



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101997900605378
Data Deposito	20/06/1997
Data Pubblicazione	20/12/1998

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	J		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	01	G		

Titolo

FIBRE CERAMICHE DI ZIRCONIA PARZIALMENTE STABILIZZATE CON ITTRIA E FUNZIONALIZZATE PER APPLICAZIONI CATALITICHE CON UN RIVESTIMENTO CONTENENTE ZIRCONIA, OTTENUTE MEDIANTE UN PROCEDIMENTO SOL-GEL

Descrizione

20610.1997

La presente invenzione riguarda fibre ceramiche di zirconia parzialmente stabilizzate con ittria, ottenute mediante un procedimento di sintesi sol-gel, e funzionalizzate con un rivestimento contenente zirconia, ottenuto principalmente con tecnica di "dip coating".

Le fibre composite così ottenute sono in grado di supportare una varietà di ossidi di elementi di transizione e metalli preziosi, da utilizzarsi in numerose applicazioni nel settore della catalisi.

Tra i metodi di produzione di fibre ceramiche, i processi di sintesi sol-gel sono tecnologicamente più interessanti per due fondamentali ragioni:

- la purezza dei reagenti e la miscelazione di tutti i componenti su scala atomica;
- la reattività dei precursori xerogel che consente la sintesi della fibra di qualsivoglia natura, ed in particolare zirconia, a temperature inferiori di centinaia di gradi a quelle utilizzate con le tecniche ceramiche più tradizionali, che prevedono uno stadio di fusione del componente.

La prima motivazione è di fondamentale importanza nel settore della catalisi, in cui la purezza delle composizioni risulta necessaria, in quanto qualsiasi additivo, quali quelli normalmente aggiunti nelle composizioni ceramiche ("sintering aid"), rischierebbe di compromettere l'efficienza del sistema catalitico.

La seconda è, viceversa, importante dal punto di vista dell'economicità del processo.

Va detto, tuttavia, che la stragrande maggioranza dei procedimenti sol-gel impiegano precursori degli elementi di interesse a base alcossidica o loro composti organometallici, particolarmente costosi. Tali procedimenti di sintesi si possono esemplificare secondo quanto rivendicato nel brevetto giapponese J01/230443 della Nippon Sheet Glass Co., dove i metalli base sono Si, B, Ti, Zr o Al.

La letteratura internazionale riporta alcuni procedimenti di preparazione di fibre di zirconia basati su sistemi non alcossidici:

- E. Leroy et al. [Comm. Eur. Communities, Rep. EUR 9210, Ceram. Adv. Energy Technol., (1984) 501] riportano un metodo di preparazione di fibre di zirconia a partire da soluzioni di zirconio acetato concentrate in modo da ottenere fibre corte per estrusione e filatura per getto d'aria;
- H. Kim et al. [Yoop Hakhoechi, 23 (1986) 78] riportano un metodo che utilizza ancora soluzioni di zirconio acetato, ottenute a partire da zirconio ossicloruro, condensate, polimerizzate ed estruse a fibre;
- ancora H. Kim et al. in un altro lavoro [Yoop Hakhoechi, 29 (1992) 544] mostrano un metodo per preparare le fibre di zirconia estrudendo, a partire da un sol di poliestere contenente zirconilossicloruro, durante la reazione tra il glicol etilenico e l'acido citrico;
- D.C. Agrawal et al. [Trans. Indian Ceram. Soc. 52 (1993) 16] inducono la gelazione delle fibre di zirconia mediante congelamento

monodirezionale di un idrogel: la lunghezza delle fibre ottenute dipende dal periodo d'invecchiamento dell'idrogel;


- N.K. Naskar et al. [J. Mater. Sci. 31 (1996) 6263] riportano, infine, un metodo in cui un sol a base acetati, addizionato di acqua ossigenata e stagionato, prima a 5°C e poi a 70-80°C, viene estruso e gelificato termicamente.

Si è sorprendentemente trovato che è possibile ottenere una gelazione immediata di un sol a base di nitrati di zirconio e ittrio, con composizione finale espressa in ossidi pari a 93-97 % di ZrO_2 e 7-3 % di Y_2O_3 , nota come zirconia parzialmente stabilizzata o PSZ, immediatamente a valle dell'orifizio di estrusione se questo è immerso entro un bagno di gelazione costituito di una soluzione acquosa di ammoniaca.

Le fibre di gel hanno una consistenza sufficiente per essere avvolte e stirate da una prima unità di avvolgimento, anche se il tempo di permanenza nel bagno di gelazione non supera 2-3 secondi alle tipiche velocità di estrusione della fibra.

Il procedimento di sintesi sol-gel, che costituisce uno degli oggetti della presente invenzione, di fibre di zirconia, parzialmente stabilizzate con ittria in cui la composizione delle fibre di zirconia parzialmente stabilizzate è ZrO_2 - Y_2O_3 , essendo Y_2O_3 compreso tra 3 e 7 % in peso, comprende i seguenti stadi:

- preparare un sol a partire da una soluzione a base di nitrati di zirconio e di ittrio, additivata di un agente addensante e di un additivo antischiuma;

- 
- disaerare il sol con un'ultracentrifuga;
 - estrarre il sol con una filiera di diametro compreso tra 75 e 100 μm ;
 - far avvenire la gelazione istantanea del filamento facendolo passare entro un bagno di gelazione costituito da una soluzione acquosa di ammoniaca;
 - stirare la fibra nel bagno di gelazione riducendone il diametro;
 - lavare la fibra con acqua distillata ed essiccarla parzialmente prima del suo avvolgimento in continuo su un rullo ceramico d'allumina;
 - cuocere la fibra in atmosfera inerte a temperature comprese tra 1000 e 1200°C.

Il diametro delle fibre ceramiche di zirconia parzialmente stabilizzate con ittria è preferibilmente compreso tra 15 μm e 25 μm .



L'agente addensante è preferibilmente scelto fra idrossipropilmetilcellulosa, idrossibutilcellulosa o metilcellulosa.

L'agente antischiuma utilizzato preferibilmente è il "Contraspum konz"TM.

Si è inoltre sorprendentemente notato che è possibile realizzare un rivestimento omogeneo e continuo su ogni singola fibra mediante l'applicazione principalmente della tecnica di "dip coating".

Le fibre ceramiche così ottenute costituiscono uno degli oggetti della presente invenzione.

Tali fibre ceramiche di zirconia, parzialmente stabilizzate con ittria e funzionalizzate con un rivestimento, sono caratterizzate dal fatto che la composizione delle fibre di zirconia parzialmente stabilizzate è ZrO_2 -

3  
Y₂O₃, essendo Y₂O₃ compreso tra 3 e 7 % in peso, e la composizione del rivestimento contiene zirconia.

La composizione del rivestimento è preferibilmente ZrO₂-Al₂O₃, essendo l'allumina compresa fra l'1 ed il 49 % in peso.

