



Ricerca di Sistema elettrico

Studio di sorbenti sperimentali per la cattura di CO₂ da correnti gassose multicomponente

Katia Gallucci, Francesca Micheli, Pier Ugo Foscolo



STUDIO DI SORBENTI SPERIMENTALI PER LA CATTURA DI CO₂ DA CORRENTI GASSOSE MULTICOMPONENTE

Francesca Micheli, Katia Gallucci, Pier Ugo Foscolo (Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione e di Economia dell'Università de L'Aquila)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di Energia Elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo di sistemi di upgrading dei biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Prestazione e caratterizzazione di sorbenti sperimentali per la cattura di CO₂ da correnti gassose multicomponente"

Responsabile scientifico ENEA: Giuseppe Canneto

Responsabile scientifico Università de L'Aquila: Pier Ugo Foscolo

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
1.1 LE IDROTALCITI	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 SINTESI DI IDROTALCITI	6
2.2 CARATTERIZZAZIONE	9
2.2.1 <i>Analisi FTIR</i>	9
2.2.2 <i>Analisi XRD</i>	10
2.2.3 <i>Analisi TG-DTA</i>	12
2.2.4 <i>Porosimetria BET e BJH</i>	15
2.3 DISCUSSIONE DEI RISULTATI.....	16
2.3.1 <i>Analisi FT-IR</i>	16
2.3.2 <i>Analisi XRD</i>	19
2.3.3 <i>Analisi DTA</i>	22
2.3.4 <i>Porosimetria BET-BJH</i>	26
2.4 CARATTERIZZAZIONE POST TEST.....	27
2.4.1 <i>Analisi FT-IR</i>	28
2.4.2 <i>Analisi XRD</i>	31
2.4.3 <i>Analisi BET-BJH</i>	35
3 CONCLUSIONI.....	36
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	37

Sommario

E' noto che i sorbenti idrotalcitici sono in grado di rimuovere CO_2 , così come sono anche in grado di promuovere la reazione di WGS nei cosiddetti processi di SEWGS (Sorption Enhanced Water Gas Shift). Scopo della presente attività, svolta presso il laboratorio di Fluidodinamica e Reattori Chimici dell'Università degli Studi dell'Aquila (UnivAQ), è stato quello di preparare e caratterizzare i sorbenti solidi che nella precedente annualità (Report RdS/2013/179) hanno manifestato le migliori caratteristiche nella cattura di CO_2 e di inviarli al centro ENEA Trisaia per testarli rispetto alla possibilità di condizionare la composizione di un gas multicomponente attraverso la reazione di WGS ed ottenere un gas di composizione adatta alla conversione in metano.

I sorbenti tipo idrotalciti impregnati e non con K_2CO_3 sono stati prodotti in quantità dell'ordine di 50 g e inviati al centro ENEA-Trisaia, che ha eseguito test sperimentali sui sorbenti ulteriormente modificati per migliorarne la capacità sorbente verso la CO_2 e catalitica verso la reazione di Water Gas Shift (WGS). A seguito delle prove di WGS, i sorbenti sono stati di nuovo caratterizzati presso UnivAQ.

Come supporto alla caratterizzazione, sono stati effettuati analisi XRD e FT-IR dopo ogni passaggio, cioè dopo la sintesi e i trattamenti termici e dopo i test di WGS.

Inoltre, l'analisi TG-DTA è stata utilizzata per uno studio cinetico: partendo dal materiale essiccato, sono stati condotti programmi di temperatura a diverse velocità di riscaldamento al fine di rilevare le reazioni che avvengono, l'ordine di reazione e l'energia di attivazione (Kissinger, 1957).

Ulteriori indagini hanno riguardato l'analisi BET-BJH dei campioni pre e post test.

1 Introduzione

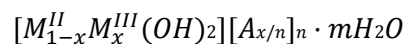
1.1 Le idrotalciti

Le idrotalciti (HT) sono state scelte come sorbente solido da sottoporre a prova di Sorption Enhanced Water-Gas-Shift (SEWGS). Infatti, l'idrotalcite naturale a base di Mg-Al è stata studiata a fondo per la sua selettività nell'assorbimento della CO₂ ad alte temperature e questa caratteristica la rende adatta al sequestro di CO₂ da fumi di scarico o nei processi SERPs (Sorption Enhanced Reforming Processes) per produrre idrogeno puro. Altre caratteristiche che rendono le idrotalciti interessanti candidati per l'applicazione scelta e per la vasta letteratura di cui sono oggetto, sono l'economicità e la versatilità: possono svolgere diversi impieghi (Zhenissova et al., 2013) come antiacidi, scambiatori di ioni e sorbenti, catalizzatori e supporto di catalizzatori, stabilizzanti per polimeri, setacci molecolari, ritardanti di fiamma, anticorrosione, applicazioni mediche, materiali conduttivi, cosmetici (Perioli et al., 2008).

Questi composti sono caratterizzati da una struttura a doppio strato (Figura 1), generalmente neutra: strati tipo brucite cariche positivamente coesistono con gli interstrati caricati negativamente. I primi sono dovuti a cationi trivalenti che sostituiscono i cationi bivalenti nella struttura della brucite; i secondi sono dati da anioni posizionati nell'interstrato, contenente molecole d'acqua.

Come è già stato ampiamente investigato nel Report RdS/2013/179 (Parabello et al., 2013), le HT promosse con K₂CO₃ mostrano un significativo aumento della capacità di assorbimento della CO₂; questo è probabilmente dovuto alla maggiore basicità dei siti attivi.

La formula generale di un'idrotalcite è:



dove

M^{II} e M^{III} ioni metallici bivalenti e trivalenti;

A è l'anione n-valente nella regione interspazio;

x= M^{III}/(M^{II}+ M^{III}) varia tra 0.2 e 0.33.

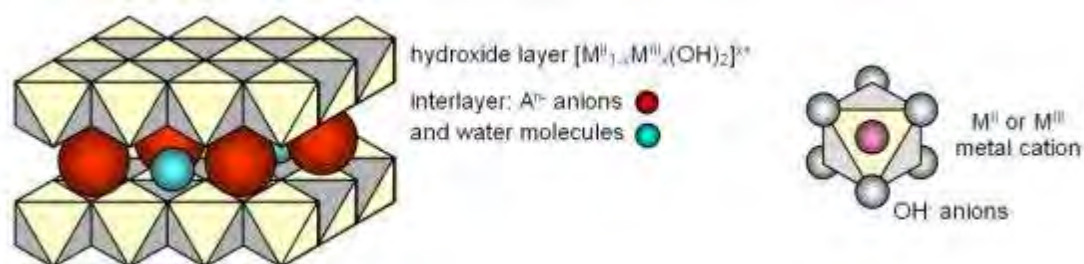


Figura 1. Struttura dell'idrotalcite/idrocalumite (Ústav chemie pevných látek)

Composti tipo HT possono essere sintetizzati con metodi diversi, a seconda delle proprietà richieste. Tra questi metodi enumeriamo la precipitazione a pH costante o variabile, precipitazione a diversi livelli di supersaturazione, sintesi idrotermica, tecnica di scambio anionico, reazioni di idrolisi, metodi elettrochimici, ricostruzione della struttura (Zhenissova et al., 2013) e sintesi sol-gel (Valente et al., 2007) (López et al., 1997) (Gao et al., 2013).

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi di idrotalciti

Sono stati sintetizzati tre diversi sorbenti. Il primo era un'idrotalcite con un rapporto atomico nominale Mg/Al = 2/1 (HT1). Il secondo sorbente è stato preparato utilizzando Ca in sostituzione di Mg, mantenendo costante il rapporto $M^{2+}/M^{3+} = 2/1$ e formando un sorbente tipo idrocalumite (HT2). Infine, è stato sintetizzato il terzo composto a struttura mista con un rapporto atomico Ca / Mg / Al = 1/1/1 (HT3).

La procedura di preparazione è stata riportata in letteratura (Narayanan & Krishna, 1998) (Parabello et al., 2013).

Sotto una vigorosa agitazione, le soluzioni A e B (Tabella 1) sono state aggiunte separatamente ad acqua deionizzata a 60 °C. Il pH è stato controllato e mantenuto in un intervallo tra 8 e 10 per mezzo di un pH-metro immerso nel becher, come mostrato in Figura 2.

La sospensione bianca risultante è stata invecchiata per 18 ore a 60 °C, in seguito filtrata e lavata (Figure 3 e 4) con acqua distillata, al fine di diminuire il pH da basico a neutro.

Tabella 1. Nomi dei sorbenti e soluzione dei sali precursori

Sorbente	Soluzione A	Soluzione B
HT1	g 64 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ g 46,75 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 0,5 l H_2O deionizzata	g 40 NaOH g 21,2 Na_2CO_3 0,5 l H_2O deionizzata
HT2	g 46,75 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ g 59 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 0,5 l H_2O deionizzata	g 40 NaOH g 21,2 Na_2CO_3 0,5 l H_2O deionizzata
HT3	g 32 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ g 29,51 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ g 46,75 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 0,5 L H_2O deionizzata	g 40 NaOH g 21,2 Na_2CO_3 0,5 L H_2O deionizzata



Figura 2. Sintesi dell'idrotalcite a pH costante

Dopo la sintesi, i composti sono stati essiccati per 24 ore a 120 °C, poi trattati termicamente per 8 ore, a 700 °C o a 450 °C a seconda delle caratteristiche del materiale, con una rampa di temperatura di 10 °C/min, per ottenere i corrispondenti ossidi misti da sottoporre ad impregnazione.



Figura 3. Filtrazione dell'idrotalcite



Figura 4. Idrotalcite durante la fase di filtrazione

Parte dei sorbenti essiccati e calcinati sono stati impregnati con il 20% in peso di K_2CO_3 secondo la procedura di "*incipient wetness impregnation*"; in linea con quanto è noto dalla letteratura, il K_2CO_3 coadiuva la cattura di CO_2 e rigenerazione del materiale in presenza o meno di vapore (Yang & Kim, 2006) (Figura 5). La reazione ad umido è la seguente:

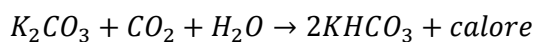




Figura 5. Impregnazione dell'idrotalcite

La quantità ottimale di carbonato di potassio è pari al 20% in peso del calcinato.

I campioni impregnati sono stati sottoposti di nuovo ad essiccazione. In parte sono stati sottoposti al trattamento termico per studiarne gli effetti sulla struttura e sulla capacità sorbente. La Tabella 2 riassume i sorbenti prodotti nel presente lavoro con la relativa nomenclatura.

Tabella 2. Sorbenti prodotti con la relativa nomenclatura.

Nomenclature	Composizione
HT1	A base di Mg-Al essiccato a 120 °C
HT2	A base di Ca-Al essiccato a 120 °C
HT3	A base Mg-Ca-Al essiccato a 120 °C
HT1K	HT1 calcinato a 450 °C + K_2CO_3 essiccato a 120°C
HT2K	HT2 calcinato a 700°C + K_2CO_3 essiccato a 120 °C
HT3K	HT3 calcinato a 700°C + K_2CO_3 essiccato a 120 °C
HT3K*	HT3 essiccato a 120 °C + K_2CO_3 essiccato a 120 °C
HT2_900	HT2 calcinato a 900 °C

2.2 Caratterizzazione

La caratterizzazione dei sorbenti è stata effettuata dopo la sintesi e dopo i test di cattura. L'analisi FT-IR è stata usata per identificare i legami molecolari, mentre gli spettri XRD per identificare le fasi cristalline presenti nei campioni, l'analisi BET-BJH per determinazione della porosità dei materiali.

2.2.1 Analisi FTIR

L'analisi IR è una tecnica spettroscopica che basata sull'assorbimento caratteristico di ogni sostanza, di una radiazione con lunghezza d'onda λ variabile tra 0,8 e 100 μm fornisce informazioni sui gruppi funzionali presenti e sulla configurazione sulla sua composizione complessiva. L'interazione della radiazione IR con la materia può provocare la variazione di momento di dipolo elettrico corrispondente alle transizioni tra stati di vibrazione molecolare differenti, tipiche del materiale in esame. Questa tecnica fornisce, pertanto, informazioni sui gruppi funzionali presenti nella molecola, attraverso l'acquisizione di segnali dovuti all'oscillazione interatomiche, funzione delle masse degli atomi e delle distanze e angoli di legame.

In generale, la radiazione IR si trova tra la luce visibile e le microonde. Di solito lo spettro è diviso in tre regioni: vicino ($\lambda = 0,8-2,5 \mu\text{m}$), intermedio ($\lambda = 2,5-25 \mu\text{m}$) e lontano ($\lambda = 25-100 \mu\text{m}$) infrarossi, rispetto allo spettro visibile.

La regione che tipicamente viene adottata per l'acquisizione degli spettri IR dei composti è quella compresa nell'intervallo di lunghezze d'onda 2,5-15 μm ($4000-650 \text{ cm}^{-1}$). L'intervallo compreso tra 2,5 e 8 μm è la zona ad alta frequenza dove solitamente cadono i segnali di assorbimento della maggior parte dei gruppi funzionali di una molecola, mentre la restante parte è solitamente indicata come regione delle *fingerprint* poiché in questa regione di λ lo spettro è particolarmente influenzato della specifica struttura della molecola.

In un tipico spettro infrarosso, le frequenze, espresse come numero d'onda ν o lunghezze d'onda λ , sono in ascissa e la percentuale di trasmissione è in asse y. La frequenza teorica di assorbimento è data dalla seguente espressione:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

dove

k è la costante elastica del legame;

c è la velocità della luce;

μ è la massa ridotta di un sistema biatomico.

Ciò implica che minore è la massa e maggiore è la costante elastica del legame, maggiore è la frequenza di assorbimento. Tuttavia, questo valore teorico può essere modificato da fattori chimici quali i legami idrogeno intramolecolari, gli effetti induttivi, gli effetti di risonanza, effetti sterici e di deformazione. La Figura 6 mostra le regioni di interesse del medio infrarosso.

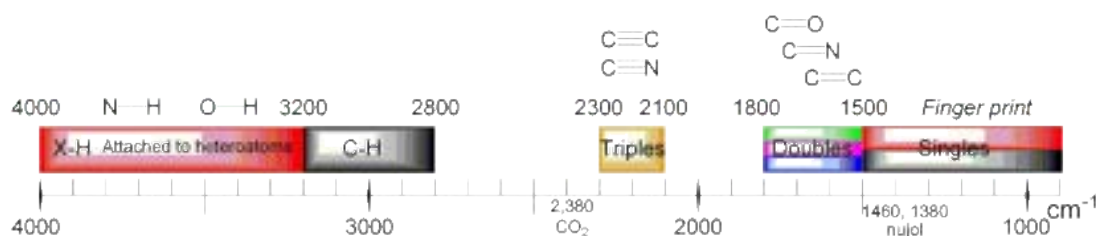


Figura 6. Bande caratteristiche del medio infrarosso in funzione del numero d'onda in cm^{-1}

Nelle analisi è stato utilizzato un FT-IT Nexus 870 ThermoNicolet (Figura 7), con sorgente ad incandescenza Globar a luce bianca (lampada al Tungsteno) per l'emissione dello spettro continuo di radiazioni IR e laser classe II a di 2 mW HeNe per l'emissione del raggio di riferimento interno.



