



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

# UIBM

|                           |                        |
|---------------------------|------------------------|
| <b>DOMANDA NUMERO</b>     | <b>101997900613062</b> |
| <b>Data Deposito</b>      | <b>23/07/1997</b>      |
| <b>Data Pubblicazione</b> | <b>23/01/1999</b>      |

| <b>Sezione</b> | <b>Classe</b> | <b>Sottoclasse</b> | <b>Gruppo</b> | <b>Sottogruppo</b> |
|----------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|
| B              | 01            | J                  |               |                    |

Titolo

**PROCEDIMENTO PER L'ASSORBIMENTO SELETTIVO DI OSSIDI DI AZOTO.**

B097A 000453

Titolo: Procedimento per l'assorbimento selettivo di ossidi di azoto.

A nome: CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE E

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI BOLOGNA

con sede rispettivamente a Roma e a Bologna.

Inventori designati : MATACOTTA Francesco Cino e CALESTANI Gianluca

Depositato il

23 LUG. 1997

con il N.

\* \* \*

La presente invenzione riguarda un procedimento per l'assorbimento selettivo di ossidi di azoto  $\text{NO}_x$  da miscele gassose che li contengono ed i composti utilizzabili per tale assorbimento.

Riguarda in particolare l'assorbimento degli ossidi di azoto dai gas di scarico di motori a combustione interna.

Nella letteratura (M. Machida et al - J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1990) p. 1165 e in New Frontiers in Catalysis, Proc. of the 10<sup>th</sup> Intern. Congress on Catalysis, Budapest, Hungary, Elsevier (1993) p. 2644) sono descritti ossidi misti di bario rame a cui viene attribuita la formula  $\text{BaCuO}_x$  in cui x assume i valori di 2.1 e 2.5, in grado di assorbire reversibilmente gli ossidi di azoto operando in un certo intervallo di temperatura, fissandoli come nitriti e nitrati di bario, e di rilasciarli per riscaldamento a temperature superiori a quelle di assorbimento ripristinando la struttura degli ossidi di partenza.

Gli ossidi misti sopra citati sono molto reattivi anche verso il biossido di carbonio che fissano come carbonato di bario molto stabile il quale, depositandosi sulla superficie del materiale, ne inibisce l'ulteriore capacità di assorbimento.

L'elevata reattività verso il biossido di carbonio preclude quindi la possibilità di

Dr. Ing. Guido Modiano, S. Lara Modiano  
Vera Modiano, Dr. Ing. Nemo Zanotti,  
Dr. Ing. Vincenzo di Francia, Carlo Venturoli

impiego dei composti  $BaCuO_x$  quali assorbitori di ossidi di azoto da miscele ricche in biossido di carbonio quali i gas di scarico degli autoveicoli.

Si è cercato di ovviare a tale inconveniente impiegando miscele di  $BaCuO_{2,1}/MnO_2$  che risultano poco sensibili alla carbonatazione.

Si è infine trovato che i composti  $BaCuO_x$  tendono a perdere col tempo la loro capacità di assorbimento degli ossidi di azoto.

Dalla domanda EP-A-666 102 è noto l'impiego di adsorbitori degli ossidi di azoto dai gas di scarico di motori progettati per funzionare con un eccesso di ossigeno nella miscela aria/benzina, in grado di adsorbire NO e di convertirlo a  $NO_2$  per azione dell'ossigeno in eccesso presente nella miscela.

Quando il motore funziona in difetto di ossigeno (miscela aria/benzina ricca in benzina) il biossido di azoto adsorbito reagisce con i gas riducenti presenti nella miscela (CO e idrocarburi incombusti) passando a  $N_2$  e ossidando i riducenti a  $CO_2$  e  $H_2O$ .

Gli adsorbitori impiegati nella domanda europea sono costituiti essenzialmente da miscele di carbonato di bario e ossido di rame formate in situ in fase di preparazione per decomposizione di nitrato di rame e di acetato di bario in rapporti Ba/Cu compresi entro ampi intervalli (da 1:3 a 3:1).

Gli adsorbitori succitati sono però del tutto inattivi nel fissare gli ossidi di azoto in assenza o in difetto di ossigeno, come ad esempio quando il motore, all'avviamento, funziona con miscele aria/benzina ricche in benzina.

Inoltre, la finestra di temperatura in cui gli adsorbitori sono attivi è spostata verso le alte temperature non rendendo possibile così l'adsorbimento quando il motore funziona a freddo.

