



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



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

Screening sperimentale di innovativi sistemi di accumulo termochimico basati su ossidi metallici e carbonati

A. Spadoni, S. Sau, A.C. Tizzoni, M. Lanchi, F. Varsano,
N. Corsaro, A. De Girolamo Del Mauro, E. Mansi, T. Delise,
L. Turchetti, C. Frittella

Screening sperimentale di innovativi sistemi di accumulo termochimico basati su ossidi metallici e carbonati.

A. Spadoni, S. Sau, A. Tizzoni, M. Lanchi, N. Corsaro, L. Turchetti, A. De Girolamo Del Mauro: DTE/STSN/SCIS
F. Varsano: SSPT/PROMAS/MATPRO
E. Mansi: FSN/FISS/SNI
T. Delise: SSPT/PROMAS/TEMAF
C. Frittella: tesista presso ENEA da Università La Sapienza di Roma, Dipartimento di Ingegneria Chimica.

Report Ricerca di Sistema Elettrico, Dicembre 2019

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: 1

Progetto: 1.2 Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: 2 - Accumulo Termico

Linea di attività: LA2.3 - Accumulo termochimico: screening sperimentale di materiali

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone, ENEA

Responsabile del Work package: Raffaele Liberatore, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 ACCUMULO TERMOCHIMICO: ASPETTI TEORICI.....	7
2.2 SCREENING TEORICO DEI SISTEMI REATTIVI.....	9
2.2.1 <i>Idruri Metallici</i>	9
2.2.2 <i>Idrossidi</i>	9
2.2.3 <i>Carbonati</i>	10
2.2.4 <i>Ossidi</i>	11
2.3 SISTEMA CAO SU MAYENITE/CACO ₃	13
2.3.1 <i>Materiali e metodi</i>	13
2.3.2 <i>Proprietà strutturali e morfologiche del materiale di partenza</i>	17
2.3.3 <i>Analisi termogravimetrica: cicli di carbonatazione e decarbonatazione</i>	20
2.3.3.1 Effetto della temperatura di carbonatazione.....	20
2.3.3.2 Effetto della durata della carbonatazione.....	26
2.3.3.3 Effetto della durata della calcinazione.....	28
2.3.3.4 Effetto dell'invecchiamento.....	28
2.3.3.5 Test di stabilità (30 cicli).....	32
2.3.3.6 Stima preliminare densità energetica.....	32
2.4 SISTEMA REDOX A BASE DI OSSIDO DI MANGANESE.....	33
2.4.1 <i>Materiali e metodi</i>	33
2.4.2 <i>Risultati ottenuti</i>	34
2.4.2.1 Processi di scarica e scarica per il sistema Mn ₃ O ₄ / Mn ₂ O ₃	34
2.4.2.2 Processi di scarica e scarica per il Campione I.....	36
2.4.2.3 Processi di scarica e scarica per il Campione II.....	39
2.4.2.4 Caratterizzazione termo-fisica sul materiale selezionato (Campione II- Spinello di manganese).....	42
2.4.3 <i>Sostenibilità ambientale</i>	46
3 CONCLUSIONI.....	46
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	48

Sommario

I sistemi di accumulo termochimico sono basati su materiali reagenti soggetti ciclicamente a reazioni reversibili che consentono di immagazzinare l'energia termica sotto forma di energia chimica. Oltre a presentare un'elevata densità di accumulo, tali sistemi sono idonei ad uno stoccaggio termico di lunga durata, essendo attivati solo in determinate condizioni di pressione e temperatura. Sulla base dell'esperienza maturata da ENEA nell'ambito dell'accumulo termico a calore sensibile e latente, è stata di recente attivata una linea di ricerca dedicata allo sviluppo di sistemi termochimici compatibili con applicazioni ad alta temperatura, prendendo in considerazione un'ampia selezione di materiali. In questo primo anno di attività, l'esame è stato focalizzato su due macro-categorie di materiali: ossidi metallici e carbonati, sottoposti a cicli di reazioni redox e carbonatazione/de-carbonatazione, rispettivamente. Obiettivo del lavoro è l'identificazione dei materiali più promettenti, in termini di prestazioni e compatibilità ambientale, e l'ottimizzazione degli stessi ai fini della stabilità ai ciclaggi termici prolungati.

Riguardo alla categoria degli ossidi metallici, nel presente studio sono stati realizzati due nuovi materiali a base di ossido di manganese, puntando ad ottenere granuli di dimensioni ottimali attraverso l'aggiunta di γ -allumina durante la sintesi, e seguendo due procedure preparative diverse. Il materiale con le caratteristiche migliori tra i due, è stato quindi selezionato e caratterizzato, e la sua densità energetica e le proprietà chimico-fisiche sono state valutate e confrontate con i dati presenti in letteratura. Il materiale selezionato, lo spinello $\text{MnAl}_2\text{O}_4/\text{MnAl}_2\text{O}_{4-6}$, ha mostrato una struttura stabile, ed essendo la matrice di dimensioni adeguate, può essere direttamente utilizzato in reattori a letto fisso con perdite di carico accettabili. Lo spinello considerato, in prima analisi, presenta un metodo di preparazione semplice e particolarmente scalabile e un basso impatto ambientale. Il sistema risulta avere un'entalpia di reazione di circa 133 J/g, ma tale valore può essere significativamente incrementato ottimizzando i metodi di sintesi dello spinello.

Per quanto riguarda il sistema ossido/carbonato, nel presente lavoro è stato sintetizzato e caratterizzato un materiale costituito da una fase attiva, CaO, supportata su matrice inerte (mayenite, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$), che assorbe e rilascia reversibilmente anidride carbonica. La fase attiva, pari al 75% in peso, è stata dispersa nella matrice di mayenite a partire da due diversi metodi di preparazione, ossia via sol-gel (A) e per impregnazione (B). I materiali ottenuti hanno mostrato differenze sostanziali nella proprietà morfologiche, che si riflettono nelle proprietà finali. In particolare entrambi i materiali sintetizzati (A e B) hanno fornito prestazioni soddisfacenti, ma il campione B ha dimostrato proprietà migliori sia in termini di conversione del CaO, che di stabilità nel tempo. Il materiale mostra infatti conversioni molto elevate: ad 800°C si riscontra, per tempi lunghi, una conversione pressoché unitaria del CaO in CaCO_3 , mentre la conversione scende all'84% per tempi di carbonatazione pari a 120 minuti e al 73% per tempi di carbonatazione pari a 20 minuti. Il campione A ha fornito risultati meno performanti in termini di conversione, e necessita di un periodo di condizionamento iniziale all'aria, ma presenta il vantaggio di una fase preparativa più semplice e meno onerosa del campione B.

In conclusione i risultati ottenuti per i due sistemi reattivi (ossido/carbonato e redox metallico) sviluppati nel presente lavoro dimostrano la validità tecnica del loro impiego in ambiti applicativi diversi: il CaO supportato su mayenite per il recupero di calore in sistemi energetici o industriali in cui venga prodotta/recuperata CO_2 , e lo spinello di manganese per l'utilizzo in sistemi aperti utilizzando aria come fluido termovettore.

1 Introduzione.

Le tecnologie di accumulo dell'energia termica possono svolgere un'azione chiave nel settore energetico e industriale e sono destinate a crescere nel prossimo futuro, sia in termini di applicazioni che di efficienza e affidabilità. I principi di base della conservazione del calore sono noti da sempre e sono stati applicati per oltre un secolo in ambienti domestici e industriali, contribuendo significativamente all'utilizzo efficiente dell'energia.

D'altra parte la crescente attenzione verso l'aspetto dell'efficienza energetica nel settore civile e industriale, catalizzata dall'urgenza ambientale prodotta dalla massiccia emissione di gas serra e testimoniata dal nuovo quadro normativo EU, che prevede al 2030 un obiettivo di efficienza energetica del 32,5%, con una clausola al rialzo nel 2023, ha di recente innescato un interesse specifico verso il tema dell'accumulo termico come strumento di efficientamento, sia attraverso il recupero del calore di scarto nei processi industriali e civili (riscaldamento/raffrescamento di edifici), sia attraverso l'ottimizzazione degli scambi termici nei cicli energetici complessi. L'evoluzione dei sistemi energetici ha infatti aperto nuove strade per l'accumulo dell'energia termica, riconosciuta come tecnologia abilitante e trasversale che può essere applicata in vari settori e che può agevolare l'accoppiamento tra i sistemi elettrici e termici in vista della transizione verso un sistema energetico/industriale completamente decarbonizzato.

Di recente si stanno affermando nuovi scenari applicativi per l'accumulo termico, sia attraverso l'utilizzo di tecnologie convenzionali in centrali elettriche, reti di teleriscaldamento e processi industriali, al fine di perseguire una maggiore efficienza energetica, un maggiore utilizzo di energia rinnovabile e risparmi sui costi, sia attraverso lo sviluppo di soluzioni avanzate di accumulo a medio/alta temperatura. Appartengono a questa categoria le soluzioni di accumulo a calore sensibile (ad es. sali fusi in sistemi termoclini), calore latente ad alta temperatura per elevati livelli di potenza (ad es. nitrati/carbonati) e sistemi termochimici per la conservazione dell'energia termica di lungo periodo.

Esistono numerosi esempi di sistemi di stoccaggio innovativi che hanno già raggiunto livelli di maturità tecnologica sufficienti a garantirne l'applicabilità commerciale. Tra questi occorre menzionare gli accumuli termici a calore sensibile ad alta temperatura, basati sia su materiali solidi (in bulk o in particelle), sia su materiali liquidi (acqua, olii diatermici, sali fusi), o su sistemi ibridi che combinano fasi solide e liquide.

I sistemi a calore latente e termochimici presentano invece una minore maturità tecnologica ma offrono potenziali vantaggi in termini di densità di accumulo e durata e sono particolarmente idonei all'utilizzo nei processi industriali ad alta temperatura. L'utilizzo di sistemi di accumulo termico nei processi industriali, dove le fonti di calore sono spesso rappresentate da calore di scarto/cascami termici utilizzabili sul posto o da trasferire in altre unità di impianto, può ridurre significativamente il ricorso ai combustibili fossili, rendere più efficienti le operazioni di pre-riscaldamento, e compensare le fluttuazioni delle fonti di energia rinnovabile localmente disponibili.

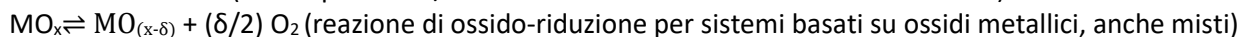
I processi industriali sono responsabili di ingenti quote di consumi termici, considerando che il 32% del fabbisogno energetico globale è da riferirsi alle attività industriali, e il 35% di tale quota è da attribuire al consumo termico di processi ad alta temperatura (>400°C). Attualmente, i sistemi TES si configurano come soluzioni di retrofitting per impianti industriali già esistenti, integrabili come unità di processo aggiuntive che non richiedano la modifica dell'impianto originale, finalizzate ad ottenere vantaggi in termini di flessibilità del processo e/o efficienza energetica.

La ricerca a livello internazionale si muove sia nella direzione dell'ottimizzazione dei materiali, in termini di stabilità, prestazioni e costi, sia sulla linea dell'ingegnerizzazione delle interfacce di accoppiamento accumulo/processo. L'attenzione è anche rivolta all'incremento della durata dell'accumulo termico in vista di un possibile disaccoppiamento temporale e geografico tra la sorgente di calore e l'utenza termica. In questa prospettiva l'accumulo di tipo termochimico può rappresentare una tecnologia chiave per applicazioni ad alta temperatura, basandosi su sistemi chimici attivabili solo in determinate condizioni di pressione e temperatura, e pertanto idonei ad un immagazzinamento termico di lunga durata non soggetto a perdite termiche rilevanti. I sistemi di accumulo termochimico del calore utilizzano materiali reagenti soggetti a fasi

cicliche di conversione (ad es. idratazione-disidratazione, carbonatazione-decarbonatazione, ossidoriduzione, ecc.), a cui si associa alternativamente l'assorbimento (reazione endotermica) e il rilascio (reazione esotermica) dell'energia termica, consentendo di fatto l'immagazzinamento del calore sotto forma di energia chimica (Figura 1).

Numerosi ed evidenti sono i vantaggi dello stoccaggio termochimico rispetto alle altre tecniche di accumulo: alta densità di stoccaggio, alta stabilità termica dell'accumulo con possibilità di immagazzinamento a lungo termine, livelli di temperatura potenzialmente elevati. Ad oggi la ricerca è focalizzata sulla definizione di possibili materiali e soluzioni di processo, con lo scopo di garantire alte rese di reazione e elevata ciclabilità dei componenti. Non esistono tuttavia installazioni prototipali o impianti dimostrativi di tale tecnologia, ma numerose sono le proposte di processo testate su scala laboratorio (TRL3/4) in diversi contesti di ricerca internazionali [1],[2],[3],[4].

Il presente lavoro si inserisce nell'ambito delle attività condotte da ENEA per lo sviluppo di sistemi di stoccaggio termico ad alta temperatura facilmente realizzabili e trasportabili, affidabili e di semplice manutenzione. In particolare l'attenzione è rivolta a reazioni reversibili gas-solido operanti a temperature comprese nell'intervallo 700-950°C, e a due macro-categorie di materiali: ossidi metallici e carbonati, sottoposti a cicli di reazioni redox e carbonatazione/de-carbonatazione, rispettivamente. Le reazioni reversibili di interesse, che sono endotermiche nello step di decomposizione (fase di carica termica), ed esotermiche nello step di carbonatazione/ossidazione (fase di scarica termica), sono di seguito riportate:



Al fine di individuare sistemi reattivi idonei all'accumulo termochimico, nell'ambito del presente lavoro è stato effettuato uno screening sperimentale sia di materiali già proposti in letteratura e non completamente caratterizzati, sia di nuovi materiali sintetizzati da ENEA con un focus specifico sulla compatibilità ambientale e sulle prestazioni.

In particolare sono stati prevalentemente considerati materiali supportati su matrice inerte, sintetizzati e successivamente testati in termobilancia al fine di verificarne la stabilità sotto cicli termici prolungati a pressione atmosferica.

Sono inoltre state effettuate caratterizzazioni microstrutturali pre e post-trattamento per identificare eventuali modifiche morfologiche associate ai cicli di carica e scarica termica. Sulla base dello screening sperimentale sono stati identificati i materiali e i processi di sintesi più promettenti, sia in termini di stabilità al ciclaggio termico, sia di cinetica intrinseca di reazione.

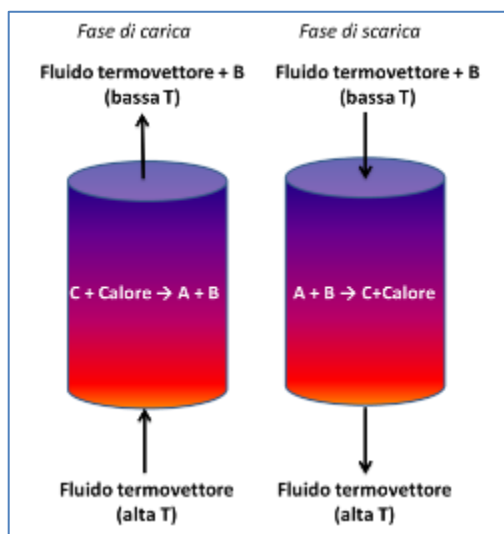


Figura 1. Principio di funzionamento sistemi TCS.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati.

Lo storage termochimico come soluzione di processo per l'immagazzinamento di energia termica ad alta temperatura si basa, ad oggi, su reazioni reversibili di tipo gas-solido, essenzialmente riconducibili a quattro macrocategorie di materiali: idruri metallici, ossidi, carbonati ed idrossidi, in cui si sfrutta l'effetto esotermico nella fase di rilascio (scarica) del calore e l'effetto endotermico nella fase di carica.

Nel presente lavoro, in primo luogo, è brevemente presentata una sintesi degli aspetti teorici dell'accumulo termochimico, seguita da una ricognizione delle coppie reattive potenzialmente applicabili alle temperature operative di interesse. Sulla base di tale indagine preliminare vengono successivamente selezionati due tra i sistemi più promettenti, tenendo conto, oltre che degli aspetti di compatibilità ambientale e bassa tossicità, della densità di accumulo energetico e della fattibilità effettiva del processo, anche in vista dell'attività di caratterizzazione sperimentale dei materiali in condizioni semi-reali, da effettuare nel secondo e terzo anno di attività. In particolare l'attenzione è rivolta sia a un sistema redox metallico poco studiato, ossia $MnAl_2O_4$ / $MnAl_2O_{4-\delta}$ (spinello), sia a un sistema ossido/carbonato già consolidato nell'ambito della cattura della CO_2 , ma innovativo per lo storage termochimico, come la coppia $CaO/CaCO_3$ supportata su mayenite ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$). Per entrambi i sistemi, nel presente studio, si è partiti dalla sintesi del materiale, secondo due o più metodi di preparazione, seguita da un'attenta caratterizzazione morfologica e strutturale. Il materiale ottenuto è stato ottimizzato puntando a migliorare le proprietà termiche, la conversione e la stabilità al ciclaggio prolungato (definita anche come "ciclabilità"). A tale scopo è stata effettuata una estensiva campagna sperimentale, basata su prove termo-gravimetriche a diverse temperature e condizioni operative. In particolare è stato indagato il ruolo della temperatura, della durata del ciclo di carica e scarica, delle condizioni di rigenerazione, e delle proprietà morfologiche del materiale sulle prestazioni del sistema.

2.1 Accumulo termochimico: aspetti teorici.

Lo stoccaggio termochimico (TCS, ThermoChemical Storage) prevede l'utilizzo di reazioni reversibili che ciclicamente assorbono e rilascino energia termica attraverso la rottura e la formazione di legami chimici. Con tale metodo, pertanto, l'energia termica viene immagazzinata nei prodotti di reazione sotto forma di energia chimica. Le reazioni gas-solido sono ad oggi quelle maggiormente studiate nell'ambito dello storage termochimico. Le principali caratteristiche che identificano la validità di un sistema TCS sono le seguenti [5],[6]:

- elevata entalpia di reazione (richiesta per massimizzare la capacità di stoccaggio);
- completa reversibilità della reazione diretta e inversa e mantenimento di alte rese per numerosi cicli di carica/scarica;
- assenza di reazioni secondarie;
- adeguata cinetica: entrambe le reazioni devono essere sufficientemente veloci da garantire rapido assorbimento ed emissione di energia;
- bassa differenza di temperatura tra carica e scarica per ridurre al minimo le perdite di exergia;
- buon trasferimento di calore tra il fluido termovettore (HTF, heat transfer fluid) e mezzo di stoccaggio;
- economicità e facile reperibilità;
- tossicità molto bassa o assente;
- bassa corrosività e infiammabilità.

La selezione della coppia reattiva idonea ad una particolare applicazione dipende strettamente dalle specifiche di processo relative sia alla fonte di energia termica (recupero di cascami termici/calore di scarto), sia all'unità di produzione di energia e/o utilizzo del calore. In particolare, gli aspetti cui si pone maggiore attenzione sono:

- condizioni operative di temperatura e pressione;
- livello di temperatura ottenibile;
- tempi di carica e scarica;

- natura del fluido termovettore (assume particolare importanza se richiesto come fluido di processo nell'unità a valle dello stoccaggio).

Da un punto di vista termodinamico, le reazioni reversibili eterogenee di dissociazione sono caratterizzate da un'elevata entalpia di reazione (ΔH_{rx}), e un'elevata variazione entropica (ΔS_{rx}). La temperatura di equilibrio (turning temperature, T_{eq}) è definita dal secondo principio della termodinamica come il rapporto tra entalpia ed entropia di reazione:

$$T_{eq} = \frac{\Delta H_{rx}}{\Delta S_{rx}} \quad \text{Eq. 1}$$

Per effetto dei limiti tecnologici legati ai materiali, per la fase di carica termica, nel presente lavoro, si considerano temperature inferiori ai 1000°C, mentre per la fase di scarica si considerano temperature superiori ai 500°C [7].

Prendendo come riferimento la generica reazione gas-solido:



si può osservare che:

- nella fase di carica termica ($T > T_{eq}$), il reagente R (s, ossia nello stato solido) assorbe energia (Heat) e si dissocia nei due componenti C e G (g, ossia nello stato gassoso). La quantità di energia richiesta, e quindi stoccata (indicata con Q), per la dissociazione del reagente dipende dall'entalpia di reazione (ΔH_{rx}) e dal numero di moli (n_r) consumate del componente R:

$$Q = n_r \Delta H_{rx} \quad \text{Eq. 3}$$

- nella fase di scarica, il recupero dell'energia immagazzinata avviene a seguito della reazione tra i reagenti C e G con formazione nuovamente di R e, appunto, di calore.

I prodotti di dissociazione possono essere tipicamente immagazzinati separatamente: liquidi e solidi, possono essere stoccati a temperatura ambiente in modo da ridurre al minimo le perdite di energia durante il periodo di immagazzinamento e consentire il facile trasporto; i gas devono essere raffreddati e successivamente pressurizzati o liquefatti. Sono pertanto inevitabili le perdite termiche nella fase di raffreddamento di C e G successiva alla carica [6]. La trascurabile dissipazione termica durante il periodo di immagazzinamento a temperatura ambiente rende lo stoccaggio termochimico appropriato sia per lo stoccaggio a breve termine che per lo stagionale. Quest'ultimo aspetto, associato alla possibilità di immagazzinare energia a diversi livelli di temperatura in base alla coppia reattiva selezionata, e associato all'elevata densità di stoccaggio che caratterizza i materiali d'accumulo, conferisce ampia versatilità al metodo termochimico e giustifica il grande interesse che il mondo scientifico gli sta attualmente rivolgendo.

Allo stato attuale, l'implementazione e diffusione di questa metodologia di accumulo, tuttora in fase di studio e di ottimizzazione su scala laboratorio, è limitata dalla intrinseca complessità tecnologica.

Di seguito viene presentata una panoramica di possibili coppie reattive, di tipo gas-solido, utilizzabili per accumuli termici a temperature inferiori a 1000°C. In particolare sono state considerate quattro macro-categorie di materiali, idruri metallici, idrossidi, carbonati ed ossidi, e per ciascuna macro-categoria è stato riportato un breve stato dell'arte, evidenziando aspetti tecnici quali la densità di accumulo energetico e la fattibilità effettiva del processo.

2.2 Screening teorico dei sistemi reattivi.

2.2.1 Idruri Metallici

Le reazioni reversibili a base di idruri metallici (Tabella 1) sono state ampiamente studiate nell'ambito delle tecnologie di accumulo dell'idrogeno. Negli anni '90 tali sistemi sono stati presi in considerazione come validi candidati per l'immagazzinamento di energia termica, soprattutto grazie all'elevata densità di accumulo ed all'elevata stabilità: se si opera in ciclo chiuso, il materiale mantiene invariata la capacità di assorbimento anche oltre i mille cicli carica/scarica ([5], [8]). Tuttavia, tali sistemi risultano difficilmente applicabili, soprattutto a causa dell'elevata corrosività, della necessità di un adeguato sistema di stoccaggio dell'idrogeno, della bassa velocità di reazione, della tendenza alla sinterizzazione, e della necessità di lavorare ad alte pressioni, anche oltre i 100 bar, per poter operare nel range di temperatura d'interesse.

I materiali a base di Mg sono i più studiati perché poco costosi, presentano un'elevata entalpia di reazione ed una discreta reversibilità. In particolare, gli idruri di Magnesio-Ferro, hanno dimostrato un'ottima stabilità termica, ma richiedono elevate pressioni di esercizio. L'idruro di calcio, CaH_2 , è un idruro operante a pressione atmosferica e temperatura di circa 900°C : nel 2012, l'Australiana Solar Electronics Company ha progettato un sistema di accumulo che, integrato ad un impianto solare a torre centrale a ad un motore Stirling ad alta efficienza, è in grado di garantire un output continuo di $100 \text{ kW}_{\text{el}}$. Per tale sistema risultano necessarie 3 tonnellate di Ca per garantire 18 h di stoccaggio [9].

Tabella 1 Reazioni gas-solido a base di idruri

Reazione	$T_{\text{eq}_1 \text{ bar}}$ ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{rx} (kJ/mol H_2)
$\text{MgH}_2 \leftrightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$	280	75
$\text{NaMgH}_3 \leftrightarrow \text{NaH} + \text{Mg} + \text{H}_2$	380	86
$\text{Mg}_2\text{FeH}_6 \leftrightarrow \text{Fe} + 2\text{Mg} + 3\text{H}_2$	320	77
$\text{MgNiH}_4 \leftrightarrow \text{Mg}_2\text{Ni} + 2\text{H}_2$	250	62
$\text{CaH}_2 \leftrightarrow \text{Ca} + \text{H}_2$	950	181

2.2.2 Idrossidi

Gli Idrossidi maggiormente studiati nell'ambito dello storage termochimico sono l'idrossido di magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e l'idrossido di calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Tabella 2). Il primo opera a livelli di temperatura medio-bassi, mentre il secondo opera tra 400 e 700°C ed è ritenuto tra i materiali più promettenti per lo stoccaggio termochimico. Poiché è stato studiato sin dagli anni '80 [10], il know-how sugli aspetti chimici e cinetici di tale sistema reattivo è sufficientemente consolidato.