Figura 7. FT-IR Nexus 870

A differenza dei tradizionali spettrofotometri a dispersione, uno spettrofotometro a trasformata di Fourier impiega un interferometro Michelson: i raggi della luce infrarossa policromatica della sorgente, anche se sono stati riuniti dallo specchio semi-riflettente, seguono un percorso ottico differente, determinando a seconda del ritardo δ , interferenze distruttive o costruttive. Un interferogramma è un'onda sinusoidale, ottenuta come somma di ogni singola radiazione monocromatica di luce della sorgente.

L'intensità della radiazione I , che raggiunge il rivelatore, è funzione del ritardo δ

$$I(\delta) = B(\nu) \cos(2\pi\delta\nu)$$

dove

$B(\nu)$ è l'intensità della luce della sorgente in funzione della frequenza;

ν è la frequenza di una singola radiazione monocromatica.

L'interferogramma viene poi trasformato in uno spettro tradizionale a infrarossi tramite la trasformata di Fourier.

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\delta\nu) d\delta$$

In pratica, lo spettro del campione viene ottenuto in primo luogo dalla registrazione dell'interferogramma sorgente e poi trasformandolo nello spettro di emissione corrispondente. Il rivelatore è un dispositivo che trasforma la radiazione IR in un segnale elettrico che viene poi inviato al computer; a questo scopo sono impiegati cristalli piroelettrici di DTGS (solfato di triglicina deuterato) veloci e affidabili.

Preparazione del campione: pastiglia di KBr

I campioni solidi vengono dapprima macinati in un mortaio di agata con pestello e mescolati con bromuro di potassio. Questa miscela di polveri viene pressata in una pressa meccanica per formare una pastiglia traslucida. Il campione e il KBr devono essere perfettamente asciutti (Cozzi et al., 1997).

2.2.2 Analisi XRD

La diffrazione ai raggi X (XRD) fornisce informazioni sulla struttura delle fasi cristalline presenti in campioni solidi/in polvere.

Quando un fascio di raggi X monocromatici con lunghezza d'onda paragonabile alla distanza tipica interatomiche ($\sim \text{\AA}$) colpisce il materiale, la radiazione viene diffusa in tutte le direzioni. Per determinate angolazioni, la radiazione incidente sulla superficie del materiale è rafforzata in intensità, dando picchi di

diffrazione per via di fenomeni di interferenza costruttiva tra le onde diffuse dai diversi atomi e piani cristallini. I caratteristici picchi di diffrazione sono direttamente collegati alla struttura dei cristalli di materiale. La condizione per avere interferenza costruttiva della radiazione proveniente dal materiale lungo la direzione di riflessione è data dalla legge di Bragg: la differenza di cammino ottico fra raggi incidenti sul campione e quelli in uscita deve essere uguale ad un numero intero di lunghezze d'onda. Matematicamente è

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda$$

dove

ϑ è l'angolo di incidenza della radiazione X sul materiale;

λ è la lunghezza d'onda della radiazione X;

d_{hkl} è la distanza interplanare di una particolare famiglia di piani del materiale;

hkl sono indici di Miller;

n è un numero intero.

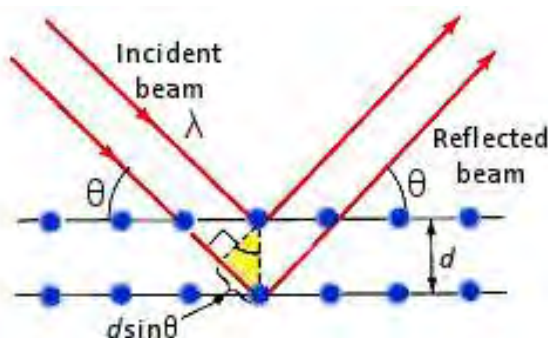


Figura 8. Legge di Bragg's (ChemViews, 2012)

Ogni fase cristallina è correlata a diversi picchi di Bragg, che sono riconosciuti dal confronto con un database di riferimento internazionale, l'*Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*.



Figure 9. Diffrattometro PANalytical X'Pert PRO

La rilevazione dei raggi X diffratti è condotta con un diffrattometro PANalytical X'Pert PRO (Figura 9) a geometria Bragg-Brentano, gestito dal software X'Pert Data.

Il campione viene ridotto in polvere (<125 nm) in modo da ottenere un orientamento casuale e quindi continuo dei cristalli rispetto al fascio di raggi X. La polvere viene disciolta in etanolo, trasparente rispetto al silicio monocristallino del porta-campione.

2.2.3 Analisi TG-DTA

Con un'analisi termo gravimetrica (TGA), il campione subisce un programma di temperatura durante il quale si misura la variazione di massa in funzione del tempo. In un'analisi termica differenziale (DTA), viene misurata la differenza di temperatura tra il campione e un sistema di riferimento, mentre si fornisce l'energia termica a velocità costante. E' possibile pertanto studiare le reazioni chimiche, valutarne l'ordine di reazione (Kissinger, 1957), i passaggi di stato, le modifiche strutturali ottenendo informazioni quantitative sulle trasformazioni che avvengono con una variazione di entalpia.

Il trasferimento di calore dallo strumento al campione e viceversa è regolato dall'equazione:

$$\frac{dQ}{dt} = c(T_s - T_r)$$

dove

c è una costante correlata alla conducibilità termica dello strumento, alla geometria e materiale del forno ed è indipendente dal campione;

T_s è la temperatura del campione;

T_r è la temperatura del riferimento (e quindi dell'apparecchiatura).

La velocità di trasferimento del calore in un processo chimico è dato da

$$\frac{dQ}{dt} = (-\Delta H) \frac{dn_p}{dt}$$

dove

ΔH è la variazione di entalpia;

n_p è il numero di moli generati nel processo.

In un processo esotermico, l'inizio della reazione determina un aumento della produzione di calore dal campione, mentre la velocità di trasferimento di calore dal dispositivo al campione diminuisce. Si osserverà un picco quando i due flussi sono uguali:

$$c(T_s - T_r) = (-\Delta H) \frac{dn_p}{dt}$$

L'area A del picco dipende dalla quantità e dalla geometria del campione, dal calore di reazione e dal flusso termico da e verso il campione.

$$A = -m \frac{\Delta H}{g} c$$

La strumentazione disponibile è una TG-TDA Linseis L81 (Figura 10) con sistema di controllo del gas L40/2053, utilizzata per uno studio cinetico sui sorbenti essiccati sotto un flusso di CO_2 a tre diverse velocità di riscaldamento fino a 1000 °C: 5 °C/min, 10 °C/min e 20 °C/min.

Questo tipo di test ha lo scopo di rilevare le reazioni che hanno luogo, l'energia di attivazione e l'ordine di reazione (Kissinger, 1957).

Si suppone che la velocità di reazione n sia costante durante la reazione e l'equazione che descrive la maggior parte delle reazioni del tipo solido $\rightarrow$ gas + solido sia:

$$\frac{dx}{dt} = A(1 - x)^n \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

dove

$\frac{dx}{dt}$ è la velocità di reazione che raggiunge un valore massimo e poi va a zero quando il reagente è esaurito;

x è la frazione reagita;

n è l'ordine di reazione empirico;

T è la temperatura in K;

E è l'energia di attivazione;

R è la costante dei gas = $8.134 \frac{J}{K \cdot mol}$;

A è il fattore pre-esponenziale.

Se la temperatura cresce a velocità costante ϕ , differenziando l'equazione precedente, la massima temperatura T_m è ottenuta uguagliando a zero la derivata:

$$\frac{E\phi}{RT_m^2} = An(1-x)_m^{n-1} \cdot e^{-\frac{E}{RT_m}}$$

dove

T_m è la temperatura del campione corrispondente al picco DTA;

$(1-x)_m$ è la frazione non reagita.

Usando l'approssimazione di Murray e White (Murray & White, 1955), integrando si ha



Figura 10. TG-DTA Linseis L81

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-x)^{n-1}} - 1 \right) = \frac{ART^2}{E\phi} e^{-\frac{E}{RT}} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)$$

e dalla combinazione delle equazioni precedenti, per $n > 0$, si ottiene

$$n(1-x)_m^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E}$$

dove $n(1-x)_m^{n-1}$ è funzione di ϕ ed è vicino ad 1.

Sostituendo questo valore, differenziando e trascurando le quantità infinitesime, ne risulta un'espressione indipendente dall'ordine di reazione

$$\frac{d\left(\ln \frac{\Phi}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E}{R}$$

Tale espressione consente di ricavare l'energia di attivazione dal segnale DTA, come nell'esempio grafico riportato (Figura 11).

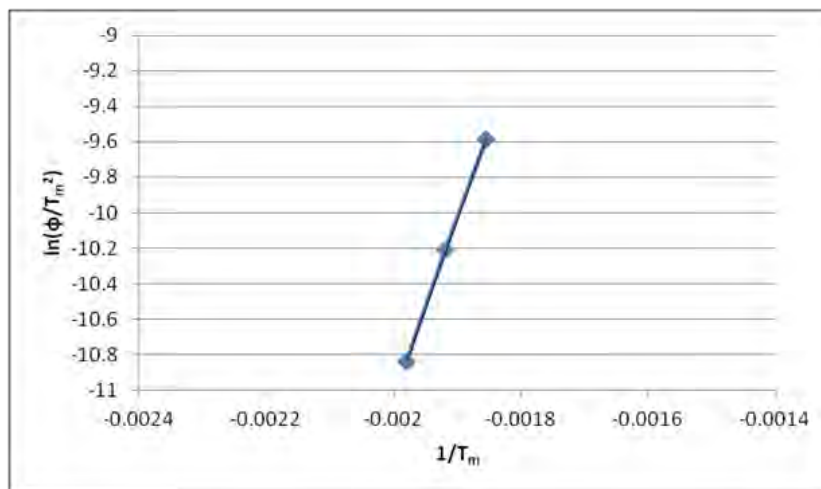


Figura 11. Grafico per la determinazione dell'energia di attivazione

I punti si riferiscono a test con diverse velocità di riscaldamento e la pendenza della linea dà E/R .

Per quanto riguarda l'ordine di reazione n , diminuisce all'aumentare dell'asimmetria dei picchi DTA e tale asimmetria viene definita attraverso un indice di forma S che è il valore assoluto del rapporto tra le pendenze delle tangenti alle curve nei punti di flesso, graficamente rappresentato in Figura 12.

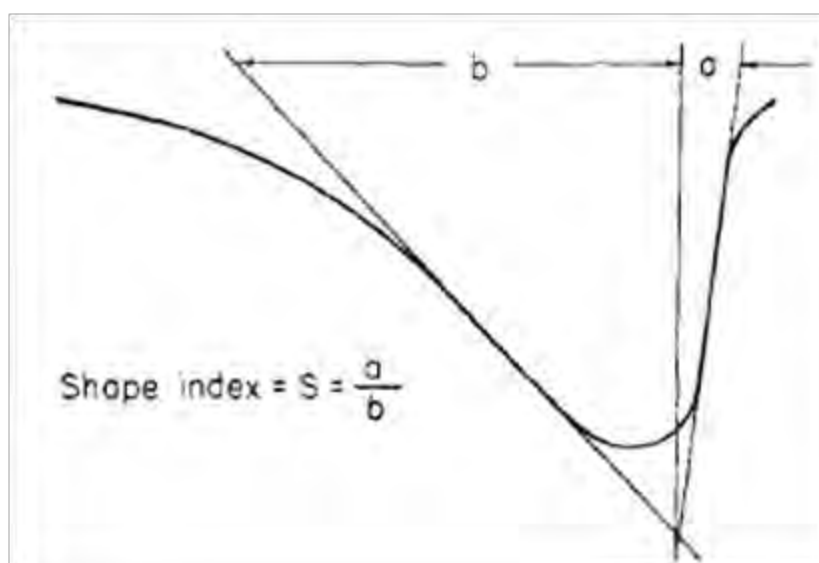


Figura 12. Metodo per la determinazione del valore di asimmetria in una analisi termica differenziale (Kissinger, 1957)

Matematicamente è:

$$S = \left| \frac{\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)_1}{\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)_2} \right|$$

Dove 1 e 2 sono i valori nei punti di flesso. Si è constatato che, noto S , n può essere ottenuta dalla relazione:

$$n = 1,26\sqrt{S}$$

2.2.4 Porosimetria BET e BJH

Il porosimetro utilizzato per esaminare i campioni è il modello “Micromeritics ASAP 2000” che consta di una sezione di degasaggio e una di analisi.

L’analisi BET (il cui nome deriva dai suoi ideatori Brunauer-Emmet-Teller) è la tecnica più importante per misurare l’area superficiale totale di un solido, il volume dei pori e la loro distribuzione con opportuni metodi e algoritmi: è un’analisi non distruttiva del campione e si basa sul fenomeno del fisisorbimento (o adsorbimento fisico) di un gas inerte, in genere azoto.

Mediante la misura sperimentale delle isoterme di fisisorbimento di N_2 , alla temperatura di ebollizione dell’ N_2 stesso (77 K), è possibile determinare quando si è raggiunto un monostrato “statistico”, cioè quando nell’isoterma la quantità di gas adsorbita equivale al ricoprimento completo di un solo strato.

Conoscendo allora il numero di molecole di gas necessarie a coprire la superficie del solido con un monostrato e nota l’area occupata da una singola molecola (per l’azoto $16,2 \text{ \AA}^2$) è possibile calcolare l’area superficiale del solido in esame.

Le isoterme di adsorbimento si ottengono riportando, in un riferimento cartesiano, il volume di N_2 adsorbito a una certa temperatura in funzione della pressione di adsorbimento, espressa come pressione relativa P/P_0 in cui P_0 è la pressione del vapore saturo del gas alla temperatura di lavoro.

Il volume specifico di azoto adsorbito permette la determinazione dell’area superficiale specifica (tecnica BET), del volume specifico e del diametro dei pori con il metodo BJH (Barrett-Joiner-Halenda).

2.3 Discussione dei risultati

2.3.1 Analisi FT-IR

Campioni essiccati

Lo spettro IR dei campioni non calcinati presenta una banda intensa tra 4000 e 2700 cm^{-1} che rappresenta una sovrapposizione delle vibrazioni deformative dell'acqua fisisorbita, vibrazioni di gruppi OH strutturali, vibrazioni caratteristiche di $\text{OH}^- - \text{OH}^-$ e/ o $\text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^-$ nell'idrotalcite.

