



Ricerca di Sistema elettrico

Studio sperimentale di metodi di confinamento di materiali MOF da utilizzare come letti adsorbenti in sistemi per l'essiccamento industriale

M. Pentimalli, C. Alvani, M. Bellusci, A. La Barbera, F. Padella, F. Varsano

STUDIO SPERIMENTALE DI METODI DI CONFINAMENTO DI MATERIALI MOF DA UTILIZZARE COME LETTI ADSORBENTI IN SISTEMI PER L'ESSICCAMENTO INDUSTRIALE

M. Pentimalli - C. Alvani - M. Bellusci - A. La Barbera - F. Padella - F. Varsano (ENEA)

Settembre 2018



Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Efficienza energetica e risparmio di energia negli usi finali elettrici e interazione con altri vettori energetici

Progetto: Processi e macchinari industriali

Obiettivo: Materiali innovativi per lo sviluppo di sistemi per il recupero energetico da cascami termici in ambito industriale

Responsabile del Progetto: Ing. Ilaria Bertini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PARTE SPERIMENTALE	6
2.1 SISTEMI DI CONFINAMENTO DEI MOF	6
2.2 CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETÀ DI ADSORBIMENTO DI ACQUA	10
2.3 CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE MISURE DI ADSORBIMENTO DI AZOTO A 77K	11
3 RISULTATI.....	12
3.1 AL-FUMARATO CONFINATO IN MEMBRANA DI NAFION 115	12
3.2 AL-FUMARATO CONFINATO SU CELLULOSA.....	16
3.3 AL-FUMARATO CONFINATO SU TESSUTO-NON-TESSUTO	19
3.4 CARATTERIZZAZIONE DEI SISTEMI CONFINATI MEDIANTE MISURE DI ADSORBIMENTO DI AZOTO A 77K	21
4 CONCLUSIONI	23
5 APPENDICE – CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DOPO TEST PRELIMINARI SU BANCO DI PROVA.....	24
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	31

Sommario

Le attività svolte nell'ambito del presente obiettivo B.1 hanno portato all'ideazione di un intervento di efficientamento energetico nel processo industriale di produzione della pasta mediante un ciclo termodinamico di recupero basato sull'uso di materiali adsorbenti innovativi. ENEA ha individuato due tipi di adsorbenti innovativi MOF (Metal Organic Framework) a base alluminio. I materiali Al-fumarato e CAU-10-H-Al prodotti da MOFTechnologies Ltd sono stati caratterizzati su scala laboratorio e hanno mostrato proprietà idonee all'utilizzo come letti adsorbenti del sistema a recupero energetico ideato per l'essiccamento della pasta. Il sistema di prova scala banco STEAM (Sistema Termico per Essiccazione d'Aria mediante Materiali adsorbenti avanzati), sviluppato in collaborazione con l'Università di Tor Vergata, prevede l'utilizzo dei materiali adsorbenti in forma di polvere in letto fluido. Allo scopo di valutare possibili soluzioni alternative vantaggiose in termini di semplificazione del sistema di prova, l'attività ENEA del terzo anno (PAR2017) è stata mirata a valutare alcune possibili modalità di confinamento del MOF su supporti dimensionalmente stabili e con un abbattimento accettabile delle capacità adsorbenti. Tre diversi sistemi di confinamento sono stati preparati e caratterizzati in confronto al materiale puro tal quale. Parallelamente, ENEA ha svolto attività di supporto allo sviluppo di STEAM, specificatamente riguardo agli aspetti legati ai materiali, alla loro caratterizzazione e alle loro problematiche chimico-fisiche all'interno dell'impianto.

Il presente rapporto riporta la descrizione delle attività sperimentali svolte per la preparazione e caratterizzazione dei sistemi di confinamento dei MOF e i risultati delle analisi eseguite sui materiali a supporto delle indagini effettuate mediante il banco di prova STEAM.

1 Introduzione

Le attività svolte da ENEA e finalizzate a un intervento di efficientamento energetico nel processo industriale di produzione della pasta [1], hanno riguardato la scelta di materiali adsorbenti innovativi da utilizzare quali materiali attivi in un sistema impiantistico dimostrativo sviluppato in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Roma Tor Vergata (UTV) [2]. L'analisi dello stato dell'arte ha permesso la selezione di alcuni materiali avanzati con caratteristiche promettenti per la realizzazione dei letti adsorbenti del sistema di essiccamento [3]. I materiali individuati sono stati acquisiti e, durante la seconda annualità (PAR2016), ENEA ha eseguito le caratterizzazioni chimico-fisiche necessarie, ideando e implementando, specificatamente allo scopo, un sistema sperimentale per lo studio dell'adsorbimento di acqua sui substrati solidi [4]. Le analisi hanno permesso di raffinare la selezione dei materiali individuando due tipi di MOF (composti metallo-organici), con caratteristiche idonee all'utilizzo impiantistico previsto.

L'implementazione del sistema di prova scala banco, denominato STEAM (Sistema Termico per Essiccazione d'Aria mediante Materiali adsorbenti avanzati), prevede l'utilizzo dei materiali adsorbenti in forma di polvere in un letto fluido [5]. Date le caratteristiche dei materiali, in termini di morfologia e densità particellare ($0.1 - 0.5 \text{ g/cm}^3$), UTV ha implementato un apposito sistema atto a minimizzare problematiche legate al potenziale trascinamento della polvere.

D'altra parte l'utilizzo del materiale adsorbente in forma stabilizzata risulterebbe vantaggioso anche in vista dei futuri sviluppi della tecnologia. Pertanto, ritenendo che le forme di utilizzo del materiale all'interno del sistema di adsorbimento possano rappresentare un nuovo potenziale vantaggio qualora queste comportino una semplificazione dell'intero sistema STEAM, ENEA ha focalizzato la propria attenzione sulla possibilità di utilizzare i MOF in forma confinata su supporti, in modo da poter utilizzare lo stesso in una forma meccanicamente e dimensionalmente stabile. D'altra parte qualunque sistema di confinamento del MOF potrà anche implicare un detrimento più o meno importante delle sue proprietà di adsorbimento dovuto all'ostruzione delle microporosità proprie del materiale. Pertanto, l'attività ENEA del terzo anno (PAR2017) è stata mirata a valutare alcune possibili modalità di confinamento del MOF su supporti dimensionalmente stabili con il minimo abbattimento delle capacità adsorbenti. A tale scopo si è lavorato su tre direttrici utilizzando diversi tipi di supporto: un materiale polimerico fortemente idrofilico (Nafion), un supporto celluloso idrofilico e un materiale inerte idrofobico a base di polipropilene di tipo Tessuto-Non-Tessuto (TNT), rispettivamente. Per valutare la ritenzione delle proprietà adsorbenti originali del MOF, i diversi sistemi sviluppati sono stati sottoposti a prove di adsorbimento e desorbimento di acqua e i risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti in precedenza per i MOF in polvere tal quali. Inoltre, opportune caratterizzazioni mediante misure di adsorbimento di azoto a 77 K hanno fornito indicazioni sulle variazioni morfologiche del materiale attivo, nonché sul ruolo dei supporti nell'operatività verso il vapore dello stesso materiale.

Sul piano degli sviluppi impiantistici, ENEA ha svolto attività di supporto allo sviluppo di STEAM, specificatamente riguardo agli aspetti legati ai materiali, alla loro caratterizzazione e alle loro problematiche chimico-fisiche all'interno dell'impianto. Alla luce dei risultati delle sperimentazioni svolte, tale attività si è mostrata di particolare rilevanza ed ha permesso a UTV di individuare alcuni interventi correttivi che hanno ampliato le potenzialità d'indagine dell'apparato attraverso un miglioramento delle sue caratteristiche operative. Per la descrizione dettagliata delle modifiche apportate al sistema STEAM si rimanda al rapporto tecnico redatto da UTV dal titolo *"Caratterizzazione sperimentale di letti di materiali adsorbenti innovativi in cicli aperti e upgrading dell'apparato dimostratore sperimentale"* [6].

2 Parte sperimentale

2.1 Sistemi di confinamento dei MOF

Le prove di confinamento del materiale adsorbente in forma di polvere sono state effettuate utilizzando il MOF Al-fumarato (prodotto dalla ditta MOFTechnologies Ltd) quale materiale modello e fissando la temperatura a 65°C, scelta come rappresentativa del comportamento del MOF. Le prove sono state condotte utilizzando tre diversi tipi di materiali di supporto, il Nafion e la carta aventi caratteristiche idrofiliche e un tessuto non tessuto (TNT) a base polipropilene avente comportamento idrofobico. Su tali supporti si è provveduto a confinare un opportuno letto di polvere secondo diverse modalità: i) la polvere è stata inserita tra due membrane di Nafion incollate tramite un collante polimerico a nastro; ii) un letto di polvere è stato depositato in forma stabile sulla carta e sul TNT, garantendo l'adesione sul substrato mediante un collante a base acrilica.

In questo paragrafo sono descritte le caratteristiche di base dei materiali utilizzati per il confinamento dei MOF e le metodologie di preparazione dei tre sistemi.

I diversi tipi di materiali utilizzati per il confinamento hanno alcune caratteristiche comuni tra cui principalmente quella di essere non tossici, leggeri, facili da tagliare e relativamente facili da saldare.

Il **Nafion** è stato sviluppato dalla DuPont alla fine degli anni '60 a partire da una modifica del Teflon, in figura 2.1 (A) è riportata l'unità ripetitiva. Essendo il primo polimero di sintesi con proprietà ioniche è diventato il capostipite di una nuova famiglia di polimeri, gli ionomeri. Le caratteristiche ioniche del Nafion sono state ottenute aggiungendo alla matrice polimerica gruppi solfonici acidi. Il Nafion possiede le caratteristiche chimico-fisiche della matrice di Teflon da cui deriva combinate con le proprietà ioniche e questo gli conferisce una serie di proprietà estremamente interessanti. In particolare, è resistente ad attacco chimico, è molto stabile e resistente fino a temperature elevate (200 °C), è altamente permeabile all'acqua. Per le sue particolari proprietà il Nafion è impiegato in molte applicazioni diverse. Ad esempio, grazie alla sua proprietà di alta conduttività protonica, è tipicamente utilizzato per realizzare le membrane polimeriche di scambio protonico (PEM, Proton Exchange Membrane) di celle elettrolitiche. Per la sua proprietà di permeabilità all'acqua, è adoperato per seccare e umidificare selettivamente flussi di gas.

Nel caso in studio si è pensato di sfruttare la capacità di una membrana di Nafion di rimozione dell'acqua da un ambiente in presenza di un gradiente di concentrazione. A tale scopo è stata realizzata una membrana a conchiglia costituita da 2 strati di Nafion sigillati ai bordi con un collante polimerico in nastro (Pattex) e contenente all'interno il materiale MOF in polvere. Il nastro adesivo è stato verificato stabile rispetto a trattamento in temperatura a 130°C per 12 ore. La membrana è stata preparata utilizzando due foglietti di Nafion 115 con spessore di 125 µm. Prima dell'utilizzo la membrana è stata sottoposta a un'opportuna procedura di pulizia per via solvotermica secondo il protocollo riportato in Tabella 2.1. In figura 2.1 (B) è mostrato il setup utilizzato in una delle fasi del protocollo in cui la membrana di Nafion immersa in soluzione è sottoposta a trattamento termico.

Tabella 2.1. Protocollo di purificazione della membrana di Nafion

1	ebollizione in H ₂ O ₂ al 2% per 1 h per eliminare le impurezze organiche
2	ebollizione in acqua distillata per 1 h
3	ebollizione in H ₂ SO ₄ 1M per 1h
4	ebollizione in acqua distillata per 1h
5	estrazione della membrana dall'acqua distillata e primo essiccamento con carta da filtro; eventuale pesata
6	essiccamento in stufa a 80°C in vuoto per 2.5 h; raffreddamento in essiccatore; eventuale pesata di riscontro per verifica della perdita in peso rispetto allo step 5

Utilizzando foglietti quadrati ricavati dalla membrana sono stati preparati 5 campioni (di forma quadrata, 6.5 cm di lato) distribuendo uno strato di MOF all'interno di un foglietto e successivamente sigillandolo con un analogo foglietto posto superiormente che viene fatto aderire mediante applicazione di nastro biadesivo ai bordi. I 5 campioni ottenuti pesano in media 3.5 g, di cui 0.8 g di MOF, 2.4 g di nafion e 0.3 g di biadesivo.