La composizione del rivestimento può contenere anche ossidi dei seguenti elementi: Cu, Ni, Co, V, Mo, W, Ce, La, Nd, in percentuale compresa tra l'1% ed il 30% in peso, presenti da soli od in combinazione tra di loro.

La composizione del rivestimento può contenere anche metalli nobili compresi tra: Rh, Pt, Pd, Ru, Au, in percentuale compresa tra lo 0,1 ed il 2% in peso, presenti da soli od in combinazione fra loro, o anche in combinazione con uno o più degli ossidi degli elementi sopra riportati.

Tali fibre ceramiche parzialmente stabilizzate e funzionalizzate hanno un diametro, escludendo il rivestimento, compreso preferibilmente tra 15 µm e 25 µm, mentre lo spessore del rivestimento è preferibilmente compreso tra 0,4 µm e 10 µm.

Tali fibre risultano utili in numerose applicazioni catalitiche e vanno utilizzate in sostituzione del "washcoat" ceramico di marmitte catalitiche a 3-vie, costituite da honeycomb metallici riscaldati elettricamente, in sistemi di combustione e/o decomposizione catalitica a bassa temperatura di composti organici volatili o inquinanti inorganici, quali ad es. l'N₂O, ed in sistemi cataliticamente rigenerabili di filtrazione del particolato diesel.

Il procedimento di sintesi sol-gel per ottenere tali fibre ceramiche parzialmente stabilizzate e funzionalizzate, è caratterizzato dal fatto di comprendere i seguenti stadi:

- preparare un sol a partire da una soluzione a base di nitrati di zirconio e di ittrio, additivata di un agente addensante e di un additivo antischiuma;
- disaerare il sol con un'ultracentrifuga;
- estrarre il sol con una filiera di diametro compreso tra 75 e 100 μm ;
- far avvenire la gelazione istantanea del filamento facendolo passare entro un bagno di gelazione costituito da una soluzione acquosa di ammoniaca;
- stirare la fibra nel bagno di gelazione riducendone il diametro;
- lavare la fibra con acqua distillata ed essicarla parzialmente prima del suo avvolgimento in continuo su un rullo ceramico d'allumina;
- cuocere la fibra in atmosfera inerte a temperature comprese tra 1000 e 1200°C.
- rivestire la superficie della fibra con tecnica di "dip coating" mediante un sol a base di zirconio nitrato, addizionato di allumina idrata, e di sali di elementi in grado di trasformarsi in ossidi dopo calcinazione e/o di sali di metalli preziosi.
- essiccare e calcinare il rivestimento;
- impregnare, all'occorrenza, il rivestimento dopo creazione dello strato di zirconia-allumina, per "incipient wetness" o nuovo "dip coating", estraendo la fibra composita da altre soluzioni di sali di elementi non direttamente introducibili in un unico stadio;


- essiccare e calcinare nuovamente il rivestimento.

Essendo gli stadi iniziali uguali a quelli descritti in precedenza per ottenere le fibre ceramiche di zirconia parzialmente stabilizzate con ittria, anche in questo procedimento l'agente addensante è preferibilmente scelto fra idrossipropilmetilcellulosa, idrossibutilcellulosa o metilcellulosa, mentre l'agente antischiuma preferibilmente utilizzato è il "Contraspum konz"TM.

Qui di seguito viene descritto il procedimento in modo più dettagliato secondo una realizzazione preferita dell'invenzione, con l'avvertenza che la portata dell'invenzione non deve considerarsi limitata a tale realizzazione preferita.

Gli esempi inseriti nella presente domanda sono stati effettuati in accordo a tale realizzazione preferita.

Il sol viene ottenuto miscelando due soluzioni a base nitrato di zirconio ed ittrio, un agente addensante preventivamente disciolto in acqua, nella fattispecie idrossipropilmetilcellulosa (per es. Dow Chemicals), ed un agente antischiuma, quale ad es. "Contraspum konz." della Zschimmer & Schwarz. Le fibre di gel sono state ottenute utilizzando una apparecchiatura da laboratorio "Melt & Wet Spinning Unit" prodotta dalla Bradford University Research Ltd. Il sol è contenuto entro un cilindro d'acciaio inossidabile ed è forzato ad uscire a velocità costante, nella versione "Wet Spinning", prima attraverso un tubicino corto e poi attraverso la filiera, tramite un pistone guidato all'interno del cilindro da un martinello meccanico a vite comandato da un motore elettrico. L'unità di controllo consente una regolazione fine della



velocità di estrusione. Un apposito display segnala, inoltre, il carico applicato. La filiera di metallo prezioso viene posizionata nella nostra configurazione al di sotto della superficie del bagno di gelazione. Per la sintesi delle fibre di zirconia sono state utilizzate filiere a foro singolo con diametri di 75 o 100 μm . Poichè la presenza di minute bollicine d'aria nel sol può causare la rottura del filamento all'uscita della filiera, si richiede necessariamente una preventiva disaerazione prima del caricamento nel cilindro. Ciò è stato realizzato con una centrifuga da laboratorio refrigerata ad alta velocità ALC 4269 R. Le condizioni ottimali di disaerazione sono: 30 minuti alla velocità di 10.000 giri/min. Rispetto ai metodi descritti in letteratura, il nostro procedimento presenta i seguenti vantaggi:

- l'intero processo di filatura avviene a temperatura ambiente;
- trattandosi di estrudere un sol, i carichi di estrusione sono inferiori a quelli dell'estrusione di un materiale pregelificato e non occorre scaldare l'unità di estrusione;
- tramite apposita regolazione della velocità del primo gruppo di rulli di trascinamento, nel bagno di gelazione avviene una "stiratura" della fibra con contrazione del diametro (fino a 35-40 μm dopo essiccazione e, tipicamente, 20 μm dopo cottura).

La viscosità del sol è stata ottimizzata rispetto al particolare processo utilizzato e viene controllata tramite rotaviscosimetro Haake RV 20. La viscosità tipica misurata in funzione del gradiente applicato, D (espresso in s^{-1}), sono dell'ordine di 10.000 cP a 10 s^{-1} , 2.000 cP a 100 s^{-1} . Essa tende a zero per gradienti dell'ordine dei 1.000 s^{-1} . Con

tali viscosità il carico tipico di estrusione è dell'ordine dei 30 Kg e la velocità d'estrusione è circa 0,35 mm/min con filiera da 75 µm.

Dopo aver subito la conversione a gel nel bagno di gelazione, la fibra viene trascinata con l'ausilio di un secondo gruppo di rulli di trascinamento entro un bagno di lavaggio, costituito di acqua distillata.

La funzione di questo bagno è quella di asportare i depositi salini, costituiti per la maggior parte di nitrato d'ammonio, presenti sulla superficie della fibra stessa.