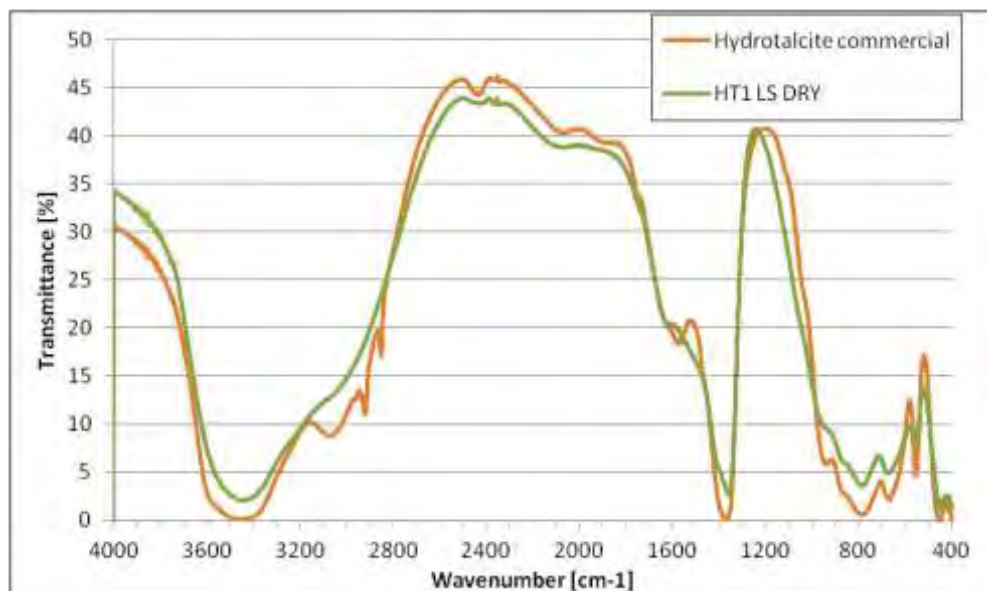


Figura 13. Confronto tra HT1 e un'idrotalcite commerciale Sigma-Aldrich (CAS: 11097-59-9)

Le principali caratteristiche di vibrazione per HT1 sono riportate in Tabella 3.

Tabella 3. Picchi identificati di HT1

Numero d'onda del campione [cm^{-1}]	Numero d'onda del riferimento [cm^{-1}]	Bibliografia
444		
550		
650	640-680 Mg-OH bending (divalent bending) 667 v2 O=C=O	(Stuart, 2004)
904	800-950 Al-OH bending (trivalent bending)	
752-760		
1353	1355 v1 O=C=O 1329-1367 O=C=O	(Hernandez-Moreno, et al., 1985) (Ishihara, et al., 2013)
2408	2349 v3 O=C=O	
3200-3800	Stretching O-H Presenza H_2O strutturale	

In Figura 14 e tabella 4 si riportano le principali caratteristiche vibrazionali di HT2 e HT3 essiccati.

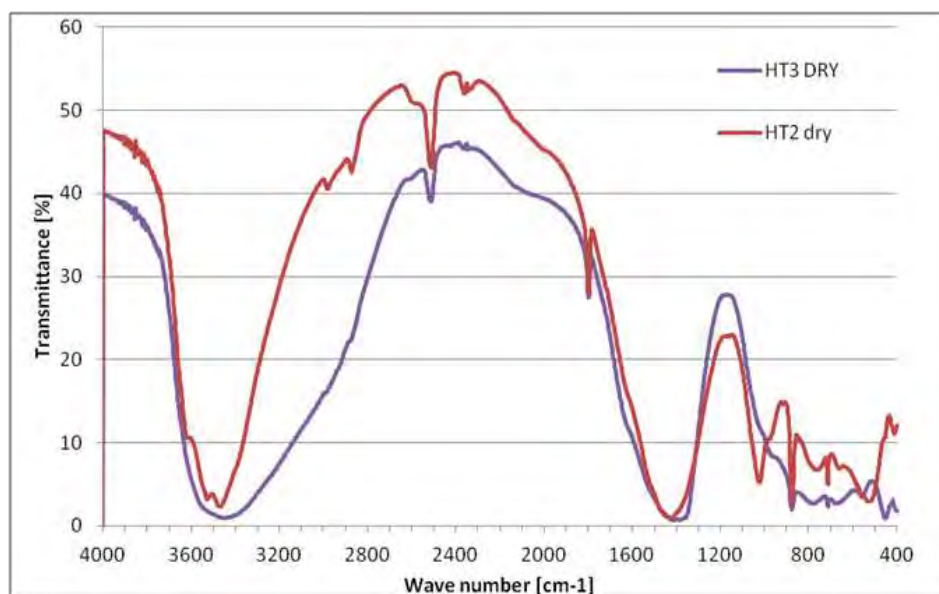


Figura 14. Spettri FTIR confronto tra HT2 e HT3 essiccati

Tabella 4. Picchi identificati: confronto tra HT2 e HT3 essiccati

Numero d'onda del campione[cm ⁻¹]	Numero d'onda del riferimento [cm ⁻¹]	Bibliografia
509		
642	640-680 Mg-OH bending (divalent bending)	(Andersen & Brecevic, 1991)
711	713 v4 of CO ₃ ²⁻ possibile per calcite e aragonite	
871	877 v2 of CO ₃ ²⁻ dalla calcite	
2507	2510 v1 of CO ₃ ²⁻ dalla calcite	
2867-2961	Vibrazione dei gruppi ossidrilici	(Umbreit & Jedrasiewicz, 2000)
3585	3580 Vibrazione dei gruppi ossidrilici	

Trattamento termico

Il campione di idrotalcite essiccata presenta una forte e ampia banda di assorbimento tra i 1400 e i 1600 cm⁻¹. Quando HT1 viene calcinato, ci sono chiaramente due picchi che compaiono a 1396 o 1400 e il 1470 o 1475 per HT1 calcinato a 700 °C e HT1 calcinato a 450 °C rispettivamente. Walspurger et al. (2008) hanno riportato due picchi a 1535 cm⁻¹ e 1430 cm⁻¹ e hanno assegnato quelle bande allo stretching asimmetrico v3 dei gruppi carbonato.

Quando la calcinazione viene condotta a temperatura elevata, la banda del carbonato diminuisce, indicando che la CO₂ viene rilasciata. La struttura idrotalcitica, determinata dalla regione *fingerprint* (1500 - 600 cm⁻¹), quasi scompare per entrambi i campioni calcinati.

La regione del gruppo idrossilico (4000 - 2500 cm⁻¹) diminuisce anch'essa in funzione della temperatura di trattamento termico utilizzato.

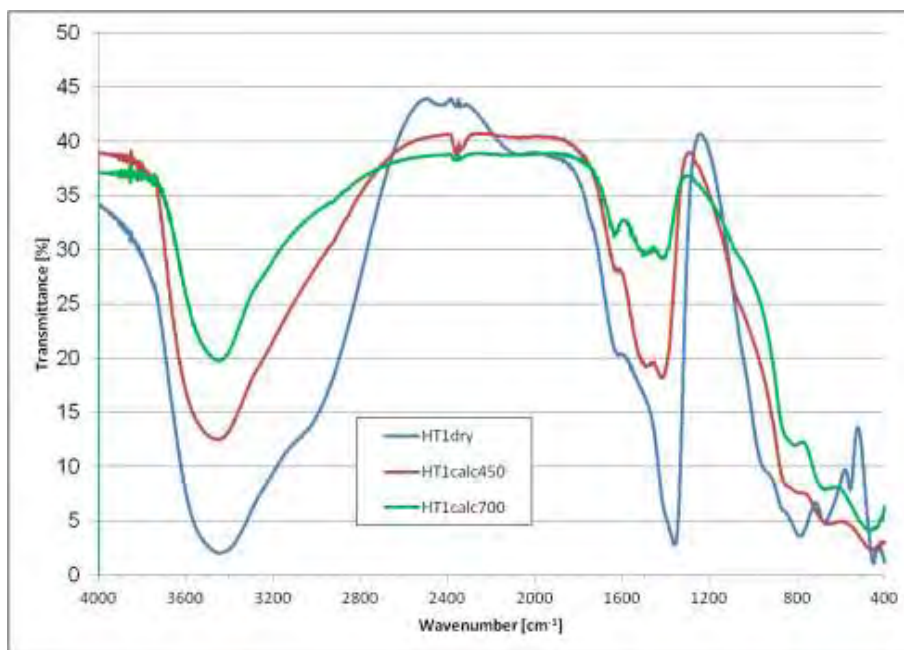


Figura 15. Confronto tra HT1 essiccato, HT1 calcinato a 700 °C e a 450 °C

La Figura 15 mostra come la regione del carbonato si trasforma dopo il trattamento termico ad alta temperatura e siano visibili due nuovi picchi a 1405 e 1452 cm^{-1} .

Il carbonato, rilevato a 2507 cm^{-1} , scompare quasi completamente a causa della reazione di calcinazione.

Un picco molto pronunciato si presenta a 3641 cm^{-1} sia per HT2 che per HT3 trattati a 700 °C (Figura 16) e si è trovato che corrisponde allo stretching OH^- del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ degli alluminati di calcio a 3645 cm^{-1} (Fernández-Carrasco et al., 2012).

Quando HT3 viene trattato termicamente a 450 °C, non si verifica nessuno spostamento del picco simmetrico del carbonato nella regione 1400 - 1600 cm^{-1} . La banda simmetrica del carbonato e la vibrazione a 2507 cm^{-1} sono ancora visibili, mentre la regione dell'idrossile (2500 - 4000 cm^{-1}) è sensibilmente ridotta.

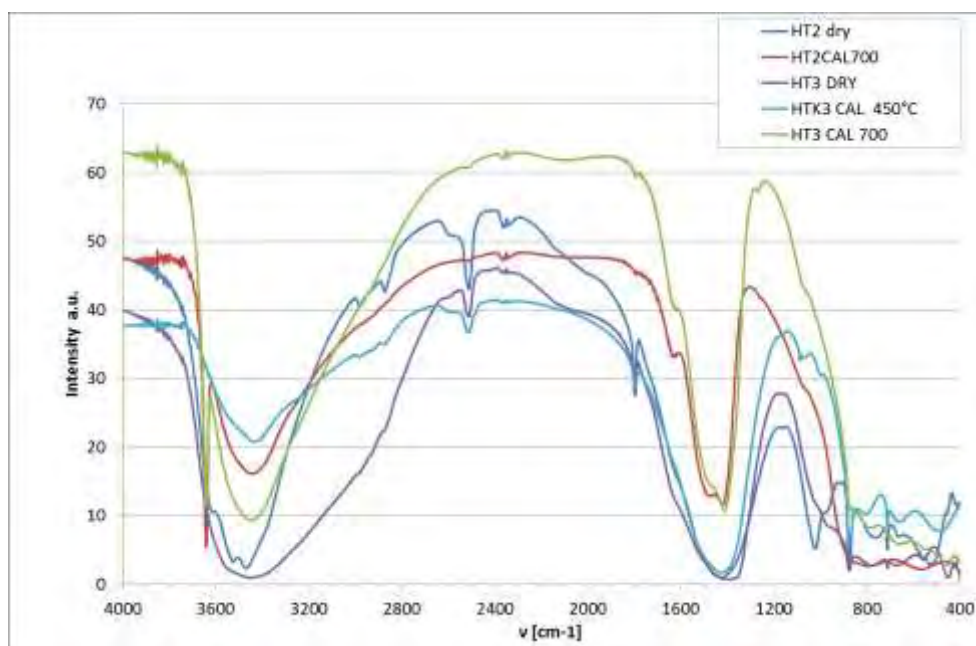


Figura 16. Confronto tra HT2 essiccata, HT2 calcinata a 700 °C, HT3 secco, HTK3 calcinato a 450 °C e HT3 calcinato a 700 °C

2.3.2 Analisi XRD

Effetto della temperatura di calcinazione

Nell'HT1, non c'è alcuna differenza sostanziale e si evidenzia la presenza della periclase una forma allotropica cubica stabile dell'ossido di magnesio (Figure 17e 18).

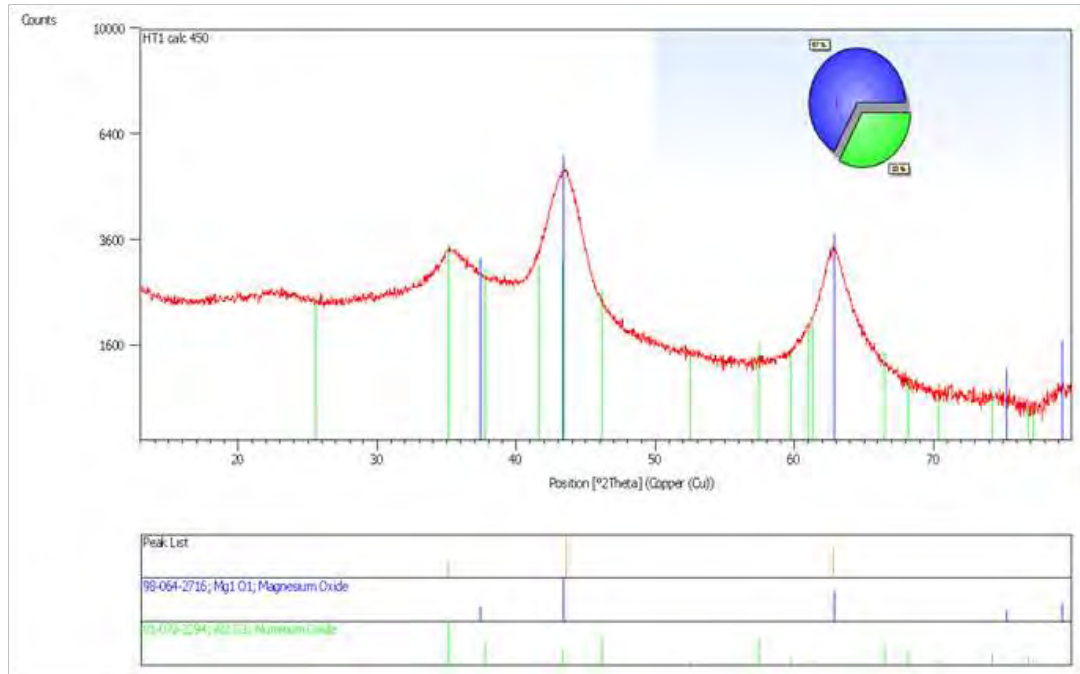


Figura 17. XRD pattern di HT1 calcinata a 450 °C

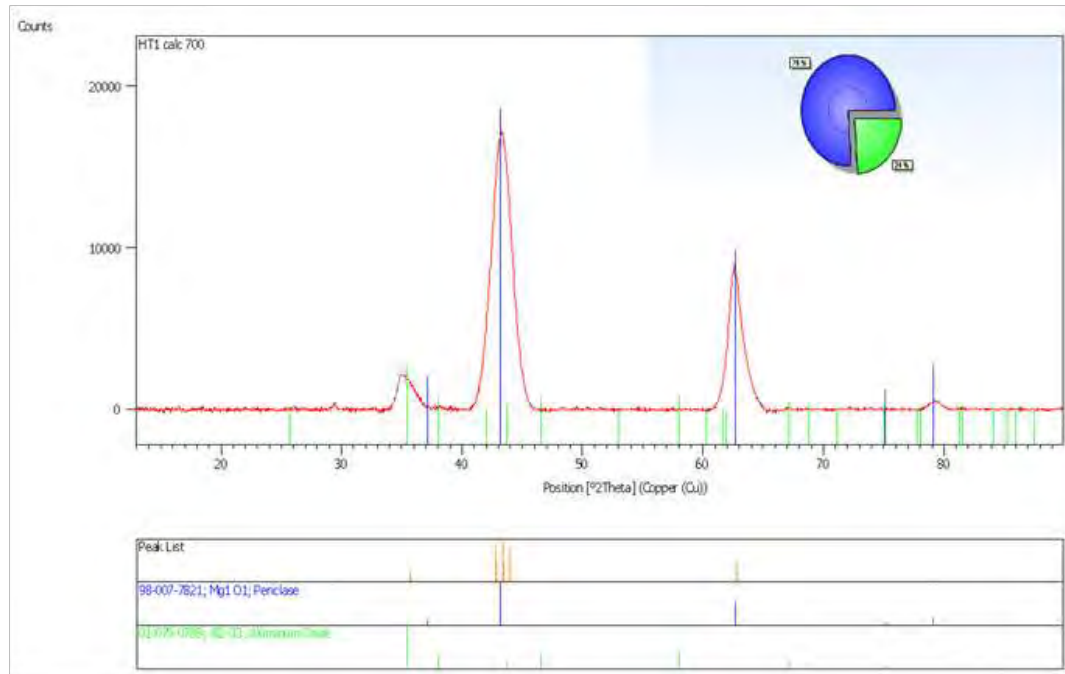


Figura 18. XRD pattern di HT1 calcinata a 700 °C

La particolarità dell'HT2 è la presenza di carbonati nel campione calcinati a 450 °C, mentre nei calcinati a 700 °C il composto è essenzialmente formato da ossidi di calcio (Figure 19 e 20). Si dimostra che la calcinazione a temperatura inferiore conserva parzialmente la struttura del CaCO_3 . Per avere un'efficace calcinazione che riduca i composti precipitati ai corrispondenti ossidi, la temperatura di calcinazione deve essere, pertanto, sufficientemente elevata.

