supporto filtrante (perdite di carico "a secco"), mentre la seconda è utile per capire l'andamento delle perdite di carico durante la fase di filtrazione del particolato. Di seguito sono evidenziati i fattori dominanti responsabili delle perdite di carico in un filtro *Wall Flow* pulito e durante la fase di filtrazione.

### 2.2.7.1 Filtro *Wall Flow* in assenza di particolato

Sulla base di un'attenta analisi di letteratura (Athanasios G. Konstandopoulos, 2008), e basandosi sulle prove effettuate in laboratorio durante la precedente annualità e durante l'annualità attuale, le perdite di carico di un filtro *Wall Flow* possono essere espresse come la somma di singoli contributi, rappresentati nella Figura 18. Nel caso di filtro pulito naturalmente non dobbiamo considerare il contributo dovuto allo strato di soot ( $P_4$  nella Figura 18).

Ogni contributo alle perdite di carico compressive richiede la specifica di uno o più parametri, che nel loro complesso rappresentano i “descrittori della resistenza al flusso”.

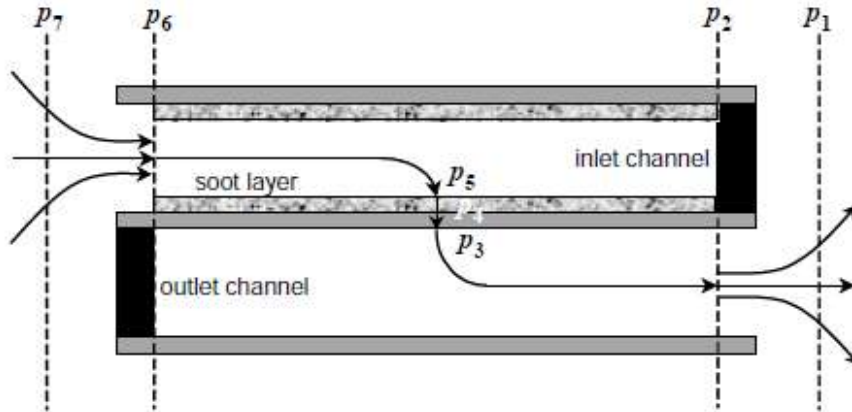


Figura 18: singoli contributi alle perdite di carico compressive in un filtro Wall Flow

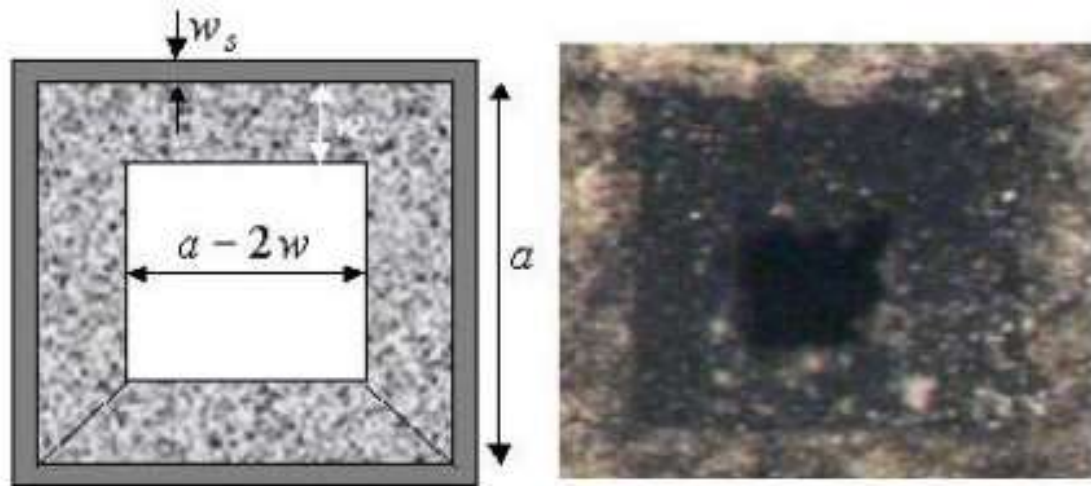
Esplicitando i singoli termini ed effettuando le opportune elaborazioni matematiche, tutti questi contributi sono inglobati nella equazione seguente (Athanasios G. Konstandopoulos, 2008), rappresentativa delle perdite di carico totali di un filtro Wall Flow attraversato da un gas pulito (esempio aria), nel caso di filtri a geometria cilindrica, come nel nostro caso:

$$\Delta P = \frac{\mu Q}{2V_{\text{filtro}}} * (\alpha + w_s)^2 * \left[ \frac{w_s}{k * \alpha} + \frac{8FL^2}{3\alpha^4} \right] \quad \text{(Equazione 4)}$$

in cui:

- Q è la portata gassosa passante attraverso il filtro, in m<sup>3</sup>/s;
- μ è la viscosità della corrente gassosa passante attraverso il filtro, in Pa\*s;
- V<sub>filtro</sub> è il volume totale del filtro, in m<sup>3</sup>;
- α è la dimensione totale di un canale del filtro, in m;
- w<sub>s</sub> è lo spessore della parete di un canale del filtro, in m;
- k è la permeabilità delle pareti del filtro, in m<sup>2</sup>;
- F è una costante ed è pari a 28,454;
- L è la lunghezza del filtro, in m.

