



Ricerca di Sistema elettrico

Studio e sperimentazione sulla cattura della CO₂ da miscele gassose tramite sorbenti

L. Parabello, F. Micheli, K. Gallucci, L. Rossi, P.U. Foscolo



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DELL'AQUILA

STUDIO E SPERIMENTAZIONE SULLA CATTURA DEL BISSIDO DI CARBONIO DA MISCELE GASSOSE TRAMITE SORBENTI

L. Parabello, F. Micheli, K. Gallucci, L. Rossi, P.U. Foscolo (Università dell'Aquila, Dipartimento di Ingegneria Industriale)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

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

Obiettivo: Sviluppo di sistemi di clean-up e di upgrading di 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 "Studio e sperimentazione sulla cattura del biossido di carbonio da miscele gassose tramite sorbenti"

Responsabile scientifico ENEA: Giuseppe Canneto

Responsabile scientifico Università degli Studi dell'Aquila: Pier Ugo Foscolo

Si ringrazia Fabiola Ferrante per le analisi BET-BJH

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 STATO DELL'ARTE: LE IDROTALCITI.....	6
2.2 SINTESI DELLE IDROTALCITI	11
2.3 CARATTERIZZAZIONE DELLE IDROTALCITI.....	13
2.3.1 Porosimetria BET e BJH.....	13
2.3.2 Diffrazione a raggi X (XRD): cenni di teoria e metodologia.....	13
2.3.3 Termogravimetria e analisi termica differenziale (TG-DTA)	15
2.3.4 Microscopia elettronica a scansione tipo SEM-EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)	15
2.4 TEST D'ADSORBIMENTO IN REATTORE A LETTO A FLUIDIZZATO.....	17
2.4.1 Descrizione dell'impianto.....	18
2.4.2 Approccio modellistico	20
2.5 DISCUSSIONE DEI RISULTATI.....	22
2.5.1 Analisi XRD.....	23
2.5.2 Analisi termo gravimetriche.....	27
2.5.3 Test ciclici di cattura della CO ₂ nel reattore a letto fluidizzato	31
2.5.3.1 Test ciclici di cattura della CO ₂ a bassa temperatura.....	31
2.5.3.2 Test ciclici di cattura della CO ₂ ad alta temperatura.....	34
2.5.3.3 Test ciclici di cattura della CO ₂ ad alta temperatura con H ₂ O.....	36
2.5.4 Analisi SEM-EDX.....	37
3 CONCLUSIONI.....	42
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	43
ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	46
CURRICULUM DEL GRUPPO DI LAVORO	47
APPENDICE A: ANALISI DI DIFFRAZIONE XRD.....	48
APPENDICE B: ANALISI DI CARATTERIZZAZIONE SUPERFICIALE SEM.....	63

Sommario

In questo studio sono stati sintetizzati sorbenti a base di Mg-Al (HT1), Ca-Al (HT2), Mg-Ca-Al (HT3), con e senza impregnazione con K_2CO_3 , prestando particolare attenzione al controllo del pH durante la fase sintesi e maturazione dei sorbenti, seguita dalla fase di lavaggio e filtrazione fino a pH 7, ed infine da un trattamento termico di essiccazione e di calcinazione rispettivamente a 120 e 700 °C.

A valle della sintesi si è provveduto alla caratterizzazione dei campioni attraverso analisi SEM, EDX, XRD; porosimetria BET e BJH, granulometria. Preliminarmente è stato studiato il comportamento termico dei materiali in TG-DTA al variare della temperatura.

Sono stati condotti cicli di assorbimento e rigenerazione in TG-DTA alternando flussi di anidride carbonica e di azoto, durante il programma termico impostato, garantendo le condizioni di isothermicità durante la fase di cattura.

Dai risultati si evidenzia che l'effetto attivante del potassio è evidente a bassa temperatura e solo per l'HT1; esso si limita comunque al primo ciclo, mentre non è rintracciabile nei test ad alta temperatura in cui le HT2 e HT3 hanno performance migliori senza impregnazione, con valori massimi rispettivamente pari a 4,78 e 3,91 mmolCO₂/g di sorbente secco. La formazione dei carbonati, in accordo con le condizioni termodinamicamente favorevoli per la reazione di carbonatazione, si ravvisa sia nel segnale DTA che negli XRD dopo i test ad alta temperatura.

Per valutare la conversione e la capacità adsorbente in funzione del tempo sono stati effettuati test a gradino positivo in letto fluidizzato, variando istantaneamente la concentrazione della CO₂, operando in condizioni cicliche a due diversi livelli di temperatura: 350/450 °C e 600/700 °C (adsorbimento / rigenerazione); i risultati sono stati studiati secondo un modello a perfetto miscelamento del primo ordine con tempo morto. In conclusione:

- il sorbente a base di Mg e Al (HT1) lavora bene a basse temperature, raggiungendo una capacità massima di adsorbimento nel primo ciclo pari a 0,5 mmol_{CO₂}/g_{sorbente};
- il sorbente misto, a base di Mg, Ca e Al (HT3), unitamente a quello composto da Ca e Al (HT2 con capacità 1,61mmol/g_{sorbente}), lavora meglio ad alte temperature, mostrando sia alte rese di adsorbimento (1,87 mmol/g_{sorbente}) sia stabilità ciclica, mantenendo pressoché costante la capacità sorbente. Il miglior risultato si ottiene nei test ad alta temperatura con vapor d'acqua, migliorando la capacità nel primo ciclo del 68%.

L'impregnazione dei campioni con carbonato di potassio sembra avere un effetto positivo soltanto nei cicli condotti a basse temperature, la capacità di adsorbimento dei campioni impregnati nei test condotti a 600 °C diminuisce, infatti, in tutti i sorbenti, in accordo con i risultati dei test condotti in TGA. Questo comportamento è imputabile sia all'alta temperatura di calcinazione (700 °C per 8 ore), necessaria nel range di prova investigato, sia alla formazione di mayenite e fairchildite.

1 Introduzione

Nell'ambito dell'accordo di Programma MSE-ENEA, Progetto "Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica e l'upgrading dei biocombustibili", l'Università degli Studi dell'Aquila è stata incaricata di svolgere uno "Studio e sperimentazione sulla cattura del biossido di carbonio da miscele gassose tramite sorbenti", in particolare rivolto alla "Sintesi di sorbenti e loro caratterizzazione prima e dopo il test di adsorbimento".

A valle della campagna sperimentale svolta nella precedente annualità (RdS/2012/285), è emerso che le idrotalciti, idrossidi misti lamellari di cationi bivalenti e trivalente, compensati dall'anione carbonato, sono risultati grazie alla loro veloce cinetica di adsorbimento/desorbimento e resistenza meccanica il sorbente più vantaggioso da utilizzare nei processi SEWGS (Sorption Enhanced Water Gas Shift) al fine di ottimizzare il rapporto CO/H₂ per la reazione di metanazione.

A tal fine, nel laboratorio di Reattori Chimici del Dipartimento di Ingegneria Industriale, dell'Informazione e di Economia dell'Università degli Studi dell'Aquila sono state sintetizzate, caratterizzate e testate delle idrotalciti, per individuare un sorbente che presentasse un'alta capacità di cattura selettiva della CO₂, sotto condizioni cicliche di assorbimento/rigenerazione a moderate temperature e pressione e sono state effettuate prove sperimentali in un micro-reattore. Ne è risultato che le idrotalciti impregnate con il carbonato di potassio abbiano mostrato la migliore performance nelle condizioni operative di 5 bar e 350 °C e che la loro capacità sorbente sia aumentata linearmente con la percentuale di K₂CO₃ usato durante l'impregnazione fino al 20% in peso. Il dato viene confermato anche in letteratura e l'impregnazione viene indicata come fattore chiave per la stabilità termica e meccanica di questi sorbenti.

Nelle analisi al micro-reattore i sorbenti dopo il primo ciclo hanno visto però diminuire la loro capacità d'adsorbimento, oscillante, comunque, attorno ad un valore medio stabile nei cicli successivi.

La capacità sorbente è risultata confrontabile con i valori di letteratura a parità di condizioni operative ed, inoltre, aumenta all'aumentare della pressione parziale della CO₂. I valori massimi riscontrati nelle prove condotte al micro-reattore sono 0,409 mol/kg per l'idrotalcite commerciale impregnata con K₂CO₃ e 0,331 mol/kg per quella sintetizzata ed impregnata (P_{CO₂}=0,1 bar; 350 °C).

Scopo della presente attività è di individuare i sorbenti solidi atti ad essere impiegati a valle degli impianti di gassificazione di biomasse, e di valutarne la performance in condizioni operative di temperatura intorno ai 650°C, pressione atmosferica, in presenza o meno di vapor acqua.

Ci si è proposti, pertanto, anche in base all'esperienza precedentemente maturata, di sintetizzare nuovi e adeguati sorbenti con e senza impregnazione con K₂CO₃, prestando particolare attenzione al controllo del pH durante la sintesi e la maturazione dei sorbenti, a cui sono seguiti una fase di lavaggio e filtrazione, un trattamento termico di essiccazione e di calcinazione.

A valle della sintesi si è provveduto alla caratterizzazione dei campioni attraverso analisi SEM, EDX, XRD; porosimetria BET e BJH, granulometria. Preliminarmente è stato studiato il comportamento termico dei materiali in TG-DTA al variare della temperatura. Sono stati condotti cicli di assorbimento e rigenerazione in TG-DTA alternando flussi di anidride carbonica e di azoto, durante il programma termico impostato, garantendo le condizioni di isotermità durante la fase di cattura.

Per valutare la conversione e la capacità adsorbente in funzione del tempo sono stati effettuati test a gradino positivo, variando istantaneamente la concentrazione della CO₂, operando in condizioni cicliche, in letto fluidizzato a due diversi livelli di temperatura: 350/450 °C e 600/700 °C.

Il programma di lavoro è stato articolato nelle seguenti fasi:

1. Aggiornamento dello studio di letteratura
2. Sintesi e impregnazione di nuovi sorbenti
3. Caratterizzazione dei sorbenti attraverso analisi SEM, EDX, XRD; porosimetria BET e BJH, granulometria
4. Prove in condizioni cicliche assorbimento/rigenerazione in TG-DTA
5. Prove in letto fluidizzato in condizioni cicliche assorbimento/rigenerazione per i diversi sorbenti al variare dell'alimentazione e della temperatura di esercizio
6. Interpretazione modellistica dei risultati
7. Nuova caratterizzazione dei sorbenti dopo i processi di assorbimento attraverso analisi SEM, EDX, XRD.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Stato dell'arte: le idrotalciti

L'idrotalcite è un interessante composto inorganico che deriva dalla famiglia delle argille anioniche. Tale minerale è utilizzato principalmente dopo trattamento di calcinazione, in quanto gli ossidi misti che ne derivano hanno ottime proprietà di adsorbimento della CO₂ a valle dei processi di postcombustione (SEWGS e SERP). Negli ultimi anni è stata oggetto di studi sperimentali a seguito del suo ampio range di applicazione come catalizzatore, precursore e sorbente.

La sua struttura naturale è simile a quella della brucite, ovvero è costituita da cationi M²⁺ coordinati ottaedricamente con gruppi ossidrilici. In genere, nelle idrotalciti, i cationi bivalenti sono parzialmente sostituiti da cationi trivalenti; ciò comporta il formarsi di una carica positiva negli strati che viene bilanciata dagli anioni presenti nella regione interstrato.

Una tipica rappresentazione della struttura delle idrotalciti è mostrata in figura 1.

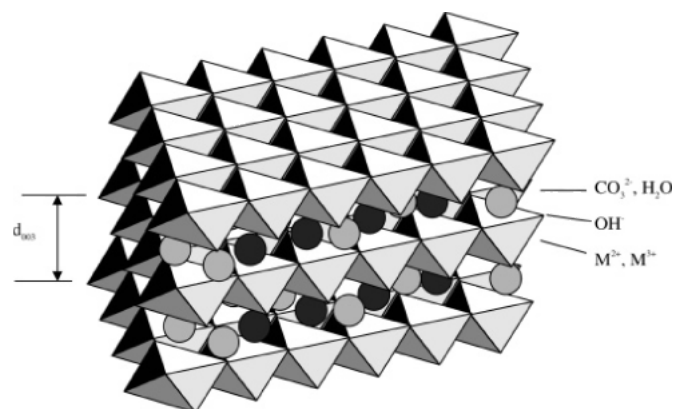


Figura 1. Rappresentazione schematica di un'idrotalcite Mg-Al-CO₃

L'evoluzione termica delle idrotalciti a base di Mg e Al è considerata uno step cruciale per l'efficacia nella cattura della CO₂ ed è stata quindi oggetto di numerosi studi sperimentali. Yong et al. [1] nello studio di un tipico processo di adsorbimento della CO₂, hanno riscontrato una capacità di adsorbimento di 0,5 mol/kg a 300 °C ed 1 bar. Tali studi hanno rivelato che, se soggette a vari regimi di temperatura, le idrotalciti subiscono una lenta disidratazione, deossidrilazione di gruppi OH⁻ e rilascio di gruppi CO₃²⁻ negli interstrati, che lasciano spazio ad una struttura di ossidi misti di Mg e Al con una superficie specifica più ampia ed una buona stabilità termica a temperature elevate (300-400 °C). Queste caratteristiche rendono l'ossido misto un buon materiale per l'adsorbimento dell'anidride carbonica, come dimostrato da Ram Reddy et al. [2] che hanno studiato l'effetto della calcinazione a differenti temperature, comprese tra 200 e 600 °C per determinare la temperatura ottimale di calcinazione per conseguire l'ottimale capacità di assorbimento di CO₂. Dai risultati iniziali di screening di adsorbimento, la temperatura ottimale di calcinazione risulta essere 400 °C. Infatti, le idrotalciti convertite in ossidi misti possiedono un'alta interdispersione degli elementi, area superficiale specifica elevata e, cosa più importante, forti proprietà basiche.

La composizione chimica (natura e quantità di cationi e anioni) è il parametro principale che consente una regolazione precisa della forza della base. Tuttavia, per una particolare composizione chimica, il procedimento di sintesi, ovvero, pH della soluzione, temperatura e tempo di invecchiamento del gel hanno un'influenza fondamentale sulla basicità degli ossidi misti [3].

La coprecipitazione [4] è il metodo più utilizzato per la preparazione delle idrotalciti. In tale tecnica, una soluzione acquosa di ioni M²⁺ e di M³⁺ contenente gli anioni che si desidera disperdere nel sorbente è usata come precursore. Il rapporto M²⁺/M³⁺ può essere variato solo per alcune classi di composti, per altre invece

deve essere mantenuto entro un range ristretto. La flessibilità nella variazione di questo rapporto implica una variabilità nella densità di carica degli strati.

Un vantaggio notevole di questo metodo di preparazione consiste nella possibilità di disperdere all'interno della struttura lamellare delle idrotalciti un'ampia varietà di specie anioniche.

Affinché venga assicurata la simultanea precipitazione delle specie anioniche è fondamentale condurre la sintesi in condizioni di sovrassaturazione; ciò si realizza controllando il pH della soluzione che si sta sintetizzando. In genere, è necessario che la precipitazione avvenga ad un pH più alto o uguale a quello a cui precipita l'idrossido più solubile tra quelli utilizzati [5].

Dopo la coprecipitazione, possono seguire dei trattamenti di invecchiamento che hanno la funzione di aumentare la cristallinità dei precipitati amorfi o mal cristallizzati. Questi trattamenti sono classificati in base alla temperatura impiegata. Un processo convenzionale di invecchiamento consiste nel riscaldare il reattore contenente l'idrotalcite ad una temperatura compresa tra 273 e 373 °C per poche ore o qualche giorno; un secondo metodo è un trattamento idrotermico che consiste nel posizionare il campione in una capsula d'oro o d'argento oppure in un'autoclave di acciaio inossidabile sotto range di pressione che vanno da 10 a 150 MPa [6].

In genere, la coprecipitazione può essere realizzata attraverso due differenti metodi:

- la precipitazione a basso grado di sovrassaturazione;
- la precipitazione ad alto grado di sovrassaturazione.

La precipitazione a basso grado di sovrassaturazione

Si realizza mediante la lenta aggiunta di una miscela contenente i metalli bivalenti e trivalenti in un reattore contenente una soluzione acquosa con gli anioni che si desidera interdispersare nella struttura finale dell'idrotalcite. Una seconda soluzione, basica, è aggiunta simultaneamente al reattore ad una velocità tale da mantenere il pH della soluzione al valore necessario affinché si raggiungano le condizioni di sovrassaturazione. L'anione che deve essere incorporato nella struttura deve avere un'elevata affinità con l'idrotalcite e deve essere presente in eccesso, altrimenti gli anioni del sale metallico potrebbero essere incorporati nella struttura a seguito di una reazione competitiva.

In genere sono utilizzati nitrati metallici o sali di cloro a causa della bassa affinità dell'idrotalcite verso tali anioni. Essa risulta, invece, molto affine agli anioni carbonato.

Un vantaggio di tale metodo è quello di garantire uno stretto controllo della densità di carica (rapporto M^{2+}/M^{3+}) a seguito del controllo del pH della soluzione. Inoltre, il basso grado di sovrassaturazione consente la formazione di precipitati più cristallini rispetto a quelli che si otterrebbero mediante alta sovrassaturazione, poiché nel primo caso la velocità di nucleazione è maggiore della velocità di crescita dei cristalli.

In letteratura, Prinetto et al. [7] riportano la preparazione di un'idrotalcite a base di Mg e Al e Ni/Al mediante coprecipitazione a pH costante e pari a 9. Tali campioni esistono come aggregati di particelle fibrose aventi lunghezza pari a circa 300 nm.

Velu et al. parlano invece di un'idrotalcite contenente zirconio con ottime proprietà catalitiche nell'idrossilazione selettiva del fenolo rispetto al catecolo [8].

La precipitazione ad alto grado di sovrassaturazione

Questo metodo richiede l'aggiunta di una soluzione contenente una miscela di sali M^{2+}/M^{3+} ad una soluzione alcalina contenente gli anioni desiderati. Una preparazione di questo tipo porta alla formazione di precipitati poco cristallini a causa dell'elevato numero di nuclei di cristallizzazione. Inoltre, a causa della continua variazione del pH, possono formarsi impurità quali $M(OH)_2$ o $M(OH)_3$ e conseguentemente l'idrotalcite prodotta potrebbe avere un rapporto M^{2+}/M^{3+} diverso da quello desiderato.

I trattamenti termici che seguono la sintesi, hanno il compito di aumentare la cristallinità del prodotto.

La prima pubblicazione relativa all'utilizzo delle idrotalciti come precursori catalitici utilizzava, nella sintesi, la coprecipitazione ad alta sovrassaturazione. Idrotalciti a base di Mg/Al - CO_3 , Ni/Al - CO_3 , Co/Mg/Al - CO_3 , Co/Mg/Mn/Al - CO_3 e Ni/Cr/Al- CO_3 sono state sintetizzate aggiungendo una soluzione contenente i sali ad una soluzione di $NaHCO_3$ [9]. Pubblicazioni successive includono la sintesi di catalizzatori o precursori [10,

11]. Constantino e Pinnavaia hanno preparato una serie di idrotalciti Mg/Al contenenti interstrati anionici di OH⁻, Cl⁻ o SO₄²⁻ mediante sintesi ad alta sovrasaturazione [12].

Per quanto concerne l'utilizzo delle idrotalciti in processi di cattura della CO₂, in letteratura sono riportati numerosi studi riguardanti l'impregnazione con carbonato di potassio per migliorarne le prestazioni.

Halabi et al.[13] hanno utilizzato un'idrotalcite commerciale a base di Mg ed Al. L'idrotalcite è stata sottoposta ad un processo di calcinazione a 400 °C per 4 ore e successivamente, è stata promossa con il 22% in peso di carbonato di potassio anidro utilizzando il metodo di impregnazione a secco descritto in letteratura da Nataraj et al.[14].

Martunus et al.[15] hanno invece preparato due differenti tipologie di idrotalciti: la prima è un'idrotalcite commerciale impregnata con carbonato di potassio, preparata usando una procedura di combustione, ricristallizzazione ed impregnazione; la seconda, realizzata con lo stesso metodo della prima, ma con l'aggiunta di sodio. La preparazione dettagliata dei sorbenti è descritta in letteratura in un secondo articolo dello stesso autore [16]. A seguito di tale trattamento, le idrotalciti sono sottoposte a trattamento termico da 30 a 900 °C seguendo una rampa di 20 °C/min sotto flusso di azoto a 45 ml/min.

In letteratura si rintracciano lavori scientifici sia per processi di cattura a basse temperature che ad alte.

Torres Rodriguez et al. [17] hanno condotto studi a basse temperature (30-80 °C) utilizzando un'idrotalcite Mg/Al in rapporto 3:1, preparata mediante coprecipitazione a bassa sovrasaturazione come descritto in letteratura da Pfeiffer et al. [18], ovvero, utilizzando nitrato di magnesio esaidrato e nitrato di alluminio nonaidrato. Una porzione di tale campione è stata sottoposta ad un processo di riscaldamento a 550 °C per 4 ore e, successivamente, sottoposta a test di cattura della CO₂.

Aschenbrenner et al. [19] hanno sintetizzato idrotalciti a base di Ni/Mg e Al attraverso coprecipitazione dei nitrati dei metalli in una soluzione di carbonato di potassio.

Le soluzioni 1M di nitrato di alluminio, magnesio e nichel sono state preparate separatamente e, in seguito, miscelate in un rapporto tale da ottenere dopo la sintesi, l'idrotalcite della composizione desiderata con un rapporto Ni/Mg/Al 1:1:1. È stata anche preparata una piccola quantità di campione con un'aggiunta di ioni Fe³⁺ tale da avere un rapporto Ni/Mg/Al³⁺/Fe³⁺ pari a 1:1:0,7:0,3.

La soluzione 1M risultante dopo aver miscelato i nitrati è stata diluita con acqua deionizzata 0,1 M e successivamente aggiunta ad una soluzione di carbonato ad una velocità di 5 ml/min a 70 °C sotto veloce agitazione. Durante la sintesi, il pH è stato mantenuto ad un valore pari ad 8,5, aggiungendo idrossido di sodio 3M per mezzo di una pompa peristaltica connessa al pHmetro. La soluzione risultante è stata invecchiata mantenendo la temperatura ed il pH costante per 6 ore. Il precipitato è stato poi filtrato sottovuoto, lavato con 800 ml di acqua deionizzata ed essiccato a 65 °C per circa 24 ore. La calcinazione è stata condotta in aria a 600 °C ad una velocità di 10 °C/min e mantenuta a tale temperatura per 6 ore. Il cambio di colore da verde chiaro a verde scuro ha indicato la trasformazione dell'idrotalcite nei rispettivi ossidi misti. L'area superficiale e le proprietà strutturali sono state studiate mediante esperimenti di adsorbimento dell'azoto.

Wang et al.[20] hanno invece condotto studi ad alta temperatura (200-400 °C) utilizzando tre idrotalciti a base di Mg/Al in rapporto 3:1. Sono state sintetizzate Mg₃Al₁-CO₃, Mg₃Al₁-NO₃, Mg₃Al₁-SO₄ partendo da una soluzione di nitrato di magnesio esaidrato e nitrato di alluminio nonaidrato aggiunta goccia a goccia ad una soluzione di Na₂CO₃, o NaNO₃ o Na₂SO₄ rispettivamente. Il pH del precipitato è stato mantenuto ad un valore costante pari a 10, attraverso l'aggiunta di una soluzione di NaOH. La prima idrotalcite citata è stata, inoltre, sintetizzata a differenti valori di pH al fine di studiarne l'influenza sul processo di cattura. Dopo calcinazione in aria a 400 °C per 4 ore, le idrotalciti sono state impregnate con carbonato di potassio al 20% in peso, essiccate e calcinate nuovamente.

Per la cattura di anidride carbonica a temperatura elevata (300-500 °C) sono state sintetizzate idrotalciti "rinforzate" con metalli [16]: nitrato di magnesio e di alluminio, in rapporto molare Mg/Al pari a 3, sono stati collocati in un becher con aggiunta di carbonato di potassio e di quantità variabili di saccarosio, glucosio, fruttosio o glicina. La miscela è stata agitata e riscaldata ad una temperatura di 80 °C per 5 min. Dopo diversi step di lavorazione, la pasta risultante è stata trasferita in un crogiolo e riscaldata in un forno a 450 °C per poco più di 5 minuti per produrre una miscela di ossidi. Il campione è stato macinato e posto in un becher cui si è aggiunta una soluzione 0.1 M di K₂CO₃. Il prodotto è stato agitato per 5 minuti e il solido

filtrato, lavato con acqua deionizzata ed essiccato a 120 °C per 20 minuti per produrre un campione ricristallizzato di idrotalcite che viene, infine, messo in contatto con carbonato di sodio. Gli autori hanno trovato che attivando il campione ricristallizzato con la giusta combinazione di K e Na, l'adsorbimento di CO₂ migliora in modo significativo.

Sempre seguendo una procedura di impregnazione con K₂CO₃, tre tipi di idrotalciti commerciali (MG30, MG50 e MG70 Sasol Germany GmbH), sono state utilizzate dopo calcinazione in aria statica a 550 °C per 6 ore [21]. Nell'impregnazione, le idrotalciti vengono intrise con una soluzione di K₂CO₃ e, quindi, essiccate a 110 °C sotto vuoto. Tale procedura è stata ripetuta diverse volte per facilitare la distribuzione di K₂CO₃ sulla superficie dell'idrotalcite. Infine, i campioni sono stati calcinati nuovamente in aria a 550 °C per 6 ore. Le idrotalciti non calcinate non hanno mostrato alcun evidente assorbimento di CO₂.

Meis et al.[22], nella preparazione di idrotalciti non supportate, sono partiti da una soluzione acquosa contenente NaOH e di Na₂CO₃ che aggiunta goccia a goccia una soluzione acquosa di Mg(NO₃)₂ · 6H₂O e di Al(NO₃)₃ · 9H₂O. La sospensione bianca che ne è risultata, è stata fatta maturare a 25 °C per 24 ore, sotto forte agitazione. Successivamente, la sospensione è stata filtrata e lavata a lungo con acqua demineralizzata. Il campione è poi stato essiccato per 24 ore a 120 °C. Per aumentare la dimensione dei cristalliti, la maturazione è stata effettuata anche a 40, 60 e 80 °C. I campioni hanno subito anche un invecchiamento a temperature più elevate (100, 120, 140 e 160 °C) in autoclave. La miscela di sintesi è stata agitata per 1 ora a temperatura ambiente e il precipitato è stato versato in un supporto in Teflon, posto in una autoclave di acciaio inossidabile rotante, dove è stato invecchiato per altre 16 ore alla temperatura desiderata. Il campione, infine, è stato di nuovo filtrato, lavato a lungo con acqua demineralizzata ed essiccato per 24 ore a 120 °C.

Una preparazione alternativa [23] delle idrotalciti fa uso di una soluzione acquosa di 0,1 mol di Mg(NO₃)₂ · 6H₂O; 0,05 moli di Al(NO₃)₃ · 9H₂O; 0,75 moli di urea vigorosamente agitata e riscaldata a 90 °C, mantenuta a questa temperatura per 24 ore. Il pH viene aumentato da 3,0 a ~ 9,0 alla fine della reazione. La sospensione bianca risultante è stata filtrata, lavata estensivamente con acqua demineralizzata ed essiccata a 120 °C per 24 ore.

Diversi campioni di idrotalciti a base di Mg-Al-CO₃ sono stati sintetizzati mediante precipitazione convenzionale e coprecipitazione da Sharma et al. [24] con tre differenti rapporti molari tra i cationi, ossia 1.7:1, 2:1 e 3:1 partendo da una soluzione A con diverse concentrazioni molari dei nitrati di Mg e Al. L'altra soluzione B contiene carbonato di sodio [Na₂CO₃: Mg(NO₃)₂, rapporto molare 1:1] disciolto in 100 mL di NaOH (2,2 M). L'aggiunta della soluzione A alla soluzione B è stata fatta con diversi metodi.

Metodo di precipitazione (a pH variabile)

La soluzione A è stata lentamente aggiunta alla soluzione B alla velocità di flusso di 0,5-1,0 ml/min. Questo metodo è definito come precipitazione a pH variabile, poiché quando la soluzione A (acida) viene aggiunta alla soluzione B (basica), il pH della soluzione risultante cambia e il pH sarà variabile durante il processo di precipitazione.

Metodo coprecipitazione (o precipitazione a pH costante)

Entrambe le soluzioni A e B sono aggiunte in un contenitore contemporaneamente ad una portata di 8-10 mL/min. Questo metodo è definito come precipitazione a pH costante, perché quando la soluzione acida e quella basica, avente analoghe molarità, sono aggiunte simultaneamente ad un contenitore comune con parità di portata, il pH della soluzione risultante sarà costante durante il processo di precipitazione.

Nello studio dell'effetto delle dimensioni delle particelle sulla diffusione della CO₂, Dadwhal et al. [25] hanno coprecipitato le idrotalciti con il metodo proposto da Yang et al. [26] In questo metodo, 140 mL di una soluzione contenente 0,7 moli di NaOH e 0,18 mol di Na₂CO₃ sono stati aggiunti tutti in una volta ad una seconda soluzione contenente 0,115 mol di Mg(NO₃)₂ · 6H₂O (90 mL) e 0,04 moli di Al(NO₃)₃ · 9H₂O (90 mL) (corrispondente ad un rapporto Mg/Al pari a 2,87), sotto vigorosa agitazione. Il gel denso ottenuto è stato invecchiato per 24 ore a 60 °C, filtrato e lavato con acqua distillata ed è stato poi essiccato a 60 °C. L'analisi ICP MS del materiale risultante indicherebbe che il rapporto molare Mg/Al è ~2,9 ed è prossimo al rapporto Mg/Al dei sali iniziali.

Ram Reddy et al. [27] hanno fatto ricorso ad un metodo di coprecipitazione impiegando soluzioni 1.0 M di $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e di $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ mescolate insieme nel rapporto richiesto e 200 mL di questa soluzione è stata aggiunta alla soluzione contenente NaOH e Na_2CO_3 . L'impasto liquido risultante è stato invecchiato per 24 ore a 80 °C con agitazione continua. Le idrotalciti sono state separate per centrifugazione, e la torta risultante è stata lavata con acqua deionizzata 5-6 volte per rimuovere completamente i sali di sodio, infine si è essiccato in stufa a 100 °C per una notte.

Nel produrre un'idrotalcite sintetica analoga dell'idrotalcite naturale $[Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2](CO_3)_{0,125} \cdot nH_2O$, per coprecipitazione, Hutson et al. [28] sono partiti da 0,75 mol $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 0,25 moli di $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ sciolti in 250 mL di acqua deionizzata. La soluzione è stata quindi aggiunta, goccia a goccia sotto forte agitazione, ad una soluzione di 500 ml contenente 1,7 mol NaOH e 0,5 mol Na_2CO_3 . Il precipitato risultante è stato poi separato mediante filtrazione sotto vuoto, lavato con acqua deionizzata ed essiccato a 100 °C in un forno convenzionale. Il solido essiccato è stato schiacciato in un mortaio. In modo analogo, sono stati preparati altri campioni con le seguenti formule:

- $[Ca_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2](CO_3)_{0,125}$ (dove gli ioni M^{2+} provengono dal $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$),
- $[Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2](Cl)_{0,25}$ (la fonte di anioni è NaCl)
- $[Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2](ClO_4)_{0,25}$ (la fonte di anioni è $NaClO_4$)
- $[Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2][Fe(CN)_6]_{0,0625}$ (la fonte di anioni è $K_4Fe(CN)_6$).

L'assorbimento di anidride carbonica ad alta temperatura su ossidi misti derivati da idrotalciti è stato studiato da Wang et al. [29] che hanno utilizzato il metodo di coprecipitazione per produrre materiali indicati come $Mg_xCo_yCa_zAl$ -HTLC. Una soluzione di sale misto (150 mL) contenente un rapporto atomico stechiometrico di $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, e una soluzione (150 mL) di NaOH e Na_2CO_3 con $[OH^-]/[CO_3^{2-}]=16$ e $[OH^-]/[Al^{3+}]=8$, sono state preparate esclusivamente con acqua bidistillata. Queste due soluzioni sono state poi aggiunte goccia a goccia simultaneamente in 100 ml di acqua bidistillata in 1 ora a pH costante pari a 10 ($\pm 0,5$) sotto vigorosa agitazione meccanica. Il precipitato è stato affinato in sospensione a 60 °C per 4 ore sotto agitazione in aria statica e filtrato e lavato accuratamente con acqua bidistillata. La torta è stata essiccata a 70 °C per 12 ore e di nuovo a 120 °C per una notte. Il materiale così preparato è stato calcinato a 550 °C per 4 ore per ricavare i corrispondenti ossidi misti.

Nei loro studi, Isa et al. [30, 31] hanno mescolato nitrato di magnesio esaidrato, nitrato alluminio nonaidrato in 32 ml acqua deionizzata per formare una soluzione, con diversi rapporti Mg/Al pari a 2, 3, 4 e 4,5. Poi, alla miscela viene aggiunta una soluzione (1M) di K_2CO_3 a goccia a goccia sotto forte agitazione a 60 °C per 15 minuti. L'NaOH viene aggiunto alla soluzione per mantenere il pH a 10. Dopo di che, la soluzione è mantenuta in agitazione a 60 °C per 3 ore. Il precipitato è stato filtrato e lavato più volte con acqua deionizzata per rimuovere il nitrato e lo ione sodio in eccesso. La soluzione è stata lavata fino a pH 7 (neutro). Il precipitato è stato infine essiccato in forno per 1 giorno a 100 °C e calcinato in muffola a 400 °C, 600 °C e 800 °C per 15 ore.

Ebner et al. [32] hanno studiato l'adsorbimento-desorbimento di CO_2 su idrotalcite $[Mg_3Al(OH)_8]_2CO_3 \cdot nH_2O$ promossa con K preparata mediante un metodo di coprecipitazione[33]. Il precipitato è stato separato dallo slurry mediante filtrazione sotto vuoto. La torta umida è stata lavata con acqua deionizzata e filtrata sotto vuoto per tre volte, essiccata a 60 °C in un forno sotto vuoto e calcinato in aria a 400 °C per 4 ore. L'idrotalcite promossa con K con formula molecolare $[Mg_3Al(OH)_8]_2CO_3 \cdot K_2CO_3 \cdot nH_2O$ è stata ottenuta utilizzando una procedura "incipient wetness impregnation". Per ottenere un rapporto Al:K=1:1, è stata preparata una soluzione 0,33 M di K_2CO_3 con acqua deionizzata, e un volume predeterminato è stato aggiunto alla polvere in tre fasi:

- la soluzione è stata aggiunta goccia a goccia alla polvere fino a bagnarla
- la polvere umida è stata essiccata per 15 minuti in un forno sotto vuoto a 60 °C, e
- i punti 1 e 2 sono stati ripetuti fino a quando è stata aggiunta tutta la soluzione.

Nella preparazione dell'idrotalcite con la tecnica sol-gel, il butossido di alluminio e l'etanolo sono stati aggiunti ad acqua deionizzata calda a 90 °C per 1 ore. Il rapporto molare dell'alcoossido con acqua è $Al^{3+}:H_2O=1:100$ [34]. La soluzione con idrotalcite è stata mescolata vigorosamente a 90 °C per 30 min. Si è aggiunto acido cloridrico e la soluzione è stata agitata per circa 30 min, riscaldata a 90 °C per circa 16 ore in condizioni di riflusso per agevolare la formazione del sol. Il sol è stato essiccato durante la notte per formare gel.

