



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Caratterizzazione di sorbenti a base di calcio: idrotalciti e ossido di calcio su mayenite

F. Micheli, K. Gallucci, S. Stendardo, P.U. Foscolo



Report RdS/2012/228

CARATTERIZZAZIONE DI SORBENTI A BASE DI CALCIO:
IDROTALCITI E OSSIDO DI CALCIO SU MAYENITE

F. Micheli, K. Gallucci, P. U. Foscolo (Università degli Studi dell'Aquila)
S. Stendardo (ENEA)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

Indice

Sommario	4
<i>Introduzione</i>	<i>5</i>
Idrotalcite a base di Ca^{2+}	6
<i>Idrotalcite a base di Ca^{2+} promossa con K_2CO_3 (Titolo 2)</i>	<i>7</i>
<i>Analisi termogravimetrica: cicli d'adsorbimento e desorbimento.....</i>	<i>8</i>
<i>Analisi termogravimetrica: decomposizione termica</i>	<i>10</i>
Analisi al SEM e curve TG dell'ossido di calcio su mayenite	11
Conclusioni	12
Riferimenti bibliografici	13
Appendice	14

Sommario

Nuove sintesi o modifiche di sorbenti a base di CaO sono state proposte per migliorare le prestazioni cicliche di tale sorbente. In particolare vengono caratterizzati idrotalciti a base di calcio e ossido di calcio su mayenite ($\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$). Le idrotalciti vengono attivate termicamente prima del loro utilizzo come sorbenti per la CO_2 . Inoltre la capacità di adsorbimento dell'idrotalcite può essere migliorata tramite l'impregnazione con il carbonato di potassio. All'aumentare della quantità di carbonato di potassio impregnata, aumenta la capacità sorbente del materiale, a causa molto probabilmente dell'aumento di basicità dei siti causati dai legami potassio-idrotalcite, fino ad un punto in cui si riscontra il fenomeno del *'pore-mouth blockage'* causato da una concentrazione troppo elevata di carbonato di potassio che occlude i pori del materiale. È stata valutata l'idrotalcite a base di calcio ed alluminio come precursore per lo sviluppo di un sorbente ricco in Ca^{++} e di ossidi misti di alluminio e calcio. Infine viene mostrato l'effetto di un particolare trattamento (pre-carbonatazione) sul sorbente $\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Sono stati analizzati campioni al microscopio elettronico mostrando la variazione della morfologia dovuta alla pre-carbonatazione. Le prestazioni del materiale pretrattato e tal quale sono stati confrontati in termini di capacità sorbente. È stato notato che la pre-carbonatazione ha un effetto positivo sulla prestazione del materiale: il campione pretrattato ha mostrato un aumento della capacità sorbente di circa il 68%.

Introduzione

L'applicazione industriale dei sorbenti a base di Ca^{++} è basata su cicli di adsorbimento/desorbimento della CO_2 su CaO secondo la reazione



Il processo di cattura avviene generalmente a pressione atmosferica e a temperature comprese tra 550–700 °C la rigenerazione invece avviene attorno ai 900°C secondo l'equilibrio termodinamico [1]. Il CaO ha alcune limitazioni operative tra le quali la bassa stabilità ciclica, significativamente ridotta a causa della formazione irreversibile del CaCO_3 nonché dalla sinterizzazione della superficie attiva del CaO durante il desorbimento ad alte temperature. Nuove sintesi o modifiche di sorbenti a base di CaO sono state proposte per migliorare le prestazioni cicliche di tale sorbente. Gli idrossidi a doppio strato (LDH), noti anche come idrotalciti (HT) o argille anioniche sono solidi basici stratificati ampiamente utilizzati come sorbenti, scambiatori di ioni, precursori di catalizzatori e di ossidi misti per varie applicazioni catalitiche. La loro struttura consiste di strati tipo brucite carichi positivamente compensati da anioni e molecole d'acqua all'interno di due strati. I cationi metallici occupano i centri delle strutture ottaedriche i cui vertici contengono ioni idrossido. Gli ottaedri sono poi collegati tra loro per formare uno strato infinito.

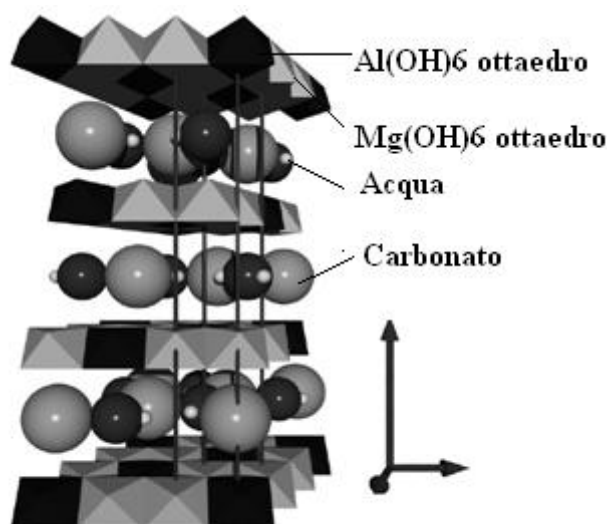


Figura 1 Struttura multi-layer Idrotalcite

La formula generale dei composti è: $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})_2] [\text{A}^{n-}]_{x/n} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, dove M^{2+} possono essere Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , ecc. e i cationi trivalenti Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} ecc. A^{n-} è un anione non strutturato (CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-}) che compensa le cariche positive e x è generalmente compreso tra 0,2 e 0,4.

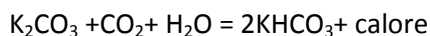
Le idrotalciti vengono attivate termicamente prima del loro utilizzo come sorbenti per la CO_2 .