**Dr. Ing. Guido Modiano, S. Lara Modiano  
Vera Modiano, Dr. Ing. Nemo Zanotti,  
Dr. Ing. Vincenzo di Francia, Carlo Venturoli**

Si è ora inaspettatamente trovato che composti di formula  $Ba_2Cu_3O_{5+d}$  dove  $d$  è un numero compreso tra 0.6 a 1, sono in grado di assorbire selettivamente gli ossidi di azoto  $NO_x$  da miscele gassose ricche in biossido di carbonio, contenenti eventualmente inquinanti quali  $CO$ ,  $SO_2$ , idrocarburi e loro miscele. L'assorbimento avviene a temperature tra ca.  $180^\circ C$  e  $480^\circ C$  operando a pressione atmosferica.

Si è inoltre trovato, e ciò costituisce un ulteriore aspetto dell'invenzione, che la cinetica di assorbimento degli ossidi di azoto viene notevolmente accelerata dalla presenza nelle miscele di vapore acqueo. Nel caso di  $NO_2$ , la presenza di ossigeno e di umidità sposta l'assorbimento verso temperature relativamente basse comprese tra ca.  $180^\circ C$  e temperatura ambiente. Preferibilmente l'assorbimento di  $NO_2$  viene effettuato a temperature superiori a  $35^\circ C-40^\circ C$ .

A seguito dell'assorbimento di quantità rilevanti di ossidi  $NO_x$ , i composti  $Ba_2Cu_3O_{5+d}$  si decompongono formando: nitrito di bario e ossidi di rame mono- e bivalente se esposti a  $NO$  in assenza di ossigeno; nitrato di bario e ossido di rame bivalente se esposti a  $NO_2$  oppure  $NO$  in presenza di ossigeno.

Le curve termogravimetriche riportate in figura 1 e 2 mostrano l'andamento dell'assorbimento di  $NO$  e  $NO_2$  in funzione della temperatura (assorbimento di miscele di 2,5% di  $NO$  e 3% di  $O_2$  in elio, con velocità spaziale di 3000/h e 2,5% di  $NO_2$  e 2% di  $O_2$  in elio/azoto con velocità spaziale di 3000/h e velocità di riscaldamento di  $20^\circ C/min$ . (percentuali espresse in volume).

Per riscaldamento a temperature superiori a ca.  $480^\circ C$  i composti formati incominciano a decomporsi cedendo gli ossidi di azoto e ripristinando la struttura  $Ba_2Cu_3O_{5+d}$  dei composti di partenza.

**Dr. Ing. Guido Modiano, S. Lara Modiano  
Vera Modiano, Dr. Ing. Nemo Zanotti,  
Dr. Ing. Vincenzo di Francia, Carlo Venturoli**

A temperature superiori a 480°C il nitrito e nitrato di bario e l'ossido di rame cominciano a reagire tra di loro formando il composto  $Ba_2Cu_3O_6$  e liberando rispettivamente NO e  $NO_2$  ed eventualmente ossigeno. Nell'intervallo tra 480°C e 700°C si ha coesistenza di  $Ba_2Cu_3O_6$  con il nitrito e il nitrato di bario e l'ossido di rame; la frazione  $Ba_2Cu_3O_6$  aumenta con la temperatura e il tempo.

La selettività dei composti  $Ba_2Cu_3O_{5+d}$  nei confronti di  $CO_2$  dipende molto dal metodo di preparazione.

Si è trovato, e ciò costituisce un altro aspetto dell'invenzione, che i composti in questione ed in particolare il composto  $Ba_2Cu_3O_6$  aumentano notevolmente la resistenza alla carbonatazione se gli stessi vengono preparati a partire da nitrato di bario e ossido di rame intimamente miscelati nel rapporto cationico di 2:3, riscaldando poi la miscela a 640°C - 650°C in flusso di aria fino a che il nitrato di bario non è completamente decomposto e raffreddando poi in flusso d'aria con velocità di non più di 20°C/min.

L'aria può essere sostituita da miscele ossigeno/azoto o ossigeno/gas inerte contenenti fino a 25g/m<sup>3</sup> di vapore acqueo e fino a 400 ppm di  $CO_2$ .

Si è inoltre trovato che la presenza di ossidi di azoto in fase di raffreddamento del materiale oppure aggiunti nell'atmosfera di reazione a completamento della sintesi, favoriscono la formazione dei materiali resistenti alla carbonatazione.

La curva di carbonatazione in funzione della temperatura tipica del composto  $Ba_2Cu_3O_6$  così preparato è riportata in figura 3 (flusso di 10%  $CO_2$ , 10%  $H_2O$ , complemento miscele di azoto e argo, esposizione 5 ore, percentuali in volume).