2.2 Sintesi delle idrotalciti

Nel perseguire gli scopi della presente attività, sono stati sintetizzati nuovi sorbenti con e senza impregnazione con K_2CO_3 , prestando particolare attenzione al controllo del pH durante la sintesi e la maturazione. In particolare sono state sintetizzate tre differenti tipologie di sorbenti: un'idrotalcite a base di Mg ed Al in rapporto 2:1; un sorbente a base di Ca ed Al in rapporto 2:1; un'idrotalcite mista, composta da Mg, Ca ed Al in rapporto 1:1:1.

Il metodo di preparazione seguito è riportato in letteratura [35]. In particolare tra i due meccanismi possibili di coprecipitazione citati nell'articolo, si è scelta la tecnica di *low supersaturation*, poiché garantisce la formazione di precipitati con un grado di cristallinità più elevato rispetto alla *high supersaturation*. È stato evidenziato sperimentalmente che la velocità di agitazione influenza notevolmente la dimensione dei cristalli: basse velocità portano alla formazione di precipitati più grandi [4]. Le idrotalciti sono state preparate aggiungendo una soluzione A ad una soluzione basica B (Tabella 1) goccia a goccia, mantenendo il pH totale ad un valore compreso tra 8 e 10, attraverso l'utilizzo di un pHmetro immerso all'interno della soluzione risultante (Figura 2).

Tabella 1. Composti utilizzati per la sintesi delle idrotalciti

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

Terminata la coprecipitazione, i sorbenti sono stati cristallizzati ad una temperatura di 60 °C per 18 ore e sotto agitazione magnetica, poi sottoposti a filtrazione e lavaggio con acqua distillata fino al raggiungimento di un pH neutro.

Tutti i campioni sono stati trattati termicamente: essiccati per 24 ore a 120 °C. I pesi dei tre essiccati sono rispettivamente 28,7, 15,33 e 26 g per l'idrotalcite a base di Mg, quella a base di Ca e la mista Mg-Ca. Successivamente gli essiccati sono stati calcinati in muffola a 700 °C per 8 ore fino a formare gli ossidi metallici corrispondenti. L'alta temperatura di calcinazione è stata scelta in funzione della massima temperatura che i campioni avrebbero visto in fase di rigenerazione.

I sorbenti sono stati macinati e opportunamente setacciati, al fine di selezionare la frazione adatta al reattore a letto fluidizzato. Le dimensioni ottimali delle particelle di sorbente da utilizzare nel reattore si aggirano intorno ad un range di 500 μm , pertanto nelle prove sperimentali, sono state eliminate le frazioni con dimensioni superiori ai 710 μm ed inferiori ai 355 μm . Nella Tabella 2 è riportata la distribuzione granulometrica effettuata su un campione di idrotalcite preparato, macinato e setacciato.

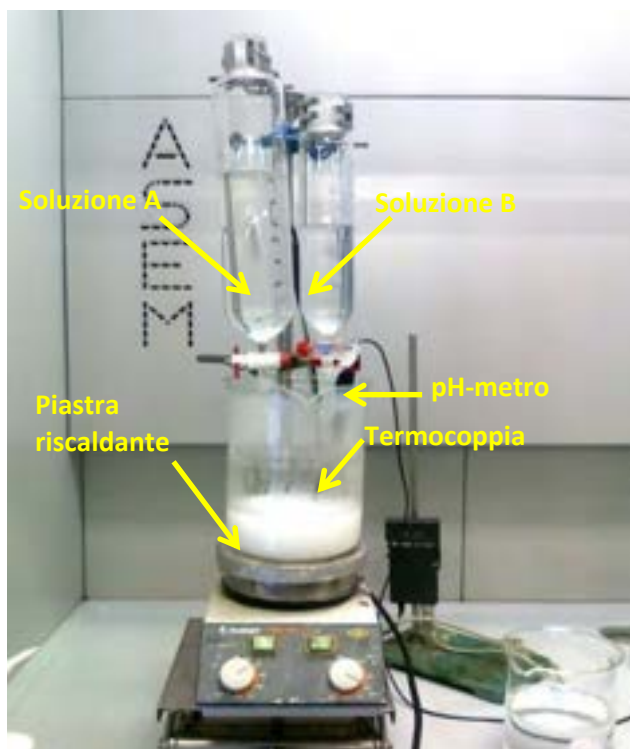


Figura 2. Sintesi dell'idrotalcite a pH costante

Il diametro medio del campione è calcolato come diametro di Sauter (d_s) ed è pari a 514 μm in base alla formula:

$$d_s = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{d_i}}$$

dove x_i rappresenta il sopravaglio sul setaccio i – esimo e d_i il diametro medio dei setacci relativi alla frazione x_i .

Tabella 2. Granulometria del campione di idrotalcite HT1

Apertura setaccio [μm]	Peso sopravaglio [g]	Frazione sopravaglio x_i
600	4,5	0,312
500	3,6	0,250
425	3,9	0,271
355	2,4	0,167

In seguito è stata eseguita l'impregnazione con il carbonato di potassio secondo l'“incipient wet impregnation method” con il 20% in peso rispetto al peso dell'idrotalcite.

I campioni impregnati sono stati di nuovo essiccati in forno a 120 °C per 24 ore e calcinati a 700 °C per 8 ore. Nella tabella 3 sono riportati i tutti campioni preparati e la corrispondente denominazione adottata in questo report.

Tabella 3. Denominazione dei campioni

NOME CAMPIONE	DESCRIZIONE
HT1	Idrotalcite a base di Mg e Al
HT1K	Idrotalcite HT1 + 20% K ₂ CO ₃
HT2	Idrotalcite a base di Ca e Al
HT2K	Idrotalcite HT2 + 20% K ₂ CO ₃
HT3	Idrotalcite a base di Mg, Ca e Al
HT3K	Idrotalcite IDROTALCITE3 + 20% K ₂ CO ₃

2.3 Caratterizzazione delle idrotalciti

Per la caratterizzazione dei sorbenti sono state eseguite le analisi di porosimetria BET e BJH, diffrazione a raggi X (XRD), microscopia elettronica a scansione tipo SEM-EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) e termogravimetria e analisi termica differenziale (TG-DTA)

2.3.1 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 N₂, alla temperatura di ebollizione dell’N₂ 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 Å²) è possibile calcolare l’area superficiale del solido in esame.

Le isoterme di adsorbimento si ottengono riportando, in un riferimento cartesiano, il volume di N₂ adsorbito a una certa temperatura in funzione della pressione di adsorbimento, espressa come pressione relativa P/P₀ in cui P₀ 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).

2.3.2 Diffrazione a raggi X (XRD): cenni di teoria e metodologia

La tecnica di diffrazione ai raggi X è utilizzata per l’identificazione e la determinazione quantitativa delle varie forme cristalline, conosciute come fasi, che i composti presentano nelle polveri e nei campioni solidi. Usando un cristallo come un reticolo di diffrazione di raggi X, è possibile stabilirne la forma e le dimensioni della sua cella elementare e definire come gli atomi siano sistemati al suo interno.

Il principio di funzionamento della diffrazione a raggi X è basato sulla riflessione o diffrazione sulla base della legge di Bragg (Figura 3):

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

dove:

d_{hkl} = distanza interplanare della famiglia di piani reticolari definiti dagli indici di Miller (h,k,l)

λ = lunghezza d’onda radiazione incidente

θ = angolo di riflessione (che è uguale all’angolo di incidenza)

n = numero intero positivo

in cui un fascio ristretto di raggi X monocromatici, riflesso dai piani cristallini di un determinato tipo di cristalli, genera una struttura interferenziale di picchi d'intensità, o meglio, un pattern di diffrazione.

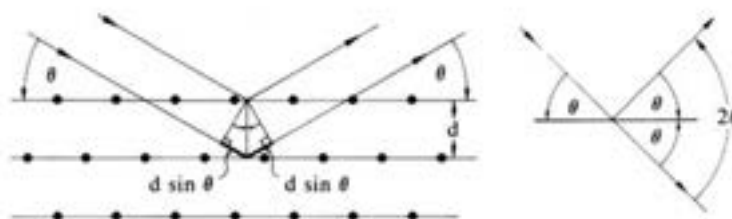


Figura 3. Legge di Bragg

Per avere un effetto di diffrazione, per qualunque valore di hkl occorre che la differenza di cammino ottico fra le varie onde riflesse sia un multiplo intero della lunghezza d'onda λ . Ogni piano di atomi deve riflettere, quindi, solo una piccola frazione della radiazione incidente (fatto consistente con la grande profondità di penetrazione dei raggi X). Variando l'angolo θ , la legge di Bragg è soddisfatta per differenti distanze d nei materiali policristallini. Ogni fase cristallina è associata a una determinata serie di picchi di Bragg che ne permette il riconoscimento, attraverso un confronto diretto con database di riferimento riconosciuto a livello internazionale, l'ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Il campione per essere valutato deve essere ridotto in polvere cristallina composta da fini particelle orientate casualmente al fine di rilevare tutte le famiglie di piani. Diagrammando le intensità dei picchi (conteggi o conteggi/secondo) di diffrazione risultanti in funzione della posizione angolare 2θ si ottiene un pattern che è caratteristico del campione esaminato; lo spettro di diffrazione di un cristallo è una proprietà fisica fondamentale della sostanza, utile non solo per una sua rapida identificazione, ma anche per una completa interpretazione della sua struttura. Questo, infatti, mostra le fasi presenti (posizione dei picchi), la concentrazione delle fasi (altezza dei picchi), il contenuto amorfo (andamento background) e la dimensione/deformazione dei cristalliti (larghezza dei picchi). Lo strumento utilizzato per le analisi XRD è un diffrattometro per polveri a geometria Bragg-Brentano, il PANalytical X'Pert PRO.

I campioni sono stati dapprima macinati in un mortaio per ottenere la granulometria più fina possibile, per poi essere setacciati a $125 \mu\text{m}$ e depositati sul porta campioni, un monocristallo di silicio a zero background, ovvero con un taglio tale da non contribuire al pattern di diffrazione. Per far aderire le polveri, è stato utilizzato etanolo, sostanza altamente volatile che ha la funzione di collante tra il campione ed il monocristallo di silicio.

Il Software in dotazione, utilizzato per la gestione del diffrattometro ed acquisizione dati è l'X'Pert Data collector.

Al fine di poter apprezzare la presenza di intensità diffratta per effetto dell'organizzazione periodica della struttura porosa, i riflessi sono stati raccolti attraverso una scansione in continuo nelle seguenti condizioni sperimentali:

- Sample mode: reflection
- ScanAxis: gonio. questa è una scansione $2\theta - \omega$, dove ω è sempre la metà del valore di 2θ
- Range angolare [2θ]: 5-80
- Step size [2θ]: 0,026
- Time per step: 400 secondi
- Tempo acquisizione (h:m:s): 1:18:09
- Velocità di rotazione: 1 giro/secondo

L'acquisizione dati genera file in formato .xrdml, che sono stati poi elaborati con l'ausilio dell'apposito software in dotazione, l'X'Pert HighScore Plus. Si è quindi effettuato uno studio completo dei pattern acquisiti, sia di tipo qualitativo, con la ricerca e l'identificazione delle fasi, attraverso l'interfacciamento al database di riferimento (ICSD), sia semi-quantitativo, attraverso l'applicazione del metodo RIR.

2.3.3 Termogravimetria e analisi termica differenziale (TG-DTA)

L'analisi termogravimetrica e simultanea analisi termica differenziale è stata condotta con un analizzatore Linseis L81 equipaggiato con un sistema di controllo dei gas L40/2053.

Tale strumento è stato impiegato sia per la caratterizzazione dei materiali prima della calcinazione che per lo studio dei test di assorbimento/desorbimento in presenza di CO₂.

Nella caratterizzazione sono state impiegate le polveri essiccate, si è impostato un programma termico di 10 °C/min fino a 700 °C.

Nei cicli di assorbimento/desorbimento è stato inviato un flusso di azoto nella fase di riscaldamento e/o rigenerazione e un flusso di CO₂ una volta raggiunte le condizioni isoterme.

I cicli di cattura e desorbimento sono stati condotti a 350 °C con rigenerazione a 450 °C e a 600 °C con rigenerazione a 700 °C per tutti i sei campioni riportati in tabella 3.

I programmi termici impostati nei due casi sono i seguenti:

- cicli a bassa temperatura
 - 10 °C/min fino a 450 °C in flusso di N₂;
 - 30 min a 450 °C in flusso di N₂;
 - 4 °C/min fino a 350 °C in flusso di N₂;
 - 1 ora a 350 °C in flusso di CO₂

- cicli ad alta temperatura
 - 10 °C/min fino a 700 °C in flusso di N₂;
 - 30 min a 700 °C in flusso di N₂;
 - 4 °C/min fino a 600 °C in flusso di N₂;
 - 1 ora a 600 °C in flusso di CO₂

Alla fine del terzo si lascia raffreddare in aria stagnante.

Per evitare problemi di diffusività nel bulk, si è optato di utilizzare quantità minime di campioni e si è aumentata la sensibilità dello strumento. Sono stati eseguiti test in bianco con allumina secondo i due programmi di temperatura e con gli stessi flussi impiegati nei test (ossia 0,27 NL/min): tali risultati sono stati sottratti ai vari test di prova, in quanto le variazioni evidenziate nel peso e nel segnale DTA durante i bianchi sono unicamente da imputare all'effetto dei flussi e alle variazioni di temperatura.

La quantità di polvere caricata sul crogiolo di campionamento deve essere confrontabile con l'allumina nel crogiolo di riferimento pari a 8,9 mg.

2.3.4 Microscopia elettronica a scansione tipo SEM-EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)

L'immagine fornita da un microscopio elettronico viene formata in un tubo a raggi catodici sincronizzato con un fascio di particelle cariche, soprattutto elettroni, che operano una scansione sulla superficie di un campione.

Gli elettroni vengono generati da una sorgente che emette particelle cariche per effetto termoionico e che è costituita, in generale da un filamento di W o esaboruro di lantanio. Gli elettroni vengono accelerati da una differenza di potenziale variabile tra 0,3 e 30 kV. Quindi un sistema di lenti elettromagnetiche fornisce nel piano del campione un'immagine rimpicciolita della sorgente. Gli elettroni passano nel sistema di scansione dove sono deflessi da campi magnetici che permettono una scansione della superficie del campione.

Il fascio di elettroni che incide sul campione ha un movimento sincronizzato con il fascio di elettroni che eccita gli elementi fluorescenti dello schermo permettendo così di visualizzare l'immagine.

Gli elettroni del fascio incidente, primari, danno luogo a vari effetti, quali l'emissione di elettroni secondari (SE) e retro diffusi (BSE), che costituiscono due dei segnali più comunemente usati, raggi X e radiazione nelle regioni UV, visibile e IR.

Per l'osservazione di un campione, è necessario creare il vuoto all'interno del microscopio ($P = 10^{-4} / 10^{-5}$ mbar) in modo da ridurre l'interazione tra elettroni e molecole di gas. La risoluzione spaziale ottenibile in immagini da elettroni retrodiffusi è inferiore a quella ottenibile con gli elettroni secondari. Tuttavia le immagini da elettroni retrodiffusi consentono di ottenere il cosiddetto contrasto di fase, cioè la distribuzione spaziale delle varie fasi presenti nel campione.

La forma del volume di emissione degli elettroni retrodiffusi dipende, a parità di energia degli elettroni incidenti, dal numero atomico medio del campione. Questo fatto viene impiegato soprattutto nell'analisi di materiali compositi, dove la diversità di numero atomico viene visualizzata con diverse tonalità di grigio: i campioni e le regioni dei campioni emettono tanto maggiormente elettroni retrodiffusi quanto maggiore è il loro numero atomico medio e perciò appaiono più chiare nelle immagini.

Il microscopio a scansione permette ingrandimenti da 10 a 200000 volte. L'ingrandimento è dato dal rapporto tra lunghezza del display e lunghezza dell'area sottoposta a scansione. La risoluzione di un SEM è limitata a 200 Angstrom.

Una fonte di notevoli informazioni è rappresentata dai raggi X, fotoni di radiazione elettromagnetica ad alta energia e bassa lunghezza d'onda. Nell'analisi microscopica della spettrometria a raggi X si possono impiegare uno spettrometro a lunghezza d'onda (WDS), o uno spettrometro a dispersione di energia (EDX). Nell'analisi del SEM si usa comunemente lo spettrometro a dispersione di energia.

Quando un fascio di elettroni con energia sufficiente incide su un solido, gli elettroni interagiscono con gli elettroni degli atomi eccitandoli a livelli con energie più alte. La diseccitazione degli elettroni causa l'emissione dei raggi X. I raggi X possono essere emessi generando un background continuo di raggi X (Brehmstrahlung) e un salto di livello atomico che dà lo spettro caratteristico dei raggi X, tipico degli elementi presenti sul campione esaminato. La lunghezza d'onda dei raggi X caratteristici ha un'energia pari alla differenza tra lo stato iniziale e finale dell'atomo: le lunghezze d'onda dei raggi X caratteristici di una certa specie chimica sono legate ad un livello di energia discreto (E). Esaminando quindi i raggi X caratteristici si può risalire agli elementi presenti ottenendo un'analisi chimica qualitativa. Il rivelatore è costituito da un monocristallo di Si drogato con Litio al quale viene trasferita l'energia dei fotoni X (da cui la denominazione di spettroscopia X a dispersione di energia EDX).

La morfologia delle particelle è stata osservata attraverso immagini SEM ottenute da un microscopio a scansione elettronica Philips XL30 CP. Accoppiato ad uno spettroscopio a dispersione X (EDX), attraverso il quale si è studiata la composizione elementare dei campioni.

La preparazione dei campioni per l'analisi ha richiesto la deposizione di un sottile strato di oro (coating o metallizzazione) trattandosi di materiali non conduttivi.

2.4 Test d'adsorbimento in reattore a letto a fluidizzato

Per testare i sorbenti è stato utilizzato un reattore a letto fluidizzato riempito di sabbia Merck 1.07712 (400 g) lavata con acido ed essiccata a cui si aggiungono piccole quantità di idrotalcite (2-5 g).

Dall'analisi di letteratura riportata, diverse sono le capacità di adsorbimento delle idrotalciti, e dipendono dalle condizioni operative e dai diversi trattamenti termici che hanno subito. Pertanto nel perseguire gli scopi del presente lavoro, si è voluto testare il comportamento a due differenti livelli di temperatura: il primo con test di adsorbimento della CO₂ a 350 °C e rigenerazione in flusso di N₂ a 450 °C; il secondo con test di cattura a 600 °C e rigenerazione a 700 °C, in analogia ai cicli in TG-DTA.

Note le dimensioni geometriche del reattore e le caratteristiche fisico-chimiche della sabbia (densità 2610 kg/m³ e diametro medio 158 μm) è stata calcolata la velocità di minima fluidizzazione in entrambi i casi, in modo tale da poter inviare una portata di azoto adeguata a mantenere il letto in condizioni fluidizzate.

Nei grafici sottostanti sono riportati gli andamenti delle perdite di carico calcolate in funzione della velocità superficiale dell'aria che attraversa il letto fluidizzato in presenza della sola sabbia alle temperature di 350 °C (figura 4) e 650 °C (figura 5) a pressione atmosferica. In questo modo è stata misurata sperimentalmente la velocità di minima fluidizzazione alle condizioni di prova.

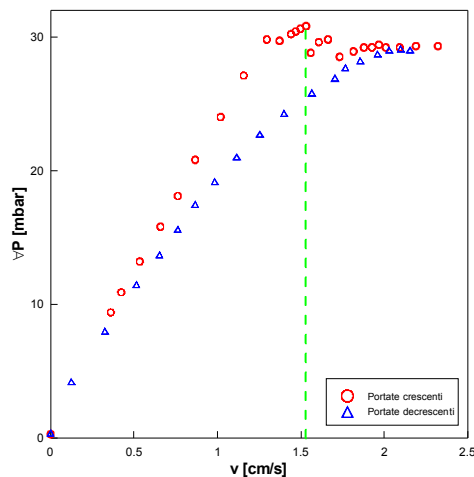


Figura 4. Grafico delle perdite di carico in funzione della velocità di flusso a 350 °C

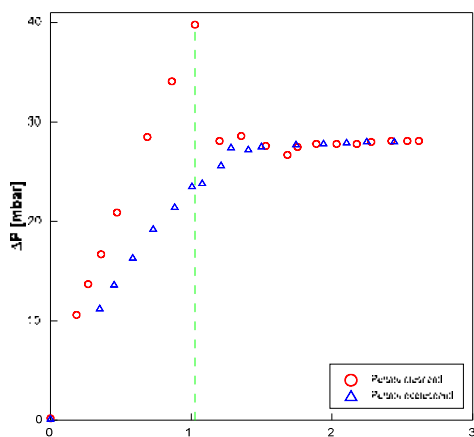


Figura 5. Grafico delle perdite di carico in funzione della velocità di flusso a 650 °C

Si evince che le velocità di minima fluidizzazione rispettivamente a 350 °C e 650 °C sono pari a 1,53 cm/s e 1,02, in ottimo accordo con i valori teorici corrispondenti pari a 1,49 cm/s e 1,1 cm/s.

2.4.1 Descrizione dell'impianto

L'impianto in scala di laboratorio per la cattura di CO₂ con il reattore e la strumentazione di controllo sono evidenziati in figura 6.

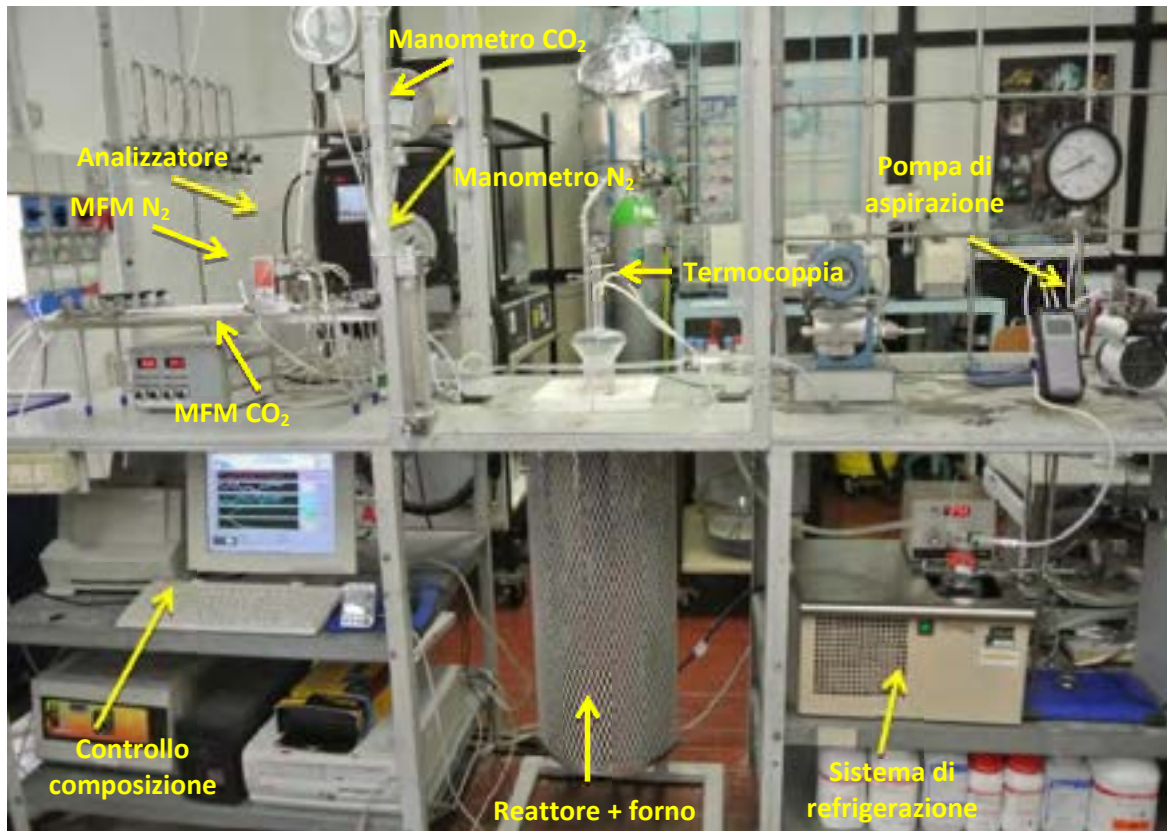


Figura 6. Impianto in scala di laboratorio per la cattura della CO₂ con reattore a letto fluidizzato

Il reattore di quarzo a letto fluidizzato (figura 7), costituito da un cilindro interno con una camicia riscaldante, due ingressi per l'alimentazione dei flussi, diversi alloggiamenti per i controlli di temperatura e pressione, è inserito in un forno elettrico Carbolite.

Per la misura delle temperature all'interno del letto è inserita una termocoppia di tipo k e i valori di temperatura sono registrati per mezzo di un programma di acquisizione data logger "Pico technology limited".



Figura 7. Reattore a letto fluidizzato con termocoppia inserita

La composizione da inviare al reattore è controllata da due mass flow controller Bronkhorst HIGH-TECH posti sulle linee ingresso, rispettivamente per CO₂ e per N₂.

I manometri di Bourdon controllano la pressione nelle linee rispettivamente a valle e a monte del reattore per contenerla entro limiti accettabili per il reattore di quarzo (± 100 mbar).

La corrente in uscita dal reattore viene inviata con l'ausilio di una pompa da vuoto all'analizzatore ABB URAS 14, che rivela la concentrazione di anidride carbonica. L'analizzatore ABB, tarato con bombole a concentrazione certificata, è collegato ad un computer e, attraverso l'uso del software LabView si acquisiscono in continuo i dati di concentrazione nel tempo ad una frequenza di campionamento di 5 secondi.

In corrente d'azoto si sono raggiunte le condizioni operative di temperatura di rigenerazione, rispettivamente di 450 °C nel primo caso e di 700 °C nel secondo caso. Successivamente la temperatura viene portata al valore di cattura, ovvero 350 °C e 600 °C. Il test è iniziato contemporaneamente all'acquisizione dati di concentrazione, realizzando un gradino positivo una corrente di CO₂ pari a circa 0,0756 NL/min ossia pari a 6,3% in volume della corrente totale. Con questa stessa procedura si sono preliminarmente realizzati i test in bianco, per i quali all'interno del reattore viene inserita solo la sabbia.

Quando la concentrazione di CO₂ ha raggiunto il valore asintotico costante pari al valore di concentrazione in ingresso, il test di adsorbimento si può considerare concluso, l'alimentazione della CO₂ viene azzerata e ha inizio la fase di rigenerazione del sorbente.

La rigenerazione è effettuata a pressione atmosferica con un flusso equicorrente di azoto.

Gli steps che si sono seguiti durante le prove di adsorbimento/desorbimento sono i seguenti:

- 1) Il sistema è portato alla temperatura di rigenerazione in flusso di N₂;
- 2) Si diminuisce la temperatura fino ad arrivare al valore di set-point per il test di adsorbimento;
- 3) Reazione di adsorbimento fino a saturazione del materiale adsorbente;
- 4) Rigenerazione del sorbente in flusso di azoto alla T di rigenerazione;

Sono stati condotti 5 cicli di assorbimento/rigenerazione per ogni sorbente. Al termine del quinto step di cattura, il sorbente non viene ulteriormente rigenerato per poter recuperare il campione e sottoporlo di nuovo ad analisi SEM-EDX e XRD.

La portata di azoto inviata al reattore è stata mantenuta, per tutte le prove effettuate, ad un valore medio di circa 1,2 NL/min, compatibilmente con il range ottimale di portate da inviare all'analizzatore.

In figura 8 sono riportate le curve di equilibrio degli ossidi di magnesio e di calcio al variare della pressione parziale dell'anidride carbonica e della temperatura e le condizioni di prova testate nel reattore a letto fluidizzato secondo la modalità sopra descritta. Per valori al di sotto delle curve di equilibrio, le reazioni sono spostate verso la formazione degli ossidi e dell'anidride carbonica; per valori al di sopra delle curve, invece, sono favorite le reazioni di carbonatazione [36]. Le frecce indicano la temperatura operativa di assorbimento/rigenerazione e la pressione parziale P_{CO_2} dei test sperimentali condotti in questo lavoro.

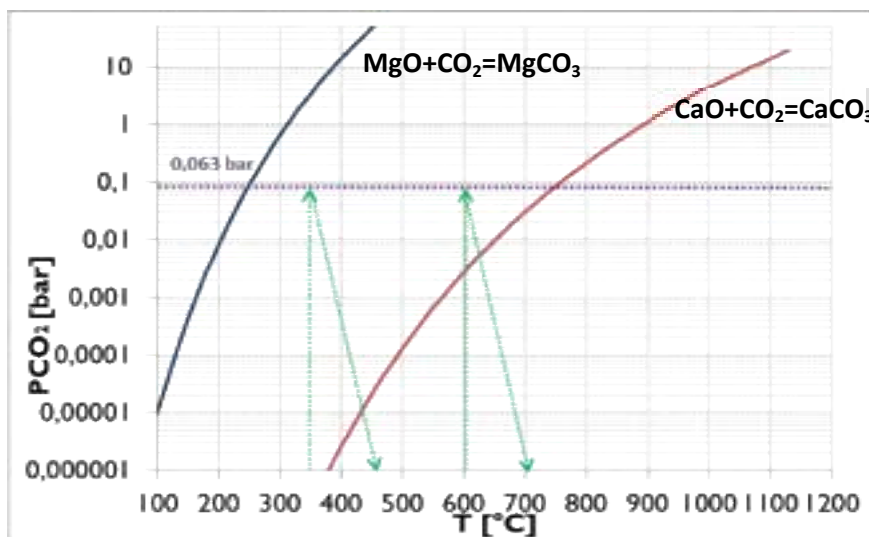


Figura 8. Curve di equilibrio per la reazione di CO_2 con CaO e MgO rispettivamente; le frecce indicano la temperatura operativa e la pressione parziale P_{CO_2} nei test sperimentali nei cicli di assorbimento-rigenerazione in letto fluidizzato

Infine è stato studiato l'effetto della rigenerazione con vapor d'acqua. Ciò ha comportato di modificare opportunamente l'impianto originale con l'inserimento di una pompa a siringa KDS Legato 100 Series e di un letto di gel di silice a valle del condensatore a protezione dell'analizzatore ed eseguire il nuovo test in bianco per questa configurazione. La quantità d'acqua che si è scelto di alimentare è pari al 15% in volume della corrente di gas [37], ossia 0,14 mL/min.

2.4.2 Approccio modellistico

Il metodo di analisi dei dati per la cattura della CO_2 utilizzato è quello proposto da Di Felice et al.[38]. L'utilizzo principale del test in bianco è quello di consentire di calcolare l'hold up della fase gas H_G come prodotto della portata molare di CO_2 inviata e l'area racchiusa tra la retta $y=1$ e la curva normalizzata di risposta del test.

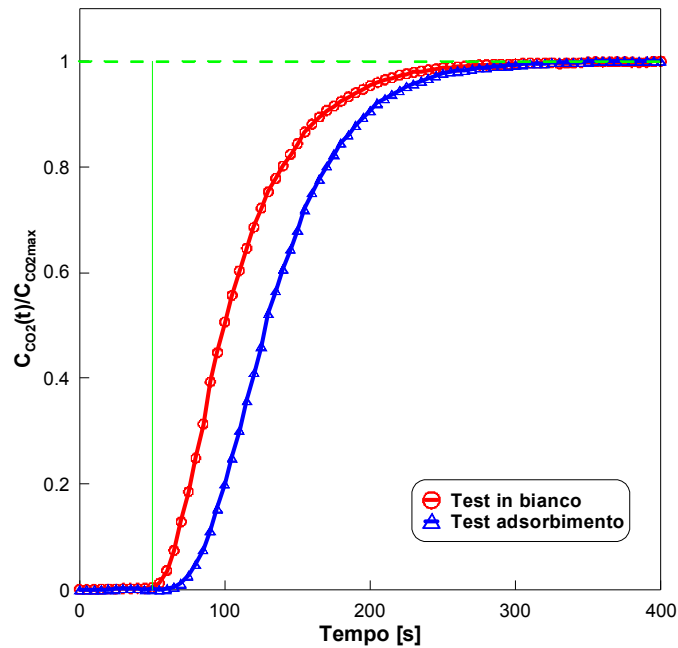


Figura 9. Confronto tra test in bianco e test di adsorbimento

In figura 9 è mostrato un tipico confronto tra test in bianco ed un ciclo di adsorbimento della CO₂.

La curva di risposta globale della fase gas del sistema in esame può essere descritto mediante la combinazione in serie di un volume morto e di un volume a mescolamento perfetto.

La differenza tra le due curve è da attribuire al solo processo di adsorbimento e la quantità di CO₂ presente all'interno del sistema in funzione del tempo è calcolabile come:

$$H_T(t) = q_{CO_2} \int_0^t (1 - C(t_1)/C) dt_1$$

dove q_{CO_2} è la portata molare di CO₂.

L'hold-up H_S della fase solida sarà pari all'hold-up totale (H_T) meno l'hold-up della fase gas H_G dell'intero sistema.

$$H_S(t) = H_T(t) - H_G(t)$$

con H_G calcolato assumendo che il trasferimento di CO₂ avvenga dopo un tempo $t > t_{morto}$.

Dopo tale tempo, in cui l'input a gradino positivo della CO₂ serve univocamente a riempire la regione associata al tempo morto con un hold-up pari a:

$$q_{CO_2} [\text{mol/s}] * t_{morto} [\text{s}],$$

la CO₂ inizia ad accumularsi nella regione di perfetto mescolamento, nella quale si trasferisce sul sorbente e lascia il sistema con la concentrazione misurata dall'analizzatore ABB URAS 14.

L'holdup di CO₂ nella regione a mescolamento perfetto nel tempo sarà, pertanto, pari a:

$$C(t) * V_{mix},$$

dove V_{mix} è il volume della regione a perfetto mescolamento, trovato dalla prova in bianco e pari al volume totale meno il volume morto, e $C(t)$ la concentrazione misurata di CO₂ che lascia il sistema durante le prove di cattura.

$$\begin{aligned} H_G(t) &= q_{CO_2} * t & 0 < t < t_{morto} \\ H_G(t) &= q_{CO_2} * t_{morto} + V_{mix} * C(t) & t > t_{morto} \end{aligned}$$

2.5 Discussione dei risultati

L'analisi della porosimetria dei campioni calcinati ha dimostrato che le polveri hanno un'alta area superficiale. Si riporta a titolo esemplificativo il grafico delle isoterme di adsorbimento e desorbimento (figura 10) e della distribuzione del volume dei pori (figura 11) della polvere HT1.

