



Ricerca di Sistema elettrico

Dispositivi filtranti catalitici a schiume ceramiche con celle aperte per il trattamento dei fumi di combustione delle biomasse

Vincenzo Palma, Eugenio Meloni

DISPOSITIVI FILTRANTI CATALITICI A SCHIUME CERAMICHE CON CELLE APERTE PER IL TRATTAMENTO DEI FUMI DI COMBUSTIONE DELLE BIOMASSE

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

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: B.1.1 "Bioenergia"

Obiettivo: a "Tecnologie per la produzione diretta di energia elettrica attraverso la combustione di biomasse"

Responsabile del Progetto: Vincenzo Gerardi, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Dispositivi filtranti catalitici a schiume ceramiche con celle aperte per il trattamento dei fumi di combustione delle biomasse"

Responsabile scientifico ENEA: Cesare Freda

Responsabile scientifico Università di Salerno: Vincenzo Palma

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 LE SCHIUME CERAMICHE	6
2.2 PREPARAZIONE DEI FILTRI NON CATALITICI	8
2.3 PREPARAZIONE DEI FILTRI CATALITICI	9
2.4 CARATTERIZZAZIONE DEI FILTRI.....	9
2.4.1 <i>Filtri non usati</i>	9
2.4.2 <i>Filtri dopo prova</i>	13
2.5 PROGETTAZIONE DEL FILTRO IN SCALA PILOTA.....	15
3 CONCLUSIONI.....	19
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	21
BREVE CURRICULUM DEL GRUPPO DI RICERCA.....	22

Sommario

La presente attività di ricerca si inserisce in un programma di sperimentazione per la rimozione del particolato dalle emissioni gassose di impianti di combustione a biomassa. In particolare nel Piano Annuale di Realizzazione 2015, per quanto attiene all'Area "Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio", la ricerca si riferisce all'obiettivo "a. Tecnologie per la produzione diretta di energia elettrica attraverso la combustione di biomasse", sub-obiettivo "a.2 Dispositivi filtranti catalitici per il trattamento dei fumi di combustione delle biomasse" del progetto "B.1.1 Bioenergia".

L'attività è stata la naturale prosecuzione del lavoro già svolto e portato a termine nelle precedenti annualità, in cui si è studiato il comportamento di filtri wall flow catalitici in carburo di silicio, caratterizzati dall'aumento della porosità iniziale tramite una procedura sperimentale appositamente messa a punto, con cui si sono ottenuti i seguenti risultati:

- carico ottimale di specie attive pari al 20%;
- i filtri sono caratterizzati da perdite di carico iniziali più basse, rispetto ai filtri con porosità iniziale non modificata;
- l'aumento delle perdite di carico avviene in un tempo maggiore, come era prevedibile;
- temperatura di attivazione pari a circa 400°C;
- efficienza di filtrazione sempre superiore al 90%.

Purtroppo, nonostante le specifiche tecniche di erosione controllata per apportare delle modifiche della struttura porosimetrica-tessiturale del filtro che hanno consentito ulteriori sensibili miglioramenti delle performances catalitiche, questi filtri hanno presentato valori di perdite di carico eccessivamente alti per la specifica applicazione. Pertanto, si è presa in considerazione l'ipotesi di utilizzare sistemi filtranti caratterizzati sia da un diverso meccanismo di filtrazione che da una diversa geometria di flusso.

Durante questa annualità sono stati preparati e caratterizzati due diversi tipi di filtri basati su schiume ceramiche in carburo di silicio ed allumina, con porosità di 10 e 65 ppi (pores per inch), caratterizzate rispettivamente da pori di circa 2 mm e da pori dell'ordine di 100 - 200 micron. Entrambe le tipologie di filtri sono state realizzate in geometria radiale con flusso entrante dal lato ed uscente dal centro ed hanno le seguenti caratteristiche:

- lunghezza 12,5 cm;
- diametro esterno 3 cm
- diametro foro centrale 1 cm.

I filtri preparati sono stati inviati ad ENEA per essere testati allo scarico della caldaia a biomassa; i test sperimentali effettuati da ENEA hanno evidenziato perdite di carico compatibili con la caldaia a biomassa da parte di entrambi i filtri, ma efficienze di filtrazione diverse: i filtri da 10 ppi hanno evidenziato una efficienza di filtrazione di circa il 10%, mentre per i filtri da 65 ppi l'efficienza di filtrazione è stata superiore di poco al 50%.

A valle di questi risultati, quindi, è stato progettato, dimensionato e realizzato un filtro in geometria radiale capace di trattare la corrente in uscita dalla caldaia a biomassa (circa 75 m³/h), realizzato con le schiume da 65 ppi. Il filtro è stato poi inviato ad ENEA per essere testato. Il filtro è stato realizzato utilizzando 7 colonne filtranti costituite ciascuna da 16 schiume ceramiche del diametro esterno di 6 cm e foro interno da 3 cm; le schiume sono state intervallate da dischi di materassino ceramico termo-espandente aventi la funzione di cuscinetti. La lunghezza totale è di 30 cm. Il filtro è stato progettato in modo da essere modulabile ed adattabile alle esigenze, tanto è vero che la lunghezza totale può arrivare fino a 40 cm, in modo da abbattere ulteriormente le perdite di carico aumentando parallelamente la capacità filtrante totale.

E' stato inoltre realizzato anche un filtro radiale catalitico con le stesse caratteristiche dei filtri non catalitici costituiti da schiume ceramiche in SiC e allumina da 65 ppi, col 20% in peso di ferrite di rame. Il filtro è stato consegnato ad ENEA per essere testato.

1 Introduzione

La presente attività di ricerca si inserisce in un programma triennale di sperimentazione per la rimozione del particolato dalle emissioni gassose di impianti di combustione a biomassa. In particolare nel Piano Annuale di Realizzazione 2015, per quanto attiene all'Area "Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio", la ricerca si inserisce all'interno della tematica di ricerca "Fonti di energia rinnovabili" e, nello specifico, si riferisce all'obiettivo "a. Tecnologie per la produzione diretta di energia elettrica attraverso la combustione di biomasse", sub-obiettivo "a.2 Dispositivi filtranti catalitici per il trattamento dei fumi di combustione delle biomasse" del progetto "B.1.1 Bioenergia".

L'attività è stata la naturale prosecuzione del lavoro già svolto e portato a termine nelle precedenti annualità. In particolare, la precedente ricerca condotta studiando il comportamento di filtri wall flow catalitici in carburo di silicio, caratterizzati dall'aumento della porosità iniziale tramite una procedura sperimentale appositamente messa a punto, ha ottenuto i seguenti risultati:

- carico ottimale di specie attive pari al 20%;
- i filtri sono caratterizzati da perdite di carico iniziali più basse, rispetto ai filtri con porosità iniziale non modificata;
- l'aumento delle perdite di carico avviene in un tempo maggiore, come era prevedibile;
- temperatura di attivazione pari a circa 400°C;
- efficienza di filtrazione sempre superiore al 90%.

Purtroppo, nonostante le specifiche tecniche di erosione controllata per apportare delle modifiche della struttura porosimetrica-tessiturale del filtro che hanno consentito ulteriori sensibili miglioramenti delle performances catalitiche, questi filtri hanno presentato valori di perdite di carico eccessivamente alti per la specifica applicazione.

Pertanto, si è presa in considerazione l'ipotesi di utilizzare sistemi filtranti caratterizzati sia da un diverso meccanismo di filtrazione che da una diversa geometria di flusso.

Quindi l'attività di ricerca condotta nella presente annualità ha riguardato lo studio di sistemi filtranti basati su schiume ceramiche a celle aperte, che sfruttano un meccanismo di filtrazione del tipo "deep bed", in cui non si ha la formazione del tipico "cake" di particolato, che risulta essere il principale responsabile delle elevate perdite di carico caratteristiche dei sistemi "wall flow".