In seguito la fibra, prima di essere avvolta su di un rullo ceramico di allumina, viene parzialmente essiccata tramite passaggio entro una guida riscaldata termicamente alla temperatura di circa 80°C. Tale operazione si rende necessaria per evitare l'adesione delle fibre di gel tra di loro durante l'avvolgimento finale. Un ulteriore accorgimento di spostare la fibra lateralmente prima dell'avvolgimento, tramite un distributore comandato da un motorino elettrico, ha consentito di raggiungere pienamente lo scopo.

Nella configurazione da noi utilizzata ed ottimizzata, con il cilindro di capacità 60 cm³, sono possibili produzioni continue di fibra allo stato di gel dell'ordine dei 1600 m, tipicamente in circa 2 ore.

Il trattamento simultaneo di essiccazione e cottura della fibra viene eseguito in un forno a camera in atmosfera di argon a temperature massime comprese tra 1000 e 1200°C.

Le matasse di fibra ceramizzata, trattata termicamente a queste temperature, presentano una morfologia della superficie molto liscia, quella della sezione trasversale molto compatta ed a grana molto fine.

Le dimensioni medie dei cristalli sono state valutate sia con il microscopio elettronico a scansione che con la microscopia di forza atomica e risultano $< 0,5 \mu\text{m}$. Il diametro medio delle fibre è tipicamente di $20 \mu\text{m}$. Data la composizione del sol, a queste temperature di sintesi la zirconia è parzialmente stabilizzata con reticolo cristallino tetragonale.

Le matasse così ottenute possono essere sottoposte a torsione e filate a singolo trefolo continuo, dopodichè, disponendo di un numero appropriato di aspi, possono essere filate con apparecchiature commerciali a formare nastri o pannelli con intreccio di svariata tipologia, secondo i diversi metodi riportati nella letteratura internazionale e, nel caso specifico delle fibre ceramiche, secondo le tecniche riportate, ad es, da K. Frank [Ceram. Bull. 68-2 (1989) 401].

I pannelli così ottenuti, per quanto interessanti come filtri o preforme per compositi a matrice sia metallica che ceramica o, infine, come strato di isolamento per forni ad alta temperatura, non presentano una particolare attrattiva in campo catalitico in qualità di supporto per catalizzatori, in conseguenza della ridotta area superficiale, $< 1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Tuttavia, come sopra già evidenziato, si è trovato che è possibile realizzare un rivestimento omogeneo e continuo su ogni singola fibra, di spessore variabile da $0,4 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$, sottoponendo una treccia, ottenuta tagliando una matassa trasversalmente sul rullo ceramico dopo cottura, alla seguente sequenza di riprocessamento.

La treccia (oppure un trefolo, o un nastro sottile o una striscia di pannello ottenuti come riportato in precedenza) viene fissata su una

postazione di "dip coating" da noi realizzata. La postazione, comandata da un motorino elettrico a ridottissimo numero di giri, consente di estrarre dalla soluzione i campioni a velocità diverse e prefissate, da 0,1 cm/ora a 3 cm/ora o più. La treccia viene immersa in un sol, per esempio di composizione $ZrO_2-Al_2O_3-CuO$ (6%) preparato secondo la procedura descritta nell'esempio 5 della domanda di brevetto Italiano MI 94/A 002588, ma diluito 1:2 con acqua distillata, ed estratta, ad esempio, alla velocità di 0,1 cm/ora. Essa viene, infine, essiccata e calcinata in aria a $550^\circ C$ per 3 ore.

Le osservazioni al SEM hanno evidenziato una notevole omogeneità di rivestimento delle fibre, molto probabilmente per la compatibilità dei due materiali fibra-sol in termini di bagnabilità. La figura 1, mostra una sezione di fibra di diametro $21 \mu m$, scoperta sulla superficie da un lato, in modo da poter stimare lo spessore dello strato di rivestimento. Questo è stato determinato con l'analisi di immagine collegata al microscopio a scansione: $0,4 \mu m$. Dalla medesima figura è possibile vedere, inoltre, le dimensioni molto piccole dei cristalliti che costituiscono la fibra.

In tale modo, si è venuto a creare un rivestimento ad elevata area superficiale, (tipicamente $200-250 m^2 g^{-1}$ a queste temperature di calcinazione) su una struttura fibrosa.

Tuttavia, considerando la sezione della struttura composta fibra/rivestimento e le aree relative, ci si può rendere conto facilmente che la frazione di massa dovuta al rivestimento rappresenta solamente circa il 2% della massa globale del sistema e che il contributo del

rivestimento all'area superficiale totale (circa $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) risulta poco significativo, in conseguenza di questa limitata frazione in peso.

Occorre, pertanto, incrementare lo spessore del rivestimento per rendere cataliticamente interessante l'area superficiale del composito fibra/rivestimento.


La stima dello spessore utile del rivestimento è stata effettuata sulla base delle seguenti considerazioni: se si considera una delle applicazioni maggiormente critiche nel settore della catalisi per l'ambiente, in termini delle elevatissime velocità spaziali (dell'ordine dei $30.000\text{-}60.000 \text{ h}^{-1}$), ovverosia quello delle marmitte catalitiche a 3 vie, sulla base della sezione di "washcoat" che tipicamente riveste un singolo canale dell'honeycomb ceramico (per es. di $1 \times 1 \text{ mm}^2$) è possibile stimare la frazione cataliticamente attiva della sezione, circa il 22%.

Utilizzando le nostre fibre, tipicamente di $20 \mu\text{m}$ di diametro, con l'assunzione di poter depositare strati di vario spessore, da 1 a $10 \mu\text{m}$ e nell'ipotesi di un impaccamento cubico compatto delle stesse, è stato stimato che già a partire da spessori di rivestimento di $2 \mu\text{m}$ si raggiunge un'area cataliticamente attiva di sezione paragonabile a quella degli honeycomb. Con uno spessore di $5 \mu\text{m}$ l'area attiva è all'incirca il doppio. Anche tenendo conto della difficoltà di raggiungere l'impaccamento cubico compatto, è comunque lecito aspettarsi che un rivestimento di questo spessore, a parità di area superficiale e composizione del rivestimento con quella del "washcoat", sia cataliticamente più efficiente. La ragione principale risiede nel fatto

che gran parte della sezione di un washcoat nei canali di un "honeycomb" ceramico non partecipa al processo catalitico: infatti, negli angoli, in cui lo spessore del "washcoat" può arrivare a 150-200 μm , risulta difficile pensare che gli strati più distanti dalla superficie esterna dei canali intervengano allo stesso modo di quelli sulle pareti, dove lo spessore tipicamente non supera i 10-20 μm . Le nostre fibre composite, viceversa, rendono omogeneamente disponibile il rivestimento cataliticamente attivo su tutta la sezione.