Dopo la calcinazione, gli ossidi formati presenteranno quattro caratteristiche principali [2]:

- 1) proprietà basiche;
- 2) struttura paracristallina;
- 3) formazione di spinelli non stechiometrici;
- 4) effetto memoria.

Hutson and Attwood [3] investigano l'adsorbimento della CO_2 su HT composte da differenti cationi ed anioni, tra le quali la $\text{Ca-Al}-(\text{CO}_3)$ risulta avere la più alta capacità adsorbente ed il maggiore volume totale dei pori tra i diversi campioni da loro testati e caratterizzati. Da un'ampia analisi di letteratura, la capacità

di adsorbimento dell'idrotalcite può essere migliorata tramite l'impregnazione con il carbonato di potassio, che in accordo alla reazione riportata.



All'aumentare della quantità di carbonato di potassio impregnata, aumenta la capacità sorbente del materiale, a causa molto probabilmente dell'aumento di basicità dei siti causati dai legami potassio-idrotalcite, fino ad un punto in cui si riscontra il fenomeno del '*pore-mouth blockage*' causato una concentrazione troppo elevata di carbonato di potassio che occlude i pori del materiale [4]. In questo studio si vuole valutare l'idrotalcite a base di calcio ed alluminio come precursore per lo sviluppo di un sorbente ricco in Ca^{++} e di ossidi misti di Al e Ca, sfruttandone la stabilità strutturale, e testare il comportamento della idrotalcite sintetizzata promossa con carbonato di potassio al 20 % in peso. Due idrotalciti a base di Ca^{++} (Ca-HT) sono state sintetizzate presso il laboratorio di Reattori chimici dell'Università degli Studi de L'Aquila. Sono state preparate, miscelate in 5 ore, goccia a goccia e cristallizzate a 60 °C per 18 ore due soluzioni: la soluzione A dissolvendo 177,1 g di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 93,8 g di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 250 cm³ di acqua distillata; la soluzione B dissolvendo 68 g di $\text{Na}(\text{OH})$ e 122,5 g di Na_2CO_3 in 500 cm³ acqua distillata[5]. I cristalli precipitati sono stati poi filtrati, lavati ed essiccati a 100°C per 24 ore. L'idrotalcite sintetizzata è stata trattata termicamente, in muffola per 18 ore a 450°C per l'attivazione ai fini della cattura della CO_2 , nella fascia d'interesse per la reazione di water gas shift (200-400°C), essendo le idrotalciti sorbenti attivi a media temperatura [6], al fine di massimizzare la produzione di idrogeno dal syngas prodotto. Il campione promosso con il carbonato di potassio è stato impregnato seguendo il metodo dell'impregnazione ad umido (anche detta impregnazione diffusiva): l'idrotalcite precedentemente essiccata è posta a contatto con una soluzione di precursore, la cui distribuzione lungo il "supporto" dipenderà dall'equilibrio tra diffusione e adsorbimento (tanto più il precursore è adsorbito sulla superficie del supporto, tanto più debole sarà la diffusione dal bulk alla superficie solida), si tratta infatti di un processo che si svolge in alcune ore. A valle dell'impregnazione, il materiale viene essiccato a 100°C per 8 h, quindi nuovamente calcinato in forno statico a 450°C per 8 h.

Idrotalcite a base di Ca^{2+}

Dopo il trattamento termico di calcinazione il materiale corrispondente è stato analizzato al microscopio a scansione elettronica le Fig. 2a e 2b mostrano una superficie esterna abbastanza spugnosa con piccoli agglomerati visibili in entrambe le magnitudo d'ingrandimento. Dall' analisi BET l'area superficiale risulta pari a 12.1290 m²/g ed un diametro medio dei pori di 248,769Å.

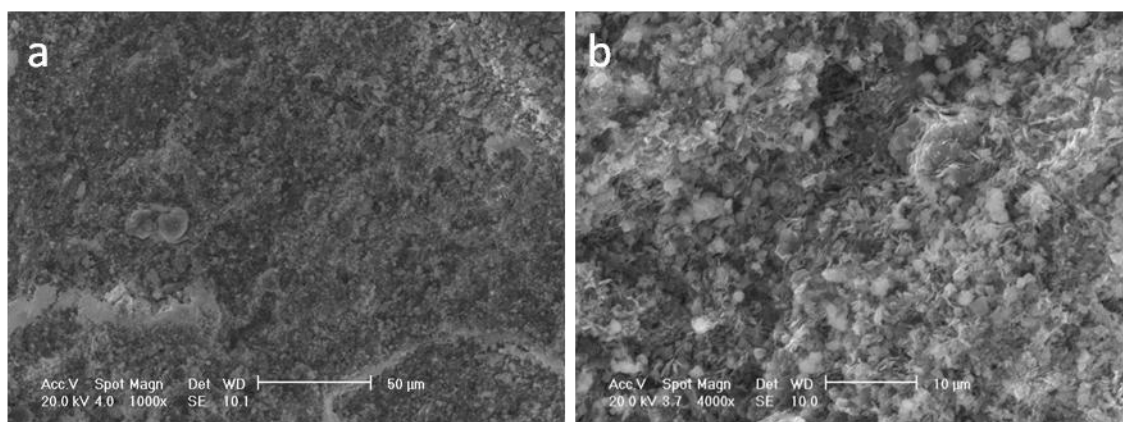


Figura 2 Micrografie di itrotalcite dopo opportuno trattamento termico

La sezione trasversale interna, riportata in Figura 3, appare disomogenea. Attraverso un analisi EDS (Energy-Dispersive X-Ray), si sono valutate le differenze della tessitura strutturale. La zona più chiara è caratterizzata dall'assenza dell'alluminio ed il calcio appare più concentrato (quasi ad indicare una

distribuzione randomica del CaCO_3 sulla matrice), nella matrice invece, sono presenti gli elementi del precursore convertiti in ossidi di alluminio e calcio a valle del trattamento termico.