Il grande interesse rivolto alla coppia reattiva $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ va attribuito alla sua economicità (50 euro/ton [3]), facile reperibilità, non tossicità ed eco-compatibilità. Inoltre la densità di stoccaggio è significativa, circa 1330 kJ/Kg [3], con una elevata velocità di reazione e una sostanziale stabilità chimica anche dopo numerosi cicli [11]. Più precisamente, la stabilità del materiale è stata ampiamente verificata sia mediante prove termogravimetriche in laboratorio [11], sia mediante test su reattori, dalla scala di laboratorio [12] a quella pilota [2], con il mantenimento di elevate conversioni (tra il 77% e il 96%) fino ad oltre 100 cicli. In letteratura l'attività di analisi e modellazione cinetica del sistema reattivo [15],[11] è proseguita in parallelo con le attività di caratterizzazione sperimentale del materiale [13],[14], pervenendo anche alla validazione mediante test termogravimetrici.

Le principali criticità del sistema in esame sono la tendenza ad agglomerare e, per il $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la notevole espansione volumica delle singole particelle, che limita la possibilità di utilizzare tale materiale sotto forma di pellets. La ricerca è pertanto focalizzata sulla definizione di diverse soluzioni reattoristiche, quali reattori ottimizzati a letto fisso a contatto diretto tra solido e fluido termovettore. La possibilità di utilizzare il reattore a contatto indiretto come unità di stoccaggio di energia termica è stata testata, oltre che su reattori in scala di laboratorio, anche su scala tecnologicamente rilevante ($10 \text{ kW}_{\text{th}}/25\text{Kg}$ di materiale) [1],[2].

Studi più recenti sono focalizzati su una configurazione alternativa di reattore, a letto mobile, capace di garantire un efficace scambio termico e di ridurre il fenomeno di agglomerazione. Il DLR, particolarmente attivo nell'ambito dello sviluppo del sistema reattivo $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$, ha realizzato, su scala pilota, un reattore a letto mobile le cui prestazioni sono, attualmente, in fase di caratterizzazione [3].

Tabella 2. Reazioni gas-solido a base di idrossidi

Reazione	T_{eq} (°C)	ΔH_{rx} (kJ/mol)
$\text{Ca}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	479	109
$\text{Mg}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	258	84
$\text{Fe}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	150	56.44
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{SrO} + \text{H}_2\text{O}$	579	126
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{BaO} + \text{H}_2\text{O}$	988	105

2.2.3 Carbonati

I sistemi termochimici basati sui carbonati, le cui reazioni reversibili di riferimento sono riportate in Tabella 3, sono virtualmente idonei ad accumuli ad alta densità di energia. Attualmente il carbonato di magnesio risulta di scarso interesse nell'ambito dell'accumulo termochimico e la letteratura propone principalmente analisi termodinamiche e cinetiche relative alla reazione di decomposizione [16], [17] e studi sulla capacità di assorbimento della CO_2 del carbonato puro [20] o supportato [18], [19].

Il carbonato di calcio, invece, è considerato tra i materiali più promettenti nell'ambito dello stoccaggio termochimico ad alta temperatura, e ciò dipende dai seguenti fattori [21]:

- elevata densità di accumulo di energia, fino a circa 3 GJ/m^3 ;
- temperatura di decomposizione compresa tra i 700 e i 1000°C con una pressione parziale di CO_2 variabile nel range $0\text{-}10$ bar;
- facilità di reperimento del materiale;
- basso costo del materiale;
- assenza di tossicità per i prodotti di reazione;
- bassa corrosività delle specie chimiche coinvolte;
- assenza di reazioni secondarie;
- facilità di separazione dei prodotti di reazione.

Nonostante ciò, il carbonato di calcio tal quale non può essere vantaggiosamente impiegato in ambito TES a causa della bassa stabilità al ciclaggio ripetuto. Abanadez ha rilevato che la capacità di uptake della CO_2 da parte del CaO ha un brusco decadimento dopo i primi 20 cicli, passando da una conversione pari a 80% (primo ciclo) fino ad una conversione pari al 17% al 20° ciclo. [41]. Ciò è ascrivibile a due fattori: la tendenza a sinterizzare e la parziale occlusione dei pori. La sinterizzazione è un fenomeno innescato dal riscaldamento del materiale, che causa variazioni nella forma e nella dimensione dei pori, in genere un aumento della dimensione dei macropori, nonché una crescita della dimensione dei grani. L'altro fattore, più marginale, ossia la parziale occlusione o restringimento (shrinking) dei pori di piccole dimensioni ($< 200 \text{ nm}$), in cui gli scambi gas-solido avvengono preferenzialmente e più efficacemente [42], è dovuto alla formazione di CaCO_3 . Per migliorare la capacità del sorbente sottoposto a ripetuti cicli vengono suggerite diverse soluzioni, come il pretrattamento termico del carbonato di calcio [22], [23] o l'idratazione con vapore d'acqua [24], [25]. Un'alternativa è la sintesi di nuovi sorbenti sintetici capaci di resistere alla sinterizzazione per un numero elevato di cicli. In particolare, la dispersione della fase attiva di CaO su mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$), che funge da matrice stabile ed inerte [26-28], è risultata particolarmente interessante nell'ambito delle tecniche di cattura della CO_2 : i test condotti su CaO supportato hanno mostrato un assorbimento della CO_2 fino a $0,374$

g-CO₂/g-sorbente (pari a 67% w/w di conversione ad una temperatura di carbonatazione di 750°C ed un carico di CaO libero di circa 80% w/w) dopo 35 cicli di carbonatazione/calcinazione [26] e 0,375 g-CO₂/g-sorbente (corrispondente ad una conversione di 56 % w/w ad una temperatura di 690°C con un carico di CaO libero di 85 % w/w) dopo 45 cicli ripetuti [29]. Nell'ambito dello stoccaggio termochimico tale materiale è stato proposto di recente da ENEA, con uno studio preliminare che ne ha evidenziato proprietà particolarmente promettenti [30]. Per tale motivo, nell'ambito del presente lavoro, tale sistema è divenuto oggetto di una approfondita indagine sperimentale.

Tabella 3. Reazioni gas-solido a base di carbonati

Reazione	T _{eq} (°C)	ΔH _{rx} (kJ/mol)
ZnCO ₃ ↔ ZnO + CO ₂	133	67
MgCO ₃ ↔ MgO + CO ₂	397	125
FeCO ₃ ↔ FeO + CO ₂	180	57.4
CaCO ₃ ↔ CaO + CO ₂	837	178

2.2.4 Ossidi

Le reazioni di ossidoriduzione sono tra le più studiate nell'ambito dello stoccaggio termochimico, sia per l'elevata densità di accumulo ottenibile in un ampio range di temperatura (600-1000 °C), sia perché consentono di impiegare aria come fluido termovettore e come reagente. Ciò permette di operare in ciclo aperto risolvendo il problema di stoccaggio del gas, contrariamente a quanto succede con gli idrossidi e con i carbonati.

In letteratura sono numerosi i materiali a base di ossido metallico proposti per lo stoccaggio termochimico [31], ma da uno screening basato sulle condizioni reattive, i costi e la reperibilità del materiale, quelli che appaiono maggiormente promettenti sono l'ossido di bario BaO₂, l'ossido di cobalto Co₃O₄ e l'ossido di manganese Mn₂O₃ (Tabella 4).

La coppia reattiva BaO₂/BaO è stata in realtà poco studiata, perché di base presenta una bassa conversione ed una limitata ciclabilità. Nella fase di ossidazione, la conversione è pari a circa 85% anche operando in condizioni severe (a 1027°C e 10 bar [32]) e la reattività del materiale risulta fortemente limitata già dopo il primo ciclo di carica/scarica [33].

L'ossido di Cobalto, sebbene presenti svantaggi quali l'elevata tossicità e gli alti costi, è da sempre identificato come uno dei sistemi più performanti per lo stoccaggio termochimico, principalmente grazie all'eccellente ciclabilità, superiore ai 100 cicli [34] e all'elevata densità energetica prossima ai 400 J/g [35]. Il sistema è stato oggetto di numerosi lavori in letteratura, con test sia su scala laboratorio, che su scala pilota. Gli studi termogravimetrici effettuati su polvere commerciale di Co₃O₄ hanno identificato un intervallo termico operativo ottimale compreso tra 800 e 1000°C. In tali condizioni è possibile ottenere la massima velocità di reazione, minimizzando il fenomeno di coarsening dei grani che porta ad una riduzione progressiva dell'area superficiale del materiale, e garantendo così una elevata la ciclabilità. È stato inoltre rilevato che l'aggiunta di Fe₂O₃ in quantità modeste (10% in peso), migliora la ciclabilità del sistema. Oltre a studi su scala laboratorio, sono state condotte campagne sperimentali su configurazioni reattoristiche prototipali, come i reattori rotary kiln, da accoppiare principalmente a torri solari. Le prove di ciclabilità, operate su tali reattori, hanno mostrato come, dopo 100 cicli di carica/scarica operati in aria alla temperatura ottimale, il supporto inerte e il materiale reattivo mantengano la loro integrità e non vi sia perdita di reversibilità [36],[37],[38],[4]. La coppia Mn₂O₃/Mn₃O₄, la cui reazione redox è 6Mn₂O₃ → 4Mn₃O₄ + O₂ risulta, ad oggi, poco studiata. In letteratura sono riportati studi comparativi tra i sistemi redox basati sull'ossido di manganese e l'ossido di cobalto, dai quali risulta che l'ossido di manganese è globalmente meno performante, ma presenta un costo ed una tossicità minore. La cinetica di ossidazione dell'ossido di manganese risulta meno rapida rispetto a quella dell'ossido di cobalto e, a parità di condizioni operative, incompleta: la densità energetica, stimata in un reattore a letto fisso in flusso d'aria, è risultata pari a 110 J/g contro i circa 500 J/g stimati per il Co₃O₄[40];

l'intervallo di temperatura in cui si opera va dai 500-650°C nella fase di ossidazione e tra 920-1000°C nella fase di riduzione [37],[40]. La ciclabilità è stata testata in TGA su 10 cicli mostrando risultati soddisfacenti [39]. Inoltre, esperienza pregressa in ENEA ha mostrato che il problema della lenta cinetica di ossidazione degli ossidi di manganese (che rende scarsamente fruibile il calore accumulato) può essere superato anche mediante l'utilizzo di sistemi di ossidi misti, in particolare il sistema Li/Mn [79]. Una approfondita indagine teorica e sperimentale sistema dei sistemi a base di ossido di manganese, che offra garanzia di bassa tossicità e elevata compatibilità ambientale, risulta pertanto molto interessante, anche ai fini di un miglioramento delle prestazioni. Per tale motivo il sistema redox basato su ossido di manganese è divenuto oggetto di ricerca nel presente lavoro.

Tabella 4. Reazioni gas-solido a base di ossidi

Reazione	T _{eq} (°C)	ΔH _{rx} (kJ/mol)
$\text{Cr}_5\text{O}_{12} \leftrightarrow 2.5\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2.25\text{O}_2$	110	126
$2\text{Li}_2\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{Li}_2\text{O} + \text{O}_2$	150	68.2
$2\text{Mg}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{MgO} + \text{O}_2$	205	21.8
$2\text{PbO}_2 \leftrightarrow 2\text{PbO} + \text{O}_2$	405	62.8
$2\text{PtO}_2 \leftrightarrow 2\text{PtO} + \text{O}_2$	420	62.8
$2\text{Sb}_2\text{O}_5 \leftrightarrow 2\text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$	515	92.5
$4\text{MnO}_2 \leftrightarrow 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	530	41.8
$6\text{UO}_3 \leftrightarrow 6\text{U}_3\text{O}_8 + \text{O}_2$	670	35.2
$2\text{BaO}_2 \leftrightarrow 2\text{BaO} + \text{O}_2$	885	72.5
$2\text{Co}_3\text{O}_4 \leftrightarrow 6\text{CoO} + \text{O}_2$	890	202.5
$2\text{Na}_2\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{Na}_2\text{O} + \text{O}_2$	927	99.6
$\text{Rh}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 2\text{Rh}_2\text{O} + \text{O}_2$	970	249.2
$6\text{Mn}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	1000	31.9

A conclusione di questo screening teorico, i sistemi proposti da ENEA (Figura 2) per una indagine sperimentale, nonché un esame più accurato ed approfondito sono:

- la coppia CaO/CaCO₃ supportata su mayenite, che ENEA ha indagato come sistema di stoccaggio innovativo in uno studio preliminare[30][77], ma che merita ulteriori indagini in termini di metodi preparativi e di controllo dell'ambiente di reazione, con un focus specifico sull'effetto dei principali parametri operativi sulla conversione e sulla stabilità termica, in vista della realizzazione di un prototipo su scala laboratorio;
- la coppia redox a base di ossido di manganese, che presenta margini sostanziali di miglioramento, sia in termini di resa di reazione che di ciclabilità. L'attenzione è principalmente rivolta alla coppia Mn₃O₄/Mn₂O₃ supportata su allumina e sull'ossido misto MnAl₂O₄/MnAl₂O_{4-δ}(spinello), entrambi ottenuti con due metodi preparativi differenti.

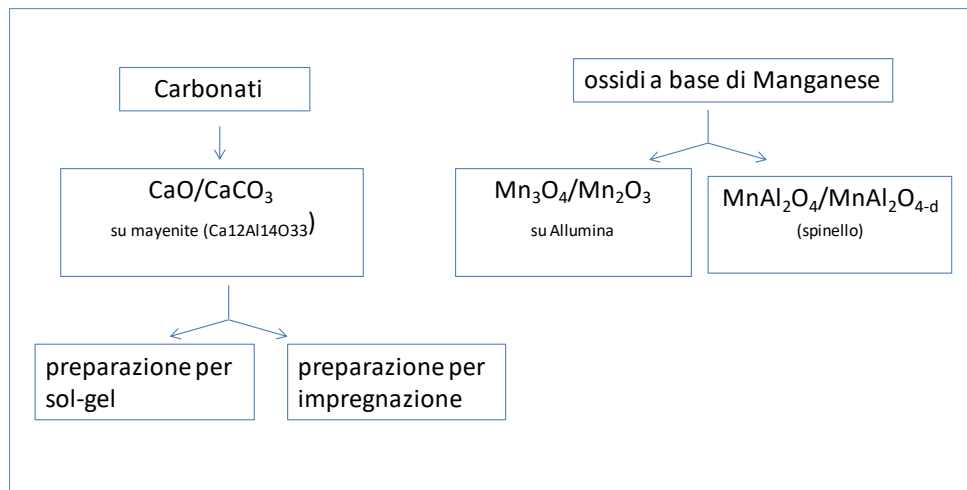
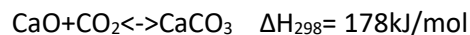


Figura 2. Rappresentazione schematica dei sistemi selezionati e studiati.

2.3 Sistema CaO su mayenite/CaCO₃.

La coppia reattiva CaO/CaCO₃ dispersa su matrice di mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) è soggetta, in condizioni di temperatura e pressione termodinamicamente favorevoli, alla reazione reversibile:



Eq. 4

Come precedentemente menzionato, tale sistema è stato ad oggi considerato nell'ambito del CaO-looping per la cattura dell'anidride carbonica. Sono stati esplorati molti aspetti della reazione reversibile, sia attraverso approcci teorici che sperimentali, quali l'influenza dei principali parametri operativi (temperatura di carbonatazione, temperatura di calcinazione, condizioni di rigenerazione, pressione parziale di CO₂) sulla termodinamica e sulla cinetica della reazione ([26],[27],[28],[29],[43]).

In realtà solo parte di tale know-how è direttamente esportabile allo storage termochimico, in quanto le temperature, i flussi di calore, i tempi di permanenza nel reattore di carbonatazione/calcinazione nell'applicazione di CaO-looping possono essere differenti.

Nel presente lavoro, la fase attiva, costituita da CaO (pari al 75% in peso) è stata dispersa nella matrice di mayenite a partire da due diversi metodi di preparazione, ossia via sol-gel e per impregnazione. Le prestazioni dei due materiali sono state confrontate mediante prove termogravimetriche a temperatura di carbonatazione compresa tra 700 e 800°C, mantenendo la temperatura di calcinazione a 900°C. In particolare è stato indagato l'effetto dei seguenti fattori sulle prestazioni del sistema reattivo al fine di selezionare il materiale migliore in termini di massima conversione e ciclabilità: temperatura nella fase di carbonatazione, durata del ciclo di carica e scarica, condizioni di rigenerazione e proprietà morfologiche del materiale.

2.3.1 Materiali e metodi

Sono di seguito descritti i metodi impiegati per la preparazione del materiale, le tecniche e gli strumenti utilizzati per la caratterizzazione chimico-fisica e morfologica, nonché la procedura adottata per i test di conversione e ciclabilità del sistema reattivo.

Come precedentemente menzionato, la campagna di prove sperimentali è stata effettuata su campioni di ossido di calcio, CaO, supportato su mayenite, ottenuti seguendo due diversi metodi di preparazione.

Nel primo metodo, detto **metodo A**, è stata applicata la tecnica sol-gel, schematizzata in Figura 3. I due precursori, ossia alluminio nitrato nonaidrato Al(NO₃)₃·9H₂O (Acros Organics) e l'ossido di calcio CaO (Acros Organics) sono stati portati in sospensione, omogeneizzati, co-precipitati e calcinati in modo da ottenere il sistema CaO/mayenite con una percentuale in peso rispettivamente di 75/25. In particolare, per ottenere

una quantità finale di 5 grammi, sono stati pesati 4.3566 g di CaO e 4.7327 g di $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, poi trasferiti in una beuta con 22 mL di alcool isopropilico ($(CH_3)_2CHOH$, 99.5% Sigma–Aldrich) e 166 mL di acqua deionizzata e lasciati omogeneizzare sotto agitazione a 70°C per un’ora. Il solvente è stato allontanato portando la beuta a 150°C per circa due ore; successivamente il campione è stato trasferito in un crogiolo e posto in muffola a 300°C (velocità di riscaldamento applicata 5°C/min) per un’ora, poi a 500°C (velocità di riscaldamento applicata 5°C/min) per eliminare i nitrati come NO_x per un'ora, ed infine calcinato a 1000°C (velocità di riscaldamento applicata 5°C/min) per un’ora. In ultimo il campione è stato triturato in un mortaio di giada e ridotto a polvere fine.

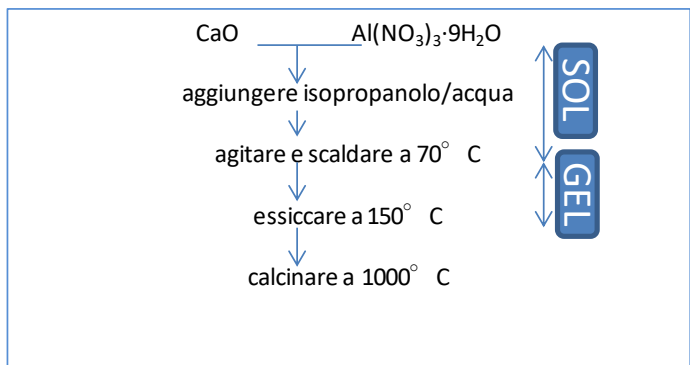


Figura 3. Schema delle operazioni svolte nel metodo sol-gel per la preparazione del campione A.

Nel secondo metodo, detto **metodo B**, è stata applicata la tecnica di impregnazione-calcinazione, schematizzata in Figura 4. Tale tecnica prevede due step: il primo è la preparazione e calcinazione della mayenite, mentre il secondo step consiste nell’impregnazione con ossido di calcio della mayenite ottenuta nella prima fase, che funge da supporto. Per preparare 1.25 g di mayenite, sono stati pesati 4.7326 g di $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e 0.6066 g di CaO, che corrispondono alle quantità stechiometriche per ottenere $12CaO \cdot 7Al_2O_3$. Il tutto è stato trasferito in una beuta, omogeneizzato con 11 mL di alcool isopropilico e 83 mL di acqua deionizzata a 70°C per un’ora. È stata poi seguita la procedura sopra descritta per il metodo A. A questo punto, sono stati pesati 0.5 g del campione di mayenite calcinata, e a questi sono stati addizionati 1.5 g di CaO, 4.4 ml di isopropanolo, e 33.2 ml di H_2O deionizzata. La miscela così composta è stata posta sotto agitazione su piastra riscaldante, sempre nelle condizioni di temperatura sopra descritte. Dopo aver eliminato il solvente, il materiale è stato portato a secchezza, ed è stata effettuata la calcinazione, rispettando la procedura già descritta.

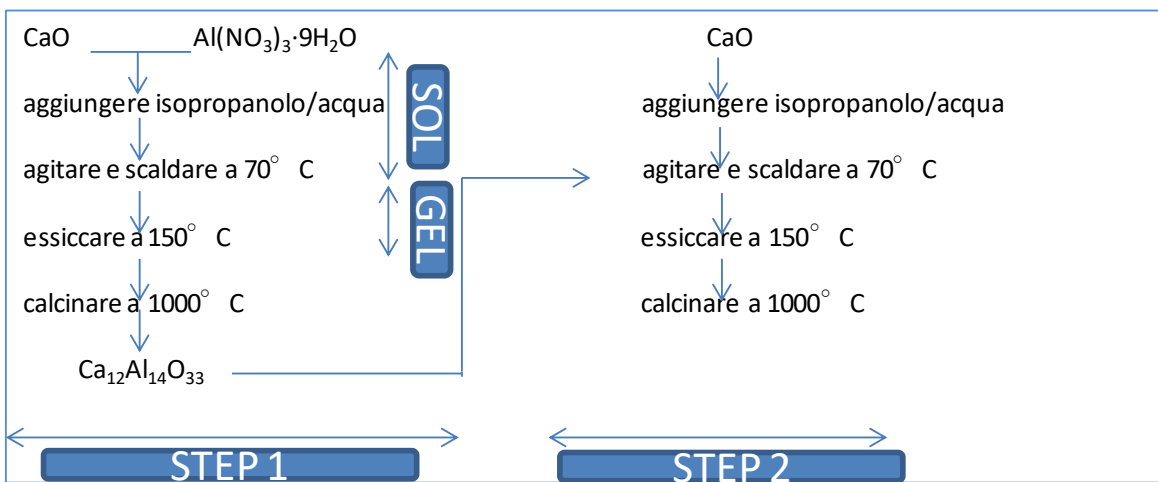


Figura 4. Schema delle operazioni svolte nel metodo sol-gel per la preparazione del campione B.

La caratterizzazione strutturale del materiale ottenuto con i metodi A e B è stata effettuata mediante diffrazione ai raggi-x (XRD) utilizzando uno strumento Italtstructures equipaggiato con una sorgente in ferro Fe ($K\alpha = 1.94 \text{ \AA}$), munito di un rivelatore PSD INEL. Tale analisi è stata effettuata sia sui campioni as-prepared, che sui campioni sottoposti a test ciclici di conversione, come mostrato in seguito.

Le immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM) sono state acquisite mediante uno strumento LEO1530, corredato di un analizzatore EDX (energy dispersive X-Ray) per l'analisi puntuale della composizione chimica.

I test di conversione del materiale in carbonatazione/calcinazione sono stati effettuati sottoponendo i campioni a cicli ripetuti di riscaldamento e raffreddamento in termobilancia, in cui viene registrata la variazione di peso del campione durante le fasi reattive. In particolare è stata utilizzata una termobilancia TGA/DSC Mettler Toledo equipaggiata con flussimetri Bronkhorst per il settaggio delle portate di gas in ingresso al sistema. Si è scelto di operare la reazione di calcinazione in flusso di azoto (50 mL/min) a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, mentre lo step di carbonatazione è stato condotto a pressione unitaria di CO_2 puro (50 mL/min). Per i test sono stati impiegati crogioli di allumina, caricati con circa 20 mg di campione; in ciascuna prova il campione è stato pretrattato a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ in flusso di azoto per un'ora, direttamente in termobilancia, al fine di ottenere un materiale perfettamente disidratato e privato della CO_2 atmosferica eventualmente assorbita. Le rampe di raffreddamento e di riscaldamento sono state eseguite ad una velocità di $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, tranne le prove di stabilità (30 cicli complessivi), che sono state svolte ad una velocità di $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

I cicli di carico termico (rilascio della CO_2) /scarico termico (assorbimento della CO_2) sono stati eseguiti secondo varie modalità, modificando:

- la durata della fase di carbonatazione, rispettivamente di 20 minuti per i cosiddetti "cicli di breve durata" e 120 minuti per i "cicli di lunga durata", come raffigurato nello schema rappresentato in Figura 5.
- la durata della fase di calcinazione, rispettivamente di 10 minuti per i cosiddetti "cicli brevi" e 30 minuti per i "cicli lunghi", come raffigurato nello schema rappresentato in Figura 5
- la temperatura della fase di carbonatazione, impostata su tre livelli termici ($700 \text{ }^\circ\text{C}$, $750 \text{ }^\circ\text{C}$ e $800 \text{ }^\circ\text{C}$);
- il numero totale di cicli, N, variabile da un minimo di 7 cicli fino ad un massimo di 30 cicli.