Come si può vedere, l’Equazione 4 richiede, per la sua risoluzione, come elementi in ingresso la portata gassosa Q, le caratteristiche geometriche del filtro (V<sub>filtro</sub>, α, w<sub>s</sub>, L) mostrate nella Figura 19, la permeabilità delle pareti interne del filtro k: tutti parametri noti.



**Figura 19: caratteristiche geometriche utilizzate nell'Equazione 4 (sinistra) e immagine di un canale di filtro con accumulo di soot**

### 2.2.7.2 Filtro Wall Flow durante la fase di accumulo

Come già riportato nei paragrafi precedenti, l'accumulo di particolato all'interno di un filtro Wall Flow avviene in diverse fasi (Figura 5). 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.

Solitamente le pareti porose catturano circa 0,5-2 g di particolato per m<sup>2</sup> di superficie filtrante, mentre la quantità totale di particolato presente sul filtro prima della rigenerazione è tipicamente di circa 10 g/m<sup>2</sup>. In questo caso l'Equazione 4 deve essere completata considerando anche la quantità di soot che mano a mano si accumula: questa quantità può essere riferita allo strato di soot che nel tempo si accumula tramite l'equazione seguente (Athanasios G. Konstandopoulos, 2008):

$$w(t) = \frac{\alpha - \sqrt{\alpha^2 - \frac{m_{soot}(t)}{N_{cells} * L * \rho_{soot}}}}{2} \quad \text{(Equazione 5)}$$

in cui:

- $w(t)$  è lo strato di soot che si forma, in m;
- $\alpha$  è la dimensione totale di un canale del filtro, in m;
- $m_{soot}(t)$  è la massa di soot che si accumula nel tempo, in kg/s;
- $N_{cells}$  è il numero di celle per unità di superficie, in m<sup>-2</sup>;
- $L$  è la lunghezza del filtro, in m;
- $\rho_{soot}$  è la densità del soot, in kg/m<sup>3</sup>.

Pertanto, esplicitando i singoli termini mostrati nella Figura 18 ed effettuando le opportune elaborazioni matematiche, l'espressione completa diventa (Athanasios G. Konstandopoulos, 2008):

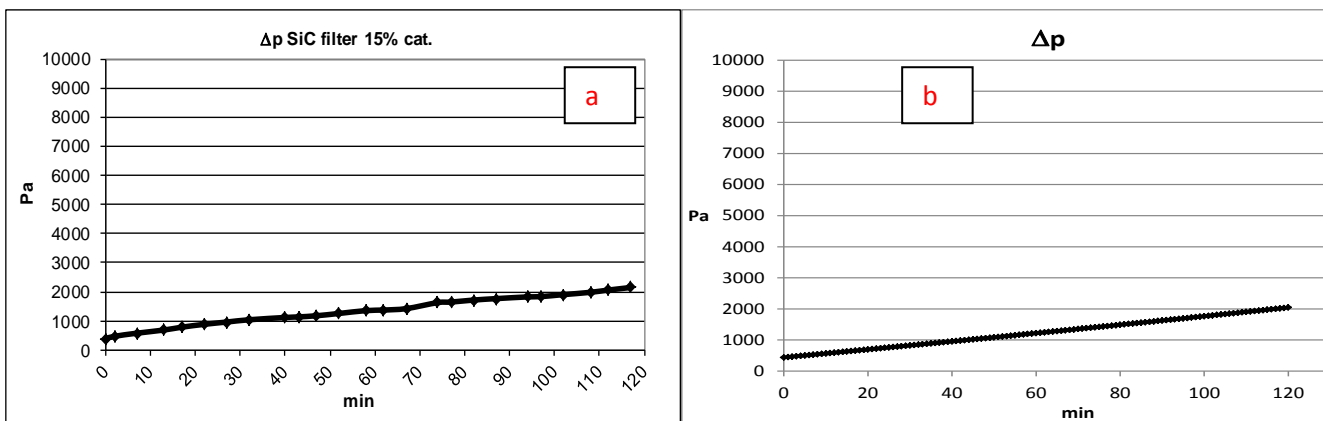
$$\Delta P = \frac{\mu Q}{2V_{\text{filtro}}} * (\alpha + w_s)^2 * \left[ \frac{w_s}{k_0 * \alpha} + \frac{1}{2k_{\text{soot}}} \ln\left(\frac{\alpha}{\alpha - 2w_s}\right) + \frac{4FL^2}{3} * \left(\frac{1}{(\alpha - 2w_s)^4} + \frac{1}{\alpha^4}\right) \right] \quad \text{(Equazione 6)}$$

