



Ricerca di Sistema elettrico

## Ossidi misti di a base di calcio per la cattura di CO<sub>2</sub> e lo stoccaggio dell'energia.

I. Luisetto, M. R. Mancini, L. Della Seta, R. Chierchia, G. Vanga, S. Stendardo

Report RdS/PTR2019/067

OSSIDI MISTI DI A BASE DI CALCIO PER LA CATTURA DI CO<sub>2</sub> E LO STOCCAGGIO DELL'ENERGIA

I. Luisetto, M. R. Mancini, L. Della Seta, R. Chierchia, G. Vanga, S. Stendardo

Con il contributo di: A. Assettati, F. Bozza, G. Calchetti, S. Cassani, A. Di Nardo, A. Grasso, M.L. Grilli, G. Guidarelli, G. Guidi, N. Lisi, C. Mungiguerra, S. Scaccia, E. Serra, A.C. Violante, F. Zaza

Dicembre 2019

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: N. 1 - Tecnologie

Progetto: 1.6 – Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali

Work package: 3 - Sviluppo di tecniche e soluzioni impiantistiche per l'efficientamento di processi industriali ad alta e bassa temperatura

Linea di attività: LA 3.8 - Confronto delle tecnologie proposte con lo stato dell'arte

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti

Responsabile del Work package: Miriam Benedetti

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 MATERIALI E METODI.....	6
2.1 SINTESI DI SORBENTI BASATI SU $CaO/CaZrO_3$ .....	6
2.2 CARATTERIZZAZIONE DEI SORBENTI BASATI SU $CaO/CaZrO_3$ .....	6
2.3 TEST DI CATTURA DI $CO_2$ .....	6
3 RISULTATI.....	7
3.1 UTILIZZO DI MATERIALI SORBENTI $CaO/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ PER LO STOCCAGGIO TERMOCHIMICO DEGLI ECCESSI DI ENERGIA.....	10
4 CONCLUSIONI.....	14
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	14

## Sommario

La cattura ciclica di CO<sub>2</sub> ad alta temperatura utilizzando assorbenti solidi a base di CaO, noto come processo di calcio-loop (CaL), è di notevole interesse scientifico e industriale grazie all'elevata capacità teorica dell'assorbente (0.78 gCO<sub>2</sub> / gCaO), al basso costo specifico e all'impatto ambientale trascurabile dei materiali impiegati. Tuttavia, i sorbenti presenti in natura, come la dolomite e il calcare, perdono rapidamente la loro capacità di assorbimento dopo alcuni cicli di carbonatazione/calcinazione a causa della scarsa stabilità strutturale. Il presente lavoro è stato diviso in due parti: in una prima parte si presentano i risultati di un nuovo materiale sorbente a base di CaO per la cattura della CO<sub>2</sub>. La seconda parte è focalizzata invece sulla caratterizzazione di un materiale a base di CaO supportato da mayenite e sintetizzato nell'annualità precedente.

In particolare la prima parte riguarda la sintesi mediante autocombustione di sorbenti CaO-CaZrO<sub>3</sub> con diverso contenuto di CaO (40, 60, 80% in peso) da utilizzare nel processo di CaL. CaZrO<sub>3</sub> è stato usato per evitare la sinterizzazione dei granuli di CaO ad alta temperatura e ridurre le resistenze diffusionali della CO<sub>2</sub> che migra verso i grani interni del sorbente sintetico. I campioni sono stati caratterizzati da XRD, BET e SEM. La reazione tra CO<sub>2</sub> e CaO (cioè carbonatazione) è stata effettuata in 20 vol% di CO<sub>2</sub> (bilancio Ar) a 650 ° C e calcinazione (cioè decomposizione di CaCO<sub>3</sub> in CaO e CO<sub>2</sub>) a 900 ° C in 100% Ar usando un analizzatore TG. La capacità di cattura della CO<sub>2</sub> è aumentata con il contenuto di CaO. Dopo 12 cicli il sorbente più stabile è stato quello con il 40% in peso di CaO (CCZ40) che ha mantenuto una conversione di CaO in CaCO<sub>3</sub> quasi del 100% e un assorbimento di CO<sub>2</sub> di 31 g CO<sub>2</sub>/g sorbente. Questo risultato sperimentale conferma la trascurabile resistenza alla diffusione della CO<sub>2</sub> in tutta la particella e il buon contatto gas-solido anche nel nucleo interno della particella assorbente. Le immagini SEM del sorbente usato mostravano aggregati di CaO micrometrici più grandi, circondati da particelle CaZrO<sub>3</sub> nanometriche. La migliore stabilità è stata attribuita al corretto equilibrio tra le nanoparticelle di CaO, il componente attivo e CaZrO<sub>3</sub>.