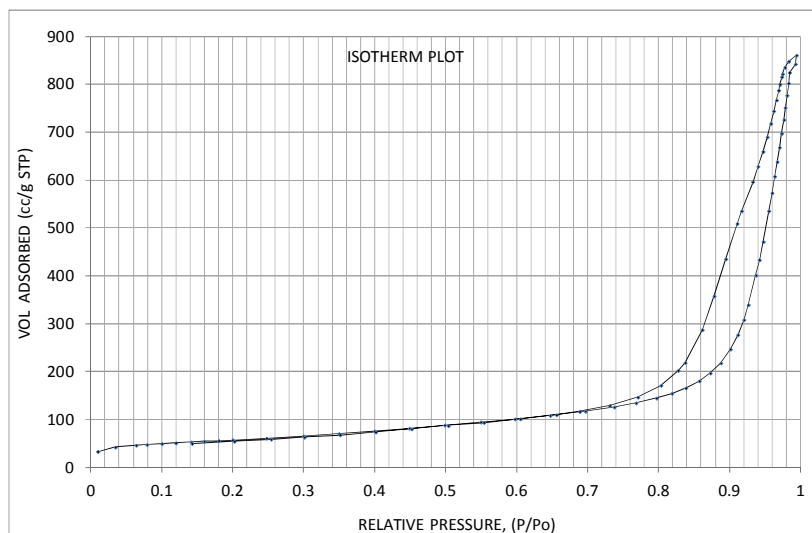


Figura 10. Isotherme di assorbimento e desorbimento sul campione HT1 calcinato

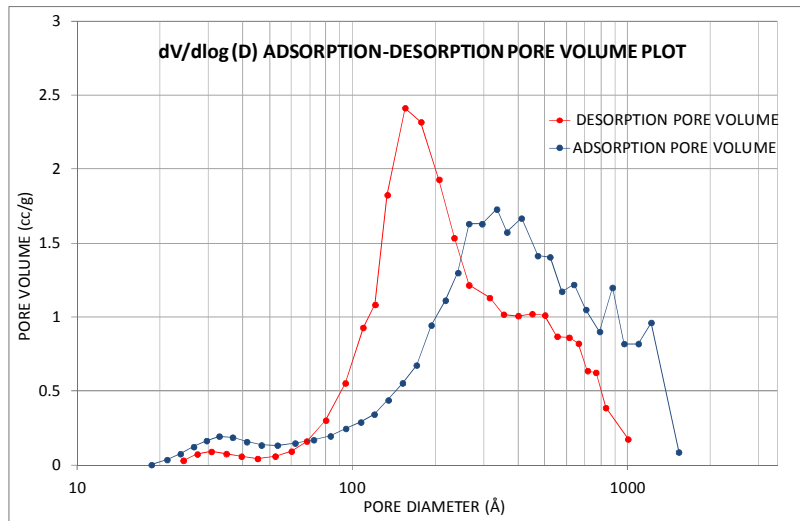


Figura 11. Distribuzione del diametro dei pori del campione HT1 calcinato

I risultati ottenuti da questo tipo di analisi sono raccolti in tabella 4.

Tabella 4. Analisi di porosimetria per le polveri HT1, HT2 e HT3 calcinate

	HT1	HT2	HT3
AREA	m ² /g		
Area superficiale (BET):	203	100	149
Assorbimento cumulativo (BJH)	235	118	174
Desorbimento cumulativo (BJH)	286	131	199
VOLUME	cm ³ /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.

2.5.1 Analisi XRD

Il campione HT1 dopo la sintesi ed il processo di essiccazione di 24 ore a T=120 °C, nell’analisi XRD si presenta cristallino con un’unica fase visibile, quella dell'idrotalcite 1.5 volte idrata con angoli 2θ caratteristici pari a 11,629; 23,381; 46,814 (figura 12).

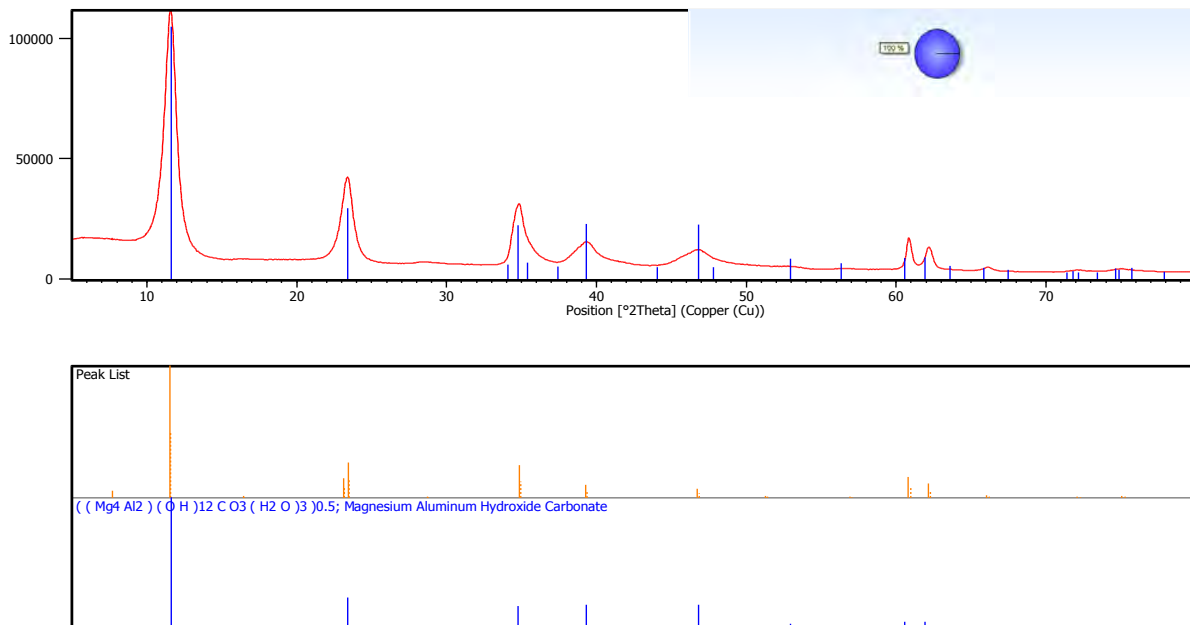
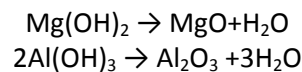


Figura 12. Pattern XRD del campione HT1 post sintesi ed essiccazione 120 °C per 24 ore

A valle del trattamento termico condotto a 700 °C per 8 ore, le uniche fasi visibili dall'analisi di diffrazione sono gli ossidi corrispondenti ai metalli divalenti e trivalenti (figura 13) che precedentemente formavano gli strati doppio idrossido della struttura idrotalcitica:



Il picco di diffrazione corrispondente a $2\theta = 7,782$ potrebbe appartenere alla fase idrata dell'ossido di alluminio, maggiormente presente in forma amorfa, probabilmente proveniente da un'idratazione dell'allumina formatasi dopo il trattamento termico.

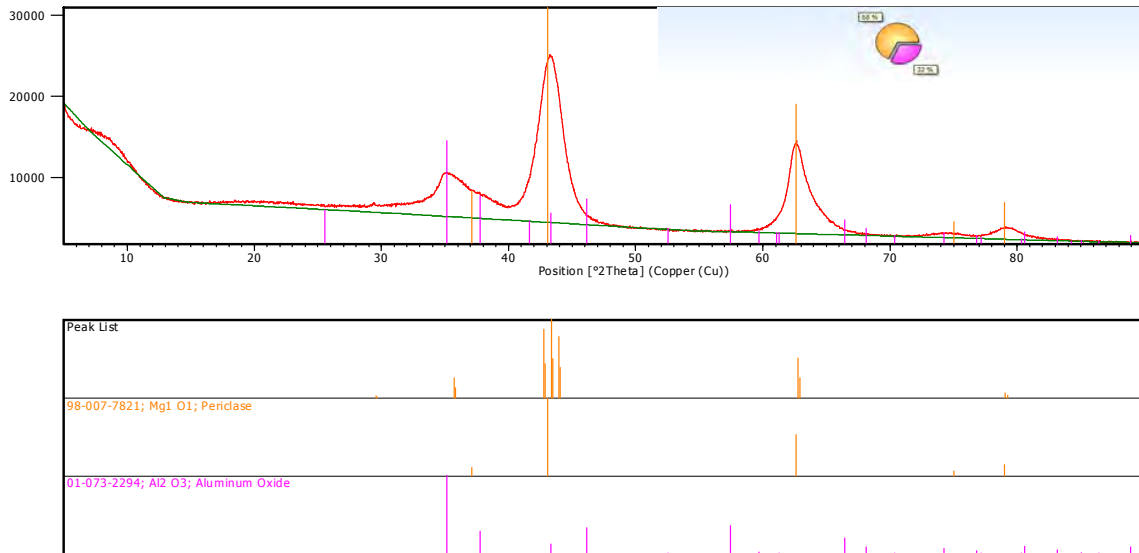


Figura 13. Pattern XRD del campione HT1 post trattamento termico a 700 °C per 8 ore

Il processo di impregnazione ad umido seguito da essiccazione a 120 °C per 24 ore e trattamento termico a 700 °C per 8 ore genera uno spettro di diffrazione caratterizzato dalla fase dell'ossido di magnesio ben riconoscibile; il carbonato di potassio impregnato si presenta poco cristallino, nei picchi di diffrazione caratteristici $2\theta=31,646, 34,130, 32,084$, non è da escludere la formazione dell'ossido misto di alluminio e potassio (figura 14).

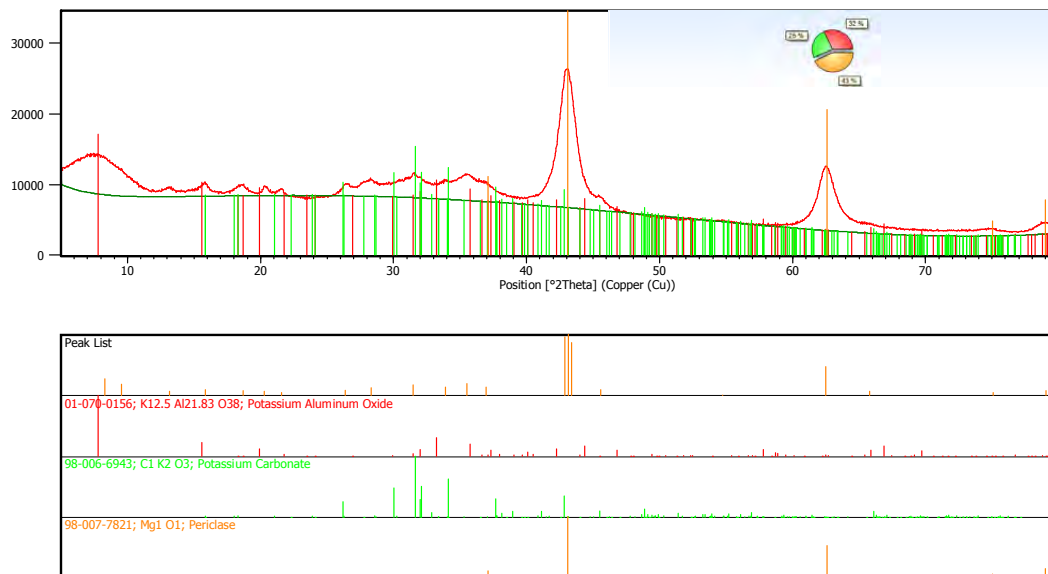


Figura 14. Pattern XRD del campione HT1K post trattamento termico a 700 °C per 8 ore

Il campione HT2 proveniente dalla sostituzione del catione bivalente Mg^{++} con Ca^{++} , dopo il processo di sintesi presenta due fasi cristalline del carbonato di calcio e la gibbsite formatesi a valle del processo di coprecipitazione (figura 15); a seguito del trattamento termico (calcinazione a $T=700$ °C per 8 ore), le uniche fasi presenti sono il CaO, il $Ca(OH)_2$ e l'idrossi-ossido d'alluminio, provenienti dall'idratazione degli ossidi probabilmente durante la fase di preparativa del campione per l'analisi di diffrazione (figura 16).

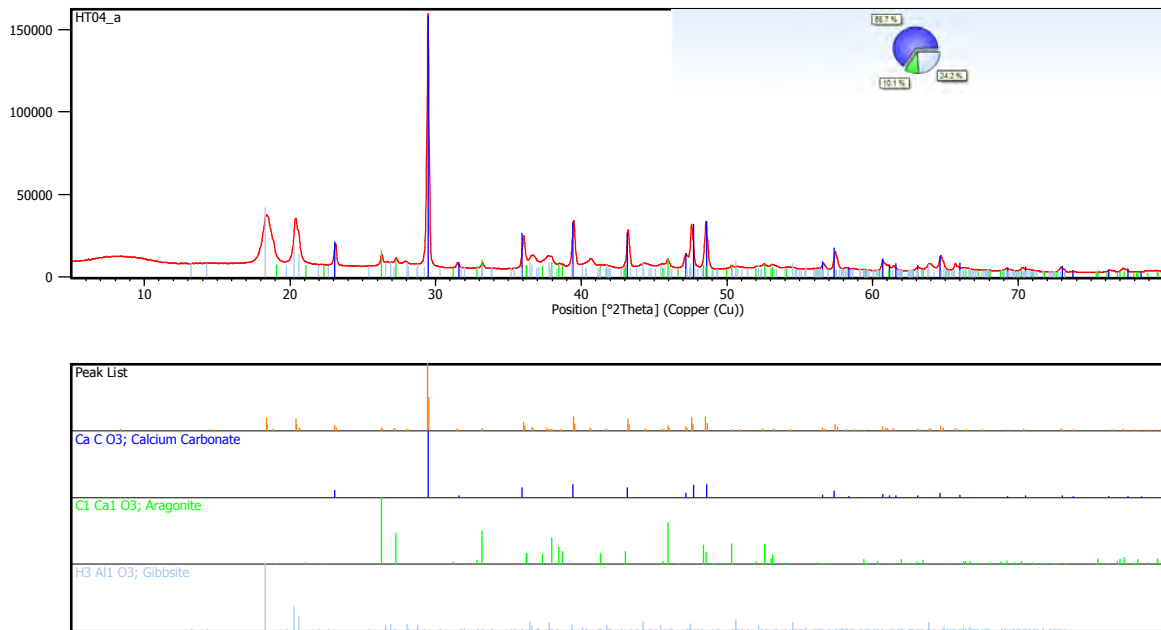


Figura 15. Pattern XRD del campione HT2 post sintesi ed essiccazione 120 °C per 24 ore

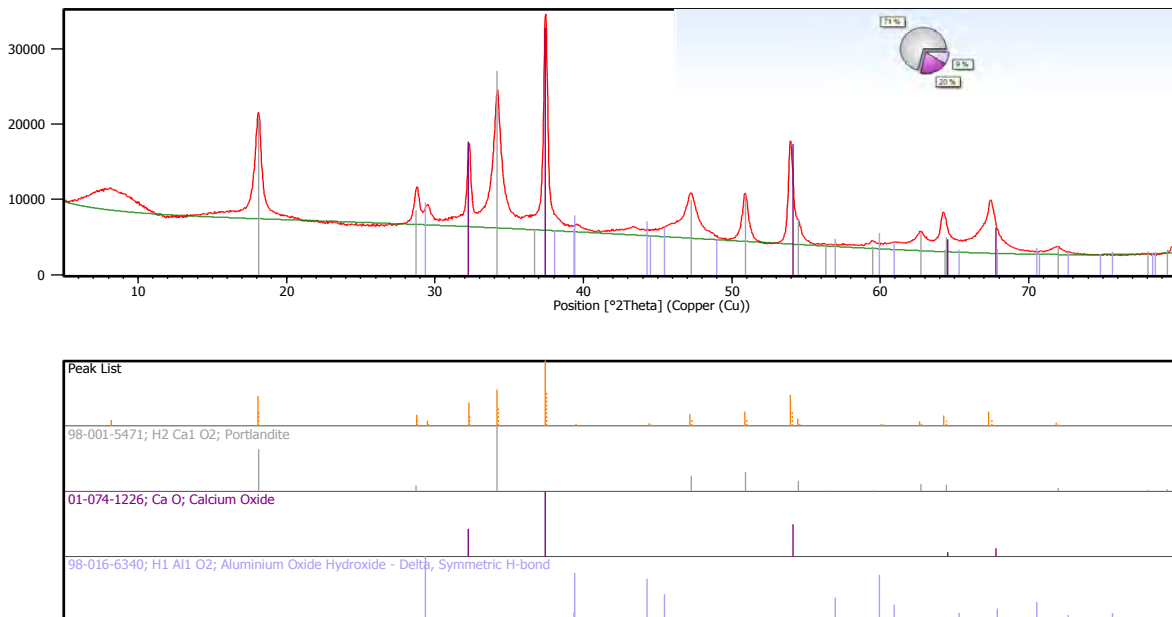


Figura 16. Pattern XRD del campione HT2 post trattamento termico a 700 °C per 8 ore

L'impregnazione di HT2 genera una nuova fase, visibile nello spettro di diffrazione di HT2K post trattamento termico a 120 °C/24 ore e 700 °C/ 8 ore: la fairchildite (figura 17).

La fairchildite $K_2Ca(CO_3)_2$ è una fase intermedia generata nel sistema binario K_2CO_3 - $CaCO_3$, insieme alla butschliite polimorfa di più bassa temperatura con temperatura di transizione di 450 °C [39].

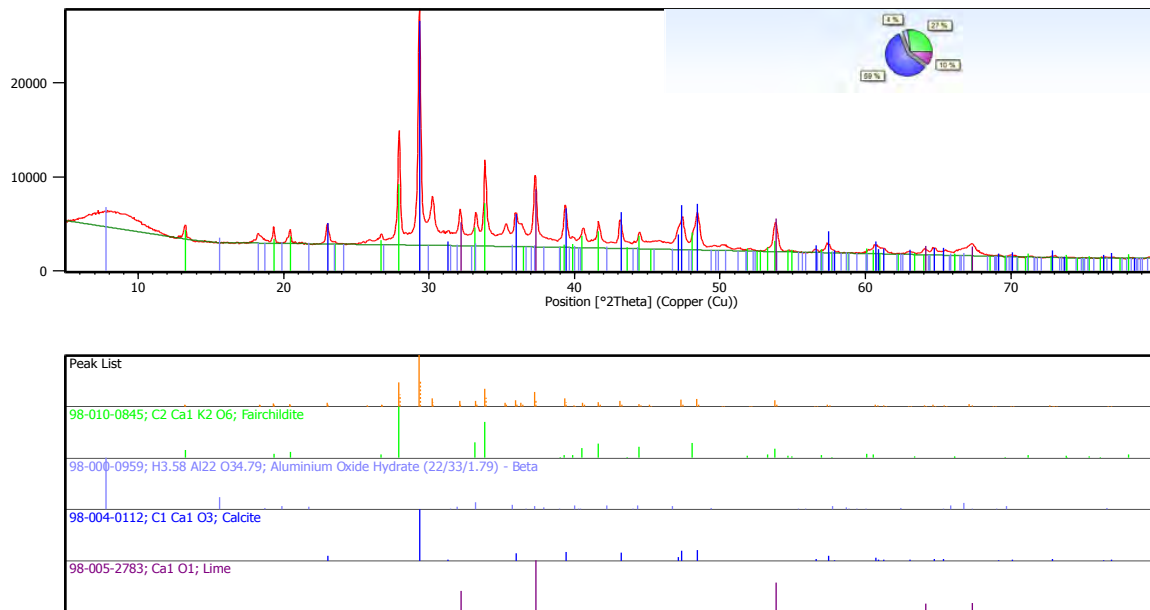


Figura 17. Pattern XRD del campione HT2K post trattamento termico 120°C per 24 ore e 700 °C per 8 ore

Il campione HT3 dopo la sintesi ed il processo di essiccazione presenta i picchi di diffrazione relativi alla cristallizzazione della fase idrotalcitica, della gibbsite e della calcite (Figura 18), quest'ultima generata dalla preferenziale formazione del carbonato piuttosto che dell'idrossido relativo, a causa dell'utilizzo del Na₂CO₃ come agente precipitante.

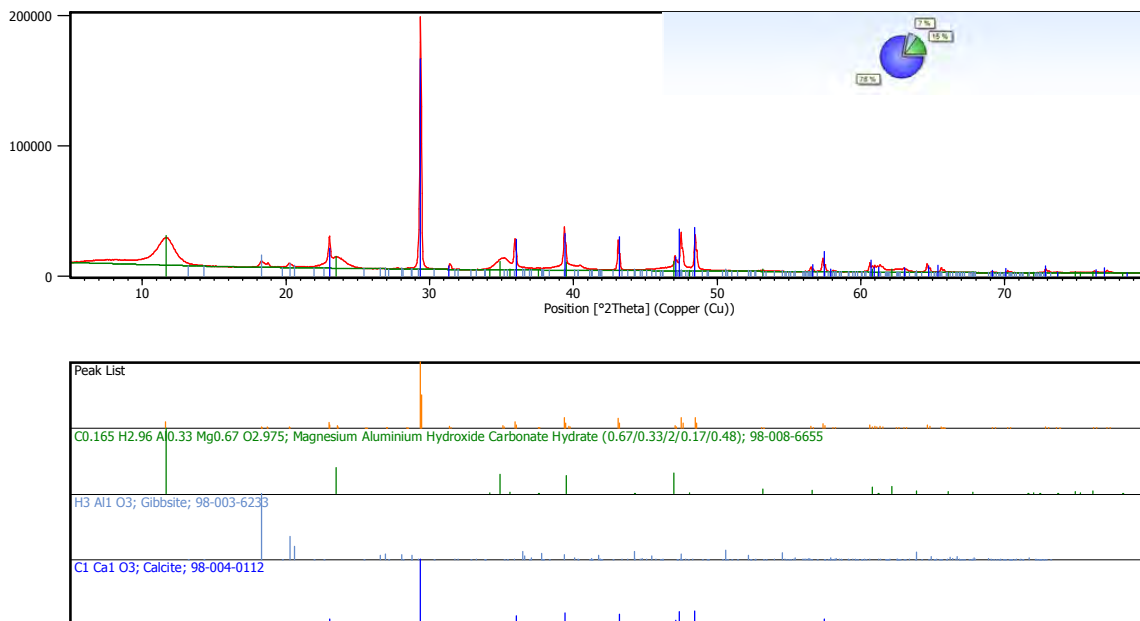


Figura 18. Pattern XRD del campione HT3 post sintesi ed essiccazione a 120 °C per 24 ore

Il trattamento termico di alta temperatura genera la formazione cristallina del CaO proveniente dalla calcinazione della calcite come mostrato nel diffrattogramma (figura A.21 dell'appendice A) e del Ca(OH)₂ a seguito della preparativa.

L'impregnazione del K₂CO₃ anche in questo campione genera la fase della fairchildite come nel caso di HT2K che per tutti i test di carbonatazione rimane stabile e non contribuisce in questo caso alla formazione di

alcun carbonato, non è, inoltre, da escludere la formazione di un ossido misto di Mg e K (figura A.26-30 della appendice A).

Per tutti i diffrattogrammi, nei paragrafi successivi, si continuerà a far riferimento all'Appendice A: Analisi di diffrazione ai raggi X.

2.5.2 Analisi termo gravimetriche

I primi test in termobilancia sono stati condotti con aria stagnante su campioni essiccati per valutare l'evoluzione con la temperatura fino a 700 °C.

Il campione HT1 mostra una prima perdita in peso intorno ai 200 °C e una seconda intorno ai 400 °C entrambi corrispondenti a due picchi endotermici sulla curva DTA (Figura 19), mentre HT2 inizia la perdita in peso a circa 90 °C e tale variazione diventa particolarmente rapida, con un notevole picco endotermico, sui 280 °C (Figura 20). La perdita in peso di questa polvere si protrae per tutto il trattamento termico fino a perdere un totale di 12 g. L'HT3 mostra, invece, una diminuzione continua in peso che inizia sui 60 °C e si arresta definitivamente sui 550 °C (Figura 21).

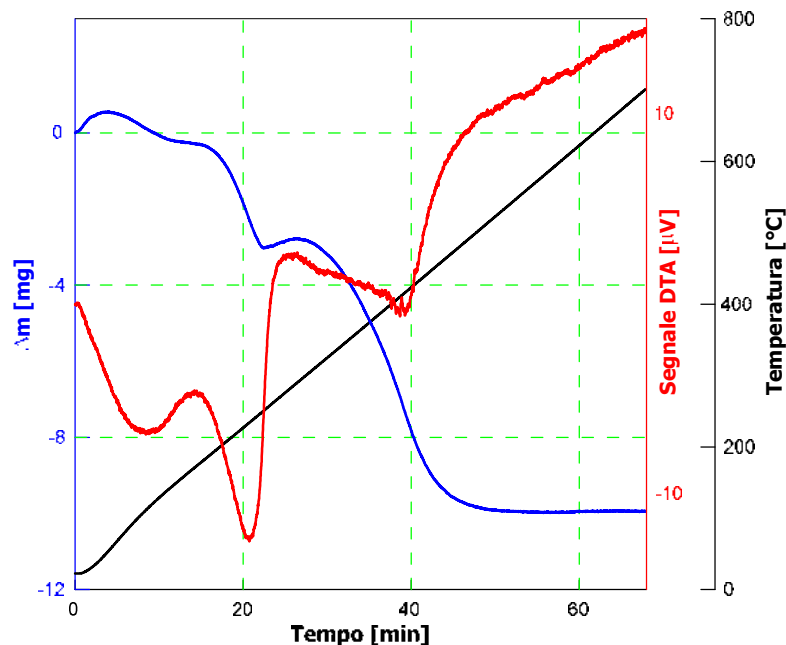


Figura 19. Analisi DTA e TGA di HT1 essiccata in forno a 120 °C per 24 ore

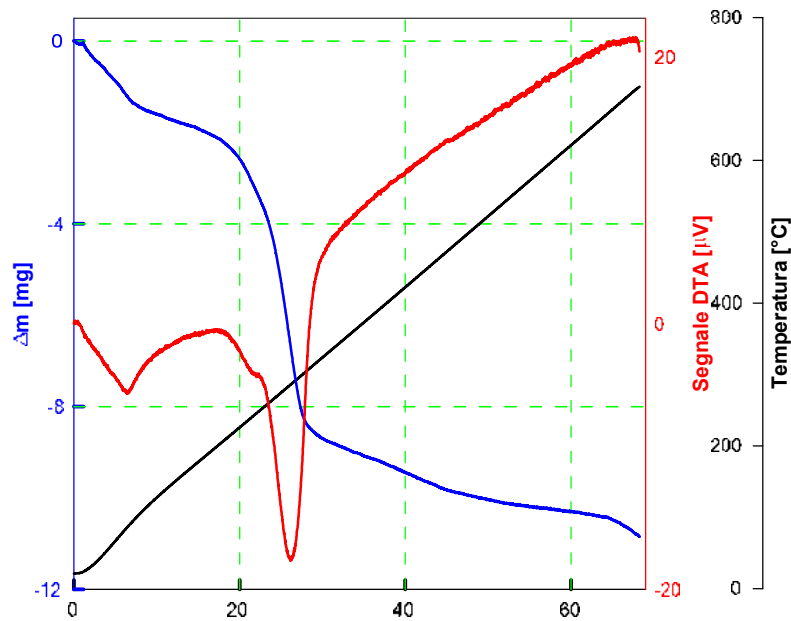


Figura 20. Analisi TG-DTA di HT2 essiccata in forno a 120 °C per 24 ore

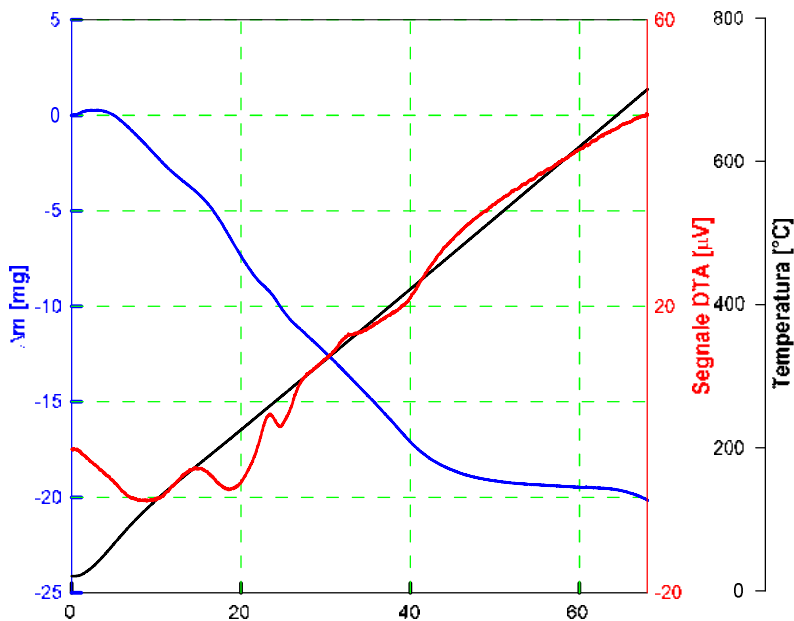


Figura 21. Analisi DTA e TGA di HT3 essiccata in forno a 120 °C per 24 ore

Per tutte le polveri si ha una perdita in peso compresa tra 24,8 e 27%. Successivamente ai trattamenti di calcinazione, i campioni sono stati sottoposti a cicli in TG-DTA a due diversi livelli termici.

A più basse temperature, il miglior risultato si è ottenuto con HT3 che nel primo ciclo cattura 1,39 mmol di CO₂ per grammo di sorbente secco, ma nel secondo e terzo ciclo la cattura si annulla, poiché la temperatura di rigenerazione, pari a 450 °C, non è sufficiente a calcinare il carbonato di calcio formatosi durante il primo ciclo.

I risultati più significativi per i campioni impregnati sono stati ottenuti per l'HT1K a 350 °C (Figura 22), sebbene dopo il primo ciclo, l'assorbimento sia meno evidente. In questo caso non c'è stata una reazione di

carbonatazione come risultata dal segnale della DTA in corrispondenza della stasi di cattura e come confermato dalla mancanza di carbonati nell'analisi XRD dopo il test (figura A 8): in questo diffrattogramma si evidenzia la formazione di diverse fasi dovute alla presenza del potassio. Infatti, dopo il test di cattura della CO₂ condotto a bassa temperatura è interessante sottolineare la formazione di due differenti fasi bicarbonato di potassio: K₄H₂(CO₃)₃ 1,5H₂O, fase considerata la più attiva nella reazione di adsorbimento della CO₂ [40] e la kalicinite, quest'ultima presumibilmente proveniente dalla reazione chimica di K₂CO₃ 1,5H₂O in presenza di CO₂ (non visibile dallo spettro di diffrazione di HT1K a causa del limitato quantitativo di potassio impregnato su HT1 [41]) come mostrato da Duan et al. [42]

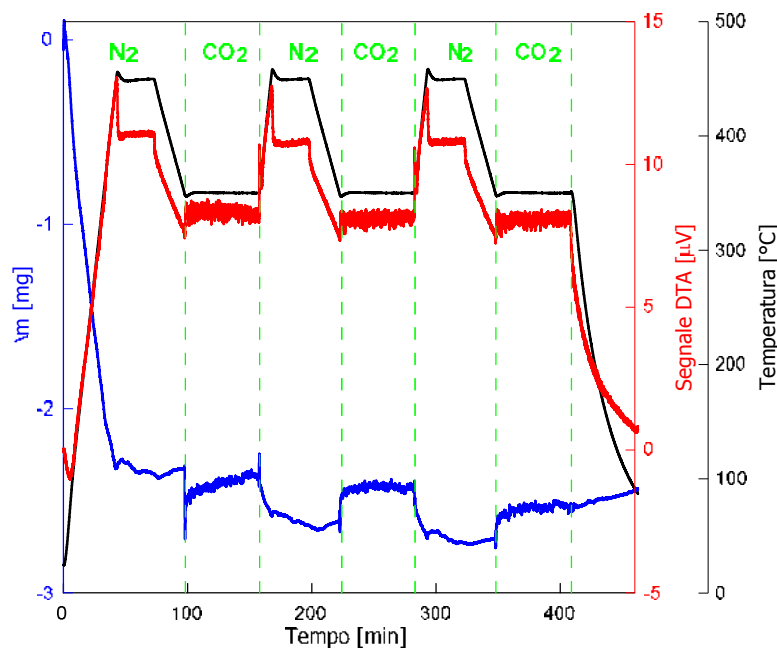
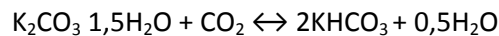
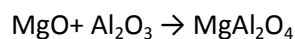


Figura 22. Test ciclici TGA-DTA HT1K T_{ads}= 350 °C, P_{CO2}= 1 atm

Per quanto riguarda i cicli a più alta temperatura (T=600 °C), nel campione HT1 analizzato dopo il test in TGA non si esclude un inizio di cristallizzazione della fase spinello MgAl₂O₄ generata dalla prolungata esposizione alle relativamente alte temperature (Figura A.5). Generalmente, infatti, nella decomposizione termica delle idrotalciti tale reazione avviene a temperature più basse rispetto a quelle di reazione di stato solido tra i corrispettivi solidi [43]:



HT1K a valle del test di carbonatazione in TGA ad alta T e alta P_{CO2}, oltre a presentare la stessa fase idrata di K₄H₂(CO₃)₃ 1,5H₂O, mostra i picchi di riflessione del carbonato di potassio e la possibile formazione di dawsonite, fase mista di alluminio e potassio [44].

E' ragionevole supporre che la fase a base di potassio idrata provenga dall'idratazione dei campioni esposti all'atmosfera durante la fase di preparativa.

La miglior performance è stata riscontrata per il campione HT2 a base di Ca-Al, sebbene si noti una forte riduzione della capacità sorbente nei cicli successivi, probabilmente da imputarsi alla non completa calcinazione del campione nella fase di rigenerazione a 700 °C (Figura 23). In questo caso sono evidenti i picchi esotermi di carbonatazione, appena si operano gli switch da N₂ a CO₂ e ciò coincide con massima velocità di reazione, la prima decisamente più importante delle due successive.

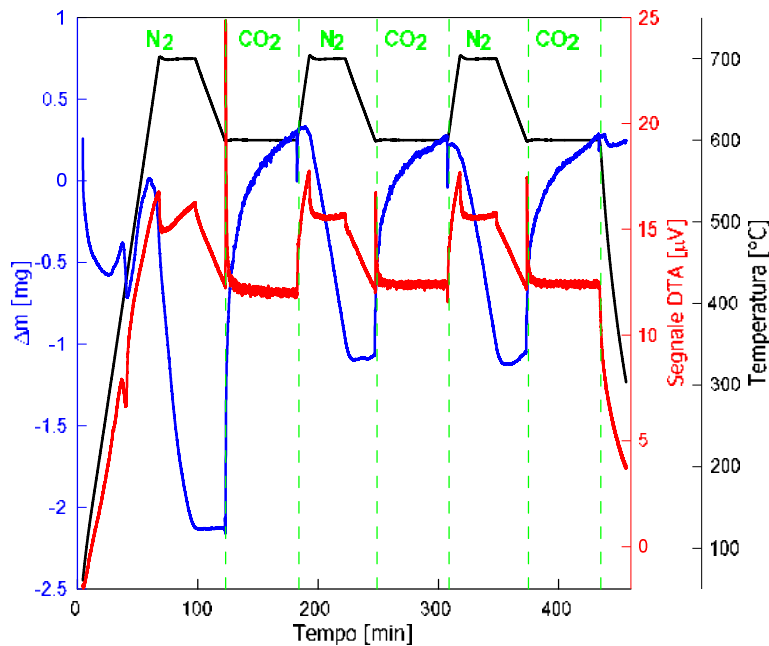


Figura 23. Test ciclici TGA-DTA HT2 $T_{ads} = 600^{\circ}\text{C}$, $P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$

In tutte le prove si è notato che i campioni nella fase di riscaldamento perdono peso, probabilmente perché tutti fortemente igroscopici. Pertanto, nella valutazione dei risultati si è fatto riferimento ai pesi secchi (minimo della curva prima di inviare il flusso di CO_2) (Figura 24).