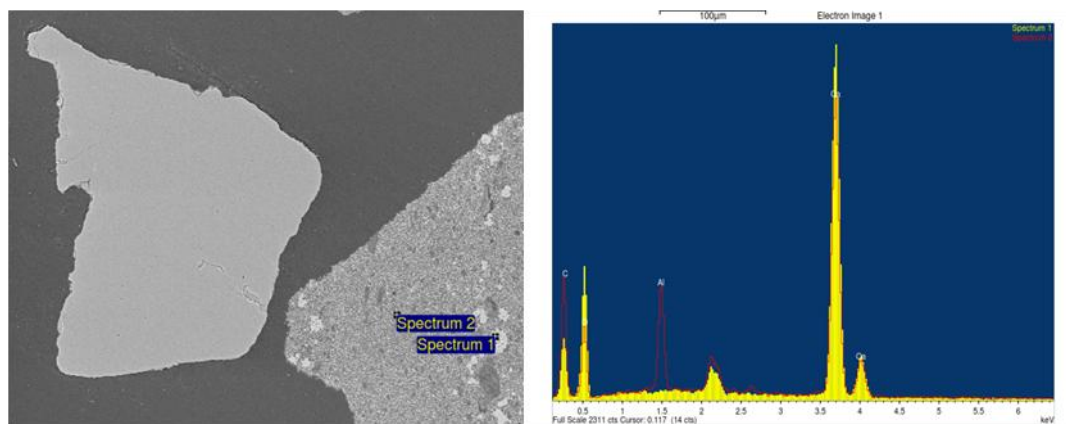


Figura 3 Analisi SEM e EDS della sezione trasversale interna Ca-HT post trattamento termico

Idrotalcite a base di Ca^{2+} promossa con K_2CO_3 (Titolo 2)

Anche l'idrotalcite a base di calcio, impregnata presenta una superficie ruvida, con agglomerati questa volta più definiti e tondeggianti rispetto a quella non promossa, riportata in Fig. 4A. Molto probabilmente gli agglomerati più chiari visibili sulla superficie esterna e anche nella superficie in sezione sono dovuti alla presenza di una fase di carbonato di calcio. Dall'analisi BET l'area superficiale risulta ridotta a $5,7 \text{ m}^2/\text{g}$, mentre aumenta il diametro medio dei pori fino a $314,2 \text{ \AA}$; cambiamenti legati ad una probabile fenomeno di coalescenza dei micropori di struttura, a formarne di più grandi, a seguito del trattamento termico.

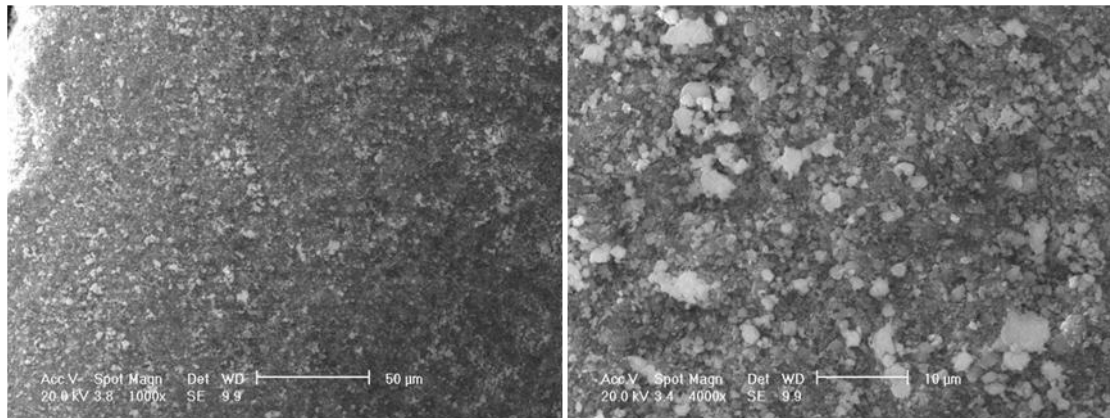


Figura 4A Superficie esterna HT a base di calcio promossa con K_2CO_3 post trattamento termico

Le stesse differenze strutturali sono evidenti nella sezione riportata in Figura 4B, dalla quale dall'analisi EDX si evince che dopo il trattamento di impregnazione ad umido il carbonato di potassio deve aver creato dei legami con la matrice a base di alluminio e calcio piuttosto che con il carbonato di calcio; lo spettro 1, infatti, videnzia la presenza di solo calcio a differenza dello spettro 2 in cui tutti gli elementi, reagiti durante la sintesi sono presenti.

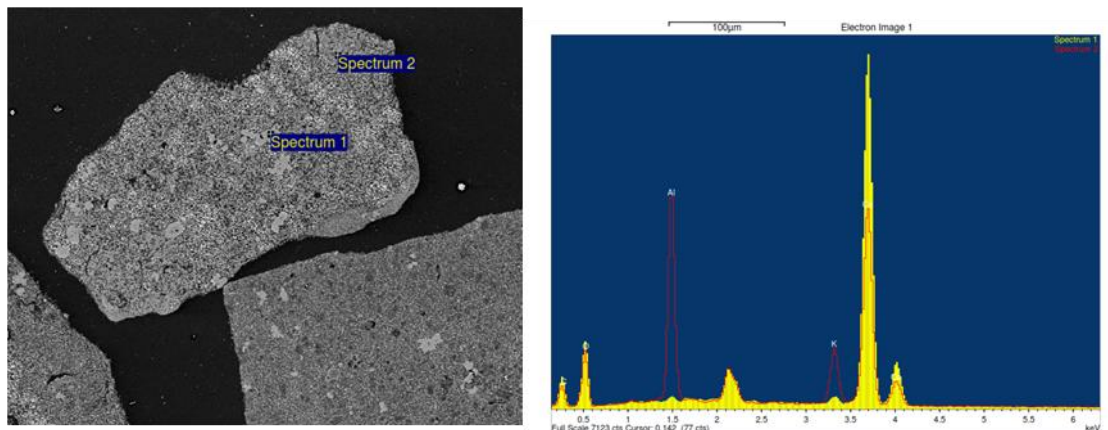


Figura 4B Superficie sezione trasversale HT a base di calcio promossa con K₂CO₃ post trattamento termico analisi SEM e EDX