Sono state inoltre effettuate isoterme di carbonatazione di durata pari a circa 8 ore nell'intervallo termico $700\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$.

La percentuale in peso di Calcio totale e di Alluminio presenti nella polvere sono stati determinati mediante analisi elementare con ICP (Inductively coupled plasma), utilizzando uno strumento Agilent 4100 MP-AES (microwave plasma- atomic emission spectroscopy). Inoltre il valore ottenuto della percentuale in peso di Calcio totale è stata confermata mediante un'analisi al cromatografo ionico IC Mettler Toledo. La frazione in peso CaO/ mayenite è risultata pari a 75/25 (%w/w) sia per il materiale prodotto attraverso il metodo A, sia per il materiale prodotto attraverso il metodo B.

La conversione in peso di CaO (% w/w) è stata calcolata secondo la seguente formula:

$$Conv \text{ CaO} = \frac{(m_{recorded} - m_{dry}) \cdot PM_{CaO} \cdot 100}{m_{dry} \cdot X_{CaO} \cdot PM_{CO_2}} \quad \text{Eq. 5}$$

Dove:

- $m_{recorded}$, è la massa del campione registrata dallo strumento di TGA
- m_{dry} , è la massa del campione a seguito del trattamento in TGA a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ per 60 minuti in flusso di azoto
- X_{CaO} , è la percentuale in peso del CaO libero nel campione
- PM_{CO_2} , è il peso molecolare di CO_2 , pari a 44 g/mol
- PM_{CaO} , è il peso molecolare di CaO, pari a 56 g/mol

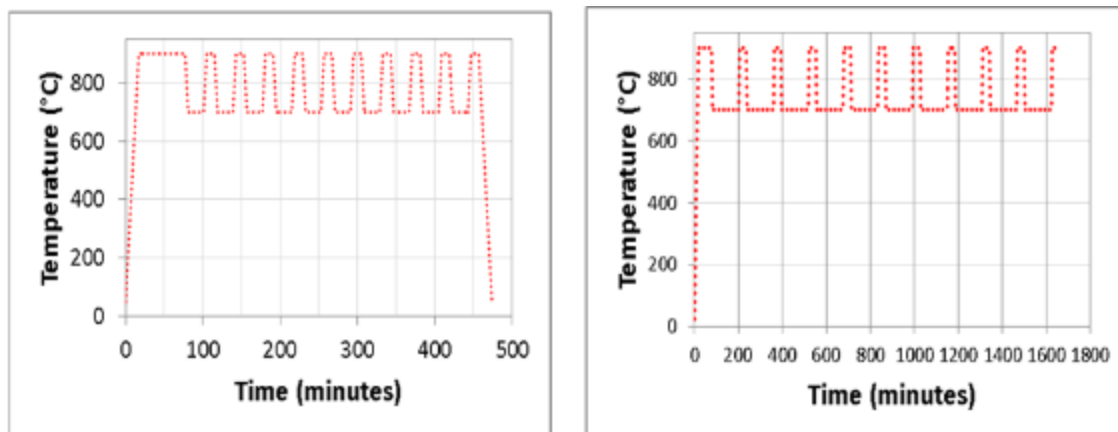


Figura 5. Programmate di temperatura impostate in TGA per i "cicli di breve durata" a sinistra e per i "cicli di lunga durata" a destra. (Temperatura di carbonatazione 700°C)

2.3.2 Proprietà strutturali e morfologiche del materiale di partenza.

Le proprietà del materiale as-prepared ottenuto secondo i due diversi metodi di sintesi A e B sopra descritti, nonché del supporto di mayenite pura, sono state determinate mediante analisi morfologica al SEM e analisi microstrutturale mediante XRD.

Per quanto riguarda la *mayenite pura*, la morfologia del campione è mostrata nelle immagini ottenute al SEM, riportate in Figura 6. È possibile osservare la presenza di agglomerati di diametro medio di circa 100 micron. Si può notare una superficie esterna prevalentemente liscia e compatta, probabilmente originata dall'effetto dello step di calcinazione a 1000°C, ma in ogni caso dotata di cavità macroporose, ben visibili ad una magnitudo di ingrandimento maggiore (particolare in basso a sinistra, MAG=5.90Kx). Si evidenzia inoltre, nella sezione più interna del campione, una struttura porosa uniforme con macropori di dimensioni di circa 200 nm. L'analisi elementare puntuale EDS (Energy Dispersive X-ray) eseguita su varie zone del campione, ne ha confermato l'omogeneità composizionale. In Figura 7 è riportato il diffrattogramma del campione di mayenite as-prepared a seguito della calcinazione. Le fasi cristalline presenti includono principalmente $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, ma si riscontra anche la presenza di fasi spurie, come CaAl_2O_4 e $\text{Ca}_5(\text{Al}_3\text{O}_7)_2$, in accordo con altri dati in letteratura [28]. In ogni caso, si può notare l'assenza di CaO non reagito, nonché di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e ciò testimonia l'inerzia del supporto rispetto alla reazione di carbonatazione.

Le immagini al SEM riportate nella Figura 8 e nella Figura 9, relative rispettivamente ai campioni A e B (CaO supportato su mayenite), confermano la natura porosa di entrambi i materiali, ma evidenziano una distribuzione più regolare ed uniforme di strutture porose nel campione B.

Il campione ottenuto con il metodo A, ossia in un unico step di calcinazione, mostra una struttura con agglomerati di diametro medio di circa 100 micron, distribuiti tra un minimo di 20 micron e un massimo di 150 micron. La struttura è prevalentemente porosa, anche se in alcune zone presenta una superficie esterna liscia e compatta, affine alla morfologia sopra-descritta per la mayenite pura. Ciò è in accordo con il metodo di preparazione adottato, in quanto, il metodo A prevede le stesse fasi reattive del metodo di preparazione della mayenite pura e ne differisce soltanto per la quantità di CaO caricata, visto che nel metodo A si inserisce chiaramente una quantità di CaO in eccesso rispetto alla stechiometria. Dal particolare in basso a sinistra, si può notare la texture porosa del materiale, costituito da una struttura a grani, globalmente uniforme e regolare, in cui sono presenti cavità fino a 200 nm di diametro. L'analisi elementare puntuale EDS, eseguita su varie zone del campione, ha confermato l'omogeneità composizionale del materiale. In Figura 10 è riportato lo spettro RX del campione di CaO su mayenite ottenuto con il metodo A. Le fasi cristalline presenti includono $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ e CaO, e non si riscontra la presenza di altre fasi Ca/Al/O, né di carbonato di calcio CaCO_3 o di idrossido di calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ provenienti da reazioni indesiderate con CO_2 e H_2O .

Il campione ottenuto con il metodo B, ossia in due step di calcinazione, mostra una struttura con agglomerati di diametro di circa 10-50 micron (Figura 9), su cui sono distribuite delle strutture piane di forma irregolare e cristalloidi sferici, che presentano una rete di piccole cavità macroporose di dimensioni di circa 100 nm, visibili ad una magnitudo di ingrandimento maggiore (particolare in basso a destra; MAG=29.14 Kx). L'analisi elementare EDS ha confermato una dispersione omogenea della fase attiva, costituita dal CaO, sul supporto di mayenite. Lo spettro RX del campione B, riportato in Figura 10, presenta le stesse fasi cristalline del campione A.

Trattandosi di reazioni eterogenee gas-solido, lo studio delle proprietà morfologiche del materiale è fondamentale poiché l'area superficiale della fase assorbente ha un effetto decisivo sul trasferimento di materia dalla fase gassosa verso la fase attiva solida. Di norma, quanto più la struttura è porosa tanto maggiore è l'area superficiale, ma, nel caso del sistema CaO-mayenite la capacità di uptake della CO_2 dipende da molteplici fattori, come la distribuzione del volume dei pori, che viene generalmente determinata mediante isoterme di assorbimento di azoto [44], e la regolarità del reticolo dei vuoti, in grado di favorire o meno l'accessibilità della fase attiva nei confronti della CO_2 . In questo caso, dall'analisi morfologica, si può rilevare come il campione B sia costituito da agglomerati di dimensione media minore rispetto al campione A, e ciò contribuisce ad una maggiore area della fase attiva esposta alla reazione con la CO_2 . Inoltre, il campione B mostra essenzialmente una maggiore densità di pori di piccola dimensione, di circa 200 nm,

rispetto al campione A; tali pori, come già accennato, costituiscono siti preferenziali di adsorbimento della CO₂.

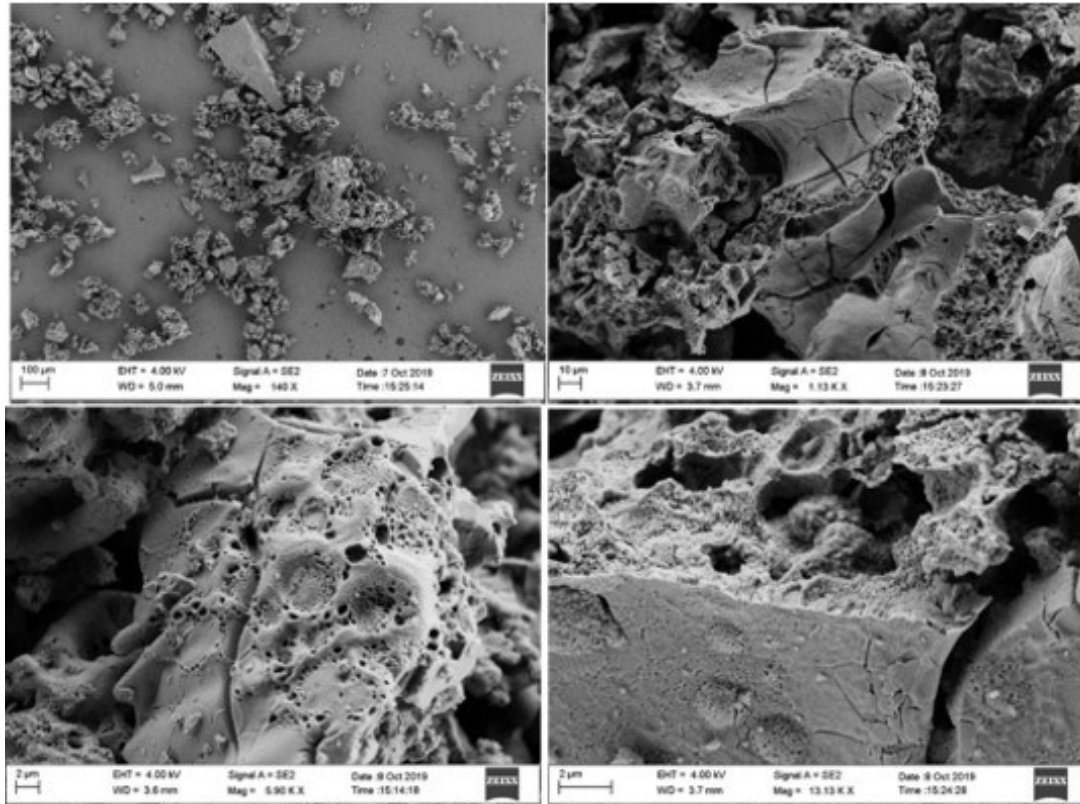


Figura 6. Immagini SEM del supporto di mayenite dopo calcinazione a varie magnitudo di ingrandimento.

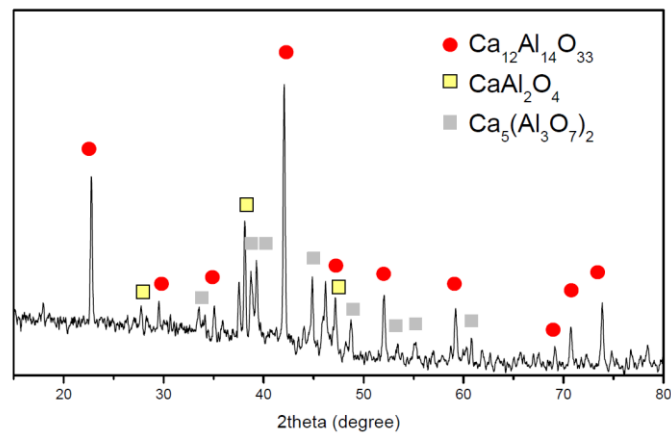


Figura 7. Spettro di diffrazione del campione “mayenite” dopo calcinazione. Oltre alla mayenite presente come fase principale sono evidenti altri due ossidi di calcio e alluminio

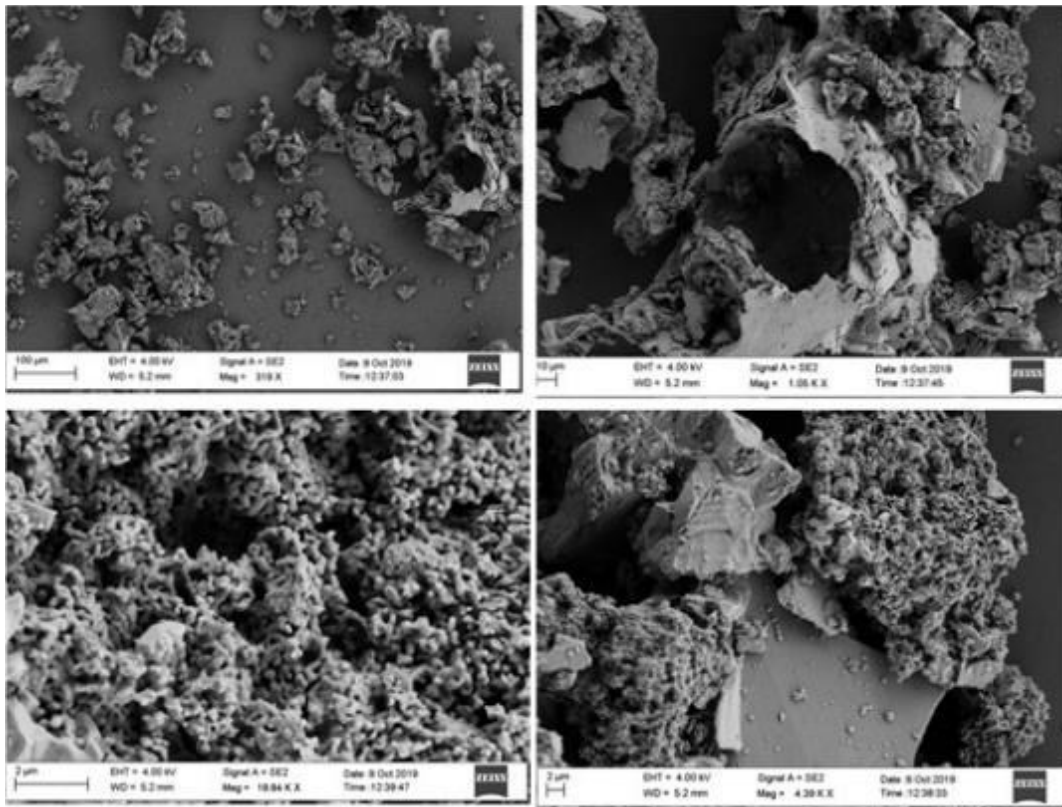


Figura 8. Immagini SEM del campione ottenuto con metodo A a varie magnitudo d'ingrandimento (in senso orario, MAG=319x, 1.05Kx, 4.29Kx, 18.94Kx)

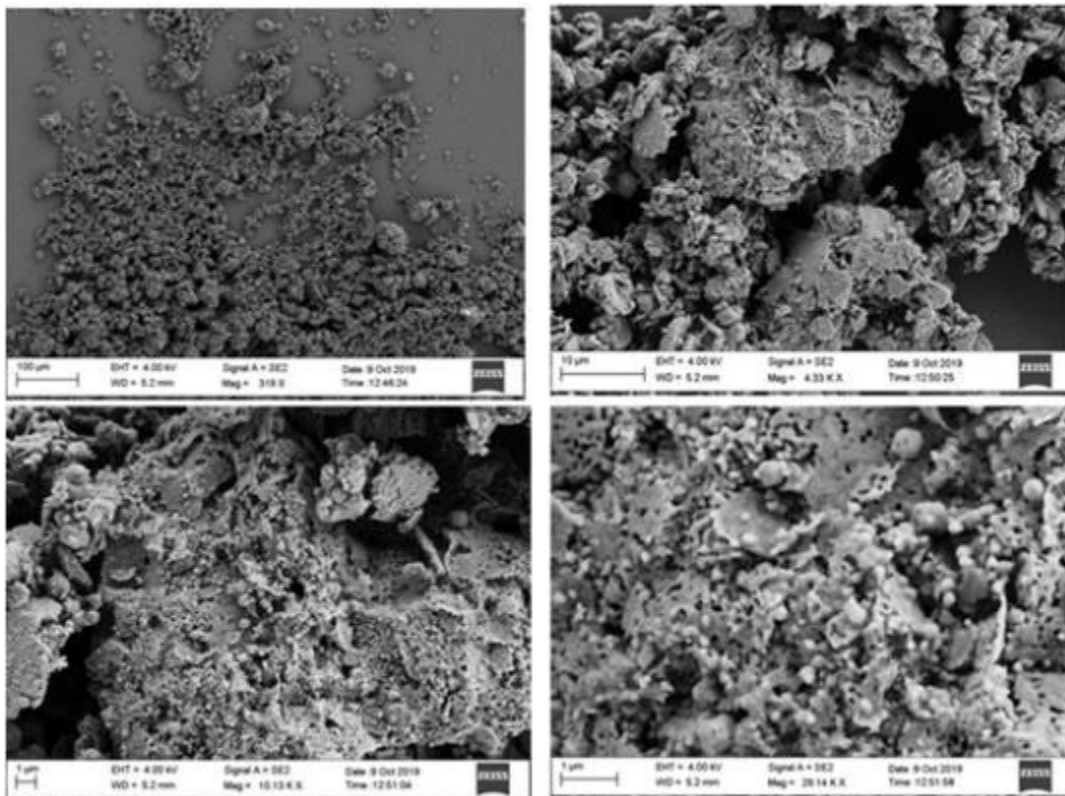


Figura 9. Immagini SEM del campione ottenuto con metodo B a varie magnitudo d'ingrandimento.

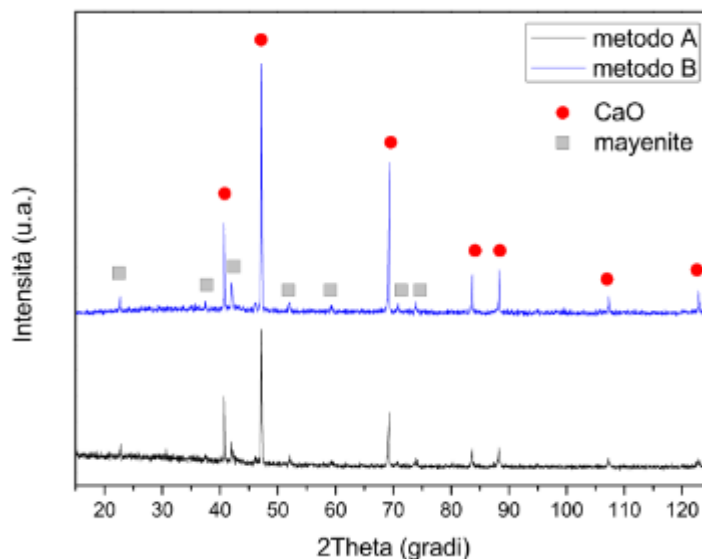


Figura 10. Spettro di diffrazione ai RX CaO/mayenite ottenuti con metodo A (nero) e B (blu).

2.3.3 Analisi termogravimetrica: cicli di carbonatazione e decarbonatazione.

I test di conversione del sistema reattivo sono stati effettuati sottoponendo i campioni a cicli ripetuti di carbonatazione e calcinazione in termobilancia, registrando la variazione di peso del campione durante i trattamenti termici. Per comprendere appieno le proprietà dei materiali sintetizzati A e B, i cicli di carico termico (desorbimento della CO₂)/scarico termico (assorbimento della CO₂) sono stati eseguiti variando i seguenti parametri operativi: temperatura di carbonatazione, durata della fase di carbonatazione, durata della fase di calcinazione e numero totale di cicli.

2.3.3.1 Effetto della temperatura di carbonatazione.

I campioni A e B sono stati sottoposti a 10 cicli di carbonatazione/calcinazione, prolungando la carbonatazione fino a 120 minuti e la calcinazione fino a 30 minuti, in conformità allo schema descritto in precedenza. In Figura 11 è riportato l'andamento della conversione di CaO in funzione del tempo a tre diverse temperature di carbonatazione (700, 750 e 800 °C) mentre la temperatura di calcinazione è stata mantenuta costante a 900°C. La conversione del sistema reattivo è associata, nello step di carbonatazione, all'incremento di massa della fase attiva, costituita dal CaO, a seguito della reazione con la CO₂, mentre nella fase di calcinazione è associato al rilascio della CO₂ per effetto dell'inversione della reazione. Globalmente, è possibile osservare che i campioni A e B hanno un comportamento simile, sia al variare del tempo che della temperatura, ma differiscono in termini della massima conversione di CaO ottenibile nella fase di carbonatazione: il campione B appare generalmente più performante, raggiungendo conversioni maggiori rispetto ad A in corrispondenza di ogni livello termico testato. A titolo di esempio, a 700°C il valore della resa della carbonatazione (mediana) per il campione A è pari al 50 %, mentre per il campione B è pari al 71%. Ciò è riconducibile al diverso metodo di preparazione, a cui si associa una diversa area superficiale disponibile per gli scambi fra gas e solido, direttamente legata alla porosità ed alla distribuzione del volume dei macropori del campione, come descritto in precedenza. In Tabella 5, sono riportati i valori di conversione del CaO rilevati per i due campioni ai diversi livelli termici considerati nella fase di carbonatazione (corrispondenti alla mediana di nove picchi registrati, escluso il primo).

Tabella 5. Valori di conversione di CaO dei campioni A e B, alle temperature di 700, 750 e 800°C.

	700°C	750°C	800°C
conversione _A (% w/w)	50	60	66
conversione _B (% w/w)	71	83	84

I valori di conversione ottenuti nel presente lavoro sono in linea con i risultati ricavati da altri autori che hanno lavorato con materiali sintetizzati utilizzando condizioni simili. Con riferimento ad un materiale ottenuto per sol-gel (come il campione A), Han [45] ha riportato valori di conversione media del CaO pari al 60%, partendo da un valore massimo del 70% e giungendo dopo 10 cicli ad un valore minimo del 50%, lavorando ad una temperatura di carbonatazione di 720°C (50 minuti) e di decarbonatazione di 850°C (5 minuti). Stendardo [28] ha registrato una conversione del CaO stabile al 25% fino a 200 cicli nelle seguenti condizioni operative: step di carbonatazione a 600°C per 20 minuti, e step di rigenerazione a 1000°C per 20 minuti (86% v/v CO₂/N₂). Liu [48] ha studiato un sistema CaO-MgO-mayenite ottenuto caricando 83% di CaO su materiale inerte, in cui MgO viene inserito per aumentare la resistenza al ciclaggio. Il sistema ha una conversione pari al 55%, stabile fino ad un numero di 100 cicli, con una temperatura di carbonatazione di 750°C (40 minuti, 15%CO₂-N₂) e calcinazione di 750°C (20 min, N₂ 100%). Vanga (2019) ha caratterizzato un sistema CaO-mayenite ottenuto per impregnazione (30% in peso di CaO [46]) lavorando con temperatura di carbonatazione pari a 600°C (30 minuti) e decarbonatazione pari a 900°C (30 minuti), e ottenendo valori di conversione iniziali di CaO pari al 97%, e successivamente pari al 72% (dal 20° al 200° ciclo).

In prima istanza, si può quindi affermare che le prestazioni del materiale sintetizzato nell'ambito del presente lavoro, anche tenendo conto dell'elevata quantità di CaO caricata su mayenite (75%) ai fini dell'accumulo termochimico, sono promettenti in termini di conversione rispetto ai dati presenti in letteratura e che entrambi i metodi di sintesi proposti meritano una ulteriore indagine.