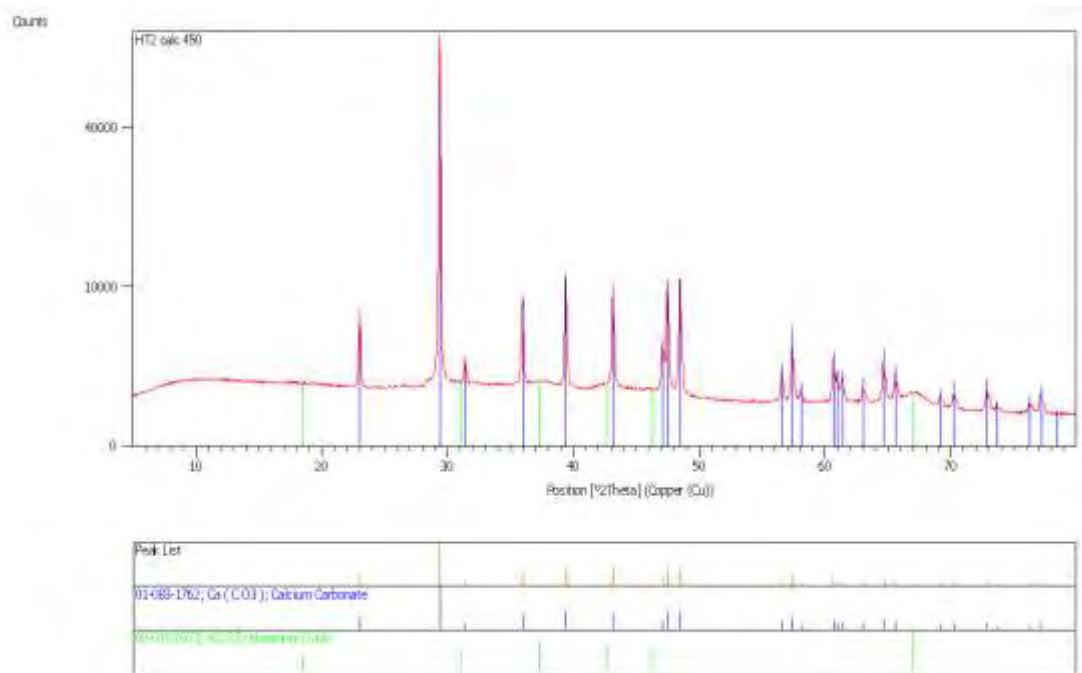


Figura19. XRD pattern di HT2 calcinata a 450 °C

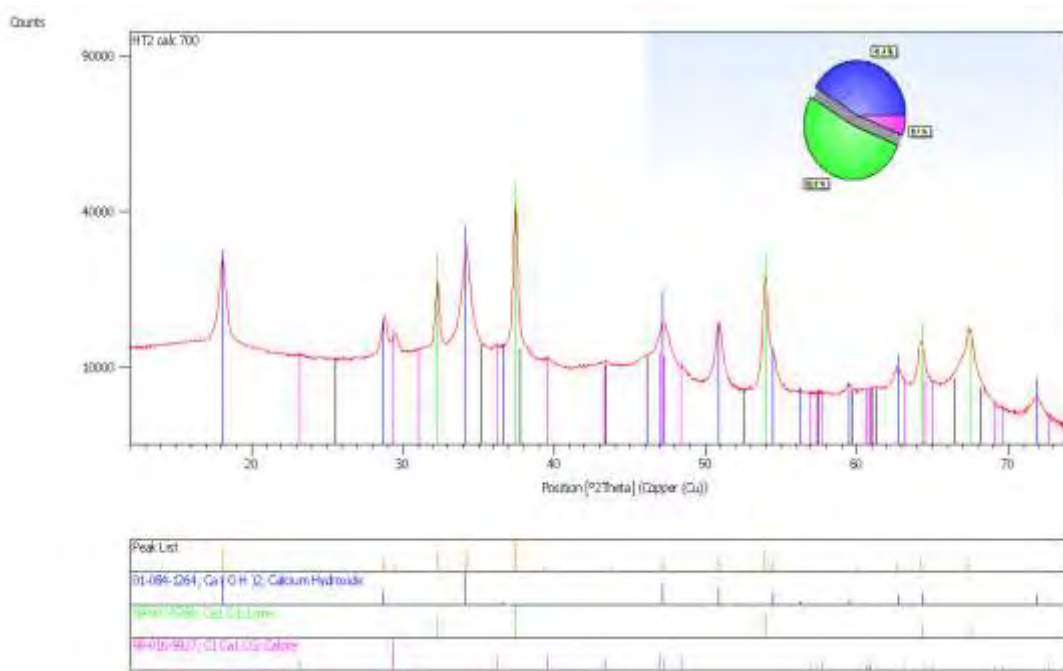


Figura 20. XRD pattern di HT2 calcinata a 700 °C

Effetto dell'impregnazione

L'impregnazione è stata effettuata con carbonato di potassio al 20% in peso del campione calcinato, tranne per l'HT3K* per il quale si è optato di impregnare a valle dell'essiccazione.

MgO in HT1 è presente ancora come periclase. In questo caso, l'impregnazione con carbonato di potassio ha generato una ricombinazione delle fasi: il potassio si ritrova nell'ossido di alluminio, formando dawsonite potassica che è un carbonato misto di K e Al (Figura 21).

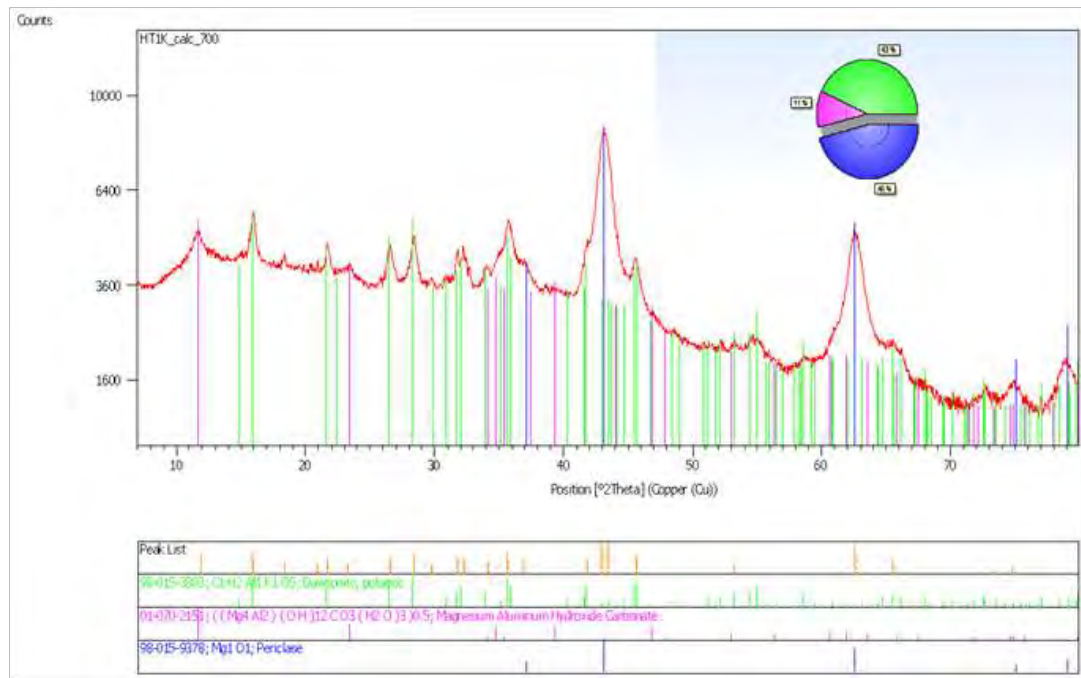


Figura 21. XRD pattern di HT1K calcinata a 700 °C

La Figura 22 mostra che in HT2, il carbonato di potassio conserva la sua forma. L'efficienza della impregnazione viene evidenziata dalla stima 18% di $K_2Ca(CO_3)_3$, dell'analisi semiquantitativa.

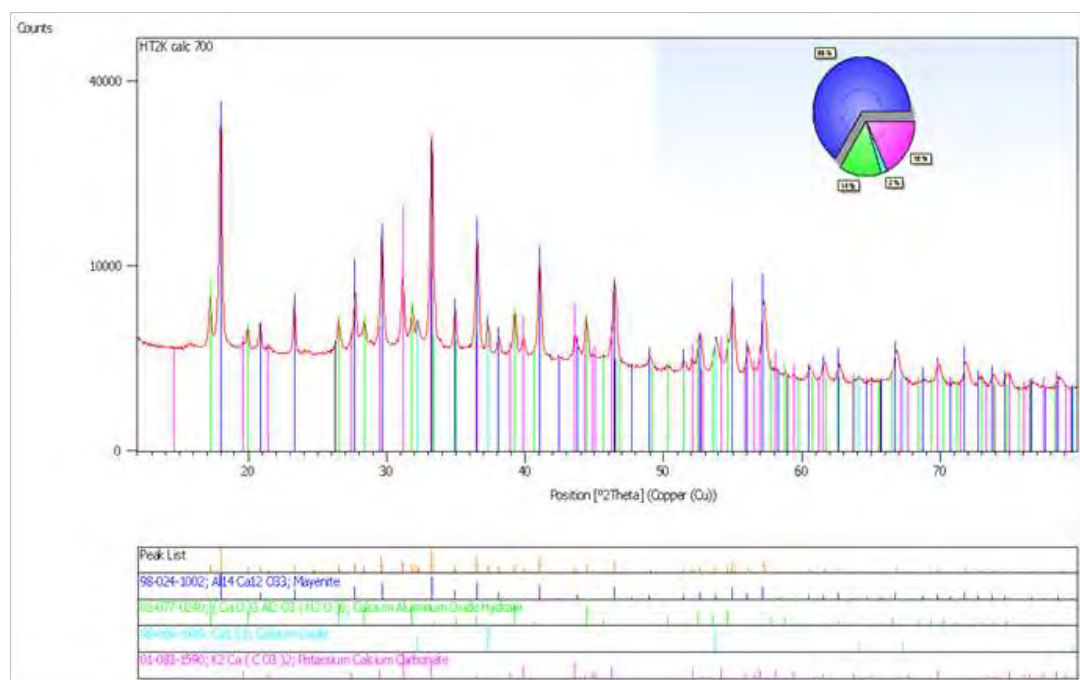


Figura 22. XRD pattern di HT2K calcinata a 700°C

In HT3K calcinata a 700 °C, il potassio genera un carbonato misto di Ca e K (Figura 23). La presenza di carbonato di calcio è da imputarsi ad una non sufficiente lunga calcinazione, per questo campione.

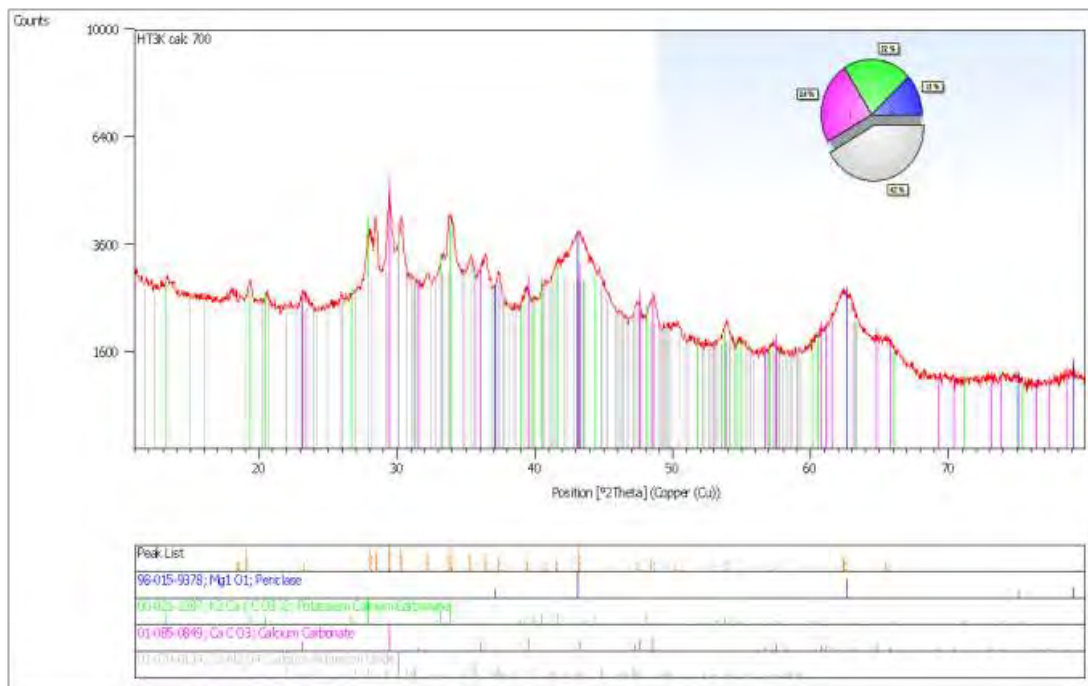


Figura 23. XRD pattern di HT3K calcinata a 700 °C

2.3.3 Analisi DTA

L'analisi TG-DTA è stata eseguita per condurre uno studio cinetico delle reazioni che si verificano nei sorbenti essiccati. Gli intervalli di temperatura delle reazioni di decomposizione sono individuati dal segnale DTA attraverso i picchi in corrispondenza di ogni reazione e, di conseguenza, si può applicare il metodo di Kissinger (Kissinger, 1957).