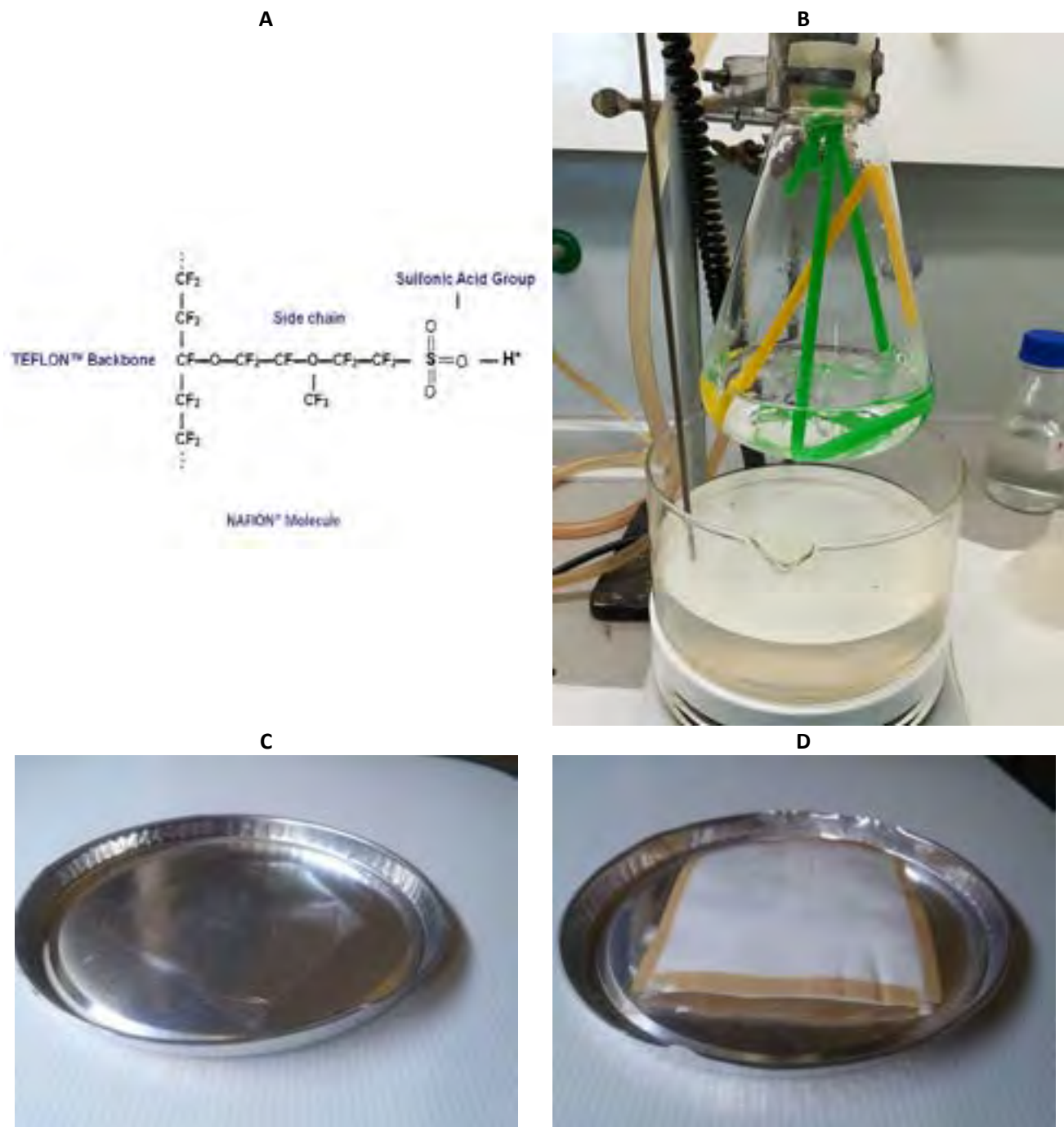


Figura 2.1. A) formula di struttura del nafion; B) uno step della procedura di purificazione della membrana di Nafion 115; C) la membrana di Nafion 115 dopo purificazione e prima delle misure di adsorbimento di acqua; D) il sistema a conchiglia per il confinamento del MOF tra due membrane di Nafion 115 sigillate ai bordi.

Il secondo tipo di approccio per confinare il MOF prevede l'utilizzo di un materiale con funzione di supporto inerte sul quale depositare un letto omogeneo di polvere. Allo scopo sono stati utilizzati la carta e un tessuto non tessuto.

Come supporto inerte idrofilico sono stati utilizzati filtri di carta a base **cellulosa** di tipo Whatman che tipicamente sono impiegati in tecniche analitiche qualitative. Alcuni esempi di applicazioni includono la chiarificazione di liquidi, le separazioni analitiche qualitative per precipitati come il solfato di piombo, l'ossalato e il carbonato di calcio, le analisi del suolo e, nelle industrie alimentari, le separazioni di alimenti solidi dai liquidi associati.

Per supportare il materiale adsorbente sono stati utilizzati filtri Wathman di grado 1 caratterizzati da un contenuto di cellulosa superiore al 98%, spessore 0.18 mm, porosità $11 \mu\text{m}$ e peso 87 g/m^2 .

Per preparare i campioni sono stati utilizzati dischetti di carta aventi diametro 90 mm e peso pari a 517 mg. I dischetti di cellulosa sono stati impregnati utilizzando il collante adesivo 3M Re Mount, un collante a base acrilica in forma spray per fissaggio leggero (Figura 2.2).

Il sistema di supporto del MOF è stato preparato facendo aderire un'aliquota del materiale in polvere sul dischetto di carta preventivamente impregnato con uno strato di collante. Il peso di uno strato di collante è stato valutato statisticamente pari a 20 mg e il peso di uno strato di MOF pari a circa 50 mg. Tale procedimento è stato ripetuto 5 volte per ogni supporto di cellulosa, il sistema ottenuto è mostrato in Figura 2.2. In tal modo sono stati preparati 5 campioni che pesano, in media, 870 mg, di cui 510 mg di carta, 270 mg di MOF, e 9 mg di collante acrilico, rispettivamente.



Figura 2.2. Sistema di confinamento del MOF su cellulosa (carta Wathman di grado 1). A destra è mostrato il collante acrilico spray 3M ReMount utilizzato per l'adesione su carta del materiale in polvere.

Come supporto inerte di tipo idrofobico è stato utilizzato un materiale di tipo **tessuto non tessuto** (TNT) anche indicato come *nonwoven* (NW) cosiddetto in quanto simile a un tessuto ma ottenuto con procedimenti diversi dalla tessitura. Infatti, mentre in un tessuto le fibre hanno due direzioni prevalenti e ortogonali fra loro la trama e l'ordito, in un non tessuto le fibre mostrano invece un andamento casuale.

Alcuni esempi di TNT includono sia fibre naturali che sintetiche, come il cotone idrofilo (ovatta) e il feltro. Altri tipi di TNT si ottengono utilizzando resine e fibre sintetiche non tessute, come il poliestere o il polipropilene sottoposte a complessi e ripetuti procedimenti di tipo meccanico (agugliatura) e con processi termici. Il TNT risultante ha caratteristiche di idrorepellenza, resistenza a temperature elevate, morbidezza e ha numerosi campi di utilizzo.

Il TNT scelto come supporto del MOF è costituito da polipropilene (in seguito denominato come NWPP, nonwoven polypropilene), è caratterizzato da basso costo, è idrorepellente e permeabile all'aria, ed è stato specificatamente testato in laboratorio come resistente al calore fino a una temperatura di 130°C.

Il MOF in forma di polvere è stato confinato su dischetti di NWPP di diametro 75 mm utilizzando la stessa procedura con il collante acrilico descritta in precedenza per il sistema su cellulosa e utilizzando in aggiunta un dischetto di NWPP a copertura di quello con il MOF confinato. Anche per questo tipo di sistema sono stati preparati 5 campioni che pesano, in media 570 mg di cui 150 mg di TNT, 335 mg di MOF e 85 mg di collante acrilico.



Figura 2.3. Sistema di confinamento del MOF tra due strati di tessuto non tessuto a base polipropilene. A destra è mostrato il substrato NWPP tal quale su cui il MOF è stato fatto aderire mediante il collante acrilico spray 3M ReMount.

2.2 Caratterizzazione delle proprietà di adsorbimento di acqua

Le proprietà di adsorbimento d'acqua dei MOF confinati utilizzando i diversi tipi di supporto e degli stessi materiali di supporto, sono state caratterizzate con un metodo di tipo termogravimetrico utilizzando il setup sperimentale realizzato durante la precedente annualità basato sull'utilizzo di una termobilancia tecnica (Moisture Analyzer METTLER TOLEDO) opportunamente modificata, coibentata ed equipaggiata con un generatore di vapore. In figura 2.4 è mostrato il set up sperimentale utilizzato.

Le misure sono state effettuate in condizioni isoterme ponendo il materiale adsorbente confinato/supportato (preventivamente essiccato) in presenza di un'atmosfera contenente vapore d'acqua. All'aumentare/diminuire dell'umidità relativa il materiale adsorbe/desorbe acqua fino a raggiungere l'equilibrio. Registrando le variazioni di peso in corrispondenza dell'adsorbimento/desorbimento di acqua si costruiscono sperimentalmente le curve isoterme di adsorbimento/desorbimento. Valutazioni di tipo cinetico sono state pure ottenute misurando le proprietà di adsorbimento tra 0 e 80% di umidità relativa.



Figura 2.4. Set up sperimentale utilizzato per le misure di adsorbimento e desorbimento di acqua da parte del materiale adsorbente MOF in forma confinata. Il sistema è costituito dall'analizzatore di umidità HB43 Mettler Toledo (a destra, in primo piano) interfacciato con il generatore di vapore VDM (in secondo piano sulla sinistra) per il controllo dell'umidità relativa. Il circuito è riscaldato per mezzo di opportune resistenze controllate e coibentato per evitare la formazione di condensa.

2.3 Caratterizzazione mediante misure di adsorbimento di azoto a 77K

Le misure di adsorbimento di azoto a 77 K sono state eseguite utilizzando l'apparecchiatura Autosorb IQ della Quantachrome mostrata in Figura 2.5.

Prima di ogni misura, i materiali sono stati preliminarmente sottoposti a un trattamento termico sotto vuoto per eliminare dalla superficie del campione eventuali contaminanti, principalmente costituiti da acqua fisisorbita. In particolare, il materiale MOF recuperato dal letto fluido del sistema dimostrativo STEAM e costituito essenzialmente dal MOF Al-fumarato (vedi Appendice), è stato trattato in vuoto a 200°C per 12 ore, condizioni per le quali il MOF in oggetto era stato già testato come stabile [4]. Tenendo conto del fatto che i materiali di supporto sono stati testati come resistenti fino a 130°C, i sistemi di confinamento del MOF su cellulosa e TNT sono stati sottoposti a trattamento in vuoto a 110°C per 12 ore.

Le isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto a 77 sono state misurate per i sistemi confinati su cellulosa e TNT e per il campione prelevato dal letto fluido dell'impianto STEAM. Per i materiali di supporto cellulosa e TNT tal quali l'area superficiale specifica è risultata non misurabile in quanto al di sotto del limite di sensibilità dello strumento.

I dati misurati sono stati analizzati applicando alle isoterme il modello BET [7] per il calcolo dell'area superficiale specifica e il metodo di Saito-Foley [8], per la valutazione della distribuzione dei micropori e del volume cumulativo microporoso, rispettivamente.



Figura 2.5. Analizzatore di area superficiale e porosità ad alta risoluzione (Autosorb IQ , Quantachrome), utilizzato per le misure di adsorbimento e desorbimento di azoto a 77 K.

