



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	101998900682488
Data Deposito	03/06/1998
Data Pubblicazione	03/12/1999

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	J		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
F	23	D		

Titolo

PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI PANNELLI IN FIBRE METALLICHE FUNZIONALIZZATI
CON CATALIZZATORI E PANNELLI COSI' PRODOTTI

S.I.B.
MI

MI 58 A 1245

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:
"PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI PANNELLI IN FIBRE
METALLICHE FUNZIONALIZZATI CON CATALIZZATORI E
PANNELLI COSÌ PRODOTTI"

a nome della ditta italiana SAES Getters S.p.A., con
sede in Lainate (Milano)

=====

La presente invenzione si riferisce ad un
processo per la produzione di pannelli in fibre
metalliche funzionalizzati con catalizzatori ed ai
pannelli così prodotti.

In particolare, l'invenzione si riferisce ad un
processo per la produzione di pannelli di fibre
metalliche la cui superficie è funzionalizzata con
catalizzatori per l'ossidazione di idrocarburi, che
possono trovare impiego in diversi dispositivi
impiegati per la combustione di idrocarburi tra cui
le caldaie ad uso domestico.

Le caldaie domestiche producono calore per
combustione di idrocarburi gassosi, con l'impiego
negli ultimi anni del solo metano. Con le caldaie
tradizionali per avere la combustione completa del
metano, evitando l'immissione nell'atmosfera di
specie incombuste e CO, è necessario raggiungere
temperature di circa 800°C; a queste temperature

però si ha la formazione indesiderata di ossidi di azoto, indicati genericamente come NO_x , che vengono poi emessi nell'atmosfera provocando gravi problemi di inquinamento. Per superare questo problema sono stati studiati diversi sistemi, tra cui quelli catalitici; questi ultimi sono quelli che permettono la combustione completa del metano a temperature d'esercizio inferiori, risolvendo così all'origine la formazione degli NO_x . In generale questi sistemi sono costituiti da un catalizzatore depositato su un substrato metallico o ceramico. Il substrato deve avere una struttura molto aperta, per consentire un facile passaggio della miscela aria/metano; per esempio, si possono impiegare reti metalliche, corpi metallici o ceramici con aperture, oppure pannelli o maglie costituiti da fibre metalliche o ceramiche.

L'articolo "Prestazioni di bruciatori fibrosi ad aria premiscelata a matrice ceramica e metallica", di Accornero et al., pubblicato sulla rivista "CH₄ Energia Metano", 1995, n.2, pagg. 20-33, descrive sistemi per la riduzione della temperatura di combustione del metano costituiti da pannelli realizzati con fibre di una lega Fe-Cr-Al, aventi in superficie uno strato di allumina su cui è depositato, con funzione di catalizzatore, uno

strato di manganito di lantanio, LaMnO_3 . L'articolo non descrive la preparazione dello strato di LaMnO_3 .

La domanda di brevetto WO 97/02092 descrive sistemi catalitici ottenuti a partire da un foglio metallico forato o una rete metallica su cui viene depositato uno strato ceramico poroso preferibilmente di allumina o zirconia, con tecniche quali quelle indicate dalle definizioni inglesi "plasma spraying", "flame spraying", "detonation spraying", ecc. Lo strato ceramico viene successivamente impregnato con una soluzione o sospensione di un precursore del catalizzatore, e in seguito ad opportuni trattamenti termici si ottiene il sistema catalitico finale. La produzione dei sistemi catalitici descritta in questo documento presenta però lo svantaggio che, con le tecniche sopra ricordate, si riesce a ricoprire con lo strato ceramico solo la faccia del substrato metallico rivolta verso gli ugelli di spruzzo; la ricopertura di due facce opposte di corpi essenzialmente planari, come i fogli metallici forati o le reti richiede due successive fasi di ricopertura, mentre la ricopertura di pannelli fibrosi non è possibile con le tecniche descritte nella domanda WO 97/02092, perché le particelle (o gocce) di materiale ceramico

aderiscono alla prima superficie con cui entrano in contatto, costituita dalle fibre più esterne.

Scopo della presente invenzione è quello di fornire un processo per la produzione di pannelli in fibre metalliche funzionalizzati con catalizzatori, così come di fornire i pannelli risultanti.

Questo scopo viene ottenuto secondo la presente invenzione con un processo che comprende i seguenti stadi:

- predisposizione di un pannello di fibre metalliche;
- crescita di un primo strato di ossido superficiale sulle fibre del pannello per ossidazione termica;
- formazione di un secondo strato di ossido poroso sul primo strato di ossido mediante nebulizzazione di una soluzione di un composto precursore dell'ossido del secondo strato e successiva decomposizione termica di detto composto precursore;
- funzionalizzazione del secondo strato di ossido con un catalizzatore.

Secondo possibilità alternative di realizzazione dell'invenzione, la formazione dello strato di ossido poroso e la sua funzionalizzazione

possono essere ottenute in due operazioni successive oppure contemporaneamente; in entrambi i casi, alle fasi di formazione del secondo strato di ossido e sua funzionalizzazione viene preferibilmente fatta seguire una fase di trattamento termico di stabilizzazione.

L'invenzione verrà descritta nel seguito con riferimento alle Figure, in cui:

- la Figura 1 mostra un pannello di fibre metalliche;

- la Figura 2 mostra la sezione di una fibra funzionalizzata ottenuta secondo una prima modalità realizzativa del processo dell'invenzione;

- la Figura 3 mostra la sezione di una fibra funzionalizzata ottenuta secondo una seconda modalità realizzativa del processo dell'invenzione;

- la Figura 4 mostra in modo schematico il "set-up" sperimentale per effettuare prove di combustione di metano;

- la Figura 5 riporta i risultati di due prove di combustione di metano, eseguite rispettivamente con un pannello di fibre metalliche funzionalizzato ottenuto secondo l'invenzione e con un pannello di confronto.