In questa sezione, organizzata in uno o più capitoli, si descrive il lavoro svolto (teoria, metodologie sperimentali utilizzate, tecnologie sviluppate, ecc.) e si illustrano i risultati ottenuti ed eventuali prodotti realizzati. Figure e tabelle inserite all'interno della sezione dovranno essere numerate, corredate da didascalia (es. Figura 1. Testo della didascalia) e ovviamente richiamate e commentate nel testo. Il testo della didascalia è centrato nella pagina ed è inserito sotto le figure e sopra le tabelle.

Analisi termogravimetrica: cicli d'adsorbimento e desorbimento

Una preliminare valutazione in TGA è stata effettuata sul sorbente sintetizzato, il quale è stato portato a 450°C in flusso di N₂ (fase di calcinazione), quindi dopo una stasi di 30 minuti la temperatura è stata abbassata fino a quella di lavoro pari a 350°C ed inviata una corrente al 50%CO₂/N₂ (fase di carbonatazione), anch'essa mantenuta per 30 minuti. Dalla variazione in peso tra la fase di calcinazione e la fase di carbonatazione la capacità sorbente del materiale risulta pari a 0,02 g CO₂/g sorbente (0,45 mmol CO₂/g sorbente) come riportato in Fig.5. Tale valore risulta concorde con quanto riportato in letteratura, inoltre dalla pendenza della curva delle variazioni in peso si evidenzia come ancora non si sia giunti al valore asintotico finale di saturazione della capacità d'adsorbimento (Huston e Adwood [4] impiegano 138 min al raggiungimento del valore d'equilibrio di 1,79 mmol CO₂/g sorbente).

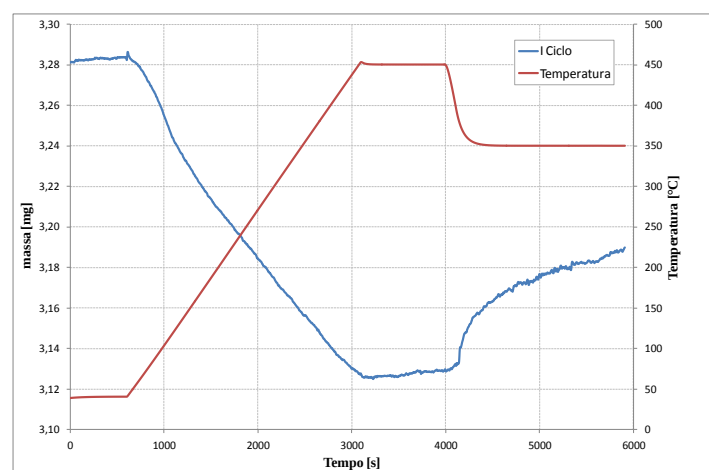


Figura 5 Curva TG per il primo ciclo di calcinazione carbonatazione della Ca-HT

Al fine di valutare la resistenza ciclica e meccanica delle due idrotalciti, si sono condotti 15 cicli di adsorbimento e desorbimento in TGA seguendo lo stesso metodo utilizzato durante la valutazione preliminare, essendo i tempi fissati per la cattura e la rigenerazione, gli stessi di ZECOMIX. In figura 5 è

riportato il confronto tra i 15 cicli effettuati sull'idrotalcite a base di calcio non promossa su quella impregnata.

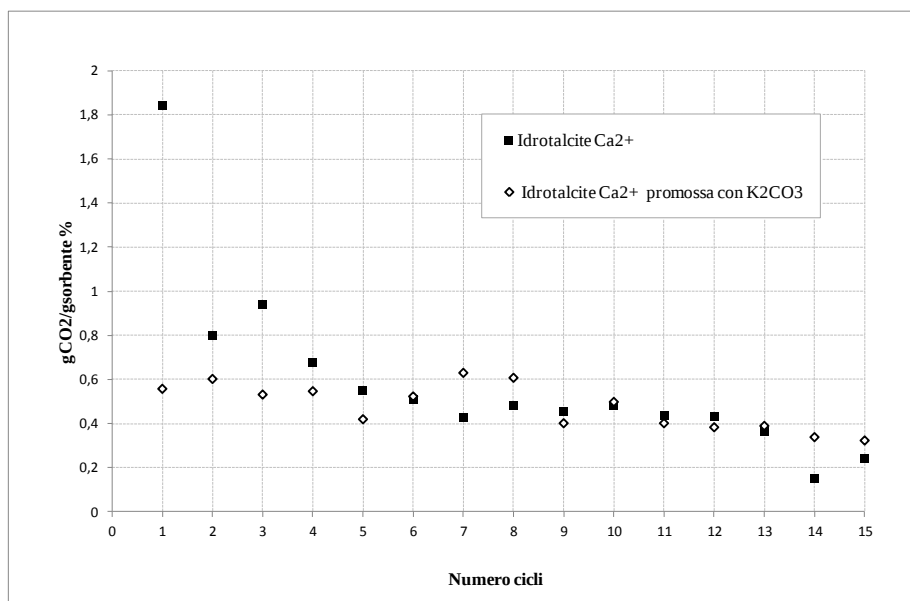


Figura 6 Cicli di adsorbimento CO₂ sulle Idrotalciti a base di calcio promossa e non; PCO₂=0,5 bar, T=350°C