3 Risultati

Nel presente capitolo sono riportati e descritti i risultati delle misure di sperimentali per la verifica delle proprietà di adsorbimento di acqua dei tre sistemi di confinamento del materiale MOF adsorbente. Al termine di tali prove i materiali confinati su carta e tessuto non tessuto sono stati anche caratterizzati mediante analisi di adsorbimento di azoto per verificare eventuali variazioni delle proprietà originali del MOF. Il comportamento del sistema confinato in Nafion ha reso superflua tale caratterizzazione (vedi il paragrafo seguente).

3.1 *Al-fumarato confinato in membrana di Nafion 115*

Nella figura 3.1 è riportato l'andamento dell'adsorbimento di acqua per una membrana di Nafion 115 misurato a 65°C. In corrispondenza degli incrementi di umidità relativa nell'intervallo 10%-80% la membrana adsorbe fino a un valore massimo di circa il 20% in peso. Dalle misure di caricamento si ricava l'isoterma di adsorbimento mostrata in figura 3.2. Nella figura 3.3 è riportata la cinetica dell'adsorbimento di acqua in fase di carica in funzione del tempo misurato a 65°C e umidità relativa 80%. Il Nafion raggiunge il suo valore di saturazione in un tempo dell'ordine di 40 minuti.

Con lo stesso approccio utilizzato per la membrana tal quale, è stata misurata l'isoterma di adsorbimento del MOF Al-fumarato confinato tra due membrane di Nafion. L'isoterma mostrata in figura 3.4 ha un andamento risultante dalla combinazione delle isoterme del MOF e del Nafion, rispettivamente.

In figura 3.5 è riportato l'andamento della cinetica di adsorbimento di acqua del MOF confinato in membrana di Nafion. I valori sperimentali ottenuti alla temperatura di 65°C con umidità relativa pari a 80%, sono riportati in percentuale di acqua adsorbita rispetto al valore di saturazione del MOF tal quale. Si può notare che il sistema confinato raggiunge il 90% del valore di saturazione in circa 40 minuti, cioè in un tempo quattro volte superiore rispetto al MOF tal quale per il quale era stato misurato un tempo di carica $t_{c90} = 9$ min a 65°C. Inoltre, il materiale confinato mostra un uptake massimo molto inferiore rispetto a quello esibito dal MOF in forma libera riuscendo a raggiungere circa il 40% del valore aspettato.

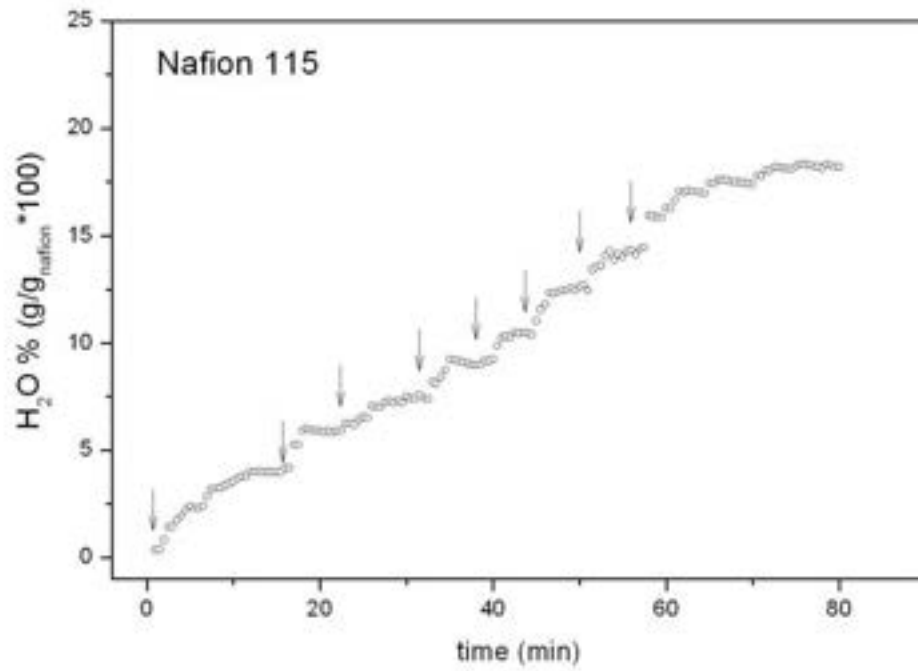


Figura 3.1. Misura dell'adsorbimento di acqua per una membrana di Nafion 115 all'aumentare dell'umidità relativa alla temperatura di 65°C. Le frecce indicano i successivi incrementi di umidità relativa nell'intervallo 10%-80% con step del 10%.

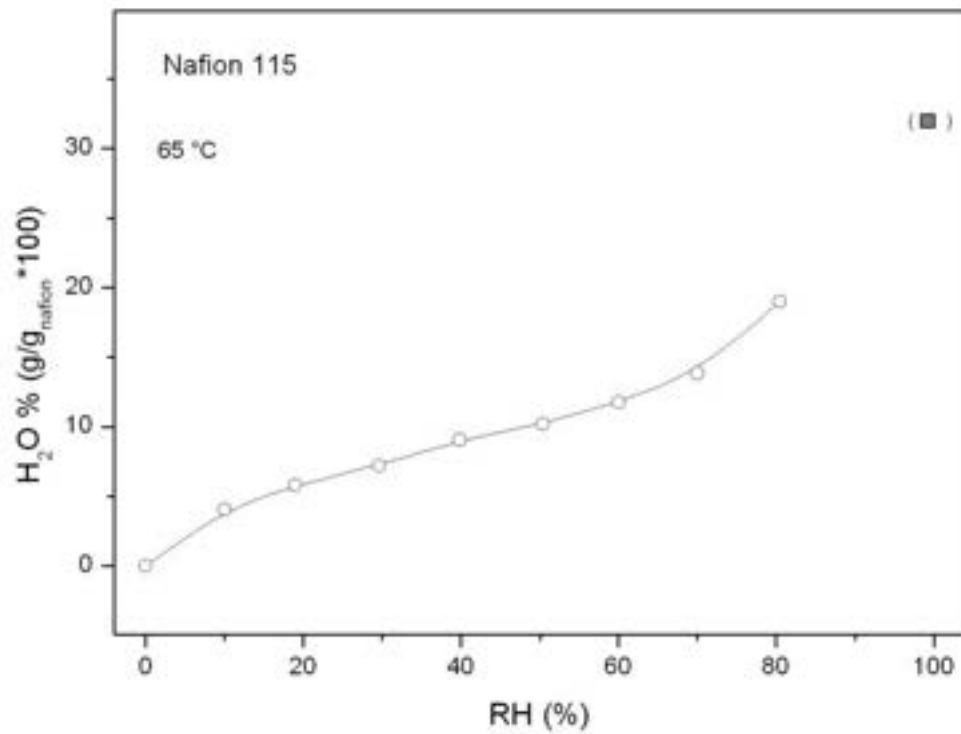


Figura 3.2. Isotherma di adsorbimento di acqua misurata per una membrana di Nafion 115 a 65°C. Il dato di caricamento a RH 100% è estrapolato.

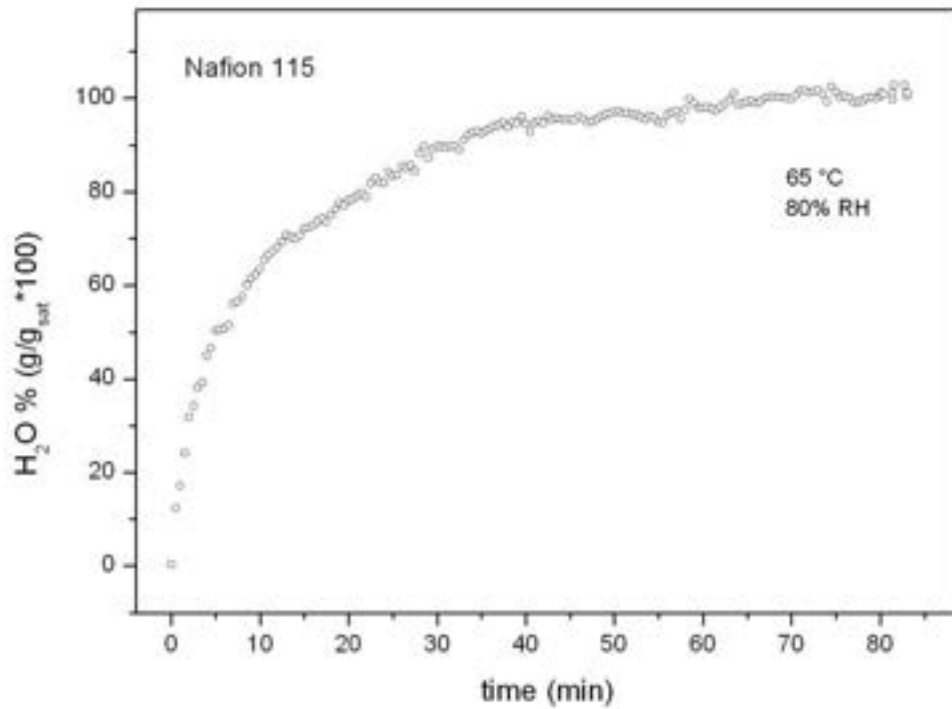


Figura 3.3. Andamento dell'adsorbimento di acqua (carica) in funzione del tempo misurato per una membrana di Nafion 115 a 65°C e umidità relativa pari a 80%.

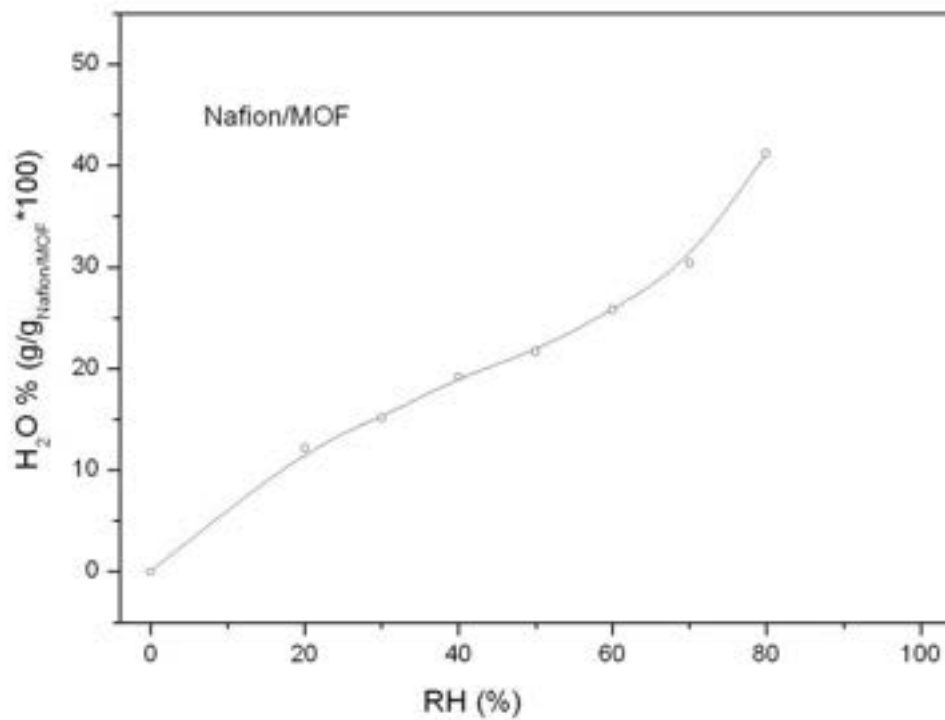


Figura 3.4. Isoterma di adsorbimento di acqua misurata a 65°C per il MOF Al-fumarato confinato tra due membrane di Nafion 115.