L'attività di ricerca è stata divisa in tre fasi:

1. Preparazione, sulla base delle indicazioni fornite da ENEA, di filtri non catalitici, costituiti da schiume ceramiche a celle aperte di dimensioni simili a quelle dei filtri wall flow utilizzati nelle precedenti annualità e caratterizzati da due supporti con diversa struttura porosimetrica, al fine di essere testati sul circuito usato nella passata annualità, per individuare quello con il miglior rapporto tra efficienza di filtrazione e perdite di carico. In particolare i filtri sono stati assemblati in modo da determinare un flusso radiale dei fumi, al fine di minimizzare le perdite di carico e valutarne l'efficienza di filtrazione. Sul campione che ha presentato la migliore capacità filtrante è stato aggiunto il catalizzatore ed è stato consegnato ad ENEA per poter eseguire gli stessi test effettuati sui filtri non catalitici.
2. Caratterizzazione dei filtri preparati prima e dopo i test sperimentali eseguiti con i fumi prodotti dalla caldaia a biomassa mediante:
 - analisi SEM e SEM-EDX;
 - analisi XRF.
3. Sulla base dei risultati ottenuti sui filtri di taglia laboratorio, è stato eseguito il progetto costruttivo del dispositivo contenente il filtro in scala pilota, realizzato a cura e spese di ENEA, da inserire direttamente sulla linea di scarico dei fumi della caldaia a biomassa, al fine di verificare le variazioni delle perdite di carico dopo più prove di funzionamento.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Le schiume ceramiche

Come già riportato nel paragrafo precedente, i filtri in carburo di silicio in configurazione “Wall-Flow”, seppure caratterizzati da un’efficienza di filtrazione superiore al 90% e nonostante le specifiche tecniche di erosione controllata per apportare delle modifiche della struttura porosimetrica-tessiturale del filtro che hanno consentito ulteriori sensibili miglioramenti delle performances catalitiche, hanno presentato valori di perdite di carico eccessivamente alti per la specifica applicazione.

Pertanto, si è presa in considerazione l’ipotesi di utilizzare sistemi filtranti caratterizzati sia da un diverso meccanismo di filtrazione che da una diversa geometria di flusso.

Quindi l’attività di ricerca condotta nella presente annualità ha riguardato lo studio di sistemi filtranti basati su schiume ceramiche a celle aperte, che sfruttano un meccanismo di filtrazione del tipo “deep bed”, in cui non si ha la formazione del tipico “cake” di particolato, che risulta essere il principale responsabile delle elevate perdite di carico caratteristiche dei sistemi “wall flow”.

Le schiume ceramiche (Figura 1) sono costituite da materiale ceramico poroso, in cui i pori sono interconnessi, in modo da permettere al gas di fluire attraverso il materiale. Il numero dei pori per unità di lunghezza (almeno 30 mesh, cioè 1 poro ogni 0,85 mm) determina l’efficienza di filtrazione e le perdite di carico (GABATHULER, et al. 1991).

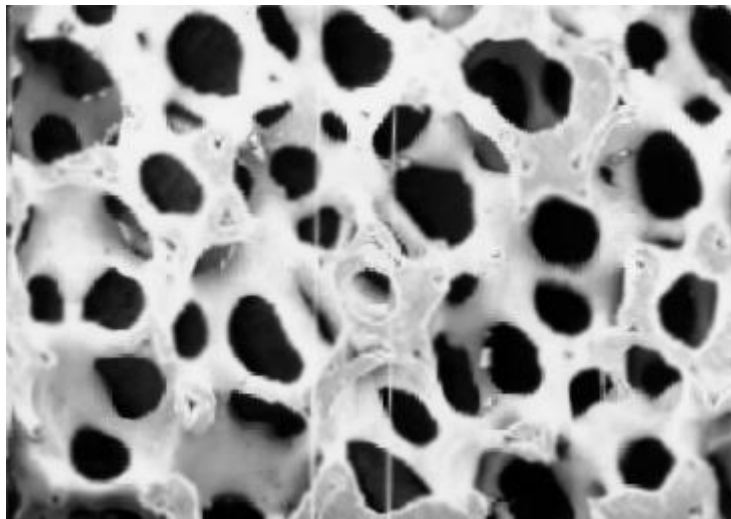


Figura 1. Immagine SEM di una schiuma ceramica

Il meccanismo di filtrazione nelle schiume ceramiche è diverso da quello dei monoliti “wall-flow” ed è chiamato “ deep bed filtration ” (Olieman 1997). Secondo questo meccanismo le particelle di particolato passano attraverso i pori e si depositano sulla superficie del filtro tramite contatto con la superficie stessa. Come già detto i pori sono interconnessi tra di loro, formando una struttura tridimensionale; passando attraverso questa struttura le particelle di particolato seguono un percorso tortuoso e ad ogni collisione hanno la possibilità di aderire alla superficie ceramica. Per cui aumentando l’area superficiale aumentano anche gli impatti sulla superficie e l’efficienza di filtrazione (l’aumento dell’area superficiale si ha usando pori più piccoli).

La deposizione delle particelle può avvenire secondo tre modalità (Setten 2001) (Figura 2):

- **Intercettazione inerziale:** avvicinandosi ad un corpo collettore, una particella trasportata dalla corrente gassosa tende a seguire tale corrente, ma può aderire al corpo collettore a causa della sua inerzia;

- **Diffusione Browniana:** le particelle più piccole, tipicamente quelle al di sotto dei 300 nm, hanno considerevoli moti Browniani e non si muovono uniformemente lungo la corrente gassosa. Queste particelle diffondono dal gas alla superficie del corpo collettore che, così le raccoglie;
- **Intercettazione diretta:** le particelle vengono direttamente a contatto col corpo collettore e vengono raccolte.

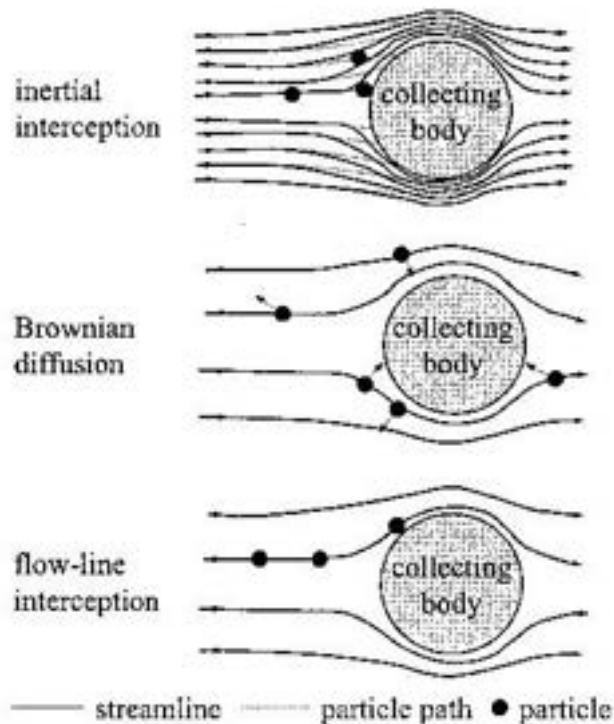


Figura 2. Meccanismo di intercettazione delle particelle nella “deep bed filtration”

Dalla letteratura si ritrova che le particelle di soot hanno la tendenza ad agglomerarsi sulla superficie del filtro, perché esse aderiscono più facilmente alle particelle già filtrate che non alla superficie ceramica; per questa ragione, lo strato di soot depositato sul filtro diminuisce esponenzialmente dall’ingresso all’uscita e l’efficienza di filtrazione aumenta nel tempo (Palma e Meloni, Microwave assisted regeneration of a catalytic diesel soot trap 2016); a causa della continua deposizione del particolato, aumentano le perdite di carico attraverso il filtro: ciò avviene prima lentamente, poi più velocemente fino a che la velocità locale dei gas nel filtro diviene così alta da portare via le particelle di soot già catturate. Questo è il cosiddetto fenomeno del “blow – off”, in corrispondenza del quale si ha la diminuzione dell’efficienza che, nel caso di “blow – off” completo, raggiunge valori molto bassi.

In confronto al meccanismo di filtrazione a torta (cake filtration), il meccanismo “deep bed”, comporta una migliore distribuzione del soot sul volume del filtro e una minore caduta di pressione a parità di carico di soot. Uno svantaggio è il fatto che le particelle più piccole vengono difficilmente catturate, perché hanno minori possibilità di impatto sulla superficie della schiuma. Per cui l’efficienza di filtrazione delle schiume ceramiche è più bassa di quella dei monoliti “wall-flow”.

Le minori perdite di carico indotte dalle schiume ceramiche, e l’esperienza che il nostro gruppo di ricerca ha sull’utilizzo di tali sistemi nei riguardi dell’abbattimento di particolato carbonioso emesso da motori Diesel (Palma, Russo, et al. 2004), quindi, ha fatto sì che l’attività di ricerca durante la presente annualità sia stata rivolta allo studio di sistemi filtranti basati su schiume ceramiche a celle aperte, con diversa struttura porosimetrica, al fine di essere testati sul circuito usato nella passata annualità, per individuare quello con il miglior rapporto tra efficienza di filtrazione e perdite di carico.