dove

- Q è la portata gassosa passante attraverso il filtro, in m<sup>3</sup>/s;
- μ è la viscosità della corrente gassosa passante attraverso il filtro, in Pa\*s;
- V<sub>filtro</sub> è il volume totale del filtro, in m<sup>3</sup>;
- α è la dimensione totale di un canale del filtro, in m;
- w<sub>s</sub> è lo spessore della parete di un canale del filtro, in m;
- k<sub>0</sub> è la permeabilità delle pareti del filtro, in m<sup>2</sup>;
- k<sub>soot</sub> è la permeabilità dello strato di soot, in m<sup>2</sup>;
- F è una costante adimensionale ed è pari a 28,454;
- L è la lunghezza del filtro, in m.

### 2.2.7.3 Confronto del modello con i dati sperimentali

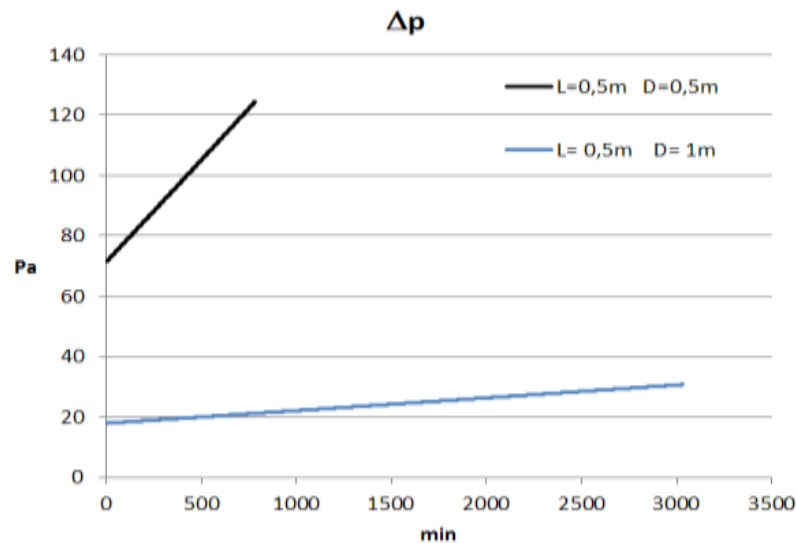
Per verificare l'accuratezza del modello sviluppato, è stato effettuato il confronto tra i dati sperimentali ottenuti allo scarico della caldaia a biomasse disponibile presso il Centro ENEA di Saluggia ed i dati ottenuti utilizzando il modello descritto nel paragrafo precedente. I risultati sono riportati nella Figura 20.



**Figura 20: confronto tra l'andamento del DP attraverso un filtro wall flow in SiC, sperimentalmente (a) e tramite il modello sviluppato (b)**