**Dr. Ing. Guido Modiano, S. Lara Modiano  
Vera Modiano, Dr. Ing. Nemo Zanotti,  
Dr. Ing. Vincenzo di Francia, Carlo Venturoli**

La curva di carbonatazione del composto supportato su allumina è simile a quella del composto sopra indicato. La preparazione viene effettuata immergendo ossido di alluminio poroso previamente disidratato in una soluzione prossima alla saturazione di nitrato di bario e nitrato di rame in acqua deionizzata impiegando un rapporto ioni bario/ioni rame di 2:3 ed operando a temperature tra 20°C e 80°C.

Il materiale impregnato della soluzione viene essiccato a 110°C -150°C e successivamente sottoposto al trattamento termico più sopra descritto (reazione a 640°C - 650°C e poi raffreddamento con velocità di non più di 20°C/min.).

La procedura può essere ripetuta al fine di aumentare il riempimento dei pori dell'ossido di alluminio fino a saturazione.

Per ogni ciclo di impregnazione/trattamento termico si ottiene circa 3.5% in peso di composto supportato.

Dalla curva di figura 3 risulta che il composto  $Ba_2Cu_3O_6$  preparato come sopra indicato non è sensibile alla carbonatazione fino a ca. 420°C (meno dello 0.4% di aumento in peso dopo 5h di esposizione). L'aumento è inferiore al 2% a 500°C, sempre dopo 5h di esposizione.

La resistenza alla carbonatazione diminuisce notevolmente se il composto  $Ba_2Cu_3O_6$  viene preparato a 800°C raffreddando poi rapidamente fino a temperatura ambiente (velocità intorno a 5°C/sec).

In tabella I sono riportati gli aumenti in peso a seguito di trattamenti isotermi in NO 1% in volume, 99%  $N_2$  di  $Ba_2Cu_3O_6$  in confronto col "composto"

$BaCuO_{2.5}$  preparato secondo i metodi descritti in letteratura.

Dr. Ing. Guido Modiano, S. Lara Modiano  
Vera Modiano, Dr. Ing. Nemo Zanotti,  
Dr. Ing. Vincenzo di Francie, Carlo Venturoli

**Tabella 1**

|  |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|
| <b>"BaCuO<sub>2.5</sub>"</b>                     | 300°C | 400°C | 500°C |
| 12 ore   | 17.4% | 17.1% | 7.9%  |
| 36 ore   | 17.3% | 17.4% | 11.5% |
| 60 ore   | 17.5% | 17.4% | 12.9% |
| <b>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub></b> | 300°C | 400°C | 500°C |
| 12 ore   | 17.8% | 16.5% | 11.7% |
| 36 ore   | 19.5% | 19.8% | 19.3% |
| 60 ore   | 21.7% | 21.5% | 18.2% |

Dalla tabella risulta che il composto BaCuO<sub>2.5</sub> cessa di assorbire dopo ca. 12h a temperature tra 300°C e 400°C mentre l'assorbimento continua a 500°C. L'assorbimento a 500°C è di un po' superiore alla metà dell'assorbimento di Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> che invece continua ad assorbire per tempi prolungati a tutte le temperature da 300°C a 500°C.

Lo spettro Raman del composto Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> resistente alla carbonatazione riportato in figura 4, mostra che a numero d'onda 633±3 cm<sup>-1</sup> è presente un modo di intensità compresa tra 0% e 30% dell'intensità del modo che compare a 598±5 cm<sup>-1</sup>, oppure tale modo è assente.

Risulta inoltre che a numero d'onda 560±5 cm<sup>-1</sup> è presente un modo di intensità inferiore al 30% dell'intensità del modo che compare a 598±5 cm<sup>-1</sup>.

Centrata a numero d'onda 520±7 cm<sup>-1</sup> è presente una banda a forma

Dr. Ing. Guido Modiano, S. Lara Modiano  
Vera Modiano, Dr. Ing. Nemo Zanotti,  
Dr. Ing. Vincenzo di Francia, Carlo Venturoli

simmetrica con intensità compresa tra il 20% e 40% dell'intensità del modo che compare a  $598 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ .

La registrazione degli spettri Raman è stata effettuata con apparecchiatura Dilor LabRam impiegando un raggio laser a 632.8 nm, di intensità 1mW, focalizzato su porzioni di campione di diametro pari a 1 micron.

Da misure di diffrazione di raggi X sia da polveri che da cristallo singolo risulta che il composto  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  cristallizza nel sistema rombico con celle caratterizzate dai parametri reticolari  $4.18 \text{ \AA} < a < 4.35 \text{ \AA}$ ,  $6.83 \text{ \AA} < b < 7.33 \text{ \AA}$  e  $c = 11.39 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , risultanti dalla distorsione di un impacchettamento esagonale in cui  $4.05 \text{ \AA} < a < 4.28 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.39 \pm 0.02 \text{ \AA}$  e l'angolo  $\delta$  passa da  $120^\circ$  a un valore compreso tra  $115^\circ$  e  $118^\circ$ .