La seconda parte del lavoro dimostra attraverso un'analisi TCD (*Thermal Conductivity Detector*) che un materiale a base di CaO supportato da mayenite può essere usato non solo come sorbente di CO<sub>2</sub> ma anche come mezzo per l'accumulo termochimico degli eccessi di energia. Tale materiale è stato ampiamente studiato nel triennio precedente ed analizzato in cicli di cattura e rilascio della CO<sub>2</sub> fino a 1000 cicli. In questa annualità tale materiale è stato sottoposto a carbonatazione per il rilascio di calore ad alta temperatura (>800 °C) e a una pressione di 5 bar. Il rilascio di CO<sub>2</sub> avviene attraverso la calcinazione ad una temperatura di 850 °C (accumulo di calore): questa avviene in una prima fase con la riduzione della pressione della CO<sub>2</sub> seguita fino ad annullarsi e da una successiva seconda fase in cui la pressione viene ridotta a 1bar.

## 1 Introduzione

I minerali naturali, che termicamente attivati contengono CaO, rappresentano l'alternativa più economica per il processo di cattura della CO<sub>2</sub>. Il calcare e la dolomite [1-3] mostrano un'alta reattività tra 550 - 750 °C, formando CaCO<sub>3</sub> che può essere trasformato nuovamente in CaO aumentando la temperatura tra 800 - 900 °C. Questo processo ciclico, chiamato calcium looping (CaL) può essere impiegato per la rimozione di CO<sub>2</sub> dai gas prodotti in sistemi a letto fluido durante la reazione di reforming con vapore del metano, seguita dalla reazione di spostamento del gas d'acqua, o reazioni di combustione [4-6]. In questi processi, CaO viene convertito in CaCO<sub>3</sub> durante l'assorbimento di CO<sub>2</sub> (carbonatazione). Il sorbente solido esaurito viene successivamente rigenerato rilasciando CO<sub>2</sub> in una fase di calcinazione. È desiderabile produrre un flusso di CO<sub>2</sub> concentrato durante il processo di rigenerazione e in questo caso la calcinazione è spesso eseguita in un'atmosfera ricca di CO<sub>2</sub>. Ciò pone specifici requisiti dell'assorbente, ad es. deve resistere ad un'alta concentrazione di CO<sub>2</sub> durante la sua rigenerazione per un numero elevato di cicli. Tuttavia, la presenza di CO<sub>2</sub> durante la fase di rigenerazione ha dimostrato di ridurre la velocità di calcinazione del sorbente solido e di causare anche la sinterizzazione dei granuli di CaO con effetti negativi sulla capacità di assorbimento di CO<sub>2</sub> dopo più cicli [7-9]. Per ridurre la frazione molare di CO<sub>2</sub> durante la calcinazione è stato proposto di aggiungere vapore che è facilmente separabile dopo la fase di calcinazione [10]. Oltre al costo di produzione e separazione del vapore, si è scoperto che il vapore stesso causa la sinterizzazione di CaO, riducendo così la capacità di assorbimento di CO<sub>2</sub> dell'assorbente rigenerato; il vapore può portare a cambiamenti nella distribuzione delle dimensioni dei pori attraverso lo strato di CaCO<sub>3</sub> [11]. In ogni caso, la cinetica e la stabilità di assorbimento di CO<sub>2</sub> durante i cicli in impianti di dimensioni industriali sono un aspetto chiave e influenzano fortemente il costo del processo CaL [12]. Il sorbente deve quindi mostrare un'alta stabilità ed una capacità di assorbimento stabile durante più cicli di assorbimento e rigenerazione di CO<sub>2</sub>. Altre importanti proprietà di un buon assorbente sono: fabbricazione a basso costo, cinetica di reazione rapida, stabilità meccanica e resistenza alla sinterizzazione. Sebbene i carbonati naturali, ad es. calcare (CaCO<sub>3</sub>) o dolomite ([Ca, Mg]CO<sub>3</sub>) sembrano essere i migliori candidati per il loro basso costo e la loro elevata disponibilità, mostrano un marcato decadimento della capacità di assorbimento di CO<sub>2</sub> durante pochi cicli ripetuti [1, 9]. La carbonatazione di questi materiali è caratterizzata da una brusca transizione dalla velocità di reazione da inizialmente rapida, molto probabilmente controllata cineticamente, a una velocità di reazione più lenta, che è molto probabilmente controllata dalla diffusione [3, 8, 13]. Altri inconvenienti di questi materiali sono: decadimento della capacità di assorbimento, a causa della sinterizzazione e alla modifica della struttura porosa delle particelle [14-16]; bassa resistenza meccanica in condizioni di fluidizzazione, in particolare per lo stato calcinato, che può quindi causare la perdita di particelle fini. Per contrastare questo, sono stati fatti sforzi per migliorare le prestazioni degli assorbenti presenti in natura. Il pretrattamento termico della dolomite naturale o del calcare [17-19] e l'idratazione con vapore [20-22] migliora in una certa misura la capacità di assorbimento di CO<sub>2</sub> durante il ciclo successivo. È interessante notare che il calcare pretrattato termicamente a volte mostra l'effetto di autoattivazione durante i cicli, aumentando la capacità di assorbimento [9,17]. Sebbene siano stati ottenuti risultati positivi, questi test hanno spesso utilizzato la rigenerazione in un'atmosfera di azoto al 100% senza tener conto degli effetti della CO<sub>2</sub> sulla sinterizzazione. Tuttavia, è importante sottolineare che quando la dolomite e il calcare sono calcinati in un'atmosfera contenente CO<sub>2</sub> si verificano processi di sinterizzazione [23-25]. Questi inconvenienti contrastano il vantaggio del basso costo degli assorbenti naturali [26, 27]. Alternative ai materiali a base di Ca si trovano in assorbenti solidi a base di allumina promossa con elementi alcalini, idrotalciti e altri materiali a base di Mg [28-30]. Le temperature di funzionamento di questi materiali sono comprese tra 300 e 600 °C.