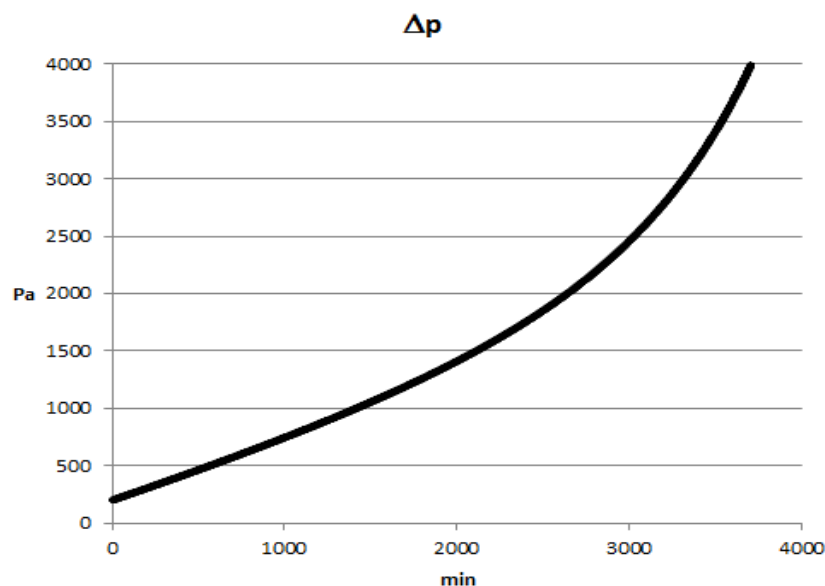
I risultati riportati nella Figura 20 evidenziano che il modello riesce a predire abbastanza fedelmente l'andamento delle perdite di carico attraverso un filtro *Wall Flow* in SiC durante la fase di filtrazione del particolato allo scarico di una caldaia a biomasse. L'analisi dei risultati mostrati nella Figura 20 indica che già nelle condizioni operative (portata dei gas pari a 0,6 m<sup>3</sup>/h, velocità dei gas di scarico pari a circa 0,5 m/s e dimensioni dei filtri descritte in precedenza) in cui sono stati effettuati al Centro Enea di Saluggia (Figura 20a) le perdite di carico sono di molto superiori al limite massimo previsto per il corretto funzionamento della caldaia, pari a circa 30 Pa. Naturalmente per il corretto dimensionamento del dispositivo filtrante in termini di diametro e lunghezza totali si deve fare riferimento al trattamento della portata reale dei gas di scarico in uscita dalla caldaia, pari a circa 70,5 Nm<sup>3</sup>/h. Naturalmente l'obiettivo è quello di avere come prodotto finale un dispositivo filtrante che abbia bisogno di essere rigenerato con una frequenza tale da rendere economicamente sostenibile l'intero sistema. Pertanto utilizzando il modello sviluppato sono state effettuate varie simulazioni al fine di ottimizzare le dimensioni del filtro. Le prime simulazioni, riportate nelle figure seguenti, sono state effettuate considerando il diametro medio dei pori pari a circa 18 μm.

Di seguito sono riportati i confronti tra gli andamenti del DP ottenuti utilizzando il modello descritto precedentemente per un filtro lungo 0,5 m e col diametro di 0,5 m e 1 m.



**Figura 21: andamento del DP per filtri Wall Flow in SiC aventi lunghezza pari a 0,5 m e diametro pari a 0,5 e 1 m**

I dati riportati nella Figura 21 mostrano che per avere perdite di carico che arrivano al limite massimo di 30 Pa in tempi non troppo brevi, bisogna aumentare il diametro del filtro fino a 1 m con una lunghezza pari a 0,5 m. Con tali parametri fisici il filtro raggiunge il valore di 30 Pa dopo circa 3300 minuti (circa 55 ore) di utilizzo continuativo. Come vedremo nel paragrafo seguente, però, un filtro di tali dimensioni per poter essere rigenerato on-line (quindi con la caldaia ancora accesa e con l'intera portata che passa al suo interno) ha bisogno di una quantità notevole di energia per la fase di rigenerazione. Per poter diminuire le dimensioni del filtro è, quindi, necessario prevedere una piccola soffiante a valle del sistema, in modo da permettere di avere perdite di carico massime dell'ordine di 3000 Pa (circa 30 mbar). Nella figura seguente è mostrato l'andamento del DP ottenuto utilizzando il modello descritto precedentemente per un filtro lungo 0,5 m e col diametro di 0,3 m.



**Figura 22: andamento del DP per filtri Wall Flow in SiC aventi lunghezza pari a 0,5 m e diametro pari a 0,3 m**

I risultati riportati nella Figura 22 mostrano che il limite previsto di 3000 Pa si raggiunge dopo circa 3300 minuti (circa 55 ore) di utilizzo continuativo della caldaia.

### 2.2.7.4 Energia necessaria per la rigenerazione assistita da microonde

Come già descritto nella relazione tecnica relativa alle attività effettuate nella precedente annualità, il carburo di silicio (SiC) come costituente del filtro e le ferriti come specie attive, sono caratterizzati da buone proprietà magnetiche e di semiconduttori (mostrate nella successiva Tabella 5) e da buone proprietà catalitiche (mostrate dalle ferriti già in altri tipi di reazioni di ossidazione, (A. Khan, 2008), (J.S. Lee, 2005) ).

**Tabella 5. Proprietà dielettriche di vari materiali (R.J. Meredith, 1998)**

<i>Materiale</i>	<i>Costante dielettrica ε'</i>	<i>Fattore di perdita dielettrica ε''</i>
Diesel soot	10.700	3.600
Quarzo	3.800	0.001
Cordierite	2.900	0.140
Alumina ceramic Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.900	0.009
Carburo di Silicio SiC	30.000	11.000

Come indicato nella Tabella 5, 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 il soot accumulatosi rendendo in tal modo la fase di rigenerazione molto veloce ed evitando, quindi, di preriscaldare i gas di scarico. A questo si aggiungono anche l'elevata permittività degli ossidi di rame e ferro (V. Palma P. R., 2004).