Dallo spettro di diffrazione di raggi X (diffrazione da polveri) dei composti resistenti alla carbonatazione, si riscontra che l'intensità delle riflessioni rilevabili agli angoli  $2\theta = 29.7^\circ \pm 0.05^\circ$  e  $2\theta = 30.3^\circ \pm 0.05^\circ$  è molto debole e inferiore al 10% dell'intensità della intensa riflessione a  $2\theta = 29.00^\circ \pm 0.05^\circ$ . Tanto minore è l'intensità di queste riflessioni, tanto maggiore risulta la resistenza alla carbonatazione.

Le misure di diffrazione di raggi X da polveri sono state ottenute con un diffrattometro Philips X-pert costituito da generatore PW1830/40, goniometro PW3719 e unità di controllo PW3710 usando la radiazione  $\text{Cu K}\alpha$ .

Come già indicato i composti dell'invenzione trovano applicazione in particolare nell'assorbimento degli ossidi  $\text{NO}_x$  dai gas di scarico dei motori a combustione interna.

Grazie alla capacità di assorbire e desorbire gli ossidi a temperature nell'intervallo tra ca.  $200^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$ , i composti vengono preferibilmente utilizzati in

Dr. Ing. Guido Modiano, S. Lara Modiano  
Vera Modiano, Dr. Ing. Nemo Zanotti,  
Dr. Ing. Vincenzo di Francia, Carlo Venturoli

marmitte posizionate in un tratto del tubo di scarico che si trovi a temperatura tra ca. 200°C e 500°C quando il motore funziona a freddo e a temperature superiori a ca. 550°C quando il motore è a regime.

Un'altra applicazione di interesse dei composti riguarda l'assorbimento di ipozotite ( $\text{NO}_2$ ) dai fumi di impianti quali quelli per acido nitrico e per la preparazione del silicio.

Altre applicazioni dei composti riguardano l'assorbimento degli ossidi  $\text{NO}_x$  dai fumi di scarico di impianti di riscaldamento domestici o da centrali termiche per la produzione di elettricità.

Nel caso dell'assorbimento degli ossidi di azoto dai fumi di scarico di impianti fissi quali gli impianti di riscaldamento o le centrali termiche i composti  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+d}$  una volta trasformati in nitrati e nitriti di Ba possono essere ripristinati nella forma attiva di partenza mediante riscaldamento.

Si è trovato che i composti  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+d}$  che siano già stati sottoposti ad assorbimento di ossidi  $\text{NO}_x$  e che non siano stati completamente decomposti a nitrato di bario e ossido rameico, ossidano gli idrocarburi a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$  anche in assenza di ossigeno a temperature inferiori a quelle dei composti  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+d}$  puri.

Allumina porosa è stata impregnata in soluzione di  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  nel rapporto cationico 2:3, essiccata a 150°C e poi trattata a 650°C fino a decomposizione completa dei nitrati. Il prodotto ottenuto è stato raffreddato velocemente a temperatura ambiente ed è risultato costituito dal 3.5% in peso del composto  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+d}$ . Una parte di questo materiale è stata esposta per 1 ora a un flusso di gas composto da 90% aria sintetica, 2%  $\text{H}_2\text{O}$  e 8%  $\text{NO}_2$ . In tali condizioni circa il 50% del composto  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  si decompone a nitrato di

Dr. Ing. Guido Modiano, S. Lara Modiano  
Vera Modiano, Dr. Ing. Nemo Zanotti,  
Dr. Ing. Vincenzo di Francie, Carlo Venturoli

bario e nitrato di rame. Successivamente il materiale è stato riscaldato in aria a 250°C per convertire il nitrato di rame in ossido di rame.

0.5 grammi di materiale così preparato sono stati introdotti in un reattore per la misura della resa catalitica nell'ossidazione del metano. Il gas nel reattore è costituito da una miscela di metano/ossigeno/azoto nelle proporzioni 2/18/80 che fluisce a 700 cc/min (84000/ora).

All'aumentare della temperatura si sono riscontrate le rese riportate in tabella 2, espresse come percentuale di metano convertita in  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  e confrontate con le rese di un campione dello stesso materiale puro.