La Figura 1 mostra genericamente un pannello di

fibre metalliche funzionalizzato ottenibile secondo il processo dell'invenzione.

Facendo riferimento alle figure 2 e 3, vengono mostrate in sezione (con le varie parti costituenti non in scala) due fibre funzionalizzate ottenibili secondo due modalità alternative di realizzazione dell'invenzione. Le fibre funzionalizzate (20; 30) sono costituite da una fibra (21; 31) realizzata in metallo (22; 32), su cui è fatto crescere un primo strato (23; 33) di ossido (24; 34); su questo primo strato di ossido è poi depositato un secondo strato (25; 35) di ossido (26; 36) che in un caso ha depositato il catalizzatore (27) sulla superficie, mentre nell'altro caso ha il catalizzatore (37) distribuito in superficie e all'interno dello strato di ossido.

Pannelli di fibre metalliche (21; 31) adatti per l'invenzione possono essere realizzati in fibre di acciaio o, preferibilmente, di una lega contenente ferro, cromo e alluminio, più piccole percentuali di altri elementi, nota come Fecralloy[®] (marchio registrato della ditta UKAEA, Didcot, Gran Bretagna); questa lega ha caratteristiche refrattarie, per cui è adatta all'uso prolungato ad alte temperature, come nell'applicazione prevista

per bruciatori di caldaie. Pannelli in fibre di Fecralloy[®] possono essere ottenuti dalla ditta N.V. Bekaert SA, di Zwevegem, Belgio, e sono commercializzati con il nome Bekitherm[®]. I pannelli Bekitherm[®] possono essere formati secondo diverse geometrie e adattati ai diversi tipi di bruciatori; principalmente sono impiegati pannelli planari di geometria rettangolare, oppure pannelli sagomati a calotta emisferica.

Sulla superficie delle fibre dei pannelli di Fecralloy[®] viene fatto crescere un primo strato (23; 33) di ossido (24; 34) per trattamento ad alta temperatura in atmosfera ossidante. Impiegando la lega Fecralloy[®] lo strato di ossido che si forma sulla superficie delle fibre è costituito principalmente da ossido di alluminio; le caratteristiche di refrattarietà della lega sono dovute alla formazione dell'ossido. Il primo strato (23; 33) di ossido ha preferibilmente uno spessore compreso tra circa 5 e 25 nanometri. Il trattamento termico può essere fatto avvenire, per esempio, in forni o muffole, in atmosfera statica o in flusso; in entrambi i casi l'atmosfera può essere costituita da aria o essere un'atmosfera modificata, per esempio ossigeno, aria arricchita con ossigeno,

miscele azoto/ossigeno o vapor d'acqua. L'ottenimento degli spessori desiderati per il primo strato di ossido dipende dal tempo e dalla temperatura di trattamento. Questi parametri possono variare entro ampi limiti, e sono legati tra loro da una relazione di proporzionalità inversa; è possibile operare per tempi di circa 10 minuti a temperature di circa 1200°C, fino a tempi di circa 10 ore a temperature di circa 550°C. Preferibilmente si opera in aria, a temperature comprese tra circa 1000 e 1100°C per tempi compresi, rispettivamente, tra circa due ore e mezz'ora. Lo strato di ossido così formato è generalmente molto compatto.

La successiva fase del processo consiste nella formazione di un secondo strato (25; 35) di ossido (26; 36) sul primo. Questo secondo strato di ossido, a differenza del primo, è poroso e ha elevata superficie specifica, e rappresenta quindi un supporto ottimale per le specie catalitiche. Il secondo strato di ossido viene ottenuto mediante nebulizzazione di una soluzione di un composto precursore dell'ossido (26; 36) e successiva decomposizione termica del precursore. Il pannello di fibre metalliche ricoperto del primo strato (23; 33) di ossido viene mantenuto ad una temperatura

compresa tra circa 50 e 150°C; a temperature inferiori la velocità di evaporazione del solvente è troppo bassa, e buona parte della soluzione percola attraverso il pannello fibroso, con perdita di materiale e conseguente scarsa resa del metodo; a temperature superiori a circa 150°C l'evaporazione del solvente è invece troppo rapida, così che la soluzione non ha tempo di diffondere all'interno del pannello fibroso e si ottiene una ricopertura con il precursore dell'ossido solo delle fibre più esterne del pannello ed esposte verso l'ugello di spruzzo, mentre quelle più interne al pannello risultano essenzialmente non ricoperte.

La composizione della soluzione da nebulizzare può variare in una gamma di possibilità molto ampia. Per la scelta della composizione, è necessario definire anzitutto l'ossido che si vuole depositare, e di conseguenza scegliere una coppia precursore/solvente tale che la soluzione non risulti viscosa o presenti sospensioni colloidali, così da essere facilmente nebulizzabile.

Gli ossidi (26; 36) che possono costituire il secondo strato sono vari, tra cui per esempio ossido di alluminio, Al_2O_3 , ossido di silicio, SiO_2 , e loro combinazioni. Poiché il primo strato (23; 33) è

SIB
MI

- 11 -

composto essenzialmente da ossido di alluminio, per favorire l'adesione tra i due strati è preferibile impiegare questo stesso ossido per la formazione del secondo strato (25; 35).

Come precursori dell'ossido si usano sali facilmente solubili, come per esempio nitrati o acetati, o specie organometalliche come gli alcossidi, aventi formula generale $M(OX)_n$, dove M rappresenta il catione di cui si vuole ottenere l'ossido, X è un radicale idrocarburico e n corrisponde alla valenza del catione M. Come solventi si usano in genere acqua, alcoli inferiori o miscele idroalcoliche; per favorire l'omogeneità della soluzione, è possibile regolarne il pH a valori tali da impedire la formazione di specie colloidali.