Per superare i limiti sopra menzionati che ostacolano lo sfruttamento dei processi avanzati di assorbimento, la ricerca ha concentrato i suoi sforzi sullo sviluppo di materiali sintetici (o, in alternativa, minerali naturali opportunamente modificati) in grado di mantenere un'elevata capacità di assorbimento di CO<sub>2</sub> per un numero maggiore di cicli di assorbimento/rigenerazione e compatibile con l'uso in un reattore a letto fluidizzato. Diversi sorbenti a base di CaO sono stati sintetizzati tra cui: carbonato di calcio precipitato

ad alta superficie [31], ossidi misti con la formula  $Ca_{0.9}M_{0.1}O_x$  dove  $M = Cu, Cr, Co, Mn$  [32], sorbenti di CaO derivati da precursori del sale organico [33], CaO drogato con Cs [34], sorbenti derivati da calcio lignosolfonato [35] o sorbenti a base di  $Na_2CO_3$  o NaCl [14,36], sorbenti a base di CaO che utilizzano l'alluminato di calcio ( $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ) come matrice stabile [9,37, 38], sorbenti a base di CaO che utilizzano legante di titanio di calcio ( $CaTiO_3$ ) perovskite come legante [39] che ha mostrato una buona capacità di assorbimento di  $CO_2$  stabile durante i test ciclistici.

Lo scopo di questo documento è di studiare ulteriori materiali assorbenti a base di Ca supportati usando la perovskite di zirconato di calcio ( $CaZrO_3$ ) come legante. Il nuovo materiale a base di CaO è stato testato in condizioni pertinenti in numerosi test TGA multi-ciclo e caratterizzato da SEM, XRD e BET.