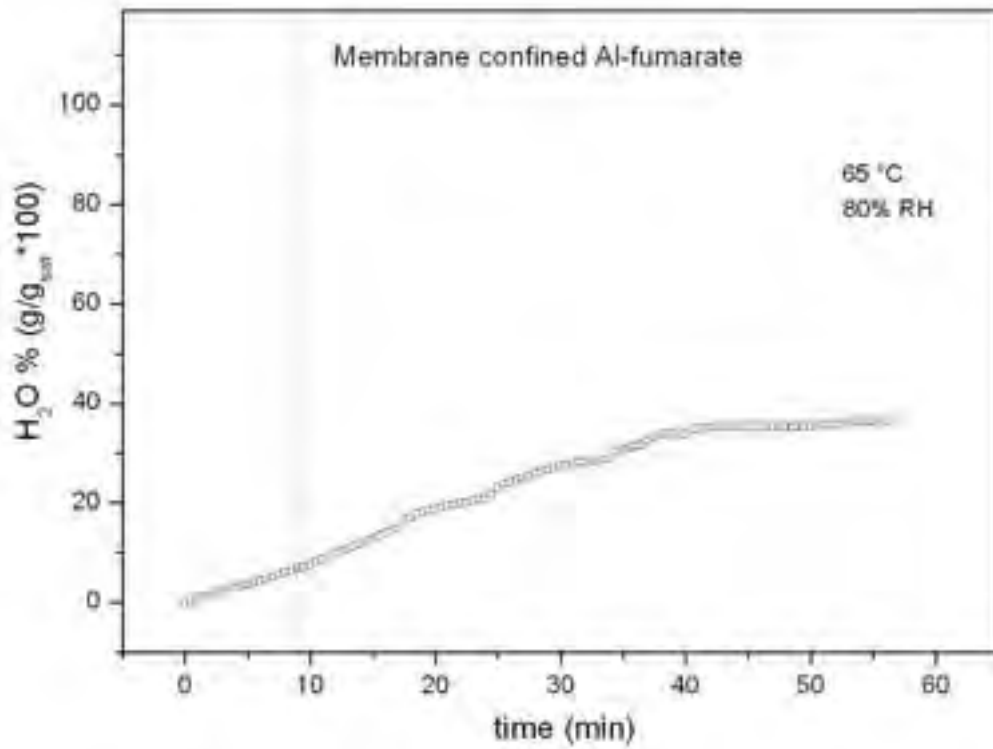


Figura 3.5. Andamento dell'adsorbimento di acqua (carica) in funzione del tempo per il MOF Al-fumarato confinato in membrana di Nafion 115. La linea tratteggiata si riferisce al valore t_{c90} del MOF Al-fumarato tal quale, cioè al tempo necessario per raggiungere il 90% dell'uptake massimo in fase di carica.

3.2 Al-fumarato confinato su cellulosa

In figura 3.6 sono riportate l'isoterma di adsorbimento di acqua e la cinetica di adsorbimento a RH 80% per il supporto di carta. La cellulosa mostra una capacità di adsorbimento massima di circa il 5% in peso misurata a RH 80% e raggiunge la saturazione in un tempo di circa 50 minuti.

Le misure di adsorbimento ripetute utilizzando lo stesso supporto di carta impregnato di colla acrilica hanno permesso di verificare, come aspettato, che il collante non contribuisce all'adsorbimento.

In figura 3.7 è riportato l'andamento dell'adsorbimento di acqua per il sistema di confinamento del MOF su carta mediante il collante acrilico. In corrispondenza degli incrementi di umidità relativa nell'intervallo 20%-80% il sistema adsorbe acqua e raggiunge il valore massimo di circa il 15% in peso a RH 80%. Dalle misure di caricamento si ricava l'isoterma di adsorbimento mostrata in figura 3.8 che si presenta di forma a "s" con gradino poco pronunciato risultante dalla combinazione delle isoterme di adsorbimento della carta e del MOF tal quale, rispettivamente. Sottraendo il contributo della carta, si ricava l'isoterma di adsorbimento del MOF confinato su carta, figura 3.9. Per l'Al-fumarato su carta si misura un uptake massimo che, sebbene inferiore a quello esibito dal MOF in forma libera (l'uptake raggiunge circa il 70% del valore aspettato), potrebbe ancora essere considerato interessante per l'utilizzo applicativo¹. La cinetica di adsorbimento del sistema su cellulosa è mostrata in figura 3.10 e risulta notevolmente peggiore rispetto a quella esibita dal materiale in polvere con un tempo di circa 30 minuti per raggiungere il 90% del valore di saturazione. Nella stessa figura 3.10 si riporta la cinetica di scarica che, al contrario, è confrontabile con quella esibita dal materiale tal quale con un tempo t_{s10} di circa 20 minuti per raggiungere il 10 % della saturazione in fase di desorbimento.

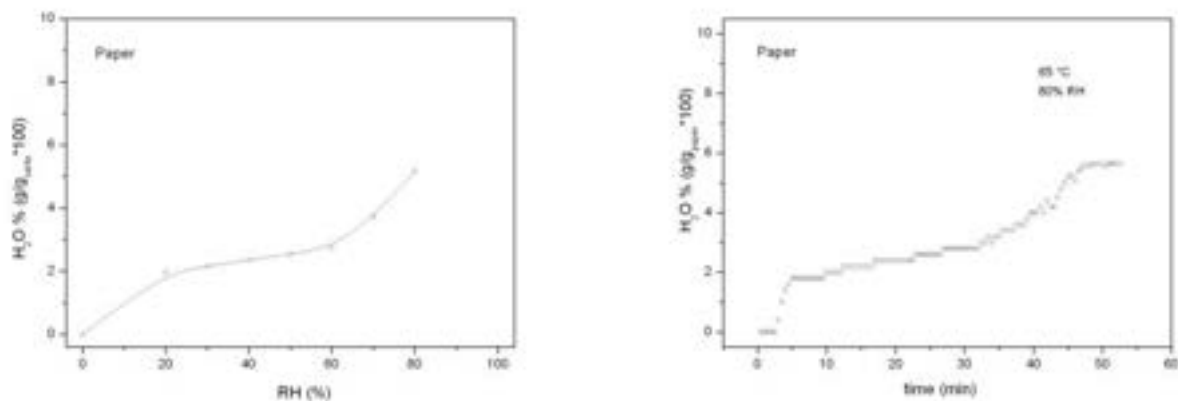


Figura 3.6. Sinistra) Isoterma di adsorbimento di acqua misurata per la carta a 65°C; destra) cinetica di adsorbimento di acqua misurata per la carta a 65°C e RH 80%.

¹ Si ricorda che i MOF sono materiali che esibiscono superfici adsorbenti fino a qualche migliaio di m^2/g , massimamente in forma di microporosità ordinate. L'abbattimento delle proprietà adsorbenti, come intuitivo, è dovuto principalmente all'ostruzione parziale delle porosità in ingresso e in uscita dalle particelle, dovuta al compounding con il collante acrilico. Tuttavia, considerando un generico materiale con superfici dell'ordine di 1000-2000 m^2/g , l'abbattimento a circa il 70% delle sue proprietà adsorbenti lo porta ad una superficie residua di circa 700-1500 m^2/g , dato che rientra ancora come efficace nello scopo del suo utilizzo. Più critico può invece risultare il dato cinetico.

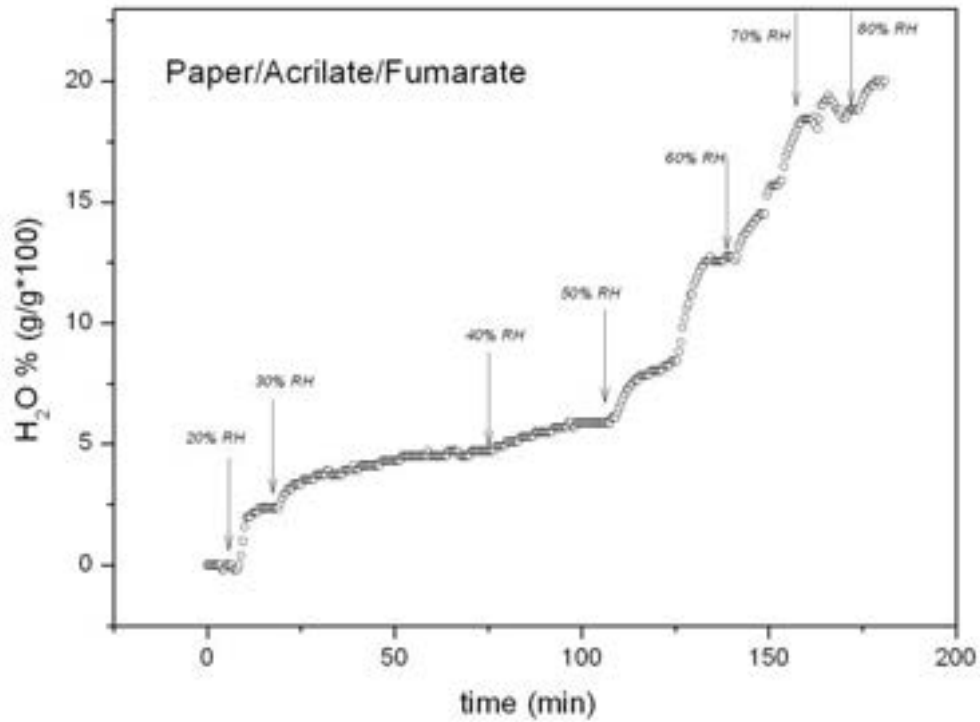


Figura 3.7. Misura dell'adsorbimento di acqua per il sistema di confinamento del MOF Al-fumarato su carta mediante collante acrilico all'aumentare dell'umidità relativa alla temperatura di 65°C. Le frecce indicano i successivi incrementi di umidità relativa nell'intervallo 20%-80% con step del 10%.

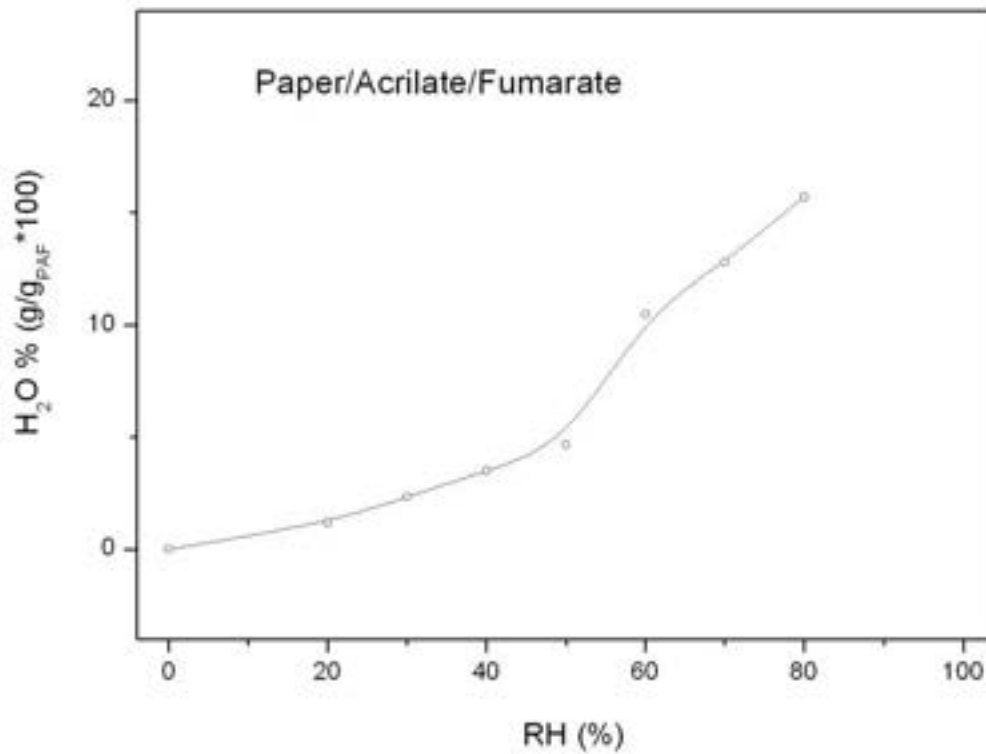


Figura 3.8. Isotherma di adsorbimento di acqua misurata a 65°C per il sistema di confinamento del MOF Al-fumarato su carta mediante collante acrilico.