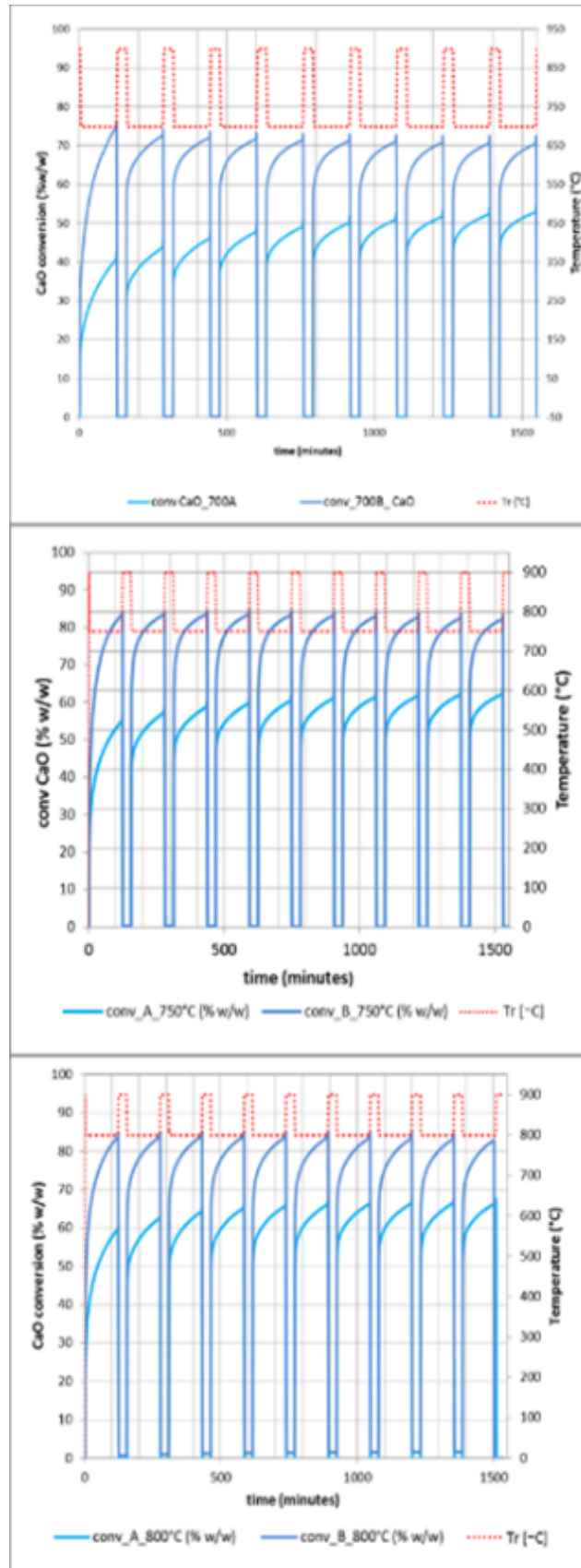


Figura 11. Andamento della conversione di CaO (%w/w) per i campioni A e B a tre temperature di carbonatazione (700, 750 e 800°C) e a 900°C per la calcinazione, con profilo della temperatura programmata (durata carbonatazione 120 minuti, durata decarbonatazione 30 minuti).

Focalizzandosi sull'andamento della conversione di CaO rappresentato in Figura 11, è possibile rilevare, sia per il campione A che per il campione B, il tipico andamento in due fasi della carbonatazione [47], come illustrato più dettagliatamente in Figura 12. La fase iniziale rapida (fast carbonation stage) è governata dalla cinetica di reazione ed è seguita da una repentina transizione ad una fase molto più lenta (slow carbonation stage), controllata da fenomeni diffusivi. Lo schema sotto riportato rappresenta gli stadi della carbonatazione [48]. La formazione di CaCO_3 avviene preferenzialmente nel reticolo di pori di piccole dimensioni (inferiori a 220 nm): le molecole di CaCO_3 che si formano nei pori occupano più volume delle molecole di CaO cosicché, al procedere della reazione si forma uno strato limite di carbonato, pari a 50 nm, che va ad occludere i pori. Oltre questo layer critico, la reazione di carbonatazione avviene più lentamente perché lo strato appena formato agisce come barriera nei confronti della fase attiva sottostante (presente nel core) ed è dunque controllata da fenomeni diffusivi; per tale motivo la pendenza della curva cambia e si appiattisce.

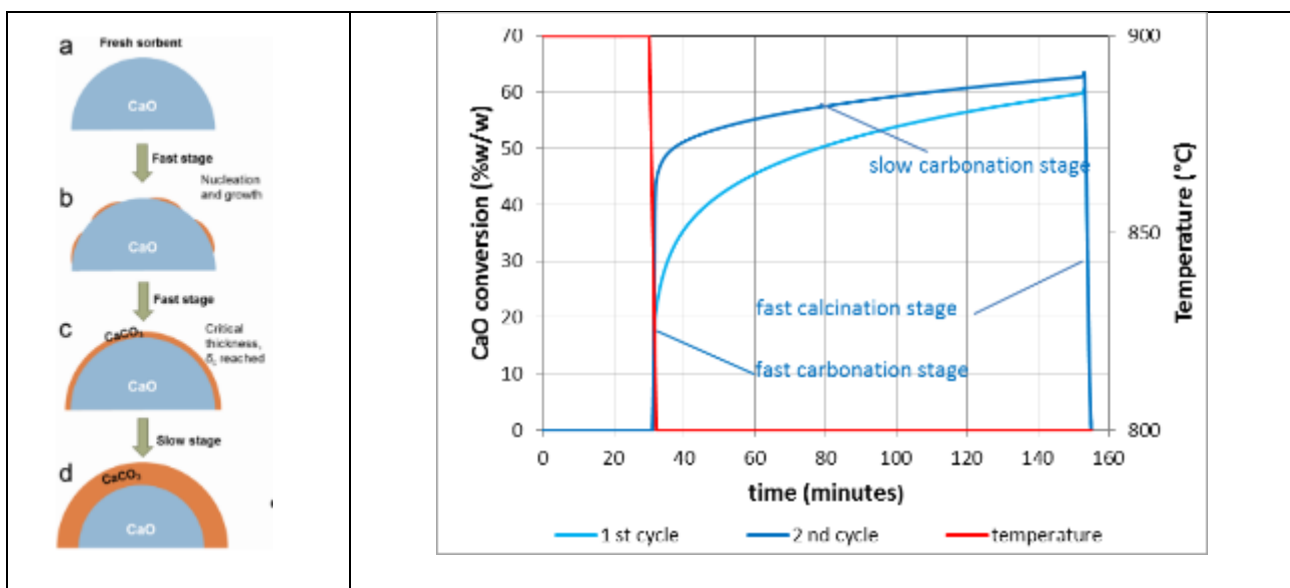


Figura 12. A sinistra. Schema di reazione della carbonatazione[48].A destra. Particolare del 1° e 2° ciclo di carbonatazione del grafico di Figura 11.

Bathia e Perlmutter[76], tra i primi a studiare la reazione di carbonatazione, hanno riportato una relazione empirica tra la conversione X raggiunta nel punto di transizione tra la fase lenta e veloce e il volume (θ) occupato dai pori di dimensione inferiore a 220 nm, secondo cui la conversione è direttamente proporzionale a θ moltiplicato per un fattore costante (pari a 2.86).

Sun[42] ha inoltre dimostrato che la velocità del fast stage dipende direttamente dal volume totale occupato dai macropori di dimensione inferiore a 220 nm del sorbente. La calcinazione non presenta invece questa caratteristica: la reazione è veloce ed uniforme fino al raggiungimento della conversione completa (come osservabile dalla Figura 12).

È inoltre possibile notare che l'andamento del picco relativo al primo ciclo di carbonatazione (1st cycle) è diverso dai successivi, perché non è possibile distinguere nettamente la transizione tra la fase veloce e quella lenta. Ciò è riconducibile al fatto che, nel primo ciclo di carbonatazione, la superficie della fase attiva non è ancora mai entrata in contatto con la CO_2 e non si è ancora formato lo strato di carbonato[48]. Tornando alla Figura 11, è possibile notare che i primi picchi mostrano un aumento graduale della conversione. Questo andamento è inusuale, perché in genere i materiali in grado di assorbire CO_2 mostrano una conversione inizialmente elevata che poi tende a decrescere. Nel caso presente però, l'aumento di conversione è riconducibile all'effetto di auto-attivazione, peculiare del CaO supportato su mayenite [23],[28]. Tale effetto è stato messo in relazione con l'aumento della superficie accessibile di CaO nei confronti della CO_2 , dovuto ad un cambiamento della morfologia stessa del materiale attraverso la possibile formazione di crepe (cracks) che consentono di raggiungere zone più interne del sorbente, oppure attraverso la formazione di pori di

dimensione maggiore (pore opening) [28]. Infine, si può notare che tanto maggiore è la temperatura di carbonatazione, quanto più rapidamente viene raggiunto il fenomeno di auto-attivazione.

In Figura 13 sono riportati gli andamenti della conversione massima di CaO (intesa come il valore di conversione raggiunto alla fine dell'isoterma di carbonatazione) in funzione del numero di cicli, sia per il campione A che per il campione B. È possibile notare che l'andamento della conversione rimane piuttosto stabile per entrambi i materiali, mentre i più comuni sorbenti per la CO₂ mostrano una progressiva riduzione (in genere osservabile già nei primi 10 cicli) prima di raggiungere un andamento a plateau, come precedentemente menzionato. Ciò può essere attribuito al fatto che l'area superficiale della fase attiva a disposizione per la reazione di adsorbimento del gas sul solido non viene sostanzialmente alterata, oppure che la superficie attiva legata al network di pori di piccole dimensioni (inferiori a 220 nm), che costituiscono i siti preferenziali di adsorbimento della CO₂[42] non abbia subito l'effetto di shrinking (restringimento) dovuto alla parziale occlusione per effetto della formazione del CaCO₃, che ha un volume maggiore rispetto alla molecola di CaO.

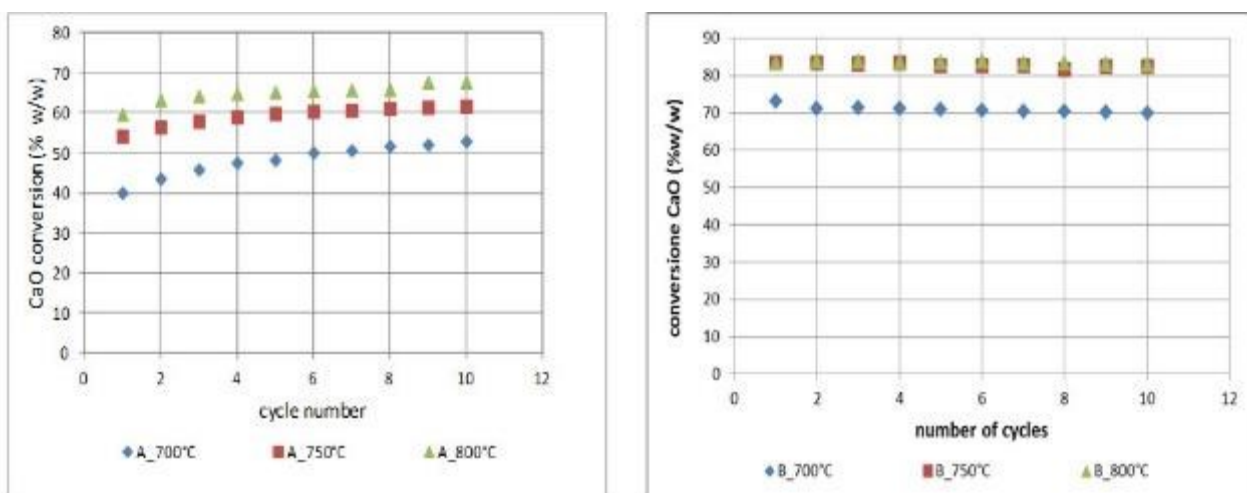


Figura 13. Andamento della conversione di CaO (%w/w) al variare del numero di cicli alle tre temperature di 700, 750 e 800°C per il campione A (sinistra) e B (destra).

L'analisi della morfologia dei campioni in realtà non conferma pienamente la conservazione della porosità originale. Le immagini al SEM del campione A e B prima e dopo il ciclaggio sono riportate in Figura 14 e Figura 15. Globalmente, è possibile notare che per tutti i campioni la superficie appare leggermente più levigata rispetto alla morfologia originale, indizio di variazioni nella forma e nella dimensione dei pori, e della crescita delle dimensioni dei grani dovuta alla sinterizzazione. Il campione A mostra una riduzione graduale della superficie porosa all'aumentare della temperatura, poiché la superficie appare man mano sempre più levigata, mentre il campione B mostra una texture maggiormente porosa a 800°C che a 750°C. In ogni caso, le immagini non presentano un apprezzabile degrado della superficie attiva legata al network di pori di piccole dimensioni (inferiori a 220 nm) che costituiscono i siti preferenziali di adsorbimento della CO₂, e ciò giustifica la stabilità nel tempo del valore della conversione.

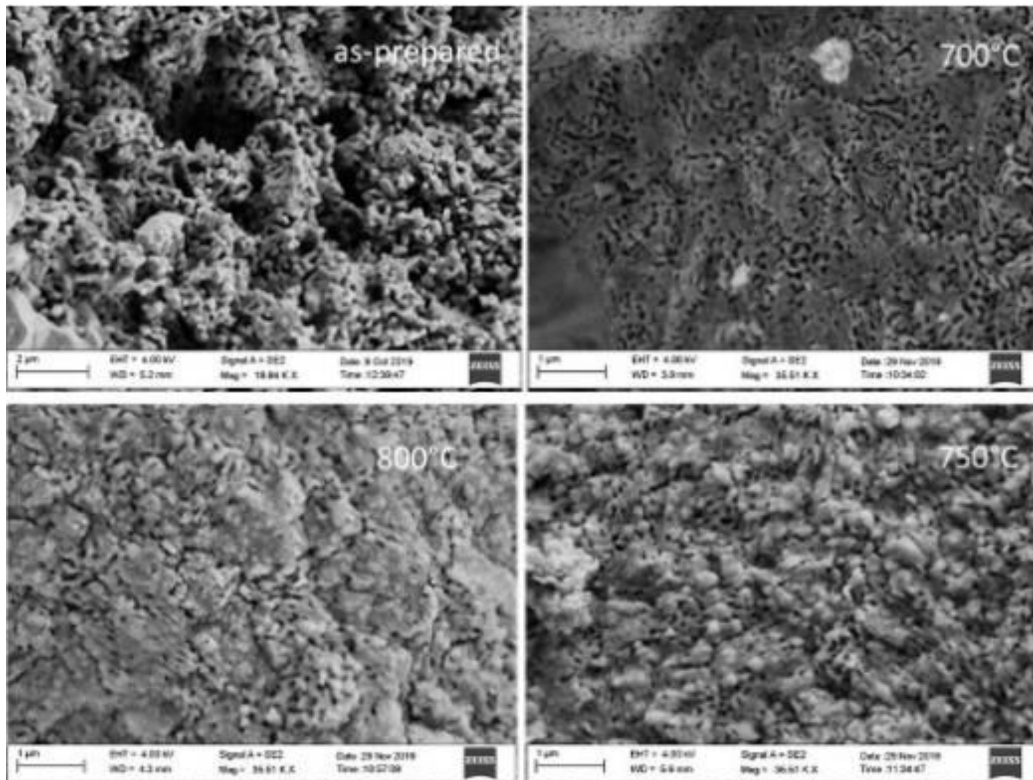


Figura 14. Immagini SEM del campione A sottoposto a 10 cicli termici (120 minuti di carbonatazione e 30 minuti di decarbonazione) a varie magnitudo d'ingrandimento.

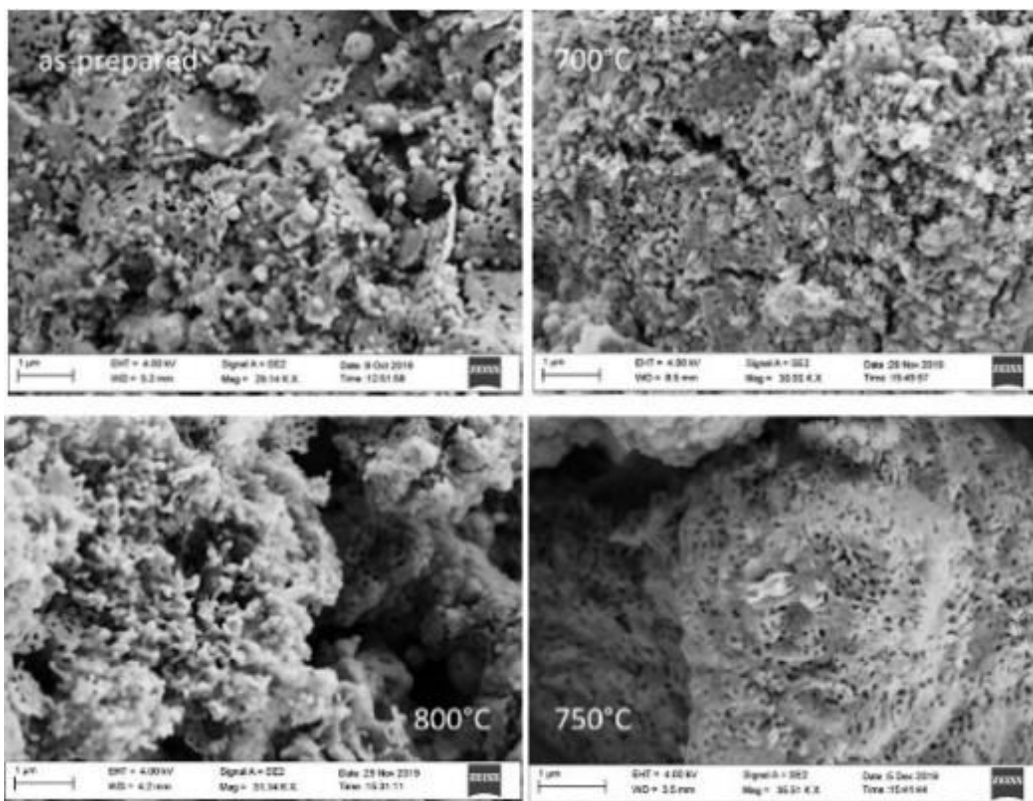


Figura 15. Immagini SEM del campione B sottoposto a 10 cicli termici (120 minuti di carbonatazione e 30 minuti di decarbonazione) a varie magnitudo d'ingrandimento.

Infine, dai grafici di Figura 13 si può notare l'effetto della temperatura di carbonatazione sulla conversione massima di CaO: all'aumentare della temperatura sembra corrispondere una conversione maggiore di CaO. Quest'andamento non ha una giustificazione termodinamica, in quanto la reazione in esame, del tipo gas solido, a pressione unitaria di CO₂ presenta una turning temperature di circa 900°C: pertanto, per temperature inferiori a tale livello termico, la reazione di carbonatazione dovrebbe arrivare sempre a completamento. Questo comportamento può essere però chiarito prolungando la reazione di carbonatazione fino al raggiungimento di un plateau, come rappresentato in Figura 16, dove vengono messe a confronto due isoterme di carbonatazione a 700 e 800°C: per tempi molto lunghi, in questo caso pari ad 8 ore, la reazione di carbonatazione è prossima alla completezza (o a saturazione), e la massima conversione a saturazione risulta indipendente dalla temperatura. Infatti, come è possibile notare dalla figura, la differenza tra i valori di conversione a plateau delle due isoterme non è significativa, ed è compresa nell'intervallo di errore della misura. Differentemente, soprattutto per il campione B, il raggiungimento delle condizioni di saturazione risulta più rapido a 800°C rispetto a 700°C, sia per effetto della più rapida cinetica di reazione, sia per la maggiore diffusività del reagente (CO₂).

E' importante sottolineare come i valori di conversione rilevabili nel grafico di Figura 16 (prossimi al 100% per il campione B a 800°C) non sono perfettamente allineati con i dati di Figura 11 (prossimi a 84% per il campione B a 800°C): ciò verrà discusso più dettagliatamente nel paragrafo "effetto dell'invecchiamento", dove viene presentata la sensibile modifica delle prestazioni del materiale nel tempo. Infatti i campioni relativi ai grafici di Figura 11e di Figura 16 sono stati processati in tempi diversi, a distanza di tre mesi, durante i quali i campioni sono stati conservati in recipienti ermetici ma soggetti ad esposizione all'aria nelle operazioni di apertura e chiusura del recipiente per il prelievo del materiale. Tale comportamento è sicuramente giustificato dall'elevata porosità del materiale, che tende appunto ad adsorbire l'umidità dell'aria ed idratarsi, nonché a carbonatarsi in presenza della CO₂ atmosferica.

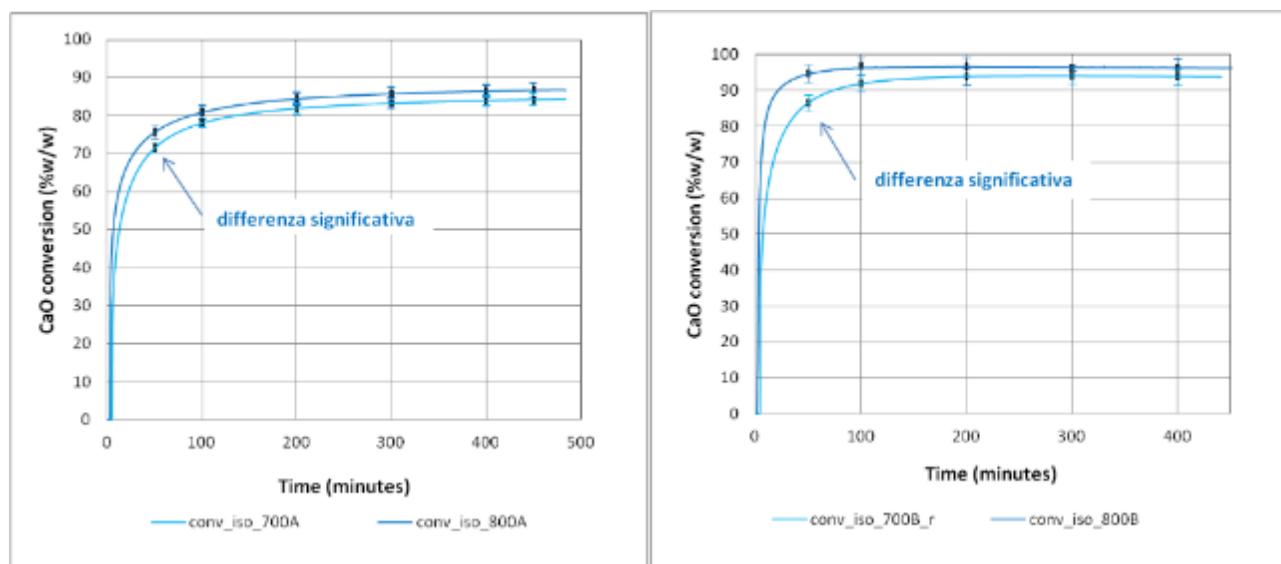


Figura 16. Isoterme di conversione di CaO (% w/w) per il campione A (a sinistra) e B (a destra).

2.3.3.2 Effetto della durata della carbonatazione

E' possibile notare, dalle isoterme di Figura 16, che il raggiungimento della massima conversione per la reazione di carbonatazione avviene a tempi caratteristici nettamente superiori della durata della fase ciclica di carbonatazione di Figura 11 (pari a 120 minuti). La durata di tale ciclo, in realtà, corrisponde ad un più

realistico tempo di permanenza del materiale nel reattore di carbonatazione ed ha una importante valenza applicativa: è infatti evidente che l'effetto esotermico della carbonatazione può essere sfruttato solo in corrispondenza della prima fase veloce di reazione, in condizioni lontane dalla massima conversione ottenibile, ma anche che il ruolo e l'ottimizzazione della durata di tale fase è piuttosto fondamentale. Per approfondire tale aspetto sono stati effettuati ulteriori cicli di carica/scarica termica riducendo la durata della fase di carbonatazione a circa 20 minuti, simulando tempi di permanenza realistici per lo stoccaggio termochimico. Operando con cicli di carbonatazione di breve durata, si tende infatti a massimizzare il rendimento della fase di scarica termica [30]. I campioni A e B sono stati sottoposti a 10 cicli di carbonatazione/calcinazione, mantenendo la carbonatazione per 20 minuti e la calcinazione per 10 minuti, secondo lo schema descritto in precedenza. In Figura 17 è riportato l'andamento ottenuto della conversione di CaO in funzione del tempo a due diverse temperature di carbonatazione, 700 e 800 °C, mentre la temperatura di calcinazione è stata mantenuta costante a 900°C.