## 2 Materiali e metodi

### 2.1 Sintesi di sorbenti basati su $CaO/CaZrO_3$

I sorbenti sono stati preparati mediante il metodo di autocombustione (Figura 1): i sali nitrato di Ca e Zr ( $Ca(NO_3)_2 \times H_2O$ ;  $Zr(NO_3)_2 \times \delta H_2O$ ) e glicina ( $NH_2CH_2COOH$ ) sono stati disciolti con  $H_2O$  formando una soluzione con concentrazione 1 M. La temperatura è stata rapidamente aumentata fino a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  generando una rapida evaporazione dell' $H_2O$  e la successiva autocombustione. La polvere così ottenuta è stata calcinata ad  $800\text{ }^\circ\text{C}$  per 5 ore. Sono stati preparati i seguenti sorbenti con contenuto crescente di CaO: 40wt%  $CaO/CaZrO_3$ , 60wt%  $CaO/CaZrO_3$  e 80wt%  $CaO/CaZrO_3$  indicati rispettivamente come CCZ40, CCZ60

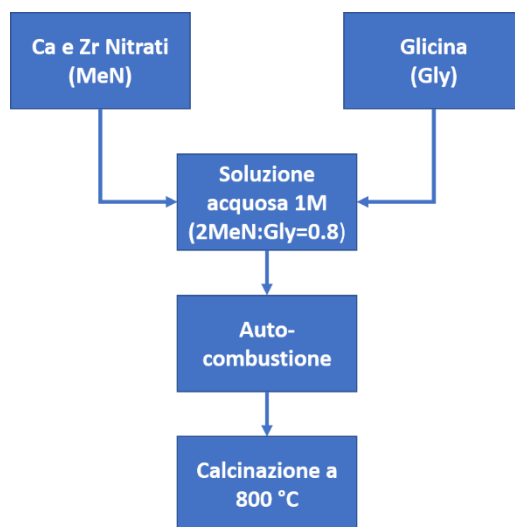


Figura 1 Diagramma di flusso della sintesi mediante autocombustione dei sorbenti  $CaO-CaZrO_3$

e CCZ80.

### 2.2 Caratterizzazione dei sorbenti basati su $CaO/CaZrO_3$

Le misurazioni XRD sono state eseguite su un sistema RIGAKU Smartlab per materiali in polvere.

Le isoterme di adsorbimento / desorbimento di  $N_2$  sono state misurate a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  usando un apparato ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Co., USA). Prima dell'analisi i campioni sono stati degassati a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  sotto vuoto per 4 ore. L'area della superficie specifica è stata determinata con il metodo BET nell'intervallo lineare di pressione relativa ( $P/P^0$ ) di 0.07-0.3. Le distribuzioni della dimensione dei pori sono state calcolate con il metodo BJH. Il volume totale dei pori è stato stimato alla pressione relativa  $P/P^0$  di 0.95. La caratterizzazione morfologica dei materiali assorbenti è stata eseguita mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) utilizzando un Tescan Vega 3 con filamento LaB6.

### 2.3 Test di cattura di $CO_2$

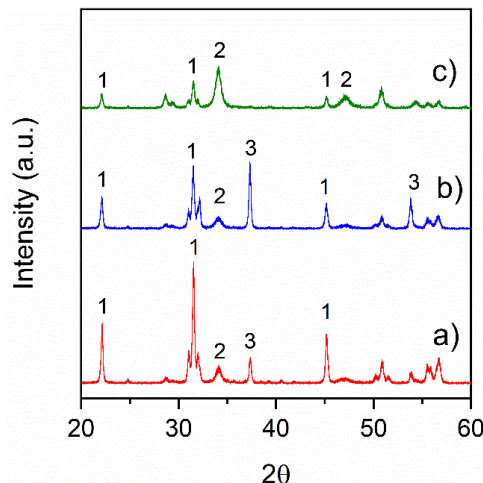
L'analisi della cattura di CO<sub>2</sub> dei sorbenti è stata effettuata in un sistema TG-DSC simultaneo basato su termo-microbilancia STA 449C Jupiter Netzsch (con risoluzione TG del controllore di flusso di massa integrato: 0.1 µg). Una quantità di sorbente (compresa tra 20 mg e 30 mg) è stata posta nel crogiolo di allumina. Prima del test di carbonatazione, ciascun sorbente è stato pretrattato per la prima volta fino a 900 °C a 10 °C min<sup>-1</sup> con flusso di gas Ar 100% per 20 minuti al fine di rimuovere tutte le impurità e la CO<sub>2</sub> pre-adsorbita. La capacità di CO<sub>2</sub> degli assorbenti è stata testata sotto 20% vol di CO<sub>2</sub> in Ar (flusso di CO<sub>2</sub> di 20 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> e flusso di Ar di 80 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) per 20 minuti a 650 °C seguito dalla fase di calcinazione con flusso di gas Ar (100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) per 20 minuti a 900 °C. Le prestazioni e le stabilità dei sorbenti sono state valutate attraverso 12 cicli di carbonatazione-calcinazione. La capacità ciclica di cattura di CO<sub>2</sub> è stata calcolata con la formula (1) dove  $m_{min}$  è la massa iniziale e  $m_{max}$  è la massa dopo carbonatazione nell'ennesimo ciclo ( $i$ ); la conversione di CaO è stata calcolata con la formula 2, in cui  $M_{CaO}$  e  $M_{CO_2}$  sono le masse molari di CaO e CO<sub>2</sub> rispettivamente, con  $\eta$  si indica la percentuale in peso di CaO.