E' evidente che all'aumentare del numero di cicli la capacità adsorbente diminuisce, e la variazione più drastica avviene per l'idrotalcite non promossa dopo il primo ciclo. Questo comportamento ha presumibilmente ragioni termodinamiche, poiché, come riportato nel grafico in figura 7 le condizioni operative scelte non permettono la rigenerazione dell'ossido di calcio presente all'interno del campione. Nel grafico in figura 7 è riportata la curva d'equilibrio della calcinazione/carbonatazione dell'ossido di calcio nella zona a sinistra della curva in rosso in presenza di CO₂ avviene carbonatazione, a destra la reazione di calcinazione. Il punto A, fissa le condizioni operative dei test ciclici mostrati in figura 6. La fase di cattura avviene nella zona di carbonatazione, e quella di rigenerazione effettuata a 450°C in solo flusso d'azoto non sembra essere sufficiente alla rigenerazione del sorbente. Il punto B e la linea tratteggiata in verde, rappresentano il percorso termodinamico dei cicli di cattura e rigenerazione in condizioni adatte alla calcinazione e carbonatazione dell'ossido di calcio.

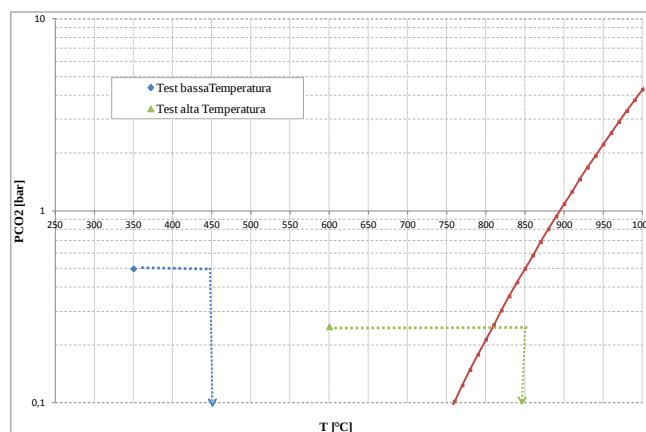


Figura 7 Curva d'equilibrio calcinazione/carbonatazione CaO, e relative condizioni operative test sperimentali condotte

A valle dei test preliminari condotti, nelle condizioni di lavoro del punto A, si sono cambiate le condizioni operative e sono state effettuate una serie di prove cicliche di adsorbimento e desorbimento in TGA (punto B). Una corrente al 25% di CO₂ in N₂ viene inviata in fase di carbonatazione a 600°C per 30 minuti, quindi

con una rampa veloce di 50°C /min si giunge alla temperatura di calcinazione pari a 850°C, in solo flusso d'azoto. La figura 8 riporta i cicli di adsorbimento/desorbimento evidenziando come la scelta delle condizioni operative abbiano migliorato sia la cinetica che la termodinamica delle reazioni di carbonatazione e calcinazione.

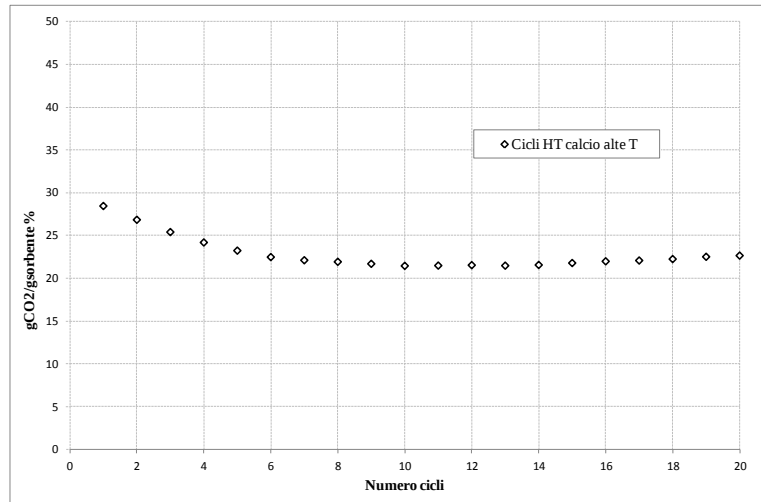


Figura 8 Cicli di adsorbimento/desorbimento TGA T=600°C, PCO₂=0,25 bar

Analisi termogravimetrica: decomposizione termica

L'idrotalcite sintetizzata, dopo aver riportato i risultati mostrati, è stata caratterizzata in termogravimetria. Si è effettuata una rampa lenta da temperatura ambiente a 1000°C in flusso di Azoto (30ml/min) e si sono registrate la variazione in peso e la rispettiva variazione nel flusso termico, rispettivamente riportate in fig.9.

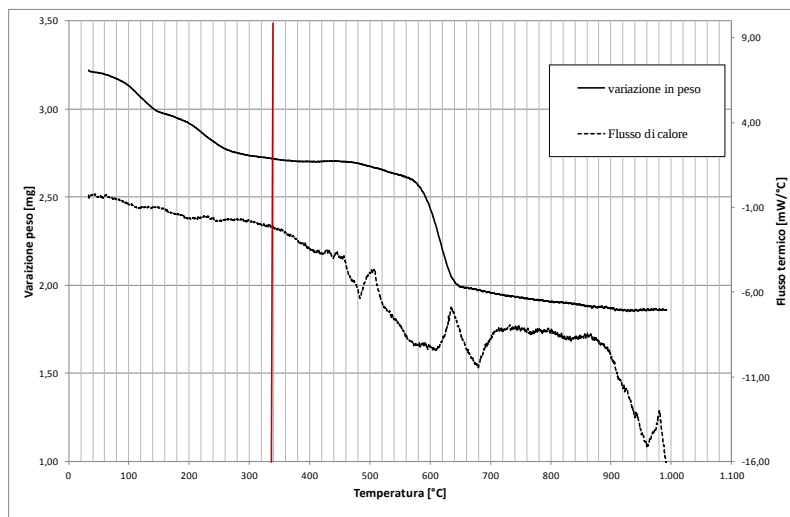


Figura 9 Termogramma decomposizione termica idrotalcite a base di calcio.