**Tabella 2**

| Temperatura<br>(°C) | resa materiale<br>dopo assorbimento<br>$\text{NO}_2$ (%) | Resa materiale<br>puro (%) |
|---------------------|--|----------------------------|
| 300                 | 0.0  | 0.0                        |
| 350                 | 3.0  | 0.0                        |
| 400                 | 3.8  | 1.6                        |
| 450                 | 9.8  | 6.7                        |
| 500                 | 20.0   | 16.1                       |
| 550                 | 91.8   | 40.2                       |
| 600                 | 100.0  | 100.0                      |

Dr. Ing. Guido Mediano, S. Lara Mediano  
Vera Mediano, Dr. Ing. Nemo Zanotti,  
Dr. Ing. Vincenzo di Francia, Carlo Venturoli

## Rivendicazioni

1. Procedimento per l'assorbimento selettivo di ossidi di azoto  $\text{NO}_x$  da miscele gassose contenenti biossido di carbonio o biossido di carbonio e acqua ed eventualmente contaminanti scelti tra  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ , idrocarburi e loro miscele, comprendente il porre a contatto le miscele gassose con composti assorbitori di formula  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+d}$  in cui  $d$  è un numero compreso da 0.6 a 1.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui l'assorbimento viene effettuato in presenza di ossigeno.
3. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui il composto di bario rame ha formula  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ .
4. Procedimento secondo le rivendicazioni 1, 2, e 3 in cui l'assorbimento viene condotto a temperature tra 180 e 480°C.
5. Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 4 in cui gli ossidi di azoto vengono assorbiti da miscele gassose costituite dai gas di scarico di motori a combustione interna.
6. Procedimento secondo la rivendicazione 5 in cui i composti vengono impiegati in marmitte posizionate in un tratto del tubo di scarico che nel funzionamento a freddo del motore si trova a temperature tra 200°C e 550°C e che raggiunge temperature superiori a 550°C a funzionamento del motore a caldo.
7. Procedimento per l'assorbimento dai  $\text{NO}_2$  da fumi di scarico di impianti per acido nitrico o per la produzione del silicio in cui i fumi vengono fatti passare

**Dr. Ing. Guido Modiano, S. Lara Modiano  
Vera Modiano, Dr. Ing. Nemo Zanotti,  
Dr. Ing. Vincenzo di Francia, Carlo Venturoli**

- su assorbitori comprendenti composti  $Ba_2Cu_3O_{5+d}$  in cui  $d$  è compreso tra 0.6 a 1.
8. Procedimento secondo la rivendicazione 7 in cui l'assorbimento viene effettuato a temperatura tra 40 e 180°C .
9. Procedimento per l'assorbimento di ossidi di azoto  $NO_x$  dai fumi di scarico di impianti di riscaldamento domestici o di centrali termiche in cui i fumi vengono fatti passare su assorbitori comprendenti composti  $Ba_2Cu_3O_{5+d}$  in cui  $d$  è compreso tra 0.6 a 1.
10. Composti  $Ba_2Cu_3O_{5+d}$  in cui  $d$  è un numero da 0.6 a 1, caratterizzati da resistenza alla carbonatazione in flusso di 10% di  $CO_2$  , 10% di  $H_2O$ , il complemento essendo una miscela di azoto e argo, misurata dall'aumento in peso del composto, inferiore a 0.4% a 420°C dopo 5 ore di esposizione e inferiore a 2% a 500°C sempre dopo esposizione di 5 ore.
11. Il composto  $Ba_2Cu_3O_6$  avente le caratteristiche di resistenza alla carbonatazione indicate nella rivendicazione 10.
12. Composti  $Ba_2Cu_3O_{5+d}$  in cui  $d$  è un numero da 0.6 a 1, caratterizzati da uno spettro Raman in cui a numero d' onda  $633\pm 3\text{ cm}^{-1}$  è presente un modo di intensità inferiore al 30% dell' intensità del modo che compare a  $598\pm 5\text{ cm}^{-1}$ , oppure tale modo è assente.
13. Il composto  $Ba_2Cu_3O_6$  avente lo spettro Raman come caratterizzato nella rivendicazione 12.
14. Composti  $Ba_2Cu_3O_{5+d}$  come da rivendicazione 12, in cui nello spettro Raman è presente un modo a numero d' onda  $560\pm 5\text{ cm}^{-1}$  di intensità inferiore al 30% dell' intensità del modo che compare a  $598\pm 5\text{ cm}^{-1}$ .

Dr. Ing. Guido Modiano, S. Lara Modiano  
Vera Modiano, Dr. Ing. Nemo Zanotti,  
Dr. Ing. Vincenzo di Francia, Carlo Venturoli

15. Il composto  $Ba_2Cu_3O_6$  avente lo spettro Raman come caratterizzato nella rivendicazione 14.

16. Composti  $Ba_2Cu_3O_{5+d}$  come da rivendicazione 14, che presentano spettro Raman da rivendicazione 14 comprendente una banda simmetrica centrata a numero d' onda  $520 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$  avente intensità compresa tra 20% e 40% dell'intensità del modo che compare a  $598 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ .

17. Il composto  $Ba_2Cu_3O_6$  avente lo spettro Raman come caratterizzato nella rivendicazione 16.

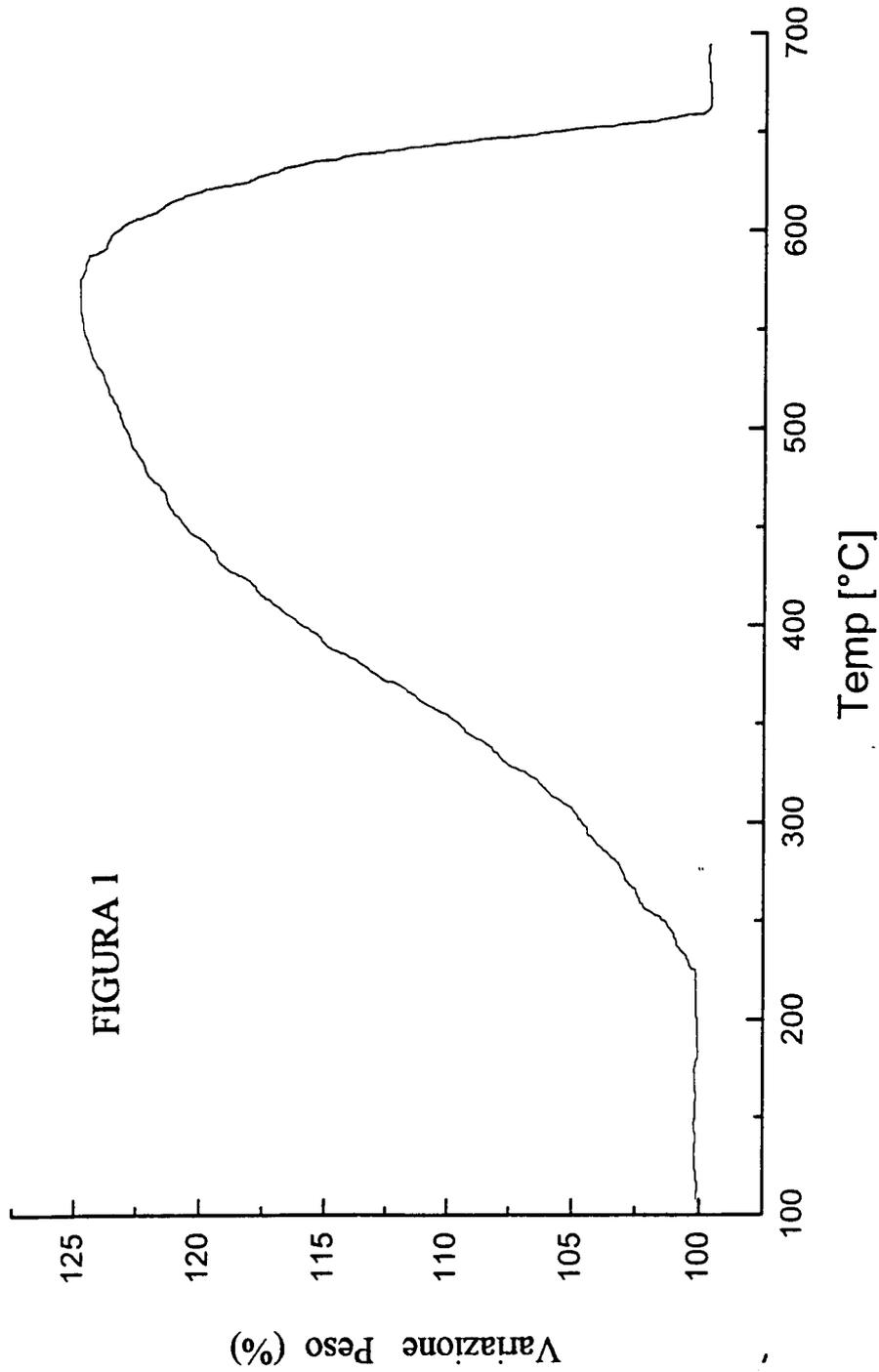
Dr. Ing. Guido Modiano, S. Lara Modiano  
Vera Modiano, Dr. Ing. Nemo Zanotti,  
[r. Ing. Vincenzo di Francia, Carlo Ventura  
(uno per essi)]