$$CO_2 \text{ uptake } (C_i) = \frac{m_{max,i} - m_{min,i}}{m_{min,i}} \quad (1)$$

$$CaO \text{ conversion } (X_i\%) = \frac{C_i \times M_{CaO}}{\eta \times M_{CO_2}} \times 100 \quad (2)$$

### 3 Risultati

La caratterizzazione mediante XRD delle polveri dei sorbenti dopo la calcinazione ad 800 °C è riportata in Figura 2. I campioni contenevano una fase con simmetria ortorombica caratteristica dell'ossido CaZrO<sub>3</sub> (JCPDS n. 35-0790). All'aumentare del contenuto di Ca, l'intensità della fase perovskite CaZrO<sub>3</sub> diminuiva e i picchi di diffrazione si allargavano, suggerendo la progressiva riduzione della dimensione dei cristalliti. Oltre alla fase perovskite, i campioni CCZ40 e CCZ60 hanno mostrato picchi attribuiti alle fasi CaO (JCPDS n. 37-1497) e Ca(OH)<sub>2</sub> (JCPDS n. 01-1079) mentre il campione CCZ80 ha mostrato solo picchi di Ca(OH)<sub>2</sub>. La presenza della fase Ca(OH)<sub>2</sub>, è dovuta alla reazione di CaO con l'umidità ambientale durante l'immagazzinamento e la manipolazione del materiale, indicando l'elevata reattività superficiale di questi ossidi misti.



**Figura 2 Spettri di diffrazione dei sorbenti CCZ40 a), CCZ60 b) e CCZ80 c). In figura i picchi più intensi corrispondenti alle fasi presenti sono indicati con 1 per CaZrO<sub>3</sub>, 2 per Ca(OH)<sub>2</sub> e 3 per CaO.**

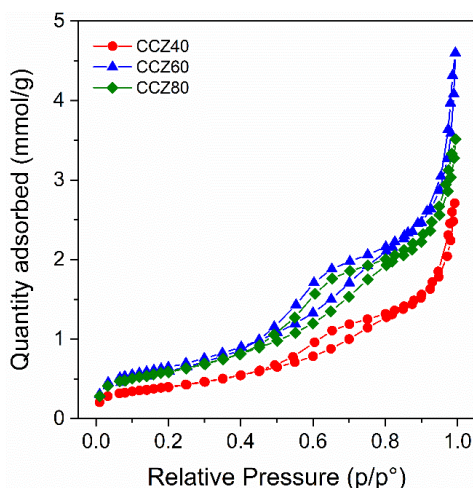
Le isoterme di assorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub> dei campioni CCZ avevano un andamento di tipo IV, caratteristico di materiali mesoporosi (Figura 3). Le isoterme mostravano un'isteresi nell'intervallo di  $P/P^0 = 0.5 - 0.8$  che era classificata di tipo H1, associata ad una morfologia cilindrica dei pori. Per  $P/P^0 > 0.8$  le isoterme mostravano un andamento quasi verticale a causa della condensazione su macropori e mesopori. Il valore dell'area superficiale e del volume dei pori dei campioni CCZ40 e CCZ60 cresceva per poi diminuire nel campione CCZ80 con il più alto contenuto di specie Ca. Pertanto, suggerendo che le caratteristiche tessiture non fossero proporzionali all'aumento della quantità delle specie Ca(OH)<sub>2</sub> e CaO. In Figura 4 sono