L'idrotalcite dopo la sintesi decompone secondo la reazione riportata di seguito, e dalla stechiometria di reazione è possibile associare alla variazione in peso, la perdita di H₂O e CO₂, nonché reazioni di polimorfismo:



Sono stati caricati nel crogiuolo di allumina 3,22 mg di campione, equivalenti a 4,38 μmol di idrotalcite a base di Ca²⁺.

Da quanto visibile dal termogramma, la curva della variazione in peso riporta due andamenti ben distinti, la linea rossa in figura 9 divide il grafico in 2 parti.

Nella prima parte, da temperatura ambiente fino a 340°C la perdita in peso risulta equivalente a 0,503 mg. In questa fase molto probabilmente viene eliminata l'H₂O di struttura pari a 26,3 µmol (0,473 mg) e quella che il materiale ha adsorbito a contatto con l'umidità dell'aria.

Nella seconda zona invece, la perdita in peso equivale a 0,86 mg equivalente ad una completa deidrossilazione (mostrata nella reazione di decomposizione termica come H₂O equivalente) e decarbonatazione (0,631 mg di H₂O e 0,193 mg di CO₂).

Analisi al SEM e curve TG dell'ossido di calcio su mayenite

A completamento delle prove sui sorbenti solidi a base di calcio sono state analizzate al SEM e in TGA, campioni di ossido di calcio disperso su alluminati di calcio, forniti da ENEA. In particolare è stato analizzato la morfologia del materiale prima che venga sottoposto ad un particolare trattamento (pre-carbonatazione). Questo consiste nell'esporre per circa 80 minuti il materiale (85% CaO, 15% alluminato di calcio) ad una corrente di CO₂ al 14% (N₂ balance) e a temperatura di 600 °C. Concluso questo periodo si calcina il materiale sottoponendolo ad una temperatura di 1000 °C per 15 minuti non cambiando la composizione dell'atmosfera (14% CO₂).

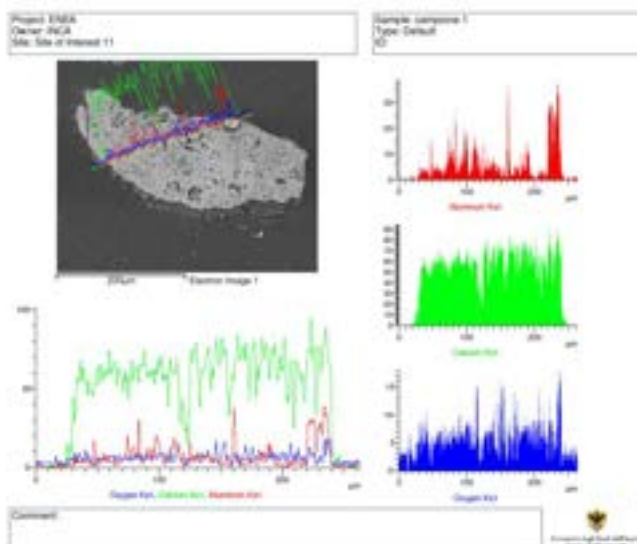


Figura 10 Analisi al SEM di una sezione di materiale non pretrattato

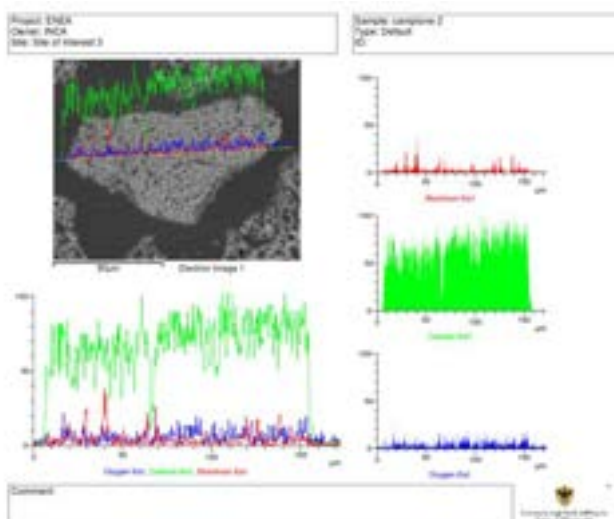


Figura 11 Analisi al SEM di una sezione di materiale pretrattato con un processo di carbonatazione

Si vede come la fase attiva del materiale (CaO) risulta comunque uniformemente dispersa in entrambi i campioni. In particolare per il campione pre-carbonato risulta avere una struttura che presenta una porosità maggiore rispetto al materiale non pretrattato. Questo aumento del grado di vuoto della particella può essere spiegato con la maggior equantità di CO₂ che reagisce con CaO durante la pre-carbonatazione (80 minuti contro i 20 minuti del ciclo normale di assorbimento–desorbimento). Una volta conclusa la pre-carbonatazione e avviato il materiale a calcinazione, la maggior quantità di CO₂ che si viene a liberare lascerà un maggior volume disponibile per il successivo ciclo. In particolare le prestazioni del materiale pretrattato e tal quale vengono mostrate in Fig.12 dove viene riportata la capacità sorbente in termini di grammi di CO₂ su grammi di sorbente.