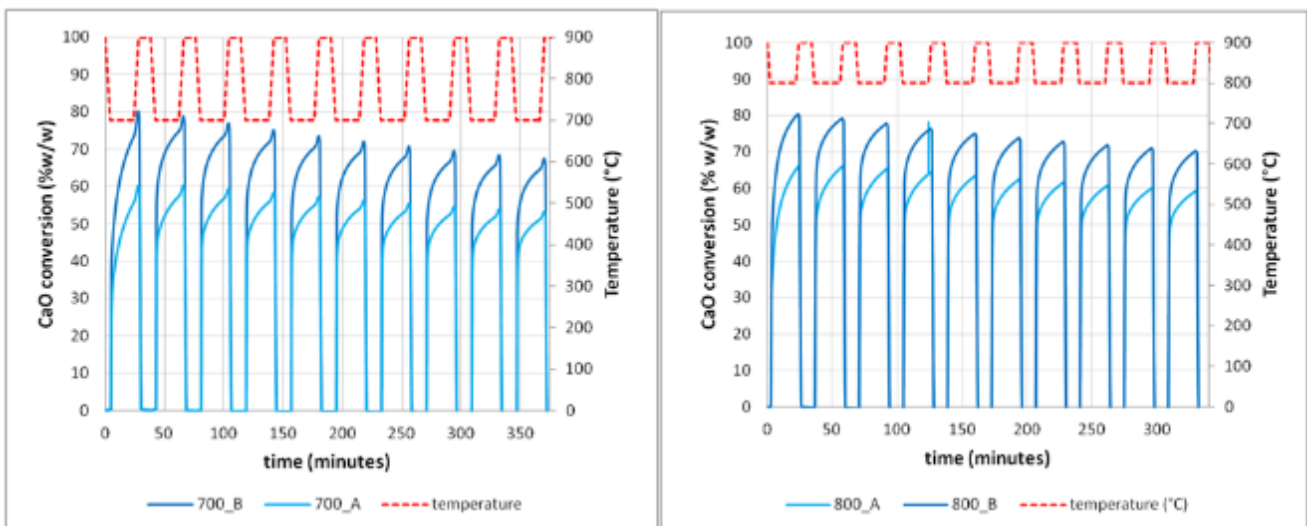


Figura 17. Andamento della conversione di CaO (%w/w) e profilo della temperatura programmata in funzione del tempo, a due temperature di carbonatazione 700, e 800°C, per A e B (durata carbonatazione 20 minuti, durata decarbonatazione 10 minuti).

Anche in queste condizioni operative, la conversione massima per il campione B è maggiore del campione A, sia a 700 che a 800°C, come nel caso dei cicli di più lunga durata analizzati in precedenza, ossia pari a 120 minuti. Ciò suggerisce che, anche in condizioni operative diverse, il campione B è comunque più performante del campione A. In Tabella 6 sono riportati i valori di conversione per i due campioni alle temperature di 700 e 800°C, corrispondenti alla mediana di nove picchi registrati, escluso il primo picco. Se si confrontano tali valori con quelli dei cicli di lunga durata, si può notare che per il campione A non si osservano differenze significative (a 700°C, si registra 50% contro 54% dei precedenti e a 800°C si ha 66% contro 69%) mentre per il campione B le conversioni sono significativamente inferiori. Ciò testimonia il fatto che il campione A è in qualche modo meno influenzato dalla modalità di carbonatazione.

L'effetto della temperatura, analogamente a quanto precedentemente rilevato, è riconducibile a fattori cinetici e non termodinamici. Per quanto riguarda la stabilità nel tempo, si può osservare che entrambi i campioni tendono a disattivarsi. Per verificare se il fenomeno è causato da una progressiva riduzione dell'area superficiale o da una fase di rigenerazione troppo breve che non consente la totale rimozione del CaCO₃ formato, è stato riproposto lo stesso tipo di prova estendendo il tempo di calcinazione da 10 a 30 minuti.

Tabella 6. Cicli brevi: valori di conversione di CaO dei campioni A e B, alle temperature di 700 e 800°C.

	700°C	800°C
conversione_A (% w/w)	54	69
conversione_B (% w/w)	62	73

2.3.3.3 Effetto della durata della calcinazione.

I campioni A e B sono stati sottoposti a 7 cicli di carbonatazione/decarbonatazione (calcinazione), mantenendo la carbonatazione per 20 minuti e la calcinazione per 30 minuti. In Figura 18 , a sinistra, è riportato l’andamento della conversione di CaO in funzione del tempo a 800 °C con una rigenerazione di 30 minuti, mentre la temperatura di calcinazione è stata mantenuta costante a 900°C, mentre a destra, è riportato il valore della conversione raggiunta a fine ciclo in funzione del numero di cicli, confrontando tale valore con i dati riferiti ai test con rigenerazione breve di 10 minuti. Dalla Figura 18 non è rilevabile un effetto della durata della calcinazione sulla conversione del CaO nella fase di carbonatazione, poiché non si osservano differenze significative nelle due serie di test.

Apparentemente la maggiore durata della fase di rigenerazione non consente una più efficace rimozione del CaCO₃ da zone meno accessibili, consentendo di recuperare ulteriore superficie della fase attiva, perché non si osservano differenze significative tra le due modalità operative. Inoltre, tale confronto fornisce anche un'ulteriore informazione sul comportamento del materiale: anche protraendo la fase di calcinazione non si riscontra una maggiore disattivazione dovuta a sinterizzazione.

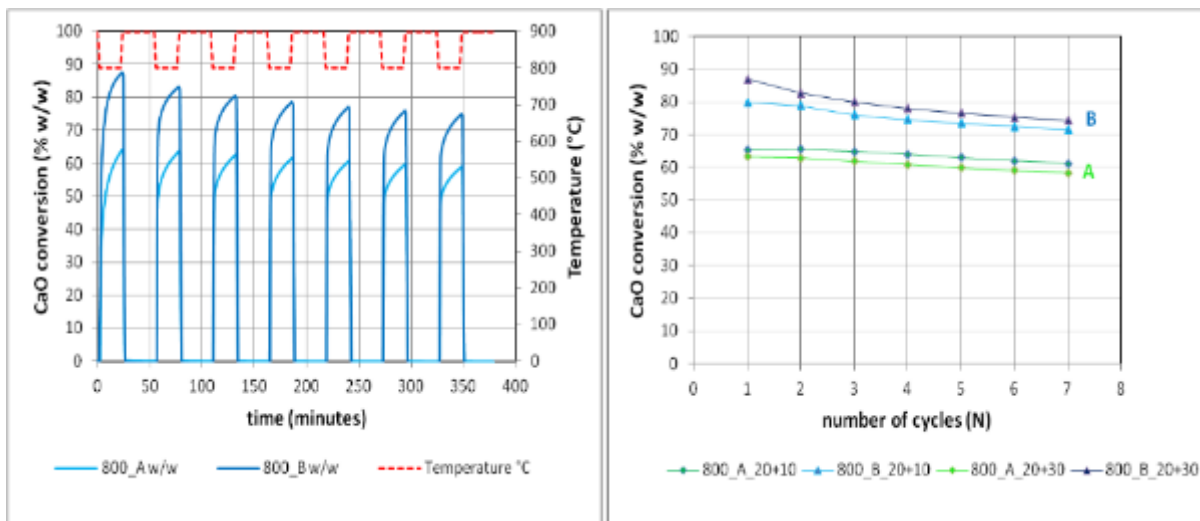


Figura 18. A sinistra. Andamento della conversione di CaO (%w/w) e profilo della temperatura in funzione del tempo, a 800°C, per A e B (20+30, durata carbonatazione 20 minuti, durata decarbonatazione 30 minuti). A destra. Andamento della massima conversione raggiunta di CaO (% w/w) in funzione del numero di cicli (N) per i campioni A e B, per i cicli con durata carbonatazione 20 minuti, durata decarbonatazione 30 minuti (20+30) e per i cicli con durata carbonatazione 20 minuti, durata decarbonatazione 10 minuti (20+10).

2.3.3.4 Effetto dell'invecchiamento.

Tutte le prove termogravimetriche effettuate a 700 e 800°C, sia di lunga durata (carbonatazione 120 minuti e decarbonatazione 30 minuti) che di breve durata (carbonatazione 20 minuti e decarbonatazione 10 minuti) sono state replicate, al fine di verificare l'effetto dell'invecchiamento sui campioni A e B. In Figura 19 sono riportati gli andamenti della conversione di CaO al variare del tempo sia sui campioni non invecchiati (chiamati, _unaged) che sui campioni invecchiati (chiamati, _aged). Come accennato in

precedenza, le curve isoterme sono state eseguite sui campioni in tempi diversi, a distanza di tre mesi dalle prove di lunga durata presentate all'inizio, mentre sono praticamente contestuali con le prove di breve durata, come schematizzato in Tabella 7. Va specificato che per "invecchiamento" si intende soltanto la diversa scala temporale con cui sono state eseguite le prove, poiché i campioni sono stati conservati in recipienti ermetici e soggetti ad esposizione all'aria soltanto durante le operazioni di apertura e chiusura del recipiente per il prelievo del materiale.

Tabella 7. Tipo di prove eseguite e scala temporale.

Sintesi materiale	A,B		ottobre 2019
1° set di prova	Campione B_800,750 °C	lungadurata	ottobre 2019
2° set di prova	Campione A_800,750,700°C	lungadurata	ottobre 2019
3° set di prova	Campione B_700°C	lungadurata	dicembre2019
4° set di prova	Campione B e A, 700 e 800 °C	breve durata	gennaio2020
5° set di prova	Isotherme 700,800°C A eB	isoterme	gennaio2020
6° set di prova	Campione Ae B, 800,700°C	lungadurata	febbraio2019
7° set di prova	Campione B e A, 700 e 800 °C	breve durata	marzo2020

Si osserva dalla Figura 19 che ripetendo i cicli di lunga durata a distanza di tre mesi, si hanno delle differenze sostanziali per il campione A, che migliora notevolmente, mentre non si osservano differenze significative per il campione B. Il campione A, dopo il suddetto periodo, acquisisce valori di conversione in linea con il campione B, leggermente inferiori, come evidenziato dalla Tabella 8.

Tabella 8. Valori di conversione di CaO dei campioni A e B, alle temperature di 700 e 800°C, prima e dopo il periodo di invecchiamento.

	700°C	800°C
conversione _A (% w/w)_prima	50	66
conversione _A (% w/w)_dopo	66	78
conversione _B (% w/w)_prima e dopo	71	84

Riguardo alle diverse risposte dei campioni prima e dopo il periodo di invecchiamento, è interessante notare come tale scostamento si rifletta anche nella differente perdita di peso dei campioni a valle del pre-trattamento a 900°C (per 1 ora in flusso di azoto), passando da un valore medio iniziale del 10% ad un valore successivo (dopo pochi mesi) del 25%. Si può supporre che, man mano che i campioni A o B vengano a contatto con gli agenti atmosferici, anche per il tempo limitato alla sola apertura e chiusura del recipiente che li contiene, riescano comunque ad assorbire l'umidità e la CO₂ dell'aria. È stato riportato in letteratura come l'idratazione della fase attiva CaO tenda a migliorare la capacità di cattura della CO₂ [27][28][29].

Si può ipotizzare che, a seguito di esposizione dei campioni in aria, possano avvenire le seguenti reazioni:

- $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + q$ (q=calore, reazione esotermica)
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + q$
- $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + q$ (a queste temperature si suppone sia cineticamente meno favorita)

Poiché $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 presentano un volume molare superiore al CaO e sono esotermiche, si può verificare localmente la rottura (crack) ed il rigonfiamento (swell) dei pori fino alla modifica della superficie di fase attiva. Lemonidou [27] riporta che l'aggiunta di acqua, prima della fase di calcinazione, induce un sostanziale aumento della porosità, quasi triplicata, quantificabile soprattutto in un aumento del volume dei pori.

A conferma di questa ipotesi, si possono fare due osservazioni sulla base della Figura 19 : i) il primo picco (1st cycle) non presenta la tipica forma osservata in Figura 11 e Figura 12, relativa alla prima carbonatazione, a riprova del fatto che il materiale abbia già subito il fenomeno della carbonatazione; ii) il valore della conversione di CaO nel punto in cui si ha la transizione tra fase lenta e fase veloce è più elevato rispetto al materiale non invecchiato. Ciò suggerisce una variazione della morfologia legata all'aumento di superficie attiva derivante dal network di pori di dimensione inferiore a 220 nm, che costituiscono verosimilmente i siti di reazione preferenziali per la carbonatazione.

Ulteriori conferme potrebbero derivare da un'analisi BET per la determinazione dell'area superficiale e dalla distribuzione del volume dei pori, nonché da un'analisi della variazione morfologica al SEM.

Si può ipotizzare, inoltre, che l'invecchiamento sia un fenomeno reversibile per il campione B, mentre nel caso del campione A porti ad una modifica irreversibile della capacità di catturare CO_2 , adducibile a delle verosimili modifiche strutturali sulla morfologia superficiale del campione. Ciò può essere ricondotto alle differenti modalità di preparazione, in quanto il campione B è stato calcinato due volte a 1000°C , prima e dopo l'impregnazione con CaO , andando a consolidare una struttura in cui gli scambi gas solido sono maggiormente reversibili. Tutti i campioni subiscono un pre-trattamento iniziale in TGA proprio per rilasciare l'eventuale umidità o CO_2 assorbiti nei siti preferenziali di reazione, proprio come sembra avvenire nel caso del campione B.

Questi risultati evidenziano il fatto che il campione A fornisce anch'esso buone prestazioni, ma necessita di un periodo di condizionamento iniziale, mentre il campione B subisce gli effetti dell'esposizione all'aria e all'umidità in modo reversibile. Inoltre, si può notare dalla Figura 19 una sostanziale corrispondenza tra le isoterme di carbonatazione e le curve cicliche di carbonatazione (primo ciclo), ossia una buona riproducibilità delle prove, come dimostrato dalla sovrapposizione delle barre di errore riportate.

Per quanto riguarda i cicli di breve durata (Figura 19), si può osservare che non c'è differenza tra le prove eseguite a distanza di tempo (4° e 7° set di prove), né per il campione A che per il campione B. Ciò avviene perché le prove sono state svolte dopo che i campioni erano già stati esposti varie volte agli agenti atmosferici fino a raggiungere una stabilizzazione delle proprietà. Questi risultati inoltre dimostrano un'ottima riproducibilità del metodo.

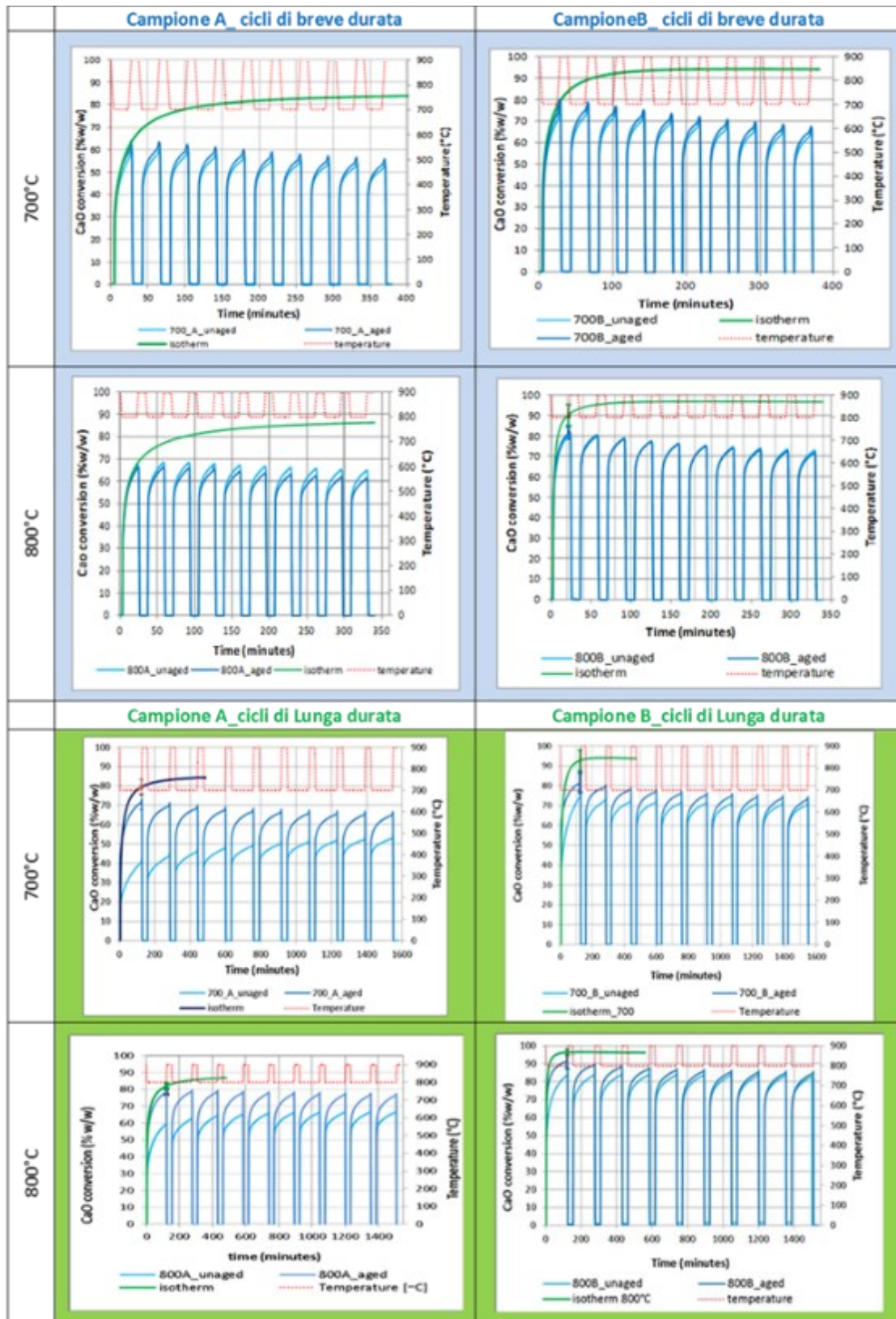


Figura 19. Effetto dell'invecchiamento sul campione A e B: confronto dell'andamento della conversione di CaO (% w/w) prima (unaged) e dopo l'invecchiamento all'aria (aged) alle temperature di 700 e 800°C, per cicli di lunga e breve durata.

2.3.3.5 Test di stabilità (30 cicli)

I campioni A e B sono stati sottoposti a 30 cicli di carbonatazione/calcinazione, mantenendo la carbonatazione per 20 minuti e la calcinazione per 10 minuti, al fine di valutare la stabilità nel tempo dei materiali sintetizzati. In Figura 20 è riportato l'andamento della conversione massima di CaO in funzione del numero di cicli. È opportuno evidenziare che tali risultati sono stati ottenuti eseguendo una rampa di riscaldamento più lenta in TGA rispetto ai precedenti test e ciò giustifica il fatto che la conversione sia indipendente dalla temperatura, contrariamente a quanto ottenuto nelle prime prove (Figura 17). I valori (mediane) delle conversioni riscontrati sono comunque in linea con i risultati precedenti relativi a 10 cicli, ottenendo per il campione B una conversione del 70% e per il campione A una conversione del 62%.

Da Figura 20 si osserva che, dopo una prima fase di auto-attivazione, sia per A che per B non si verifica una vera e propria stabilizzazione ma un decadimento delle prestazioni molto moderato, dell'ordine di pochi punti percentuali. Come futuro sviluppo dell'attività sperimentale, al fine di verificare con una maggior grado di confidenza la stabilità del materiale, si prevede di prolungare il ciclaggio oltre i 50/60 cicli. Sulla base dei dati attualmente disponibili è comunque possibile concludere che il materiale, sia A che B, ha una discreta stabilità al ciclaggio prolungato e può costituire un promettente candidato per applicazioni industriali. In particolar modo il campione B sembra presentare prestazioni migliori in termini di conversione massima del CaO.

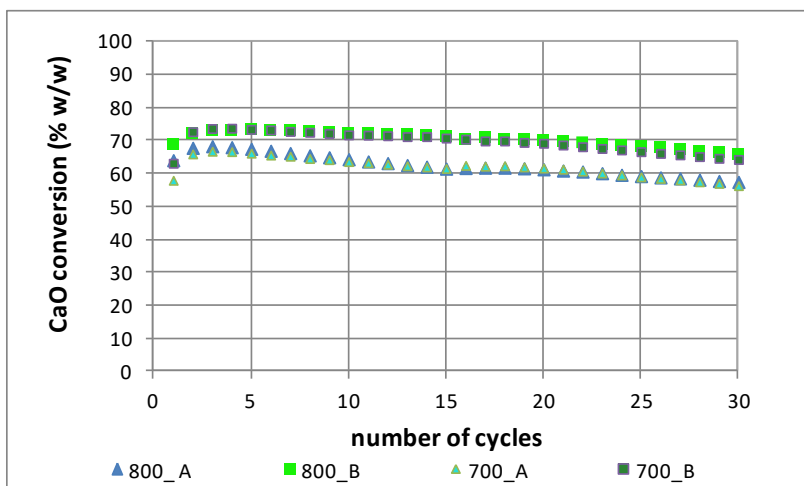


Figura 20. Andamento della massima conversione raggiungibile a fine ciclo in funzione del numero di cicli, per cicli di breve durata.

2.3.3.6 Stima preliminare densità energetica

La densità energetica del sistema CaO/CaCO₃ supportato su mayenite è stata stimata preliminarmente. Se si considera la diversa conversione di CaO ottenuta a 800°C per il campione B, pari a 84% per tempi di carbonatazione di 120 minuti, e al 73% per tempi di carbonatazione di 20 minuti, si può stimare che la densità energetica risulta compresa tra 2002 J/g e 1740 J/g. Ripetendo il medesimo calcolo per il campione A, si ottengono dei valori leggermente inferiori, compresi tra 1859 J/g e 1645 J/g.

2.4 Sistema Redox a base di Ossido di Manganese.

I sistemi di ossidi metallici basati sulla coppia redox Mn_3O_4/Mn_2O_3 , come descritto in precedenza, sono una promettente opzione per lo stoccaggio termochimico. Tra i principali vantaggi, si può evidenziare la possibilità di utilizzare aria sia come reagente che come fluido termovettore (HTF), diversamente dai carbonati e dagli idrossidi, in cui il fluido di processo è rappresentato da anidride carbonica e vapore[49],[50],[51].

Come precedentemente menzionato, un sistema reattivo ottimale per l'accumulo termochimico, oltre a dover essere eco-compatibile, non tossico e a basso costo, deve essere ingegnerizzabile e trasferibile in unità di reazione efficienti e scalabili. Nell'ipotesi di reattore a letto fisso, componente molto diffuso a livello di processi chimici industriali, il materiale di accumulo deve presentare dimensioni granulari adeguate e stabili, dell'ordine di 200 micron. Questa costituisce una condizione necessaria perché i granuli di dimensioni maggiori generalmente incorrono in fenomeni di coarsening, con conseguente disomogeneità del letto fisso ed intasamento del reattore alle alte temperature in gioco: la temperatura di carica può infatti arrivare fino a 1000°C.

Considerato ciò, i sistemi a base di manganese rappresentano una valida opzione per l'accumulo termochimico, rispondendo ai requisiti sopra evidenziati di bassa tossicità, basso costo e utilizzo di aria come fluido di processo/termovettore. Tuttavia, ad oggi questi sistemi non risultano applicabili a causa della loro scarsa stabilità durante i cicli termici, unitamente alla tendenza ad occludere i reattori a letto fisso, poiché raramente presentano granuli di dimensioni ottimali, ossia dell'ordine di 200 micron.

Nel presente studio sono stati realizzati due nuovi materiali a base di ossidi di manganese, puntando ad ottenere un sistema supportato e granuli di dimensioni ottimali attraverso l'aggiunta di γ -allumina durante la sintesi e seguendo due procedure preparative diverse. Il materiale con le caratteristiche migliori tra i due, è stato quindi selezionato e caratterizzato, e la sua densità energetica e le proprietà chimico-fisiche sono state valutate e confrontate con i dati presenti in letteratura[78].

2.4.1 Materiali e metodi

Nella sintesi del materiale in esame sono stati utilizzati come precursori gamma allumina in pellets γAl_2O_3 (CAS Number: 1344-28-1, ALFA-AESAR), acetato di manganese tetraidrato $C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$ (CAS Number: 6156-78-1, Sigma-Aldrich) e triossido di manganese Mn_2O_3 (CAS Number: 1317-34-6, Sigma-Aldrich). Sono stati inoltre seguiti due diversi metodi di sintesi, di seguito descritti in dettaglio.

Sintesi del materiale

I pellets di γ -allumina sono stati polverizzati in un mortaio di agata e successivamente setacciati per ottenere particelle con diametro tra i 100 e i 200 μm , come riportato in Figura 21.

Campione I:

Nel primo metodo Mn_2O_3 e allumina sono stati mescolati in proporzione 3:1 e sono stati successivamente aggiunti 20 ml di acetone. Mn_2O_3 e allumina sono stati quindi sospesi in acetone e il composto così formato è stato messo in Rotavapor a 40-60 °C; una volta evaporato l'acetone, il materiale è stato calcinato a 1000°C in muffola per 10 ore in aria a pressione atmosferica.