riportati i risultati dell'analisi termica TG-DTA ottenuti in flusso di Ar 100% alla velocità di riscaldamento di 10 °C min<sup>-1</sup> nell'intervallo di temperatura 25-900 °C dei sorbenti appena preparati mediante il metodo dell'auto combustione prima dei cicli di carbonatazione e calcinazione.

Nell'intervallo di temperatura 350-500 °C le curve TG dei campioni CCZ40, CCZ60, CCZ80 presentavano una perdita di peso pari a 5.9% 13.2%, e 17.6%, rispettivamente, accompagnata da un forte picco endotermico registrato sulla curva DTA, dovuto alla reazione di decomposizione dell'idrossido di calcio in ossido di calcio.

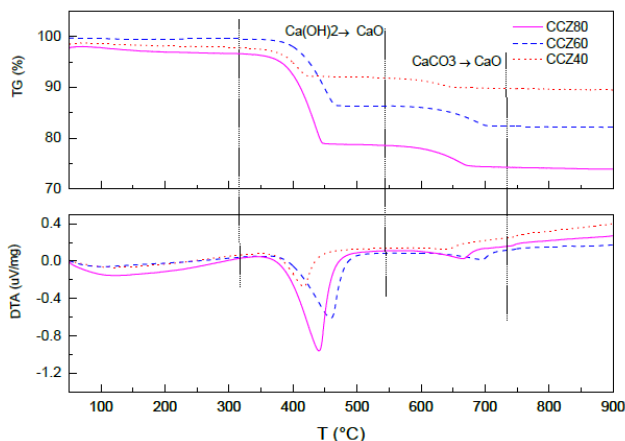
**Tabella 1.** Proprietà strutturali dei sorbenti preparati.

	Area superficiale (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume dei pori (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
CCZ40	32.4	0.095
CCZ60	52.7	0.160
CCZ80	48.0	0.123



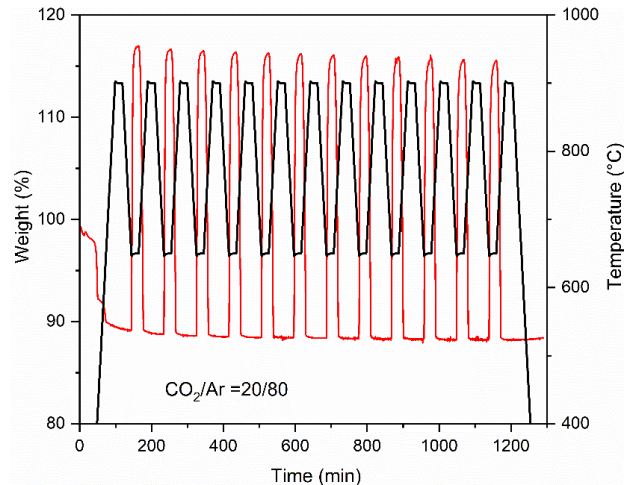
**Figura 3** Isotherme di adsorbimento-desorbimento di N<sub>2</sub> dei sorbenti

A temperature maggiori, si osservava un secondo picco endotermico che provocava una perdita di peso pari a circa il 2.3% (CCZ40), 4.1% (CCZ60) e 4.6% (CCZ80) relativa alla decomposizione del carbonato di calcio ad ossido. Per temperature superiori ad 800 °C, non si osservavano ulteriori variazioni di peso ne flussi di calore, per cui i campioni erano termicamente stabili. L'analisi termica effettuata sui tre campioni ha evidenziato un abbassamento della temperatura di decomposizione del carbonato di calcio, che generalmente è vicina ai 900 °C, tale risultato può essere dovuto alle piccole dimensioni delle particelle come è stato osservato dall'analisi XRD.