Pertanto è stata proposta la rigenerazione assistita da microonde quale tecnologia innovativa per ripulire i filtri *Wall Flow* una volta che essi raggiungono il valore limite di perdite di carico.

A questo proposito, è necessario calcolare quanto tempo è necessario per portare il sistema filtrante alla temperatura di soglia del catalizzatore, nota la potenza erogata dal magnetron. Dato che la reazione di ossidazione del particolato è fortemente esotermica, essa da quel punto in poi si autososterrà fino al completo ripulimento del filtro.

Per il calcolo dell'intervallo di tempo  $Dt$ , si utilizza la seguente equazione (R.J. Meredith, 1998):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P_{utile}}{c_p * \rho} \quad \text{(Equazione 7)}$$

in cui:

- $dT$  è l'intervallo di temperatura, in °C;
- $dt$  è l'intervallo di tempo, in s;
- $P_{utile}$  è la potenza utile necessaria a riscaldare il filtro, in W;
- $c_p$  è il calore specifico del sistema filtrante, in J/(g °C);
- $\rho$  è la densità del supporto filtrante, in g/cm<sup>3</sup>.

Integrando l'Equazione 7 dalla temperatura  $T_1$  (temperatura dei gas, circa 160 °C) alla temperatura  $T_2$  (temperatura di soglia del catalizzatore, 400 °C), noti la potenza  $P_{utile}$ , il  $c_p$  (0,59 J g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>) e la densità (3,21 g/cm<sup>3</sup>) del sistema filtrante ed eseguite le opportune semplificazioni matematiche, si ha la seguente relazione per il calcolo del tempo necessario a riscaldare il sistema filtrante, per unità di volume.

$$\Delta t = \frac{\Delta T * c_p * \rho}{P_{utile}} \quad \text{(Equazione 8)}$$

Da sottolineare è la corretta identificazione della potenza  $P_{utile}$ : essa è la differenza tra la potenza erogata dal magnetron (considerando che il generatore di microonde è dotato di stabilizzatori ed auto-tuning, la potenza erogata coincide con la potenza assorbita dal filtro) e la perdita di calore per convezione dovuta al passaggio dei gas di scarico all'interno del filtro. La seconda aliquota si esprime secondo la nota relazione:

$$Q_c = h * A * \Delta T \quad \text{(Equazione 9)}$$

In cui:

- h            è il coefficiente di scambio termico per convezione, in  $W \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ;
- A            è la superficie di scambio, in  $\text{m}^2$ ;
- $\Delta T$         è la differenza di temperatura tra la superficie del solido e il fluido, in K.

Come già riportato nel paragrafo precedente, le dimensioni totali del filtro e la portata gassosa in esso passante influenzano in maniera molto decisa le perdite per convezione e quindi la potenza del magnetron da utilizzare per il riscaldamento a microonde. Nella tabella seguente sono riportati il tempo necessario al riscaldamento e la potenza del magnetron al variare delle dimensioni del filtro per le configurazioni geometriche fin qui analizzate.

**Tabella 6: tempo necessario per il riscaldamento del filtro**

<i>Volume del filtro (cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Tempo necessario al riscaldamento (s)</i>	<i>Potenza del magnetron (kW)</i>
L= 0,5 m e D = 0,5 m	circa 21 minuti	100
	Circa 6 minuti	200
L= 0,5 m e D = 1 m	Circa 41 minuti	200
	Circa 8 minuti	500
L= 0,5 m e D = 0,3 m	Circa 23 minuti	50
	Circa 4 minuti	100

I dati riportati nella Tabella 6 evidenziano quanto detto finora e cioè che per poter avere la rigenerazione on-line del filtro è necessario disporre di una soffiante che permetta di avere perdite di carico dell'ordine dei 30 mbar: in tal modo le dimensioni del filtro sono contenute ed il magnetron deve avere una potenza di 50 kW. A questo punto è soprattutto quest'ultimo dato ad essere importante per l'economicità del processo nel suo complesso, in quanto il costo di un magnetron con tale potenza è sicuramente elevato.

Per abbattere i costi è necessario, quindi, prevedere la rigenerazione off-line del filtro: in tal caso la caldaia non è accesa, ma il sistema filtrante viene attraversato da una minima quantità di aria (ad esempio inviata da una soffiante o da un ventilatore). In tal modo si riducono le perdite di calore per convezione e diminuisce di conseguenza la potenza del magnetron necessaria per la rigenerazione: si può, così, pensare di utilizzare un magnetron con potenza di 3 kW (prodotto utilizzato anche industrialmente), sicuramente molto più economico.