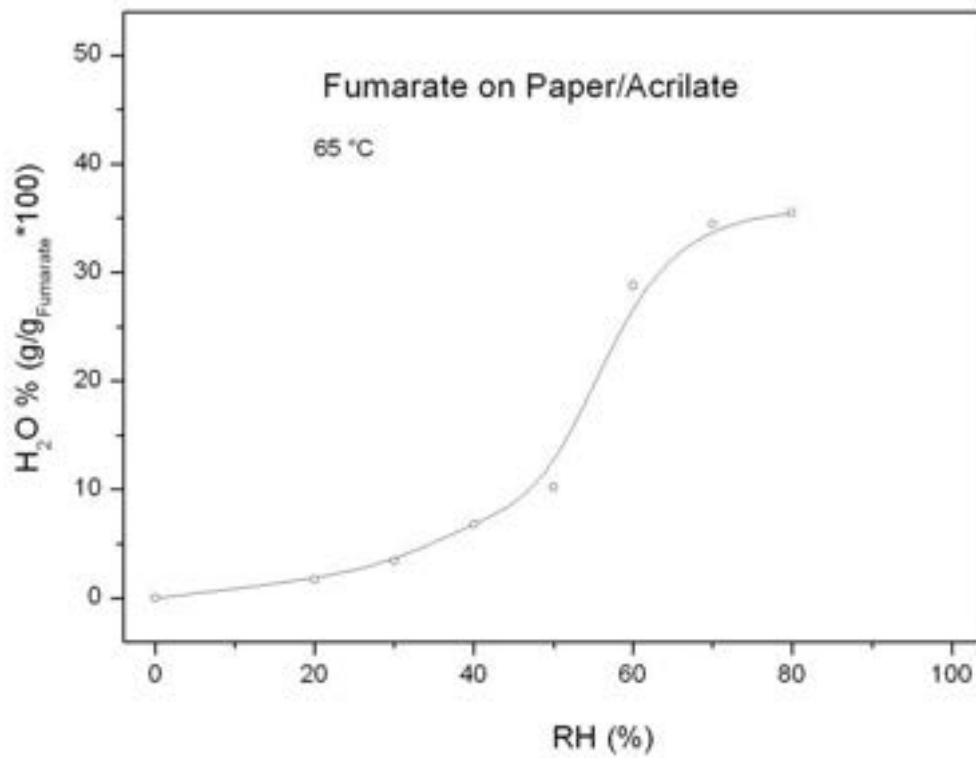


Figura 3.9. Isotherma di adsorbimento di acqua misurata a 65°C per il MOF Al-fumarato confinato su carta mediante collante acrilico.

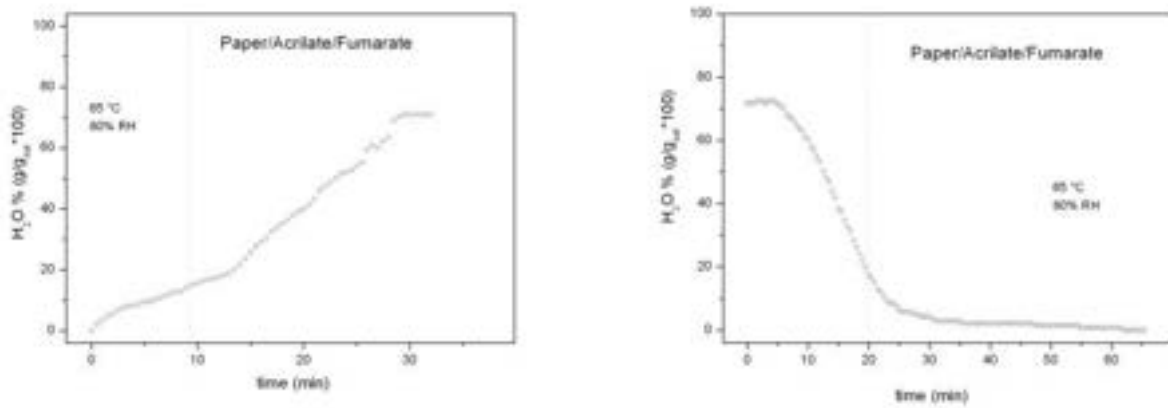


Figura 3.10. Cinetica di carica (sinistra) e di scarica (destra) di acqua misurata a 65°C e umidità relativa 80% per il MOF Al-fumarato confinato su carta mediante collante acrilico.

3.3 Al-fumarato confinato su tessuto-non-tessuto

Il tessuto non tessuto NWPP a base polipropilene ha proprietà idrofobiche e nel sistema di confinamento preparato non contribuisce all'adsorbimento dell'acqua. Anche il collante acrilico, come già evidenziato nel precedente paragrafo, non dà contributo all'adsorbimento.

L'andamento del caricamento d'acqua in funzione del tempo per il MOF confinato su NWPP mediante collante acrilico è mostrato in figura 3.11. In corrispondenza degli incrementi di umidità relativa nell'intervallo 20%-80% il sistema adsorbe acqua fino a un valore massimo di circa il 30% in peso. In figura 3.12 è riportata l'isoterma di adsorbimento del MOF Al-fumarato ottenuta dalle misure a 65°C. Il materiale fissato su NWPP mostra un uptake massimo pari a circa il 60% del valore aspettato. La cinetica di carica mostrata in figura 3.13 è più lenta di quella esibita dal materiale tal quale, ma il tempo di carica t_{c90} , pari a 16 min è comunque non eccessivamente lungo, lascia supporre la possibilità di miglioramenti. La cinetica di scarica mostrata nella stessa figura 3.13, con un tempo t_{s10} di circa 10 minuti risulta addirittura migliore rispetto al materiale in forma libera.

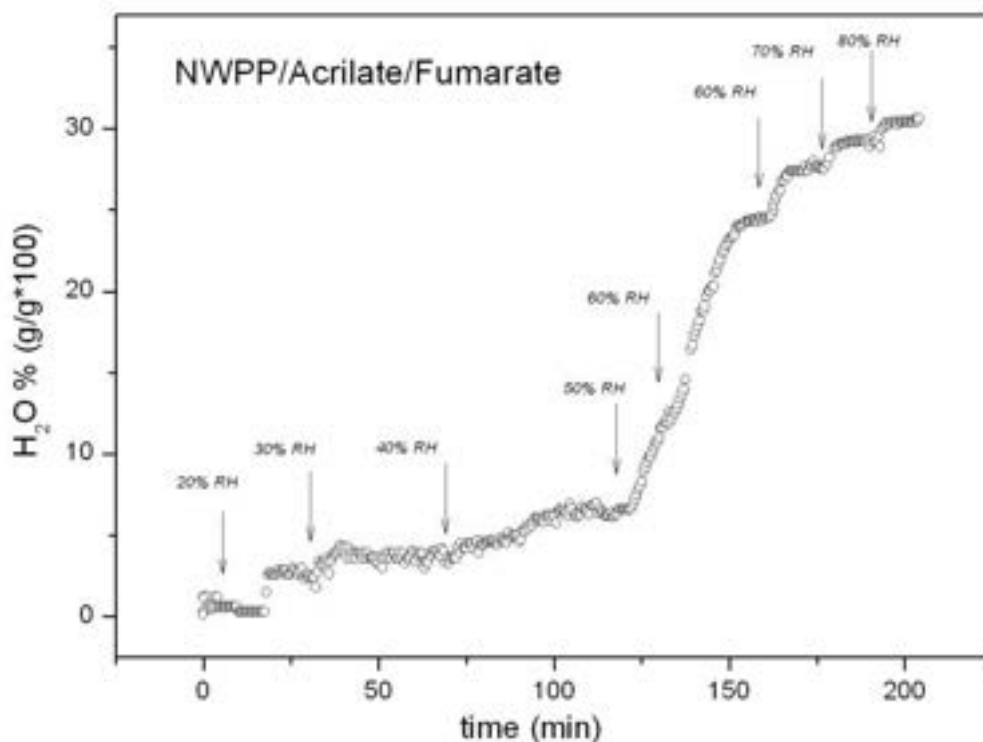


Figura 3.11. Misura dell'adsorbimento di acqua per il sistema di confinamento del MOF Al-fumarato su NWPP mediante collante acrilico all'aumentare dell'umidità relativa alla temperatura di 65°C. Le frecce indicano i successivi incrementi di umidità relativa nell'intervallo 20%-80% con step del 10%.

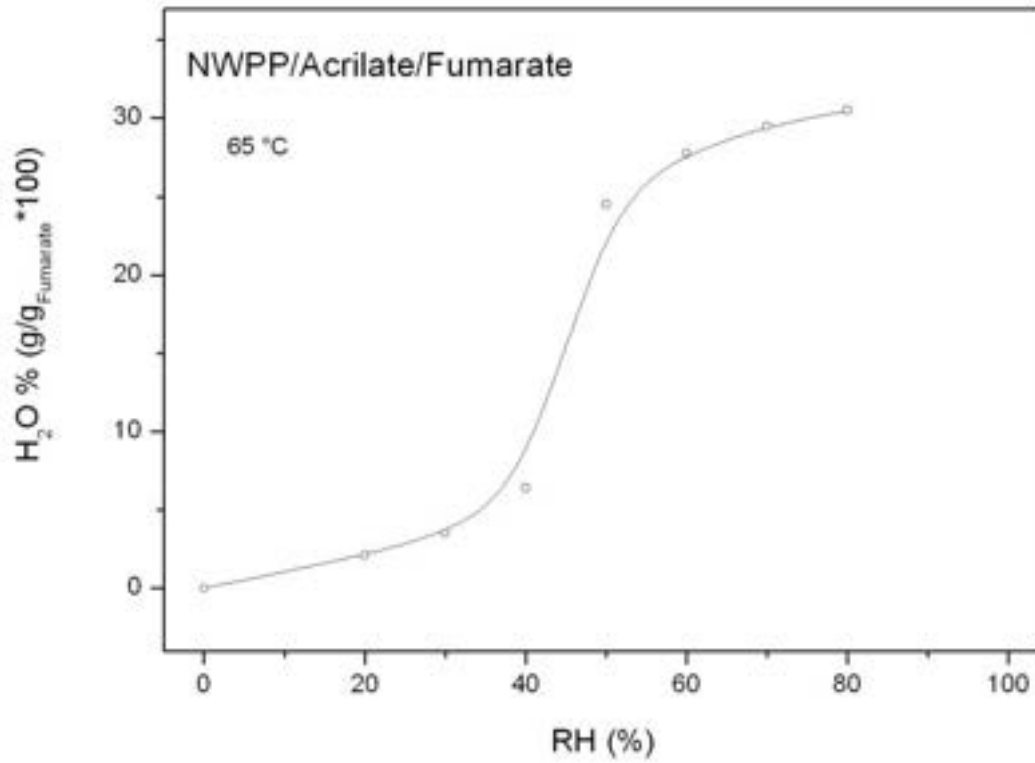


Figura 3.12. Isotherma di adsorbimento di acqua misurata a 65°C per il MOF Al-fumarato confinato su tessuto non tessuto NWPP mediante collante acrilico.

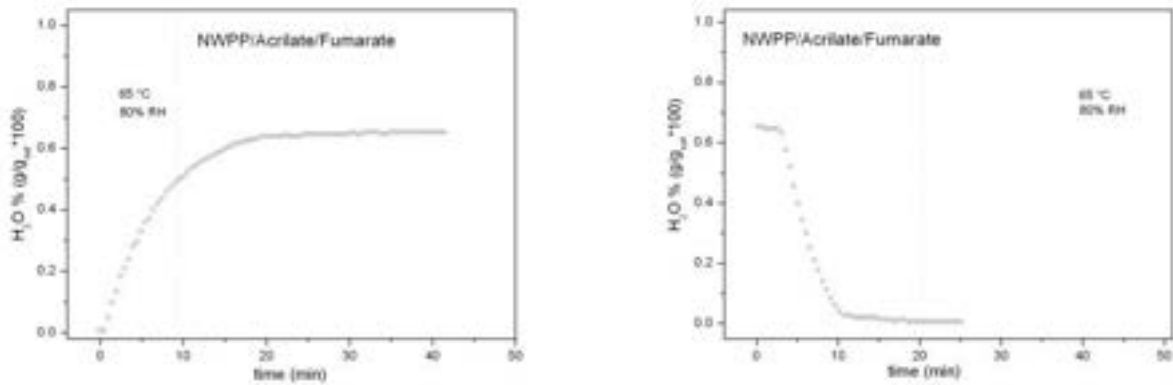


Figura 3.13. Cinetica di carica (sinistra) e di scarica (destra) di acqua misurata a 65°C e umidità relativa 80% per il MOF Al- fumarato confinato tessuto non tessuto NWPP mediante collante acrilico.