I materiali impregnati sono più difficili da interpretare poiché la presenza del potassio rende il comportamento dei composti e le relative reazioni meno evidenti e quindi verranno omessi dalla trattazione.

Studio cinetico

Il segnale DTA di HT1 è mostrato in Figura 24, mentre i risultati, vale a dire energie di attivazione e gli ordini di reazione, sono riportate in Tabella 5. Il primo doppio picco, che si verifica tra 70 e 150 °C, è dovuto all'evaporazione dell'acqua di struttura, ma non è possibile applicare il metodo di Kissinger perché è coincidente con l'inizio della decomposizione di idrossido di alluminio (reazione R1), il secondo doppio picco è relativo alla decomposizione della brucite $Mg(OH)_2$ e un parziale rilascio di CO_2 (reazione R2).

Se ne ricava un fattore di forma e un ordine di reazione comparabili con i valori sperimentali di Kissinger. La decomposizione dei carbonati non è stata evidenziata come reazione indipendente.

Tabella 5. Risultati dello studio cinetico su HT1

Composto	Fattore di forma	Ordine di reazione	Energia di attivazione [kcal/mol]
Acqua	-	-	-
R1	0,40	0,79	19,42
R2	0,12	0,43	58,24

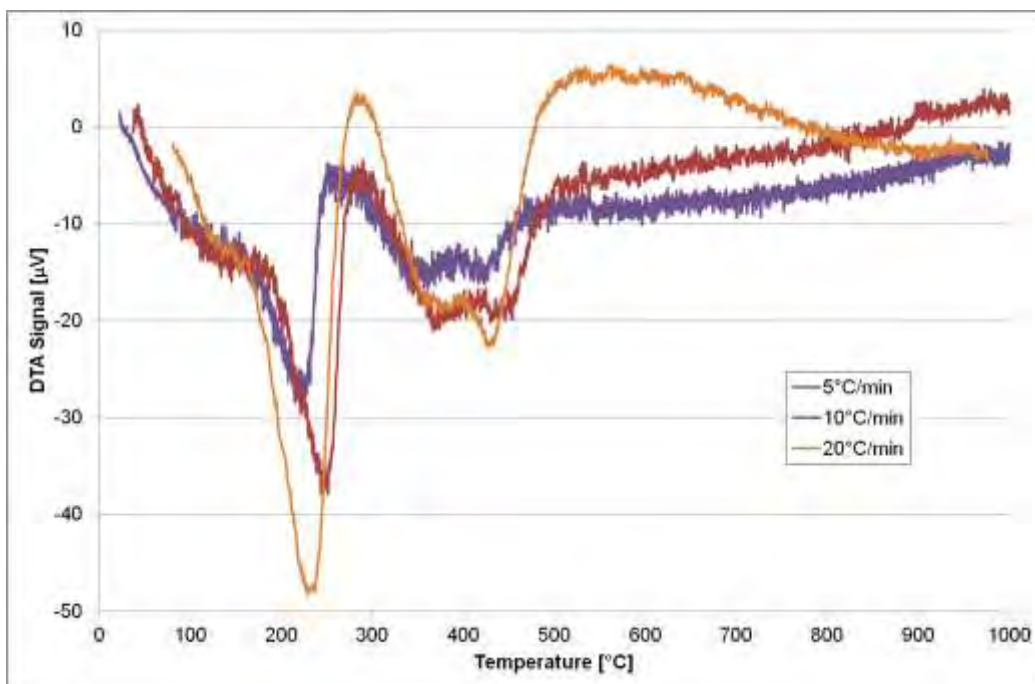


Figura 24. Segnale DTA di HT1 in flusso di CO_2

L'evaporazione dell'acqua per il campione HT2 è visibile e valutabile (Tabella 6). La decomposizione dell'idrossido di alluminio è evidente e l'ordine di grandezza è confrontabile con il valore ottenuto per HT1. A temperatura elevata, si verifica la decomposizione dei carbonati. In particolare si potrebbe pensare che tale reazione sia la decomposizione della calcite e dell'aragonite, un'altra forma allotropica del carbonato di calcio, che appaiono nell'analisi XRD di HT2 essiccato, mentre la presenza di flusso di CO_2 aumenterebbe l'energia di attivazione rispetto all'analoga decomposizione in atmosfera inerte.

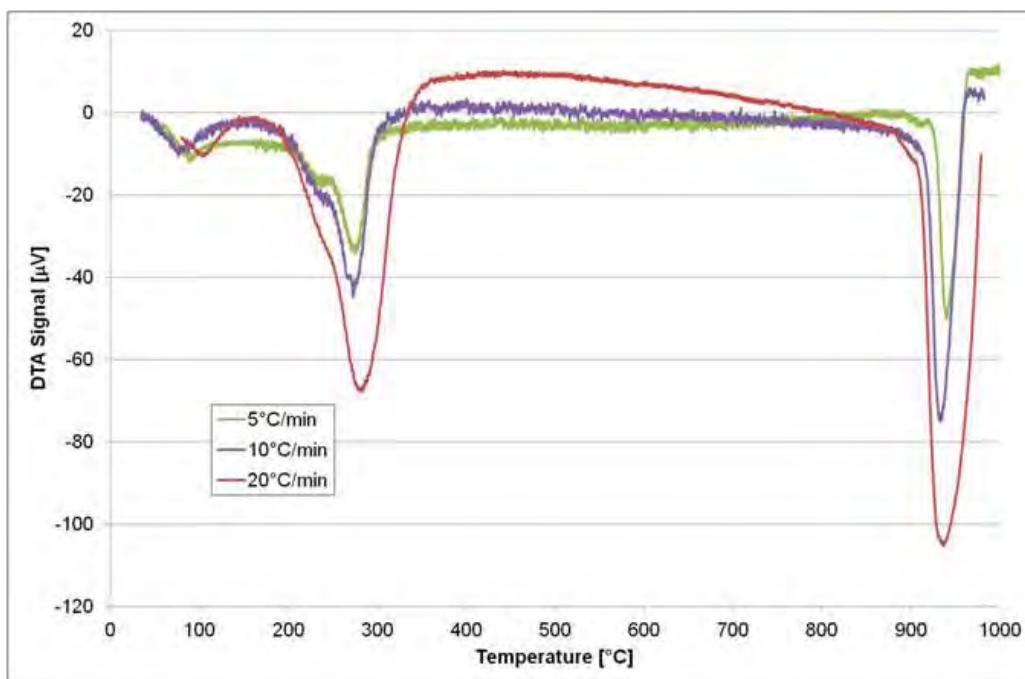


Figura 25. Segnale DTA di HT2 in flusso di CO_2

Tabella 6. Risultati dello studio cinetico su HT2

Composto	Fattore di forma	Ordine di reazione	Energia di attivazione [kcal/mol]
Acqua	0,71	1,06	8,36
R1	0,3	0,69	24,58
Carbonati	1,72	1,65	204,97

HT3 è un composto misto e, pertanto, presenta picchi intermedi tra HT1 e HT2, ma di altezza e posizioni diverse. Quindi, non si può avere una chiara indicazione della reazione a cui imputare la variazione del segnale DTA, sebbene una certa somiglianza può essere ravvisata: il picco a temperatura più alta di HT3 è corrispondente all'ultimo picco di HT2 e nella valutazione cinetica mostra parametri simili (Figura 26).

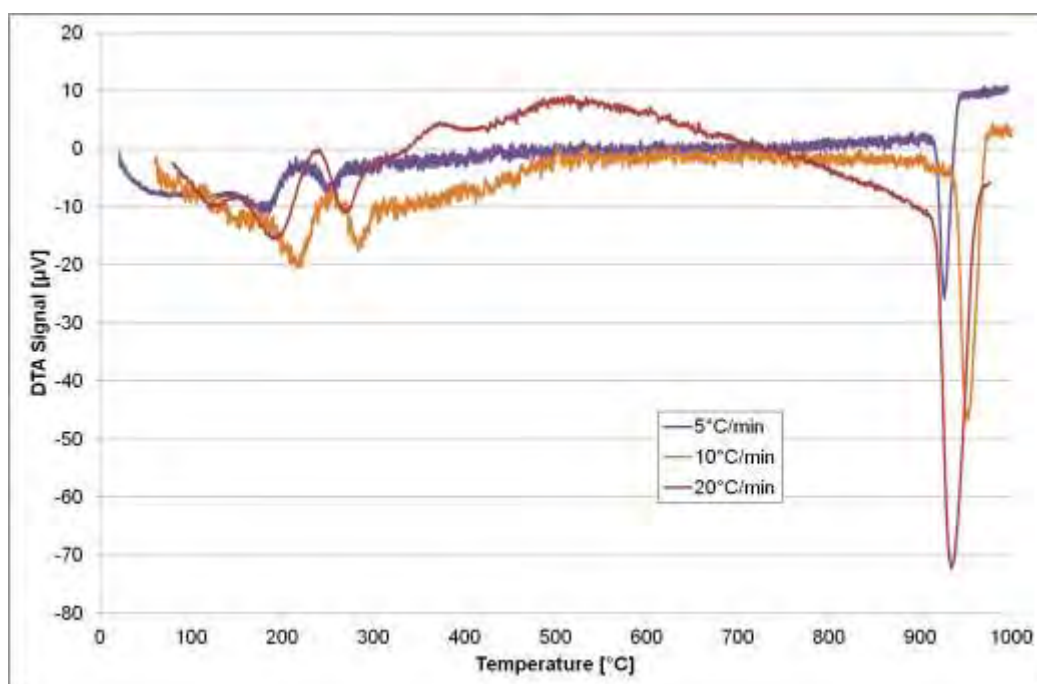


Figura 26. Segnale DTA di HT3 in flusso di CO₂

Tabella 7. Risultati dello studio cinetico su HT3

Composto	Fattore di forma	Ordine di reazione	Energia di attivazione [kcal/mol]
Acqua	-	-	-
R1	-	-	-
R2	-	-	-
Carbonati	1,43	1,51	215,8

Effetto di diverse atmosfere: aria stagnante e flusso di CO₂

In Figura 27, relativa ai campioni HT1 e HT1K è chiaro che l'aria e la CO₂ siano degli inerti rispetto alle loro decomposizioni: per via dell'assenza di carbonati, il rilascio dell'acqua e la decomposizione degli idrossidi di alluminio e magnesio non risultano influenzati dalla diversa atmosfera.

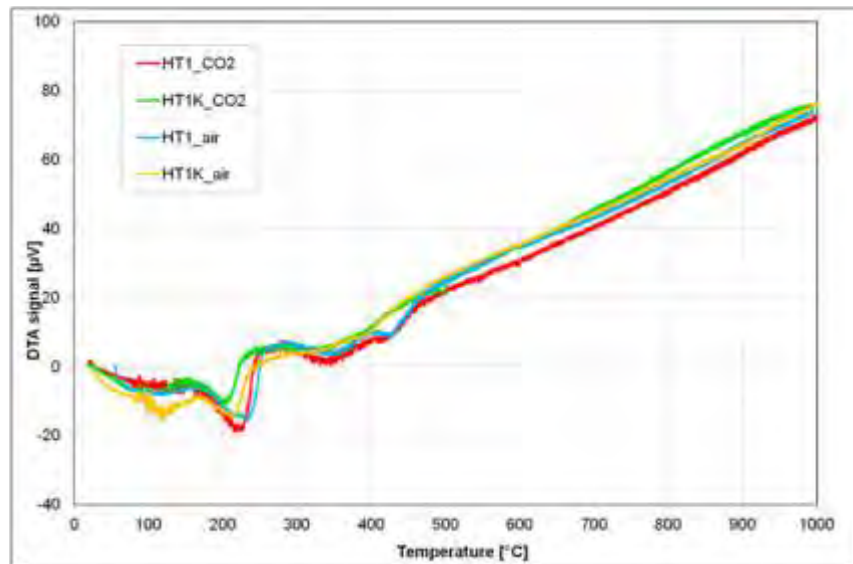


Figura 27. Segnali DTA di HT1 e HT1K in atmosfera di CO₂ e aria stagnante a 5 °C/min

Per HT2 (Figura 28), i carbonati nel campione, in presenza di CO₂ mostrano uno *shift* di circa 50°C nella temperatura di decomposizione. I campioni impregnati con il carbonato di potassio hanno una difficile identificazione dei picchi. Ciò è confermato anche per grafici relativi ad HT3 e HT3K (Figura 29).

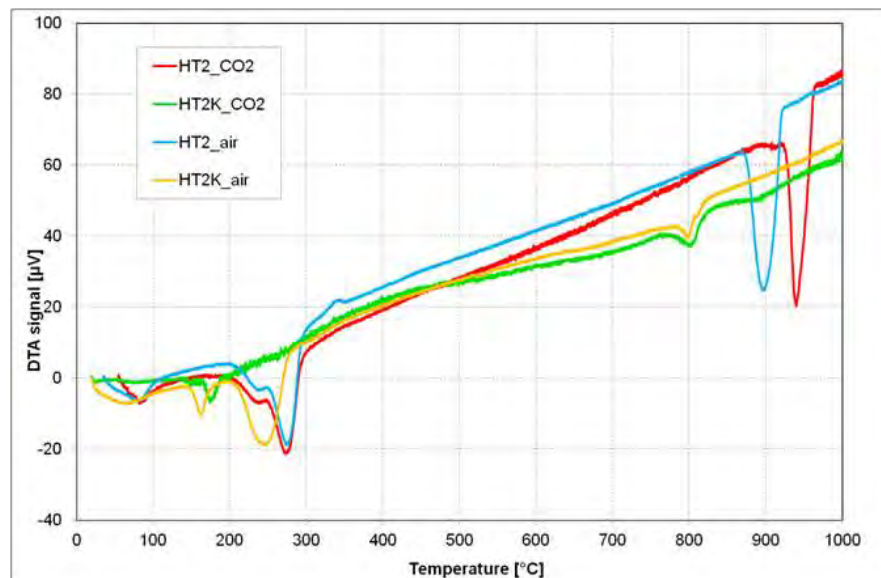


Figura 28. Segnali DTA di HT2 e HT2K in atmosfera di CO₂ e aria stagnante a 5 °C/min

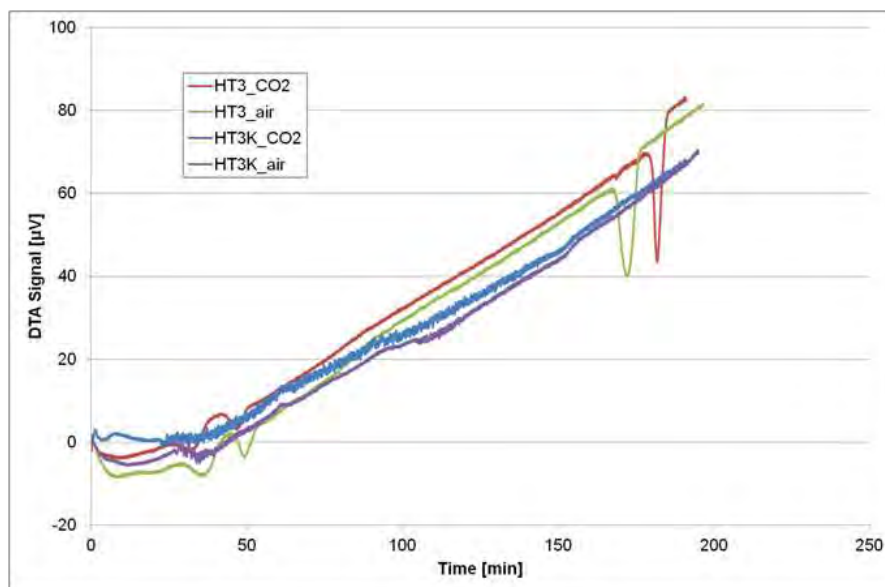


Figura 29. Segnali DTA di HT3 e HT3K in atmosfera di CO₂ e aria stagnante a 5 °C/min

La particolarità della Figura 30 è che essa, a circa 180 minuti, quando cioè la rampa di temperatura e il flusso di anidride carbonica vengono arrestati (segnale DTA scende) e l'HT3 è ormai ridotto agli ossidi misti di Mg-Ca-Al, mostra un ulteriore picco esotermico del segnale DTA che si verifica in corrispondenza di un aumento di massa. Questo denota una cattura della CO₂ presente ancora nel bulk di HT3. La temperatura è di circa 850 °C e a questa temperatura si ha la reazione di assorbimento di anidride carbonica da parte dell'ossido di calcio.