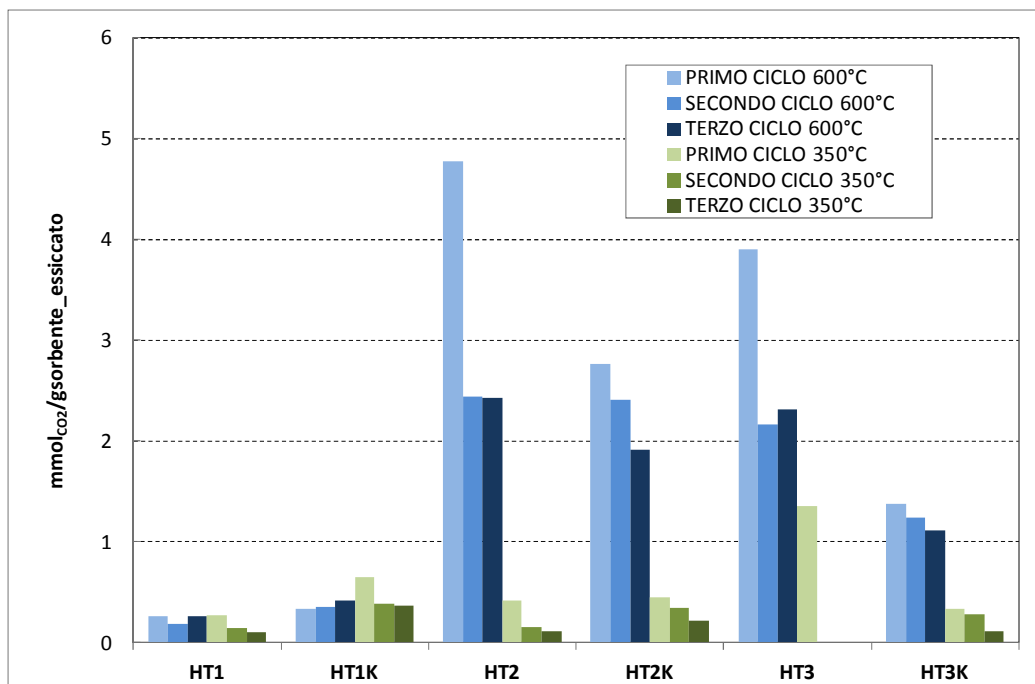


Figura 24. Istogramma dei risultati dei test di adsorbimento di CO_2 in TGA

Si può notare che l'effetto attivante del potassio è evidente a bassa temperatura solo per HT1 (Mg-Al), e si limita, comunque, al primo ciclo, mentre non è altrettanto chiaro ad alta temperatura in cui le HT2 e HT3

hanno performance migliori senza impregnazione, rispettivamente pari a 4,78 e 3,91 mmol_{CO2}/g di sorbente secco. Di fatto si ravvisa in entrambi gli XRD dopo i test la formazione di carbonati, in accordo con le condizioni termodinamicamente favorevoli per la reazione di carbonatazione [36-45], come mostrato nell'allegato A, Figure A.23 e A.14.

Per queste due polveri non impregnate si ha una drastica diminuzione della cattura a causa della blanda rigenerazione ($\Delta T=100$ °C), sebbene i valori al secondo e terzo ciclo si mantengano superiori a quelli delle rispettive polveri impregnate.

La minore capacità sorbente del composto HT2K è imputabile alla formazione del $K_2Ca_2(CO_3)_3$, proveniente dalla reazione tra la fairchildite e il $CaCO_3$ già presente nei test condotti a bassa temperatura e del $Al_{14}Ca_{12}O_{32}$, mayenite, formatosi nei test condotti a 600 °C (Figura A.19).

Nei test di cattura della CO_2 in TGA ad alta temperatura $T=600$ °C e $P_{CO_2}=1$ bar di HT3K sono visibili i picchi di diffrazione della dolomite, rispettivamente negli angoli $2\theta = 31,150; 41,328; 51,398$ e la formazione di $Al_{14}Ca_{12}O_{32}$ (figura A.27), visibile anche nel test condotto nel reattore a letto fluidizzato a $T=600$ °C e $P_{CO_2}=0,063$ bar, come verrà mostrato successivamente (paragrafo 2.5.3). Tale struttura con la funzione di supporto, non partecipa alla cattura della CO_2 ma limita la sinterizzazione di CaO, aumentandone quindi la stabilità ciclica [46]. Nel campione HT3K, è assente il tricarbonato di calcio e potassio, ma è presente la dolomite.

2.5.3 Test ciclici di cattura della CO_2 nel reattore a letto fluidizzato

I cicli di assorbimento di anidride carbonica e successiva rigenerazione sono stati condotti con le modalità descritte nel paragrafo 2.4.2 e analizzati con il modello proposto da Di Felice et al. [38].

I test ciclici di adsorbimento sono stati condotti a pressione atmosferica e a due differenti valori di temperatura, rispettivamente 350 e 600 °C, al fine di valutare e confrontare il comportamento dei sorbenti in differenti condizioni operative.

La portata di azoto inviata al reattore è stata mantenuta, per tutte le prove effettuate, ad un valore medio di circa 1,2 NL/min e nelle prove di adsorbimento, la concentrazione finale di anidride carbonica è stata settata ad un valore del 6,3% in volume.

Nelle figure che seguono sono riportate le curve di risposta degli esperimenti condotti sui sorbenti, quindi la concentrazione normalizzata di anidride carbonica letta dall'analizzatore ABB in funzione del tempo di prova.

2.5.3.1 Test ciclici di cattura della CO_2 a bassa temperatura

Osservando la figura 8 relativa alla curva di equilibrio dell'ossido di magnesio, le condizioni operative della prova di cattura di bassa temperatura (350 °C e 0,063 atm) mostrano l'impossibilità termodinamica della reazione di carbonatazione di MgO.

L'adsorbimento dei sorbenti HT1 e HT1K non è da imputare ad una reazione di tipo chimico, bensì ad un fisisorbimento, il quale verrebbe, peraltro, ulteriormente favorito innalzando la pressione di esercizio [13].

L'unica reazione che potrebbe verificarsi in queste condizioni è tra la CO_2 e la matrice amorfa alluminio-potassio.

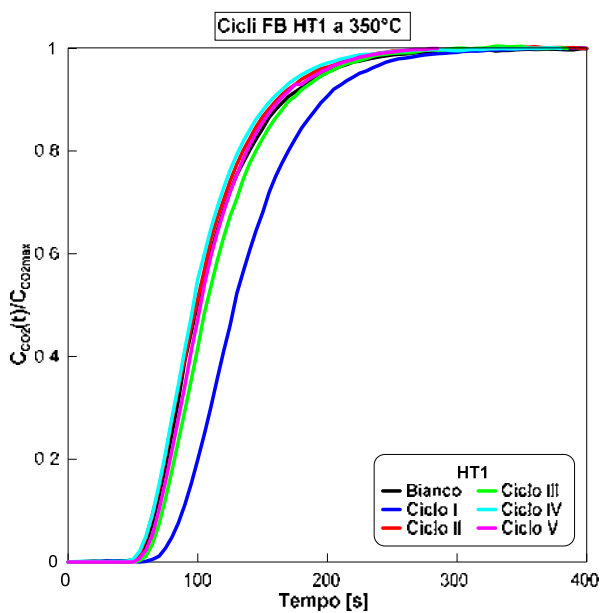


Figura 25a. HT1 Test ciclici di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato T= 350 °C P= 1 atm

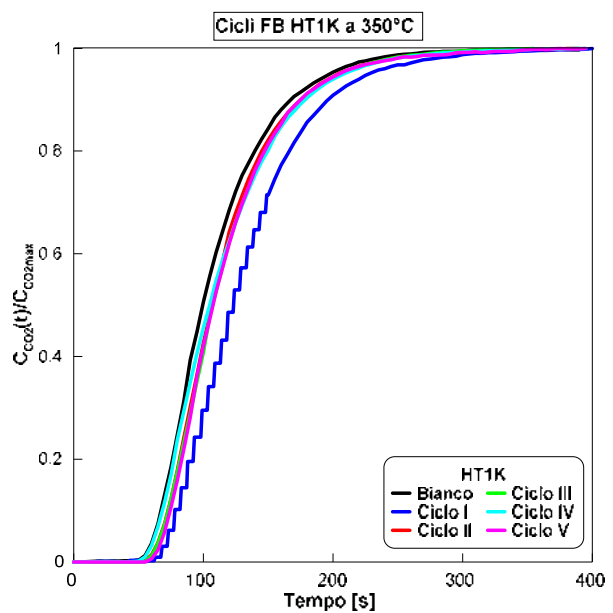


Figura 25b. HT1K Test ciclici di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato T= 350 °C P= 1 atm

Da un confronto tra la prova in bianco e le prove di cattura, riportate in Figura 25a e b, è evidente che HT1 adsorbe soltanto durante il primo ciclo, mentre HT1K, sebbene nel primo ciclo catturi minori quantità di anidride carbonica rispetto al primo sorbente, nei cicli successivi si rigenera e mantiene un comportamento pressoché costante.

Per quel che concerne le analisi di diffrazione condotte sui campioni in oggetto testati nel reattore a letto fluidizzato è possibile osservare come le stesse confermino quanto detto in merito alla termodinamica della reazione di equilibrio. Le analisi di diffrazione dei campioni HT1 e HT1K dopo i test ciclici nel reattore, riportate in allegato A, non mostrano la formazione di alcun carbonato (figure A.3 e A.7), confermando quanto ci si aspettava dall'analisi termodinamica della reazione di carbonatazione/calcinazione di MgO. Al riguardo, inoltre, vale aggiungere come non sia da escludere un intervento nell'adsorbimento della CO₂ dell'alluminio presente in fase amorfa.

L'assenza di vapor d'H₂O durante i test di carbonatazione induce a pensare, considerando le alte temperature utilizzate dai test, che le fasi idrate siano formate dalla reazione dei campioni con l'umidità dell'atmosfera a cui sono stati esposti durante la fase di preparativa o di recupero degli stessi dopo test di cattura.

Il campione a base di Ca e Al nelle prove di cattura della CO₂ nel reattore a letto fluidizzato è stato testato solamente nelle condizioni operative di alta temperatura, poiché sebbene le condizioni operative consentano termodinamicamente la reazione di carbonatazione, la bassa temperatura ne sfavorisce la cinetica. La reazione tra CaO e CO₂, infatti, è una reazione molto lenta a basse temperature. Solitamente, sorbenti di questa tipologia operano a temperature comprese tra 500 e 600 °C [47], come confermato dai risultati poco incoraggianti dei test in TG-DTA.

A bassa temperatura, si è pertanto scelto di testare esclusivamente il sorbente HT2K al fine di valutare la promozione del K₂CO₃. In figura 26 sono riportate le curve sperimentali di breakthrough dei test ciclici di cattura di CO₂ in reattore a letto fluidizzato a T= 350 °C, P= 1 atm, 6,3% vol CO₂

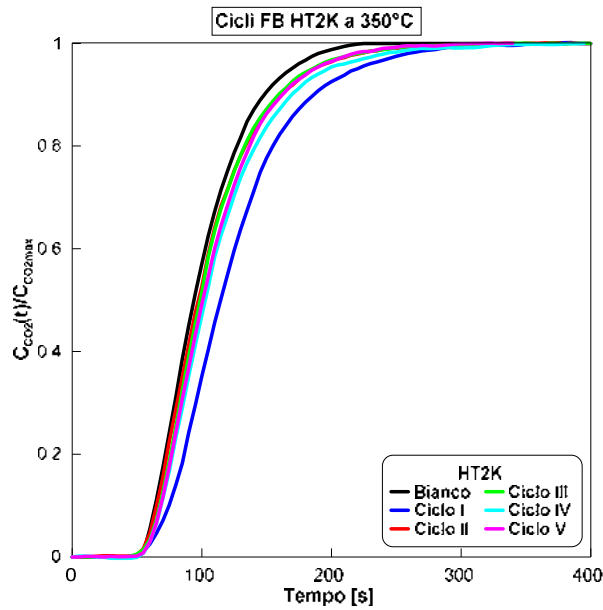


Figura 26. HT2K Test ciclici di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato T= 350 °C P= 1 atm

In perfetto accordo con la termodinamica, la capacità adsorbente del campione HT2K risulta pari a 0,99 mmol_{CO₂}/g_{sorbente} nel primo ciclo di prova e diminuisce nei cicli successivi. Tale comportamento potrebbe essere legato sia alle blande condizioni di rigenerazione cui è sottoposto il CaCO₃ presente nel sorbente, sia alla formazione di K₂Ca₂(CO₃)₃, reazione tra fairchildite/buschelite, così come risulta dallo spettro di diffrazione riportato in allegato A, figura A.18. Questo nuovo carbonato probabilmente limita la calcinazione del CaCO₃ a dare la fase attiva del CaO. In figura 27a e b, sono riportate le curve di breakthrough dei sorbenti HT3 e HT3K.

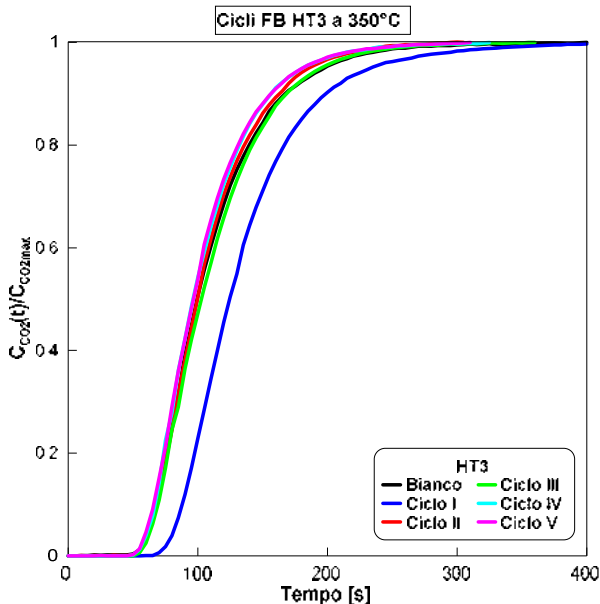


Figura 27a. HT3 Test ciclici di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato T= 350 °C P= 1 atm

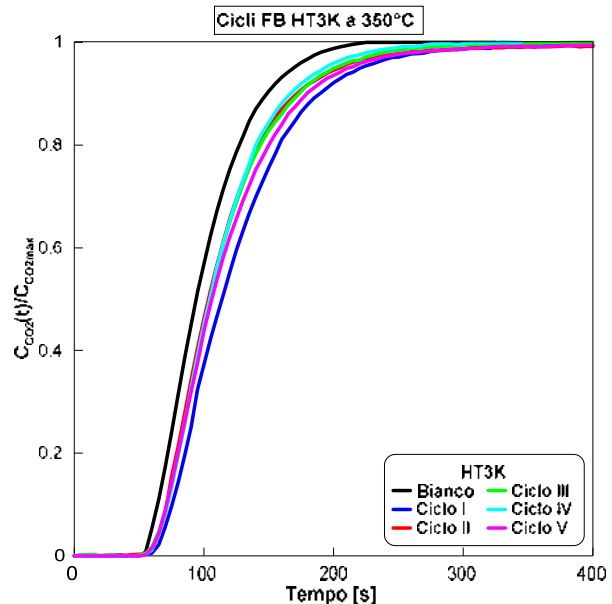


Figura 27b. HT3K Test ciclici di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato T= 350 °C P= 1 atm

La capacità adsorbente del campione non impregnato, HT3, pari a 0,6 mmol_{CO₂}/g_{sorbente}, nel primo ciclo di prova, diminuisce progressivamente nei cicli di prova successivi. Il campione HT3K, mostra un comportamento simile al sorbente a base di calcio, in perfetto accordo con quanto detto in precedenza;

infatti, da un punto di vista termodinamico il magnesio si trova in condizioni sfavorevoli per l'adsorbimento e di conseguenza non contribuisce in maniera determinante al processo, se non a livello strutturale (vedi paragrafo 2.5.4), mentre l'ossido di calcio carbonata come confermato dalle analisi XRD condotte sul campione dopo il test nel reattore a letto fluidizzato nelle figure A.22÷25 e A.28÷30.

2.5.3.2 Test ciclici di cattura della CO₂ ad alta temperatura

I test ciclici di cattura dell'anidride carbonica ad alta temperatura sono stati condotti a 600 °C e $P_{CO_2}=0,063$ atm, nella fase di rigenerazione si è mantenuto un ΔT costante pari a 100 °C, come per le prove di bassa temperatura. I sorbenti sono stati portati a 700 °C in flusso di N₂, quindi riportati alle condizioni operative del test di carbonatazione. Le figure 28a e 28b mostrano i risultati dei test di carbonatazione condotti nel reattore a letto fluidizzato di HT1 e HT1K.

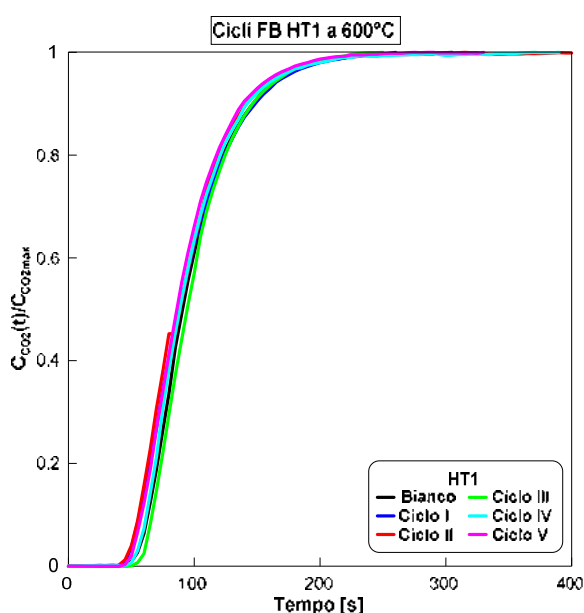


Figura 28a. HT1 Test ciclici di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato T= 600 °C P= 1 atm

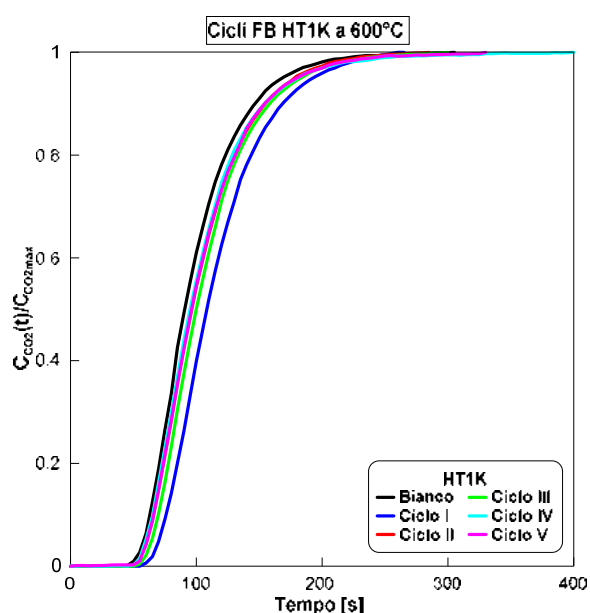


Figura 28b. HT1K Test ciclici di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato T= 600 °C P= 1 atm

HT1K adsorbe nel primo ciclo 0,26 mmol_{CO₂}/g_{sorbente} e la resa di adsorbimento si annulla nei successivi cicli; il campione non impregnato non mostra, invece, alcuna capacità di adsorbimento. Al riguardo vale rilevare che HT1, mentre nel test a bassa temperatura (350 °C) aveva mostrato una capacità di adsorbimento pari a 0,5 mmol_{CO₂}/g_{sorbente} a seguito del fisiorbimento, in questo caso non mostra né adsorbimento fisico né chimico. Come dallo studio di letteratura riportato nella sezione 2.1, il campione a base di magnesio ed alluminio risulta attivo all'adsorbimento maggiormente a basse temperature [47].

Il campione HT2 a queste condizioni operative risulta, invece, sia termodinamicamente che cineticamente favorito nella reazione di carbonatazione.

Nelle figure 29a e 29b sono riportate le curve di breakthrough dei campioni HT2 e HT2K.

Il campione HT2 mostra un'ottima capacità di adsorbimento in tutti i cicli di prova, pari rispettivamente ad 1,6 ed 1,42 mmol_{CO₂}/g_{sorbente} nel primo e nell'ultimo ciclo, mostrando una diminuzione della capacità sorbente solamente dell'11% in 5 cicli, risultato in ottimo accordo con la termodinamica e la cinetica della reazione. Le prestazioni del sorbente impregnato, invece, sono leggermente inferiori, raggiungendo la massima capacità di adsorbimento nel terzo ciclo con un valore pari a 1,1 mmol_{CO₂}/g_{sorbente}.

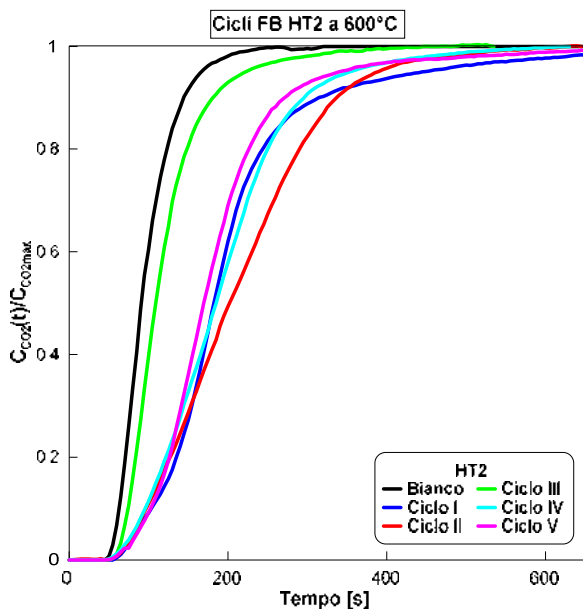


Figura 29a. HT2 Test ciclici di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato T= 600 °C; P= 1 atm

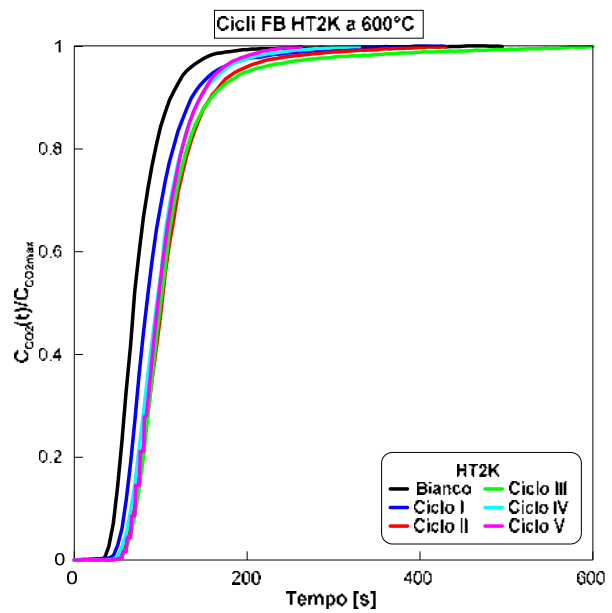


Figura 29b. HT2K Test ciclici di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato T= 600 °C; P= 1 atm

I risultati di tali test sono confermati dalle analisi di diffrazione nelle quali tutti gli spettri acquisiti ed analizzati dopo i test di carbonatazione mostrano per il campione HT2 la formazione del carbonato di calcio, in accordo con la reazione di carbonatazione di quest'ultimo [36, 45, 48].

La figura 30a e 30b riporta le curve di breakthrough dei test di carbonatazione condotti su HT3 e HT3K.

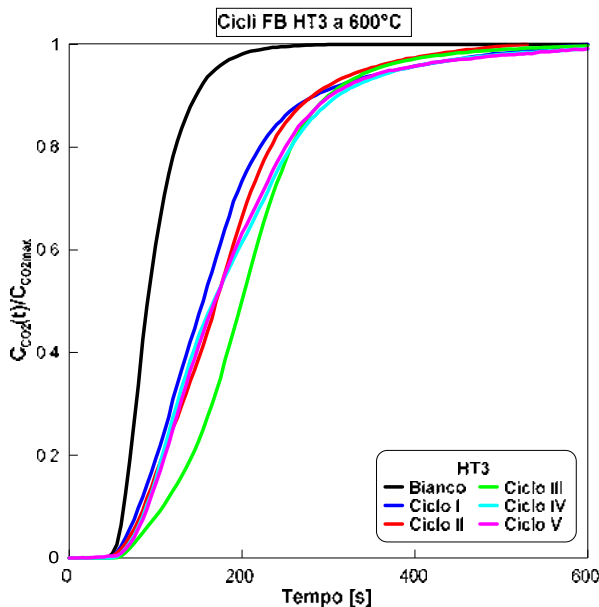


Figura 30a. HT3 Test ciclici di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato T= 600 °C; P= 1 atm

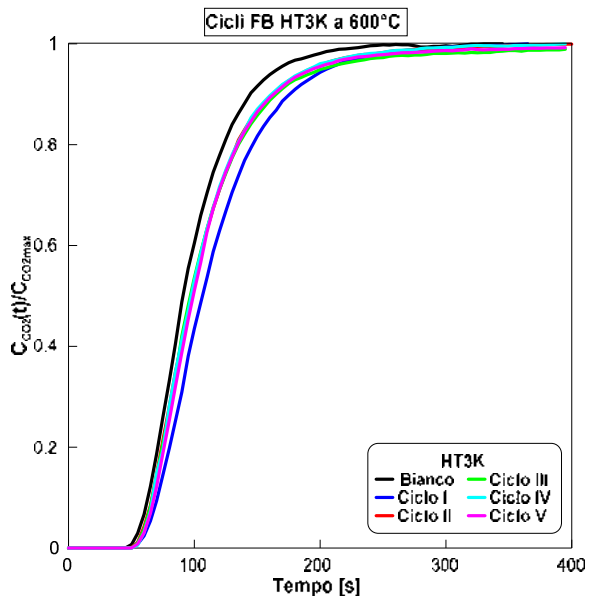


Figura 30b. HT3K Test ciclici di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato T= 600 °C; P= 1 atm

Il campione HT3, ad alte temperature mostra una capacità di assorbimento pressoché costante in tutti i cicli di prova e pari a circa 1,7 mmol_{CO2}/g_{sorbente}; il sorbente HT3K ha anch'esso comportamento costante in tutti i cicli di prova, ma inferiore, pari a circa 0,5 e 0,32 mmol_{CO2}/g_{sorbente} rispettivamente nel primo e ultimo ciclo. Da un solo confronto visivo, confermato dai risultati numerici, è evidente una inaspettata diminuzione nella capacità di assorbimento dei campioni promossi con il K₂CO₃.

Mentre nei test di cattura condotti in bilancia termogravimetrica a 600 °C, riportati in appendice A, si evidenzia la formazione della fase cristallina calcite (figura A.23), nei test condotti nel reattore a letto fluidizzato alla stessa temperatura l'unica fase rintracciabile è quella del carbonato di calcio (figura A.25). In quest'ultimo spettro è presente la fase dell'ossido di silicio, derivante dalla contaminazione del campione con la sabbia che costituisce il letto.

L'impregnazione del K_2CO_3 anche in questo campione genera la fase della fairchildite, come nel caso di HT2K, che per tutti i test di carbonatazione rimane stabile e non contribuisce alla formazione di alcun carbonato. Non è, inoltre, da escludere la formazione di un ossido misto di Mg e K. Come nel caso di HT2K la minore capacità sorbente di HT3K specifica per g di sorbente caricato, deriva dalla formazione delle fasi miste a cui l'ossido di calcio si lega per dare $Al_{14}Ca_{12}O_{32}$ e $K_2Ca(CO_3)_3$, come mostrato in figura A.30, e che quindi, non lo rendono più disponibile alla reazione di carbonatazione con la CO_2 .

In conclusione come mostrato dall'istogramma in Figura 31, il sorbente a base di Mg e Al (HT1) lavora bene a basse temperature, raggiungendo una capacità massima di adsorbimento nel primo ciclo pari a 0,5 mmol CO_2/g sorbente; il sorbente misto, a base di Mg, Ca e Al (HT3), unitamente a quello composto da Ca e Al (HT2) lavora meglio ad alte temperature, mostrando sia alte rese di adsorbimento sia stabilità ciclica, mantenendo pressoché costante la capacità sorbente.

L'impregnazione dei campioni con carbonato di potassio sembra avere un effetto positivo soltanto nei cicli condotti a basse temperature, la capacità di adsorbimento dei campioni nei test condotti a 600 °C diminuisce, infatti, in tutti i campioni, in accordo con i risultati dei test condotti in TGA.

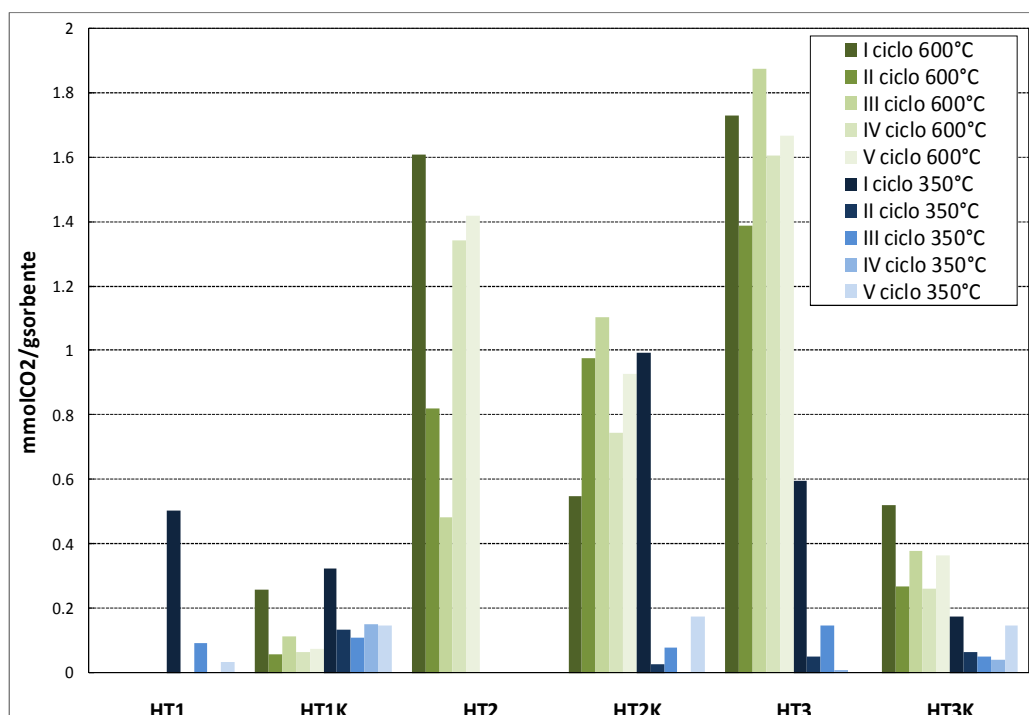


Figura 31. Iistogramma dei risultati dei test di adsorbimento di CO_2 in reattore a letto fluidizzato

2.5.3.3 Test ciclici di cattura della CO_2 ad alta temperatura con H_2O

A valle della campagna sperimentale condotta e dei conseguenti risultati, si è optato di condurre sul campione HT3 il test di carbonatazione ad alta temperatura in presenza di vapor d'acqua, poiché tale campione ha riportato il risultato migliore durante i test condotti nelle condizioni a "secco" (Figura 32).

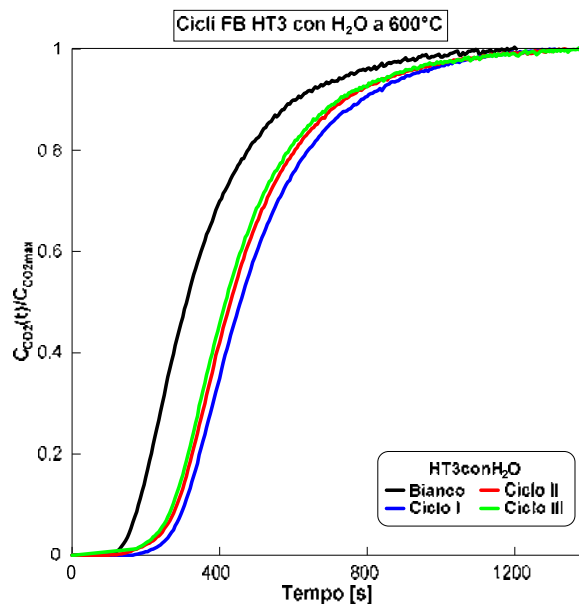


Figura 32. HT3 Test ciclici di cattura CO₂ in presenza di acqua in reattore a letto fluidizzato T= 600 °C; P= 1 atm

Dal confronto dei risultati ottenuti con HT3 nei test a “secco” è evidente il miglioramento della performance: durante il primo ciclo di carbonatazione la capacità sorbente è aumentata del 68%, passando da un valore di 1,73 mmol/g sorbente a 2,91mmol/ g sorbente, nel secondo del 36,7% passando da 1,39 a 1,90 e solo del 7% nel terzo, nel quale il campione HT3 a “secco” ha mostrato la più alta capacità sorbente tra tutti i 5 cicli di carbonatazione pari a 1,87. La capacità sorbente del terzo ciclo con H₂O è risultata pari a 2,0 mmol/g sorbente .

2.5.4 Analisi SEM-EDX

In appendice B sono riportati le immagini acquisite al microscopio elettronico con ingrandimenti a 500X e 10000/20000X, immagini acquisite agli elettroni secondari e con il fascio di elettroni accelerati ad una differenza di potenziale pari a 20 kV.

Tutte le analisi sono state effettuate sui campioni riportati in tabella 3 subito dopo la sintesi ed il trattamento di essiccazione (24 ore a 120 °C), dopo il trattamento termico (8 ore a 700 °C), e dopo i test a bassa ed alta temperatura condotti in letto fluidizzato.

Il campione HT1 si presenta, dopo la sintesi, con la caratteristica forma a “lamelle” (figura B.1a e B.2a) riportate da S. Walspurger et al.[49] e dopo l’impregnazione di carbonato di potassio (HT1K) si formano le caratteristiche strutture aghiformi [50] (figura B.5a).Le analisi di spettroscopia X a dispersione mostrano la presenza del potassio su tutta la superficie esterna in maniera omogenea.

Dopo i test ad alta e bassa temperatura, come visibile nelle figure B.3a e B.3b, e B.4a e B.4b, il campione HT1 subisce una trasformazione morfologica della superficie che diventa più liscia all’aumentare della temperatura, perdendo la forma precedente.

HT1K subisce anch’esso delle trasformazioni: sulla superficie iniziano ad apparire strutture aghiformi che durante i test di alta temperatura sembrerebbero crescere formando un guscio esterno lungo tutta la superficie delle particelle, come mostrato in figura B.7a.

Dall’analisi EDX,tale crescita cristallina (Figura 33) risulterebbe imputabile alla presenza superficiale del Mg.