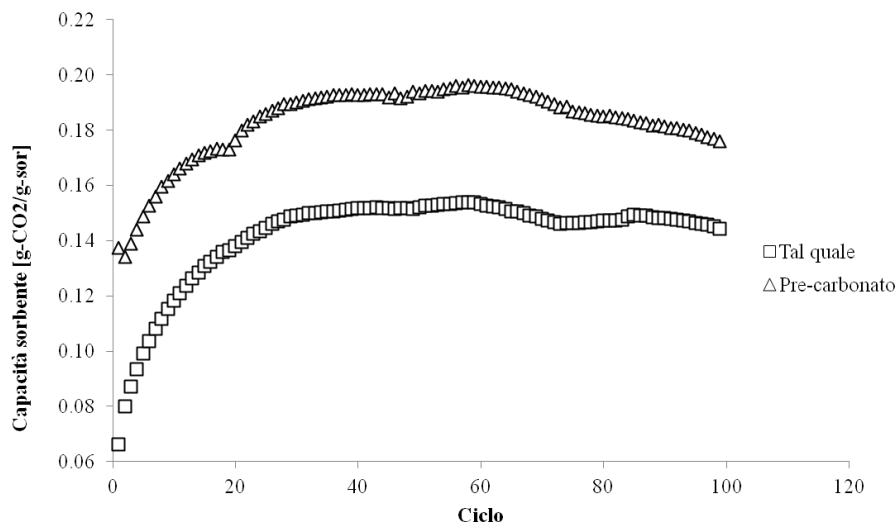


Figura 12 Analisi TG del CaO-alluminato di calcio: campione analizzato 3 mg

Si vede come le prestazioni del sorbente pre-carbonato siano superiori a quello non pre-trattato. In particolari i dati sperimentali mostrati in Fig. 12 fanno riferimento allo stesso materiale le cui micro-grafie sono state mostrate in Fig 10 e 11. Il sorbente viene sottoposto a 100 cicli di separazione (600 °C 14% CO₂, N₂ balance) e rigenerazione (900 °C 600 °C 14% CO₂, N₂ balance). Sono necessari, comunque, ulteriori approfondimenti sul cambiamento strutturale dovuto al pretrattamento: ad esempio analisi BJH e BET per poter quantificare l'eventuale aumento di volume nei pori.

Conclusioni

Lo sviluppo di sorbenti a base di calcio, altamente performanti, che mantengano capacità adsorbente in condizioni di lavoro cicliche appare di fondamentale importanza. L' idrotalcite a base di calcio non impregnata con il K₂CO₃ dopo il primo test d'adsorbimento a medie temperature perde più del 50 % della capacità sorbente; quella impregnata invece mantiene una capacità sorbente molto bassa ma costante, ad evidenziare un adsorbimento ragionevolmente legato alla matrice piuttosto che al carbonato di calcio interdisperso. Si evidenzia un notevole miglioramento della capacità sorbente e del comportamento ciclico durante i test di cattura ad alta temperatura rispetto a quelli a media, presumibilmente dovuto al chemisorbimento e relativa rigenerazione dell'ossido di calcio interdisperso. L'idrotalcite a base di calcio rispetto al CaO, non sembra essere effetto dal fenomeno della sinterizzazione durante la rigenerazione ad alta temperatura, mantenendo infatti pressoché costante la capacità sorbente all'aumentare del numero di cicli. Da quanto si evince dalla caratterizzazione di decomposizione termica in analisi termo gravimetrica, la matrice di supporto sarà composta da ossidi misti di Al e Ca, che con un ruolo simile a quello del Ca₁₂Al₁₄O₃₃ impedisce la degradazione durante cicli di adsorbimento–desorbimento. In accordo con quanto riportato da Matavaltzi e Lemonidou [8] questi ossidi misti infatti sembrano fornire una matrice

stabile. Infine è stato analizzato al SEM e in TGA un campione di CaO disperso su alluminato di calcio ($\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$). Si vede come pre-carbonatando il materiale si abbia un miglioramento della capacità sorbente dello stesso. Sono necessarie ulteriori indagini chimico-fisiche, ad esempio BJH e BET al fine di valutare le caratteristiche strutturali, di resistenza meccanica, e l'evoluzione ciclica della loro capacità sorbente, nonché prove in letto fluidizzato nelle condizioni operative di adsorbimento e rigenerazione d'interesse per la fase di separazione della CO_2 nella tecnologia ZECOMIX.

Riferimenti bibliografici

1. B.R. Stanmore, P. Gilot, "Review: calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO_2 sequestration", *Fuel Process Technol*, 82 (2005), 1707–1743.
2. F. Cavani et al., "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications", Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, II (1991) 173-301.
3. N.D. Hutson and B.C Attwood, "High temperature adsorption of CO_2 on various hydrotalcite-like Compounds", *Adsorption* (2008) 14: 781–789.
4. Sander Oldenhof, "Promoted hydrotalcite as adsorbent for CO_2 " Bachelor's thesis Supervisors: Drs. Ing. Niels Meis, Dr. Harry Bitter, Prof. Dr. Ir. Krijn de Jong and Dr. R. van der Laan
5. S. Narayanan, and K. Krishna, "Hydrotalcite-supported palladium catalysts", *Appl. Catal. A*, (1998), 174, 221.
6. Z. Zhong et al., "CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends", *Energy & Environmental Science* (2011), Vol.4, 42-55.
7. Matavalzi and Lemidou, "Parametric Study of the $\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ Synthesis with Respect to High CO_2 Sorption Capacity and Stability on Multicycle Operation", *Ind.Eng.Chem.Re.* (2008), 47, 9537.