Campione II:

Nel secondo metodo la polvere di γ -allumina, l'acetato di manganese tetraidrato e acqua deionizzata sono stati mescolati insieme in proporzione, rispettivamente, 1:3:1.8. Quindi il composto è stato scaldato in un bagno di acqua a 80°C e mantenuto in rotazione per 2 ore. Il prodotto è stato quindi calcinato a 1000°C per 10 ore in aria a pressione atmosferica.



Figura 21. Preparazione dei campioni: 1) γ -allumina pellets, 2) materiale polverizzato e setacciato e 3) polvere prima di essere inserita nel Rotavapor.

Strumentazione per la caratterizzazione chimico-fisica del materiale

Le analisi termo-gravimetriche (TGA) per valutare la conversione e l'entalpia di reazione del materiale sono state effettuate con una termobilancia Mettler Toledo TGA / DSC 1, utilizzando crogioli di allumina 70 μ L. Le entalpie di reazione sono state determinate utilizzando una curva di calibrazione esterna, preparata tenendo conto dei calori latenti di zinco puro, alluminio e argento (l'errore relativo sulla misura è stato stimato pari a $\pm 10\%$).

Il calore specifico del materiale è stato determinato da misurazioni in TGA/DSC, considerando un intervallo di temperatura in cui il composto fosse stabile e non fossero presenti altri processi endotermici o esotermici, cioè tra 340 e 600°C. È stato impiegato un protocollo DIN 51007, grazie al quale è possibile valutare la capacità termica del campione in esame attraverso un confronto con uno standard di uno zaffiro puro (NIST). L'incertezza della misura stimata è pari a $\pm 5\%$, a seconda della temperatura.

L'analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) è stata eseguita con un modello FEI inspect S, dotato di una sonda Genesis EDX, con un supporto per campioni di grafite, mentre l'analisi XRD delle polveri è stata effettuata da XRD 3000 Italstructure (rilevatore di posizione curvo di INEL), dotato di una sorgente di ferro Fe. Il modello XRD di spinello è stato simulato con il freeware "Powdercell".

La densità apparente è stata rilevata da un picnometro in vetro a temperatura ambiente; la disomogeneità delle dimensioni delle particelle è stata la principale fonte di inesattezza e il valore ottenuto ha presentato un errore relativo di $\pm 4\%$, considerando cinque diverse misurazioni di peso.

La conduttività termica è stata determinata, a temperatura ambiente, usando un analizzatore C-ThermTCi, calcolando una media su 10 misurazioni indipendenti, con un errore relativo di $\pm 2\%$.

2.4.2 Risultati ottenuti

In un sistema di stoccaggio termochimico, il calore è trasferito al materiale durante la fase di carica e rilasciato successivamente nel processo di scarica. Nel presente lavoro sono state studiate nel dettaglio entrambe le fasi per i due campioni sintetizzati e le risposte sperimentali, in termini di conversione e stabilità sotto cicli termici, sono state confrontate con i dati pubblicati in letteratura sul sistema Mn_3O_4/Mn_2O_3 , oggetto di notevole interesse scientifico.

2.4.2.1 Processi di scarica e scarica per il sistema Mn_3O_4 / Mn_2O_3

Nel sistema $Mn_3O_4 - Mn_2O_3$, durante il processo di carica l'ossigeno è consumato dalla seguente reazione [52],[53]:



Mentre, nella fase di scarica, il composto rilascia ossigeno:



Nel presente lavoro, per validare strumenti e metodiche, inizialmente è stato acquistato ossido di manganese Sigma-Aldrich ed è stato sottoposto ad un ciclo di ossido-riduzione. Come rappresentato in Figura 22, dove sono riportate le curve sperimentali termogravimetriche ottenute sperimentalmente in TGA, il calore assorbito nella fase di carica risulta essere pari a 87 J/g, in buon accordo con i valori di letteratura [52],[53] , mentre il calore rilasciato nella fase di scarica non è invece rilevabile.

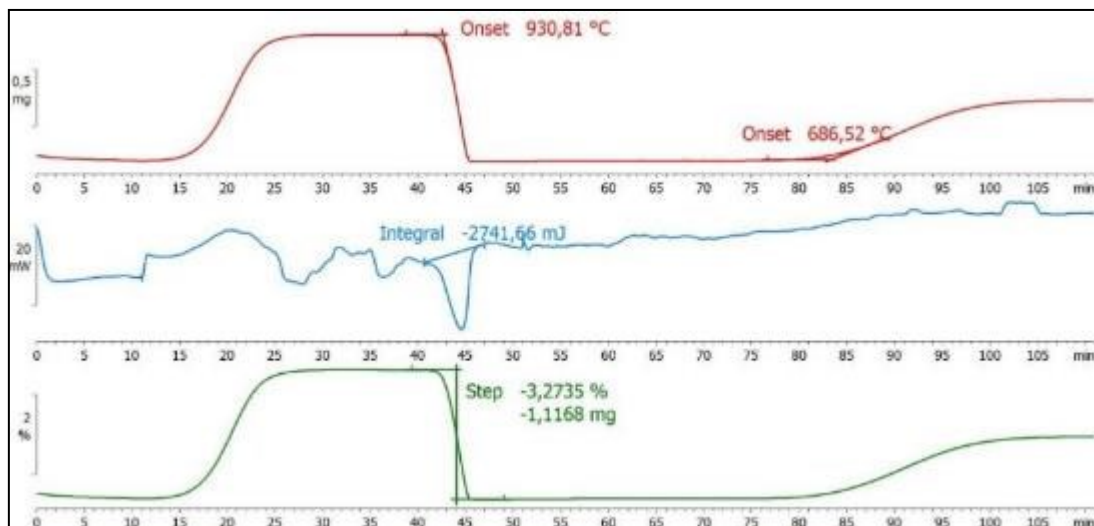


Figura 22. -Analisi TGA/DSC del sistema Mn_2O_3/Mn_3O_4 (curva riportata dal II ciclo in poi). In alto, la curva gravimetrica. Al centro, il calore e quindi l'entalpia di carica integrata. In basso, la curva gravimetrica normalizzata sul peso iniziale del campione. La misura è stata effettuata a $P=1\text{atm}$ sotto flusso di aria (40NmL/min), applicando una rampa di temperatura da 50°C a 1000°C (per la fase di carica) e successivamente da 1000°C a 400°C (per la fase di scarica).

È stato inoltre verificato che la reazione avvenuta fosse effettivamente quella descritta dall'Eq. 6 la percentuale teorica di perdita di peso è stata calcolata e quindi confrontata con i valori riscontrati dall'analisi TGA. Lo scostamento percentuale tra dato teorico (3.37%) e dato sperimentale (3.27%), pari a circa il 3%, è attribuibile alla presenza di umidità nel composto. Osservando la curva gravimetrica in Figura 23, è possibile determinare le temperature alle quali il materiale inizia a ridursi (fase di carica) ed a ossidarsi (fase di scarica).

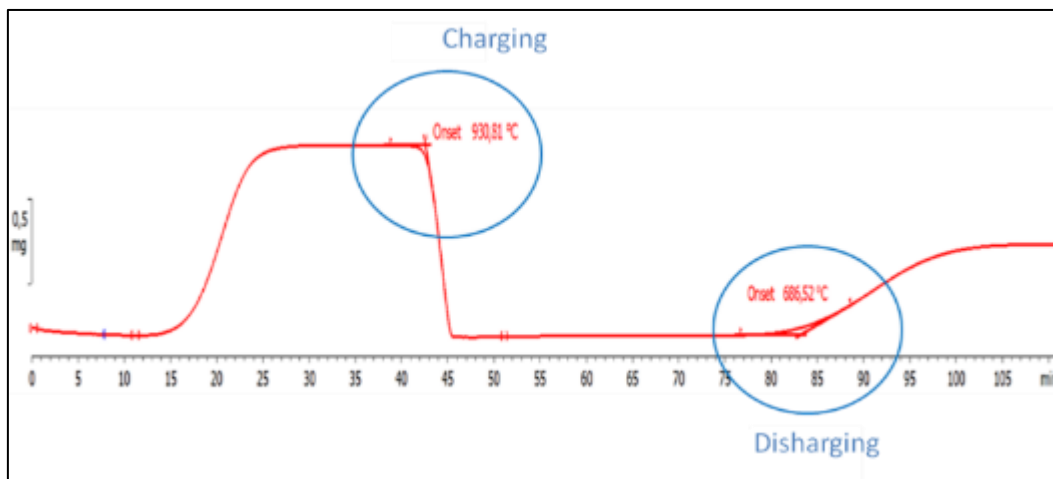


Figura 23. Ingrandimento della Figura 22 dell’analisi TGA/DSC per il sistema Mn_2O_3/Mn_3O_4 : la figura evidenzia le temperature del processo di carica e scarica.

2.4.2.2 Processi di scarica e scarica per il Campione I

In Figura 24 è riportato il processo di carica e scarica per il campione sintetizzato con il primo metodo descritto nel precedente paragrafo.

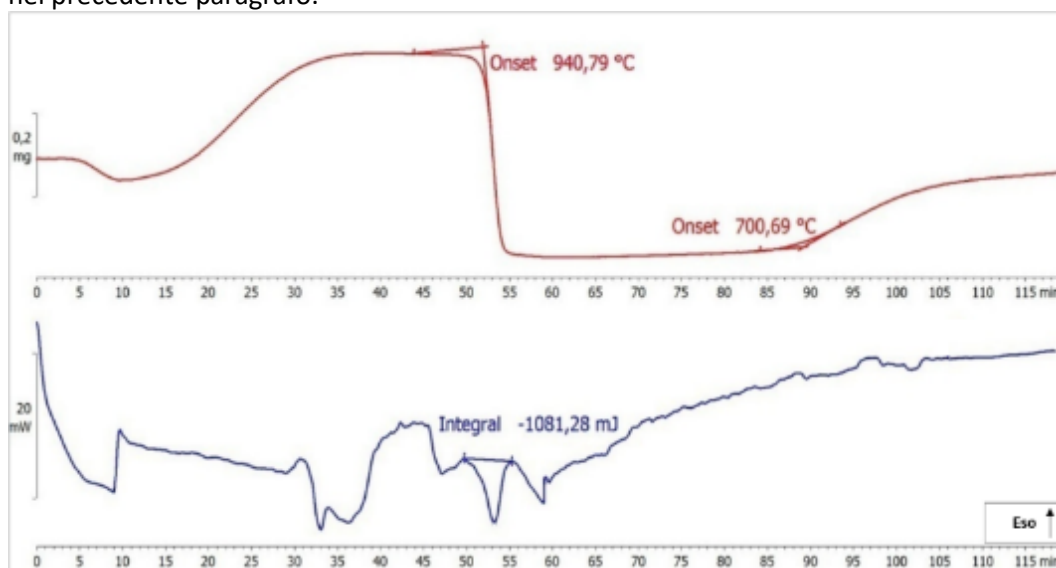


Figura 24. Analisi TGA/DSC del Campione I. In alto, la curva gravimetrica. In basso, il calore e quindi l’entalpia di carica integrata. La misura è stata effettuata a P=1 atm, aria 40 Nml/min.

Anche in questo caso, come riportato in precedenza, è possibile identificare le temperature dei processi di carica e scarica termica attraverso la curva termogravimetrica, come mostrato in Figura 25.

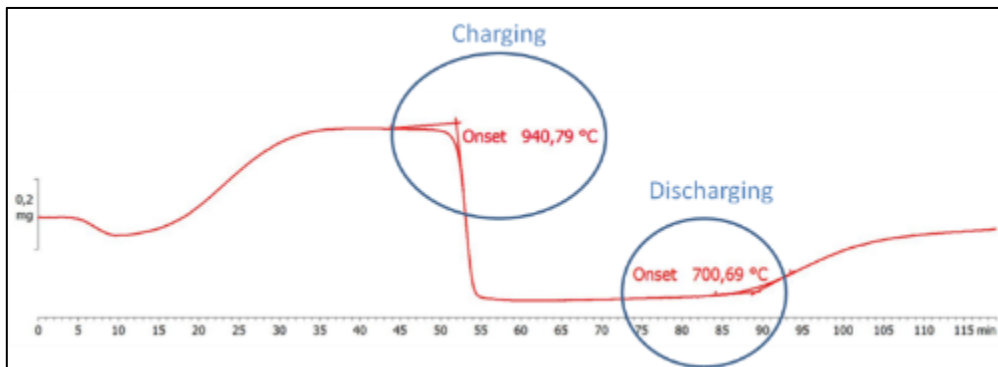


Figura 25. Ingrandimento dalla Figura 22 TGA/DSC per il Campione I: la figura evidenzia le temperature del processo di carica e scarica. Confrontando con la Figura 23 si evidenzia la presenza della coppia Mn_2O_3/Mn_3O_4

Dall'analisi TGA è possibile osservare che l'ossido di manganese è stato depositato sull'allumina senza che nessuna reazione avvenisse tra le due specie. Infatti le temperature di carica e scarica sono sostanzialmente analoghe a quelle del sistema Mn_2O_3/Mn_3O_4 , mentre l'entalpia di reazione è inferiore (42 J/g) perché la Mn_2O_3 è depositata su inerte (Al_2O_3) ed il calore di reazione è "diluito" su una massa maggiore. Su tale campione è stata effettuata l'analisi XRD, riportata in Figura 26: come previsto, l'ossido di manganese è presente assieme all'allumina.

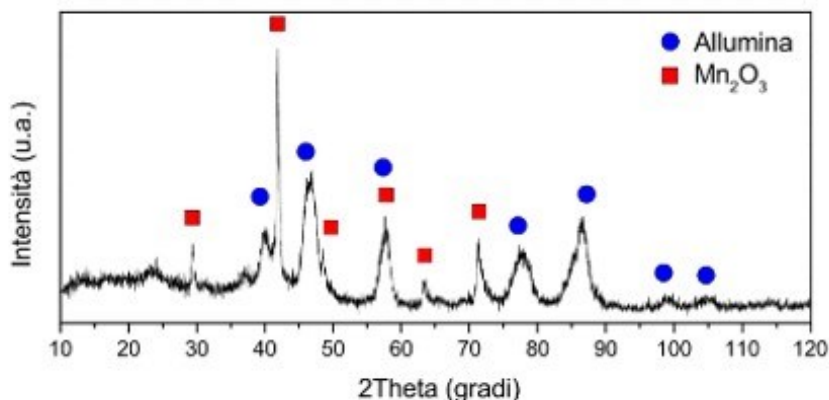


Figura 26. Analisi XRD del Campione I.

La polvere del Campione I è stata quindi sottoposta a 10 cicli termici in TGA per verificarne la stabilità, applicando il programma ciclico di temperatura mostrato in Figura 27. Come è possibile osservare dalla Figura 28, il Campione I mostra un comportamento stabile e ripetibile dopo i primi 5 cicli di carica.

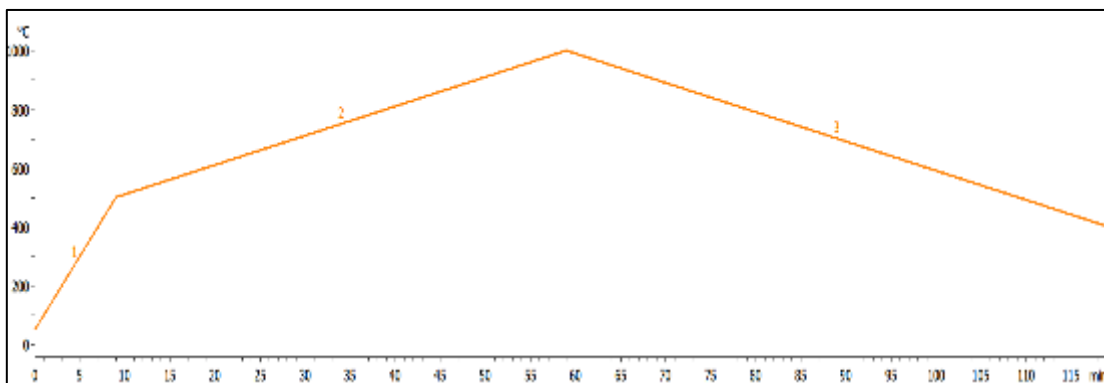


Figura 27. Analisi TGA/DSC: rampa di temperatura utilizzata per i cicli termici.

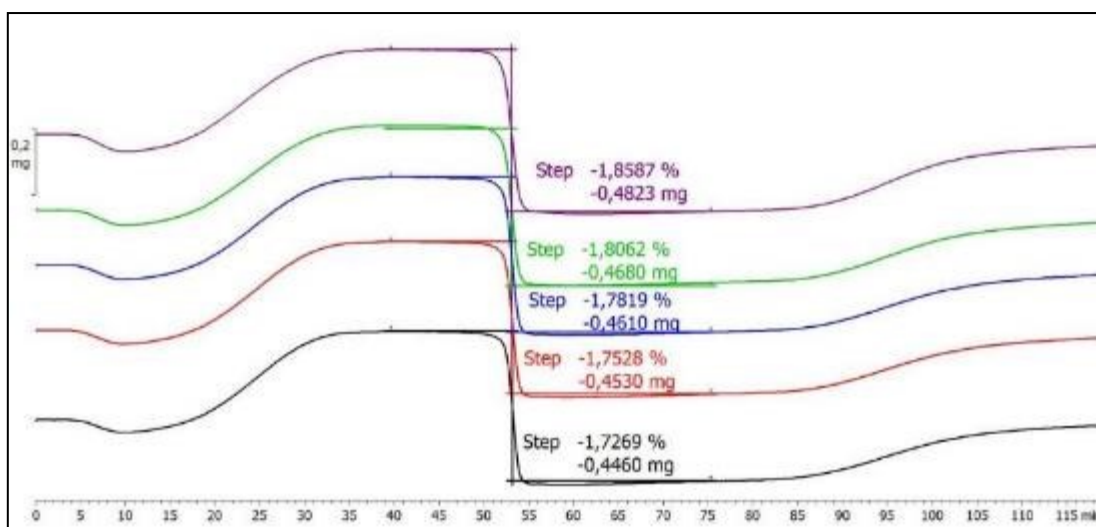


Figura 28. Analisi TGA/DSC del Campione I sottoposto a cicli termici per verificare la stabilità. Nella Figura sono riportati gli ultimi 5 cicli per evidenziare il comportamento stabile.

Inoltre, per verificare anche la stabilità strutturale del Campione I, sono state eseguite analisi SEM/EDS sul materiale prima e dopo essere stato sottoposto ai cicli termici riportati in Figura 28. I risultati dell'indagine morfologica sono mostrati in Figura 29. Dal confronto delle immagini SEM effettuate sul campione prima e dopo essere stato sottoposto a cicli termici, si rileva come le dimensioni del materiale rimangano effettivamente invariate. Dall'ulteriore analisi SEM/EDS si osserva che la distribuzione del Manganese non è omogenea. In ogni caso, le attività nel prossimo futuro includeranno anche un miglioramento dei metodi di sintesi per una migliore omogeneizzazione.

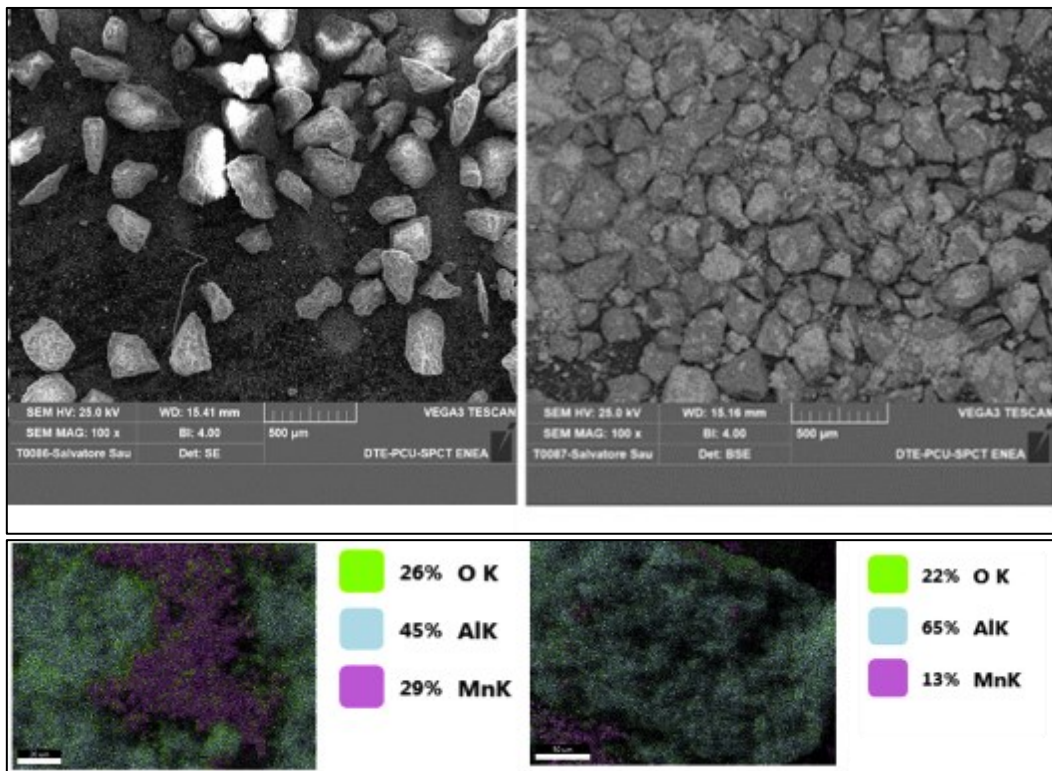


Figura 29. Immagini SEM e analisi SEM/EDS del Campione I prima (a sinistra) e dopo (a destra) essere stato sottoposto a cicli termici. In basso, immagini di mappatura composizionale in cui è riportata la presenza in percentuale di O, Al e Mn.

2.4.2.3 Processi di scarica e scarica per il Campione II

La situazione risulta molto diversa invece per il Campione II; infatti in questo caso l'analisi TGA mostra che le temperature di carica e di scarica termica sono inferiori rispetto al Campione I e le curve gravimetriche per le reazioni di riduzione e ossidazione hanno una pendenza diversa, come riportato in Figura 30. In particolare è importante evidenziare che le fasi di ossidazione e riduzione si innescano a temperature pari rispettivamente a 650° C e 700° C. Queste temperature di carica e scarica termica sono significativamente inferiori ai dati misurati per la coppia Mn_2O_3/Mn_3O_4 , mostrando che una nuova fase reattiva è stata effettivamente sintetizzata.

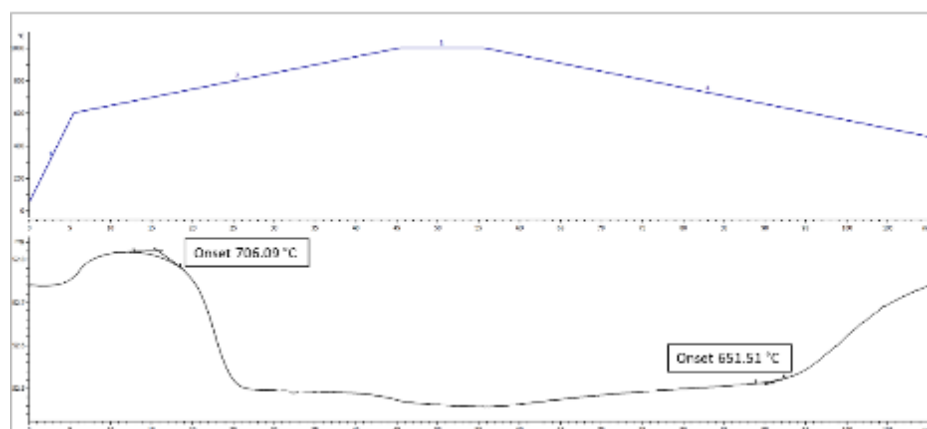


Figura 30. Analisi TGA/DSC del Campione II. In alto, la rampa di temperatura impostata. In basso, il profilo termo-gravimetrico, in cui sono riportate le temperature di carica e scarica.

L'identificazione della nuova fase presente nella polvere sintetizzata è stata effettuata mediante analisi XRD, come riportato nella Figura 31. Lo spettro di diffrazione rivela la presenza di Mn_2O_3 e $\gamma-Al_2O_3$, oltre a un'altra fase, evidenziata a seguito di una simulazione utilizzando il software freeware Powdercell: una significativa corrispondenza è stata individuata con la cella cristallina dello spinello di alluminio al manganese, $MnAl_2O_4$. Per contro, la presenza dell'ossido di manganese è meno evidente dall'analisi TGA e, escludendo una piccola perdita di peso al centro della curva (Figura 30), la concentrazione può essere stimata come molto bassa e quindi può essere considerata non influente sulle proprietà dell'ossido misto.