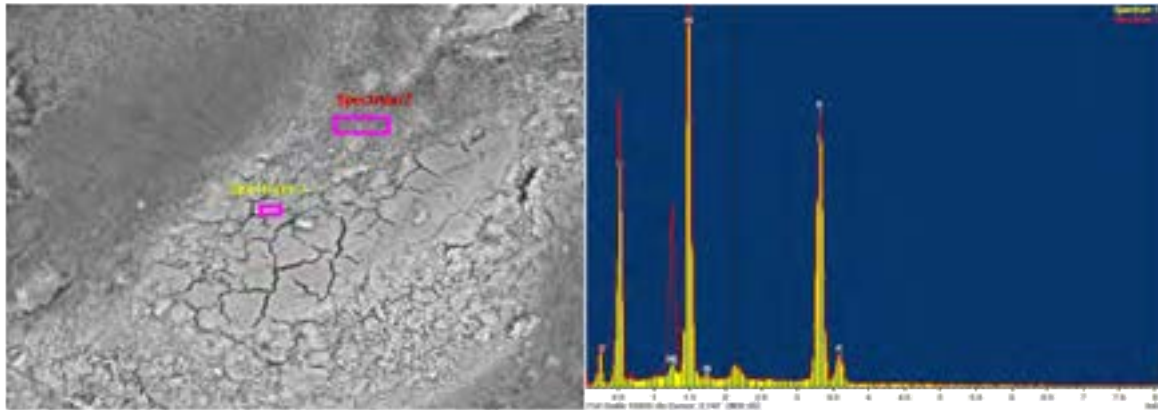


Figura 33. Analisi SEM-EDX di HT1K dopo il test in letto fluidizzato a $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P_{\text{CO}_2}=0,063\text{ atm}$

Il campione HT2 subito dopo la sintesi si presenta con una caratteristica forma di particelle agglomerate, aspetto che tale campione mantiene anche dopo il trattamento termico ad elevata temperatura. Dall'analisi chimica del campione tali particelle risultano ricche in calcio, presente anche in cristalli di forma cubica, appartenenti al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o al CaCO_3 come confermato dalle analisi XRD (Figura A.11) e come mostrato in Figura 34.

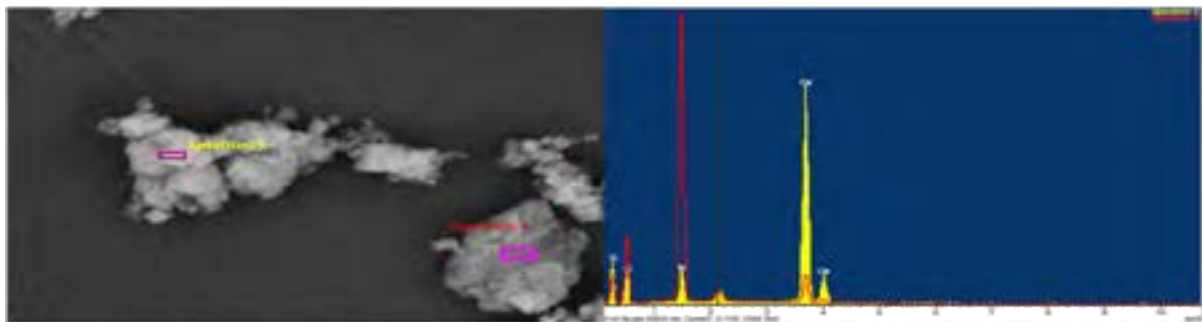


Figura 34. Analisi SEM-EDX di HT2 dopo il trattamento termico a $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ e per 8 ore

Dopo i test condotti ad elevata temperatura, HT2, come visibile nell'immagine B.11a riportata in appendice B, risulta aver perso la morfologia in agglomerati e cubetti che mostrava dopo la sintesi ed i trattamenti termici.

In Figura 35, l'ingrandimento a 5000X mostra l'eterogeneità del campione nel quale le piccole sfere più chiare appartengono ad una fase più ricca in Calcio, evidenziata dagli *spettra* 2 e 3 EDX confrontati con lo *spectrum* 1.

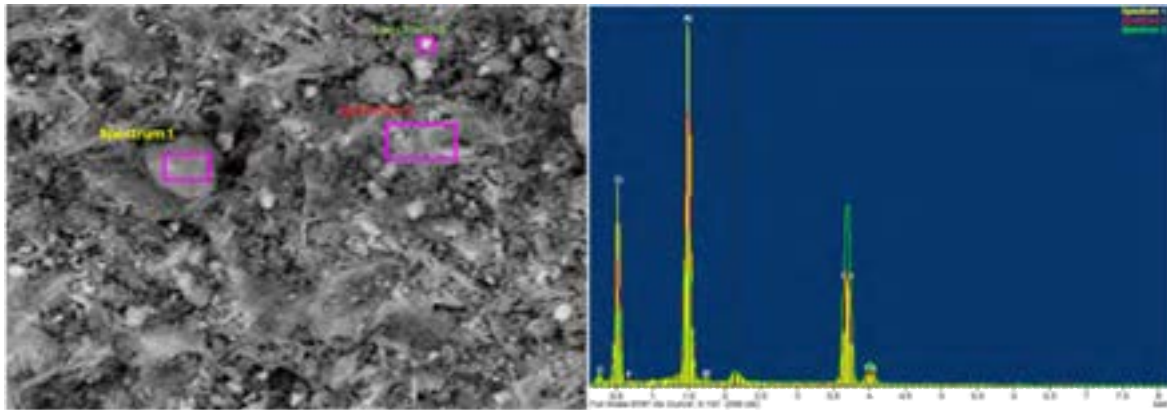


Figura 35. Analisi SEM-EDX di HT2 dopo il test in letto fluidizzato a $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P_{\text{CO}_2}=0,063\text{ atm}$

Il processo di impregnazione con il K_2CO_3 non genera sostanziali cambiamenti morfologici in HT2K: la superficie esterna, anche in questo caso, si presenta come HT2 ricca di agglomerati, (figura B.12a e B.13a). Dopo il test condotto a $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P_{\text{CO}_2}=0,063\text{ atm}$, similmente al campione HT1K testato alle stesse condizioni, si intravedono delle forme aghiformi, riportate in figura 36.

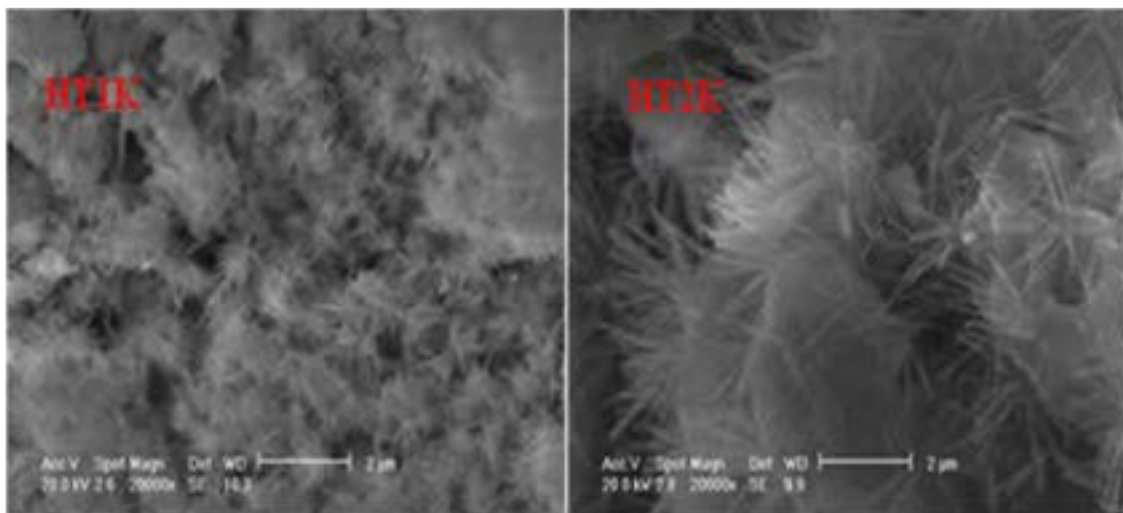


Figura 36. Analisi SEM-analisi dei campioni HT1K e HT2K testati a $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P_{\text{CO}_2}=0,063\text{ atm}$

HT3 campione contenente $\text{Mg}^{++}/\text{Ca}^{++}/\text{Al}^{++}$ con rapporto 1/1/1 mostra una parziale struttura a lamelle imputabile all'idrotalcite, come si evince anche dall'analisi XRD riportata in figura A.20. Dopo il trattamento termico, HT3 perde le caratteristiche forme a lamelle, mostrando una superficie più ruvida con gli agglomerati più chiari che evidenziano il Ca, l'elemento più pesante, come mostrato dal confronto dell'analisi SEM-EDX riportato in Figura 37.

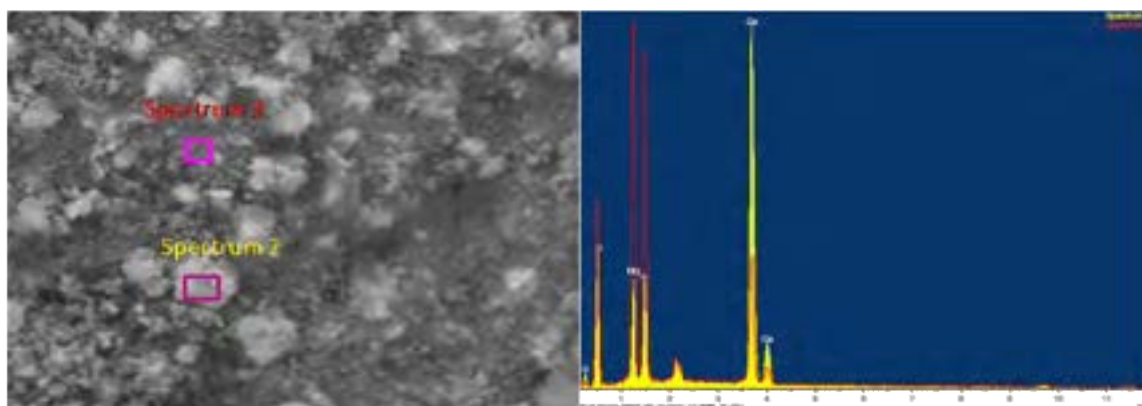


Figura 37. Analisi SEM-analisi dei campioni HT3 calcinato a T= 700 °C per 8 ore

Dopo il test di cattura della CO₂ ad alta temperatura, T=600 °C, gli agglomerati di calcio sembrano essere dispersi su una matrice omogenea che appare più liscia di quella prima del test (figura 38).

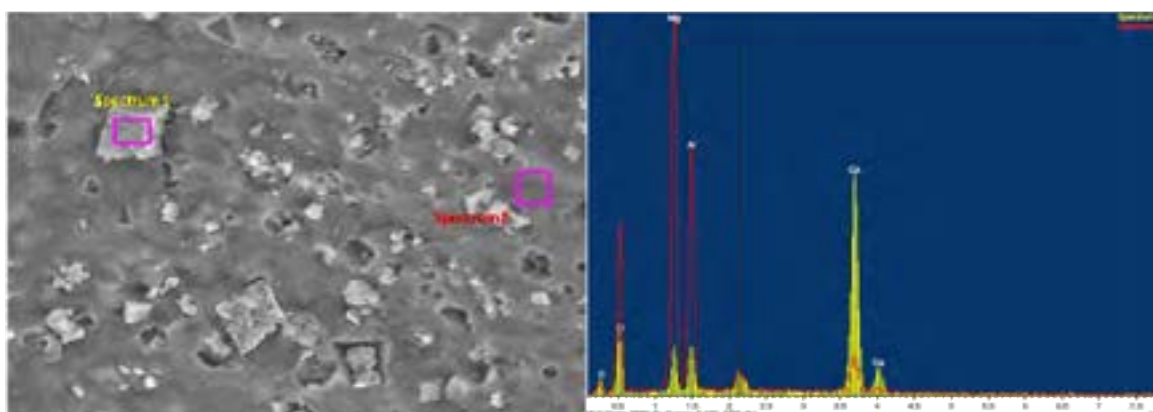


Figura 38. Analisi SEM-analisi dei campioni HT3 post test a T= 600 °C, P_{CO2}= 0,063 atm

HT3K impregnata con K₂CO₃ risulta avere sulla superficie esterna una struttura simile a quella dell'idrotalcite, sebbene non sia rintracciabile all'XRD.

Grazie al confronto con le analisi SEM-EDX riportate in figura 39, si evidenzia l'eterogeneità del campione nel quale gli agglomerati caratteristici del calcio risultano appartenere ad un composto ricco in K⁺ e Ca⁺⁺ identificato dall'analisi di diffrazione come la fairchildite (figura A.26), e tali strutture sono presenti in tutti i campioni prima e dopo i test di adsorbimento, come confermato anche dalle analisi di diffrazione.

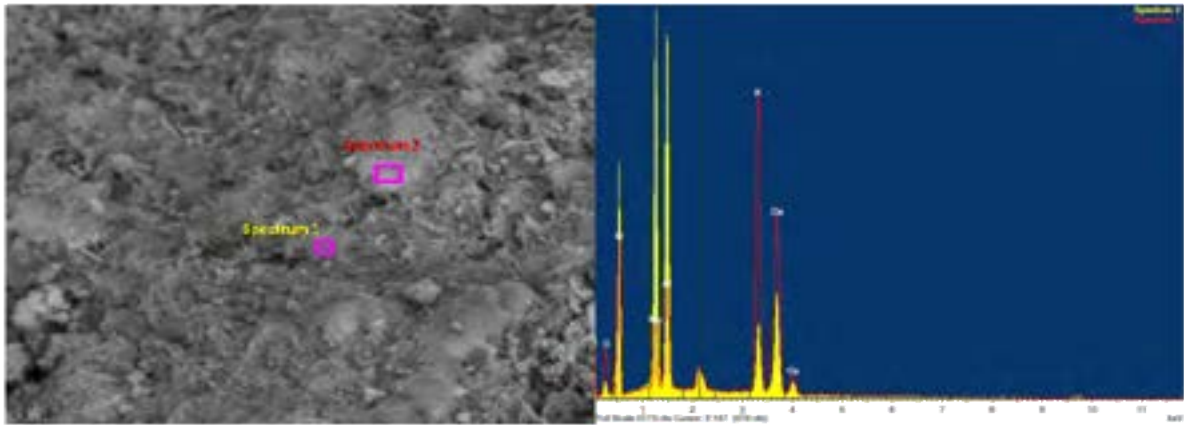


Figura 39. Analisi SEM-EDX del campioni HT3K post test a $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P_{\text{CO}_2} = 0,063\text{ atm}$

In figura 40 sono riportate le immagini SEM delle superfici esterne di HT3K prima e dopo il test di alta temperatura. Dopo il test di alta temperatura, sulla superficie esterna si formano delle strutture geometriche simili a delle lamelle frastagliate per le quali sembra essersi verificato un inizio di processo di sinterizzazione.

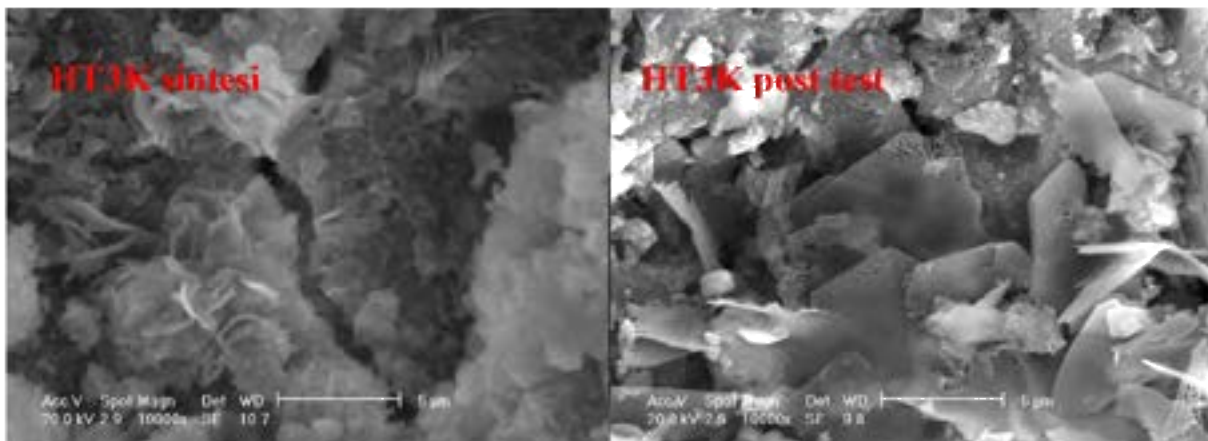


Figura 40. Analisi SEM del campione HT3K dopo la sintesi e dopo il test $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P_{\text{CO}_2} = 0,063\text{ atm}$

3 Conclusioni

In questo studio sono stati sintetizzati sorbenti a base di Mg-Al (HT1), Ca-Al (HT2), Mg-Ca-Al (HT3), con e senza impregnazione con K_2CO_3 , prestando particolare attenzione al controllo del pH durante la fase sintesi e maturazione dei sorbenti, seguita dalla fase di lavaggio e filtrazione fino a $pH=7$, e infine da un trattamento termico di essiccazione e di calcinazione rispettivamente a 120 e 700 °C.

A valle della sintesi si è provveduto alla caratterizzazione dei campioni attraverso analisi SEM, EDX, XRD; porosimetria BET e BJH, granulometria. Preliminarmente è stato studiato il comportamento termico dei materiali in TG-DTA al variare della temperatura.

Sono stati condotti cicli di assorbimento e rigenerazione in TG-DTA, alternando flussi di anidride carbonica e di azoto, durante il programma termico impostato, garantendo le condizioni di isothermicità durante la fase di cattura.

Dai risultati si evidenzia che l'effetto attivante del potassio è evidente a bassa temperatura e solo per l'HT1; esso si limita comunque al primo ciclo, mentre non è rintracciabile nei test ad alta temperatura in cui le HT2 e HT3 hanno performance migliori senza impregnazione con valori massimi rispettivamente pari a 4,8 e 3,9 $mmol_{CO_2}/g$ di sorbente secco. La formazione dei carbonati, in accordo con le condizioni termodinamicamente favorevoli per la reazione di carbonatazione, si ravvisa sia nel segnale DTA che negli XRD dopo i test ad alta temperatura.

Per valutare la conversione e la capacità adsorbente in funzione del tempo sono stati effettuati test a gradino positivo in letto fluidizzato, variando istantaneamente la concentrazione della CO_2 , operando in condizioni cicliche, in letto fluidizzato, a due diversi livelli di temperatura: 350/450 °C e 600/700 °C (adsorbimento/rigenerazione); i risultati sono stati studiati secondo un modello a perfetto miscelamento del primo ordine con tempo morto.

In conclusione, il sorbente a base di Mg e Al (HT1) lavora bene a basse temperature, raggiungendo una capacità massima di adsorbimento nel primo ciclo pari a 0,5 $mmol_{CO_2}/g_{sorbente}$; il sorbente misto, a base di Mg, Ca e Al (HT3), unitamente a quello composto da Ca e Al (HT2, con capacità 1,61 $mmol/g_{sorbente}$), lavora meglio ad alte temperature, mostrando sia alte rese di adsorbimento (1,87 $mmol/g_{sorbente}$) sia stabilità ciclica, mantenendo pressoché costante la capacità sorbente. Il miglior risultato si ottiene nei test ad alta temperatura con vapor d'acqua, migliorando la capacità nel primo ciclo del 68%.

L'impregnazione dei campioni con carbonato di potassio sembra avere un effetto positivo soltanto nei cicli condotti a basse temperature, la capacità di adsorbimento dei campioni impregnati nei test condotti a 600 °C diminuisce, infatti, in tutti i sorbenti, in accordo con i risultati dei test condotti in TGA. Questo comportamento è imputabile sia all'alta temperatura di calcinazione (700 °C per 8 ore), necessaria nel range di prova investigato, sia alla formazione di mayenite e fairchildite.

Riferimenti bibliografici

1. Z. Yong, A. E. Rodrigues, "Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide", *Energy ConserV. Mgmt*, 43 (2002), 1865-1876.
2. R. M. K. Reddy, Z. P. Xu, G. Q. M. Lu, J. C. Diniz da Costa, "Layered Double Hydroxides for CO₂ Capture: Structure Evolution and Regeneration", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006), 7504-7509.
3. M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty, "Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures", *Journal of Catalysis*, 225 (2004), 36-326.
4. J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, X. Duan, D. G. Evans, "Preparation of Layered Double Hydroxides", *Layered Double Hydroxides*, X. Duan, D.G. Evans, Springer 2006.
5. F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and application", *Catal Today*, 11 (1991), 173-301.
6. A. Rabenau, "The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry", *Angew Chem Int Ed*, 24 (1985), 1026-1040.
7. F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, "Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples", *Micropor Mesopor Mater*, 39 (2000), 229-247.
8. S. Velu, R. Veda, A. Ramani, B. M. Chanda, S. Sivasanker, "New hydrotalcite-like anionic clays containing Zr⁴⁺ in the layers" *Chem Commun* 2107-2108 (1997).21
9. French Patent 2091785 (1971) to BASF AG.
10. W. T. Reichle, S. Y. Kang, D. S. Everhardt, "The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral", *J Catal*, 101 (1986), 352-359.
11. G. Fornasari, M. Gazzano, D. Matteuzzi, F. Trifiro, A. Vaccari, "Structure and reactivity of high-surface-area Ni/Mg/Al mixed oxides", *Appl Clay Sci*, 10 (1995), 69-82.
12. V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia, "Basic properties of MG1-X(2+)ALX(3+) layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide chloride and sulfate anions", *Inorg Chem*, 34 (1995), 883-892.
13. M.H. Halabi, M.H.J.M. de Croon, J. van der Schaaf, P.D. Cobden, J.C. Schouten, "High capacity potassium-promoted hydrotalcite for CO₂ capture in H₂ production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012), 4516-4525.
14. S. Nataraj, B.T. Carvill, J.R. Hufton, S.G. Mayorga, T.R. Gaffrey, J.R. Brzozowski, "Materials for selectively adsorbing CO₂ from CO₂ containing streams", *Air Products and Chemicals Inc.*, 2000, EP Patent no. 1006079A1.
15. Martunus; Z. Helwani, A.D. Wiheeb, J. Kim, M.R. Othman, "Improved carbon dioxide capture using metal reinforced hydrotalcite under wet condition", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 7 (2012),127-136.
16. Martunus, M.R. Othman, W.J.N. Fernando, "Elevated temperature carbon dioxide capture via reinforced metal hydrotalcite. Microporous Mesoporous Mater", 138 (2012), 110-117.
17. D. A. Torres Rodriguez, E. Lima, J. S. Valente, H. J. Pfeiffer, "CO₂ capture at low temperatures (30-80 °C) and in the presence of water vapour over a thermally activated Mg-Al layered double hydroxide", *Phys Chem A*, 115 (2011), 12243-12250.
18. H. Pfeiffer, E. Lima, V. Lara, J.S. Valente, "Thermokinetic study of the rehydration process of a calcined MgAl layered double hydroxide", *Langmuir*, 26 (2010), 4074-4079.
19. O. Aschenbrenner, P. McGuire, S. Alsamaq, J. Wang, S. Supasitmongkol, B. Al-Duri, P. Styring, J. Wood, "Adsorption of carbon dioxide on hydrotalcite-like compounds of different compositions", *Chemical Engineering Research and Design* 89 (2011), 1711-1721.
20. Q. Wang, Z. Wu, H. H. Tay, L. Chen, Y. Liu, J. Chang, Z. Zhong, J. Luo, A. Borgna, "High temperature adsorption of CO₂ on Mg-Al hydrotalcite: Effect of the charge compensating anions and the synthesis pH", *Catalysis Today*, 164 (2011), 198-203.
21. J. M. Lee, Y. J. Min, K. B. Lee, S. G. Jeon, J. G. Na, H. J. Ryu, "Enhancement of CO₂ Sorption Uptake on Hydrotalcite by Impregnation with K₂CO₃", *Langmuir*, 26 (2010), 18788-18797.

22. N. N. A. H. Meis, J. H. Bitter, K. P. de Jong, "Support and Size Effects of Activated Hydrotalcites for Precombustion CO₂ Capture", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (2010), 1229–1235
23. M. Ogawa, H. Kaiho, "Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles", *Langmuir*, 18 (2002), 4240–4242.
24. U. Sharma, B. Tyagi, R.V. Jasra, "Synthesis and Characterization of Mg Al CO₃ Layered Double Hydroxide for CO₂ Adsorption", *RV Ind. Eng.. Chem. Ris.*, 47 (2008), 9588-9595.
25. M. Dadwhal, T. W. Kim, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, "Study of CO₂ Diffusion and Adsorption on Calcined Layered Double Hydroxides: The Effect of Particle Size", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008), 6150–6157.
26. L. Yang, Z. Shahrivari, P. K. T. Liu, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, "Removal of Trace Levels of Arsenic and Selenium from Aqueous Solutions by Calcined and Uncalcined Layered Double Hydroxides (LDH)", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005), 6804.
27. M. K. Ram Reddy, Z. P. Xu, J. C. Diniz da Costa, "Influence of Water on High-Temperature CO₂ Capture Using Layered Double Hydroxide Derivatives", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008), 2630–2635.
28. N. D. Hutson, B. C. Attwood, "High temperature adsorption of CO₂ on various hydrotalcite like compounds", *Adsorption*, 14 (2008), 781–789.
29. X. P. Wang, J. J. Yu, J. Cheng, Z. P. Hao, Z. P. Xu, "High Temperature Adsorption of Carbon Dioxide on Mixed Oxides Derived from Hydrotalcite Like Compounds", *Environ. Sci. Technol.*, 42 (2008), 614–618.
30. N. Isa, M. R. Othman, A. L. Ahmad, "Studies on adsorption/desorption of carbon dioxide with respect to thermal regeneration of hydrotalcites", *International Conference on Environment 2008*.
31. M. R. Othman, N. M. Rasid, W. J. N. Fernando, "Effects of thermal treatment on the micro-structures of co-precipitated and sol-gel synthesized (Mg-Al) hydrotalcites", *Microporous and Mesoporous Materials*, 93 (2006), 2006, 23-28.
32. A. D. Ebner, S. P. Reynolds, J. A. Ritter, "Understanding the Adsorption and Desorption Behavior of CO₂ on a K Promoted Hydrotalcite like Compound (HTc) through Nonequilibrium Dynamic Isotherms", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006), 6387–6392.
33. S. Nataraj et al., "Process for Operating Equilibrium Controlled Reactions", *Canadian Patent No. 2,235,928*. 1998.
34. X. R. Huang, G. L. Meng, Z. T. Huang, J. M. Geng, "Preparation of unsupported alumina membrane by sol-gel techniques", *Journal of Membrane Science*, 133 (1997), 145–150.
35. S. Narayanan, K. Krishna, "Hydrotalcite-supported palladium catalysts," *Appl. Catal. A*, 174 (1998), 221.
36. B.R. Stanmore, P. Gilot, "Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration", *Fuel Processing Technology*, 86 (2005), 1707-1743.
37. S. Champagne, D.Y. Lu, A. Macchi, R.T. Symonds, E.J. Anthony, "Influence of Steam Injection during Calcination on the Reactivity of CaO-Based Sorbent for Carbon Capture", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013), 2241–2246.
38. L. Di Felice, P.U. Foscolo, L. Gibilaro, "CO₂ capture by calcined dolomite in a fluidized bed: experimental data and numerical simulation", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 9 (2009), Article A55.
39. A. Navrotsky, R.L. Putnam, C. Winbo, and N. Ros, "Thermochemistry of double carbonates in the K₂CO₃-CaCO₃ system", *American Mineralogist*, 82 (1997), 546–54840
40. Y. Seo, S. H. Jo, C. K. Ryu, C. K. Yi, "Effect of reaction temperature on CO₂ capture using potassium-based solid sorbent in bubbling fluidized-bed reactor", *J. Environ. Eng.*, 13 (2009), 473–477.
41. N. Sathitsuksanoh, "Sequestration of CO₂ by chemically reactive aqueous K₂CO₃ in high efficiency adsorbents using microfibrinous media entrapped support particulates", M.T., Auburn University, Alabama, May 10 2007.
42. D. R. Duan, H. W. Luebke, H. B. Pennline, M. J. Li, M. Janik, and J. W. Halley, "Initio Thermodynamic Study of the CO₂ Capture Properties of Potassium Carbonate sesquihydrate, K₂CO₃·1.5H₂O", *J. Phys. Chem. C* 116 (2012), 14461–14470
43. O. Yamaguchi, H. Taguchi, Y. Miyata, M. Yoshinaka and K. Shimizu, "Characterization of magnesium-Aluminium double hydroxide prepared from akoxides and its products of thermolysis", *Plyhedron* (1987), 1587.

44. S. Walspurger, P. D. Cobden, W. G. Haije, R. Westerwaal, G. D. Elzinga, and O. V. Safonova, "In Situ XRD Detection of Reversible Dawsonite Formation on Alkali Promoted Alumina: A Cheap Sorbent for CO₂ Capture", *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 2461–2464.
45. G.D. Silcox, J.C. Kramlich, D.W. Pershing, "A mathematical model for flash calcination of dispersed CaCO₃ and Ca(OH)₂ particles", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 (1989), 155-160.
46. C. S. Martavaltzi, A. A. Lemonidou, "Development of new CaO based sorbent materials for CO₂ removal at high temperature", *Microporous and Mesoporous Materials*, 110 (2008), 119-127.
47. A. Zhenissova, F. Micheli, L. Rossi, P. U. Foscolo, K. Gallucci, "Experimental evaluation of Mg- and Ca-based synthetic sorbents for CO₂ capture", *Chemical Engineering Research and Design* (2013), in press.
8. S. K. Bhatia, D. D. Perlmutter, "Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction, *AIChE Journal*, 29 (1983), 79-86.
49. S. Walspurger, L. Boels, P.D. Cobden, G.D. Elzinga, W.G. Haije, R.W. van den Brink, "The crucial role of the K⁺-aluminium oxide interaction in K⁺-promoted alumina- and hydrotalcite-based materials for CO₂ sorption at high temperatures.", *ChemSusChem.*, 1 (2008), 643–650.
50. E. L. G. Oliveira, C. A. Grande, A. E. Rodrigues, "CO₂ sorptions on hydrotalcite and alkali-modified hydrotalcites at high temperatures", *J. Sep. Purif. Tech.*, 62 (2008), 137-147.

Abbreviazioni ed acronimi

- $C(t)$ concentrazione della CO_2 al tempo t
- d_{hkl} distanza interplanare della famiglia di piani reticolari definiti dagli indici di Miller (h,k,l)
- d_i diametro medio di due setacci consecutivi relativi alla frazione
- d_s diametro di Sauter
- H_G l'hold-up della fase gas dell'intero sistema.
- H_S hold-up della fase solida
- H_T hold-up totale meno
- n numero intero positive
- t tempo
- V_{mix} volume della regione a perfetto mescolamento
- x_i frazione in peso del sopravaglio
- θ angolo di riflessione (che è uguale all'angolo di incidenza)
- λ lunghezza d'onda radiazione incidente

Curriculum del gruppo di lavoro

Pier Ugo Foscolo

Nato a Roma il 24 novembre 1948.

Laurea con lode (1972) in Ingegneria Chimica all'Università "La Sapienza", Roma.

Professore ordinario di Reattori Chimici.

Preside della Facoltà di Ingegneria dell'Università dell'Aquila.

Professore Ordinario dal 1989 presso il Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali dell'Università dell'Aquila, è stato Professore Associato (1983 - 1989) presso la stessa Università.

Membro delle Società Professionali AIChE (American Institute of Chemical Engineers) e AIDIC (Associazione Italiana di Ingegneria Chimica)

Leucio Rossi

Nato a Roma il 29-01-1966.

Svolge attività lavorativa presso il Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali, Università dell'Aquila.

Laurea in Chimica con lode - Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali - Università "La Sapienza", Roma.

Membro della Società Chimica Italiana e della Electrochemical Society Inc.

L'attività scientifica si è sviluppata principalmente nel settore della chimica organica, con particolare riguardo alla sintesi e caratterizzazione di differenti classi di composti organici.

Katia Gallucci

Laurea in Ingegneria Chimica presso l'Università degli Studi di L'Aquila nel 2000, votazione 110/110 e lode.

Dottorato in Ingegneria e Modellistica Fisico Matematica nel 2004.

Ha svolto attività di ricerca sull'Idro-gassificazione del carbone e sequestrazione della anidride carbonica con ossido di calcio, e sui meccanismi chiave del comportamento di letti fluidizzati per applicazioni nell'industria di processo"

Francesca Micheli

Gennaio-Luglio 2013 attività di ricerca dottorato presso "l'Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé (ICPEES)-ECPM-Université de Strasbourg, France"

Attività di ricerca nel FP7 UNIFHY : WP 2: T2.4-D2.8 e WP6.2

Dicembre 2011 Studente di dottorato scuola: Sistemi e metodi per il management delle energie elettrica e termica da fonti rinnovabili ed assimilate e per il costruire sostenibile.

Titolo: Clean Coal technologies: CO₂ capture

Laurea Specialistica 2011 in Ingegneria chimica di processo presso l'Università degli studi de L'Aquila, Titolo: "Valorizzazione della gassificazione di biomasse: studio di configurazioni impiantistiche per la produzione e la purificazione del metano"; Relatore: Pier Ugo Foscolo; Correlatore: Katia Gallucci.

Laurea triennale 2008 in Ingegneria Chimica presso l'Università degli studi de L'Aquila, Titolo: " Studi sperimentali con tracciante colorato di sistemi a miscelamento perfetto" Relatore: Prof.Lorenzo Gibilaro.

Lorenza Parabello

Laureanda del corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica di Processo. Tesi sotto la supervisione scientifica della Dr. Katia Gallucci e del Prof. Leucio Rossi.

Marzo-Agosto 2013: Attività di tirocinio interno presso il laboratorio di Reattori Chimici, responsabile scientifico: Professor P. U. Foscolo, dell'Università degli Studi de L'Aquila.

Luglio 2011: Laurea Triennale in Ingegneria Chimica all'Università degli Studi de L'Aquila con votazione 106/110, titolo: "Processi di estrazione liquido-liquido con reazione chimica"; Relatore: Francesco Vegliò; Correlatrice: Valentina Innocenzi.