Tuttavia, mentre è possibile realizzare con limitati problemi un rivestimento sottile, di spessore $< 0,5 \mu\text{m}$ (si confronti la letteratura, quale "Chemistry and physical principles of the sol-gel dip process" in "Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes", edit. Lisa C. Klein, Noyes Publications, Park Ridge, NJ USA (1988) pagina 55), la realizzazione di rivestimenti più spessi in sistemi sol-gel è critica, se non impossibile. Nonostante ciò si è trovato che, utilizzando sol di nostra preparazione con la viscosità opportunamente ottimizzata, è possibile ottenere dei rivestimenti omogenei e regolari. Una treccia di fibre con un rivestimento dello spessore di 4 μm , di composizione in ossidi $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (90-10%), è stata realizzata nelle condizioni riportate nell'esempio 2 e la sua morfologia in sezione è riportata in figura 2, ove è possibile notare lo spessore del rivestimento e la sua omogeneità.

Tale struttura catalitica composta supportata su fibra non può essere realizzata utilizzando fibre ceramiche commerciali, ad es. allumina, mullite, silice-allumina, ma è indispensabile l'utilizzo delle fibre sol-gel



di zirconia incorporate nella presente invenzione. Ciò è dovuto al fatto che un riporto di spessore compreso tra 0,5 μm e 10 μm non risulta chimicamente inerte nei confronti del supporto e che sotto gravose condizioni di invecchiamento, tipiche in catalisi, i fenomeni di diffusione giocano un ruolo molto importante. Non risulta pertanto proponibile usare altre fibre commerciali, ad es. allumina, per la presenza, a volte molto rilevante, ad es. di boro (anche fino al 14 % di B_2O_3 utilizzato come "sintering aid"), poichè questo potrebbe diffondere sul rivestimento. Analogo discorso vale per la silice nelle fibre silicoalluminose o mullitiche.

Una seconda considerazione, molto più importante, concerne il ruolo giocato dalla superficie della fibra di zirconia stessa, la quale può attivamente partecipare alla reazione catalitica, oltre che funzionare da semplice supporto.

Sono stati realizzati rivestimenti con vari elementi cataliticamente attivi dispersi sul rivestimento base di $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (90-10%): Rh, Pt, Pd, Ru, Au e ossidi di Cu, Ni, Co, V, Mo, W, Ce, La, Nd. Le procedure di deposizione riguardano essenzialmente la loro solubilizzazione in forma di sali opportuni entro il sol di zirconio-alluminio, seguita da "dip coating" della fibra, o, altre volte, la loro introduzione successiva entro il rivestimento precalcinato, con le usuali procedure di impregnazione o di "incipient wetness", riportate in letteratura, o tramite una seconda estrazione dopo immersione in una soluzione di sali di elementi non direttamente introducibili in unico stadio nel rivestimento iniziale. I dettagli vengono riportati nei singoli esempi ai quali si rimanda.

MN

Tra i sistemi di utilizzo rivendicati nella presente invenzione, le fibre composite cataliticamente attive, così prodotte, vanno utilizzate in combinazione con degli honeycomb metallici, costituiti di una pluralità di sottili strisce metalliche corrugate, secondo quanto riportato nella letteratura brevettuale internazionale, in particolare nelle domande EP 0553942 della Grace Co., DE-4306482 della Emitec Gesellschaft fuer Emissionstechnologie GmbH. In tali sistemi, ove le strisce metalliche corrugate vengono avvolte a spirale, intervallate da elementi metallici riscaldanti, collegati ad es. alla batteria nel caso di una marmitta per autoveicolo, vengono già utilizzati dei materassini di fibre ceramiche. Tuttavia, tali materassini, quali quelli commerciali NEXTELTM, INTERAMTM, della 3-M, citati nella domanda EP-0553942, sono presenti con l'unico scopo di isolare elettricamente i conduttori riscaldanti dell'honeycom tra di loro.

Lo scopo della nostra invenzione è, viceversa, la sostituzione dello strato cataliticamente attivo, costituito da ossidi ceramici e metalli nobili, presente sulle strisce corrugate e depositato precedentemente al loro avvolgimento a spirale, con trecce di fibre rivestite come riportato in precedenza. Le trecce di fibre che hanno subito il processo di rivestimento si toccano per punti o, talvolta, lungo una direttrice longitudinale e sono in qualche modo legate tra di loro dalla composizione stessa del rivestimento. Tale caratteristica permette che queste non vengano disperse o, addirittura, fuoriescano dal loro alloggiamento sotto l'effetto delle alte velocità spaziali dei gas. Anche pressando le singole trecce di fibre entro i singoli vani prodotti

dall'ondulazione delle strisce di lamierino dell'honeycomb, non si raggiungono mai, in conseguenza di quanto appena detto, fattori di riempimento della sezione vicini al teorico di un impaccamento cubico compatto, pertanto le perdite di carico del sistema non risultano problematiche.

Il vantaggio maggiore derivante da una soluzione di questo tipo consiste nella partecipazione dell'intero rivestimento di ogni singola fibra al processo catalitico, contrariamente a quanto accade al washcoat depositato sul lamierino ondulato. Un secondo vantaggio è costituito dal perfetto aggancio del rivestimento sul supporto di composizione ceramica molto simile, non solo da un punto di vista chimico, ma anche in termini di dilatazioni termiche. In effetti, l'adesione del washcoat sul metallo, nelle severe condizioni di temperatura e di ciclaggio termico ripetuto, costituisce un grosso problema, con rilascio di polverino di materiale in conseguenza dello sgretolamento dello strato.

Da un punto di vista tecnologico, l'applicazione delle trecce di fibre entro i vani del lamierino ondulato non costituisce alcun problema e tale operazione può essere fatta simultaneamente al processo di avvolgimento, che già avviene sotto l'effetto di una pressione meccanica che contribuisce a sistemare le trecce nella loro sede.

L'unica accortezza aggiuntiva è costituita dall'inserimento trasversale sulla testa e sulla coda dell'honeycomb di una maglia metallica a rete con luce delle maglie, ad es. se quadrate, di ca. $100 \times 100 \mu\text{m}$, la quale deve solo servire come sbarramento alla fuoriuscita della treccia sotto l'effetto delle alte velocità spaziali dei gas. In termini di perdite di

carico del sistema questo costituisce un problema marginale. Da un punto di vista tecnologico l'inserimento di questi setti non presenta particolari difficoltà, poichè questi possono essere saldati all'honeycomb o avvitati con qualche semplice dispositivo noto in letteratura. La luce delle maglie sopraccitata, anche se molto superiore al diametro della fibra composta, è scelta in considerazione del fatto che una singola fibra che si dovesse frantumare difficilmente si infilerebbe entro la luce tra le maglie, ma con ogni probabilità si disporrebbe trasversalmente alle maglie stesse.