Appendice

Curriculum del gruppo di ricerca

Il gruppo di ricerca di Reattori Chimici e Fluidodinamica presso l'Università degli studi dell'Aquila, di cui è responsabile il Prof. Pier Ugo Foscolo, è attivo nella ricerca sulla gassificazione della biomassa a letto fluidizzato da circa 15 anni. Progetti in laboratorio e su scala pilota sono stati condotti a livello internazionale, finanziati dall'Unione Europea e accordi bilaterali. Questo gruppo è anche membro di reti permanenti di ricerca su "biomass for energy" e "sustainable development" (ARCUS, GDRI, ICTP / TRIL; CIRBE, CIRPS). Diverse aree tematiche relative sono stati coltivate e attivamente sviluppate, in particolare, l'elenco che segue riporta le principali aree di competenza:

- gassificazione catalitica della biomassa con vapore;
- progettazione di impianti chimici, petrolchimici ed energetici;
- comportamento fluidodinamico di reattori chimici a letto fluido, ad alta temperatura e pressione;
- Simulazione CFD di apparecchiature a letto fluido e sistemi di reazione eterogenei.

Tra le collaborazioni internazionali più durature e consolidate di questo gruppo di ricerca, va menzionata quella con il Laboratorio dei Materiali, Superfici e Processi per la Catalisi dell'Università di Strasburgo (UMR 7515 - ECPM), attiva da oltre quindici anni.

Questa cooperazione ha ricevuto diversi riconoscimenti formali attraverso contratti di ricerca europei (4°, 5° e 7° PQ) in cui figuravano entrambi i partners:

- JOR3-CT95-0037 "Production of hydrogen-rich gas by biomass gasification: application to small-scale, fuel cell electricity generation in rural areas."
- JOR3-CT97-0196 "Hydrogen-rich gas from biomass steam gasification". Questo secondo contratto ha consentito la realizzazione di un impianto pilota da 500kW, basato sulla tecnologia a letto fluidizzato circolante, e situato nel centro di ricerca di ENEA Trisaia.
- ENK5-CT2000-00314 "Biomass-gasification and fuel-cell coupling via high-temperature gas clean-up for decentralised electricity generation with improved efficiency." Il terzo contratto ha permesso di aggiungere al reattore esistente in Trisaia, l'unità di pulizia ad alta temperatura dei gas prodotti.
- UNIQUE N° 211517 (2008-2010) FP7-ENERGY - Advanced gas cleaning technologies for biomass - "Integration of particulate abatement, removal of trace elements and tar reforming in one biomass steam gasification reactor yielding high purity syngas for efficient CHP and power plants." Questo quarto contratto, appena concluso, ha portato alla validazione di una tecnologia che combina in un solo reattore, la gassificazione della biomassa e la pulizia dei gas prodotti. Il coordinamento generale è stato affidato all'Università degli Studi di L'Aquila.
- UNIFY (2012-2015) - "UNIQUE gasifier for hydrogen production"(Proposal N. 299732) Call FCH-JU-2011-1; Topic SP1-JTI-FCH.2011.2.3 «Biomass-to-hydrogen thermal conversion process» attualmente in fase di negoziazione e coordinato nell'ambito del CIRPS - Centro Interuniversitario di Ricerca Per lo Sviluppo sostenibile, a cui l'Università dell'Aquila aderisce.

Tra le collaborazioni nazionali di questa Unità di Ricerca c'è da annoverare la collaborazione con l'ENEA (Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile), sia in quanto partner nei progetti europei sopra menzionati, sia nell'ambito di progetti di ricerca nazionali. Tra questi, il progetto TEPsi, finanziato dal MIUR (D.M. 1757/Ric. del 28 luglio 2005) con 6,7 milioni di Euro, e coordinato da ENEA con la partecipazione di Ansaldo Ricerche e Consorzio Universitario CIRPS, nel cui ambito è stato impegnato anche questo gruppo di ricerca. In questo quadro rientrano anche le attività condotte in ambito CSLF (Carbon Sequestration Leadership Forum), a livello europeo e nazionale, in particolare in forte raccordo con il MAP (Ministero delle Attività Produttive) ma anche con il Ministero dell'Ambiente. Dal 2008 è stata ulteriormente rafforzata la rete di collaborazioni, in particolare in ambito CSLF. Tra i temi di interesse sono gli impianti IGCC (*integrated gasification combined cycle*), e più in generale gli impianti a combustibili fossili con "zero emission". Particolare attenzione è stata rivolta all'esigenza di stringere rapporti con i Paesi in via di Sviluppo, che si identificano essenzialmente nella Repubblica Popolare Cinese.

Le tematiche sviluppate in queste collaborazioni fanno riferimento alle diverse fasi di processo relative al sistema integrato ZECOMIX (Zero Emission Coal Mixed Technology) orientato alla produzione di H₂ e/o energia elettrica dal carbone con alte efficienze (valore netto attorno al 50%) ed emissioni nulle.

Questo gruppo di ricerca ha progettato le unità di gassificazione e di decarbonizzazione dell'impianto pilota "TEPSI" realizzato presso il Centro Ricerche Casaccia dell'ENEA. L'impianto produce energia elettrica mediante conversione del carbone nel vettore idrogeno, con sequestro di CO₂ e combustione in microturbina attraverso le seguenti fasi:

1. produzione di syngas da carbone mediante gassificazione a vapore ed ossigeno in reattore a letto fluido;
2. produzione di idrogeno da syngas e separazione della CO₂ mediante reazione di assorbimento della CO₂ da parte di opportuno sorbente a base di ossido di calcio all'interno di un reattore a letto fluido;
3. produzione di elettricità in microturbina a gas equipaggiata con camera di combustione sperimentale per combustione "diluata" H₂-O₂.