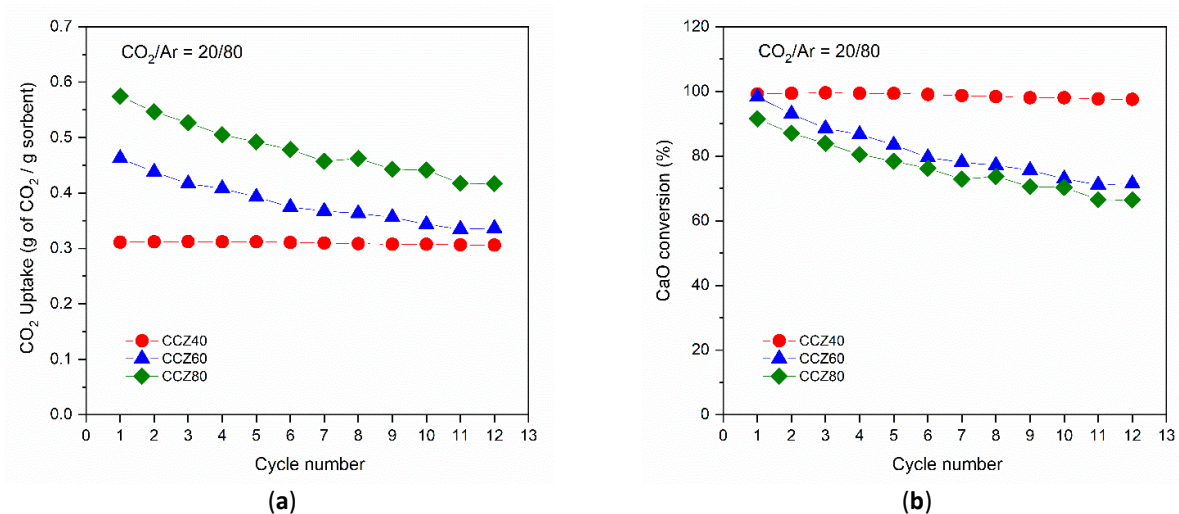


**Figura 4** Isotherme di assorbimento di N<sub>2</sub> dei campioni CCZ sintetizzati

I test di cattura e rilascio della CO<sub>2</sub> sono stati eseguiti con lo strumento TG. Inizialmente, il campione è attivato riscaldandolo fino a 900 °C in flusso di Ar 100% e mantenuto in condizioni isothermiche per 20 minuti per trasformare tutti gli eventuali idrossidi e carbonati, formati durante lo stoccaggio e la manipolazione delle polveri in aria, in ossido di calcio. In Figura 5, come esempio, sono riportate le curve TG e le relative temperature a cui è stato sottoposto il campione CCZ40. La prima parte della curva TG, fino a 100 min, è quella descritta in Figura 4; a tempi maggiori le variazioni di peso associate a quelle di temperatura, sono relativi ai cicli di carbonatazione, effettuati a 650 °C in flusso di CO<sub>2</sub> e Ar con un rapporto 20vol%/80vol% per 20 min, e di calcinazione, effettuati a 900 °C in flusso di Ar puro per 20 min.