Il sistema da noi rivendicato possiede, inoltre, dei formidabili vantaggi in termini di recupero e riciclaggio dei materiali, in particolare dei metalli nobili depositati sul rivestimento delle fibre, a fine vita del sistema catalitico.

Composizioni del rivestimento delle fibre, quale quella riportata nell'esempio 3, in congiunzione con quanto rivendicato in precedenza, ovvero sia il loro utilizzo in sostituzione del washcoat ceramico entro un honeycomb metallico riscaldato elettricamente, si prestano particolarmente ad un utilizzo in marmitte catalitiche a 3 vie.

Altrettanto favorevolmente ed eventualmente con marginali modifiche all'honeycomb riscaldato elettricamente, fibre rivestite contenenti un catalizzatore di ossidazione, ad esempio secondo quanto riportato negli esempi 4, 5 e 6, ma non limitativo a tali esempi, possono essere utilizzate in sistemi di combustione e/o decomposizione catalitica a bassa temperatura di composti organici volatili da utilizzarsi, ad es. in cappe da laboratorio. Altra applicazione viene rivendicata in sistemi di

decomposizione catalitica a bassa temperatura di emissioni gassose responsabili dell'effetto serra, quali ad es. N_2O .

Tali fibre si prestano, infine, molto bene in congiunzione con sistemi di filtrazione del particolato diesel, autorigeneranti per la presenza nel rivestimento di metalli o ossidi cataliticamente attivi nell'ossidazione del carbonio e dei costituenti organici solubili in esso di cui il particolato diesel è costituito. La classificazione dei sistemi di filtrazione del particolato diesel è riportata nella letteratura brevettuale, come descritto ad es. nel brevetto WO 92/17688 della Minnesota Mining and Manufacturing Co. In congiunzione con tali sistemi, preferibilmente quello rivendicato nel brevetto citato, consistente in una serie di tubi perforati attraversati dai gas di scarico, attraverso i quali fori il particolato diesel viene bloccato da strati di fibre ceramiche avvolti in maniera elicoidale attorno ad ogni singolo tubo, risulta particolarmente utile l'inserimento delle fibre composite da noi rivendicate. Esse possono costituire in tutto od in parte lo strato filtrante, ed oltre a servire da filtro fisico del particolato, possono soprattutto essere convenientemente sfruttate in sede di rigenerazione del filtro stesso nella combustione catalitica del particolato da loro stesse trattenuto, o da quello eventualmente trattenuto da strati adiacenti di fibre ceramiche commerciali non funzionalizzate cataliticamente.

Esempi

Qui di seguito vengono presentati alcuni esempi di sintesi della fibra ceramica sol-gel di zirconia parzialmente stabilizzata con ittria,

esempio 1, della deposizione dello strato base di supporto ad alta area superficiale, es. 2, e della deposizione di strati contenenti anche vari elementi cataliticamente attivi, es. 3-6. Tali esempi si devono considerare rappresentativi dell'invenzione stessa, ma in nessun modo ne costituiscono una limitazione.

Esempio 1

Preparazione di fibre di ossido di zirconio stabilizzate con ossido di ittrio (5,5% in peso)

Le fibre sol-gel vengono ottenute tramite una apparecchiatura da laboratorio "Melt & Wet Spinning Unit" prodotta dalla Bradford University Research Ltd. (UK).

Preparazione del sol per ottenere le fibre:

4 g idrossipropil metilcellulosa dispersi in 50 ml di H₂O distillata addensati con qualche goccia di tetrametilammonio idrossido o di soluzione di ammonio idrato

44,4 ml di un sol da nitrati di zirconio in H₂O (213 g/l di ZrO₂) avente rapporto molare [NO₃⁻]/[Zr⁴⁺]= 0,72

2,8 ml di una soluzione nitrica di ittrio in H₂O (196 g/l di Y₂O₃)

Il tutto viene portato al volume finale di 200 ml con H₂O distillata, addizionato di qualche goccia di Contraspum Konz. TM ed agitato energicamente.

Disaerazione del sol

Il sol ottenuto viene centrifugato a 10.000 giri/min per 30 minuti.

La viscosità tipica misurata in funzione del gradiente applicato, D (espresso in s^{-1}), sono dell'ordine di 10.000 cP a $10 s^{-1}$, 2.000 cP a $100 s^{-1}$. Essa tende a zero per gradienti dell'ordine dei $1.000 s^{-1}$.

Il sol viene trasferito entro un cilindro d'acciaio inossidabile ed è forzato ad uscire a velocità costante, nella configurazione "Wet Spinning" della macchina, prima attraverso un tubicino corto e poi attraverso la filiera, tramite un pistone guidato all'interno del cilindro da un martinello meccanico a vite comandato da un motore elettrico. L'unità di controllo consente una regolazione fine della velocità di estrusione. Un apposito display segnala, inoltre, il carico applicato. La filiera di metallo prezioso, viene posizionata nella nostra configurazione al di sotto della superficie del bagno di gelazione, una soluzione acquosa di ammoniacca al 30%, diluita 1:1.

Per la sintesi delle fibre di zirconia sono state utilizzate filiere a foro singolo con diametri di 75 o 100 μm .

Con le viscosità soprariportate il carico tipico di estrusione è dell'ordine dei 30 Kg e la velocità d'estrusione è circa 0,35 mm/min con filiera da 75 μm .

Gelazione

La gelazione avviene istantaneamente a valle dell'orifizio entro il bagno di ammoniacca. Tramite apposita regolazione della velocità del primo gruppo di rulli di trascinamento, nel bagno di gelazione avviene una "stiratura" della fibra con contrazione del diametro (fino a 35-40 μm dopo essiccazione e, tipicamente, 20 μm dopo cottura).

Lavaggio

Dopo aver subito la conversione a gel nel bagno di gelazione, la fibra viene trascinata con l'ausilio di un secondo gruppo di rulli di trascinamento entro un bagno di lavaggio, costituito di acqua distillata. La funzione di questo bagno è quella di asportare i depositi salini, costituiti per la maggior parte di nitrato d'ammonio, presenti sulla superficie della fibra stessa.

Essiccazione parziale

In seguito la fibra, prima di essere avvolta su di un rullo ceramico di allumina, viene parzialmente essiccata tramite passaggio entro una guida riscaldata termicamente alla temperatura di circa 80°C. Tale operazione si rende necessaria per evitare l'adesione delle fibre di gel tra di loro durante l'avvolgimento finale. Un ulteriore accorgimento di spostare la fibra lateralmente prima dell'avvolgimento, tramite un distributore comandato da un motorino elettrico, consente di raggiungere lo scopo.

Nella configurazione da noi utilizzata ed ottimizzata, con il cilindro di capacità 60 cm³, sono possibili produzioni continue di fibra allo stato di gel dell'ordine dei 1600 m, tipicamente in circa 2 ore.