3.4 Caratterizzazione dei sistemi confinati mediante misure di adsorbimento di azoto a 77K

A seguito delle misure termogravimetriche per la determinazione delle proprietà di adsorbimento di acqua, i sistemi di confinamento del MOF su supporto di cellulosa e di TNT sono stati sottoposti ad analisi di adsorbimento di azoto a 77K allo scopo di valutare possibili variazioni rispetto alle proprietà originali del MOF Al-fumarato.

In figura 3.14 sono riportate le isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto a 77 K misurate per i sistemi Paper/Acrilate/Fumarate e NWPP/Acrilate/Fumarate precedentemente analizzati nelle condizioni operative di temperatura e umidità specificate nei precedenti paragrafi.

Per entrambe i sistemi, l'andamento dell'isoterma di adsorbimento è qualitativamente molto simile a quello mostrato dal MOF originale che è tipico di un materiale microporoso con una forma di tipo I+II secondo la classificazione IUPAC. Tuttavia, per entrambi i campioni a differenza del materiale originale, si osserva la presenza di un'isteresi del ramo di desorbimento delle isoterme. Il fenomeno d'isteresi rilevato potrebbe essere dovuto alla presenza nei campioni misurati di un contenuto di acqua residuo. Infatti, preliminarmente alle misure di adsorbimento di azoto i campioni sono stati sottoposti a una procedura di pulizia che consiste nel trattare il materiale sotto vuoto in temperatura per un certo tempo. In questo caso, sebbene il MOF Al-fumarato fosse di per sé in grado di resistere a temperature dell'ordine di 200°C, i campioni sono stati trattati a temperature più basse (110°C) per non compromettere le proprietà dei materiali di supporto a base cellulosa e polipropilene e del collante acrilico.

Dalle isoterme di adsorbimento sono stati valutati i valori di area superficiale specifica mediante il modello BET [7]. Per il sistema di confinamento su tessuto non tessuto NWPP si misura un valore di area BET dell'ordine di 350 m²/g che, tenendo conto della quantità di MOF confinato sul tessuto, corrisponde a un'area specifica dell'Al-fumarato di circa 600 m²/g. Tale valore risulta pari a circa il 50% del valore di area specifica del materiale tal quale (1100 m²/g) e può essere considerato, nei limiti delle misure sperimentali eseguite, in buon accordo con il dato di massima capacità di adsorbimento di acqua sperimentalmente determinato pari a circa il 60% del valore aspettato cioè dell'uptake massimo dell'Al-fumarato.

Per il sistema di confinamento su carta si misura un valore di area BET dell'ordine di 90 m²/g che, tenendo conto della quantità di MOF confinato sulla carta, corrisponde a un'area specifica dell'Al-fumarato di circa 300 m²/g. Tale valore risulta pari a circa il 25% del valore di area specifica del materiale tal quale (1100 m²/g) e indica che l'uptake massimo rilevato di circa il 70% del valore aspettato per l'adsorbimento di acqua non deriva dal semplice contributo del MOF, ma è fortemente influenzato dalla presenza del supporto idrofilico a base cellulosica.

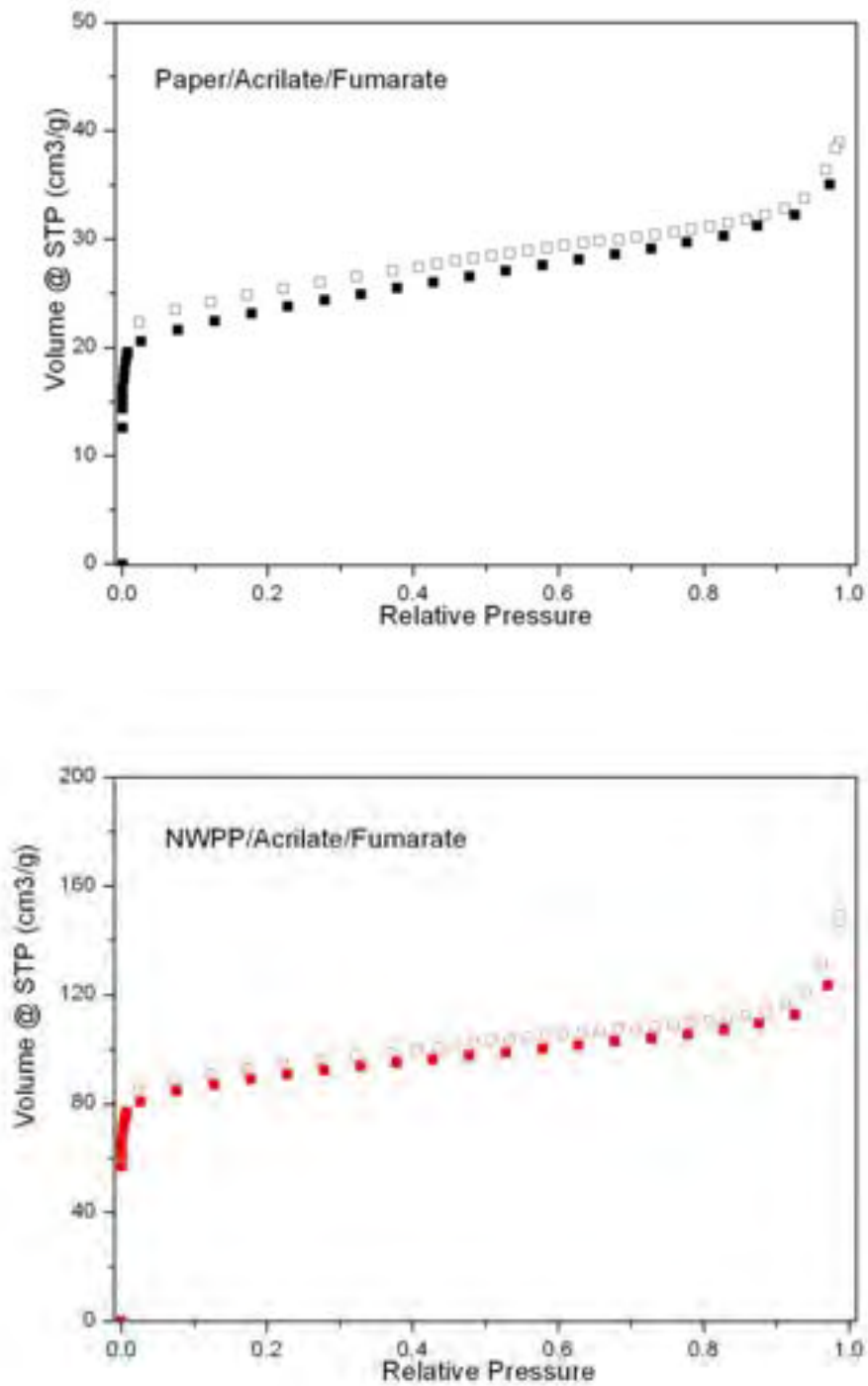


Figura 3.14. Isotherme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di N₂ a 77K per il MOF Al-Fumarato confinato mediante collante acrilico su carta e su tessuto non tessuto a base di polipropilene NWPP.

4 Conclusioni

Il sistema costituito dal MOF modello Al-fumarato confinato in una membrana di Nafion 115 ha mostrato un sostanziale abbattimento delle caratteristiche di adsorbimento originali del MOF. La massima capacità di adsorbimento dell'acqua da parte del materiale confinato è pari a circa il 40% del valore aspettato. La cinetica di adsorbimento è notevolmente più lenta a indicazione del fatto che, nelle condizioni operative d'interesse, la membrana di Nafion che pure è efficace nel confinare il materiale, ne ostacola in modo sostanziale la cinetica e l'uptake massimo e quindi non può essere presa in considerazione allo scopo in oggetto.

Nel caso del materiale supportato su cellulosa mediante collante a base acrilica, l'uptake raggiunge il 70% del valore aspettato indicando che verosimilmente non tutte le porosità del materiale distribuito sulla superficie del supporto sono disponibili all'adsorbimento. Inoltre, mentre la cinetica di desorbimento è circa confrontabile con quella del materiale in forma libera, la cinetica di carica è notevolmente più lenta. Tuttavia, un'analisi BET volta a esaminare l'entità della superficie specifica del materiale attivo una volta sottoposto a confinamento, evidenzia una discrasia considerevole tra l'entità di caricamento dell'acqua e la quantità di superficie libera sviluppata dallo stesso. È verosimile che possa esistere un contributo della carta all'assorbimento di acqua, anche se non verificato nelle misure in assenza di materiale microporoso. È possibile che vengano a crearsi interazioni carta-MOF in grado di compensare l'abbattimento di funzionalità dovuto al collante polimerico. Il fenomeno, senz'altro da approfondire in altra sede, allo stato rende il metodo di confinamento su carta proposto non affidabile per gli scopi ipotizzati.

Anche per il MOF supportato sul tessuto non tessuto, l'uptake è inferiore a quello aspettato confermando ancora l'ostruzione operata dall'uso del collante acrilico e mentre la cinetica di desorbimento è più veloce di quella del materiale tal quale (probabilmente grazie al carattere idrofobico del supporto), la cinetica di carica risulta leggermente più lenta. L'utilizzo del supporto NWPP appare tuttavia suscettibile di miglioramenti. I valori di superficie specifica BET misurati risultano in linea con le evidenze sperimentali di assorbimento di acqua, dimostrando la potenziale efficacia di un supporto idrofobico nel confinamento particellare ipotizzato. Tuttavia al termine di ripetuti cicli di carica/scarica il materiale campione, sia esso su supporto cellulosico che su NWPP polipropilenico, mostra evidenze di distacco di alcune particelle dal supporto, verosimilmente dovuto al rigonfiamento delle stesse durante i cicli di carica dell'acqua. Tale distacco può risultare critico in fase di utilizzo impiantistico e i risultati ottenuti portano a concludere che, allo stato attuale, l'utilizzo del materiale in polvere all'interno di un letto fluido appare ancora la migliore soluzione impiantistica. Tuttavia, l'interesse per la stabilizzazione del materiale adsorbente mirata a estendere l'utilizzo dei MOF in vari tipi di applicazioni, ricade all'interno di una linea di attività scientifico-tecnologica di notevole rilevanza. Considerando i risultati ottenuti con il supporto idrofobico, si ritiene molto interessante un prosieguo dell'attività specificatamente mirato ad esplorare la possibilità di sviluppo di nuovi materiali meccanicamente tenaci, in forma composita particellata a matrice polimerica idrofobica ed elastica, contenenti il MOF adsorbente quale fase attiva, con minimizzazione del detrimento meccanico dovuto al rigonfiamento con acqua e minimizzazione degli abbattimenti di efficienza registrati nelle prove già condotte.

5 Appendice – Caratterizzazione chimico-fisica dopo test preliminari su banco di prova

Durante la presente annualità ENEA ha svolto attività di supporto allo sviluppo del sistema STEAM specificamente riguardo agli aspetti legati alla caratterizzazione dei materiali e alle sue problematiche chimico-fisiche all'interno dell'impianto. In seguito alle prove sperimentali condotte sul banco di prova STEAM per la caratterizzazione in bulk del MOF Al-fumarato in forma di letto fluido adsorbente, il sistema è stato aperto e ispezionato in via preliminare alle successive sperimentazioni sull'altro tipo di MOF a base alluminio, il CAU-10-H. In questa fase, UTV ha riscontrato un'evidente e diffusa alterazione delle pareti interne dei condotti in lamiera zincata con presenza di polvere depositata sulla superficie delle stesse pareti. Per approfondire la problematica, il materiale trovato nei condotti è stato prelevato in alcuni punti dell'impianto e analizzato da ENEA. Nella presente appendice si riportano i risultati ottenuti e le considerazioni derivate.

In figura A5.1 è mostrato il layout dell'apparato STEAM realizzato nella seconda annualità (PAR2016) e utilizzato nella presente annualità (PAR2017) per le prove di caratterizzazione dei letti adsorbenti in bulk. A conclusione dei test sul MOF Al-fumarato, la polvere trovata sulle pareti interne dei condotti è stata prelevata in tre punti del sistema A) a monte del letto MOF adsorbente, B) a valle del filtro HEPA, C) a valle dell'umidificatore, rispettivamente. Negli inserti della figura sono riportate le immagini delle tubazioni così come apparivano all'ispezione nei punti di prelievo.