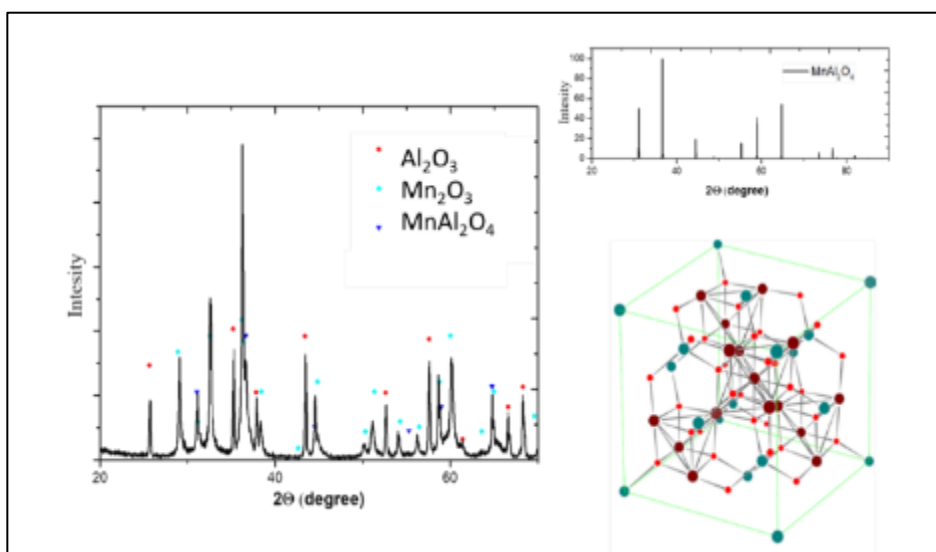


Figura 31. Analisi XRD del Campione II (a sinistra) e simulazione con PowderCell della fase dello spinello $MnAl_2O_4$ con la ricostruzione della sua cella cristallina (a destra).

Anche per il Campione II, al fine di verificare la stabilità dimensionale del materiale durante i cicli termici, la polvere è stata ciclata dieci volte in TGA, dalla temperatura ambiente fino a 850 °C e viceversa. I risultati, riportati in Figura 32, indicano che la quantità di ossigeno assorbito diminuisce durante i primi sei cicli. Successivamente si raggiunge un valore di assorbimento di O_2 costante, correlato a un'entalpia di reazione pari a circa 133 J/g.

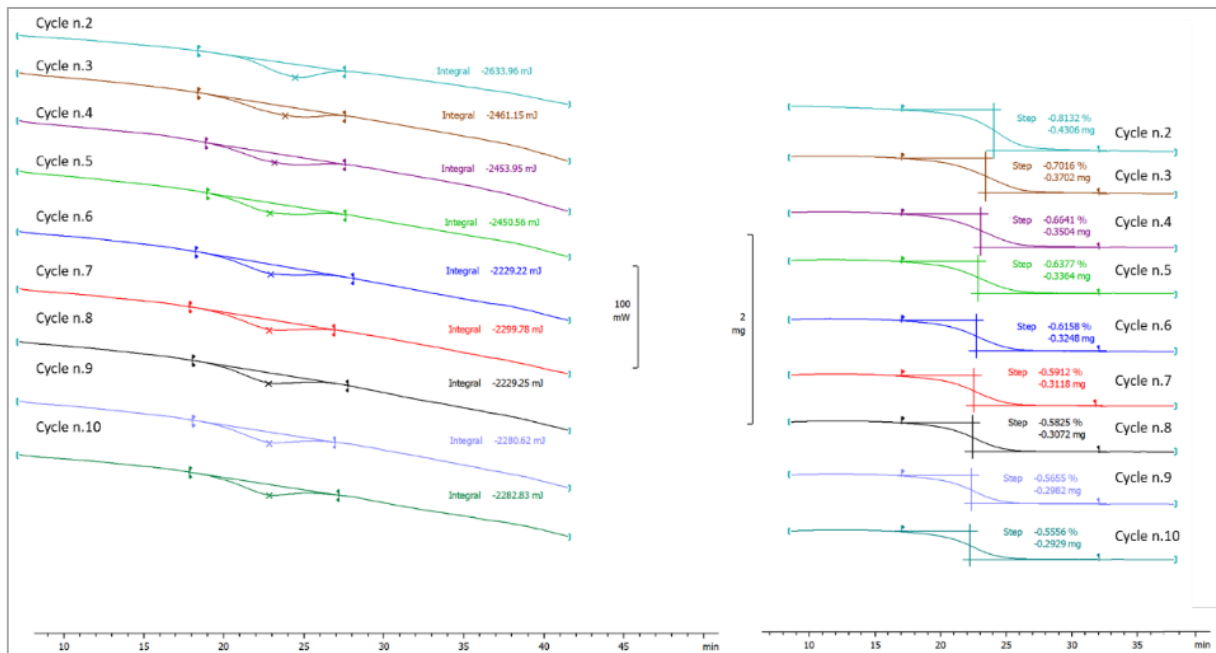


Figura 32. Analisi TGA/DSC del Campione II sottoposto a cicli termici per verificare la stabilità (a destra). Andamento dei picchi delle entalpie di reazione (a sinistra).

Analogamente al Campione I, l'analisi SEM/EDS conferma che la dimensione delle polveri di spinello (dimensioni medie 100-250 μm) non cambia durante i cicli termici, come mostrato in Figura 33. Inoltre, dall'analisi EDS, è possibile osservare che la distribuzione di manganese sul substrato di allumina è abbastanza omogeneo sia prima che dopo i cicli termici.

Sulla base dei dati sperimentali è stato possibile ottenere una stechiometria per la reazione redox coinvolta nel processo. In effetti, i dati XRD e TGA mostrano che alle temperature interessate solo la fase di spinello è attiva nel rilasciare o reagire con l'ossigeno. L'allumina non reagisce e funge solo da supporto inerte e l'ossido di manganese residuo (rilevato dall'analisi XRD) è soggetto a reazione redox sopra gli 800°C, come riportato anche nella letteratura scientifica[52],[53].

In conclusione, l'unica reazione possibile è l'ossidazione/riduzione reversibile relativa alla fase di spinello (Eq. 7), analogamente al comportamento di altri ossidi misti proposti nella letteratura scientifica per il medesimo scopo[54],[55]. Il coefficiente stechiometrico δ può essere determinato dall'analisi termo-gravimetrica mostrata in Figura 30 ed è uguale a 0.04:



La ragione del diverso comportamento tra i due campioni esaminati risiede probabilmente nei metodi di preparazione. Per il Campione I, Mn_2O_3 è stato direttamente impregnato e calcinato a 1050 °C.

Per quanto riguarda invece la sintesi del Campione II, è stato utilizzato quale precursore dell'ossido, l'acetato di manganese (II), che, in aria, è decomposto, con un rilascio molto elevato di calore (reazione esotermica). Ciò porta a una temperatura locale, sui grani, significativamente superiore a quella di calcinazione, inducendo la produzione di una fase diversa, probabilmente innescata da una reazione parziale tra allumina e ossidi di manganese.

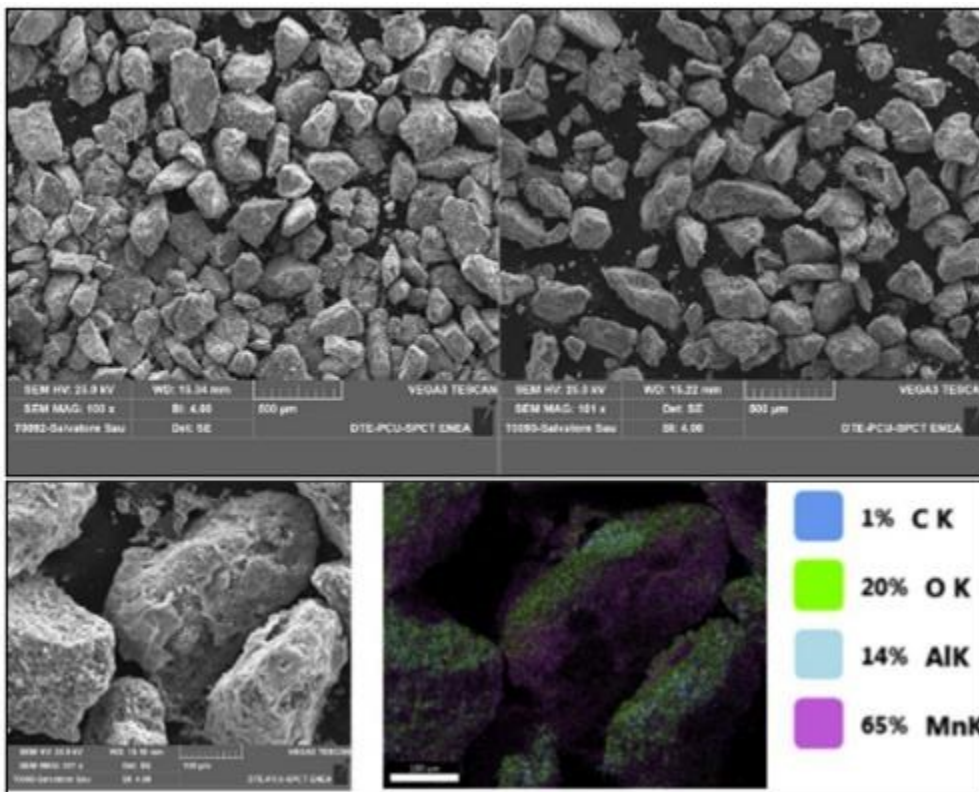


Figura 33. Immagini SEM del campione I as-prepared (in alto) e analisi SEM/EDS del Campione I dopo (in basso) essere stato sottoposto a cicli termici. In basso a sinistra, analisi composizionale e mappatura degli atomi C, O, Al e Mn.

È quindi possibile concludere che il Campione II è il materiale più promettente per l'accumulo termochimico nell'ambito della categoria degli ossidi misti di manganese considerati nel presente lavoro. Infatti, presenta temperature di carica e scarica inferiori rispetto al Campione I e al sistema Mn_2O_3/Mn_3O_4 , ha un'entalpia di reazione più elevata, che porta ad una maggiore densità energetica, e presenta anche le caratteristiche richieste di sicurezza, non tossicità, costi accettabili e dimensioni granulari costanti. Per tutti questi motivi, tale composto viene preso in considerazione per le indagini di approfondimento descritte nei paragrafi seguenti.

2.4.2.4 Caratterizzazione termo-fisica sul materiale selezionato (Campione II- Spinello di manganese)

Il calore specifico del Campione II è stato determinato con un'analisi TGA/DSC, considerando un intervallo di temperature in cui lo spinello fosse stabile, tenendo conto il limite massimo dello strumento di 1100°C. Considerando che la decomposizione dell'ossido inizia a circa 700 °C e tenendo conto della disidratazione del campione, il calore specifico è stato determinato tra 340 e 600°C. La Figura 34 mostra un esempio di misura TGA/DSC del calore specifico confrontato con una misura sullo zaffiro puro, usato come riferimento, e il programma di temperatura utilizzato.

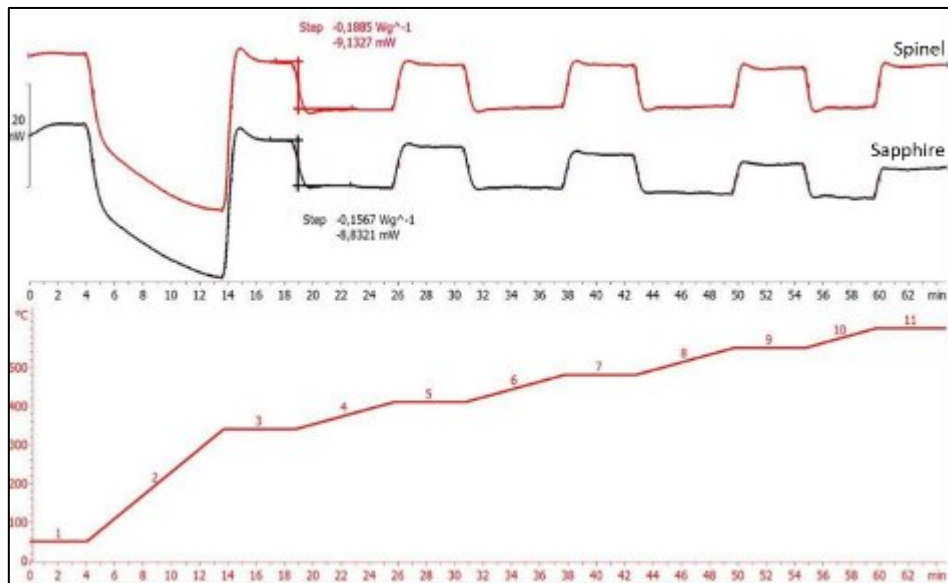


Figura 34. Analisi TGA / DSC per determinazione del calore specifico. in alto, flussi di calore del campione I e dello zaffiro, in basso il programma di temperatura utilizzato, protocollo DIN 51007

Il calore specifico ottenuto in funzione della temperatura, come media di dieci prove indipendenti, è mostrato nella Figura 35. L'andamento è interpolato con la curva dei minimi quadrati e l'equazione correlata è riportata nella Tabella 9. Inoltre, considerando una variazione limitata dello spinello durante il processo di carica è anche realistico approssimare con la stessa espressione il calore specifico della fase ridotta.

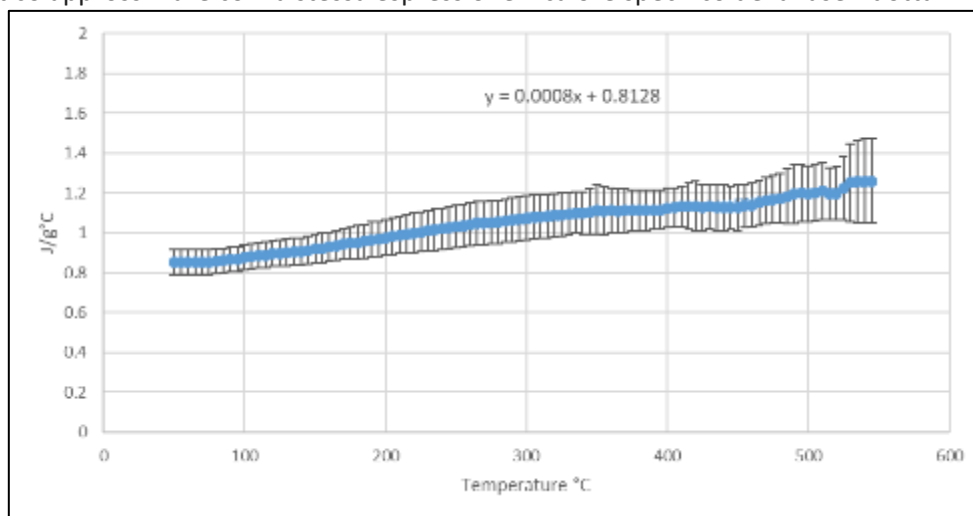


Figura 35. Calore specifico in funzione della temperatura per il Campione II.

La densità apparente, pari a 0.78 g/cm^3 , è stata ottenuta a temperatura ambiente pesando un volume noto di polvere, mentre la misurazione della conducibilità termica è stata effettuata con uno strumento basato sul metodo "hotwire", pervenendo ad un valore medio di 0.056 W/Km a temperatura ambiente.

Chiaramente, questo parametro dipende fortemente dalla temperatura [56],[57] e il valore fornito è solo indicativo del comportamento dello spinello; infatti, considerando che esso è correlato a una "conduttività apparente", che include il volume frazionario di vuoto, è ovviamente funzione della dimensione delle particelle.

Il volume di vuoto frazionario è stato valutato considerando la seguente equazione, dove la densità apparente (ρ_{app}) è ottenuta sperimentalmente, come descritto sopra, e la densità di bulk (ρ_{bulk}) è stimata dalla letteratura considerando ossidi misti simili ([58],[59]):

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{bulk}}$$

Eq. 8

Nella Tabella 9 sono riassunte le proprietà termofisiche del Campione II, MnAl₂O₄.

Tabella 9. Proprietà termofisiche misurate per il Campione II.

Proprietà	Valore
	700-790
ΔT carica [°C]	
ΔT scarica [°C] (1 bar)	500-650
δ (moldi O ₂)	0.04
ΔH reazione $\left[\frac{J}{kg}\right]$	133
c_p (calore specifico) $\left[\frac{J}{g \cdot ^\circ C}\right]$	$c_p = 0.813 + 8 \cdot 10^{-4} T [^\circ C]$
k (conducibilità termica) $\left[\frac{W}{K \cdot m}\right]$	0.056
ρ (densità apparente) $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	780
ε (frazione di vuoto)	0.83

Al fine di valutare l'utilizzo di questo materiale per l'applicazione dello stoccaggio termochimico, è necessario confrontare le sue caratteristiche termofisiche con quelle presentate dai sistemi ad oggi proposti nella letteratura scientifica. In particolare, la polvere sintetizzata in questo lavoro può essere utilizzata in un reattore a letto fisso, in alternativa a sistemi reattivi strutturati e supportati[60][61]. In realtà la configurazione più plausibile di reattore è probabilmente un sistema eterogeneo non catalitico a piastre, in cui il processo di carica e scarica avviene in canali contenenti il materiale di accumulo e il calore viene assorbito da un HTF adeguato, che può essere lo stesso gas reagente a contatto con il materiale reattivo o un gas flussato nel mantello o in canali adiacenti([62],[49],[63],[64],[65],[66],[67],[68].

Nei sistemi di accumulo termochimico, il calore sensibile della polvere può integrare il calore di reazione e, per questo motivo, è importante studiare composti che presentino anche un valore elevato di questo parametro. Inoltre il gas reagente, e l'eventuale HTF, sono chiaramente a contatto diretto con il materiale reattivo; ciò richiede una attenta progettazione del reattore e una corretta definizione delle portate di gas in gioco per evitare perdite di carico significative e mantenere allo stesso tempo un buon trasferimento di materia e di calore tra la fase solida e quella gassosa. Inoltre la cinetica di scarica deve essere opportunamente veloce, al fine di ottenere un elevato rilascio di potenza termica ed un sensibile incremento della temperatura del fluido termovettore.

Dalla letteratura scientifica, la portata ponderale dell'aria durante la fase di scarica in un reattore a letto fisso, che ovviamente dipende dalla sezione del reattore e dal volume di vuoto del letto impaccato, è compresa nell'intervallo 1-10 Kg/s ([68]; [66]; [67]; [69]). In tutti i casi le velocità ottenute con sezioni dello scambiatore di dimensioni realistiche garantiscono numeri di Reynold molto elevati anche per reattori a sezione molto grande[78]

La Figura 36 (A) mostra le cadute di pressione, calcolate usando l'equazione generale di Carman – Kozeny ed Ergun[78],[70] per letti impaccati, accettabili anche a portate relativamente elevate. Nella Figura 36 (B), è stato considerato un flusso medio costante di 6 kg/s e la pressione di ingresso è stata variata da 1 a 10 bar; anche in questo caso è mostrata un'adeguata resistenza al flusso fino a pressioni elevate.

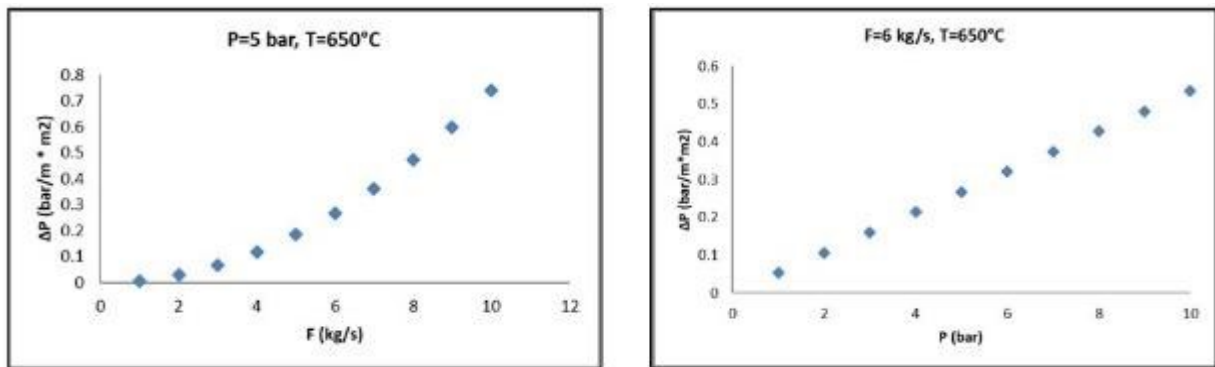


Figura 36. Cadute di pressione calcolate per il Campione II considerando, rispettivamente, una pressione di 5 bar (A) e un flusso medio costante di 6 kg/s (B).

Chiaramente, lo spinello considerato in questo lavoro presenta una densità di energia volumetrica inferiore rispetto alle particelle micrometriche o nanometriche, ma queste ultime devono essere supportate su un substrato inerte per poter essere utilizzate in sistemi di stoccaggio reali. In realtà, schiume e strutture a forma di nido d'ape sono state proposte a tale scopo in letteratura ([61]; [60]; [65]; [49]), ma la densità energetica finale di questi sistemi non è generalmente segnalata.

Lo spinello mostra un'entalpia di reazione di 22.36 kJ/mol (peso molare 172 g/mol), pari a circa 103.74 MJ/m³, che corrisponde a circa un decimo dei valori riportati per materiali non strutturati ([71]; [72]; [73]; [74]; [75]), che generalmente presentano le dimensioni dei micron. Non esistono nella letteratura scientifica dati sulla densità energetica riguardo sistemi di accumulo chimico strutturati, per cui una reale valutazione delle performances andrà fatta nel prossimo futuro sulla base di ulteriori dati sperimentali.

2.4.3 Sostenibilità ambientale

Come precedentemente menzionato, tra gli obiettivi primari del presente lavoro rientra l'identificazione di materiali per l'accumulo termochimico ad alta sostenibilità ambientale, sicurezza e bassa tossicità. A questo riguardo si riportano in Tabella 10 le frasi di rischio H dei sistemi studiati e di alcuni sistemi di stoccaggio chimico comunemente proposti. Ne risulta chiaramente che gli ossidi di manganese ed i carbonati non presentano né cancerogenicità, né effetti teratogeni, e non comportano problemi rilevanti per l'ambiente.

Tabella 10. Frasi di rischio

Sistemi di accumulo	Tossicità	Effetti cancerogeni	Effetti teratogeni	Danni ambientali
PbO/Pb₃O₄	H302-H332-H372	H351	H360	H410
CoO/Co₃O₄	H334	H351	/	H412
Cu₂O/CuO	H302+H332	/	/	H400-H412-H410
Mn₃O₄/Mn₂O₃	H335	/	/	/
V₂O₅/V₂O₃	H332-H302-H372	/	H341-H361d	H411
CaCO₃/CaO	H318-H335	/	/	/
Ca(OH)₂/CaO	H318-H335	/	/	/

3 Conclusioni.

L'accumulo termochimico come soluzione di processo per l'immagazzinamento di energia termica ad alta temperatura si basa, ad oggi, su reazioni reversibili di tipo gas-solido, essenzialmente riconducibili a quattro macrocategorie di materiali: idruri metallici, ossidi, carbonati ed idrossidi, in cui si sfrutta l'effetto esotermico nella fase di rilascio (scarica) del calore e l'effetto endotermico nella fase di carica.

Nel presente lavoro, sulla base di una indagine preliminare, sono stati selezionati due tra i sistemi più promettenti, tenendo conto, oltre che degli aspetti di compatibilità ambientale e di bassa tossicità, anche della densità di accumulo energetico e della fattibilità effettiva del processo, in vista dell'attività di caratterizzazione sperimentale dei materiali in condizioni semi-reali, da effettuare nel secondo e terzo anno di attività. In particolare l'attenzione è stata focalizzata sia su un sistema redox metallico poco studiato, ossia MnAl₂O₄/MnAl₂O_{4-δ} (spinello), sia su un sistema ossido/carbonato di calcio già consolidato nell'ambito della cattura della CO₂, ma molto innovativo per l'applicazione in ambito termochimico.

I due materiali sviluppati e analizzati nel presente lavoro sono utilizzabili in ambiti applicativi diversi: il CaO supportato su mayenite per il recupero di calore in sistemi energetici o industriali in cui venga prodotta/recuperata CO₂, e lo spinello di manganese per l'utilizzo in sistemi aperti utilizzando aria come fluido termovettore.

Per quanto riguarda il sistema ossido/carbonato, nel presente lavoro è stato sintetizzato e caratterizzato un materiale costituito da una fase attiva, CaO, supportata su matrice inerte (mayenite, Ca₁₂Al₁₄O₃₃), che assorbe e rilascia reversibilmente anidride carbonica. La fase attiva, pari al 75% in peso, è stata dispersa nella matrice di mayenite a partire da due diversi metodi di preparazione, ossia via sol-gel (A) e per impregnazione (B). I materiali ottenuti hanno mostrato differenze sostanziali nella proprietà morfologiche, che si riflettono nelle proprietà finali.