2.2 Preparazione dei filtri non catalitici

Durante questa annualità sono stati preparati due diversi tipi di filtri basati su schiume ceramiche in carburo di silicio ed allumina, con porosità di 10 e 65 ppi (pores per inch), seguendo le indicazioni fornite da ENEA. In particolare i filtri sono stati assemblati in modo da determinare un flusso radiale dei fumi, al fine di minimizzare le perdite di carico e valutarne l'efficienza di filtrazione.

Come si può vedere dalla Figura 3 e dalla Figura 4 in cui sono mostrate le due tipologie di filtri preparati, le schiume ceramiche di origine sono state opportunamente tagliate e sagomate al fine di avere le stesse dimensioni dei filtri wall-flow in carburo di silicio preparati nella precedente annualità. E' evidente come le varie schiume siano state incollate le une alle altre per mezzo di una colla ceramica resistente alle alte temperature, e come una delle due estremità del filtro sia tappata completamente mentre all'altra estremità è presente il foro di uscita, in modo da realizzare il flusso radiale desiderato.

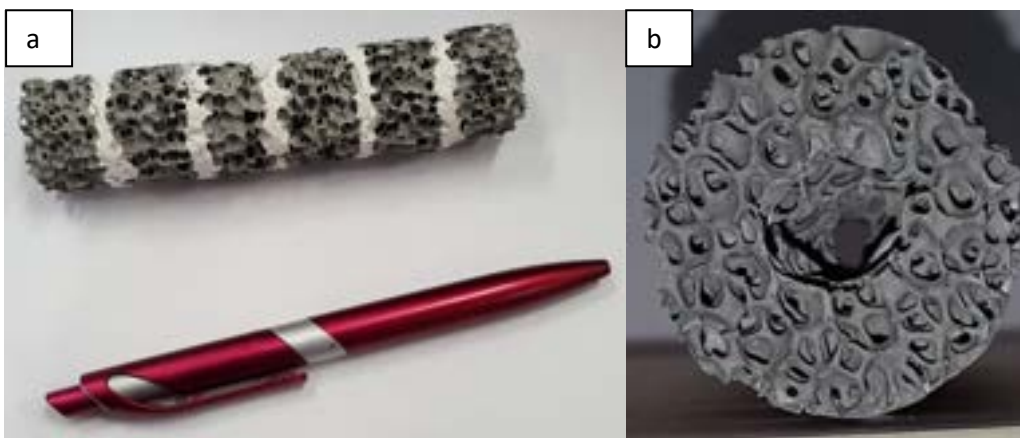


Figura 3. Filtro realizzato con la schiuma ceramica in SiC e allumina da 10 ppi



Figura 4. Filtro realizzato con la schiuma ceramica in SiC e allumina da 65 ppi

Le dimensioni dei filtri preparati sono le seguenti:

- lunghezza 12,5 cm;
- diametro esterno 3 cm;
- diametro foro centrale 1 cm.

I filtri preparati sono stati inviati a ENEA al fine di essere testati sul circuito usato nella passata annualità; così come comunicatoci, i test sperimentali effettuati utilizzando i filtri allo scarico della caldaia a biomassa hanno evidenziato perdite di carico compatibili con il sistema di combustione da parte di entrambi i filtri,

ma efficienze di filtrazione nettamente diverse: i filtri da 10 ppi hanno evidenziato una efficienza di filtrazione di circa il 10%, mentre per i filtri da 65 ppi l'efficienza di filtrazione è stata superiore di poco al 50%, valore comunque accettabile in relazione all'applicazione desiderata.

2.3 Preparazione dei filtri catalitici

Partendo dal migliore risultato in termini di perdite di carico ed efficienza di filtrazione ottenuto con il filtro costituito dalle schiume ceramiche da 65 ppi, è stato realizzato un filtro radiale catalitico con le seguenti caratteristiche:

- lunghezza 12,5 cm;
- diametro esterno 3 cm;
- diametro foro centrale 1 cm;
- carico di specie attive (CuFe_2O_4) pari al 20% in peso.

Il filtro catalitico è stato preparato mediante ripetuti cicli di impregnazione dei supporti in SiC e allumina nella soluzione acquosa dei precursori (Nitrato di ferro e nitrato di rame, nelle giuste proporzioni), essiccazione in stufa a 120°C e calcinazione in muffola a 1000°C, fino ad ottenere il carico voluto di specie attive: nello specifico è stato preparato un filtro con un carico di specie attive (CuFe_2O_4) pari al 20% in peso. La procedura di preparazione, ottimizzata durante le precedenti attività di ricerca (Palma, Ciambelli, et al. 2015), 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 che comprometterebbero l'utilizzo del supporto.

Il filtro preparato, mostrato nella Figura 5, è stato consegnato ad ENEA per essere testato.



Figura 5. Filtro catalitico realizzato con la schiuma ceramica in SiC e allumina da 65 ppi

2.4 Caratterizzazione dei filtri

I filtri preparati sono stati caratterizzati prima e dopo i test sperimentali eseguiti con i fumi prodotti dalla caldaia a biomassa mediante analisi SEM per verificare la struttura della schiuma di partenza utilizzata, e in particolare tramite l'analisi EDX sono state verificate le specie presenti su di essa.

2.4.1 Filtri non usati

Nelle Figure 6 e 7 sono riportate le immagini SEM delle schiume ceramiche non usate da 10 ppi e 65 ppi, rispettivamente.