I campioni A, B, C sono stati analizzati mediante analisi di diffrazione di raggi X e i diffrattogrammi sono mostrati in figura A5.2. Tutti i campioni sono risultati costituiti da polvere di ossido di zinco verosimilmente proveniente dall'ossidazione dello strato di zincatura protettiva delle tubazioni. Il fenomeno di ossidazione è dovuto alla possibile formazione di condensa al variare della temperatura durante le fasi transienti dei cicli operativi. I risultati indicano che la zincatura delle tubazioni utilizzate non è sufficientemente stabile rispetto all'uso ripetuto e continuo nelle condizioni di temperatura e umidità operative. L'utilizzo di tubazioni in acciaio in grado di sopportare l'eventuale formazione di condensa senza degradare appare opportuno.

Negli stessi campioni analizzati non è stata rilevata la presenza del MOF a indicazione che il layout del letto adsorbente con sistema di sifone a monte e del filtro HEPA a valle, risultano efficaci a contenere il materiale in forma di polvere libera durante ripetuti cicli di prova.

In figura A5.3 sono riportati gli spettri di diffrazione X di un campione prelevato dal letto di materiale adsorbente MOF prima (A) e dopo (B) le prove. Come aspettato, il campione B risulta costituito prevalentemente dal MOF Al-fumarato che, tuttavia, mostra evidenti segni di contaminazione da ossido di zinco dovuta a effetti di trascinamento durante le prove.

Il campione di materiale prelevato dal letto è stato anche analizzato mediante misure di adsorbimento di azoto a 77K. In figura A5.4 è mostrata l'isoterma di adsorbimento e desorbimento di azoto per il materiale adsorbente recuperato dopo le prove in impianto (recovered) in confronto con l'isoterma misurata per il MOF Al-Fumarato tal quale (as-received). L'andamento dell'isoterma del materiale dopo le prove è qualitativamente molto simile a quello mostrato dal MOF originale a conferma che il materiale adsorbente sottoposto alle condizioni operative di temperatura e umidità ritiene le caratteristiche originali. Tuttavia i valori di volume adsorbito risultano sensibilmente inferiori e l'area specifica BET calcolata nell'intervallo p/p_0 0.06-0.05 è pari a circa 850 m²/g. Tale valore è circa il 25% inferiore a quello del materiale Al-fumarato tal quale che, nello stesso intervallo di pressione relativa, esibisce una area BET dell'ordine di 1100 m²/g. Considerando che il campione recuperato dal letto fluido è contaminato da una quantità di ossido di zinco dell'ordine del 10% in volume e tenendo conto che i due materiali hanno densità pari a 5,6 cm³/g per ZnO e 0.1 cm³/g per il MOF Al-Fumarato, la diminuzione dell'area BET misurata è pienamente ascrivibile alla sola contaminazione da ossido.

Nella figura A5.5 è mostrato l'andamento del volume cumulativo poroso e la distribuzione delle dimensioni dei micropori calcolata dai dati di adsorbimento secondo il modello Saito-Foley per i due campioni as received e recovered, rispettivamente. La dimensione delle porosità è ritenuta nel campione dopo i test mentre il volume cumulativo microporoso risulta coerentemente diminuito a causa della contaminazione da ossido di zinco.

In considerazione di quanto osservato, si è valutato di intervenire rispetto alle criticità riscontrate in maniera sistematica e propedeuticamente alla prosecuzione delle attività con la caratterizzazione del secondo tipo di MOF. Allo scopo, il circuito, le geometrie di alcuni componenti e il layout complessivo del sistema STEAM sono state ottimizzate secondo quanto riportato in dettaglio nel Report redatto da UTV [6], e il banco di prova è stato oggetto di un sostanziale upgrade con un ampliamento delle capacità operative.

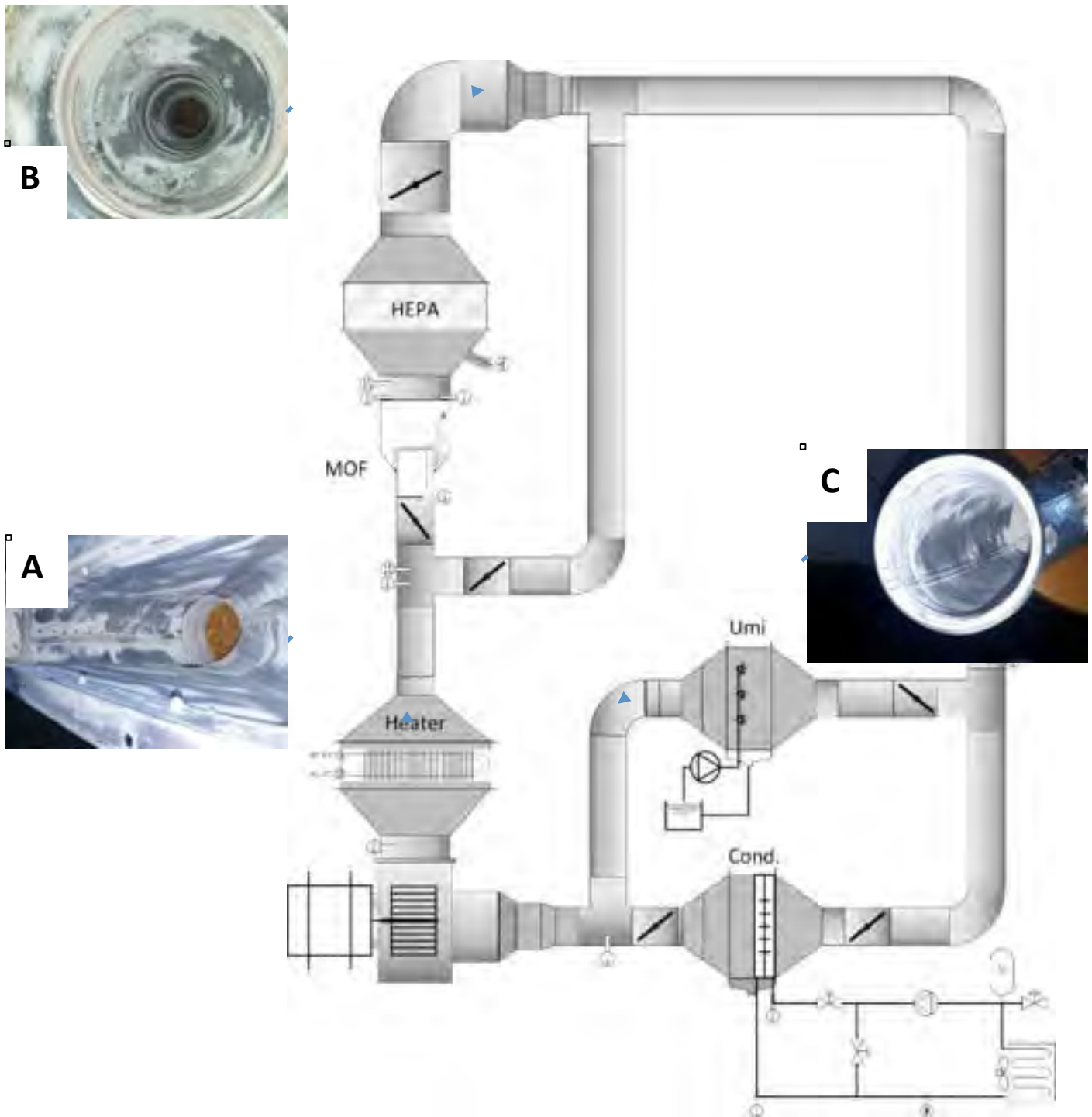


Figura A.5.1. Layout del sistema STEAM come implementato nel PAR2016. In seguito alle analisi impiantistiche condotte con letto fluido di Al-fumarato in polvere il sistema è stato aperto e ispezionato. Sono stati effettuati tre prelievi di materiale nei seguenti punti: A); a monte del letto MOF adsorbente; B) a valle del filtro HEPA; C) a valle dell'umidificatore.

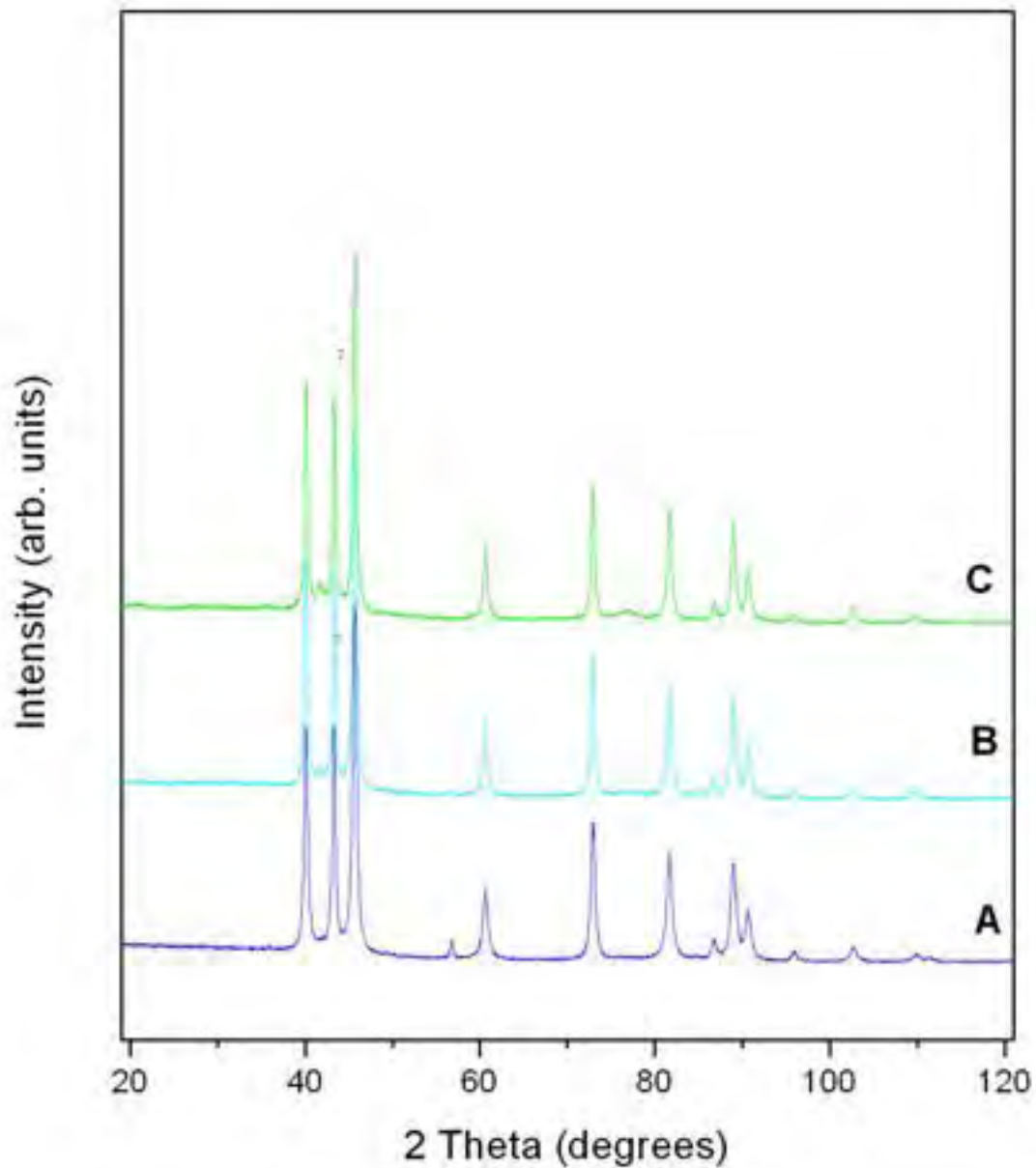


Figura A5.2. Spettri di diffrazione di raggi X per i campioni prelevati nei punti A, B e C del sistema STEAM dopo cicli di prova su letto di Al-fumarato. Tutti i principali segnali presenti sono attribuibili a ossido di zinco; l'identificazione delle fasi è stata fatta utilizzando come riferimento la scheda JCPDS PDF-2 del database ICPSD.ICDD, PCPDF-WIN Version 2.01, 1998.