Appendice A: Analisi di diffrazione XRD

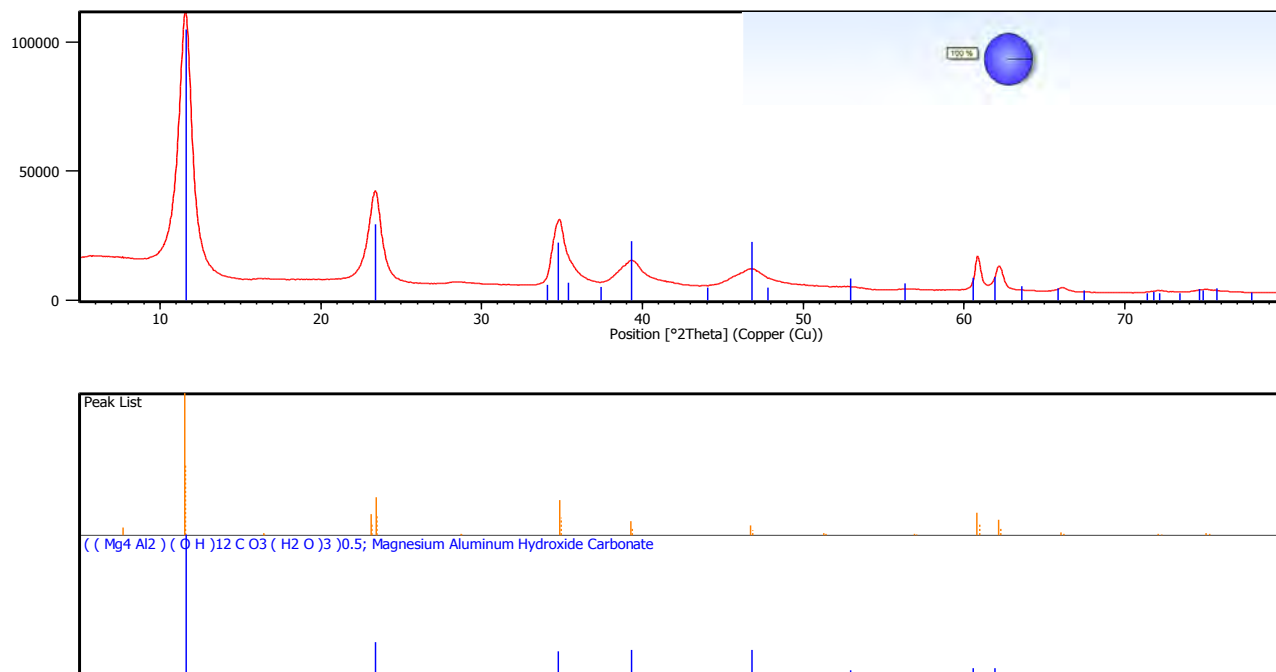


Figura A.1. Pattern XRD del campione HT1 post sintesi ed essiccazione 120 °C per 24 h

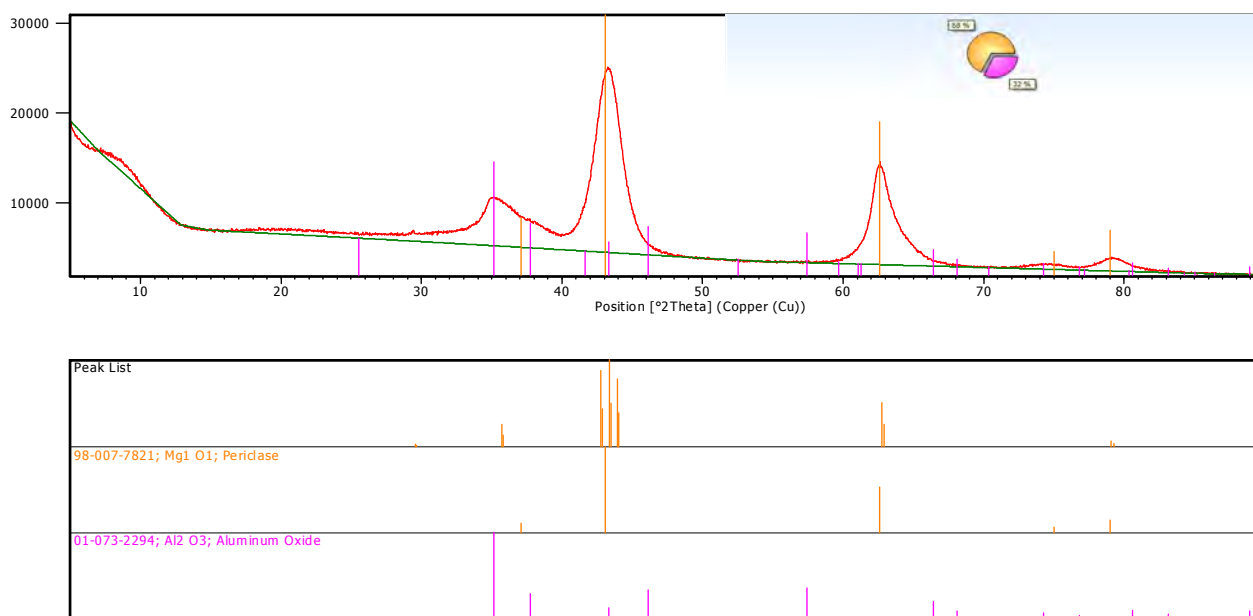
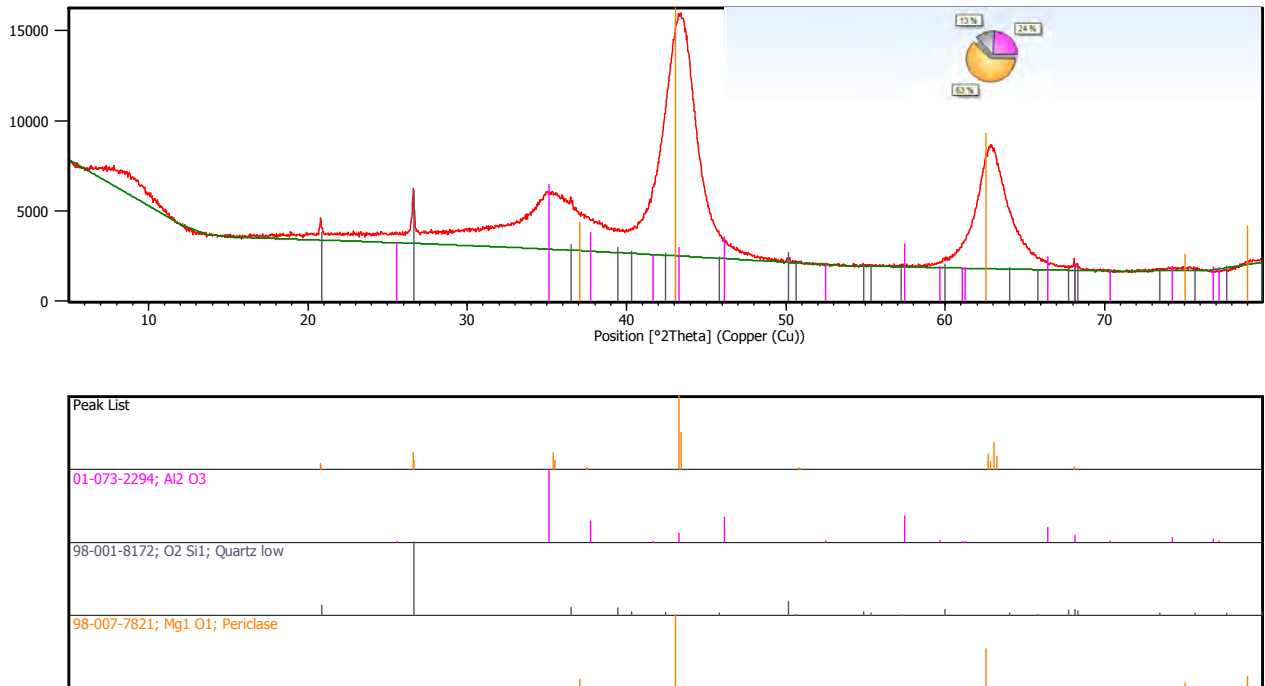
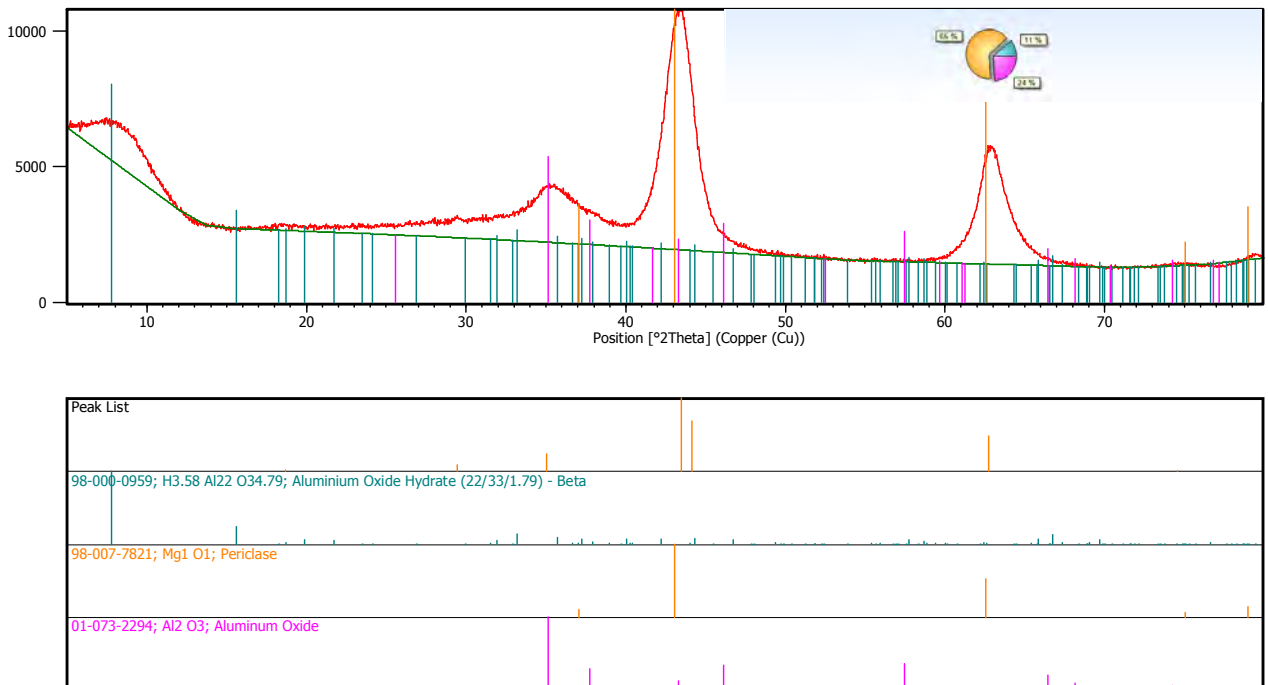


Figura A.2. Pattern XRD del campione HT1 post trattamento termico a 700 °C per 8 h



**Figura A.3. Pattern XRD del campione HT1 post test di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato
 T=350 °C, P=1 atm, 6,3% CO₂**



**Figura A.4. Pattern XRD del campione HT1 post test di cattura CO₂ in TGA
 T=350 °C, P=1 atm, 100% CO₂**

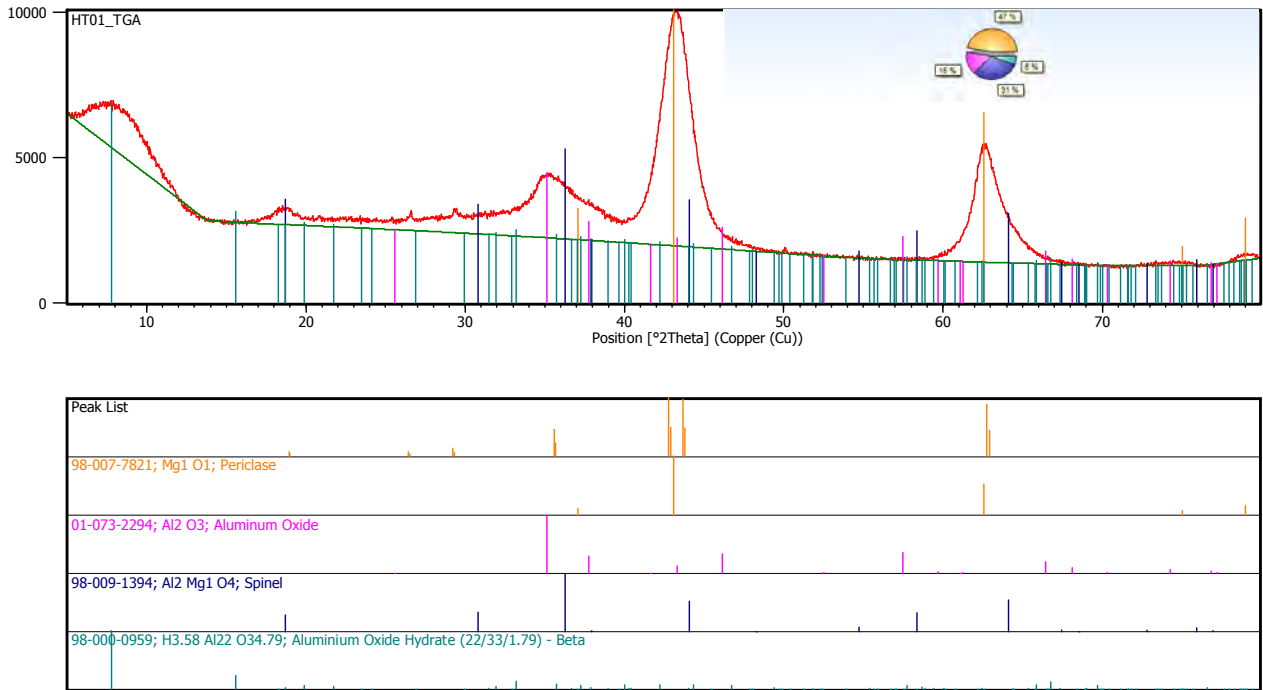


Figura A.5. Pattern XRD del campione HT1 post test di cattura CO₂ in TGA T=600 °C, P=1 atm, 100% CO₂

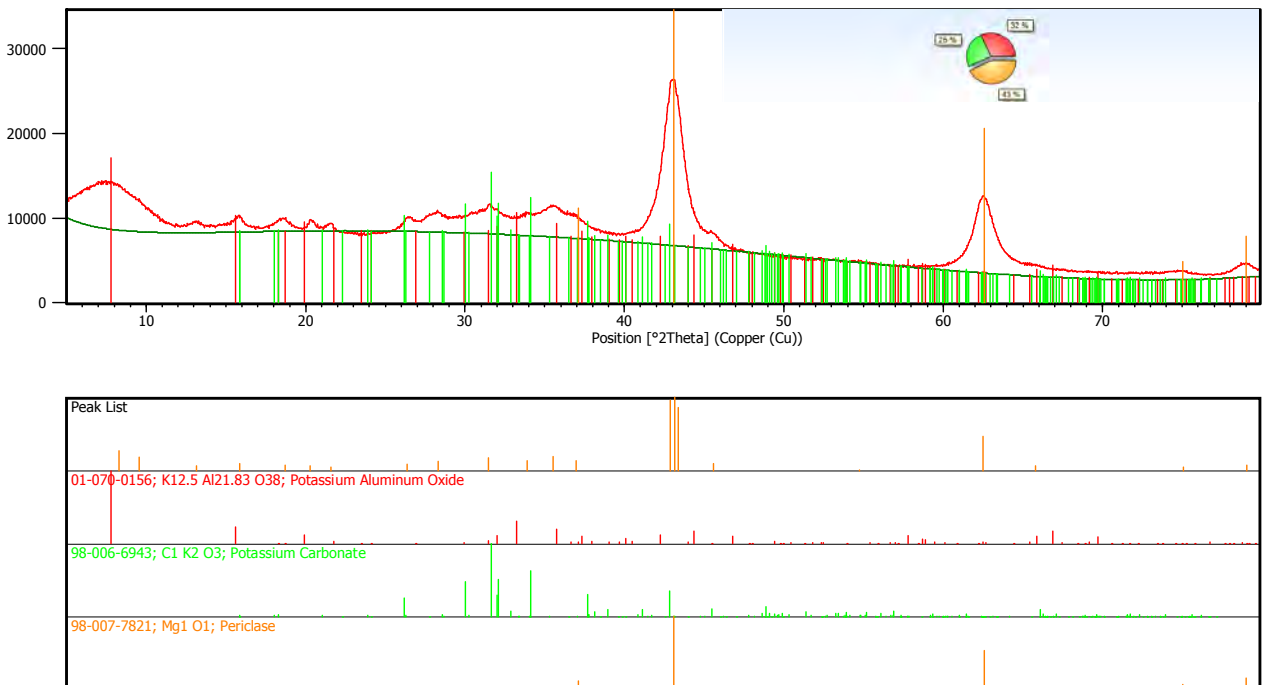
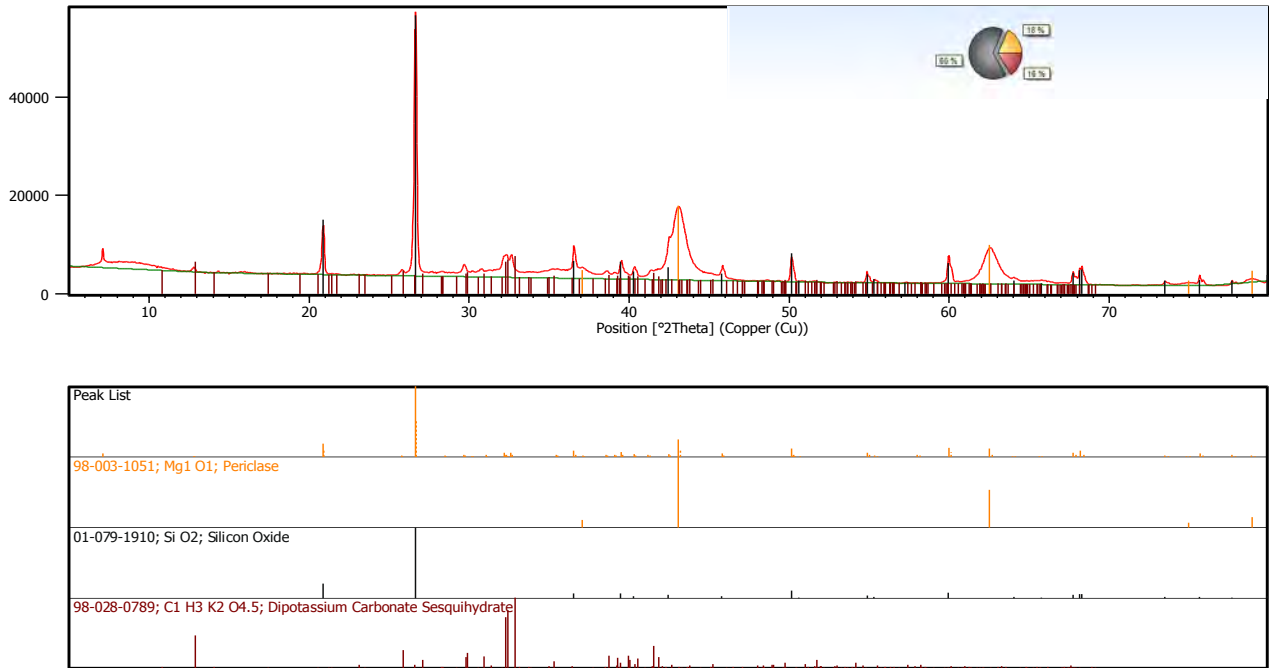
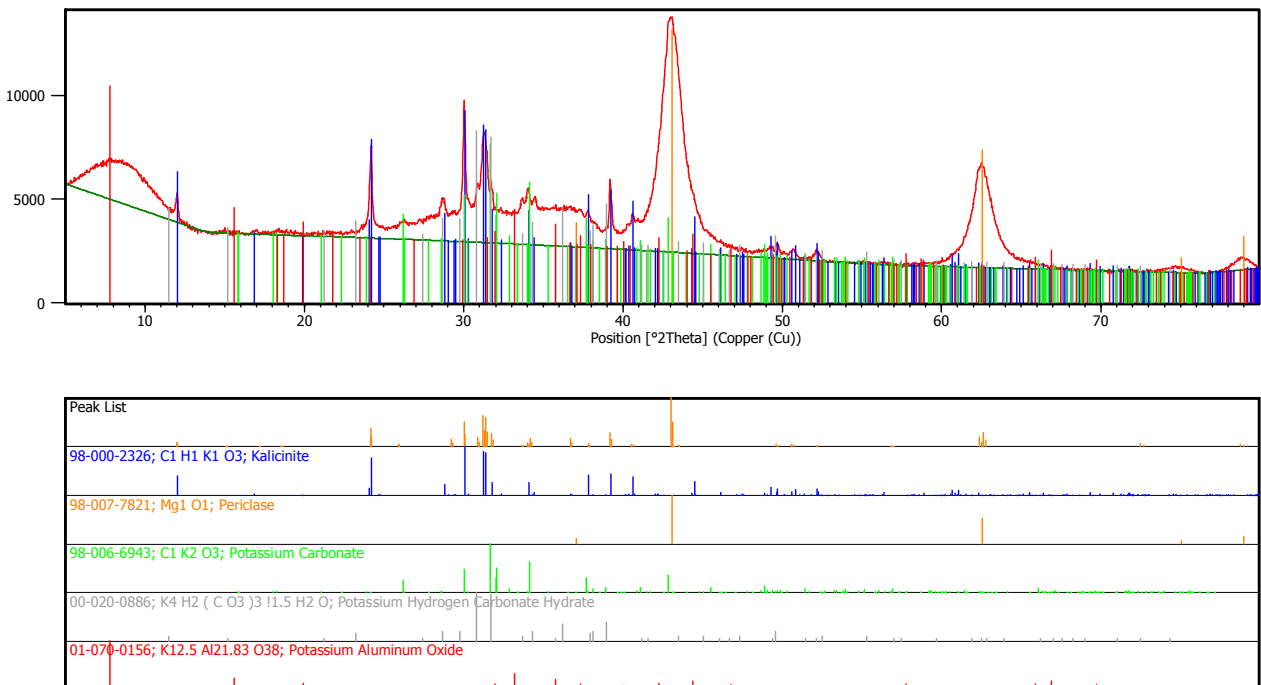


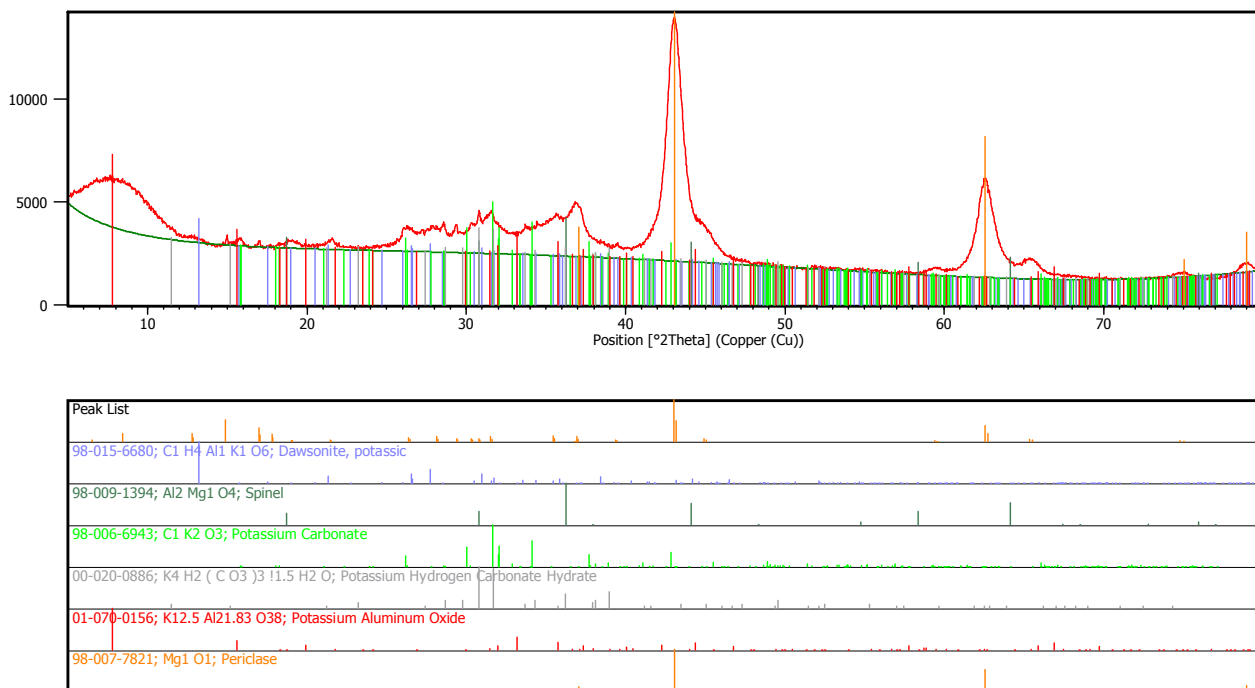
Figura A.6. Pattern XRD del campione HT1K post trattamento termico 120 °C per 24 h e 700 °C per 8 h



**Figura A.7. Pattern XRD del campione HT1K post test di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato
T=350 °C, P=1 atm, 6,3% CO₂**



**Figura A.8. Pattern XRD del campione HT1K post test di cattura CO₂ in TGA
T=350 °C, P=1 atm, 100% CO₂**



**Figura A.9. Pattern XRD del campione HT1K post test di cattura CO₂ in TGA
T=600 °C, P=1 atm, 100% CO₂**

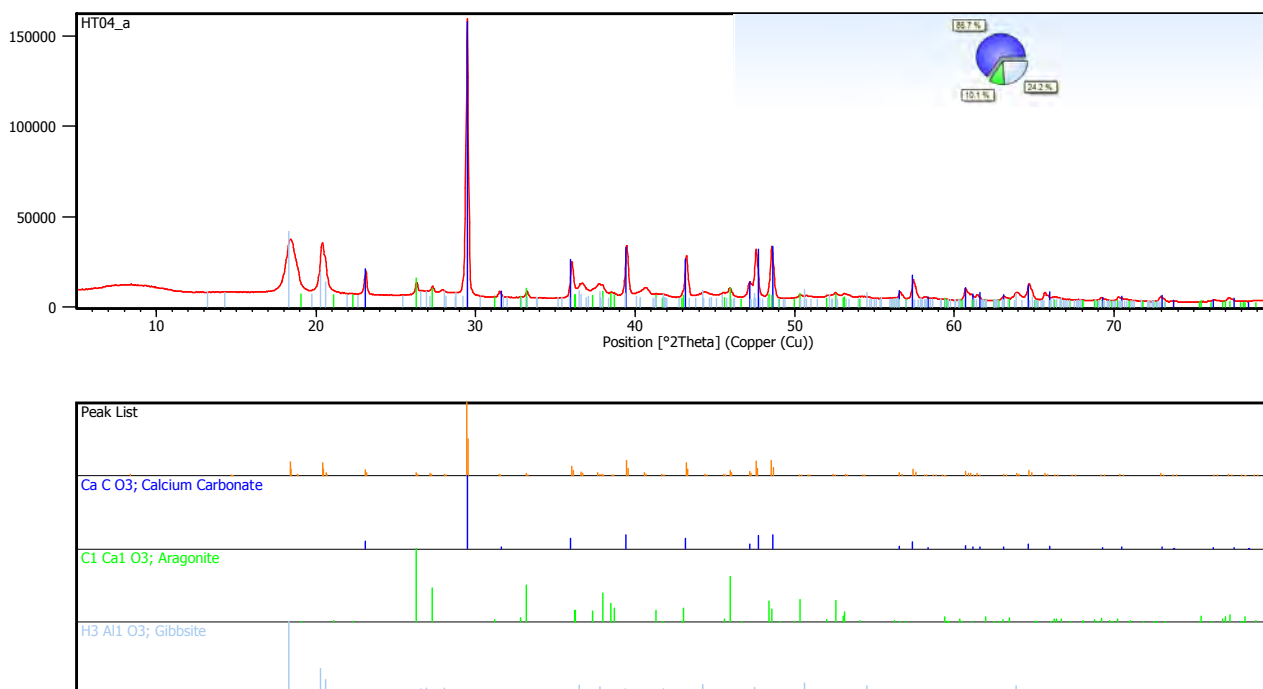


Figura A.10. Pattern XRD del campione HT2 post sintesi ed essiccazione 120 °C per 24 h

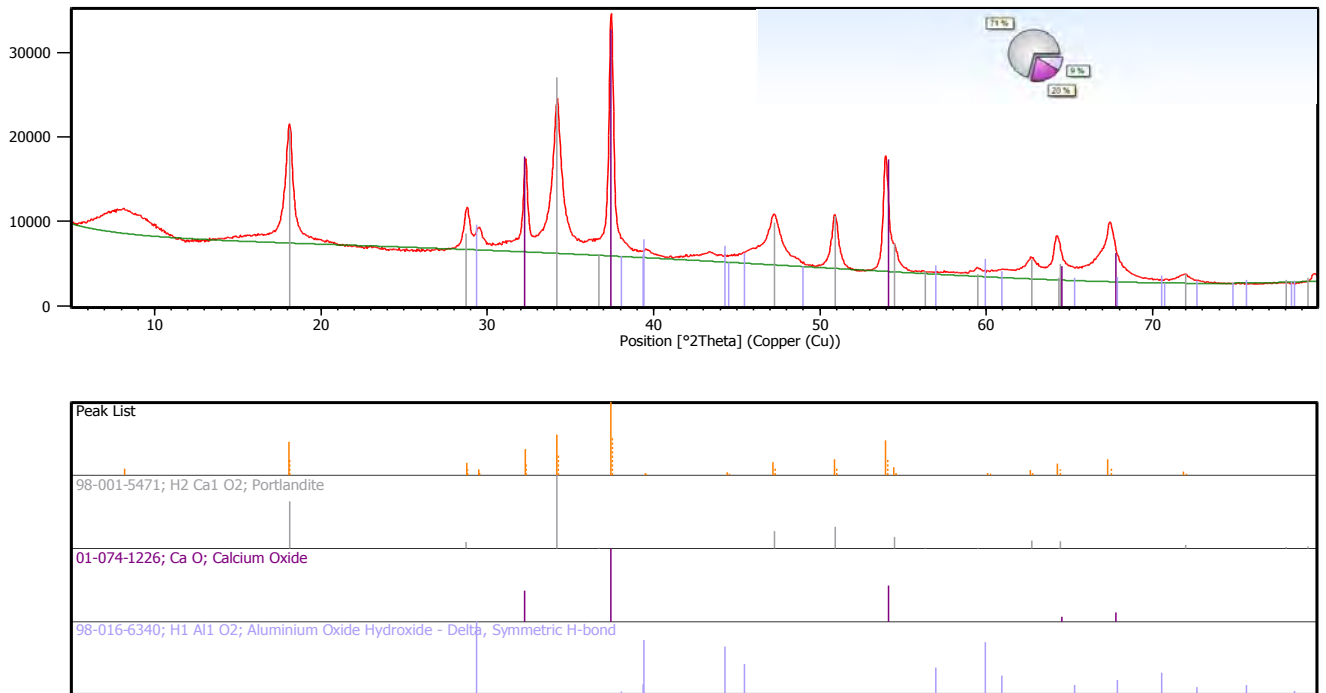
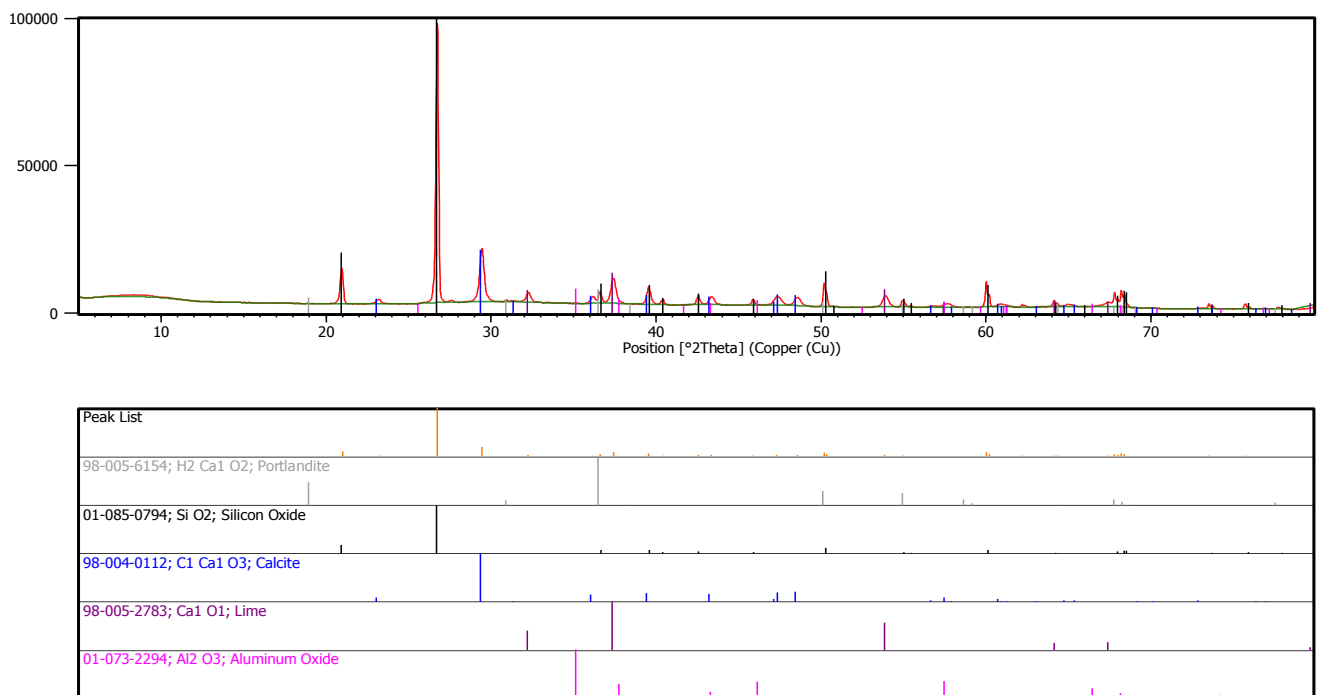
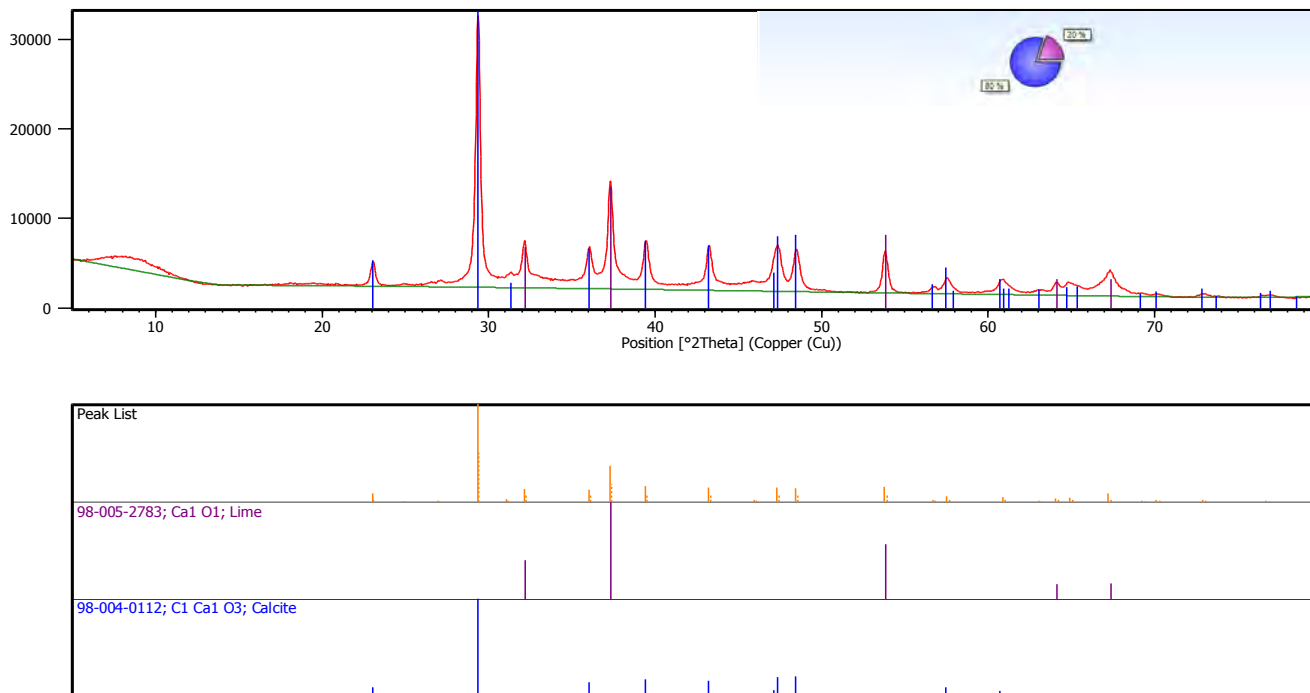