Nel caso che si impieghi il pannello fibroso in Fecralloy[®] la soluzione nebulizzata contiene preferibilmente un precursore dell'ossido di alluminio. I precursori preferiti sono il nitrato, $Al(NO_3)_3$, e l'isopropilato $Al(-OCH(CH_3)_2)_3$. Come solvente, preferito è l'impiego di una miscela composta, in peso, da circa due terzi di acqua ed un terzo di alcool isopropilico. La concentrazione della soluzione è preferibilmente quella di saturazione,

che consente la resa maggiore a parità di tempo di operazione.

La soluzione così preparata viene nebulizzata sul pannello mantenuto ad una temperature compresa tra circa 50 e 150°C, generalmente tra circa 80 e 120°C, impiegando ugelli di spruzzo e modalità note nel ramo. I gas di trasporto per la nebulizzazione possono essere i più vari, per esempio aria, argon, azoto.

La formazione del secondo strato (25; 35) di ossido viene preferibilmente effettuata alternando fasi di nebulizzazione a fasi di riposo. Infatti, una nebulizzazione continua potrebbe portare al raffreddamento eccessivo del supporto, con la conseguenza prima accennata di una perdita eccessiva di soluzione per percolazione attraverso le fibre del pannello. L'impiego di soluzioni a concentrazione di saturazione evita che il deposito di precursore già formato venga dissolto ed asportato dalle successive nebulizzazioni di soluzione. È stato trovato che i risultati migliori si ottengono con nebulizzazioni successive di 2 minuti ciascuna, con una portata di nebulizzazione di circa 1 cc di soluzione per 100 cm² di superficie geometrica del pannello; le nebulizzazioni successive sono separate da fasi di

riposo di durata compresa tra circa 5 e 10 minuti. Spessori ottimali dello strato (25; 35) di ossido poroso si ottengono con un numero di nebulizzazioni variabile tra circa 10 e 100; gli spessori del secondo strato di ossido così ottenuti variano tra circa 80 e 200 nanometri.

Il pannello fibroso così ricoperto viene preferibilmente trattato in muffola in aria ad una temperatura di circa 500°C per un tempo compreso tra 1 e 3 ore. Questo trattamento ha lo scopo di rimuovere completamente il solvente che potrebbe essere rimasto nel deposito e di realizzare la conversione del composto precursore nell'ossido (26; 36) corrispondente. Questo trattamento termico può essere preceduto da un trattamento preventivo di rimozione del solvente, a temperature di circa 200-250°C per alcuni minuti.

L'ultima fase del processo dell'invenzione è la funzionalizzazione dello strato di ossido (25; 35) con il catalizzatore (27; 37) necessario per l'impiego previsto per il pannello fibroso. Nel caso dell'impiego per la combustione catalitica del metano, il catalizzatore è preferibilmente un metallo nobile scelto tra quelli dell'ottavo gruppo della tavola periodica, preferibilmente rodio (Rh) e

ancor più preferibilmente, palladio (Pd).

La fase di funzionalizzazione può essere realizzata seguendo diverse modalità realizzative del processo dell'invenzione.

In un primo caso si ottiene un pannello di fibre funzionalizzato in cui il catalizzatore (27) è presente solo sulla superficie dello strato (25) di ossido (26); per chiarezza, in figura 2 il catalizzatore è mostrato solo su una parte della superficie dello strato (25). Per ottenere questa configurazione è possibile immergere il pannello ricoperto con l'ossido poroso per un tempo di circa 10-100 minuti in una soluzione, contenente un composto precursore del catalizzatore, mantenuta a temperatura compresa tra circa 25 e 50°C. La soluzione del precursore del catalizzatore viene preparata secondo criteri analoghi a quelli prima illustrati per la soluzione da nebulizzare per la produzione del secondo strato di ossido. Il solvente è preferibilmente acqua, un alcol o una miscela idroalcolica. Come composti precursori del catalizzatore si usano preferibilmente nitrati semplici; nel caso della funzionalizzazione con Rh o Pd è anche possibile l'impiego di sali in cui il catione è un complesso amminico del metallo. Il

pannello viene successivamente estratto dalla soluzione e trattato a 500°C per circa 30-120 minuti per la conversione del precursore del catalizzatore, in ambiente riducente o di aria a seconda che si desideri ottenere il catalizzatore in forma di metallo elementare o di ossido.

In alternativa, è possibile nebulizzare la soluzione contenente il precursore del catalizzatore secondo le modalità già descritte per la fase di formazione dello strato di ossido poroso, mantenendo il substrato ad una temperatura di circa 50°C e ripetendo la nebulizzazione 1-10 volte. Anche in questo caso è preferibile fare seguire un trattamento termico in muffola a circa 500°C per realizzare la conversione del precursore del catalizzatore a metallo elementare o ossido e stabilizzare il deposito del catalizzatore.

In entrambi i casi, la concentrazione della soluzione del composto del catalizzatore è di circa 1% in peso di metallo sul peso della soluzione. Nel caso del palladio, il precursore preferito è il nitrato, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$.

Operando secondo una modalità alternativa di realizzazione dell'invenzione, le operazioni di formazione dello strato (35) di ossido poroso (36) e

di funzionalizzazione con catalizzatore (37) sono effettuate contemporaneamente, e si ottiene un pannello funzionalizzato in cui il catalizzatore è presente sia sulla superficie che all'interno dello strato (35) di ossido; per chiarezza, in figura 3 il catalizzatore è mostrato solo in una parte dello strato (35). In questo caso sul pannello di fibre ricoperte dal solo primo strato (33) di ossido compatto viene nebulizzata, secondo le modalità viste in precedenza, una soluzione che contiene sia il precursore dell'ossido poroso (36) che il precursore del catalizzatore (37). Questa via alternativa di produzione dei pannelli fibrosi funzionalizzati ha il vantaggio di richiedere un minor numero di operazioni, ma in questo caso parte del catalizzatore rimane all'interno della struttura dell'ossido poroso e non è quindi disponibile per la sua funzione catalitica.