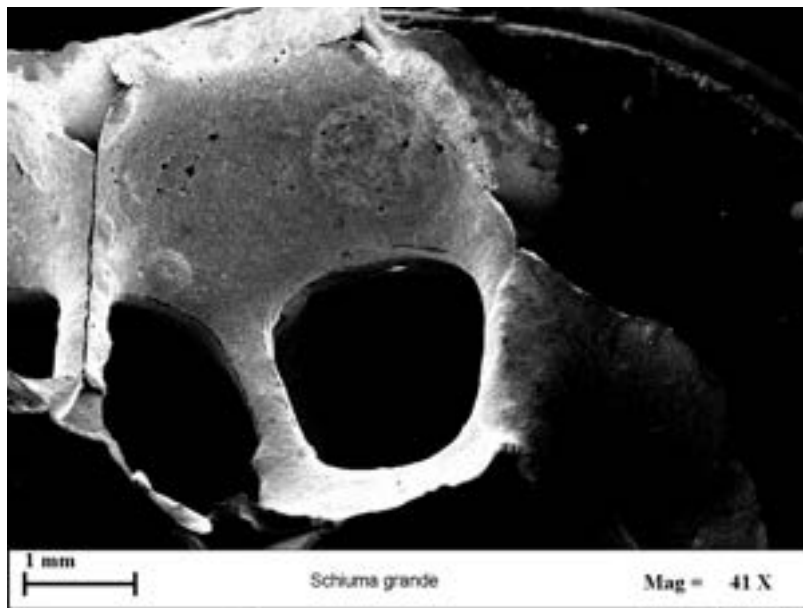


Figura 6. Immagine SEM della schiuma ceramica non catalitica da 10 ppi non usata

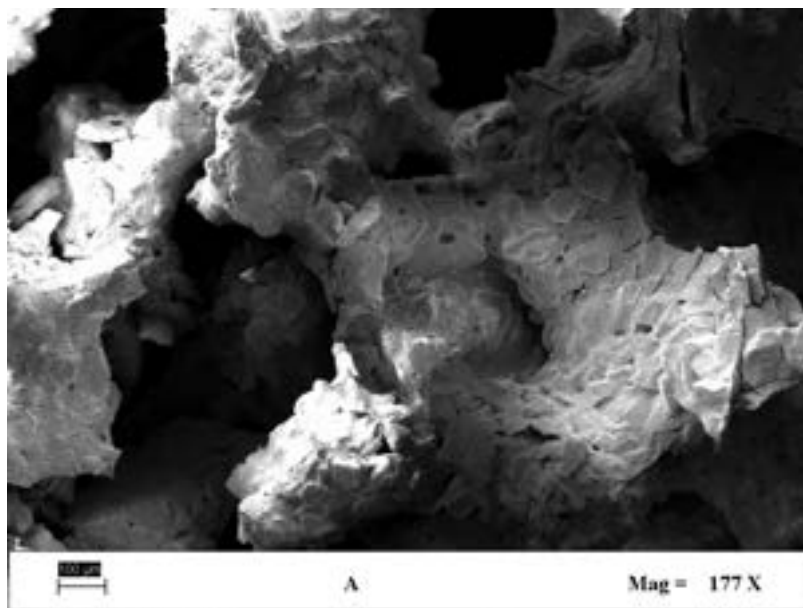


Figura 7. Immagine SEM della schiuma ceramica non catalitica da 65 ppi non usata

Dalle Figure 6 e 7 sono evidenti le differenti caratteristiche porosimetriche delle due schiume, caratterizzate nel primo caso da pori di circa 2 mm e nel secondo caso da pori dell'ordine di 100 -200 micron. Le differenti caratteristiche porosimetriche delle due schiume spiegano anche la loro diversa efficienza di filtrazione, in quanto i pori più grandi sono meno efficienti ed efficaci nel catturare il particolato carbonioso, caratterizzato da una struttura a grappolo con dimensione media di circa 30 - 100 micron. Nella Figura 8 è mostrata l'immagine SEM con l'analisi EDX relativa alla schiuma ceramica non usata da 65 ppi che evidenzia la presenza dei costituenti principali della schiuma ceramica in carburo di silicio ed allumina, quindi Carbonio (C), Ossigeno (O), Alluminio (Al) e Silicio (Si), confermando le caratteristiche strutturali fornite dal nostro fornitore.

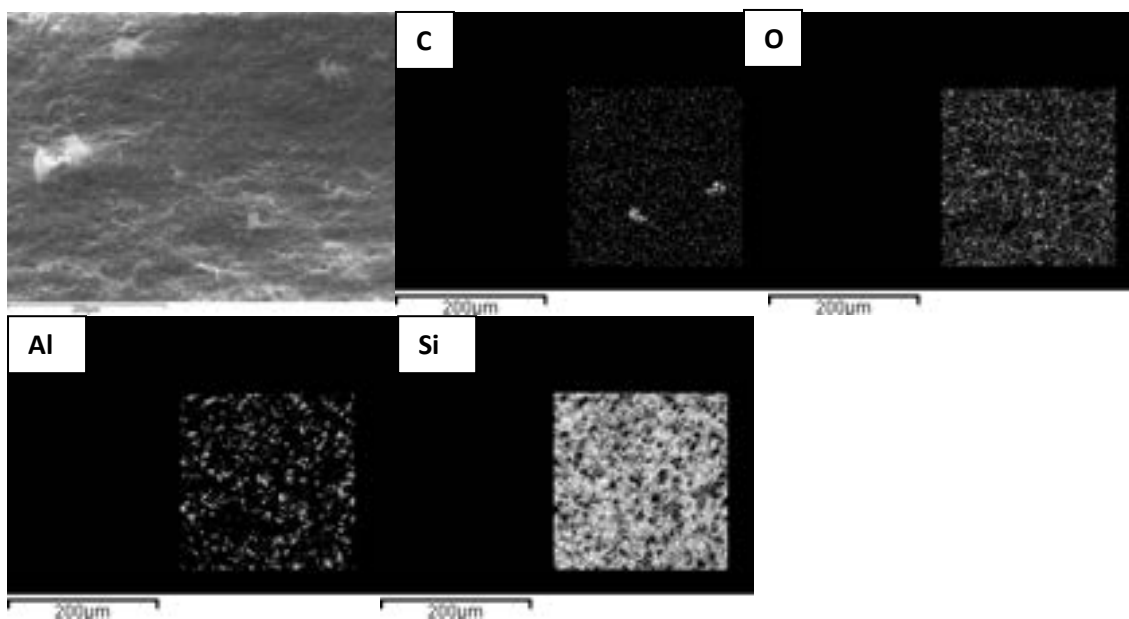


Figura 8. Immagine SEM ed analisi EDX della schiuma ceramica non catalitica da 65 ppi non usata

Analogamente ai filtri non catalitici, anche il filtro catalitico non usato è stato caratterizzato mediante analisi SEM e SEM-EDX. In particolare nella Figura 9 è mostrata l'immagine SEM di una zona della schiuma catalitica, mentre nella Figura 10 sono mostrati ingrandimenti sempre crescenti della stessa zona.