### 3 Conclusioni

Nella prima parte della presente attività di ricerca, si è proceduto con la validazione dei risultati ottenuti nella precedente annualità mediante ulteriori prove sperimentali e la verifica di ulteriori parametri di esercizio quali:

- temperatura minima di attivazione del catalizzatore finora utilizzato nei test (a base di Ferrite di Rame,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ );
- perdite di carico dei sistemi di filtrazione in relazione alla velocità superficiale dei fumi;
- efficienza di abbattimento di particolato e CO nei fumi di combustione, in relazione al carico di catalizzatore impregnato sui filtri.

Le nuove prove dei test effettuati allo scarico del motore Diesel hanno confermato i risultati preliminari ottenuti nella precedente annualità: in particolare sono state condotte prove di accumulo e di rigenerazione con microonde di filtri catalitici preparati al variare del carico di specie attive dal 15% al 30% in peso. È importante precisare che le prove sono state condotte direttamente allo scarico del motore diesel presente nei laboratori del DIIN, in parallelo con analoghe prove sperimentali condotte presso il Centro ENEA di Saluggia allo scarico della caldaia a biomassa.

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

- all'aumentare del carico di specie attive diminuisce la temperatura di attivazione del filtro catalitico.
- 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 energia, che risulta aumentare all'aumentare del carico di specie attive.

Inoltre è stata ulteriormente ottimizzata la procedura di preparazione dei filtri catalitici: in particolare è stato studiato l'effetto del tempo pretrattamento termico dei monoliti in carburo di silicio (SiC) non ancora catalizzati. Il risultato di questo studio ha consentito di ottimizzare la fase di pretrattamento allo scopo di ottenere la migliore adesione e dispersione superficiale delle fasi attive. Infatti si è determinata una fase di pretrattamento termico della durata di 48 ore a 1000 °C prima di procedere con la deposizione delle specie attive.

I risultati ottenuti impiegando i filtri catalitici *Wall Flow* direttamente allo scarico della caldaia su menzionata, hanno permesso di concludere che il carico ottimale di specie attive (Ferrite di Rame,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) sul filtro è pari al 20% in peso, valore che consente di avere l'abbattimento del particolato carbonioso e del CO in corrispondenza di valori di perdite di carico non troppo elevate.

Si è proceduto, poi, a variare la composizione delle specie attive, verificando l'effetto dell'aggiunta di potassio alla ferrite di rame. Sono stati quindi preparati filtri catalitici con carichi di Ferrite di Rame e Potassio 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  $\text{H}_2$ .

I risultati delle prove di caratterizzazione hanno evidenziato 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; sono assenti i picchi relativi alla formazione di ossido di potassio segregato, il che è una ulteriore conferma della bontà della procedura di preparazione;
- all'aumentare del carico di Ferrite di Rame e Potassio, sebbene si osservi una diminuzione del diametro medio dei pori del supporto, in nessuno dei casi esaminati si assiste alla loro totale occlusione, consentendo quindi il loro impiego quali dispositivi catalizzati 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 e potassio si abbassa la temperatura di combustione del particolato.

L'aggiunta di potassio non ha però portato grossi benefici in termini di riduzione della temperatura di ignizione del particolato: infatti in corrispondenza del quantitativo di specie attive pari al 30% in peso la temperatura di ignizione è di circa 350 °C, paragonabile alla temperatura di attivazione ottenuta in presenza della sola ferrite di rame, a parità di carico sul supporto.

Nella seconda parte dell'annualità le attività effettuate sono state:

- Preparazione e fornitura al Centro ENEA Saluggia di ulteriori campioni di dispositivi filtranti secondo la geometria definita di comune accordo con lo stesso Centro ENEA Saluggia;
- Determinazione della configurazione e della porosità ottimale per le matrici ceramiche dei filtri wall flow, soprattutto in relazione alle perdite di carico e all'efficienza di abbattimento degli inquinanti presi in esame;
- Caratterizzazione dei campioni dei nuovi materiali realizzati, mediante misura delle proprietà porosimetriche e tessiturali, ottenute da misure di adsorbimento di N<sub>2</sub> a 77K e di Porosimetria a Penetrazione di Mercurio, per la determinazione dell'area superficiale (BET), della porosità e della distribuzione porosimetrica;
- Fornitura a FN dei campioni ceramici rappresentativi dei nuovi materiali testati, ai fini della loro caratterizzazione mediante misura dell'area superficiale (BET), Porosimetria a Penetrazione di Mercurio, analisi SEM e SEM-EDX;
- Realizzazione e fornitura di nuovi dispositivi filtranti specificamente modificati nelle loro caratteristiche porosimetriche e tessiturali, da testare all'interno della linea sperimentale installata presso il Centro Ricerche ENEA di Saluggia;
- Verifica delle prestazioni dei sistemi catalitici per l'abbattimento del CO con test sui fumi prodotti con il motore diesel e comparazione con i risultati ottenuti nella precedente annualità;
- Dimensionamento preliminare, in collaborazione con ENEA, del dispositivo filtrante da inserire lungo la linea fumi e considerazioni preliminari tecnico-economiche sull'utilizzo di questi dispositivi.