L'invenzione verrà ulteriormente illustrata dai seguenti esempi. Questi esempi non limitativi illustrano alcune forme realizzative destinate ad insegnare agli esperti del ramo come mettere in pratica l'invenzione ed a rappresentare il modo migliore considerato per la realizzazione dell'invenzione.

ESEMPIO 1

Un pannello Bekitherm[®] di dimensioni laterali 100 x 200 mm e spessore circa 5 mm, realizzato in fibre di lega Fecralloy[®], viene trattato in muffola a 1100°C per mezz'ora in aria statica. A parte viene preparata una soluzione satura di nitrato di alluminio nonaidrato, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, ottenuta aggiungendo il sale ad una miscela composta da 100 cc di acqua distillata e 50 cc di alcool isopropilico, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-OH}$, fino a che nel recipiente rimane corpo di fondo costituito dal nitrato d'alluminio. 10 cc della soluzione limpida sovrastante il corpo di fondo vengono prelevati ed inseriti nel serbatoio di un dispositivo di spruzzo di tipo noto, a ugello con pescante nel fondo del serbatoio. Il pannello estratto dalla muffola viene lasciato raffreddare e posto su una piastra riscaldante la cui temperatura è regolata a 80°C. La soluzione viene nebulizzata sul pannello alternando fasi di nebulizzazione, di circa 30 secondi l'una, a fasi di riposo, di circa 5 minuti l'una; la nebulizzazione di tutta la soluzione richiede 30 fasi di nebulizzazione. Il pannello viene riscaldato a 200°C per 2 minuti, per facilitare la rimozione completa del solvente, e successivamente a 500°C per 1 ora in aria per convertire il nitrato di

alluminio in ossido di alluminio. Il pannello viene poi raffreddato a 50°C, e su questo vengono nebulizzati 6 cc di una soluzione di nitrato di palladio in acqua distillata, in 10 fasi di nebulizzazione successive, secondo le modalità viste per la nebulizzazione della soluzione di nitrato di alluminio. Il pannello viene infine trattato, in aria, prima a 500°C per 1 ora e successivamente a 750°C per 1 ora.

ESEMPIO 2

Viene valutata l'efficienza nella conversione del metano del pannello fibroso funzionalizzato preparato come descritto nell'Esempio 1. La prova viene effettuata inviando una miscela di composizione nota contenente metano ed ossigeno, a temperatura predeterminata, sul pannello catalitico, e misurando la percentuale di metano incombusta in uscita dal sistema di misura mediante un rivelatore di composti organici T.O.C. ("Total Organic Carbon") della ditta Nira Instruments, mod. 801-F. Il sistema di misura è schematizzato in Figura 4. Sono presenti un serbatoio (41) del gas da analizzare, ed un serbatoio (42) di aria impiegata come gas di riferimento, collegati, rispettivamente attraverso le linee 43 e 44, ad un sistema di valvole

(schematizzato in Figura come elemento 45) che invia tramite la linea 46 alla camera di misura 47 alternativamente il gas di riferimento e la miscela da analizzare. La camera di misura consiste in un cilindro metallico di diametro interno 26 mm, alto 200 mm. Dal pannello fibroso funzionalizzato dell'esempio 1 viene tagliato un disco (48) di altezza circa 8 mm e diametro 26 mm, pari al diametro interno della camera di misura. Il disco 48 viene posizionato a metà altezza della camera di misura, nella zona a maggiore uniformità di temperatura, sostenuto da cilindretti di quarzo (49), di diametro 4 mm e altezza 4 mm, che, oltre a sostenere il campione, hanno lo scopo di distribuire omogeneamente sul disco 48 il flusso di gas in entrata. La camera di misura è posizionata verticalmente, ed il gas fluisce dal basso verso l'alto. Il gas in uscita dalla camera 47 viene inviato attraverso la linea 50 al rilevatore T.O.C. 51.

Prima della prova, il campione viene trattato all'interno della camera di misura 47 a 400°C per un'ora in flusso di aria per rimuovere eventuali impurezze. Il campione viene poi lasciato raffreddare fino a 300°C, temperatura iniziale della

prova, mantenendolo sempre in flusso di aria di 15 Nlitri/min. Dopo 5 minuti da quando la temperatura si è stabilizzata a 300°C, si effettua la prima analisi con il rilevatore T.O.C., sul quale viene inviato un campione di 0,2 cc di aria in uscita della camera di misura; questa misura dà il valore di confronto per la misura a 300°C. Successivamente, nella camera di misura, mantenuta a 300°C viene inviata la miscela di prova, di composizione percentuale in volume metano 1%, aria 30% e azoto 69%, allo stesso flusso di 15 Nlitri/min; il gas in uscita dalla camera 47 viene inviato al rilevatore 51, che misura la quantità di metano residua. Dal valore di metano residuo, confrontato con la concentrazione del metano in entrata nella camera di misura, si determina la percentuale di conversione del metano sul campione a 300°C. La prova viene ripetuta ad intervalli di 50°C fino a 600°C, alternando aria e miscela metano/aria/azoto.

I risultati della prova, come percentuale di conversione del metano (%) in funzione della temperatura in °C vengono riportati in Figura 5 come curva 1.

ESEMPIO 3

Viene ripetuta la prova dell'esempio 2. I

risultati della prova vengono riportati in Figura 5 come curva 2.

ESEMPIO 4 (COMPARATIVO)

La prova dell'esempio 2 viene ripetuta con un pannello preparato secondo le modalità dell'esempio 1 ma non funzionalizzato con il metallo nobile. Il risultato di questa prova viene riportato in Figura 5 come curva 3.