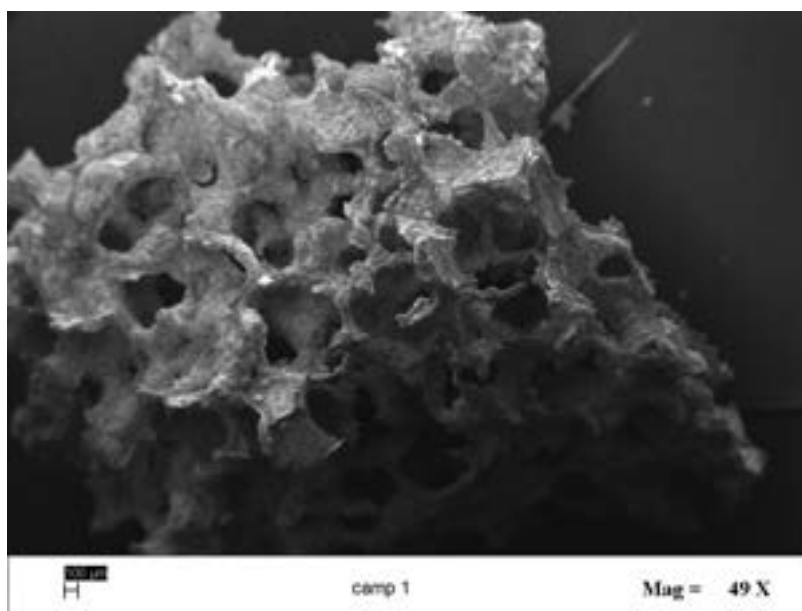


Figura 9. Immagine SEM della schiuma ceramica catalitica da 65 ppi non usata

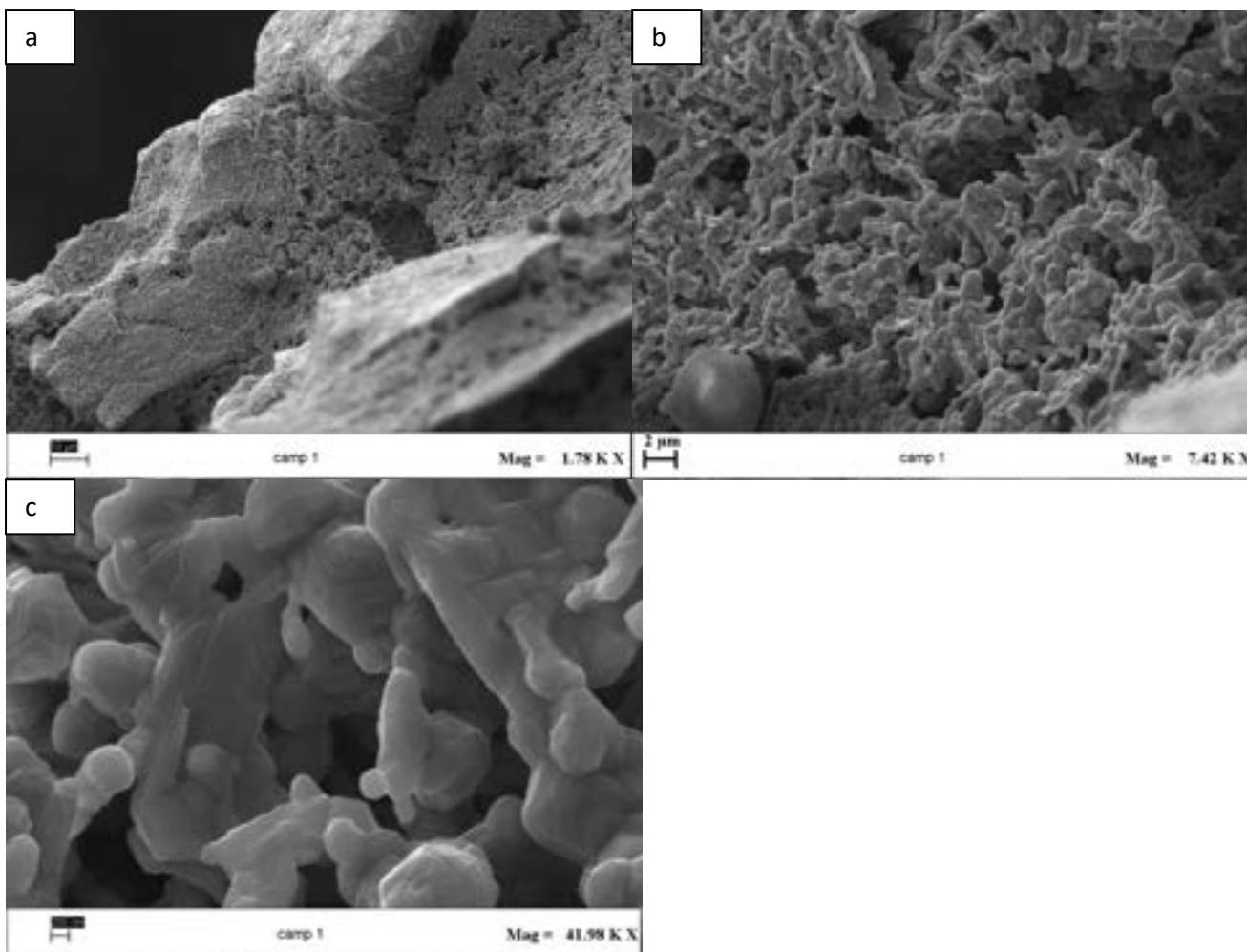


Figura 10. Immagini SEM ad ingrandimenti crescenti della schiuma ceramica catalitica da 65 ppi non usata

In particolare dalla Figura 9 sono evidenti il ricoprimento del supporto con le specie attive e la buona ed omogenea distribuzione del catalizzatore sui granuli di carburo di silicio. Sempre dalla Figura 9 si evince la attesa diminuzione del diametro medio dei pori della schiuma di partenza ma non la loro occlusione.

La Figura 10, inoltre, riportando ingrandimenti sempre crescenti della stessa zona della schiuma catalitica, evidenzia l'intimo contatto delle specie attive col supporto; in particolare le Figure 10b e 10c mettono in risalto il perfetto ricoprimento del supporto col catalizzatore (Figura 10b) e lo strato catalitico depositato sul supporto (figura 10c). Le immagini SEM, inoltre, mostrano chiaramente l'assoluta mancanza di crepe e rotture interne.

Nella Figura 11 è mostrata l'immagine SEM con l'analisi EDX relativa alla schiuma ceramica catalitica da 65 ppi non usata.

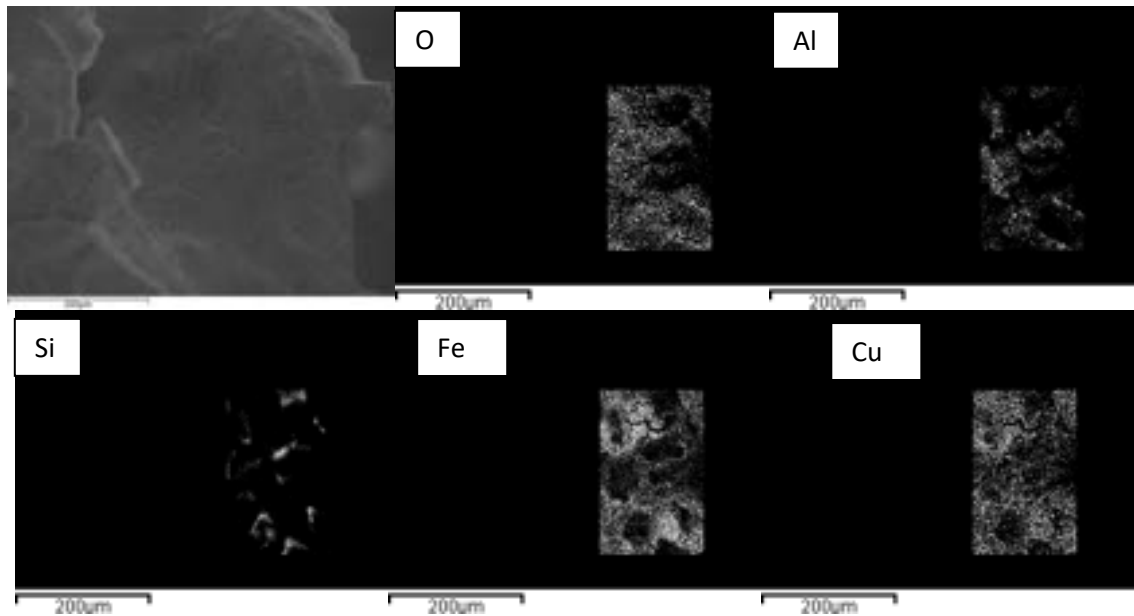


Figura 11. Immagine SEM ed analisi EDX della schiuma ceramica catalitica da 65 ppi non usata

La Figura 11 evidenzia che sulla schiuma catalitica sono presenti non solo Al, O e Si (i costituenti del supporto), ma anche Cu e Fe (i costituenti delle specie attive): in tal modo si è avuta l'ulteriore conferma che con la procedura di preparazione messa a punto è possibile depositare le specie attive sul supporto in SiC e allumina senza la preliminare deposizione di nessun washcoat.

2.4.2 Filtri dopo prova

Nella Figura 12 e nella Figura 13 sono riportate le immagini SEM delle schiume ceramiche rispettivamente da 10 ppi e 65 ppi dopo la prova di filtrazione effettuata direttamente allo scarico della caldaia a biomassa presente nei laboratori di ENEA.

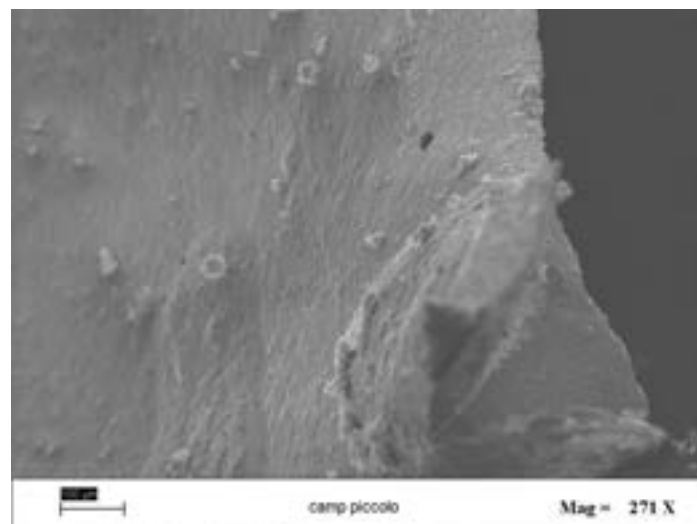


Figura 12. Immagine SEM della schiuma ceramica non catalitica da 10 ppi dopo prova

Il confronto tra le due immagini conferma il differente comportamento in termini di efficienza di filtrazione mostrato dalle due schiume durante la prova, evidenziando la minore quantità di particolato trattenuta dalla schiuma da 10 ppi rispetto alla schiuma da 65 ppi; in particolare nelle figure 13a e 13b è ben visibile il particolato trattenuto dalla schiuma (ad esempio i "ciuffi" o "batuffoli" che si vedono in entrambe), mentre

nella Figura 12 sono visibili pochissime sfere di particolato.

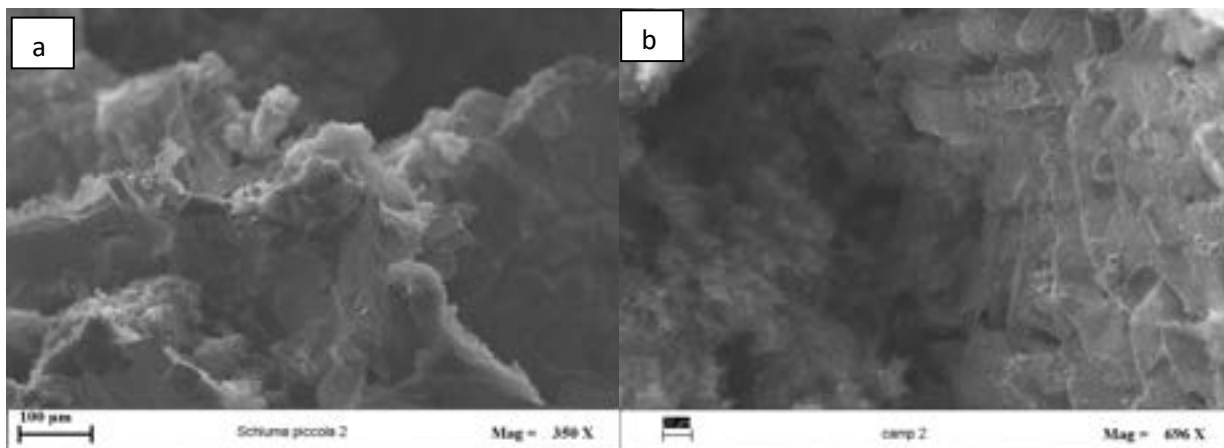


Figura 13. Immagini SEM ad ingrandimenti crescenti della schiuma ceramica non catalitica da 65 ppi dopo prova

Nella Figura 14 è mostrata l'immagine SEM con l'analisi EDX relativa alla schiuma ceramica non catalitica da 65 ppi dopo prova.