Le prestazioni dei due materiali sono state confrontate mediante prove termogravimetriche a temperature di carbonatazione comprese tra 700 e 800°C, mantenendo la temperatura di decarbonatazione a 900°C. La carbonatazione rappresenta infatti lo step lento del processo reversibile ed è stata oggetto di maggiore attenzione sperimentale. Tutte le prove in TGA sono state replicate, anche a distanza di tempo, per verificare la riproducibilità del metodo e la conservazione delle proprietà del materiale.

Entrambe i materiali sintetizzati (A e B) hanno fornito prestazioni soddisfacenti, ma il campione B ha dimostrato proprietà migliori sia in termini di conversione del CaO che di stabilità nel tempo. Il materiale

mostra infatti conversioni molto elevate: ad 800°C si riscontra, per tempi lunghi, una conversione pressoché unitaria del CaO in CaCO₃, mentre la conversione scende all'84% per tempi di carbonatazione pari a 120 minuti e al 73% per tempi di carbonatazione pari a 20 minuti; a 700°C la conversione è pari rispettivamente a circa il 95% (tempi lunghi di carbonatazione), 71% (120 minuti) e 62% (20 minuti). Se si considera la stabilità termica in funzione del numero di cicli, il campione mantiene un buon valore di conversione, pari al 70% anche dopo 30 cicli.

Il campione A ha fornito risultati meno performanti in termini di conversione, e necessita di un periodo di condizionamento iniziale all'aria, ma presenta il vantaggio di una fase preparativa più semplice e meno onerosa del campione B. Riguardo alla densità energetica di accumulo, sulla base dei dati sperimentali raccolti nell'ambito del presente lavoro, si può stimare per il sistema CaO/CaCO₃ supportato su mayenite (75/25_{w/w} CaO/mayenite) un valore compreso tra 1500 J/g e 2000 J/g. Tale dato è molto promettente e giustifica la prosecuzione delle attività di sviluppo di questo materiale per l'accumulo termochimico.

Riguardo i sistemi metallici redox basati sulla coppia Mn₃O₄/Mn₂O₃, essi rappresentano una promettente opzione per lo stoccaggio termochimico, rispondendo ai requisiti di bassa tossicità, basso costo e possibilità di utilizzo di aria come fluido di processo/termovettore.

Tuttavia, ad oggi questi sistemi non risultano applicabili a causa della loro scarsa stabilità durante i cicli termici, unitamente alla tendenza ad occludere i reattori a letto fisso, poiché raramente presentano granuli di dimensioni ottimali, ossia dell'ordine di 200 micron.

Nel presente studio sono stati realizzati due nuovi materiali a base di ossidi di manganese, puntando ad ottenere granuli di dimensioni ottimali attraverso l'aggiunta di γ -allumina durante la sintesi e seguendo due procedure preparative diverse. Il materiale con le caratteristiche migliori tra i due, è stato quindi selezionato e caratterizzato, e la sua densità energetica e le proprietà chimico-fisiche sono state valutate e confrontate con i dati presenti in letteratura.

Il materiale selezionato, lo spinello MnAl₂O₄/MnAl₂O₄₋₆, ha mostrato una struttura stabile, ed essendo la matrice di dimensioni adeguate, può essere direttamente utilizzato in reattori a letto fisso con perdite di carico accettabili.

Lo spinello considerato, in prima analisi, presenta un costo accessibile, un metodo di preparazione semplice e particolarmente scalabile e un basso impatto ambientale. Al momento il sistema presenta un'entalpia di reazione di 133 J/g; questo valore è difficilmente comparabile con sistemi reattivi analoghi, a causa della mancanza di dati su sistemi di accumulo chimico strutturati o supportati. Tuttavia tale parametro può essere significativamente incrementato ottimizzando i metodi di sintesi dello spinello. Pur essendo tale valore evidentemente inferiore alla densità di accumulo del sistema CaO/CaCO₃ supportato su mayenite, il suo ambito applicativo è sicuramente più esteso, richiedendo aria come fluido termovettore.

In conclusione i risultati ottenuti per il CaO supportato su mayenite e per lo spinello di manganese dimostrano la validità tecnica dell'impiego di tali sistemi nello stoccaggio termochimico e la necessità di approfondire sia gli aspetti della stabilità al ciclaggio prolungato (in particolare per il sistema ossido/carbonato), sia la cinetica di reazione in condizioni reali di utilizzo (per il sistema redox metallico), come previsto nel prosieguo dell'attività. Il presente lavoro è inoltre propedeutico all'attività di sviluppo di modelli cinetici di reazione e di trasporto, funzionali alla previsione delle prestazioni di unità di accumulo nella fase di carica e scarica termica, e, conseguentemente, alla progettazione e alla stima dei costi di reattori integrati in sistemi di recupero e valorizzazione di cascami termici.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] M Linder, ChrRoßkopf, M Schmidt, and A Worner. Thermochemical energy storage in kw-scale based on $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$. *Energy Procedia*, 49:888–897, 2014.
- [2] Matthias Schmidt, Christoph Szczukowski, Christian Roßkopf, Marc Linder, and Antje Worner. Experimental results of a 10kw high temperature thermochemical storage reactor based on calcium hydroxide. *Applied Thermal Engineering*, 62(2):553–559, 2014.
- [3] F Giger M Grun-M Linder M Schmidt, M Gollsch. Development of a moving bed pilot plant for thermochemical energy storage with $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$. In *Solar Paces*, 2015.
- [4] Christos Agrafiotis, Stefania Tescari, Martin Roeb, Martin Schmucker, and Christian Sattler. Exploitation of thermochemical cycles based on solid oxide redox systems for thermochemical storage of solar heat. part 3: Cobalt oxide monolithic porous structures as integrated thermochemical reactors/heat exchangers. *Solar Energy*, 114:459–475, 2015.
- [5] Pardo, A Deydier, Z Anxionnaz-Minvielle, S Roug e, M Cabassud, and P Cognet. A review on high temperature thermochemical heat energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32:591–610, 2014.
- [6] Patrick Schmidt. On the design of a reactor for high temperature heat storage by means of reversible chemical reactions. 2011.
- [7] WE Wentworth and E Chen. Simple thermal decomposition reactions for storage of solar thermal energy. *Solar Energy*, 18(3):205–214, 1976.
- [8] Michael Felderhoff, Robert Urbanczyk, and S Peil. Thermochemical heat storage for high temperature applications—a review. *Green*, 3(2): 113–123, 2013.
- [9] David N Harries, Mark Paskevicius, Drew Sheppard, Tobias Edward Cameron Price, Craig E Buckley, et al. Concentrating solar thermal heat storage using metal hydrides. *Proceedings of the IEEE*, 100 (2):539–549, 2012.
- [10] Guy Ervin. Solar heat storage using chemical reactions. *Journal of solid state chemistry*, 22(1):51–61, 1977
- [11] F Schaube, L Koch, A Worner, and H Muller-Steinhagen. A thermodynamic and kinetic study of the de- and rehydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at high H_2O partial pressures for thermo-chemical heat storage. *Thermochimica acta*, 538:9–20, 2012.
- [12] F Schaube, A Kohzer, J Schutz, A Worner, and H Muller-Steinhagen. De- and rehydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in a reactor with direct heat transfer for thermo-chemical heat storage. part a: Experimental results. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(5):856–864, 2013.
- [13] Min Chen, Nan Wang, Jingkun Yu, and Akira Yamaguchi. Effect of porosity on carbonation and hydration resistance of CaO materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(4):1953–1959, 2007.
- [14] I Fujii, M Ishino, S Akiyama, MS Murthy, and KS Rajanandam. "Behavior of $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ pellet under dehydration and hydration". *Solar energy*, 53(4):329–341, 1994.

- [15] Angel Irabien, Javier R Viguri, and Inmaculada Ortiz. Thermal dehydration of calcium hydroxide. 1. kinetic model and parameters. *Industrial & engineering chemistry research*, 29(8):1599–1606, 1990.
- [16] Bo Feng, Hui An, and Eddie Tan. Screening of CO₂ adsorbing materials for zero emission power generation systems. *Energy & Fuels*, 21(2): 426–434, 2007.
- [17] Ron Zevenhoven, Sebastian Teir, and Sanni Eloneva. Heat optimization of a staged gas-solid mineral carbonation process for long-term CO₂ storage. *Energy*, 33(2):362–370, 2008.
- [18] Emadoddin Abbasi, Armin Hassanzadeh, and Javad Abbasian. Regenerable MgO-based sorbent for high temperature CO₂ removal from syngas: 2. two-zone variable diffusivity shrinking core model with expanding product layer. *Fuel*, 105:128–134, 2013.
- [19] Armin Hassanzadeh and Javad Abbasian. Regenerable MgO-based sorbents for high-temperature CO₂ removal from syngas: 1. sorbent development, evaluation, and reaction modeling. *Fuel*, 89(6):1287–1297, 2010.
- [20] Sushant Kumar, Surendra K Saxena, Vadym Drozd, and Andriy Durygin. An experimental investigation of mesoporous MgO as a potential pre-combustion CO₂ sorbent. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 4(2):1–8, 2015.
- [21] Masahiko Aihara, Toshiyuki Nagai, Junro Matsushita, Yoichi Negishi, and Haruhiko Ohya. Development of porous solid reactant for thermal-energy storage and temperature upgrade using carbonation/decarbonation reaction. *Applied Energy*, 69(3):225–238, 2001.
- [22] Zhongxiang Chen, Hoon Sub Song, Miguel Portillo, C Jim Lim, John R Grace, and EJ Anthony. Long-term calcination/carbonation cycling and thermal pretreatment for CO₂ capture by limestone and dolomite. *Energy & Fuels*, 23(3):1437–1444, 2009.
- [23] Vasilije Manovic and Edward J Anthony. Thermal activation of CaO based sorbent and self-activation during CO₂ capture looping cycles. *Environmental science & technology*, 42(11):4170–4174, 2008.
- [24] Vasilije Manovic and Edward J Anthony. Steam reactivation of spent CaO-based sorbent for multiple CO₂ capture cycles. *Environmental science & technology*, 41(4):1420–1425, 2007.
- [25] Frank Zeman. Effect of steam hydration on performance of lime sorbent for CO₂ capture. *International journal of greenhouse gas control*, 2(2): 203–209, 2008.
- [26] Vasilije Manovic and Edward J Anthony. CaO-based pellets supported by calcium aluminate cements for high-temperature CO₂ capture. *Environmental science & technology*, 43(18):7117–7122, 2009.
- [27] Christina S Martavaltzi and Angeliki A Lemonidou. Development of new CaO based sorbent materials for CO₂ removal at high temperature. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110(1):119–127, 2008.
- [28] S Stendardo, LK Andersen, and C Herce. Self-activation and effect of regeneration conditions in CO₂-carbonate looping with CaO–Ca₁₂Al₁₄O₃₃ sorbent. *Chemical Engineering Journal*, 220:383–394, 2013.
- [29] Christina S Martavaltzi and Angeliki A Lemonidou. Parametric study of the CaO–Ca₁₂Al₁₄O₃₃ synthesis with respect to high CO₂ sorption capacity and stability on multicycle operation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(23):9537–9543, 2008.

- [30] S. Sau, N. Corsaro, M. Lanchi, R. Liberatore, L. Turchetti, F. Varsano, M.C Annesini, C. Frittella "Experimental characterization of mayenite supported CaO for thermochemical storage of solar energy" Solar Paces 2018, 2-5 October Casablanca Morocco
- [31] B Wong. Thermochemical heat storage for concentrated solar power. Final Report for the US Department of Energy, 2011.
- [32] RG Bowrey and J Jutsen. Energy storage using the reversible oxidation of barium oxide. Solar Energy, 21(6):523–525, 1978.
- [33] MA Fahim and JD Ford. Energy storage using the BaO reaction cycle. The Chemical Engineering Journal, 27(1):21–28, 1983.
- [34] Kent N Hutchings, Merrill Wilson, Paul A Larsen, and Raymond A Cutler. Kinetic and thermodynamic considerations for oxygen absorption/desorption using cobalt oxide. Solid State Ionics, 177(1):45–51, 2006.
- [35] Chrysoula Pagkoura, George Karagiannakis, Alexandra Zygogianni, Souzana Lorentzou, Margariti Kostoglou, Athanasios G Konstandopoulos, Michael Rattenbury, and James W Woodhead. Cobalt oxide based structured bodies as redox thermochemical heat storage medium for future CSP plants. Solar Energy, 108:146–163, 2014.
- [36] Christos Agrafiotis, Martin Roeb, Martin Schmucker, and Christian Sattler. Exploitation of thermochemical cycles based on solid oxide redox systems for thermochemical storage of solar heat. part 2: Redox oxide-coated porous ceramic structures as integrated thermochemical reactors/heat exchangers. Solar Energy, 114:440–458, 2015.
- [37] Martin Roeb Christian Sattler Christos Agrafiotis, Lamark de Oliveira. A solar receiver-storage modular cascade based on porous ceramic structures for hybrid sensible-thermochemical solar energy storage. Solar Paces, 2015.
- [38] Eleftherios Halevas Chrysoula Pagoura, George Karagiannakis and Athanasios G. Konstandopoulos. Co_3O_4 -based honeycombs as compact redox reactors-heat exchangers for thermochemical storage in the next generation CSP plants. Solar Paces, 2015.
- [39] Alfonso J Carrillo, Javier Moya, Alicia Bayo'n, Prabhans Jana, A V'ictor, Manuel Romero, Jos'e Gonzalez-Aguilar, David P Serrano, Patricia Pizarro, Juan M Coronado, et al. Thermochemical energy storage at high temperature via redox cycles of Mn and Co oxides: Pure oxides versus mixed ones. Solar Energy Materials and Solar Cells, 123:47–57, 2014.
- [40] G Karagiannakis, C Pagkoura, A Zygogianni, S Lorentzou, and AG Konstandopoulos. Monolithic ceramic redox materials for thermochemical heat storage applications in csp plants. Energy Procedia, 49:820–829, 2014.
- [41] Abanades, J. C. The Maximum Capture Efficiency of CO_2 using a Carbonation-Calcination Cycle of CaO/CaCO_3 . Chem. Eng. J. 2002, 90, 303
- [42] P. Sun, J. R. Grace, C. J. Lim, E. J. Anthony "The Effect of CaO Sintering on Cyclic CO_2 Capture in Energy Systems" AIChE Journal ,2007 Vol. 53, No. 9, p 2432-2442
- [43] Li.Z, Cai.N, Huang. Y "Effect of preparation temperature on cyclic CO_2 capture and multiple carbonation-calcination cycles for a new Ca-based CO_2 sorbent" 2006, Ind. Eng. Chem.Res 45; p.1911-1917).

- [44] E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda "The determination of pore volume and area distributions in porous substances" *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1)1951, p373-380
- [45] L. Han, Y. Zhang, K. Lin, X. Jia, H. Zhang, Y. Zhong, Q. Wang, Z. Li "Developing a novel CaO-based sorbent for promoted CO₂ capture and Tar Reduction, *Energy Fuels* 2017, 31,5306-5317
- [46] G. Vanga, D. Mirabile Gattia, S. Stendardo, S. Scaccia "Novel Synthesis of combined CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃-Ni sorbent catalyst material for sorption enhanced steam reforming processes" *Ceramic International* 45 (2019) 7594-7605
- [47] R. Barker, "the reversibility of the reaction CaCO₃→CaO+CO₂, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 1973, 23, pag733-742
- [48] W. Liu; B. Gonzalez; M.T. Dunstan, D. Saquib Sultan A, Pavan, C.D. Ling, C. P. Grey; J.S. Dennis, "Structural evolution in synthetic Ca-based sorbents for carbon capture" *Chemical Engineering Science* 139 (2016) p15-26
- [49] Agrafiotis, Christos, Tina Block, Marion Senholdt, Stefania Tescari, Martin Roeb, and Christian Sattler. 2017. "Exploitation of Thermochemical Cycles Based on Solid Oxide Redox Systems for Thermochemical Storage of Solar Heat". Part 6: Testing of Mn-Based Combined Oxides and Porous Structures." *Solar Energy* 149: 227–44. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.03.083>.
- [50] Imponenti, Luca, Kevin J. Albrecht, Jake W. Wands, Michael D. Sanders, and Gregory S. Jackson. 2017. "Thermochemical Energy Storage in Strontium-Doped Calcium Manganites for Concentrating Solar Power Applications." *Solar Energy* 151: 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.05.010>.
- [51] Albrecht, Kevin J., Gregory S. Jackson, and Robert J. Braun. 2018. "Evaluating Thermodynamic Performance Limits of Thermochemical Energy Storage Subsystems Using Reactive Perovskite Oxide Particles for Concentrating Solar Power." *Solar Energy* 167 (June): 179–93. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.03.078>.
- [52] Karagiannakis, G., C. Pagkoura, A. Zygogianni, S. Lorentzou, and A. G. Konstandopoulos. 2013. "Monolithic Ceramic Redox Materials for Thermochemical Heat Storage Applications in CSP Plants." *Energy Procedia* 49: 820–29. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.03.089>.
- [53] Carrillo, Alfonso J., Javier Moya, Alicia Bayón, Prabhas Jana, Víctor A. De La Peña O’Shea, Manuel Romero, José Gonzalez-Aguilar, David P. Serrano, Patricia Pizarro, and Juan M. Coronado. 2014. "Thermochemical Energy Storage at High Temperature via Redox Cycles of Mn and Co Oxides: Pure Oxides versus Mixed Ones." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 123: 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.12.018>.
- [54] Zhang, Zekai, Laurie Andre, and Stéphane Abanades. 2016. "Experimental Assessment of Oxygen Exchange Capacity and Thermochemical Redox Cycle Behavior of Ba and Sr Series Perovskites for Solar Energy Storage." *Solar Energy* 134 (September): 494–502. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2016.05.031>.
- [55] André, Laurie, José Gonzalez, Romero Manuel, and Ströhle Stefan. 2016. "STAGE-STE Milestone 35 MS 35: Intermediate Status of Thermochemical Energy Storage Assessed."
- [56] Ishitsuka, Y, T Ishikawa, R Koborinai, T Omura, and T Katsufuji. 2014. "Comparative Studies of the Thermal Conductivity of Spinel Oxides with Orbital Degrees of Freedom." *Physical Review B* 90 (22): 224411.

- [57] Harris, Daniel C, Robert Johnson, Linda F Seaver, Tod Lewis, Giorgio Turri, Michael A Bass, David E Zelmon, and Nicholas Haynes. 2013. "Optical and Thermal Properties of Spinel with Revised (Increased) Absorption at 4 to 5 Wavelengths and Comparison with Sapphire." *Optical Engineering* 52 (8): 087113.
- [58] Ganesh, I. 2013. "A Review on Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$) Spinel: Synthesis, Processing and Applications." *Reviews, International Materials* 58 (2): 63–112.
- [59] Sarkar, Ritwik, and GoutamBannerjee. 2000. "Effect of Addition of TiO_2 on Reaction Sintered $MgO-Al_2O_3$ Spinels." *Journal of the European Ceramic Society* 20 (12): 2133–41.
- [60] Pagkoura, C., G. Karagiannakis, A. Zygogianni, S. Lorentzou, and A.G. Konstandopoulos. 2015. "Cobalt Oxide Based Honeycombs as Reactors/Heat Exchangers for Redox Thermochemical Heat Storage in Future CSP Plants." *Energy Procedia* 69 (May): 978–87. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2015.03.183>.
- [61] Pagkoura, Chrysoula, George Karagiannakis, Alexandra Zygogianni, SouzanaLorentzou, MargaritisKostoglou, Athanasios G. Konstandopoulos, Michael Rattenburry, and James W. Woodhead. 2014. "Cobalt Oxide Based Structured Bodies as Redox Thermochemical Heat Storage Medium for Future CSP Plants." *Solar Energy* 108 (October): 146–63. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2014.06.034>.
- [62] Karagiannakis, George, ChrysoulaPagkoura, EleftheriosHalevas, Penelope Baltzopoulou, and Athanasios G. Konstandopoulos. 2016. "Cobalt/Cobaltous Oxide Based Honeycombs for Thermochemical Heat Storage in Future Concentrated Solar Power Installations: Multi-Cyclic Assessment and Semi-Quantitative Heat Effects Estimations." *Solar Energy* 133: 394–407. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.04.032>.
- [63] Sakellariou, Kyriaki G., Yolanda A. Criado, Nikolaos I. Tsongidis, George Karagiannakis, and Athanasios G. Konstandopoulos. 2017. "Multi-Cyclic Evaluation of Composite CaO -Based Structured Bodies for Thermochemical Heat Storage via the $CaO/Ca(OH)_2$ R Reaction Scheme." *Solar Energy* 146: 65–78. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.02.013>.
- [64] Wokon, Michael, Andreas Kohzer, and Marc Linder. 2017. "Investigations on Thermochemical Energy Storage Based on Technical Grade Manganese-Iron Oxide in a Lab-Scale Packed Bed Reactor." *Solar Energy* 153: 200–214. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.05.034>
- [65]. Singh, Abhishek, Stefania Tescari, Gunnar Lantin, Christos Agrafiotis, Martin Roeb, and Christian Sattler. 2017. "Solar Thermochemical Heat Storage via the Co_3O_4/CoO Looping Cycle: Storage Reactor Modelling and Experimental Validation." *Solar Energy* 144 (March): 453–65. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2017.01.052>.
- [66]. Schmidt, Matthias, Christoph Szczukowski, Christian Roßkopf, Marc Linder, and Antje Wörner. 2014. "Experimental Results of a 10 KW High Temperature Thermochemical Storage Reactor Based on Calcium Hydroxide." *Applied Thermal Engineering* 62 (2): 553—59. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.09.020>
- [67]. Schmidt, Patrick. 2011. "On the Design of a Reactor for High Temperature Heat Storage by Means of Reversible Chemical Reactions."
- [68]. Eigenberger, Gerhart. 2000. "Fixed-Bed Reactors." In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. https://doi.org/10.1002/14356007.b04_199
- [69]. Mctigue, Joshua, and National Renewable. 2017. "Analysis and Optimisation of Thermal Energy Storage." <https://doi.org/10.17863/CAM.7084>

- [70]. Ergun S. 1952. "Fluid Flow through Packed Columns." *Chemical and Engineering Progress* 48: 89–94
- [71]. Block, Tina, Nicole Knoblauch, and Martin Schmucker. 2014. "The Cobalt-Oxide/Iron-Oxide Binary System for Use as High Temperature Thermochemical Energy Storage Material." *Thermochimica Acta* 577: 25–32.
- [72]. Ervin, Guy. 1977. "Solar Heat Storage Using Chemical Reactions." *Journal of Solid State Chemistry*. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(77\)90188-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(77)90188-8)
- [73]. Schaube, F., L. Koch, A. Wörner, and H. Müller-Steinhagen. 2012. "A Thermodynamic and Kinetic Study of the De- and Rehydration of Ca(OH)₂ at High H₂O Partial Pressures for Thermo-Chemical Heat Storage." *Thermochimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.003>
- [74]. Feng, Bo, Hui An, and Eddie Tan. 2007. "Screening of CO₂ Adsorbing Materials for Zero Emission Power Generation Systems." *Energy and Fuels* 21 (2): 426–34. <https://doi.org/10.1021/ef0604036>
- [75]. Carrillo, Alfonso J., José González-Aguilar, Manuel Romero, and Juan M. Coronado. 2019. "Solar Energy on Demand: A Review on High Temperature Thermochemical Heat Storage Systems and Materials." *Chemical Reviews* 119 (7): 4777–4816. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00315>
- [76]. S.K Bathia, D.D Perlmutter "Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction" *Aiche Journal* , 29, 79, 1983
- [77]. S. Sau, F. Varsano, A.C.Tizzoni, N. Corsaro, M. Lanchi, R. Liberatore, A. Spadoni, L. Turchetti, M.C. Annesini, Mayenite-supported CaO for Thermochemical Storage Applications: Analysis of Dynamic Behavior Under Charging/Discharging Cycles, *Proceedings SolarPACES 2019*, October 1-4, Daegu, SothCorea
- [78]. Morabito, T., Sau, S., Tizzoni, A.C., Spadoni, A., Capocelli, M., Corsaro, N., D'Ottavi, C., Licocchia, S., Delise, T. "Chemical CSP storage system based on a manganese aluminium spinel" (2020) *Solar Energy*, 197, pp. 462-471
- [79]. F. Varsano, C. Alvani, A. La Barbera, A. Masi, F. Padella, "Lithium manganese oxides as high-temperature thermal energy storage system" *Thermochimica Acta*, , 2016, 26-35].