Come si nota dai risultati riportati in Figura 5, i pannelli funzionalizzati realizzati secondo l'invenzione sono efficaci nel ridurre la temperatura di combustione del metano; in particolare, con questi pannelli la combustione del metano inizia già a 300°C, e a 600°C si raggiungono valori compresi tra il 60 e il 70% di conversione, mentre con pannelli non funzionalizzati a 600°C non si ha conversione di metano rilevabile.

Il processo dell'invenzione consente di ricoprire con ossidi (26; 36) e successivamente funzionalizzare con catalizzatori (27; 37) tutta la superficie delle fibre di un pannello fibroso, a differenza di tecniche come "plasma spray", "flame pyrolysis" o simili, col cui impiego si riescono a ricoprire e funzionalizzare solo superfici rivolte e direttamente esposte verso gli ugelli di spruzzo.

SIB
MI

- 22 -

Ciò consente inoltre di produrre pannelli fibrosi funzionalizzati di geometria complesse, come per esempio calotte, in cui tutta la superficie disponibile di fibre è funzionalizzata, cosa che non risulta possibile con i metodi della tecnica nota.

RIVENDICAZIONI

1. Processo per la produzione di pannelli (1) in fibre metalliche funzionalizzati con catalizzatori comprendente le seguenti operazioni:

- predisposizione di un pannello di fibre metalliche (21; 31);

- crescita di un primo strato (23; 33) di ossido (24; 34) superficiale sulle fibre del pannello per ossidazione termica;

- formazione di un secondo strato (25; 35) di ossido (26; 36) poroso sul primo strato di ossido mediante nebulizzazione di una soluzione di un composto precursore dell'ossido del secondo strato e successiva decomposizione termica di detto composto precursore;

- funzionalizzazione del secondo strato di ossido con un catalizzatore (27; 37).

2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui la formazione dello strato (25) di ossido (26) poroso e la sua funzionalizzazione sono realizzate in due operazioni successive.

3. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui il pannello di fibre metalliche comprende fibre (21) di una lega contenente ferro, cromo e alluminio.

4. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui

l'operazione di crescita del primo strato (23) di ossido (24) superficiale sulle fibre (21) del pannello viene realizzata per ossidazione delle fibre in aria, ossigeno, miscele aria/ossigeno o miscele azoto/ossigeno o vapor d'acqua.

5. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui l'ossidazione avviene a temperature comprese tra circa 550 e 1200°C, per tempi compresi tra 10 minuti e 10 ore.

6. Processo secondo la rivendicazione 5 in cui l'ossidazione avviene a temperature comprese tra circa 1000 e 1100°C, per tempi compresi tra mezz'ora e 2 ore.

7. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui il secondo strato di ossido (25) è costituito da ossido di alluminio, ossido di silicio, o loro combinazioni.

8. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui il composto precursore dell'ossido del secondo strato è un nitrato, un acetato o un composto organometallico di alluminio o silicio.

9. Processo secondo la rivendicazione 8 in cui il composto precursore dell'ossido del secondo strato è un alcossido di alluminio o silicio di formula generale $M(OX)_n$, in cui M è alluminio o

silicio, X è un radicale idrocarburico e n corrisponde alla valenza del catione M.

10. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui il composto precursore dell'ossido del secondo strato è solubilizzato in acqua, alcoli o miscele idroalcoliche.

11. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui durante la formazione di un secondo strato di ossido il pannello di fibre metalliche ricoperte con il primo strato (23) di ossido (24) viene mantenuto ad una temperatura compresa tra circa 50 e 150°C.

12. Processo secondo la rivendicazione 11 in cui la temperatura viene mantenuta tra circa 80 e 120°C.

13. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui l'operazione di formazione del secondo strato (25) di ossido (26) viene realizzata alternando fasi di nebulizzazione a fasi di riposo.

14. Processo secondo la rivendicazione 13 in cui le fasi nebulizzazioni durano circa 2 minuti, con una portata di soluzione di circa 1 cc per 100 cm² di superficie di pannello e le fasi di riposo durano circa tra 5 e 10 minuti.

15. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui l'operazione di formazione del secondo strato (25)

di ossido (26) viene seguita da un trattamento termico di stabilizzazione dell'ossido (26) realizzato in aria a temperatura di circa 500°C per un tempo compreso tra circa 1 e 3 ore.

16. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui il catalizzatore (27) è un metallo nobile scelto tra i metalli dell'ottavo gruppo della tavola periodica.

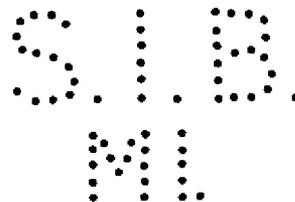
17. Processo secondo la rivendicazione 16 in cui il catalizzatore è scelto tra palladio e rodio.

18. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui l'operazione di funzionalizzazione con il catalizzatore (27) è realizzata immergendo il pannello ricoperto con il secondo strato (25) di ossido (26) in una soluzione contenente un precursore del catalizzatore.

19. Processo secondo la rivendicazione 18 in cui, quando il catalizzatore è palladio o rodio, il precursore è scelto tra i nitrati o i complessi amminici dei metalli.

20. Processo secondo la rivendicazione 19 in cui il pannello, dopo estrazione dalla soluzione del precursore del catalizzatore, viene trattato a circa 500°C per un tempo compreso tra circa 30 e 120 minuti.

21. Processo secondo la rivendicazione 20 in



cui il trattamento termico è realizzato in ambiente riducente.

22. Processo secondo la rivendicazione 20 in cui il trattamento termico è realizzato in aria.

23. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui l'operazione di funzionalizzazione con il catalizzatore (27) è realizzata nebulizzando una soluzione di un precursore del catalizzatore sul pannello mantenuto ad una temperatura circa 50°C.