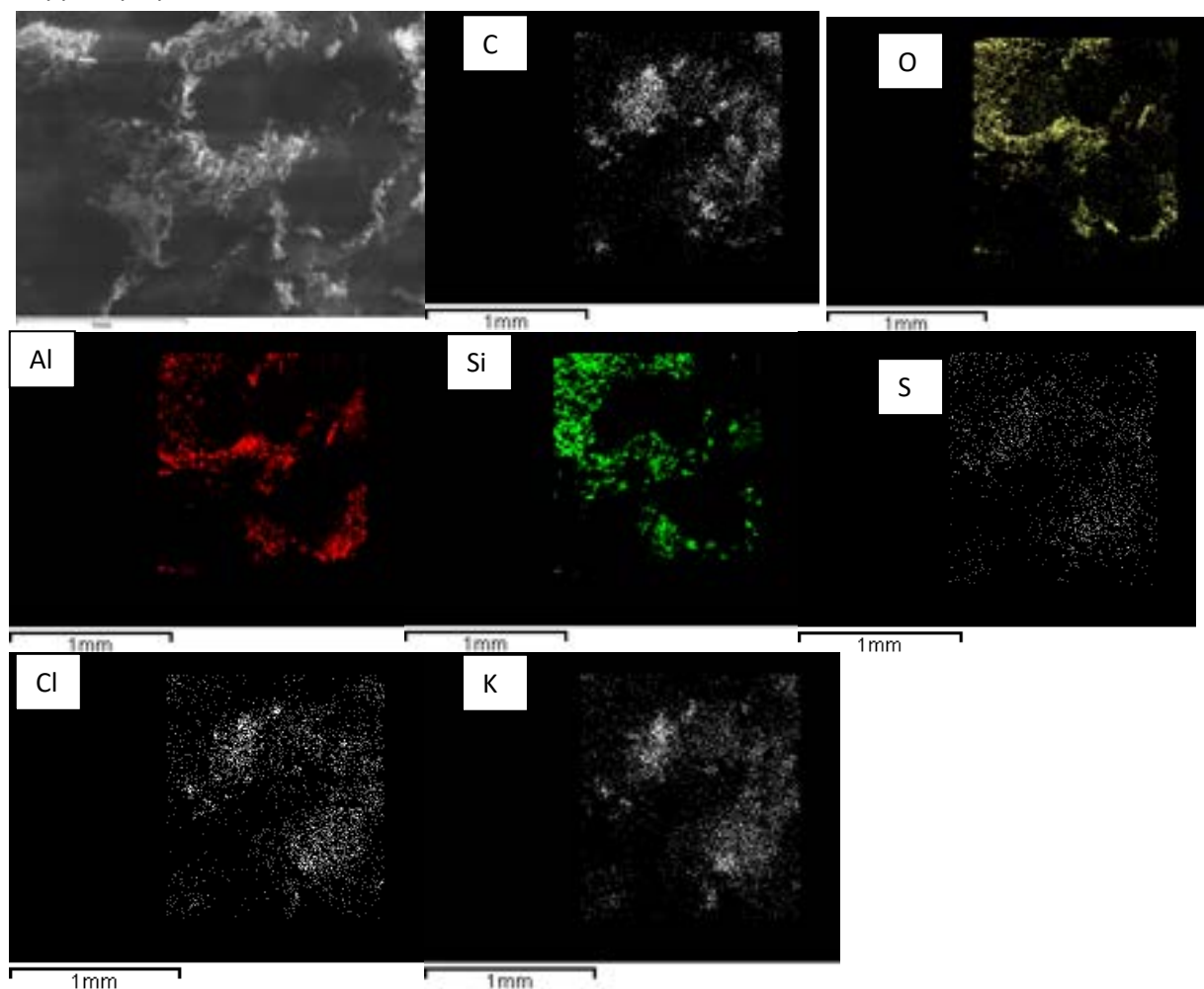


Figura 14. Immagine SEM ed analisi EDX della schiuma ceramica non catalitica da 65 ppi dopo prova

La Figura 14 evidenzia che gli elementi presenti sulla schiuma non catalitica dopo la prova di filtrazione non sono solo Al, O e Si (i costituenti del supporto), ma anche il carbonio (C), quale costituente principale del

particolato carbonioso, e S, Cl e K, quali componenti della biomassa utilizzata nella caldaia ed entrati a far parte della struttura del particolato: ciò a conferma della particolare composizione del particolato, che risente fortemente dalla composizione della biomassa che si utilizza nella combustione.

2.5 Progettazione del filtro in scala pilota

A valle dei risultati ottenuti dalle prove di filtrazione effettuate utilizzando le due tipologie di filtri radiali, è stato progettato, dimensionato e realizzato un filtro in scala pre-pilota in geometria radiale capace di trattare la corrente in uscita dalla caldaia a biomassa (circa 75 m³/h), realizzato con le schiume da 65 ppi. Per la progettazione del filtro sono stati utilizzati, quali dati di partenza, i dati relativi alla portata di fumi da trattare (fornita da ENEA) e le caratteristiche geometriche delle schiume. I dati utilizzati sono riassunti nella Tabella 1.

Tabella 1. Dati utilizzati nella progettazione del filtro radiale non catalitico in scala pre-pilota

Portata gas da trattare (Nm ³ /h)	75
Temperatura dei fumi (°C)	150 - 180
Altezza singola schiuma (mm)	15
Diametro esterno singola schiuma (mm)	60
Diametro interno singola schiuma (mm)	30

Il supporto del dispositivo filtrante è stato progettato per essere realizzato in acciaio, in modo da poter operare continuamente alla temperatura dei fumi di combustione senza andare incontro a deformazioni, ed inoltre per essere di lunghezza variabile, in modo da poter essere facilmente adattato al trattamento di altre portate (maggiori o minori), semplicemente variando il numero totale di schiume.

La progettazione è stata eseguita utilizzando un software specifico: partendo dai dati della Tabella 1, e considerando le perdite di carico ammissibili, il dispositivo è stato ideato come costituito da 7 colonne filtranti, a loro volta formate da schiume ceramiche intervallate da dischi di materassino ceramico termoespandente aventi la funzione di cuscinetti, con una lunghezza iniziale totale di 30 cm. Nella Figura 15 sono mostrati due esempi rappresentativi dei disegni costruttivi realizzati.

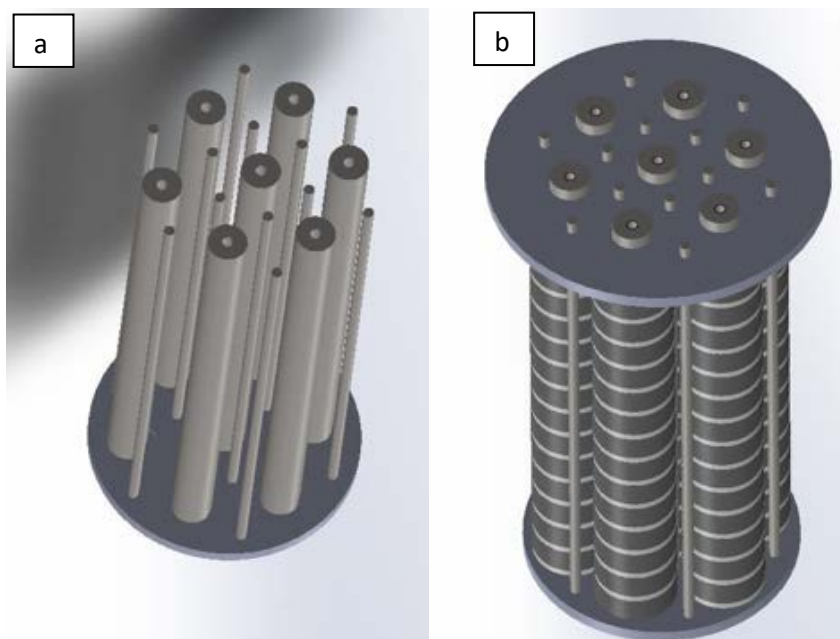


Figura 15: Disegni costruttivi del dispositivo filtrante

Dalla Figura 15 sono evidenti le caratteristiche costruttive del dispositivo filtrante; in particolare possiamo osservare come esso sia costituito da una piastra inferiore, con una faccia cieca, che serve da appoggio delle schiume e da una piastra superiore con entrambe le facce forate in corrispondenza del foro centrale