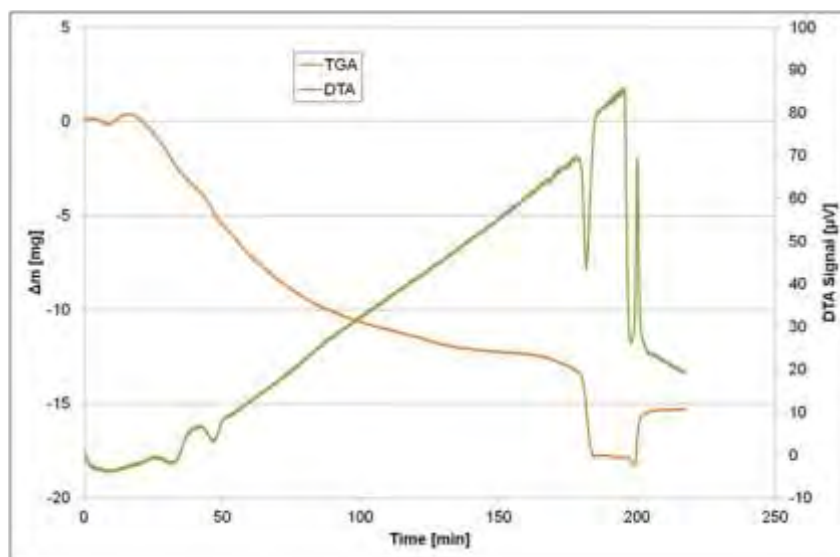


Figura 30. Grafico TG-DTA di HT3 at 5°C/min in flusso di CO₂

2.3.4 Porosimetria BET-BJH

L'analisi porosimetrica dei campioni calcinati è riportata nel Report rds-2013-179 (Parabello et al., 2013) e ha dimostrato che le polveri calcinate hanno un'alta area superficiale.

I risultati ottenuti da questo tipo di analisi sono raccolti in Tabella 8.

Tabella 8. Analisi di porosimetria per le polveri HT1, HT2 e HT3 calcinate a 700 °C

	HT1	HT2	HT3
AREA	m²/g		
Area superficiale (BET):	203	100	149
Assorbimento cumulativo (BJH)	235	118	174
Desorbimento cumulativo (BJH)	286	131	199
VOLUME	cm³/g		
Assorbimento cumulativo (BJH)	1,31	0,41	0,85
Desorbimento cumulativo (BJH)	1,31	0,42	0,85
DIMENSIONE DEI PORI	Å		
Diametro medio dei pori (4V/A BET)	236	157	203
Assorbimento cumulativo (4V/A BJH)	223	141	195
Desorbimento cumulativo (4V/A BJH)	184	129	171

Queste informazioni sono state prese in considerazione per eseguire una corretta “incipient wet impregnation” dei materiali.

2.4 Caratterizzazione post test

In questa sezione vengono riportate le analisi relative ai campioni ricevuti dell'ENEA a seguito di test di Water Gas Shift condotti su corrente gassosa CO/H₂O. In accordo con la procedura di esecuzione delle prove, i sorbenti vengono inizialmente preattivati in muffola alla temperatura di 400 o 700 °C, secondo caratteristica del sorbente. Portati a T ambiente vengono mescolati con olivina naturale, trasferiti in reattore e tenuti alla T di preattivazione in corrente di N₂ fino a quando l'analisi cromatografica non rivela una concentrazione di CO₂ inferiore allo 0.1 %v. Al termine della prova vengono recuperati, nella forma carbonatata, per setacciatura. Tutti i campioni ricevuti risultano pertanto accompagnati da fini di olivina. In tabella 9 è riportata una sintesi dei diversi campioni forniti.

Tabella 9. Denominazione dei campioni derivanti da test di WGS e cattura CO₂

Nome	Temperatura test
HT1	400 °C
HT1K	400 °C
HT2	400 °C, 600 °C
HT3	400 °C, 600 °C
HT3K*	400 °C
HT3K	400 °C, 600 °C
PMG70/K	400 °C

Le caratterizzazioni condotte su tali materiali consistono in analisi FT-IR (per la verifica di cambiamenti nei legami molecolari), XRD (per esplorare la formazioni di nuove fasi cristalline) e BET-BJH (per la valutazione della porosità dei materiali).

2.4.1 Analisi FT-IR

Per i campioni HT1 e HT1K post test, nella regione “fingerprint” non si evidenziano grandi cambiamenti nello spettro IR (Figura 31, tabella 10); in entrambi i campioni a 1400 e 1384 cm^{-1} è visibile il picco dello ione carbonato come riportato da Ibrahim et al. (2010). In accordo con Busca e Lorenzelli lo spettro di HT1K-400 rivela la coesistenza di due tipologie di carbonati: lo ione libero a 1400 e carbonati chelanti bidentati, essenzialmente legati al potassio a 1521 (Busca & Lorenzelli, 1982). L’interazione di K_2CO_3 potrebbe avvenire con l’ossido di alluminio derivante dalla decomposizione dell’idrotalcite a valle del trattamento termico di preattivazione del sorbente condotto a 400 °C, oppure conseguente alla prova di captazione CO_2 in simultanea WGS condotta a 400 °C, in accordo con quanto riportato da Alexandra et al. (1993), che rintracciano la formazione di $\text{KAlCO}_3(\text{OH})_2$ con vibrazioni IR caratteristiche a 1550, 1418, 1105 cm^{-1} per il carbonato e a 3440 e 3412 cm^{-1} per l’idrossile, quest’ultimo più definito e pronunciato rispetto al corrispondente di HT1-400.

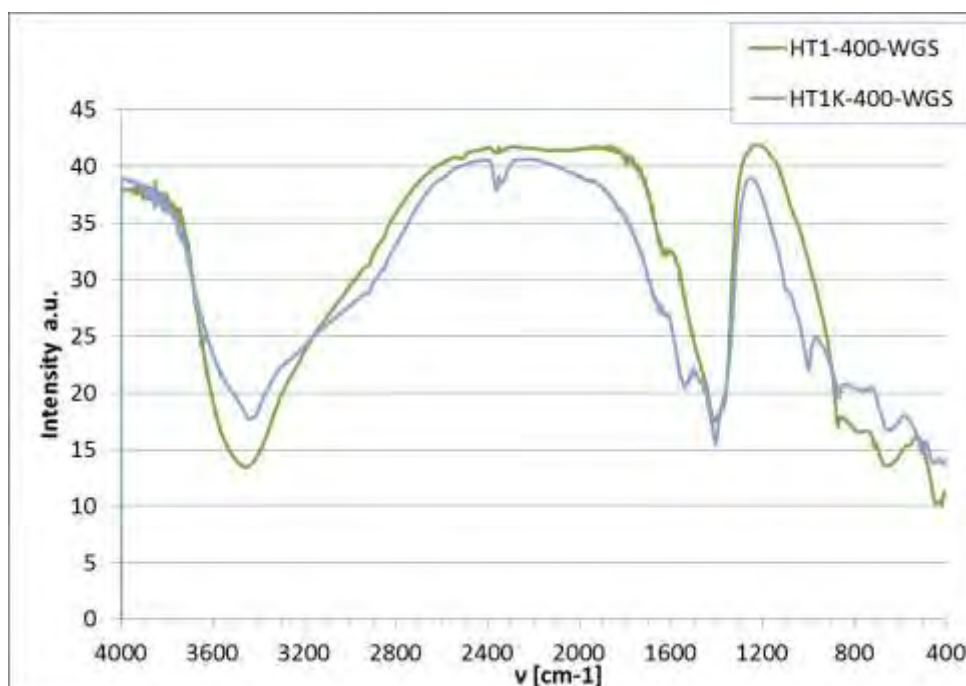


Figura 31. Spettri IR di HT1_400WGS e HT1K_400WGS

Tabella 10. HT1_400WGS e HT1K_400WGS frequenze di vibrazione IR

HT1_400WGS	HT1K_400WGS	Reference Bibliografico	Bibliografia
Lunghezza d'onda [cm^{-1}]			
771	740	-	
869	860		
-	995		
	1060	1090	(Busca & Lorenzelli 1982)
1384	1400	1410	
-	1521	1550	(Iordan et al 1993)
1600	1606	1632	(Iordan et al 1993)
3421	3407	3440-3412	

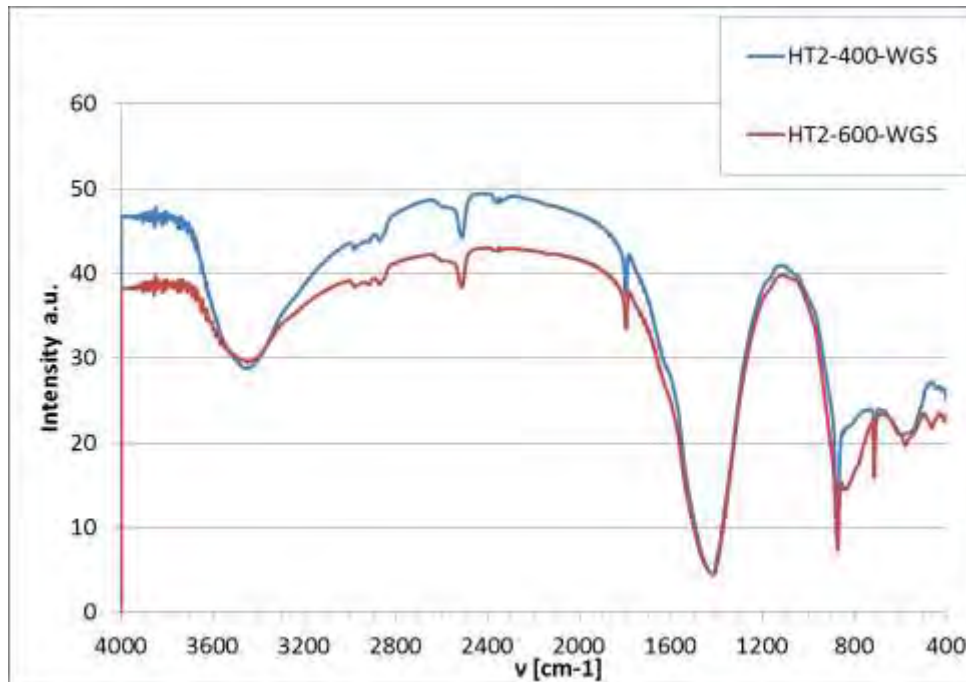


Figura 32. Spettri IR di HT2_400WGS e HT2-600WGS

I due spettri IR del campione HT2 dopo i test di WGS non mostrano sostanziali differenze nella regione dei carbonati e nella regione degli idrossili (Figura 32 e tabella 11). Sono visibili le vibrazioni normali ν_4 , ν_2 e ν_3 rispettivamente a 711, 871 e 1420 cm^{-1} del carbonato e la vibrazione di stretching simmetrico del legame C-O della calcite a 2505 cm^{-1} (Andersen and Brecevic, 1991). A valle della reazione di WGS nuove vibrazioni di legame appaiono alle lunghezze d'onda 441, 553, e 809 cm^{-1} , e la zona IR tipica degli idrossili diminuisce in intensità.

Tabella 11. HT2_400WGS e HT2-600WGS frequenze di vibrazione IR

HT2_400WGS	HT2_600WGS	Reference bibliografia	Bibliografia
Lunghezza d'onda [cm^{-1}]			
441	-	-	(Busca & Lorenzelli 1982)
553	-		
711	711	713	
809	-		
871	871	877	
1403	1403	1420	
1793	1793		
2505	2505	2511	
2848	2846		
2879	2879		
2954	2937		
3419	3417		

Le HT3 mostrano una struttura intermedia a quella di HT2 e HT1, infatti le frequenze di vibrazione della calcite- a conferma di quanto rintracciato anche nelle analisi di diffrazione- sono presenti in tutti i campioni come mostrato in tabella 12, rispettivamente alle lunghezze d’onda 713, 877, 1420 e 2511 cm^{-1} (Andersen and Brecevic, 1991).

In HT3K*-400, il diverso processo d’impregnazione ha generato uno shift del modo di vibrazione v4 ed è presente un doppio picco a 865 e 875 cm^{-1} (Figura 33), probabilmente generato dal legame carbonato della buetschilite ($\text{CaK}_2(\text{CO}_3)_2$) come mostrato dallo spettro di diffrazione (Figura 37, vedi paragrafo 2.4.2 Analisi XRD).