Trattamento termico

Il trattamento simultaneo di essiccazione e cottura della fibra viene eseguito in un forno a camera in atmosfera di argon a temperature massime comprese tra 1000 e 1200°C.

Le matasse di fibra ceramizzata cotta a queste temperature, presentano una morfologia della superficie molto liscia, quella della sezione trasversale molto compatta ed a grana molto fine. Le dimensioni medie

dei cristalli sono state valutate sia con il microscopio elettronico a scansione che con la microscopia di forza atomica e risultano $< 0,5 \mu\text{m}$.
Il diametro medio delle fibre è tipicamente di $20 \mu\text{m}$.

Esempio 2

Ricoprimento delle fibre con uno strato di ossido di zirconio-allumina (10% in peso)

Preparazione del sol

63,4 ml di un sol di nitrati di zirconio in H_2O (213 g/l di ZrO_2)
avente rapporto molare $[\text{NO}_3^-]/[\text{Zr}^{4+}] = 0,72$

15 g di una soluzione in H_2O di allumina idrata (10% in peso
come Al_2O_3)

37,5 g di una soluzione di metilcellulosa in H_2O al 4% in peso

il tutto portato a 200 ml con H_2O distillata.

1 g di fibre di ossido di zirconio parzialmente stabilizzato con ossido di ittrio (5,5% in peso) viene immerso in 120 ml del sol appena citato ed estratte ad una velocità di 3 cm/h.

Essiccazione e calcinazione in aria in un unico stadio: $2^\circ\text{C}/\text{min}$ fino alla temperatura massima, poi mantenuta per 3 ore, indi raffreddamento a temperatura ambiente.

Spessore del rivestimento:

$4 \mu\text{m}$ dopo calcinazione a 550°C .

Esempio 3

Ricoprimento delle fibre con uno strato di ossido di zirconio-allumina (7.4% in peso)-ossido di cerio (24.6% in peso)-platino (0.98% in peso)-rodio (0.02% in peso)

Preparazione del sol

46,5 g di $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

1,95 g di $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

0,038 g di $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

disciolti in 100 ml di H_2O distillata. Quindi si aggiungono:

236 ml di un sol di nitrati di zirconio in H_2O (213 g/l di ZrO_2)
avente rapporto molare $[\text{NO}_3^-]/[\text{Zr}^{4+}] = 0,72$

55,5 g di una soluzione in H_2O di allumina idrata (10% in peso
come Al_2O_3)

187,5 g di una soluzione di metilcellulosa in H_2O al 4% in peso

il tutto portato a 1 l con H_2O distillata.

1 g di fibre di ossido di zirconio parzialmente stabilizzato con ossido di
ittrio (5,5% in peso) viene immerso in 120 ml del sol appena citato ed
estratte ad una velocità di 3 cm/h.

Essiccazione e calcinazione in aria in un unico stadio: $2^\circ\text{C}/\text{min}$ fino alla
temperatura massima, poi mantenuta per 3 ore, indi raffreddamento a
temperatura ambiente.

Spessore del rivestimento:

4,5 μm dopo calcinazione a 550°C .

Esempio 4

Ricoprimento delle fibre con uno strato di ossido di zirconio-allumina
(9,4% in peso)-ossido di rame (6% in peso)

Preparazione del sol

98,7 ml di un sol di nitrati di zirconio in H_2O (206 g/l di ZrO_2)
avente rapporto molare $[\text{NO}_3^-]/[\text{Zr}^{4+}] = 0,74$

22,6 g di una soluzione in H₂O di allumina idrata (10% in peso come Al₂O₃)

14,4 ml di una soluzione di Cu(NO₃)₂·3H₂O (100 g/l di CuO)

56,3 g di una soluzione di metilcellulosa in H₂O al 4% in peso

il tutto portato a 300 ml con H₂O distillata.

1 g di fibre di ossido di zirconio parzialmente stabilizzato con ossido di ittrio (5,5% in peso) viene immerso in 120 ml del sol appena citato ed estratte ad una velocità di 3 cm/h.

Essiccazione e calcinazione in aria in un unico stadio: 2°C/min fino alla temperatura massima, poi mantenuta per 3 ore, indi raffreddamento a temperatura ambiente.

Spessore del rivestimento:

3,6 μm dopo calcinazione a 550°C.

Esempio 5

Ricoprimento delle fibre con uno strato di ossido di zirconio-allumina (9,4% in peso)-ossido di nickel (6% in peso)

Preparazione del sol

98,7 ml di un sol di nitrati di zirconio in H₂O (206 g/l di ZrO₂)
avente rapporto molare [NO₃⁻]/[Zr⁴⁺] = 0,74

22,6 g di una soluzione in H₂O di allumina idrata (10% in peso come Al₂O₃)

22,6 ml di una soluzione di Ni(NO₃)₂·6H₂O (63,7 g/l di NiO)

56,3 g di una soluzione di metilcellulosa in H₂O al 4% in peso

il tutto portato a 300 ml con H₂O distillata.

1 g di fibre di ossido di zirconio parzialmente stabilizzato con ossido di ittrio (5,5% in peso) viene immerso in 120 ml del sol appena citato ed estratte ad una velocità di 3 cm/h.

Essiccazione e calcinazione in aria in un unico stadio: 2°C/min fino alla temperatura massima, poi mantenuta per 3 ore, indi raffreddamento a temperatura ambiente.

Spessore del rivestimento:

3.5 µm dopo calcinazione a 550°C.

Esempio 6

Ricoprimento delle fibre con uno strato di ossido di zirconio-allumina (9.4% in peso)-ossido di cobalto (6% in peso)

Preparazione del sol

98,7 ml di un sol di nitrati di zirconio in H₂O (206 g/l di ZrO₂)
avente rapporto molare $[\text{NO}_3^-]/[\text{Zr}^{4+}] = 0,74$

22,6 g di una soluzione in H₂O di allumina idrata (10% in peso
come Al₂O₃)

21,1 ml di una soluzione di Co(NO₃)₂·6H₂O (68,1 g/l di Co₃O₄)