Per quel che riguarda la definizione della configurazione e della porosità ottimale dei sistemi filtranti da utilizzare per l'abbattimento delle emissioni inquinanti (particolato carbonioso e CO) allo scarico di una caldaia a biomassa, lo studio di varie configurazioni geometriche, di varie tipologie di supporti, e di varie specie attive, ci consentito di concludere che, in relazione alle prestazioni richieste in termini di efficienza di filtrazione del particolato carbonioso e di riduzione del CO, la configurazione ottimale è la seguente:

- Il sistema filtrante deve avere la configurazione geometrica di tipo *Wall Flow*, cioè caratterizzato da canali paralleli tappati in modo alternato e con pareti porose, il che consente il passaggio dei gas e non delle particelle solide, assicurando efficienze di filtrazione superiori al 95%;
- Il supporto deve essere in carburo di silicio (SiC), in quanto a differenza di altre matrici ceramiche tipicamente applicate nel trattamento di effluenti gassosi (es. cordierite), il SiC ha una elevata conducibilità termica, il che consente di contenere i gradienti termici, realizzando una più omogenea distribuzione della temperatura durante la fase di rigenerazione, limitando in tal modo l'instaurarsi di hot spots che potrebbero generare notevoli tensioni interne al filtro, causandone l'inevitabile rottura;

Nonostante le elevate superfici filtranti generate in tal modo, la configurazione geometrica Wall Flow essendo caratterizzata da dimensioni medie dei pori molto piccole, pari a circa 15 micrometri, comporta anche perdite di carico, che seppure poco significative in alcune applicazioni come quella relativa ai motori a combustione interna, risultano abbastanza elevate per l'applicazione richiesta, in particolare dopo la deposizione del catalizzatore. A tal proposito sono stati effettuati studi e prove di laboratorio per modificare la porosità il diametro medio dei pori: è stato così messo a punto uno specifico metodo sperimentale che, partendo da un trattamento dei supporti in SiC in un bagno acido e a temperatura controllata, attraverso un meccanismo di complessazione e dissoluzione chimica, consente di modificare in modo controllato il diametro medio dei pori. In particolare, in una delle soluzioni proposte, la scelta dei parametri operativi, ha consentito un incremento di circa 0,5 µm per ogni minuto di trattamento. Il metodo messo a punto consente, quindi, al variare del tempo di

immersione, di variare il diametro medio dei pori di monoliti in SiC senza intaccarne in modo apprezzabile le caratteristiche strutturali, evitando la formazione di crepe e microfratture interne che ne comprometterebbero il successivo utilizzo.

A valle dello studio descritto precedentemente, quindi, sono stati preparati ed inviati ad ENEA diversi campioni di filtri catalitici preparati sui supporti modificati, aggiungendo poi il 20% in peso di specie attive, e caratterizzati da un valore medio della distribuzione del diametro dei pori maggiore rispetto a quelli preparati nella precedente annualità.

Un altro importante aspetto studiato in questa annualità ha riguardato il dimensionamento dei dispositivi filtranti. Infatti, dopo un'approfondita analisi bibliografica, è stato messo a punto un modello matematico che permette di prevedere l'andamento delle perdite di carico di filtri *Wall Flow* in SiC durante la fase di filtrazione del particolato. Tale modello è stato validato confrontando i risultati ottenuti dal modello con i risultati sperimentali delle prove effettuate allo scarico della caldaia presente nei Laboratori ENEA del CR Saluggia, riscontrando un buon accordo tra le due tipologie di dati: ciò ha consentito di fare alcune valutazioni, verificando l'andamento delle perdite di carico al variare del diametro e della lunghezza del filtro, note la portata gassosa e il carico di specie attive sul filtro (entrambe quantità fisse).