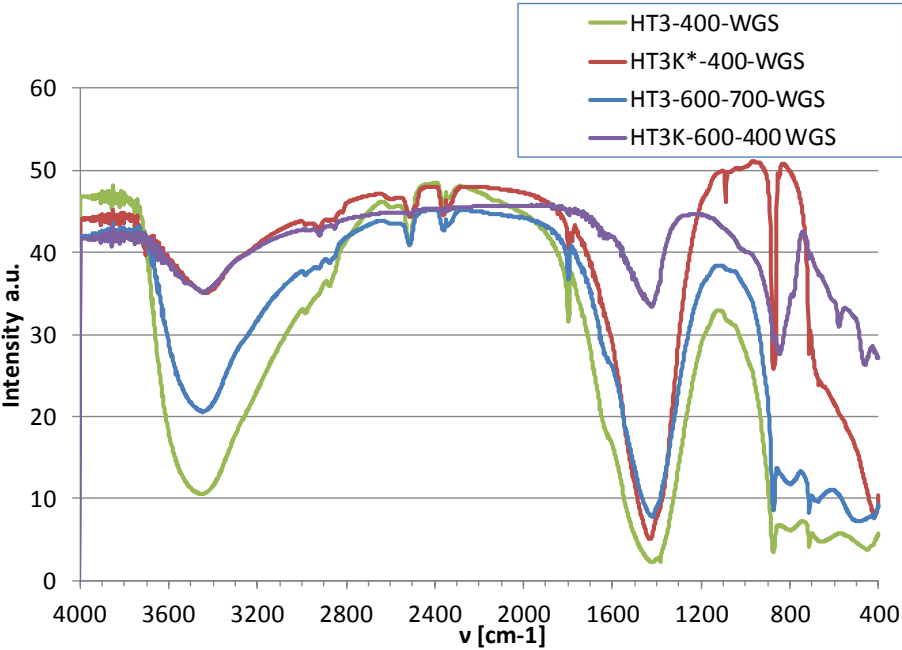


Figura 33. Spettri IR di HT3_400, HT3_600-700, HT3K*_400, HT3K_600-400

Tabella 12. Frequenze di vibrazione IR dei campioni HT3_400, HT3_600-700, HT3K_400,HT3K_600

HT3_400 WGS	HT3K*_ 400WGS	HT3_600700 WGS	HT3K_400 WGS	Reference letteratura	Bibliografia
Lunghezza d’onda [cm ⁻¹]					
-	-	-	445-575	-	(Andersen and Brecevic, 1991)
709	694	709		713	
869	865 e 875	887	829 e 838	877	
-	1087	-	-	-	
1403	1403	1403	1405	1420	
1793	1776	1776	1768	-	
2507	2495	2507	-	2511	
3417	3409	3417	3405	-	

2.4.2 Analisi XRD

I pattern XRD dei campioni analizzati mostrano come l'HT1, oltre alla fase dell'ossido di magnesio (periclase), abbia riformato la struttura idrotalcitica, così come si ravvisa anche per il campione HT1K nel quale è inoltre presente una fase del carbonato di potassio idrato e residui di olivina, Forsterite (Figura 34)

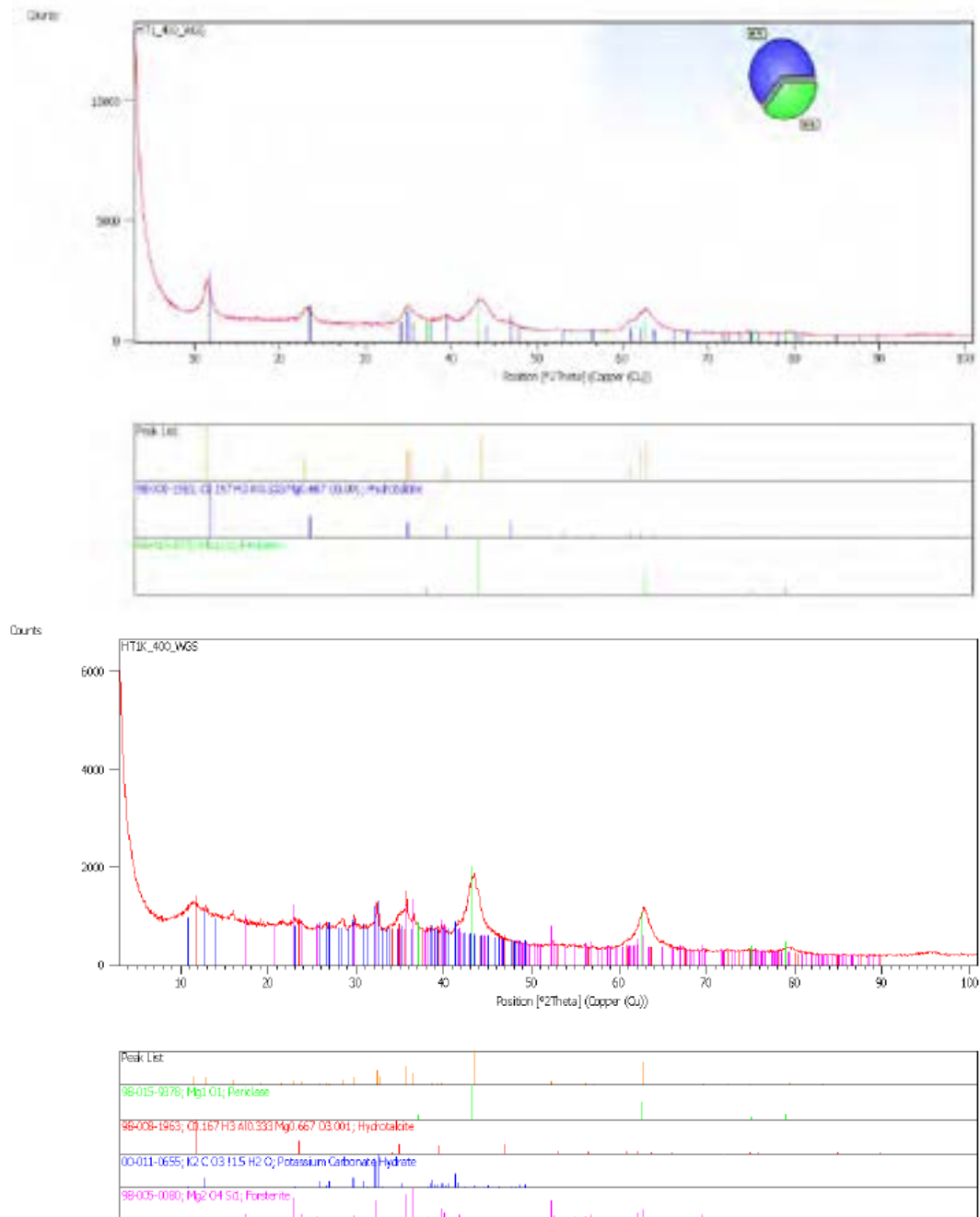


Figura 34. HT1 e HT1K dopo la prova di WGS a 400 °C

HT2 mostra la formazione di calcite in entrambi i campioni dopo i test a 400 e a 600 °C, ma nel primo si nota la presenza di un ossido di alluminio, mentre nel secondo, oltre all'ossido di calcio, si è formato un ossido misto di Ca e Al (Figura 35).

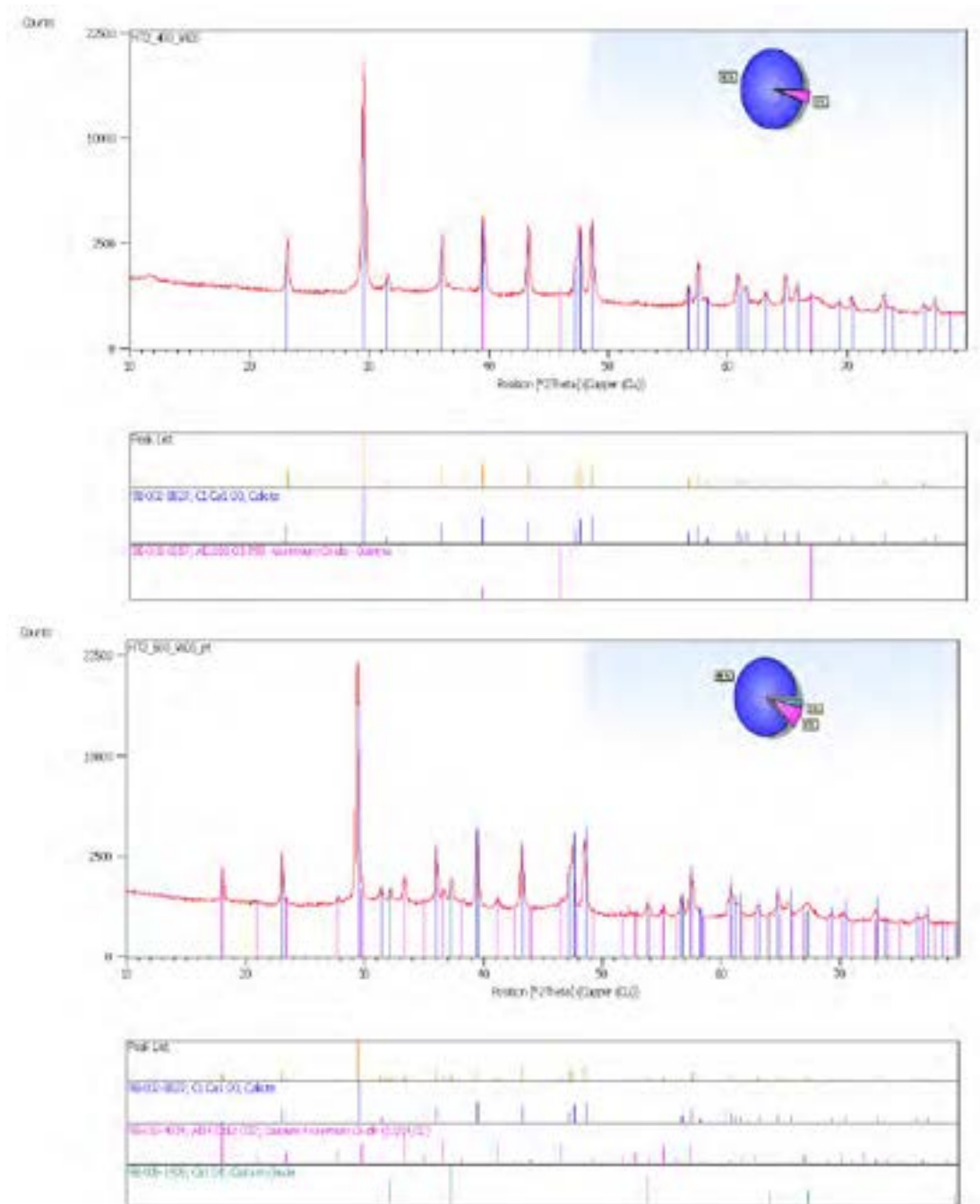


Figura 35. HT2 dopo i test di WGS a 400 e 600 °C

HT3 dimostra ancora una volta i risultati intermedi con ossido di magnesio e calcite. Nel caso in cui il campione sia stato rigenerato a 700 °C si evidenzia anche la presenza di ossido di calcio (Figura 36). HT3 impregnato conferma tali risultati, anche se è visibile un carbonato di potassio e calcio in HT3K* a 400 °C, mentre in HT3K_600_400, trattata fino 700 °C, è ben evidente la formazione della fase mayenitica (Figura 37).