delle schiume, per permettere la fuoriuscita dei gas ripuliti dal particolato. E' particolarmente importante notare che la piastra superiore è più larga della piastra inferiore in modo da consentire il flusso radiale e l'alloggiamento agevole all'interno del condotto di scarico. Analizzando più nel dettaglio la figura 15a possiamo osservare la presenza di 7 cilindri grandi e 10 cilindri piccoli; i cilindri grandi servono ad impilare le schiume intervallate dal materassino, mentre i piccoli sono i tiranti che, una volta finito il montaggio, serrati con dado e controdado alla piastra superiore, devono assicurare la tenuta perfetta del dispositivo. I cilindri grandi, una volta assemblato il tutto, vengono agevolmente estratti per poter liberare i fori di uscita del gas ripulito. I disegni costruttivi sono stati inviati ad ENEA che ha provveduto alla realizzazione del supporto per le schiume, mostrato nella Figura 16.



Figura 16: Supporto in acciaio del dispositivo filtrante, realizzato da ENEA su nostro progetto

Le schiume ed il materassino ceramico sono stati opportunamente sagomati e forati per poter essere alloggiati all'interno del dispositivo, e sono mostrati nella Figura 17.



Figura 17. Schiume ceramiche (a sinistra) e materassino termoespandente (a destra) sagomati e forati per essere alloggiati all'interno del dispositivo filtrante

L'alloggiamento delle schiume e del materassino è stata svolta in più fasi, che sono consistite essenzialmente nell'incollare opportunamente le varie schiume a gruppi di 4 ed i dischi di materassino con una colla specifica resistente alle alte temperature. Le varie fasi dell'assemblaggio sono mostrate nella Figura 18.

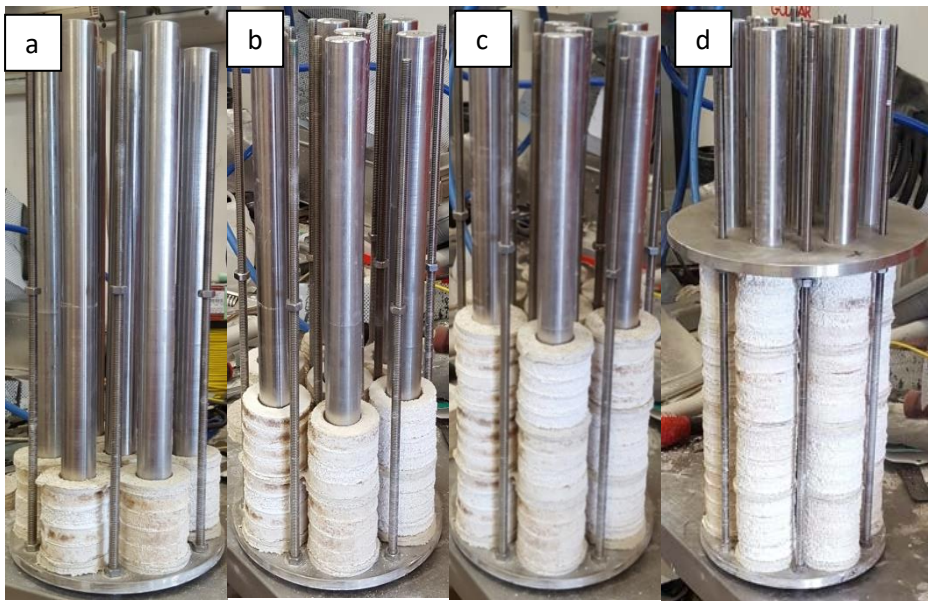


Figura 18. Varie fasi dell'assemblaggio del dispositivo filtrante

Il dispositivo filtrante finale è mostrato nella Figura 19, in cui è possibile osservare la vista frontale (a) e la vista dall'alto (b) con i fori di uscita dei gas.

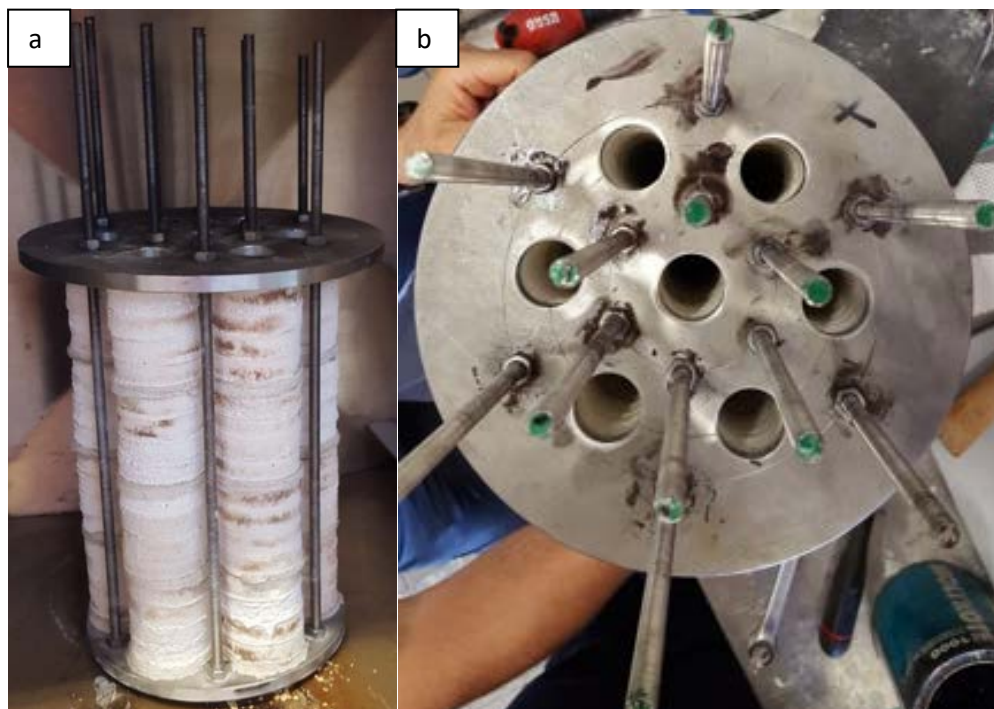


Figura 19. Dispositivo filtrante finale, vista frontale (a) e vista dall'alto (b)

Il filtro è stato poi inviato ad ENEA per essere testato allo scarico della caldaia a biomassa da 30 kW in loro possesso.

3 Conclusioni

La presente attività di ricerca si inserisce in un programma triennale di sperimentazione per la rimozione del particolato dalle emissioni gassose di impianti di combustione a biomassa. In particolare nel Piano Annuale di Realizzazione 2015, per quanto attiene all'Area "Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio", la ricerca si inserisce all'interno della tematica di ricerca "Fonti di energia rinnovabili" e, nello specifico, si riferisce all'obiettivo "a. Tecnologie per la produzione diretta di energia elettrica attraverso la combustione di biomasse", sub-obiettivo "a.2 Dispositivi filtranti catalitici per il trattamento dei fumi di combustione delle biomasse" del progetto "B.1.1 Bioenergia".

L'attività è stata la naturale prosecuzione del lavoro già svolto e portato a termine nelle precedenti annualità.

In particolare, la precedente ricerca condotta studiando il comportamento di filtri wall flow catalitici in carburo di silicio, caratterizzati dall'aumento della porosità iniziale tramite una procedura sperimentale appositamente messa a punto, ha ottenuto i seguenti risultati:

- carico ottimale di specie attive pari al 20%;
- i filtri sono caratterizzati da perdite di carico iniziali più basse, rispetto ai filtri con porosità iniziale non modificata;
- l'aumento delle perdite di carico avviene in un tempo maggiore, come era prevedibile;
- temperatura di attivazione pari a circa 400°C;
- efficienza di filtrazione sempre superiore al 90%.