56,3 g di una soluzione di metilcellulosa in H₂O al 4% in peso

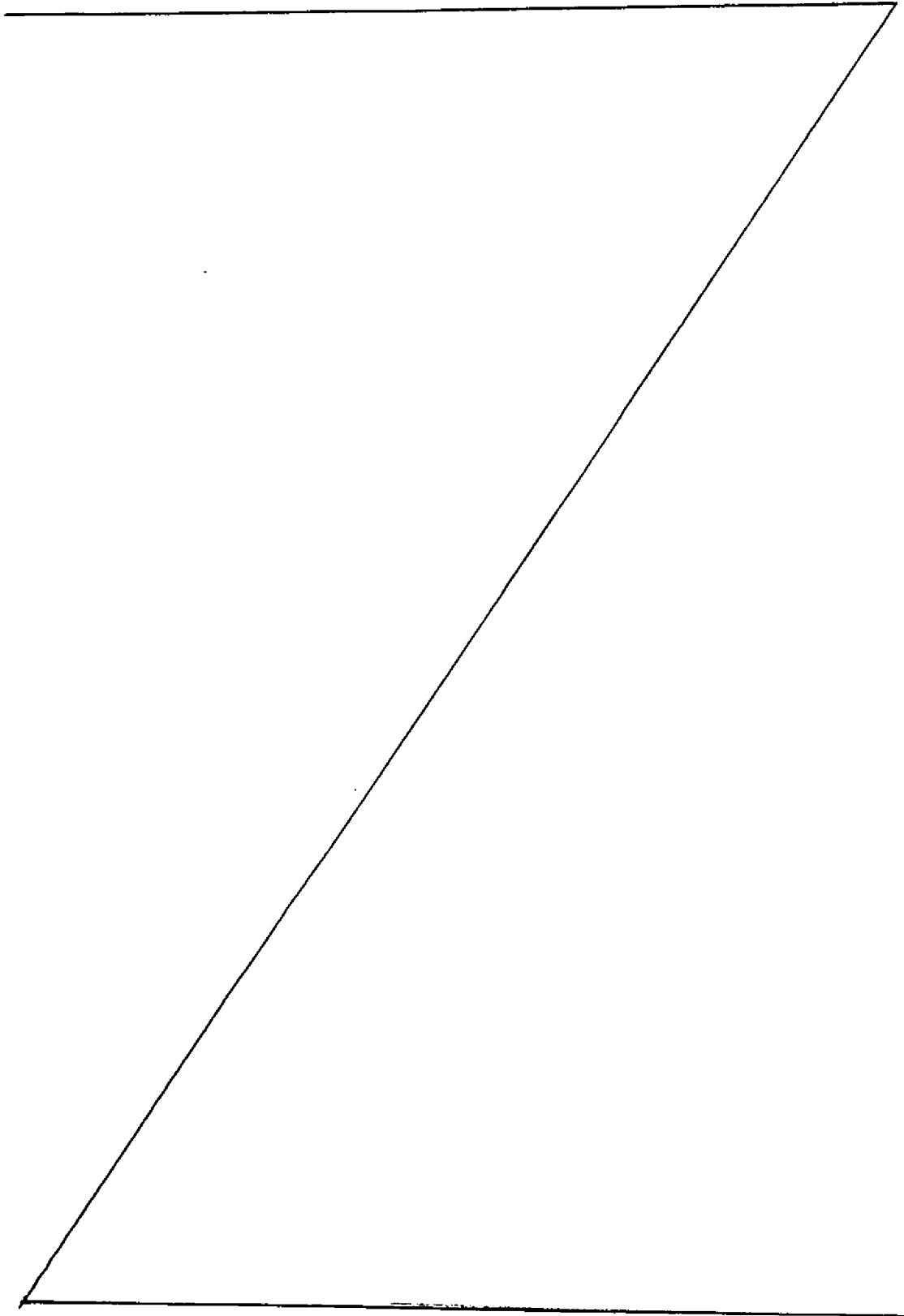
il tutto portato a 300 ml con H₂O distillata.

1 g di fibre di ossido di zirconio parzialmente stabilizzato con ossido di ittrio (5,5% in peso) viene immerso in 120 ml del sol appena citato ed estratte ad una velocità di 3 cm/h.

Essiccazione e calcinazione in aria in un unico stadio: 2°C/min fino alla temperatura massima, poi mantenuta per 3 ore, indi raffreddamento a temperatura ambiente.

Spessore del rivestimento:

3,7 μm dopo calcinazione a 550°C.



Rivendicazioni

- 1) Fibre ceramiche di zirconia, parzialmente stabilizzate con ittria e funzionalizzate con un rivestimento, in cui la composizione delle fibre di zirconia parzialmente stabilizzate è $ZrO_2-Y_2O_3$, essendo Y_2O_3 compreso tra 3 e 7 % in peso, e la composizione del rivestimento contiene zirconia.
- 2) Fibre ceramiche come da rivendicazione 1 dove la composizione del rivestimento è $ZrO_2-Al_2O_3$, essendo l'allumina compresa fra l'1 ed il 49% in peso.
- 3) Fibre ceramiche come da rivendicazione 1 o 2 dove la composizione del rivestimento contiene anche ossidi dei seguenti elementi: Cu, Ni, Co, V, Mo, W, Ce, La, Nd, in percentuale compresa tra l'1% ed il 30% in peso, presenti da soli od in combinazione tra di loro.
- 4) Fibre ceramiche come da rivendicazione 1 o 2 o 3 dove la composizione del rivestimento contiene anche metalli nobili compresi tra: Rh, Pt, Pd, Ru, Au, in percentuale compresa tra lo 0,1 ed il 2% in peso, presenti da soli od in combinazione fra loro.
- 5) Fibre ceramiche come da una delle rivendicazioni da 1 a 4 dove il diametro delle fibre, escludendo il rivestimento, è compreso tra 15 μm e 25 μm .
- 6) Fibre ceramiche come da una delle rivendicazioni da 1 a 4 dove lo spessore del rivestimento sulle fibre è compreso tra 0,4 μm e 10 μm .
- 7) Procedimento di sintesi sol-gel di fibre di zirconia, parzialmente stabilizzate con ittria e funzionalizzate con un rivestimento, come da

una o più delle rivendicazioni precedenti, comprendente i seguenti stadi:

- preparare un sol a partire da una soluzione a base di nitrati di zirconio e di ittrio, additivata di un agente addensante e di un additivo antischiuma;
- disaerare il sol con un'ultracentrifuga;
- estrarre il sol con una filiera di diametro compreso tra 75 e 100 μm ;
- far avvenire la gelazione istantanea del filamento facendolo passare entro un bagno di gelazione costituito da una soluzione acquosa di ammoniaca;
- stirare la fibra nel bagno di gelazione riducendone il diametro;
- lavare la fibra con acqua distillata ed essiccarla parzialmente prima del suo avvolgimento in continuo su un rullo ceramico d'allumina;
- cuocere la fibra in atmosfera inerte a temperature comprese tra 1000 e 1200°C.
- rivestire la superficie della fibra con tecnica di "dip coating" mediante un sol a base di zirconio nitrato, preferibilmente addizionato di allumina idrata, ed eventualmente di sali di elementi in grado di trasformarsi in ossidi dopo calcinazione e/o di sali di metalli preziosi;
- essiccare e calcinare il rivestimento;
- impregnare, all'occorrenza, il rivestimento dopo creazione dello strato di zirconia-allumina, per "incipient wetness" o nuovo "dip

coating", estraendo la fibra composita da altre soluzioni di sali di elementi non direttamente introducibili in un unico stadio;

- essiccare e calcinare nuovamente il rivestimento.