24. Processo secondo la rivendicazione 23 comprendente inoltre come ultima operazione un trattamento termico realizzato in aria a temperatura di circa 500°C per un tempo compreso tra circa 1 e 3 ore.

25. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui la formazione dello strato (35) di ossido (36) poroso e la sua funzionalizzazione vengono realizzate in una singola operazione.

26. Processo secondo la rivendicazione 25 in cui il pannello di fibre metalliche comprende fibre (31) di una lega contenente ferro, cromo e alluminio.

27. Processo secondo la rivendicazione 25 in cui l'operazione di crescita del primo strato (33) di ossido (34) superficiale sulle fibre (31) del

pannello viene realizzata in aria, ossigeno, miscele aria/ossigeno o miscele azoto/ossigeno o vapor d'acqua.

28. Processo secondo la rivendicazione 27 in cui l'operazione di crescita del primo strato (33) di ossido (34) superficiale sulle fibre del pannello viene realizzata a temperature comprese tra circa 550 e 1200°C, per tempi compresi tra 10 minuti e 10 ore.

29. Processo secondo la rivendicazione 28 in cui detta operazione di crescita viene realizzata a temperature comprese tra 1000 e 1100°C, per tempi compresi tra mezz'ora e 2 ore.

30. Processo secondo la rivendicazione 25 in cui il secondo strato (35) di ossido (36) comprende ossido di alluminio, ossido di silicio o loro combinazioni, e contiene disperso un catalizzatore (37) scelto tra i metalli dell'ottavo gruppo della tavola periodica.

31. Processo secondo la rivendicazione 25 in cui il secondo strato (35) di ossido comprendente il catalizzatore viene prodotto per nebulizzazione di una soluzione contenente un precursore dell'ossido del secondo strato e un precursore del catalizzatore.

32. Processo secondo la rivendicazione 31 in la soluzione comprende un precursore dell'ossido del secondo strato scelto tra un nitrato, un acetato o un composto organometallico di alluminio o silicio, un precursore del catalizzatore scelto tra i nitrati o i complessi amminici di palladio o rodio e un solvente scelto tra acqua, alcoli e miscele idroalcoliche.

33. Processo secondo la rivendicazione 32 in cui il composto precursore dell'ossido del secondo strato è un alcossido di alluminio o silicio di formula generale $M(OX)_n$, in cui M è alluminio o silicio, X è un radicale idrocarburico e n corrisponde alla valenza del catione M.

34. Processo secondo la rivendicazione 31 in cui il pannello di fibre metalliche ricoperte del primo strato di ossido (33) viene mantenuto ad una temperatura compresa tra circa 50 e 150°C.

35. Processo secondo la rivendicazione 34 in cui la temperatura viene mantenuta tra circa 80 e 120°C.

36. Processo secondo la rivendicazione 31 in cui l'operazione di nebulizzazione della soluzione viene realizzata alternando fasi di nebulizzazione a fasi di riposo.

37. Processo secondo la rivendicazione 36 in cui le fasi nebulizzazioni durano circa 2 minuti, con una portata di soluzione di circa 1 cc per 100 cm² di superficie di pannello e le fasi di riposo durano circa tra 5 e 10 minuti.

38. Processo secondo la rivendicazione 31 in cui l'operazione di formazione del secondo strato (35) di ossido (36) comprendente il catalizzatore (37) viene seguita da un trattamento termico a temperatura di circa 500°C per un tempo compreso tra circa 1 e 3 ore.

39. Processo secondo la rivendicazione 38 in cui il trattamento termico è realizzato in ambiente riducente.

40. Processo secondo la rivendicazione 38 in cui il trattamento termico è realizzato in aria.

41. Pannello (1) in fibre metalliche (21; 31) funzionalizzato con catalizzatori (27; 37) prodotto secondo il processo della rivendicazione 1.

pp. SAES GETTERS S.p.A

Il Mandatario:

Silvano Adorno
Ing. Silvano ADORNO

(Società Italiana Brevetti S.p.A.)
N° iscr. Albo 178 BM

MI/011639

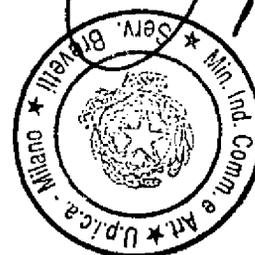
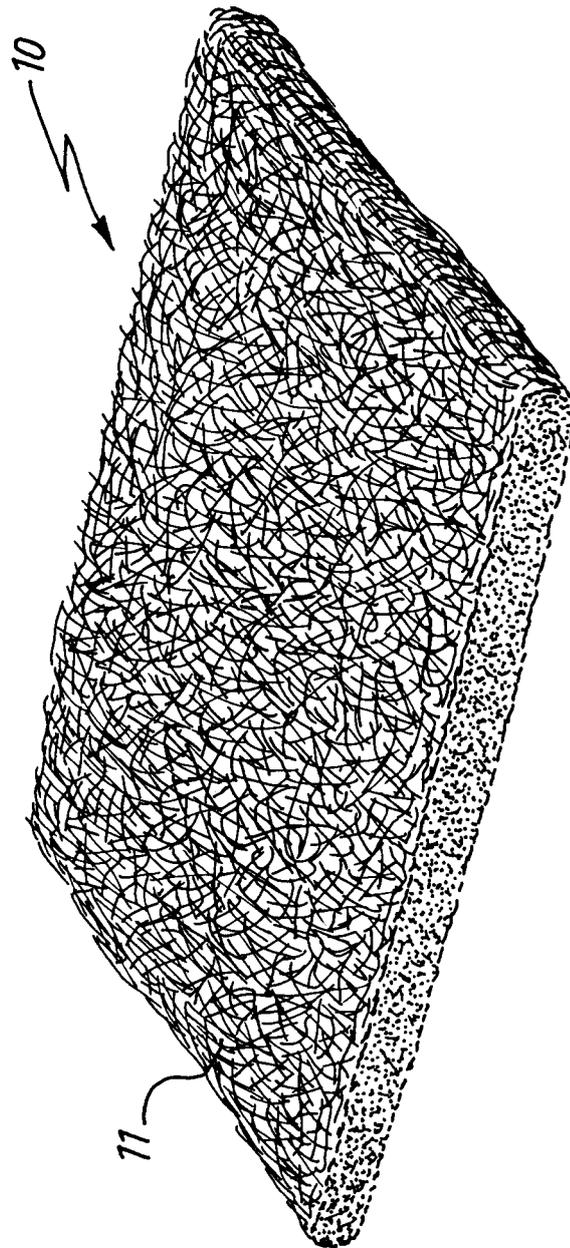