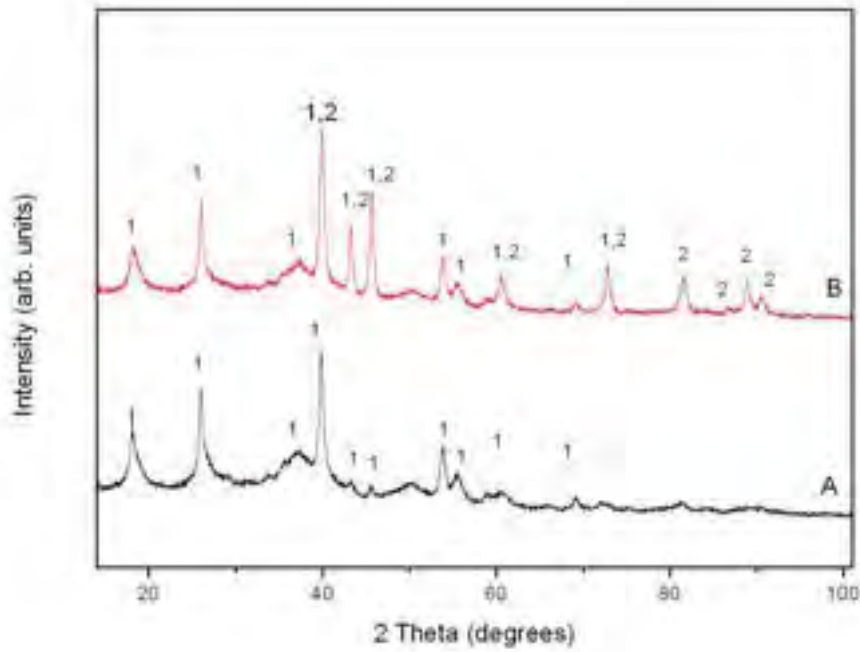


Figura A5.3. Confronto tra lo spettro di diffrazione X per un campione di materiale prelevato dal letto adsorbente del sistema STEAM prima (A) e dopo (B) i cicli di prova sul MOF Al-fumarato.
 1: Al-fumarato; 2: ossido di zinco

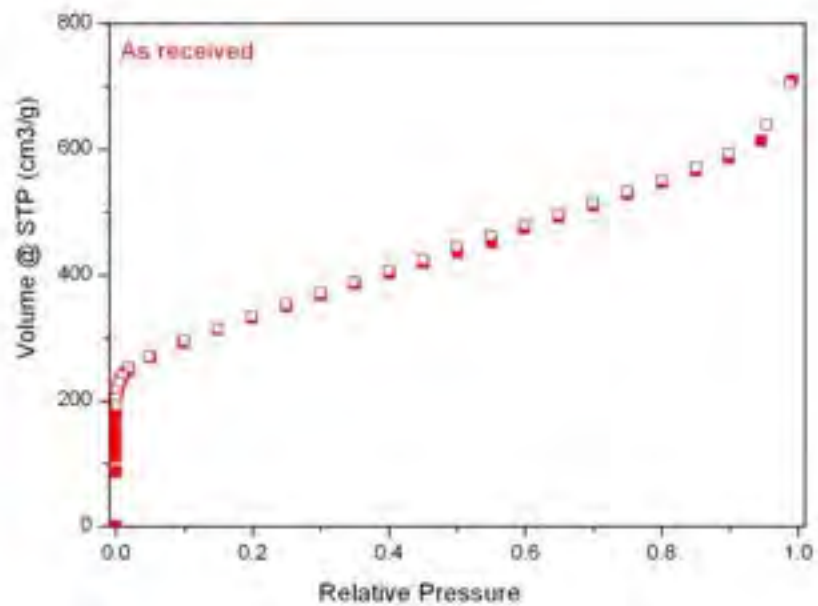
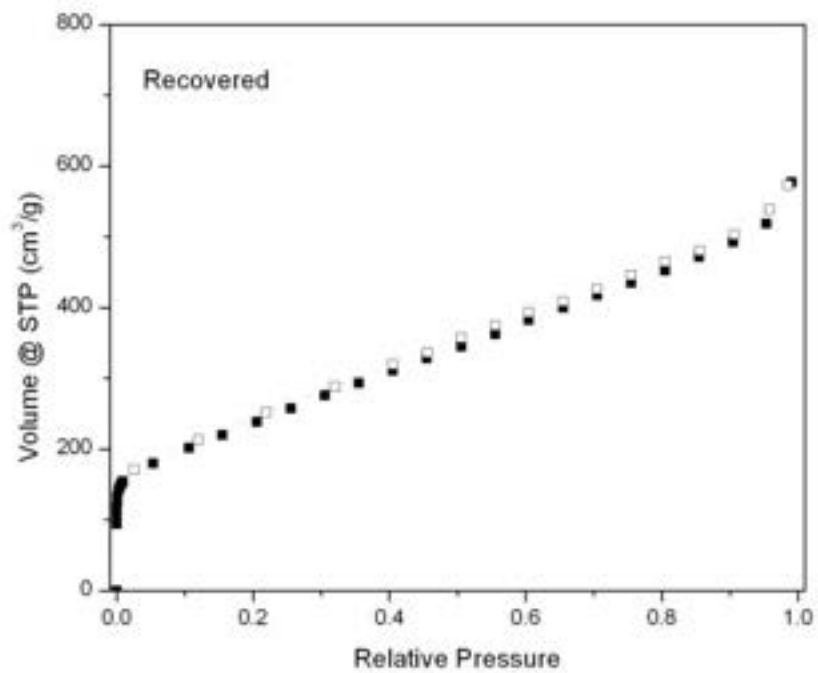


Figura A5.4. Isotherme di adsorbimento (simboli pieni) e desorbimento (simboli vuoti) di azoto a 77K per il MOF Al-Fumarato tal quale (as received) e per il campione (recovered) prelevato dal letto fluido dell'apparato sperimentale STEAM dopo i test in condizioni operative.

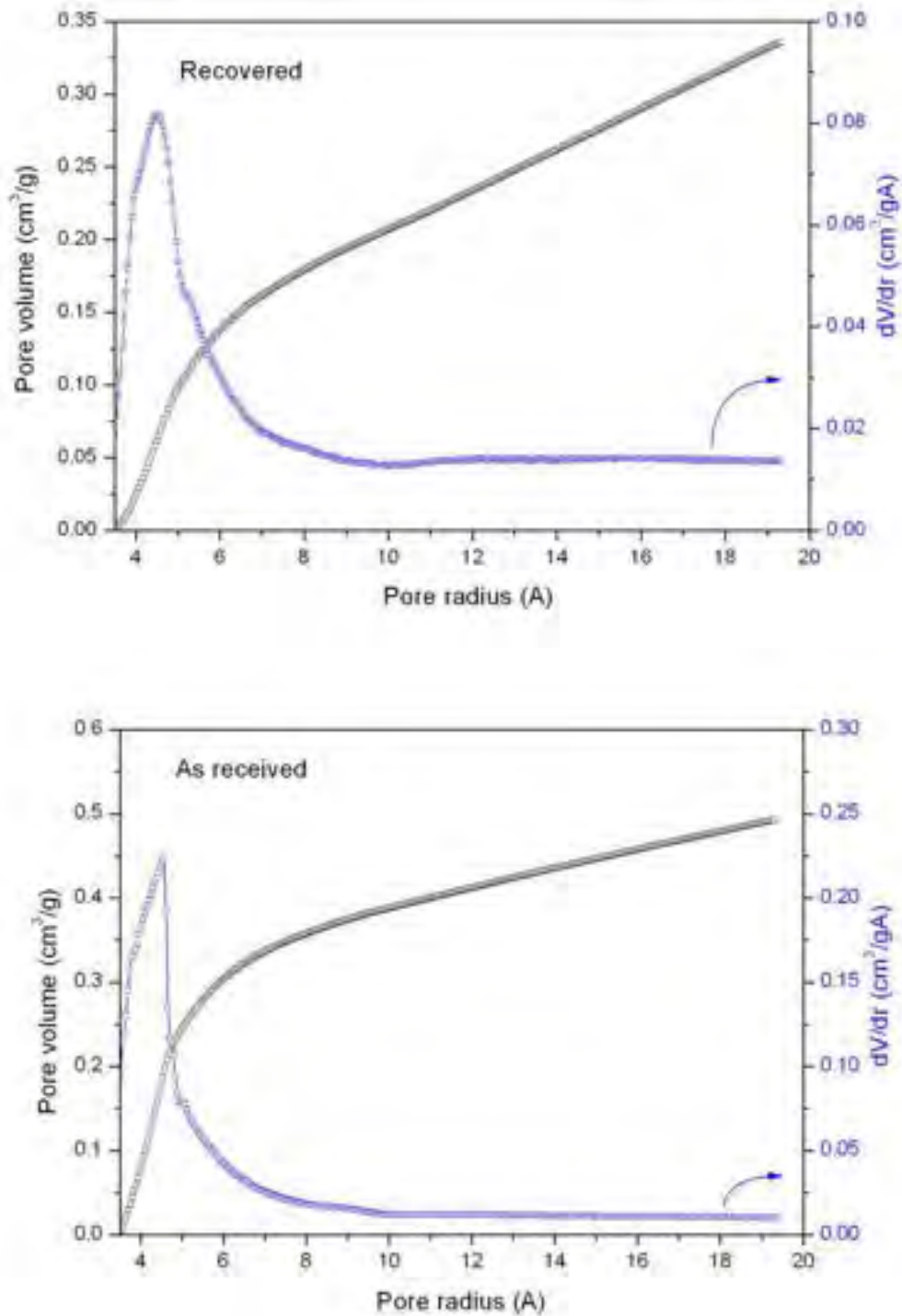


Figura A5.5 Distribuzione delle dimensioni dei pori e volume microporoso cumulativo calcolati secondo il modello Saito-Foley per il MOF Al-fumarato tal quale (as received) e per il campione (recovered) prelevato dal letto fluido dell'apparato sperimentale STEAM dopo i test in condizioni operative.

6 Riferimenti Bibliografici

1. S. Bellocchi, G.L. Guizzi, M. Manno, M. Pentimalli, M. Salvatori, A. Zaccagnini, *Adsorbent materials for low-grade waste heat recovery: Application to industrial pasta drying processes*, Energy 140 (2017), 729-745
2. G.L. Guizzi, M. Manno, A. Zaccagnini, M. Salvatori, *Metodologie innovative per il recupero di cascami termici a bassa temperatura nel settore agroalimentare mediante materiali adsorbenti avanzati*, Report RdS/PAR2015/058.
3. M. Pentimalli, C. Alvani, M. Bellusci, A. La Barbera, F. Padella, F. Varsano, *Materiali adsorbenti innovativi per l'efficientamento energetico di processi nell'industria agroalimentare*, Report RdS/PAR2015/057.
4. M. Pentimalli, C. Alvani, M. Bellusci, A. La Barbera, F. Padella, F. Varsano, *Analisi sperimentale delle caratteristiche chimico-fisiche e delle proprietà di adsorbimento dell'acqua di materiali innovativi per l'essiccazione industriale*, Report RdS/PAR2016/101.
5. G.L. Guizzi, M. Manno, A. Zaccagnini, M. Salvatori, S. Bellocchi, *Apparato sperimentale per la caratterizzazione di letti adsorbenti innovativi in cicli aperti per il recupero di cascami termici in processi di essiccazione industriale*, Report RdS/PAR2016/102.
6. G.L. Guizzi, M. Manno, A. Zaccagnini, M. Salvatori, S. Bellocchi, *Caratterizzazione sperimentale di letti di materiali adsorbenti innovativi in cicli aperti e upgrading dell'apparato dimostratore sperimentale*, Report RdS/PAR2017/008.
7. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, J. Am. Chem. Soc. 60 (2) (1938) 309–319.
8. A. Saito, H. Foley, *Argon porosimetry of selected molecular sieves: experiments and examination of the adapted Horvath-Kawazoe model*, Microporous Mater. 3 (1995) 531-542.