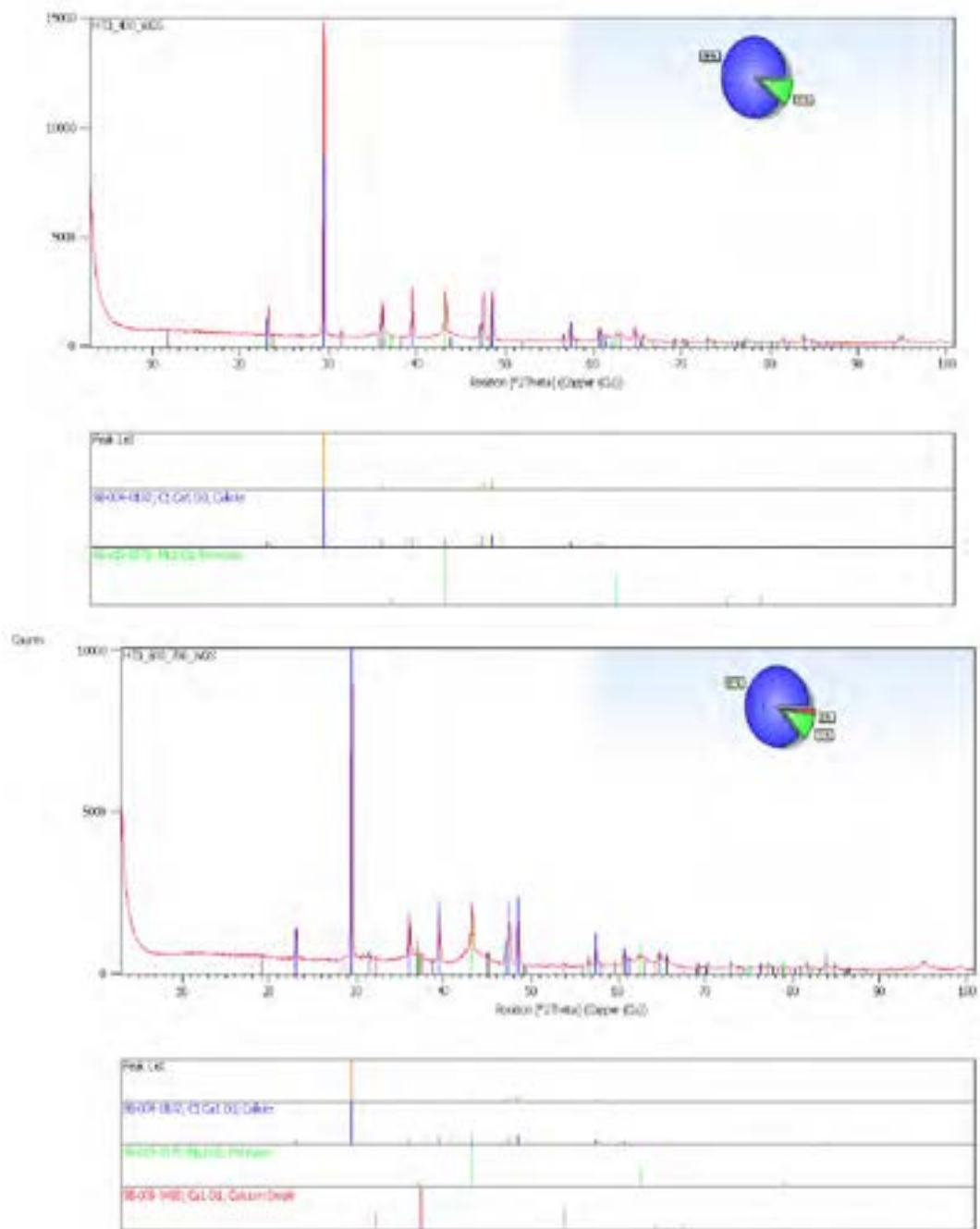


Figura 36. HT3 dopo i test di WGS a 400 e 600 °C

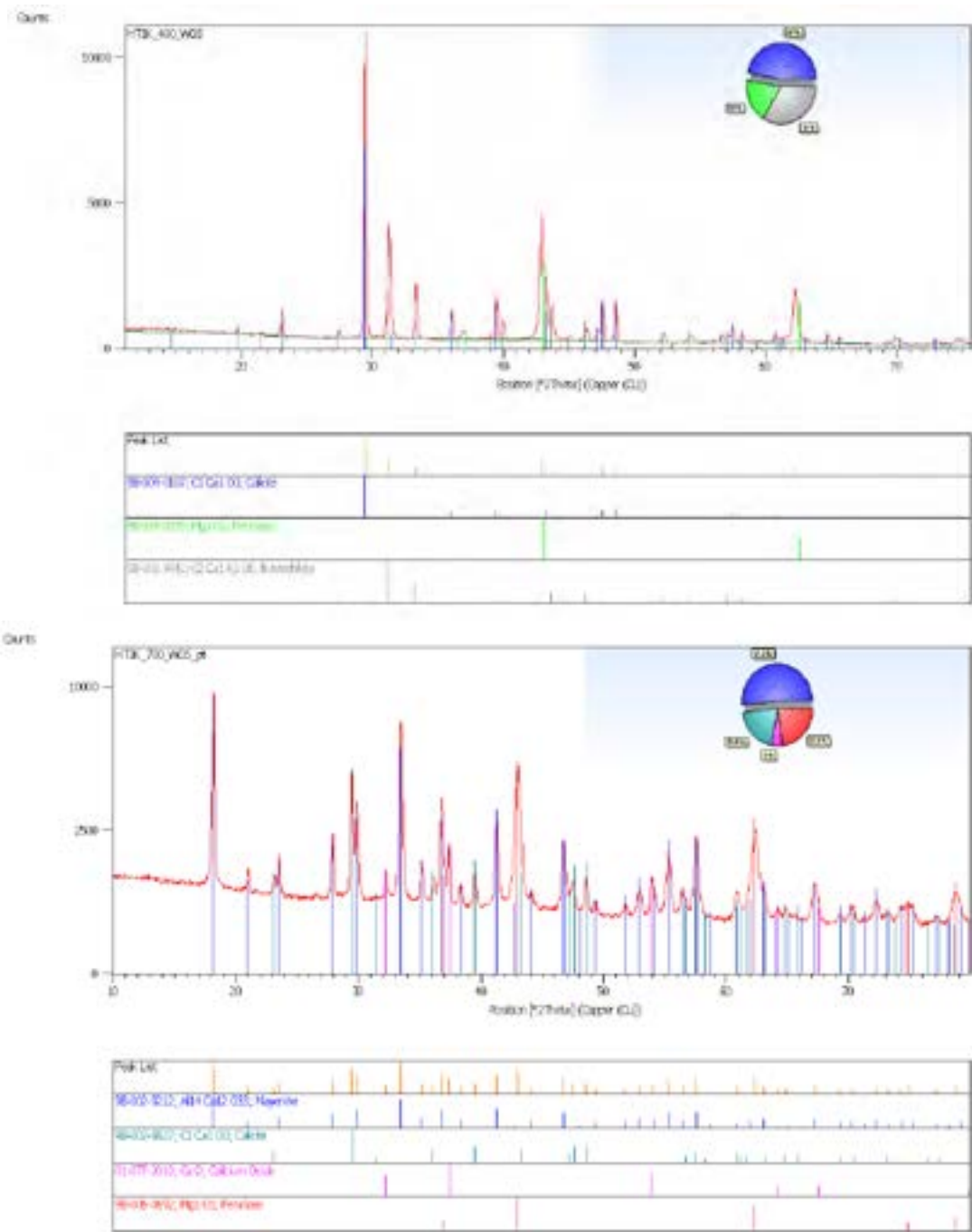


Figura 37. HT3K* dopo i test di WGS a 400 °C e HT3K a 600_400 °C

2.4.3 Analisi BET-BJH

Si riportano di seguito i risultati alle prove BET-BJH relative ai campioni post test (tabella 13).

Tabella 13. Analisi di porosimetria per i campioni post test

	HT1_400 WGS	HT2_400 WGS	HT2_600 WGS	HT3_400 WGS	HT3_600 WGS	HT1K_400 WGS	HT3K_600 _400WGS	HT3K*_40 0 WGS
AREA	m²/g							
Area superficiale (BET):	76	17	39	98	75	4	5	16
Assorbimento cumulativo (BJH)	79	18	42	108	83	4	5	17
Desorbimento cumulativo (BJH)	92	21	50	119	94	5	6	18
VOLUME	cm³/g							
Assorbimento cumulativo (BJH)	0,41	0,06	0,21	0,50	0,49	0,02	0,04	0,14
Desorbimento cumulativo (BJH)	0,42	0,06	0,20	0,50	0,50	0,02	0,05	0,15
Dimensione dei pori	Å							
Diametro medio dei pori (4V/A BET)	206	128	179	178	232	185	240	252
Assorbimento cumulativo (4V/A BJH)	208	135	196	183	235	214	341	323
Desorbimento cumulativo (4V/A BJH)	181	114	157	168	212	180	321	318

Si riporta a titolo esemplificativo il grafico della distribuzione del volume dei pori in fase di adsorbimento (Figura 38) della polvere HT2. Il confronto con i dati di tabella 8 mostra come, coerentemente con il fatto che il sorbente HT2_600 sia nella forma carbonatata, l'area superficiale e il volume specifico dei pori siano più bassi del corrispettivo sorbente calcinato a 700 °C, mentre il diametro dei pori risulta leggermente maggiore per effetto della perdita di micro e meso porosità.

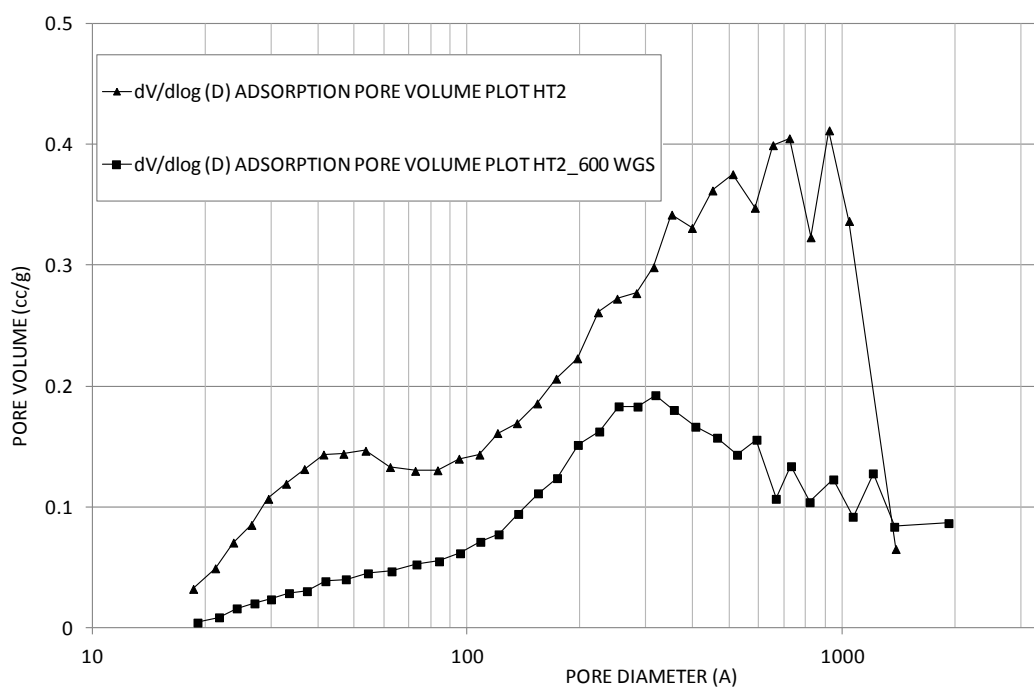


Figura 38. Distribuzione del volume dei pori in funzione del diametro dei pori per il campione H2T calcinato e HT2_600 WGS

Inoltre risulta evidente come tutti i campioni post test abbiano aree superficiali inferiori e in particolare si ha una drastica riduzione per i sorbenti impregnati con K₂CO₃ (Tabella 13).

3 Conclusioni

I sorbenti tipo idrotalciti impregnati e non con K_2CO_3 sono stati sintetizzati e inviati al centro ENEA–Trisaia, che ha eseguito test sperimentali sui sorbenti, ulteriormente modificati, per migliorarne la capacità sorbente verso la CO_2 e catalitica verso la reazione di Water Gas Shift (WGS).

A seguito delle prove di WGS, i sorbenti sono stati di nuovo caratterizzati presso UnivAQ.

Sono stati effettuati analisi XRD e FT-IR dopo ogni passaggio, cioè dopo la sintesi e i trattamenti termici e dopo i test di WGS, evidenziando la formazioni di fasi coerenti con i processi subiti dai vari campioni: in particolare si nota la formazione del carbonato di calcio per i campioni HT2 e HT3 a seguito dei test di WGS, dovute allo step di cattura della CO_2 che produce un “enhancement” della reazione.

Inoltre, l’analisi TG-DTA è stata utilizzata per uno studio cinetico: partendo dal materiale essiccato, sono stati condotti programmi di temperatura a diverse velocità di riscaldamento al fine di rilevare le reazioni che avvengono, l'ordine di reazione e l'energia di attivazione (Kissinger, 1957). I risultati sono confrontabili con i dati di letteratura ed evidenziano che la polvere HT1 si decompone seguendo le fasi di deidrossilazione del catione trivalente prima e bivalente poi, contemporaneamente ad una parziale calcinazione. HT2 mostra analoghi step in range di temperatura più elevati, associati alla calcinazione dei carbonati di Ca.

HT3 mostra comportamenti intermedi.

Ulteriori indagini hanno riguardato l’analisi BET-BJH dei campioni pre e post test: tutti i campioni post test hanno aree superficiali inferiori e in particolare si ha una drastica riduzione per i sorbenti impregnati con K_2CO_3 .

In generale, nelle condizioni di prova investigate, non si nota un effetto positivo dell’impregnazione con K_2CO_3 , se non per HT1K processato a 400 °C.

4 Riferimenti bibliografici

- Andersen, F.A. and Brecevic, L. (1991) 'Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate', *Acta. Chem. Scand.*, vol. 45, pp. 1018-1024
- ChemViews (2012) *100th Anniversary of the Discovery of X-ray Diffraction*, [Online], Available: http://www.chemistryviews.org/details/ezone/2064331/100th_Anniversary_of_the_Discovery_of_X-ray_Diffraction.html [15 March 2014]
- Cozzi, R., Protti, P. and Ruaro, T. (1997) *Analisi chimica strumentale B. Metodi ottici*, 2nd edition, Italy: Zanichelli editore.
- Fernández-Carrasco, L., Torrens-Martín, D., Morales, L.M. and Martínez-Ramírez, S. (2012) 'Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials', in Theophiles, T. (ed.) *Infrared Spectroscopy. Materials science, engineering and technology*.
- Gao, Y., Zhang, Z., Wu, J., Yi, X., Zheng, A., Umar, A., O'Hare, D. and Wang, Q. (2013) 'Comprehensive investigation of CO₂ adsorption on Mg–Al–CO₃ LDH-derived mixed metal oxides', *J. Mater. Chem. A*, vol. 1.
- Hernandez-Moreno, M.J., Ulbarri, M.A., Rendon, J.L. and Serna, C.J. (1985) 'IR characteristics of hydrotalcite-like compounds', *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 12, no. 1, pp. 34-38.
- Ibrahim, R., Lwin, Y. (2010) 'Adsorbents derived from Mg-Al Hydrotalcite like compounds for high hydrogen storage', *Journal of applied science* 10, (12), 1128-1133
- Iordan, A., Zaki, M. I. and Kappenstein, C. (1993) 'Interfacial chemistry in the preparation of catalytic Potassium –modified Aluminas', *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 199, 89(14), 2527-2536
- Ishihara, S., Sahoo, P., Deguchi, K., Ohki, S., Tansho, M., Shimizu, T., Labuta, J., Hill, J.P., Ariga, K., Watanabe, K., Yamauchi, Y., Suehara, S. and Iyi, N. (2013) 'Dynamic Breathing of CO₂ by Hydrotalcite', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 48, pp. 18040–18043.
- Kissinger, H.E. (1957) 'Reaction kinetics in differential thermal analysis', *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706
- López, T., Bosch, P., Asomoza, M., Gómez, R. and Ramos, E. (1997) 'DTA-TG14 and FTIR spectroscopies of sol-gel hydrotalcites: aluminum source effect on physicochemical properties', *Materials Letters*, vol. 31, pp. 311-316.
- Murray, P. and White, J. (1955) 'Kinetics of the thermal decomposition of clay. 2. Isothermal decomposition of clay minerals', *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, vol. 54, pp. 151-187.
- Narayanan, S. and Krishna, K. (1998) 'Hydrotalcite-supported palladium catalysts: Part I: Preparation, characterization of hydrotalcites and palladium on uncalcined hydrotalcites for CO chemisorption and phenol hydrogenation', *Applied Catalysis A: General*, vol. 174, no. 1-2, pp. 221-229
- Parabello, L., Micheli, F., Gallucci, K., Rossi, L. and Foscolo, P.U. (2013) 'Studio e sperimentazione sulla cattura del biossido di carbonio da miscele gassose tramite sorbenti' Report RdS/2013/179.
- Perioli, L., Nocchetti, M., Ambrogio, V., Latterini, L., Rossi, C. and Costantino, U. (2008) 'Sunscreen immobilization on ZnAl-hydrotalcite for new cosmetic formulations', *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 107, no. 1-2, pp. 180–189.
- Stuart, B.H. (2004) *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley.
- Umbreit, M.H. and Jedrasiewicz, A. (2000) 'Application of infrared spectrophotometry to the identification of inorganic substances in dosage forms of Antacida group', *Acta Poloniae Pharmaceutica*, vol. 57, no. 2, pp. 83-91.
- Ústav chemie pevných látek *Applied mineralogy*, [Online], Available: <http://tresen.vscht.cz/min/en/research-team-mineralogy> [15 March 2014].

- Valente, J.S., Cantu, M.S., Cortez, J.G., Montiel, R., Bokhim, X. and Lòpez-Salinas, E. (2007) 'Preparation and Characterization of Sol-Gel MgAl Hydrotalcites with Nanocapsular Morphology', *J. Phys. Chem*, vol. 111, pp. 642-651.
- Walspurger, S., Boels, L., Cobden, P.D., Elzinga, G.D., Haije, W.G. and van den Brink, R.W. (2008) 'The crucial role of the K⁺-aluminium oxide interaction in K⁺-promoted alumina- and hydrotalcite-based materials for CO₂ sorption at high temperatures', *ChemSusChem*, vol. 1, no. 7, pp. 643-650.
- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R.B., Bland, A.E. and Wright, I. (2008) 'Progress in carbon dioxide separation and capture: A review', *Journal of Environmental Sciences*, vol. 20, no. 1, pp. 14-27.
- Zhenissova, A., Micheli, F., Rossi, L., Stendardo, S., Foscolo, P.U. and Gallucci, K. (2013) 'Experimental evaluation of Mg- and Ca-based synthetic sorbents for CO₂ capture', *Chemical engineering research and design*, vol. 92 (4), 727–740