Fig. 1



BREV. MI - R
002502



Il Mandatario: 

SOCIETÀ ITALIANA BREVETTI S.p.A.

Ing. Silvano ADORNO

N° iscr. Albo 178 RM

Fig. 2

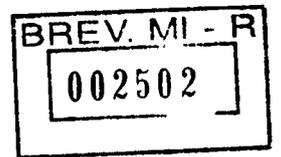
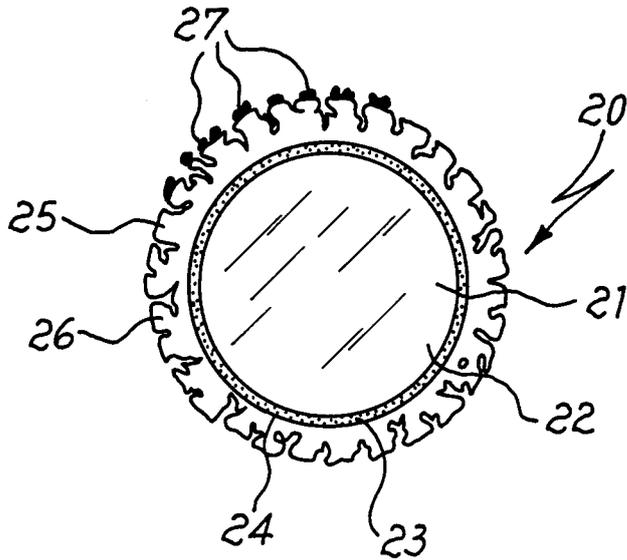
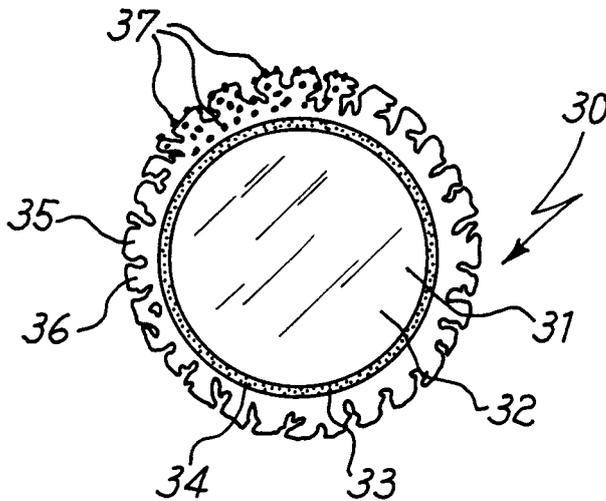
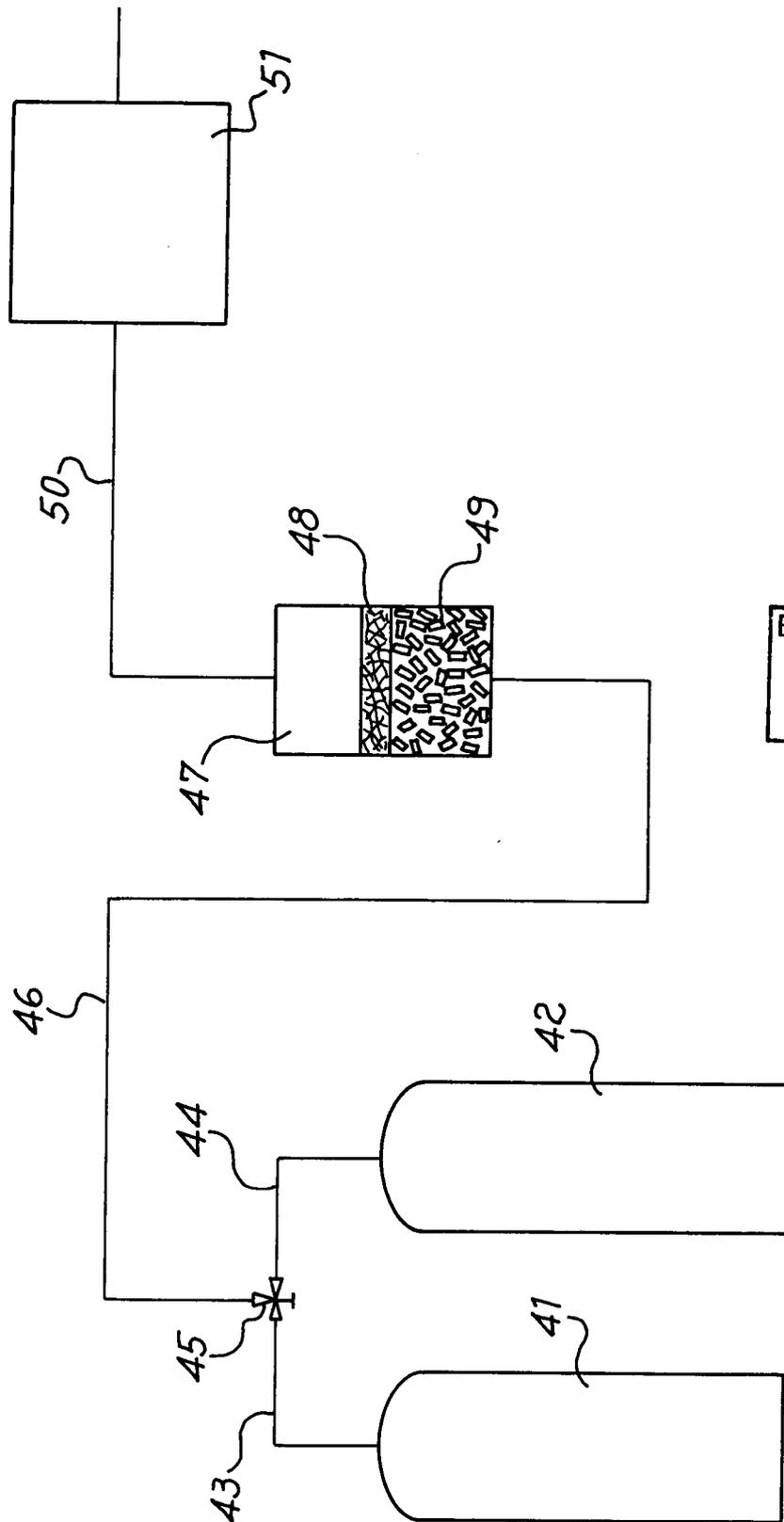