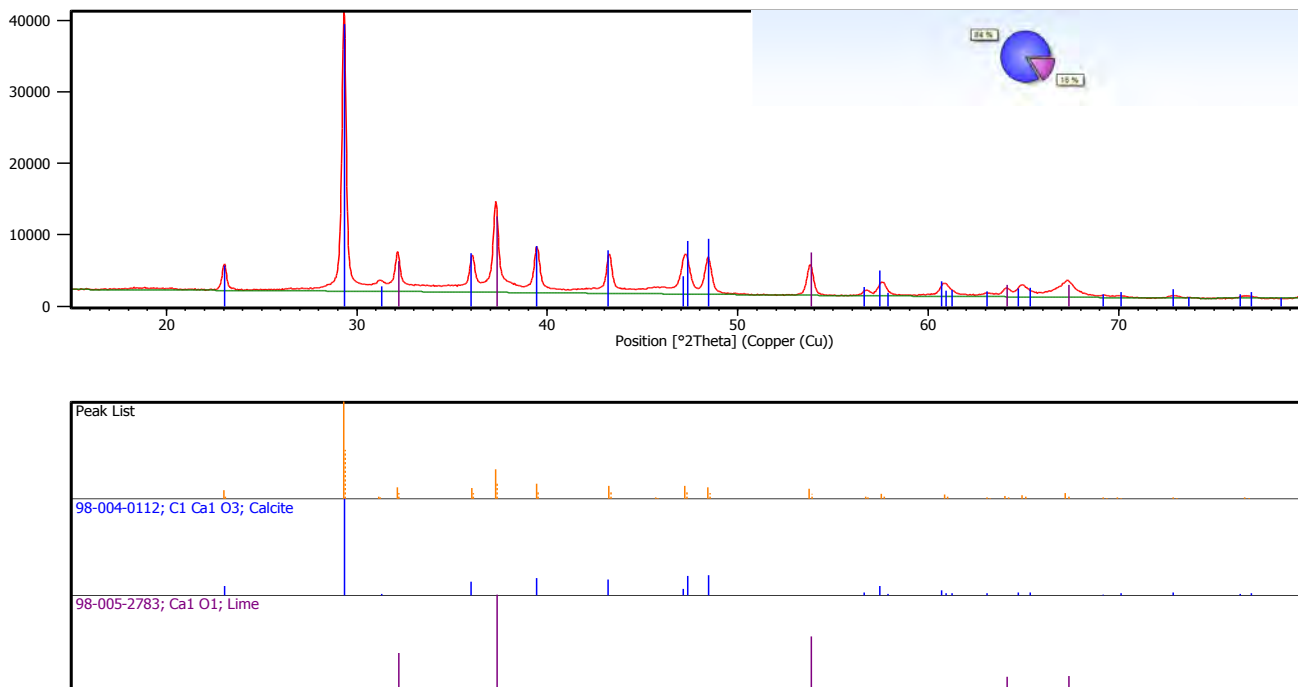
Figura A.11. Pattern XRD del campione HT2 post trattamento termico a 700 °C per 8 h



**Figura A.12. Pattern XRD del campione HT2 post test di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato
T=600 °C, P=1 atm, 6,3% CO₂**



**Figura A.13. Pattern XRD del campione HT2 post test di cattura CO₂ in TGA
T=350 °C, P=1 atm, 100% CO₂**



**Figura A.14. Pattern XRD del campione HT2 post test di cattura CO₂ in TGA
T=600 °C, P=1 atm, 100% CO₂**

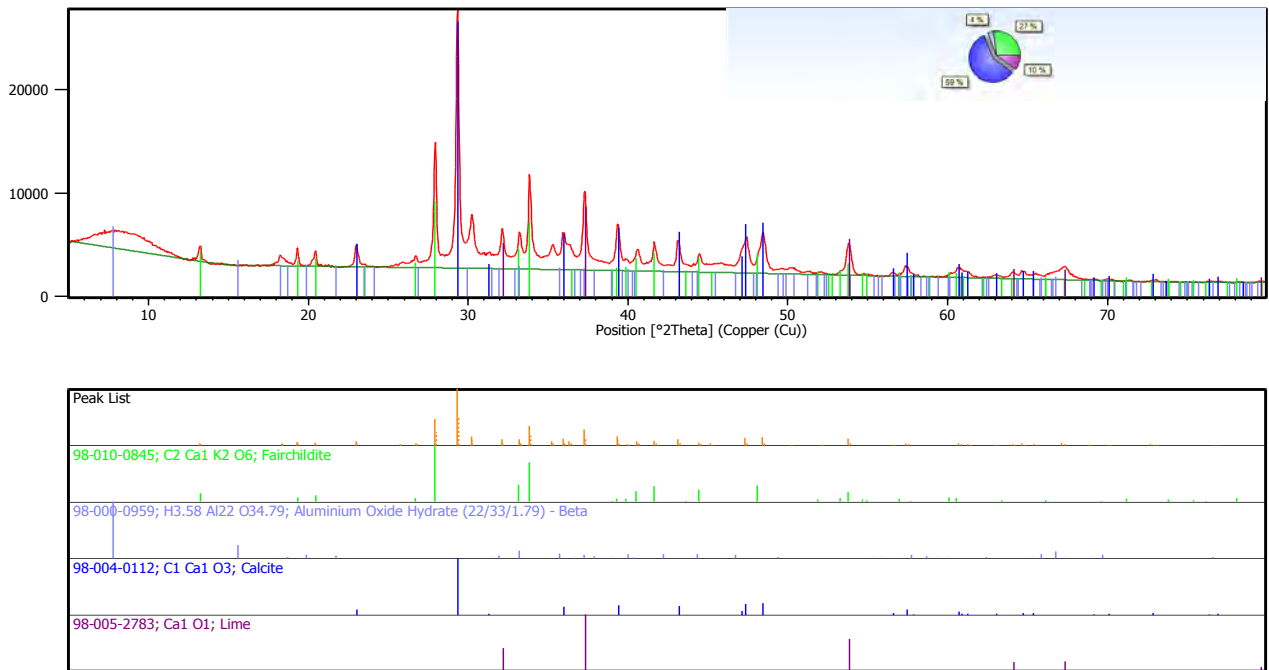
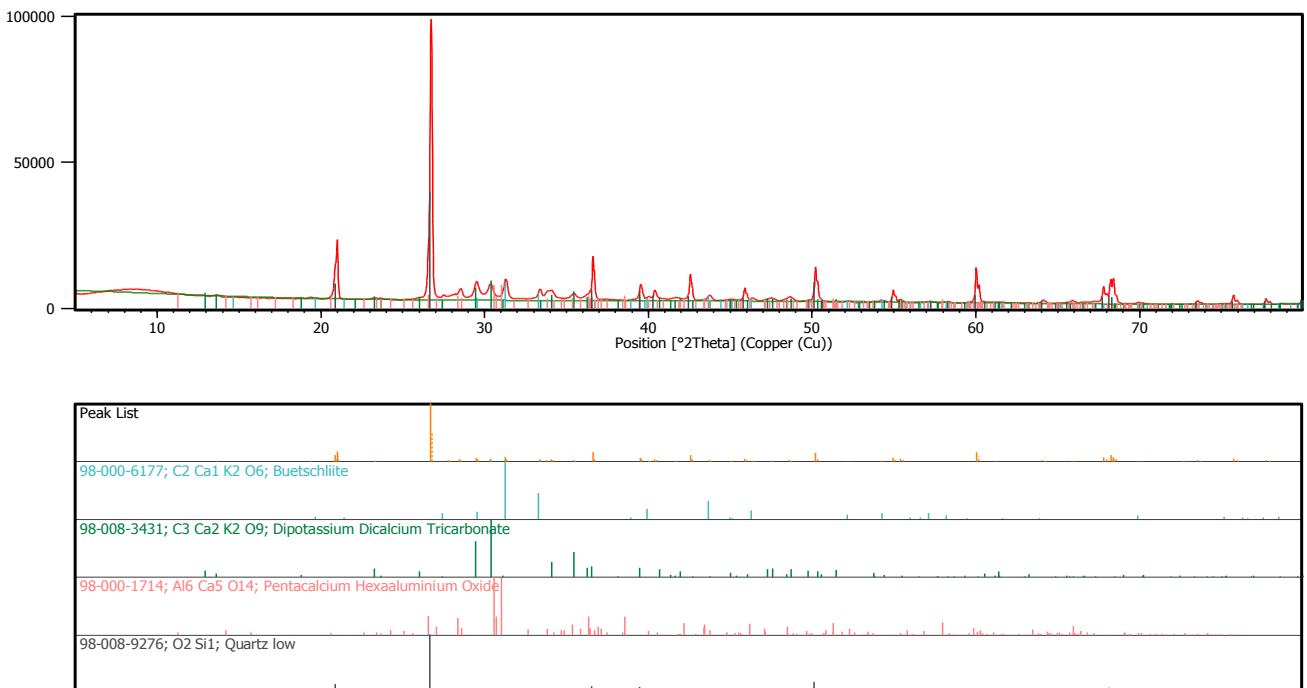


Figura A.15. Pattern XRD del campione HT2K post trattamento termico 120 °C per 24 h e 700 °C per 8 h



**Figura A.16. Pattern XRD del campione HT2K post test di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato
T=350 °C, P=1 atm, 6,3% CO₂**

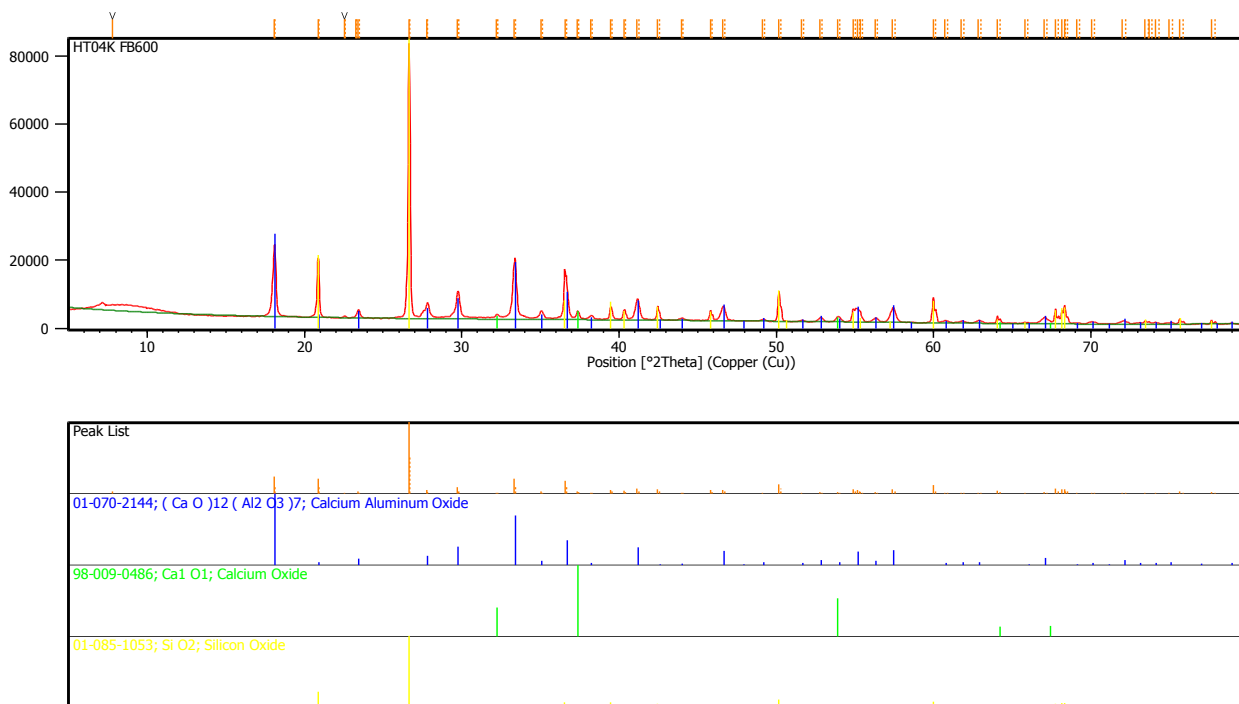


Figura A.17. Pattern XRD del campione HT2K post test di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato
T=600°C, P=1 atm, 6,3% CO₂

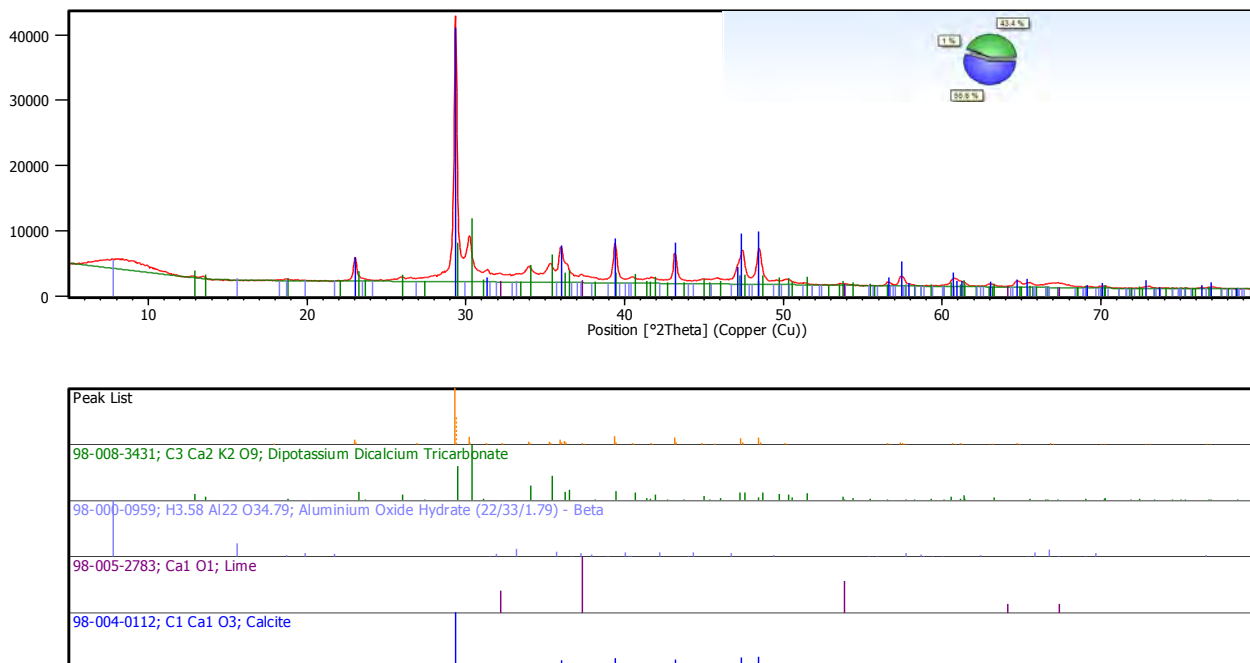


Figura A.18. Pattern XRD del campione HT2K post test di cattura CO₂ in TGA
T=350 °C, P=1 atm, 100% CO₂

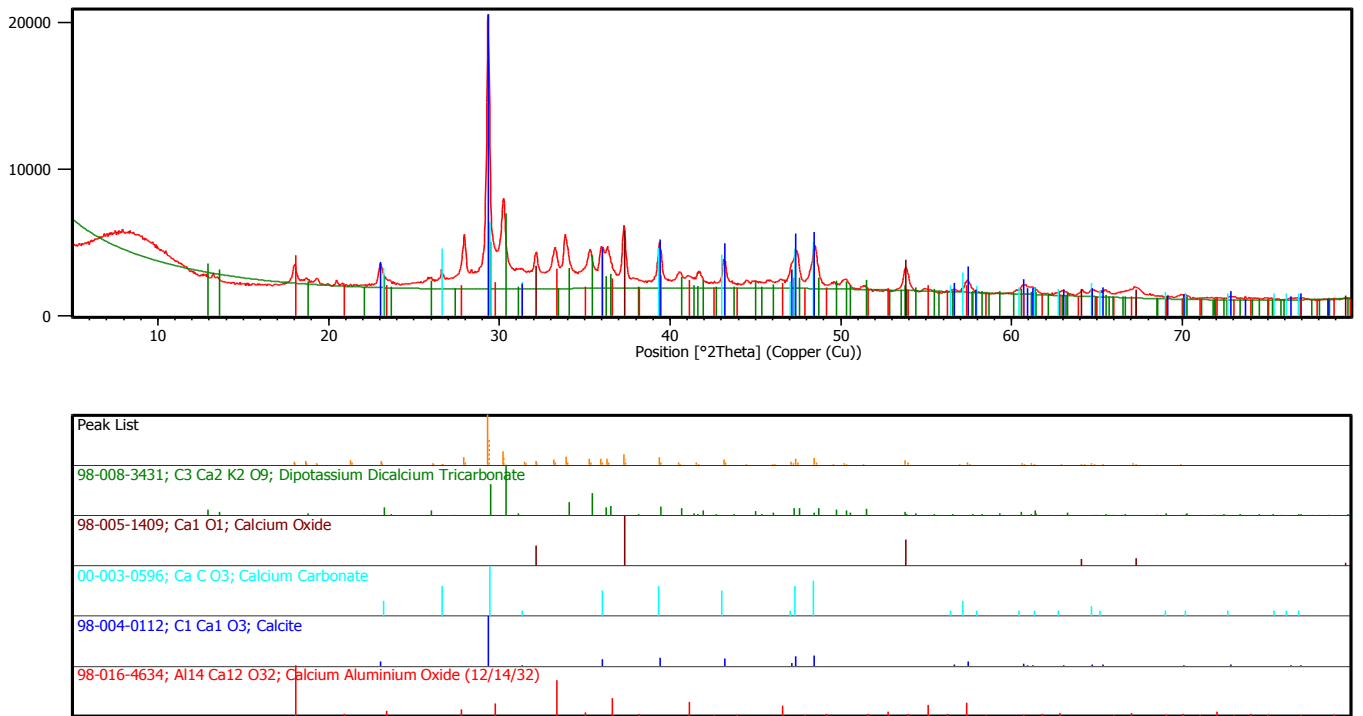


Figura A.19. HT2K post test di cattura CO₂ in TGA T=600 °C, P=1 atm, 100% CO₂

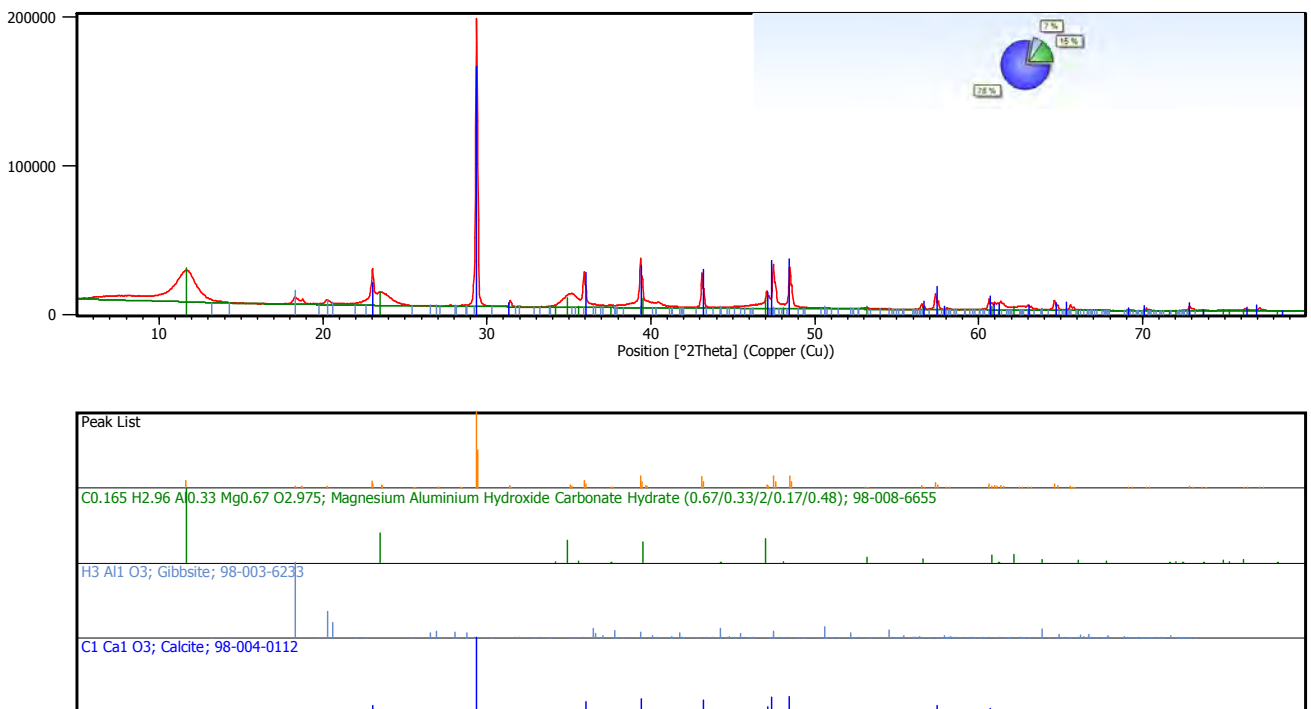


Figura A.20. Pattern XRD del campione HT3 post sintesi ed essiccazione 120 °C per 24 h

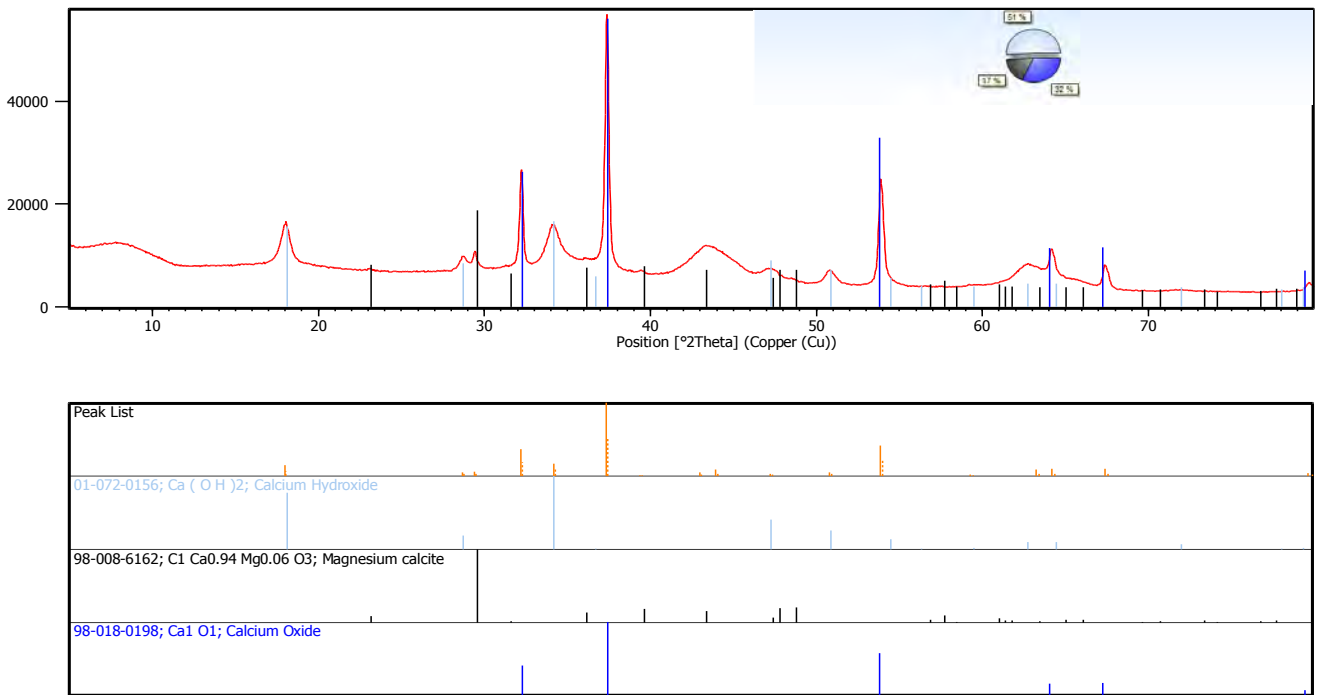


Figura A.21. Pattern XRD del campione HT3 post trattamento termico a 700 °C per 8h

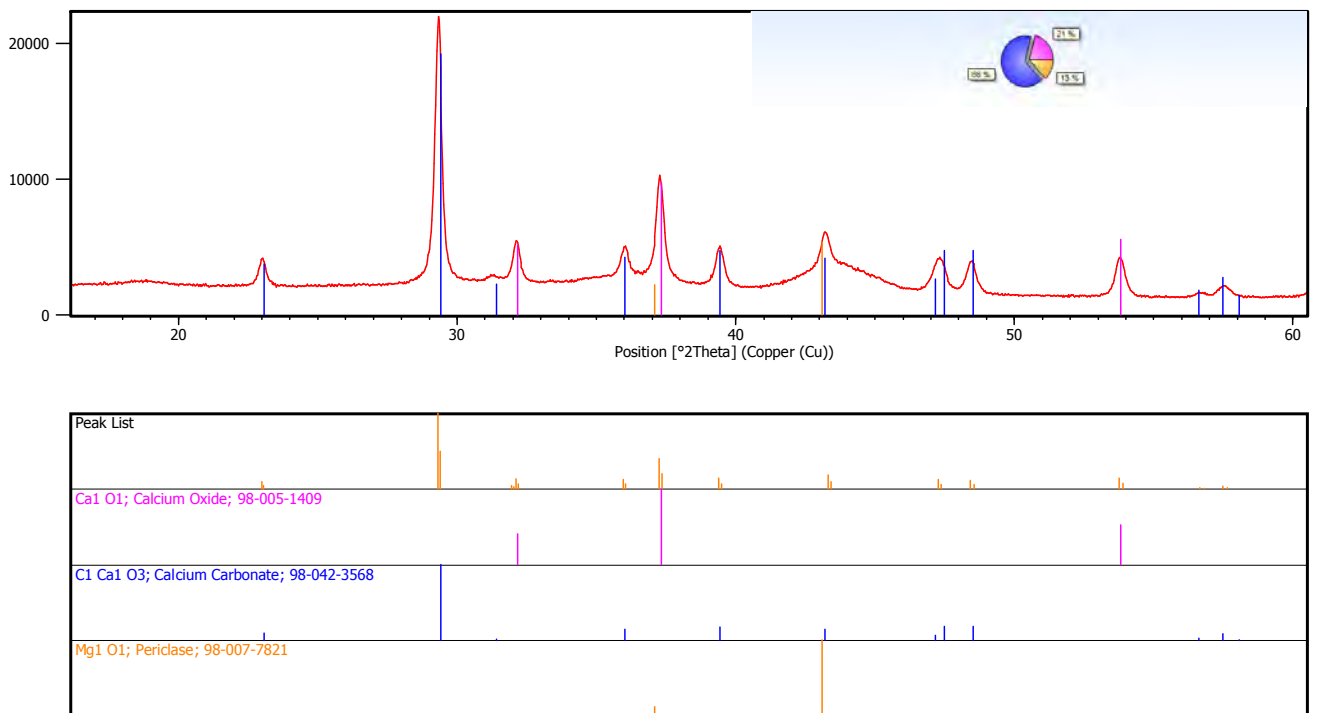


Figura A.22. Pattern XRD del campione HT3 post test di cattura CO₂ in TGA
T=350 °C, P=1 atm, 100% CO₂

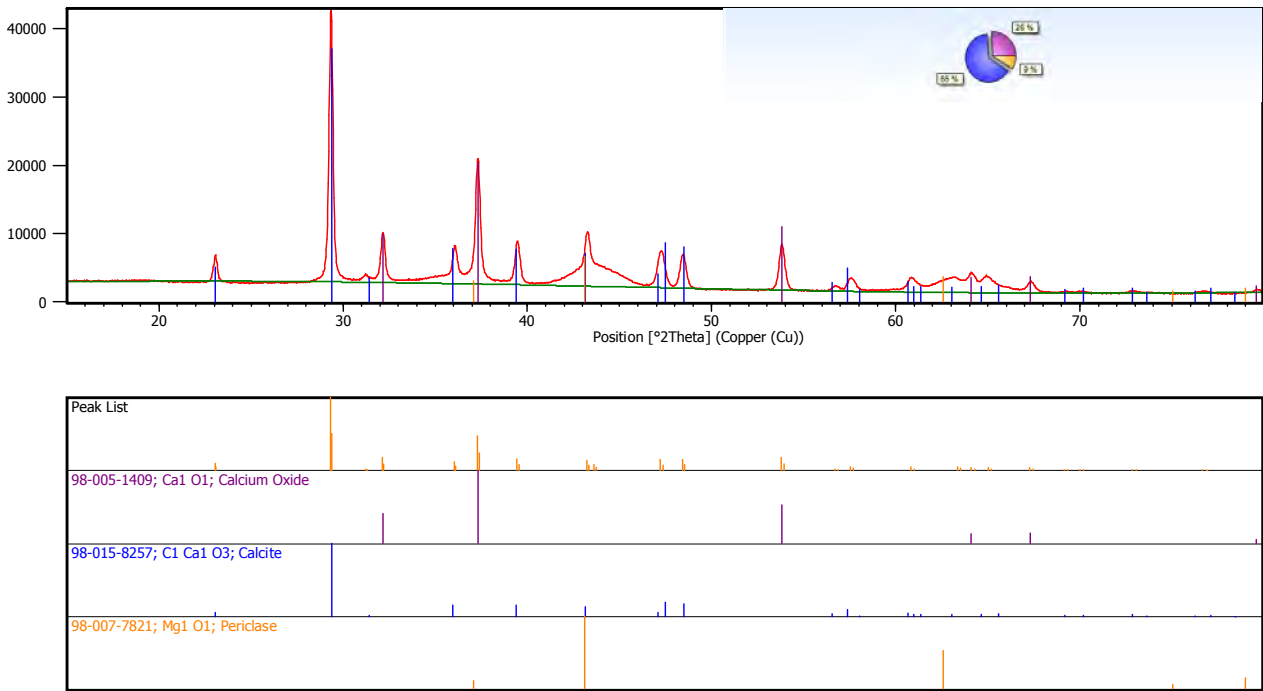


Figura A.23. Pattern XRD del campione HT3 post test di cattura CO₂ in TGA T=600 °C, P=1 atm, 100% CO₂

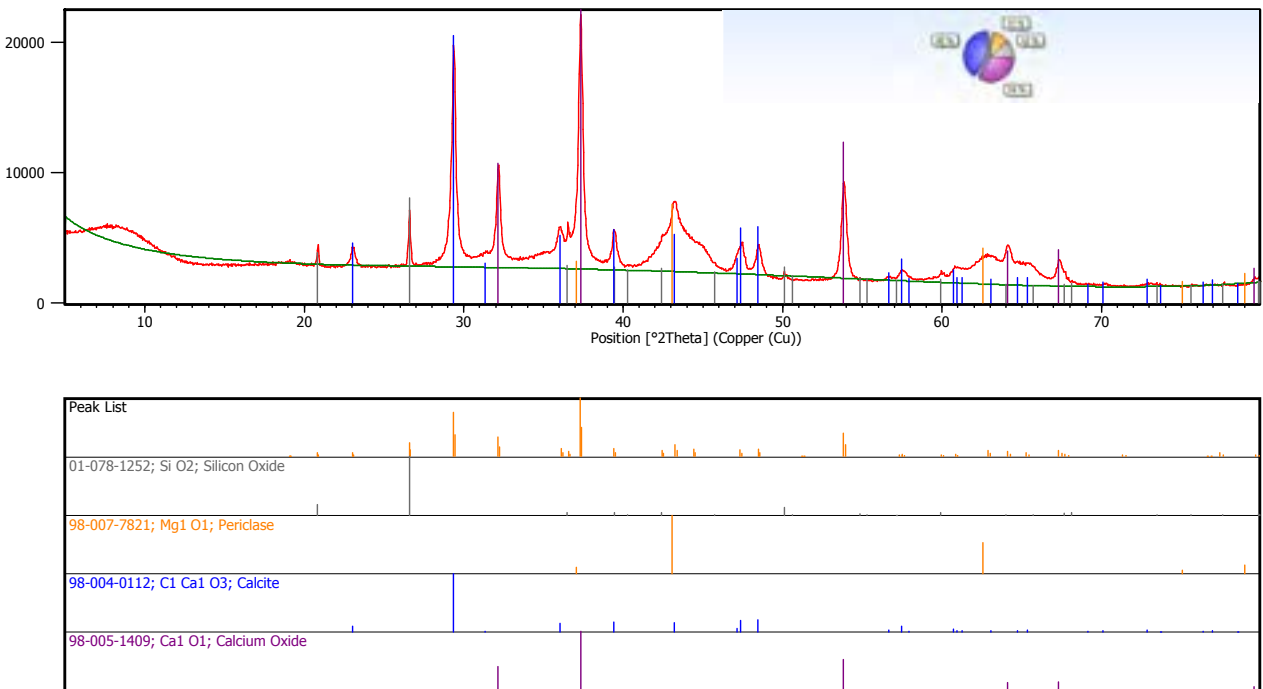
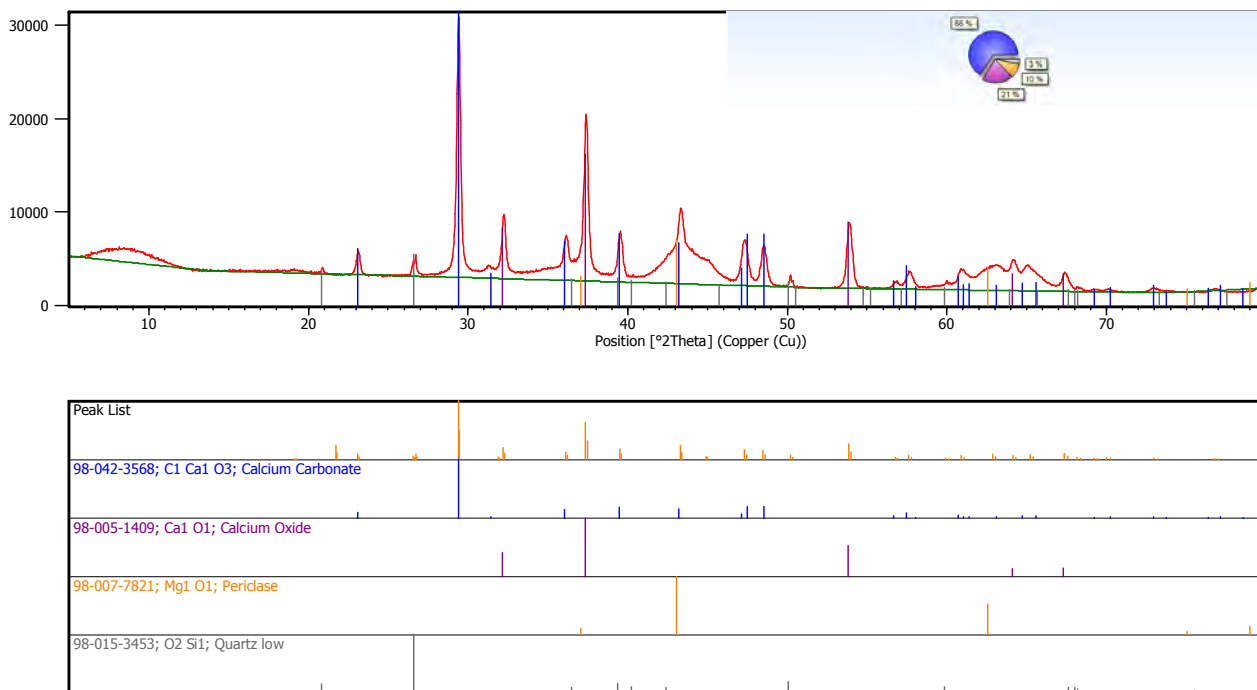


Figura A.24. Pattern XRD del campione HT3 post test di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato T=350°C, P=1 atm, 6,3% CO₂



**Figura A.25. Pattern XRD del campione HT3 post test di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato
T=600 °C, P=1 atm, 6,3% CO₂**