**MODIANO & ASSOCIATI S.r.l.**  
40126 BOLOGNA - Via Itinerio, 12/2



UFFICIO PROVINCIALE INDUSTRIA  
COMMERCIO E ARTIGIANATO  
DI BOLOGNA  
UFFICIO BREVETTI  
IL FUNZIONARIO

B097A 000453

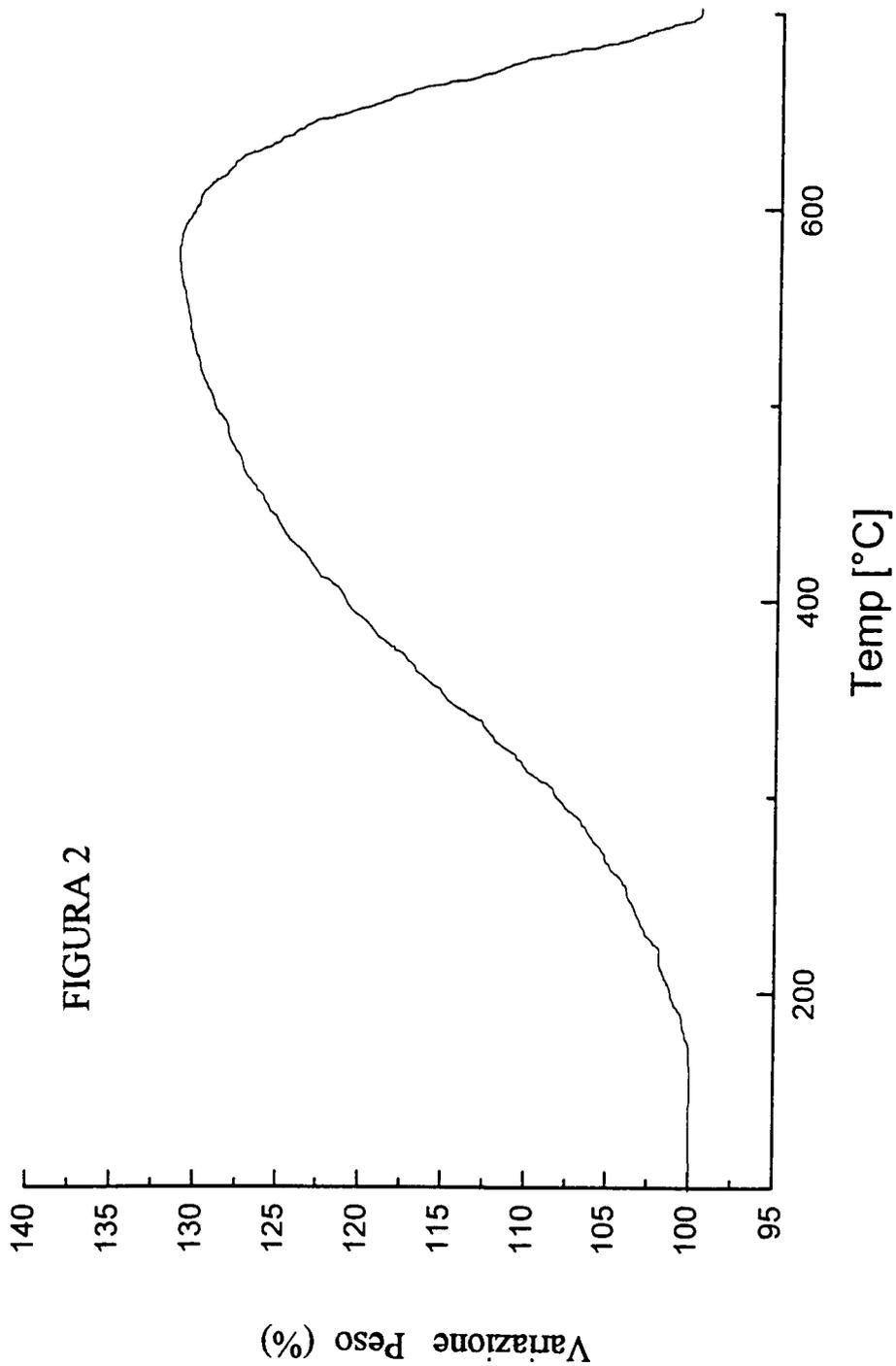


Dr. Ing. Guido Modiano, S. Lara Modiano  
Vera Modiano, Dr. Ing. Nemo Zanotti,  
Dr. Ing. Vincenzo Franchola, Carlo Venturoli  
(uno per essi)