Purtroppo, nonostante le specifiche tecniche di erosione controllata per apportare delle modifiche della struttura porosimetrica-tessiturale del filtro che hanno consentito ulteriori sensibili miglioramenti delle performances catalitiche, questi filtri hanno presentato valori di perdite di carico eccessivamente alti per la specifica applicazione. Pertanto, si è presa in considerazione l'ipotesi di utilizzare sistemi filtranti caratterizzati sia da un diverso meccanismo di filtrazione che da una diversa geometria di flusso.

Durante questa annualità sono stati preparati e caratterizzati due diversi tipi di filtri basati su schiume ceramiche in carburo di silicio ed allumina, con porosità di 10 e 65 ppi (pores per inch), caratterizzate rispettivamente da pori di circa 2 mm e da pori dell'ordine di 100 - 200 micron. Entrambe le tipologie di filtri sono state realizzate in geometria radiale con flusso entrante dal lato ed uscente dal centro ed hanno le seguenti caratteristiche:

- lunghezza 12,5 cm;
- diametro esterno 3 cm
- diametro foro centrale 1 cm.

I filtri preparati sono stati inviati ad ENEA per essere testati allo scarico della caldaia a biomassa; i test sperimentali effettuati da ENEA hanno evidenziato perdite di carico compatibili con la caldaia a biomassa da parte di entrambi i filtri, ma efficienze di filtrazione diverse: i filtri da 10 ppi hanno evidenziato una efficienza di filtrazione di circa il 10%, mentre per i filtri da 65 ppi l'efficienza di filtrazione è stata superiore di poco al 50%. A valle di questi risultati è stato realizzato un filtro radiale catalitico con le stesse caratteristiche dei filtri non catalitici costituiti da schiume ceramiche in SiC e allumina da 65 ppi, col 20% in peso di ferrite di rame. Il filtro è stato consegnato ad ENEA per essere testato.

La caratterizzazione dei filtri tramite analisi SEM e SEM-EDX ha evidenziato i seguenti risultati:

- Le immagini SEM delle schiume ceramiche non catalitiche e non usate da 10 e 65 ppi (pores per inch) hanno evidenziato le differenti caratteristiche porosimetriche delle due schiume, caratterizzate nel primo caso da pori di circa 2 mm e nel secondo caso da pori dell'ordine di 100 -200 micron. Le differenti caratteristiche porosimetriche delle due schiume spiegano anche la loro diversa efficienza di filtrazione, in quanto i pori più grandi sono meno efficienti ed efficaci nel catturare il particolato carbonioso, caratterizzato da una struttura a grappolo con dimensione media di circa 30 - 100 micron;
- L'analisi SEM-EDX effettuata su una schiuma ceramica non catalitica e non usata ha evidenziato la presenza dei costituenti principali della schiuma ceramica in carburo di silicio ed allumina, quindi

Carbonio (C), ossigeno (O), Alluminio (Al) e Silicio (Si), confermando le caratteristiche strutturali comunicate dal nostro fornitore;

- Le immagini SEM della schiuma ceramica catalitica hanno evidenziato il ricoprimento del supporto con le specie attive e la buona ed omogenea distribuzione del catalizzatore sui granuli di carburo di silicio. In particolare dalle immagini SEM si evince la attesa diminuzione del diametro medio dei pori della schiuma di partenza ma non la loro occlusione. Osservando, inoltre, ingrandimenti sempre crescenti della stessa zona della schiuma catalitica, si evidenzia l'intimo contatto delle specie attive col supporto, con particolare risalto sul perfetto ricoprimento del supporto col catalizzatore;
- L'analisi SEM-EDX effettuata sulla schiuma ceramica catalitica ha evidenziato su di essa la presenza non solo di Al, O e Si (i costituenti del supporto), ma anche di Cu e Fe (i costituenti delle specie attive): in tal modo si è avuta l'ulteriore conferma che con la procedura di preparazione messa a punto è possibile depositare le specie attive sul supporto in SiC e allumina senza la preliminare deposizione di nessun washcoat;
- Il confronto tra due immagini SEM delle due schiume ceramiche non catalitiche a diversa porosità conferma il differente comportamento in termini di efficienza di filtrazione mostrato dalle due schiume durante la prova, evidenziando la minore quantità di particolato trattenuta dalla schiuma da 10 ppi rispetto alla schiuma da 65 ppi; in particolare nelle immagini è ben visibile (sottoforma di "ciuffi" o "batuffoli") il particolato trattenuto dalla schiuma da 65 ppi, mentre per la schiuma da 10 ppi sono visibili pochissime sfere di particolato;
- L'analisi SEM-EDX effettuata sulla schiuma ceramica catalitica da 65 ppi dopo prova, mettendo in risalto la zona con una quantità apprezzabile di particolato carbonioso trattenuto, evidenzia che gli elementi presenti non sono solo Al, O e Si (i costituenti del supporto), ma anche il carbonio (C), quale costituente principale del particolato carbonioso, ed inoltre S, Cl e K, quali componenti della biomassa utilizzata nella caldaia ed entrati a far parte della struttura del particolato: ciò a conferma della particolare composizione del particolato, che risente fortemente dalla composizione della biomassa che si utilizza nella combustione.

A valle dei risultati dei test sperimentali effettuati da ENEA, quindi, è stato progettato, dimensionato e realizzato un filtro in geometria radiale capace di trattare la corrente in uscita dalla caldaia a biomassa (circa 75 m³/h), realizzato con le schiume da 65 ppi. Il filtro è stato poi inviato ad ENEA per essere testato. Il filtro è stato realizzato utilizzando 7 colonne filtranti costituite ciascuna da 16 schiume ceramiche del diametro esterno di 6 cm e foro interno da 3 cm; le schiume sono state intervallate da dischi di materassino ceramico termo-espandente aventi la funzione di cuscinetti. La lunghezza totale è di 30 cm. Il filtro è stato progettato in modo da essere modulabile ed adattabile alle esigenze, tanto è vero che la lunghezza totale può arrivare fino a 40 cm, in modo da abbattere ulteriormente le perdite di carico aumentando parallelamente la capacità filtrante totale.

4 Riferimenti bibliografici

- GABATHULER, J.P., T. MIZRAH, L. ECKERT, A. FISHER, P. KASER, e A. MAURER. *SAE Paper*, n910325, 1991.
- Olieman, Mathijs. «Ceramic foams as a Diesel particulate filtering medium, Literature review.» 1997.
- Palma, V., e E. Meloni. «Microwave assisted regeneration of a catalytic diesel soot trap.» *Fuel* 181, 2016: 421 - 429.
- Palma, V., P. Ciambelli, E. Meloni, e A. Sin. «Catalytic DPF microwave assisted active regeneration.» *Fuel*, 140, 2015: 50 - 61.
- Palma, V., P. Russo, M. D'Amore, e P. Ciambelli. «Microwave regenerated catalytic foam: A more effective way for PM reduction.» *Topics in Catalysis, Volumes 30-31, 6th Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control; 22 October 2003 through 24 October 2003*. Brussels, Belgium, 2004. 261 - 266.
- Setten, B.A.A.L. Van. «Development of a liquid catalyst for Diesel soot oxidation, Ph.D. thesis.» 2001.

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.

Il prof. Vincenzo Palma è stato ed è attualmente coinvolto in molteplici progetti di ricerca finanziati sia dal MIUR sia dalla Comunità Europea, oltre che in contratti di consulenza per attività di ricerca con importanti aziende; i principali progetti in cui è coinvolto sono:

- ✓ **FP7-CARENA:** *Catalytic membrane Reactors based on New materials for C1-C4 valorization*
- ✓ **FP7-COMETHY:** *Compact Multifuel-Energy To Hydrogen converter*
- ✓ **PRIN IFOAMS:** *Catalizzatori strutturati per la reazione di water Gas Shift*
- ✓ **PON01 02545 (ricerca):** *Sviluppo di sistemi per la produzione distribuita di idrogeno e syngas da reforming autotermico catalitico multifuel*
- ✓ **PON01 02545 (formazione):** *Corso di specializzazione post-laurea della durata di un anno mirato allo sviluppo di competenze nella produzione di idrogeno. Il Prof. Vincenzo Palma è stato il responsabile scientifico del Corso*
- ✓ **Horizon 2020-PROMECA:** *PROcess intensification through the development of innovative Membranes and Catalysts. Il prof. Vincenzo Palma è il Coordinatore Internazionale del progetto*

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. Al momento ancora continua ad occuparsi della problematica.