Fig. 3



Il Mandatario: 
Ing. Silvano ADORNO

Fig. 4



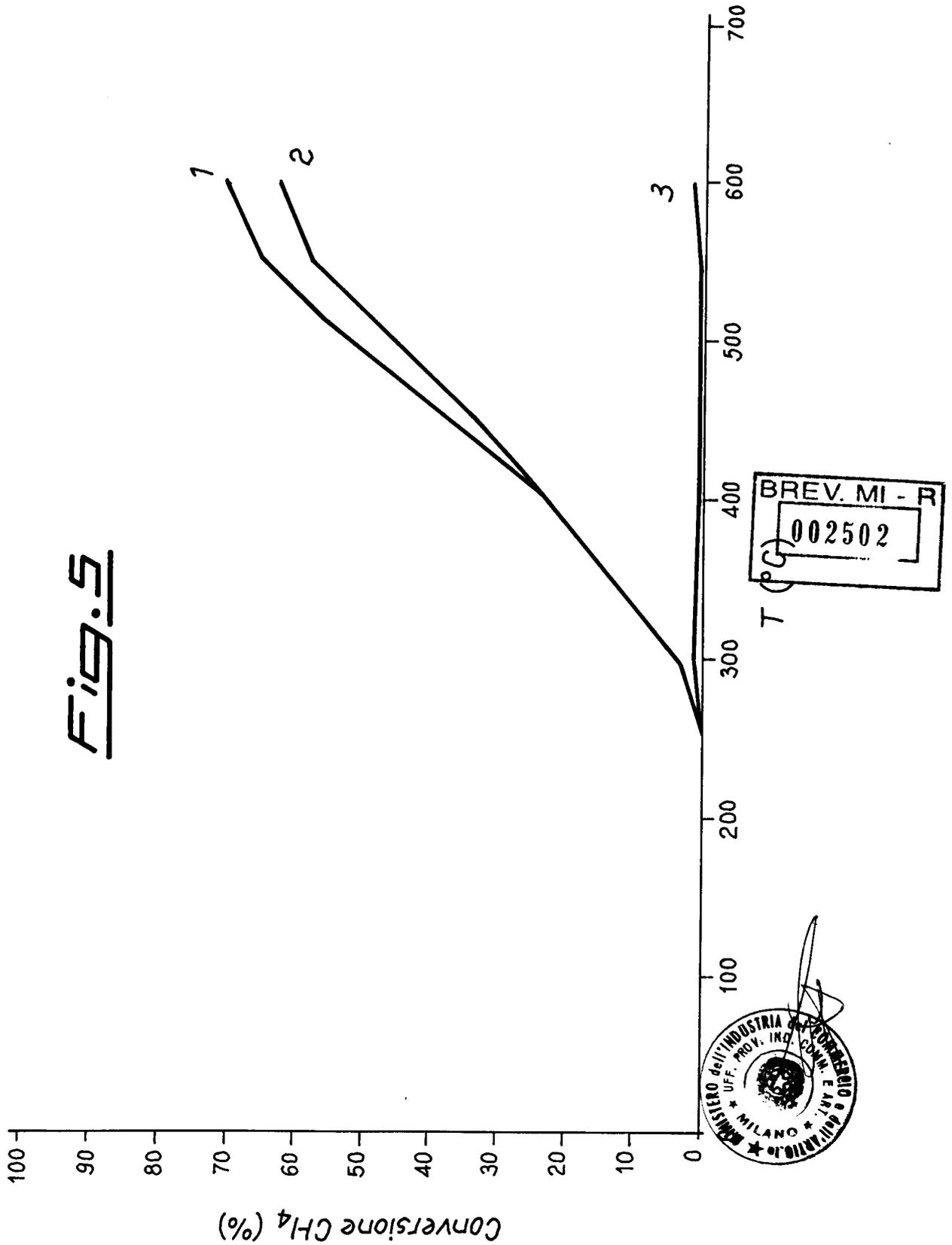
BREV. MI - R
002502



Il Mandatario: *[Signature]*

Ing. Silvano ADORNO

Fig. 5



BREV. MI - R
002502



Il Mandatario: *[Signature]*
Ing. Silvano ADORNO
N° iscr. Albo 170 PM