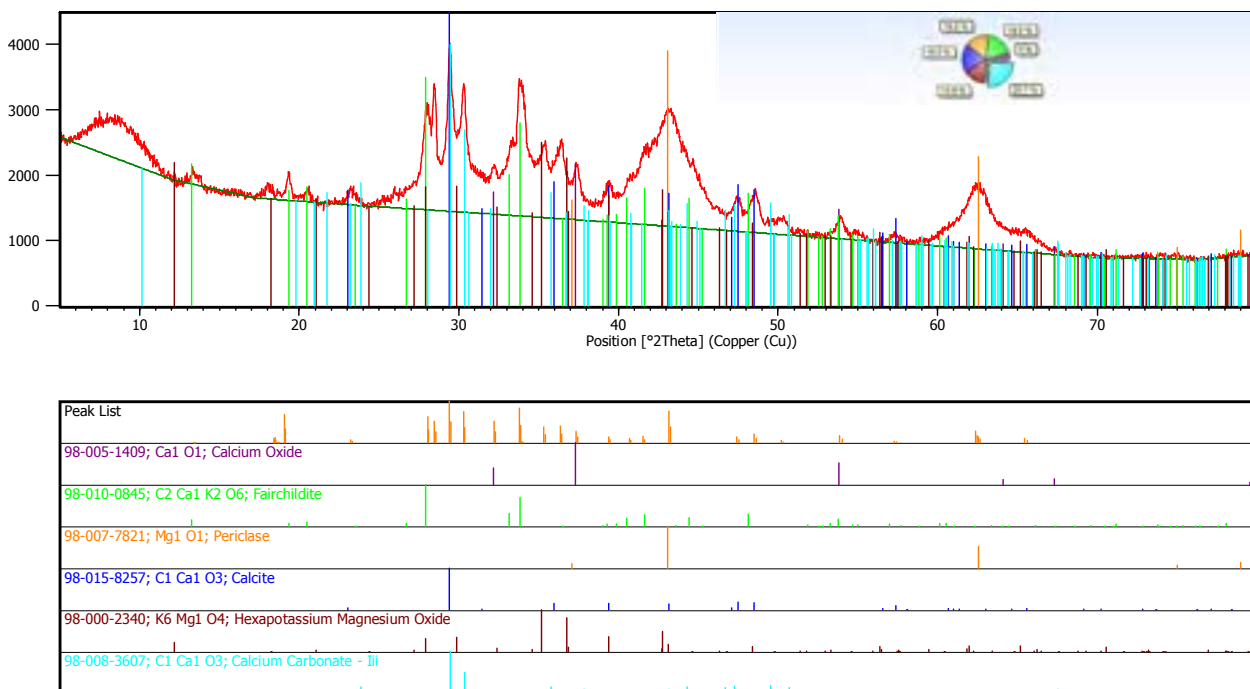
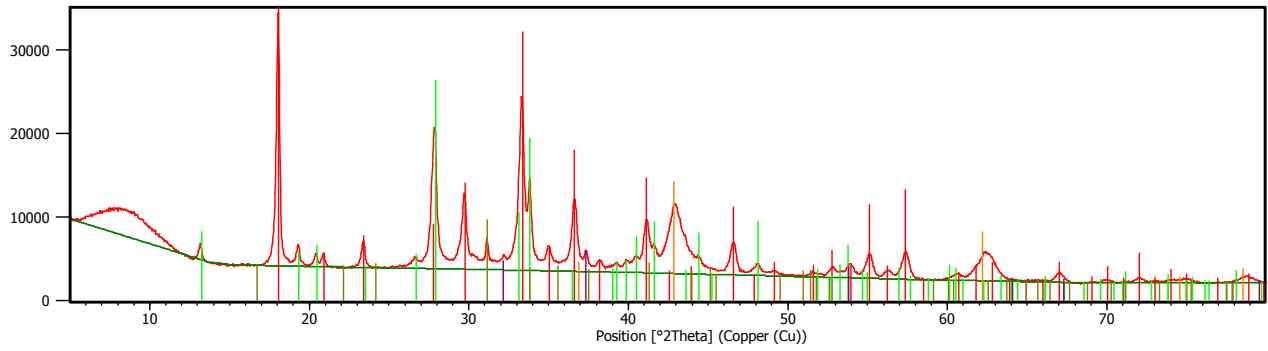
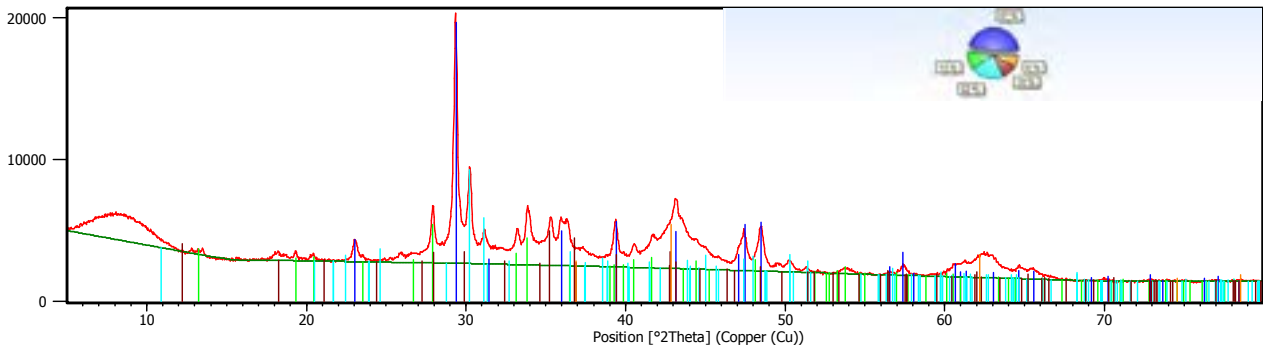


Figura A.26. Pattern XRD del campione HT3K post trattamento termico 120 °C per 24 h e 700 °C per 8 h



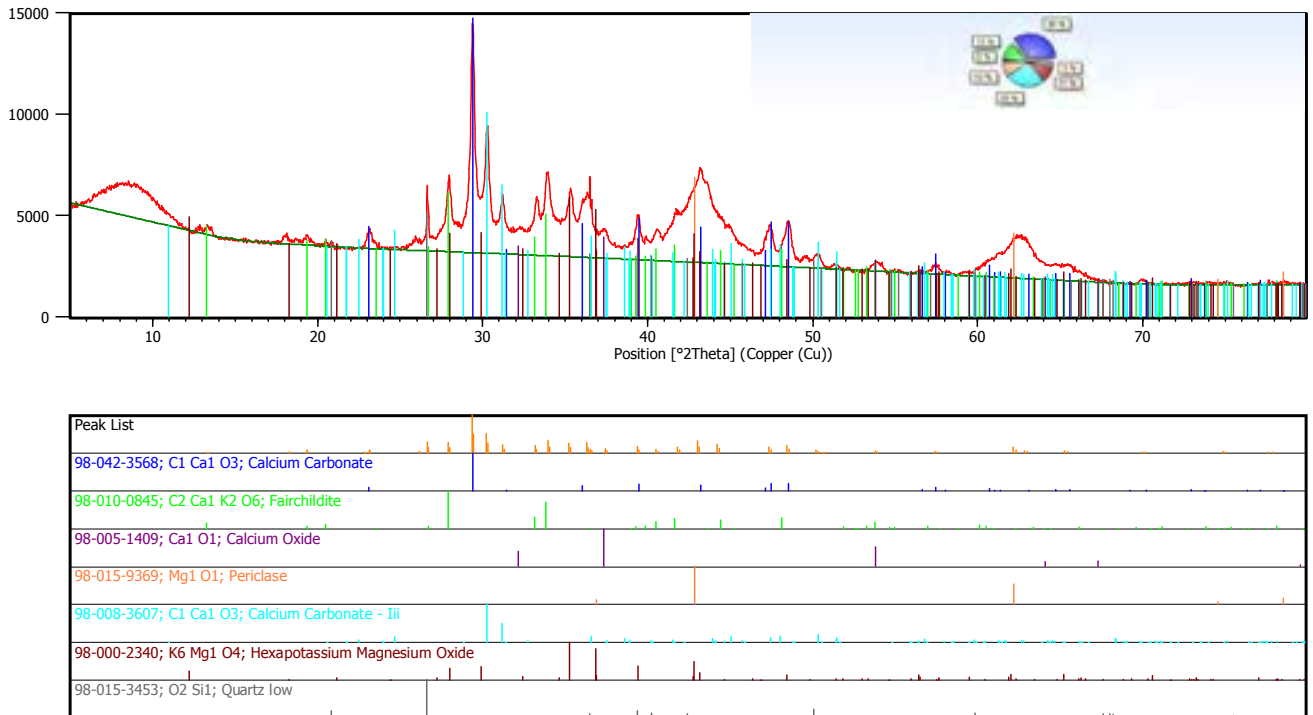
Peak List
98-016-4634; Al14 Ca12 O32; Calcium Aluminium Oxide (12/14/32)
98-010-0845; C2 Ca1 K2 O6; Fairchildite
98-005-1409; Ca1 O1; Calcium Oxide
98-015-9369; Mg1 O1; Periclase
98-017-1511; C2 Ca1 Mg1 O6; Dolomite

Figura A.27. Pattern XRD del campione HT3K post test di cattura CO₂ in TGA T=600 °C, P=1 atm, 100% CO₂

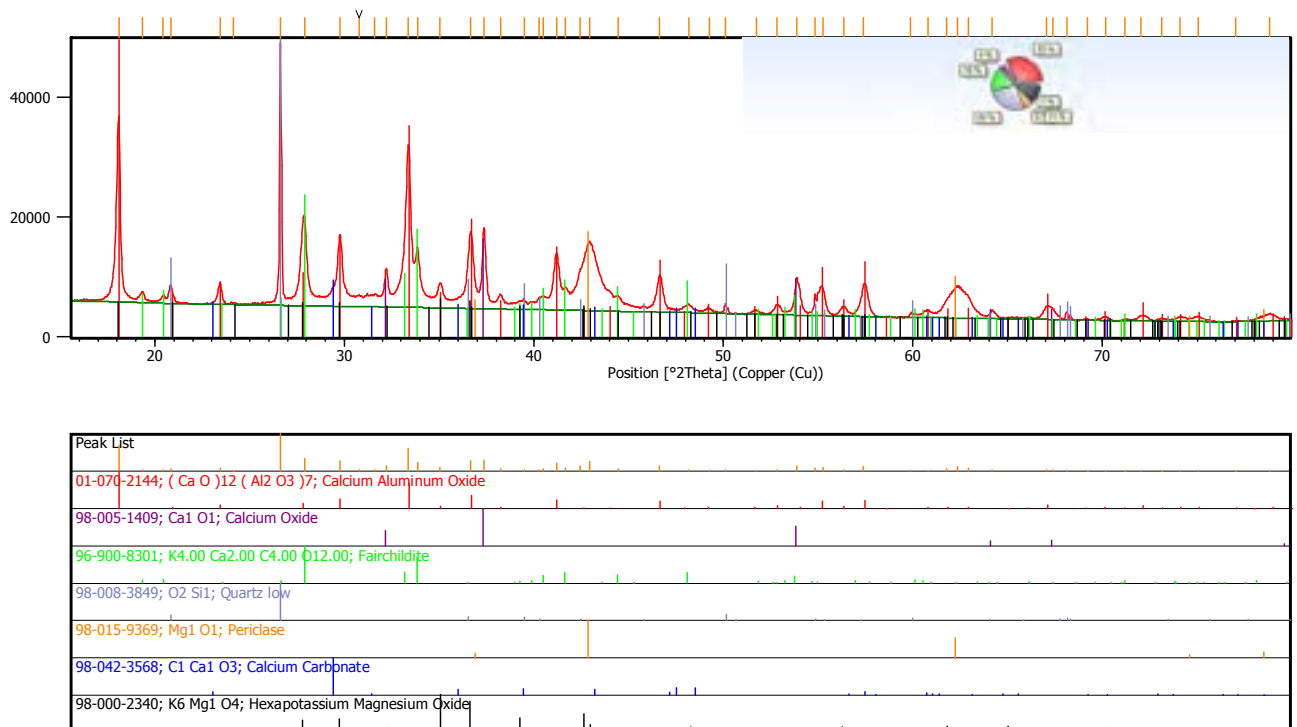


Peak List
98-016-6364; C1 Ca1 O3; Calcite
98-010-0845; C2 Ca1 K2 O6; Fairchildite
98-008-3607; C1 Ca1 O3; Calcium Carbonate - III
98-000-2340; K6 Mg1 O4; Hexapottassium Magnesium Oxide
98-015-9369; Mg1 O1; Periclase

Figura A.28. Pattern XRD del campione HT3K post test di cattura CO₂ in TGA T=350 °C, P=1 atm, 100% CO₂



**Figura A.29. Pattern XRD del campione HT3Kpost test di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato
T=350 °C, P=1 atm, 6,3% CO₂**



**Figura A.30. Pattern XRD del campione HT3K post test di cattura CO₂ in reattore a letto fluidizzato
T=600 °C, P=1 atm, 6,3% CO₂**

Appendice B: Analisi di caratterizzazione superficiale SEM

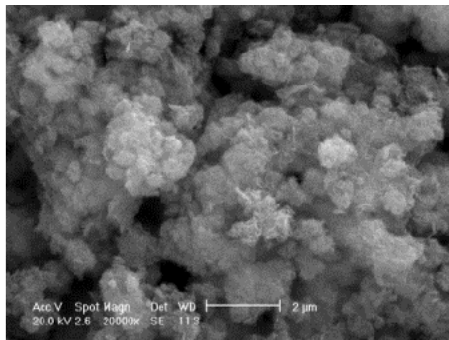


Fig B.1.a: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT1 dopo essiccazione 120°C per 24 h

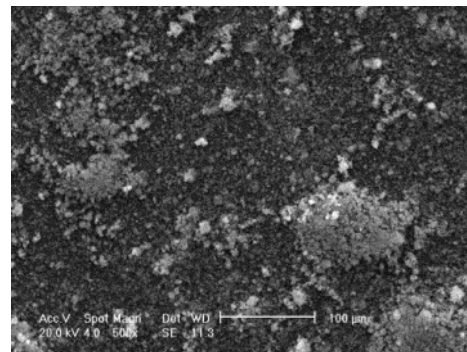


Fig.B.1.b: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT1 dopo essiccazione 120°C per 24 h

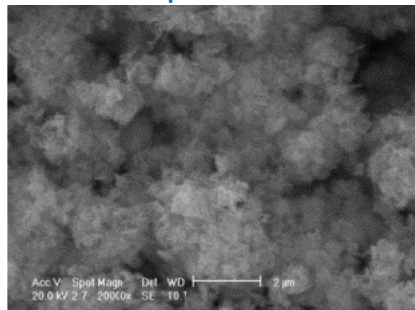


Fig B.2.a: Immagine SEM a grande ingrandimento HT1 dopo trattamento termico 700° C per 8h

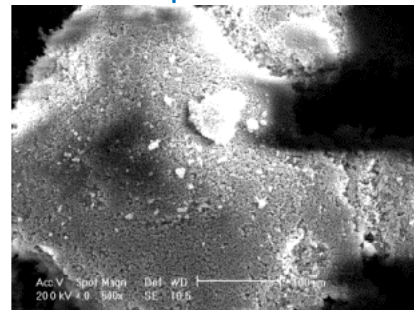


Fig B.2.b: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT1 dopo trattamento termico 700° C per 8h

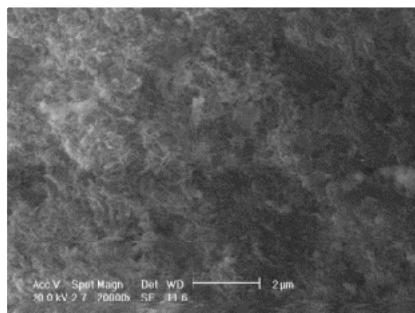


Fig B.3.a: Immagine SEM a grande ingrandimento HT1 dopo il test a T=350°C;P=1 atm; 6,3%CO2

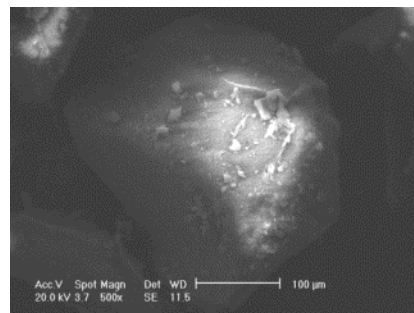


Fig B.3.b: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT1 dopo il test a T=350°C;P=1 atm; 6,3%CO2



Fig B.4.a: Immagine SEM a grande ingrandimento HT1 dopo il test a T=600°C;P=1 atm; 6,3%CO2

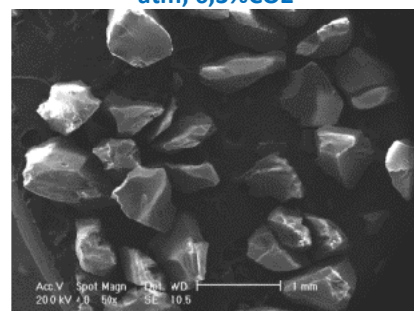


Fig B.4.b: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT1 dopo il test a T=600°C;P=1 atm; 6,3%CO2

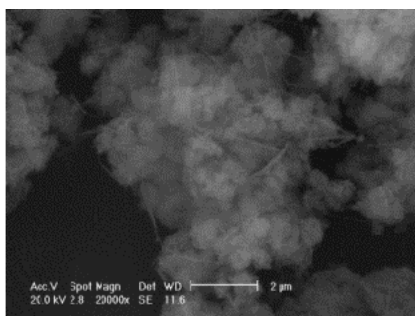


Fig. B.5.a: Immagine SEM a grande ingrandimento HT1K dopo essiccazione 120 °C per 24 h

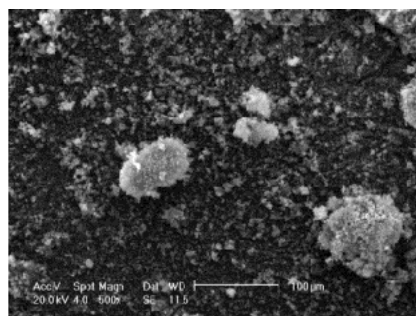


Fig. B.5.b: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT1K dopo essiccazione 120 °C per 24 h

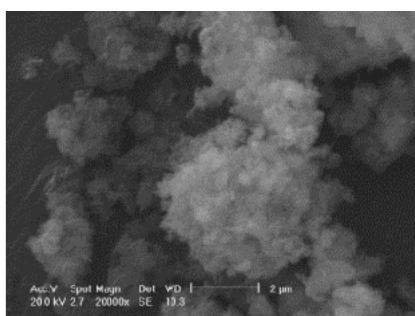


Fig. B.6.a: Immagine SEM a grande ingrandimento HT1K dopo trattamento termico 700 °C per 8 h

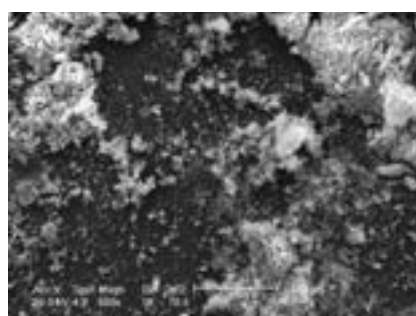


Fig. B.6.b: Immagine SEM a grande ingrandimento HT1K dopo trattamento termico 700 °C per 8 h

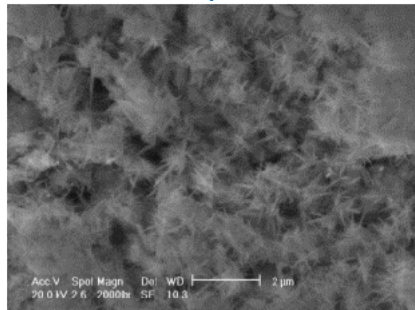


Fig. B.7.a: Immagine SEM a grande ingrandimento HT1K dopo il test a T=350 °C; P=1 atm; 6,3%CO₂

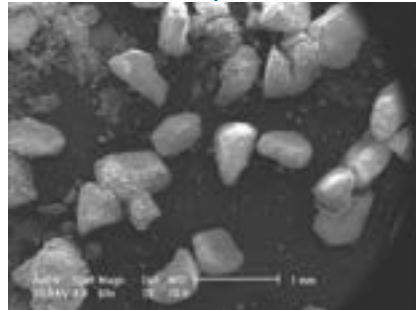


Fig. B.7.b: Immagine SEM a grande ingrandimento HT1K dopo il test a T=350 °C; P=1 atm; 6,3%CO₂

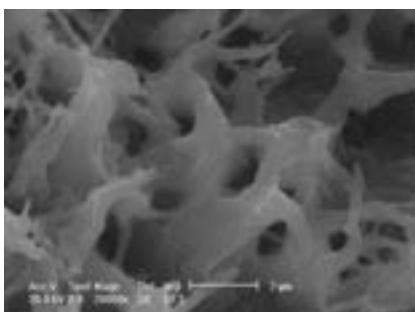


Fig. B.8.a: Immagine SEM a grande ingrandimento HT1K dopo il test a T=600 °C; P=1 atm; 6,3%CO₂

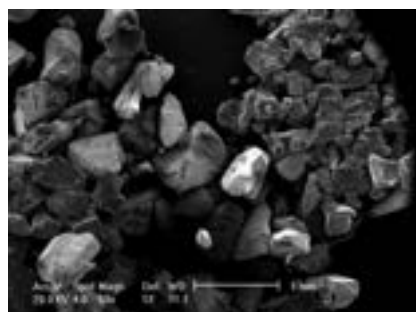


Fig. B.8.b: Immagine SEM a grande ingrandimento HT1K dopo il test a T=600 °C; P=1 atm; 6,3%CO₂

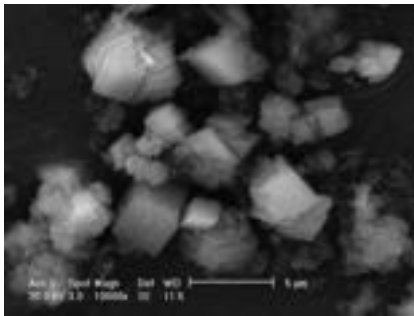


Fig. B.9.a: Immagine SEM a grande ingrandimento HT2 dopo essiccazione 120 °C per 24 h

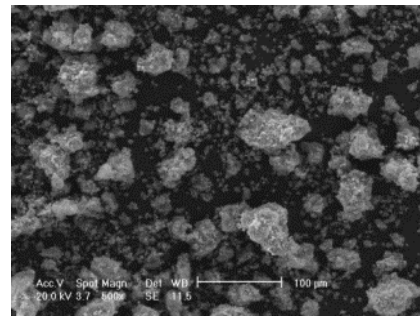


Fig. B.9.b: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT2 dopo essiccazione 120 °C per 24 h

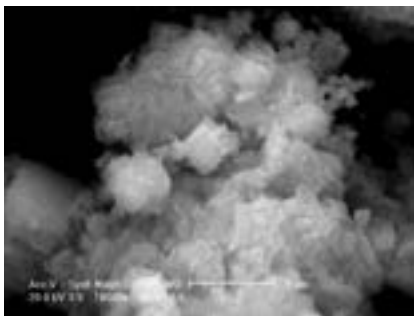


Fig. B.10.a: Immagine SEM a grande ingrandimento HT2 dopo trattamento termico 700 °C per 8 h

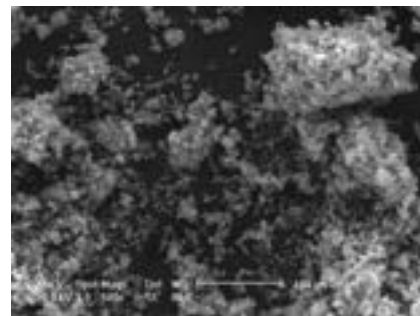


Fig. B.10.b: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT2 dopo trattamento termico 700 °C per 8 h

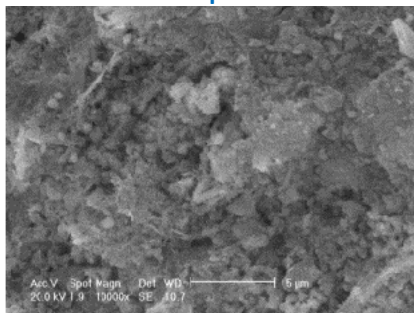


Fig. B.11.a: Immagine SEM a grande ingrandimento HT2 dopo il test a T=600 °C; P=1 atm; 6,3%CO₂

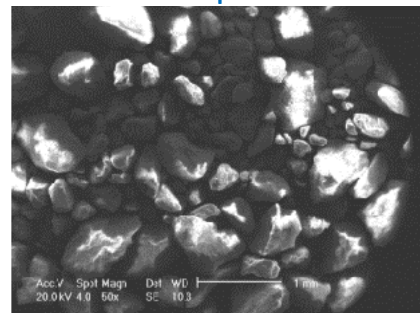


Fig. B.11.b: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT2 dopo il test a T=600°C; P=1 atm; 6,3%CO₂



Fig. B.12.a: Immagine SEM a grande ingrandimento HT2K dopo essiccazione 120 °C per 24 h

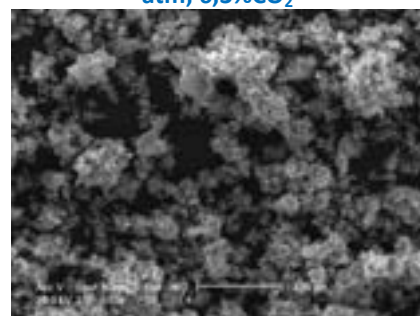


Fig. B.12.b: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT2K dopo essiccazione 120 °C per 24 h

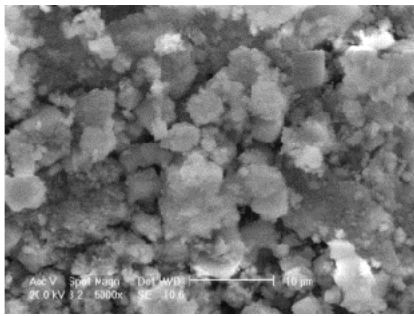


Fig. B.13.a: Immagine SEM a grande ingrandimento HT2K dopo trattamento termico 700 °C per 8h

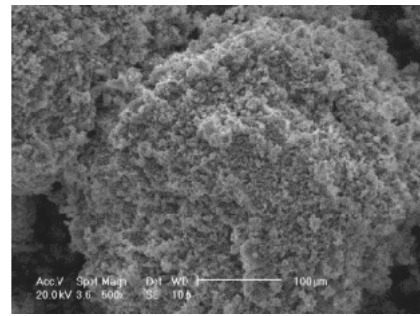


Fig. B.13.b: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT2K dopo trattamento termico 700 °C per 8h

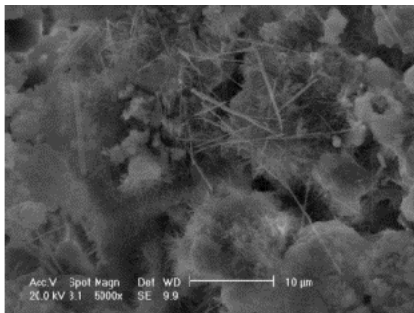


Fig. B.14.a: Immagine SEM a grande ingrandimento HT2K dopo il test a T=350 °C; P=1 atm; 6,3%CO₂

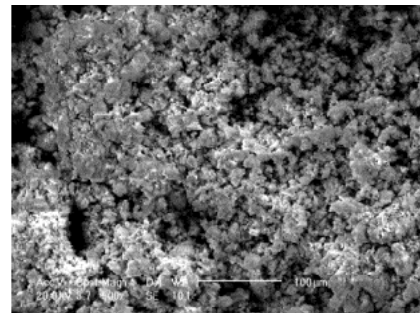


Fig. B.14.b: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT2K dopo il test a T=350 °C; P=1 atm; 6,3%CO₂

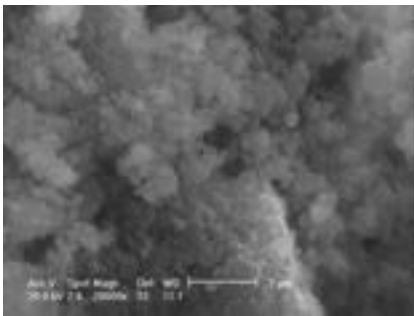


Fig. B.15.a: Immagine SEM a grande ingrandimento HT3 dopo essiccazione 120 °C per 24 h

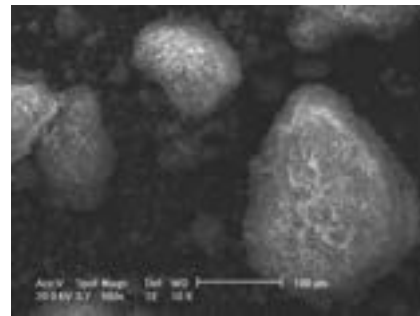


Fig. B.15.b: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT3 dopo essiccazione 120 °C per 24 h

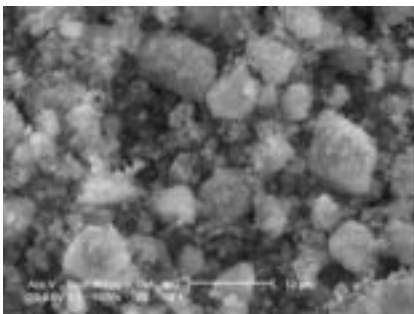


Fig. B.15.a: Immagine SEM a grande ingrandimento HT3 dopo trattamento termico 700 °C per 8 h

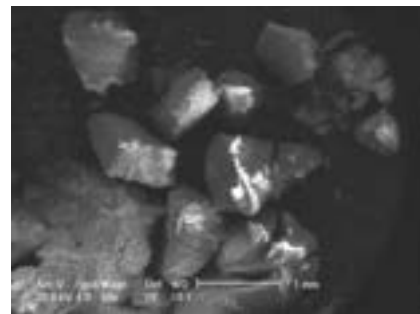


Fig. B.15.b: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT3 dopo trattamento termico 700 °C per 8 h

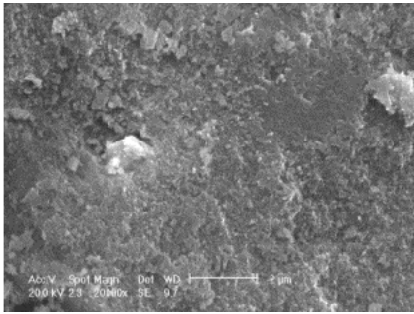


Fig. B.16.a: Immagine SEM a grande ingrandimento HT3 dopo il test a T=600°C; P=1 atm; 6,3%CO₂

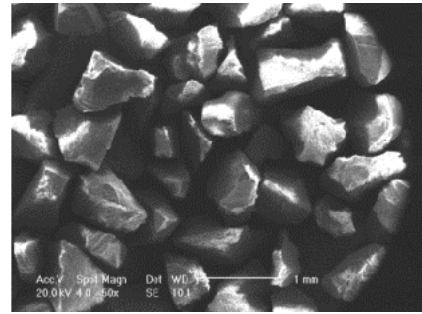


Fig. B.16.b: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT3 dopo il test a T=600°C; P=1 atm; 6,3%CO₂

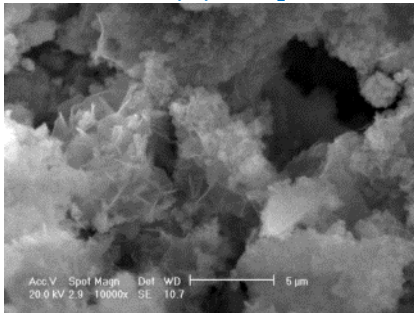


Fig. B.17.a: Immagine SEM a grande ingrandimento HT3K dopo essiccazione 120 °C per 24 h

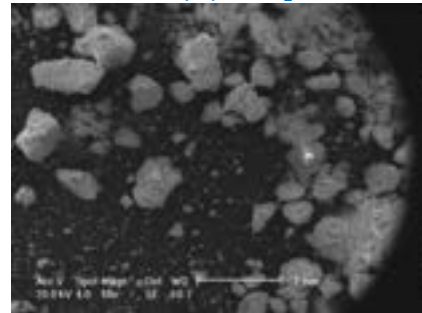


Fig. B.17.b: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT3K dopo essiccazione 120 °C per 24 h

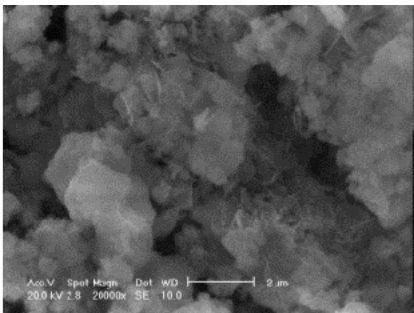


Fig. B.18.a: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT3K dopo trattamento termico 700 °C per 8 h

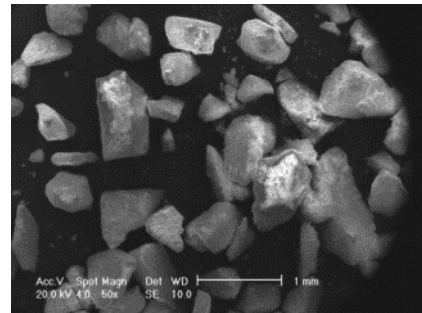


Fig. B.18.b: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT3K dopo trattamento termico 700 °C per 8 h

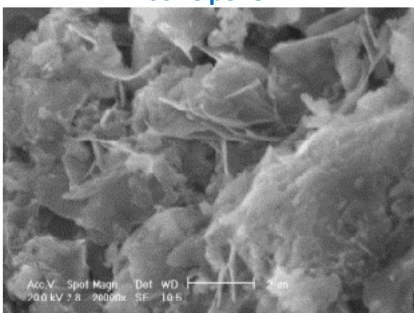


Fig. B.19.a: Immagine SEM a grande ingrandimento HT3K dopo il test a T=350 °C; P=1 atm; 6,3%CO₂

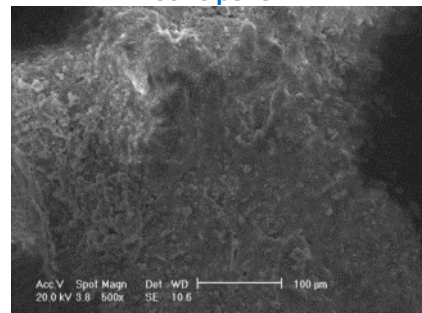


Fig. B.19.b: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT3K dopo il test a T=350 °C; P=1 atm; 6,3%CO₂

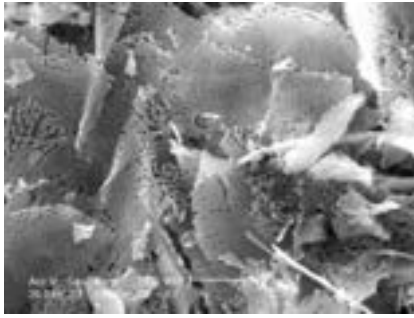


Fig. B.20.a: Immagine SEM a grande ingrandimento HT3K dopo il test a T=600 °C; P=1 atm; 6,3%CO₂

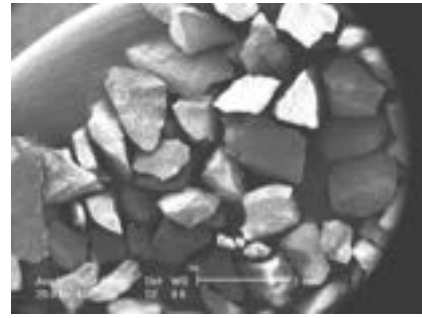


Fig. B.20.a: Immagine SEM a piccolo ingrandimento HT3K dopo il test a T=600°C; P=1 atm; 6,3%CO₂