8) Procedimento di sintesi sol-gel di fibre di zirconia, parzialmente stabilizzate con ittria in cui la composizione delle fibre di zirconia parzialmente stabilizzate è $ZrO_2-Y_2O_3$, essendo Y_2O_3 compreso tra 3 e 7 % in peso, comprendente i seguenti stadi:

- preparare un sol a partire da una soluzione a base di nitrati di zirconio e di ittrio, additivata di un agente addensante e di un additivo antischiuma;

- disaerare il sol con un'ultracentrifuga;

- estrarre il sol con una filiera di diametro compreso tra 75 e 100 μm ;

- far avvenire la gelazione istantanea del filamento facendolo passare entro un bagno di gelazione costituito da una soluzione acquosa di ammoniaca;

- stirare la fibra nel bagno di gelazione riducendone il diametro;

- lavare la fibra con acqua distillata ed essicarla parzialmente prima del suo avvolgimento in continuo su un rullo ceramico d'allumina;

- cuocere la fibra in atmosfera inerte a temperature comprese tra 1000 e 1200°C.

9) Procedimento come da rivendicazione 8 dove il diametro delle fibre ceramiche è compreso tra 15 μm e 25 μm .

- 10) Procedimento come da rivendicazione 7 oppure 8 dove l'agente addensante è scelto fra idrossipropilmetilcellulosa, idrossibutilcellulosa o metilcellulosa.
- 11) Procedimento come da rivendicazione 7 oppure 8 dove l'agente antischiuma è "Contraspum konz."™.
- 12) Uso delle fibre ceramiche come da una delle rivendicazioni da 2 a 4 in sistemi di combustione e/o decomposizione catalitica di sostanze organiche volatili e/o sistemi di decomposizione catalitica a bassa temperatura di N₂O.
- 13) Uso come da rivendicazione 12 dove le fibre ceramiche vengono utilizzate in sostituzione dello strato ceramico ("washcoat") presente nelle marmitte catalitiche a 3-vie, costituite da honeycomb metallici riscaldati elettricamente e prodotti a partire da nastri metallici ondulati avvolti a spirale.
- 14) Uso delle fibre ceramiche come da una delle rivendicazioni da 2 a 4 in sistemi di filtrazione del particolato diesel in cui le fibre rivestite sono cataliticamente attive verso la rigenerazione del sistema filtrante.

Il Mandatario Dott. Marco GENNARI

20 GIU. 1997

SB/p



FIG. 2 MI 97 A 1464

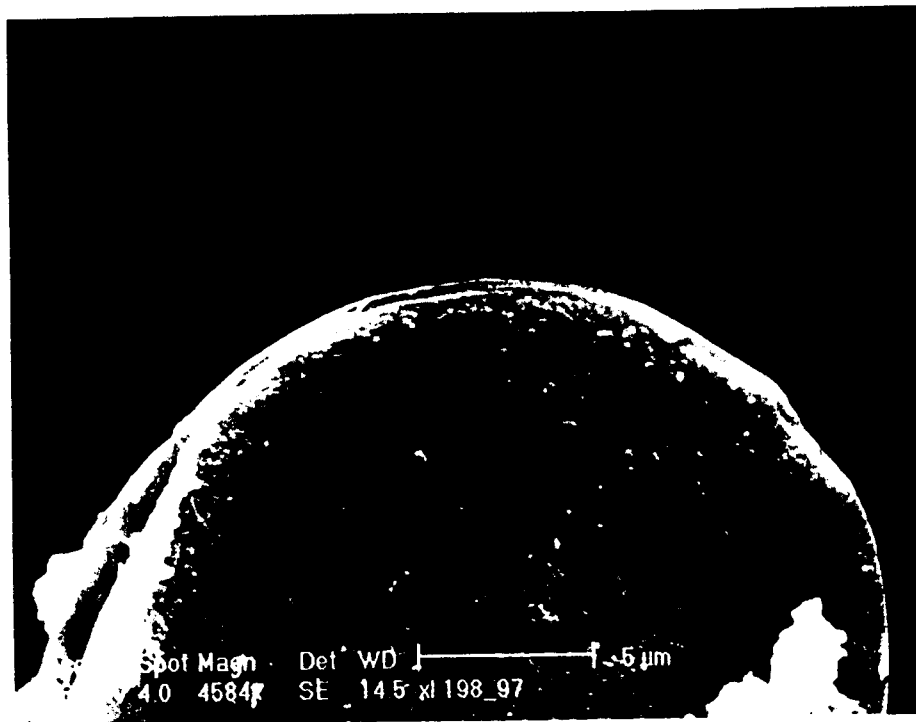
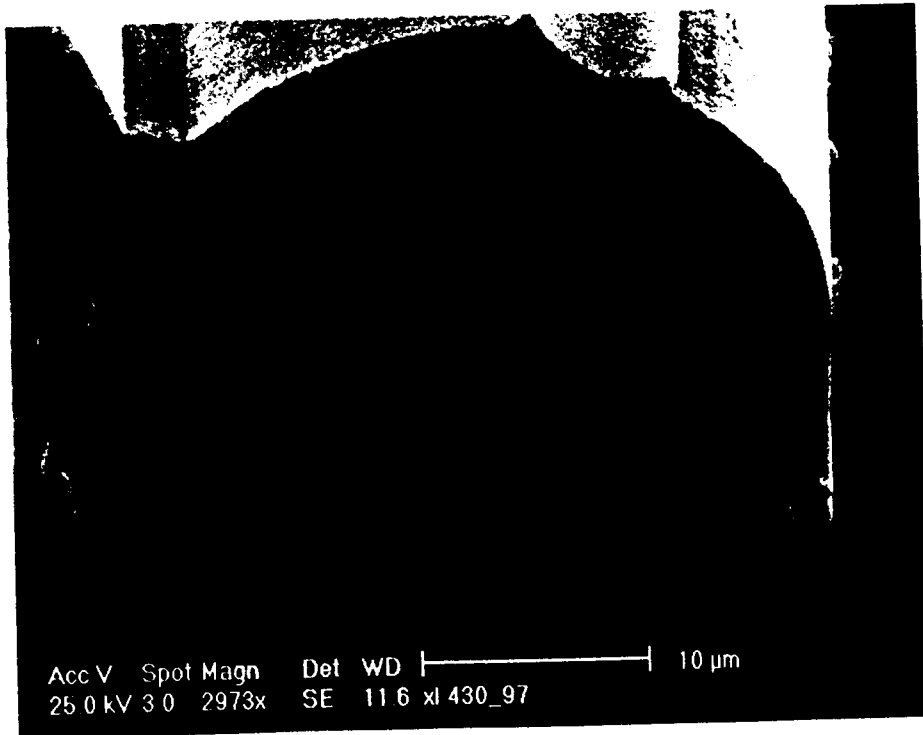


FIG. 1

09



msj