I risultati delle simulazioni effettuate utilizzando il modello messo a punto mostrano che per avere perdite di carico che arrivano al limite massimo di 30 Pa (limite massimo che non inficia il corretto funzionamento della caldaia) in tempi non troppo brevi, bisogna aumentare il diametro del filtro fino a 1 m con una lunghezza pari a 0,5 m. Con tali parametri fisici il filtro raggiunge il valore di 30 Pa dopo circa 3300 minuti (circa 55 ore) di utilizzo continuativo. Però un filtro di tali dimensioni per poter essere rigenerato on-line (quindi con la caldaia ancora accesa e con l'intera portata che passa al suo interno) ha bisogno di una quantità notevole di energia per la fase di rigenerazione. Per poter diminuire le dimensioni del filtro è, quindi, necessario prevedere una piccola soffiante a valle del sistema, in modo da permettere di avere perdite di carico massime dell'ordine di 3000 Pa (circa 30 mbar): in tal modo il filtro è lungo 0,5 m ed ha un diametro di 0,3 m, e le perdite di carico raggiungono il limite massimo in circa 3300 minuti (circa 55 ore) di utilizzo continuativo.

L'altro parametro importante per il dimensionamento del dispositivo filtrante nel suo complesso è la potenza che il generatore di microonde (magnetron) deve avere per poter rigenerare il filtro. I dati riportati nella Tabella 6 evidenziano che per poter avere la rigenerazione on-line del filtro è necessario disporre di una soffiante che permetta di avere perdite di carico dell'ordine dei 30 mbar: in tal modo le dimensioni del filtro sono contenute ed il magnetron deve avere una potenza di 50 kW. In caso contrario il magnetron deve avere potenze dell'ordine anche dei 500 kW.

Per abbattere i costi è necessario, quindi, prevedere la rigenerazione off-line del filtro: in tal caso la caldaia non è accesa, ma il sistema filtrante viene attraversato da una minima quantità di aria (ad esempio inviata da una soffiante o da un ventilatore). In tal modo si riducono le perdite di calore per convezione e diminuisce di conseguenza la potenza del magnetron necessaria per la rigenerazione: si può, così, pensare di utilizzare un magnetron con potenza di 3 kW (prodotto utilizzato anche industrialmente), sicuramente molto più economico.

In conclusione, si può sicuramente affermare che i risultati dell'attività sperimentale evidenziano 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. Le perdite di carico troppo elevate rispetto al limite massimo (circa 30 Pa) imposto dal tiraggio della caldaia impongono un corretto dimensionamento del dispositivo filtrante nel suo complesso. Grazie al metodo chimico messo a punto per la modifica della porosità dei monoliti *Wall Flow*, sulla base dei risultati ottenuti, per limitare ulteriormente le perdite di carico si dovrebbe protrarre l'azione di modifica della porosità iniziale dei filtri fino a valori prossimi ai 50 µm; bisognerebbe quindi verificarne la fattibilità in termini di resistenza meccanica ed efficienza di filtrazione.

## Riferimenti bibliografici

- V. Palma, E. Meloni (2013). Sviluppo di dispositivi per la rimozione di inquinanti da emissioni gassose prodotte dalla combustione di biomassa solida, Report RdS/2013/176.
- A. Khan, P. S. (2008). *J. Mol. Catalysis A: Chem.* 280, 43-51.
- ARPA. (2010). Rapporto sulla qualità dell'aria Provincia di Forlì-Cesena.
- Athanasios G. Konstandopoulos, E. P. (2008). Update on The Science and Technology of Diesel Particulate Filters. *KONA Powder and Particle Journal No.26*, 36-65.
- D. Alok, B. B. (1995). *J. Electron. Mater.* 24, 311.
- J.A. Edmond, J. P. (1986). *J. Electrochem. Soc.* 133, 650.
- J.M. Harris, H. G. (1969). *J. Electrochem. Soc.* 116 , 672.
- J.S. Lee, T. H. (2005). *Thin Solid Films* 472, 217-221.
- Jr., J. F. (1960). *Silicon Carbide, Pergamon Press, New York*, 403.
- Q. Liang, K.-S. M. (2008). *Proceedings of Electronic Components and Technology Conference* , 1958-1962.
- R.C. Ellis. (1960). *Silicon Carbide, Pergamon Press, New York*, 420.
- R.J. Meredith, E. h. (1998). *Power and Energy Series, Power Series 25*.
- T. Henkel, G. F. (2000). *Mater. Sci. Forum* 338–342 , 481.
- V. Palma, P. C. (2011). Influence of operative parameters on microwave regeneration of catalytic soot wff for diesel engines . *Chemical Engineering Transactions* 25, 1001-1006.
- V. Palma, P. C. (2012). Optimising the catalyst load for Microwave susceptible catalysed DPF. *Chemical Engineering Transactions* 29, 637-642.
- V. Palma, P. R. (2004). Microwave regenerated catalytic foam: a more effective way for PM reduction. *Top. Catal., Vols 30/31*, 261-264.
- V.J. Jennings. (1969). *Mater. Res. Bull.* 4 , S199.

## Breve Curriculum 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.