UFFICIO PROVINCIALE  
COMMERCIO E ARGLIANTIC  
DI BOLOGNA  
UFFICIO BREVETTI  
IL FUNZIONARIO

B097A 000453



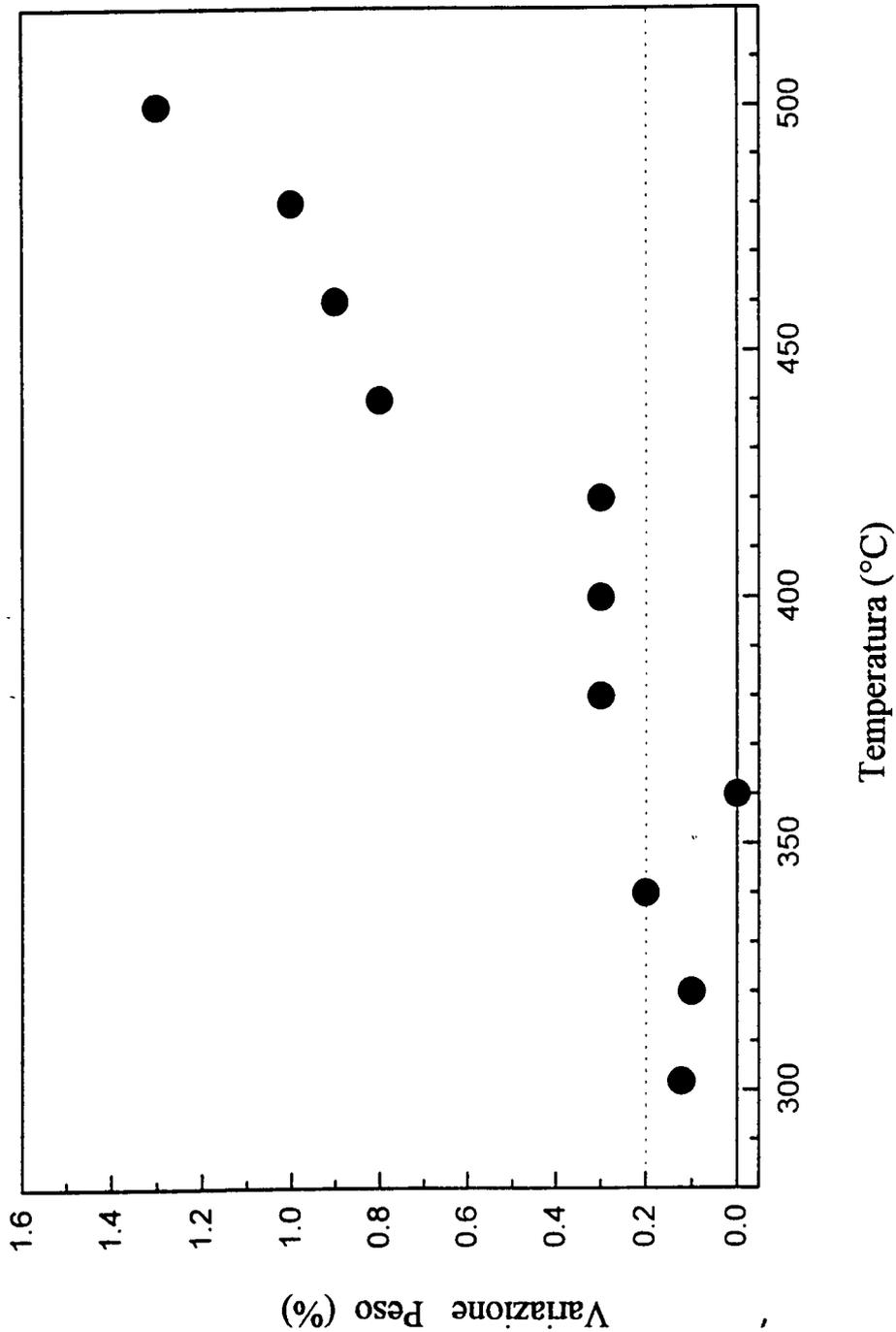
Dr. Ing. Guido Modiano S. Lara Modiano  
Vera Modiano Ing. Nemo Zanotti,  
Er. Ing. Vincenzo di Fiapola, Carlo Venturoff  
(140 per essi)



UFFICIO BREVETTI  
IL FUNZIONARIO

B097A 000453

FIGURA 3



Dr. Ing. Guido Modiano, S. Lara Modiano  
Vera Modiano, Dr. Ing. Nemo Zanotti  
E. Ing. Vincenzo di Francia, Carlo Venturoli  
(uno per essi)

UFFICIO PROVINCIALE INDUSTRIA  
COMMERCIO E ARTIGIANATO  
DI BOLOGNA  
UFFICIO BREVETTI  
IL FUNZIONARIO