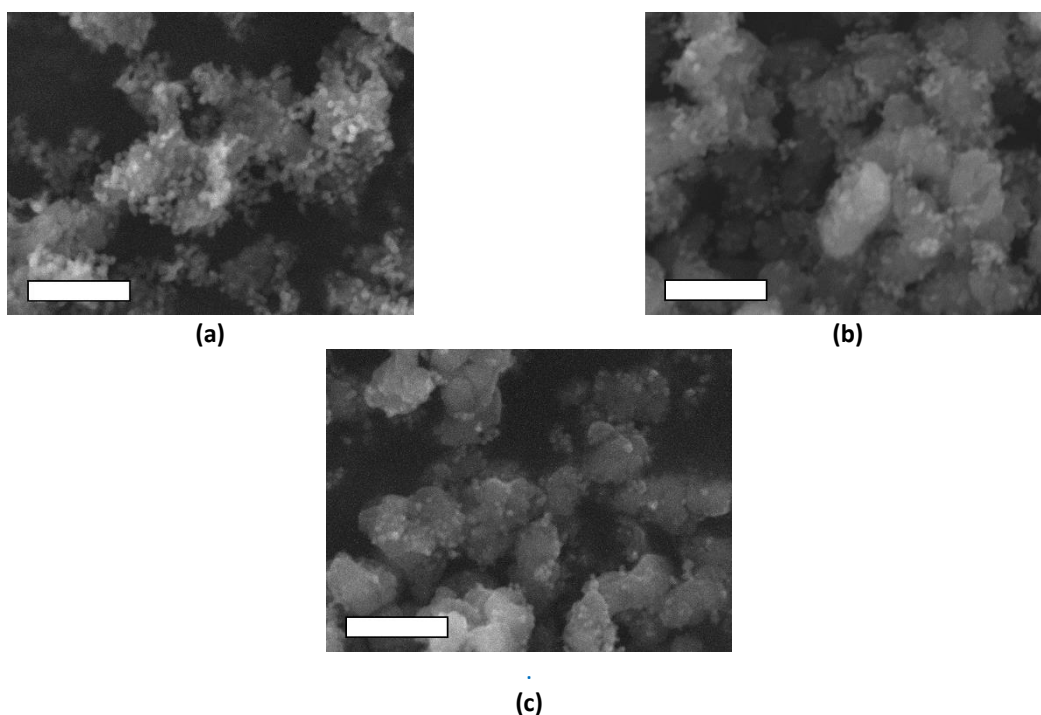
**Figura 5 TG e rampe di temperatura di 12 cicli di calcinazione / carbonatazione del campione CCZ40**



**Figura 6 Test di stabilità e prestazioni dei campioni CCZ che mostrano l'assorbimento di CO<sub>2</sub> nel ciclo di carbonatazione / calcinazione (a) e la conversione di CaO (b).**

La capacità ciclica di cattura di CO<sub>2</sub> dai campioni CCZ è mostrata nella Figura 6. L'assorbimento di CO<sub>2</sub> del sorbente CCZ40 rimaneva costante per 12 cicli con circa 0.31 grammi di assorbimento di CO<sub>2</sub> per grammo di sorbente (un valore coincidente a quello teorico) che corrispondeva al 100% della conversione di CaO. L'assorbimento iniziale di CO<sub>2</sub> degli altri campioni aumentava con la quantità di CaO, raggiungendo rispettivamente 0.47 e 0.57 grammi di CO<sub>2</sub> per grammo di sorbente in CCZ60 e CCZ80. La corrispondente conversione iniziale di CO<sub>2</sub> era ~100% per CCZ60 mentre era inferiore, circa ~90%, per CCZ80. Contrariamente alla stabilità riscontrata per CCZ40, gli altri campioni mostravano una rapida riduzione dell'assorbimento di CO<sub>2</sub> per grammo di substrato dopo 12 cicli. L'assorbimento finale di CO<sub>2</sub> era di soli 0.34 e 0.42 grammi di CO<sub>2</sub> per grammo di substrato per i campioni CCZ60 e CCZ80, rispettivamente. La calcolata diminuzione della conversione di CaO era di circa -27% per entrambi i campioni CCZ60 e CCZ80.

Le immagini SEM dei campioni CCZ dopo i cicli di carbonatazione e calcinazione sono riportate in Figura 7. Come prevedibile la quantità di particelle di  $\text{CaZrO}_3$  diminuiva aumentando il contenuto di  $\text{CaO}$ , e la loro morfologia era sferica in tutti i campioni. Le particelle erano principalmente attaccate a quelle di  $\text{CaO}$  nei campioni CCZ60 e CCZ80 mentre molte particelle erano anche separate da quelle di  $\text{CaO}$  nel campione CCZ40, a causa della maggiore quantità di  $\text{CaZrO}_3$ . Dopo i cicli le particelle di  $\text{CaO}$  avevano una dimensione molto maggiore, circa  $600 \mu\text{m}$ , con una morfologia di tipo sferico o tetragonale, rispetto a quelle di  $\text{CaZrO}_3$ , che erano di circa  $80 \mu\text{m}$ , con morfologia sferica.



**Figura 7** Immagini SEM dei campioni CCZ dopo 12 cicli di carbonatazione/calcinazione CCZ40 (a), CCZ60 (b) e CCZ80 (c). La barra bianca indica  $5 \mu\text{m}$ .

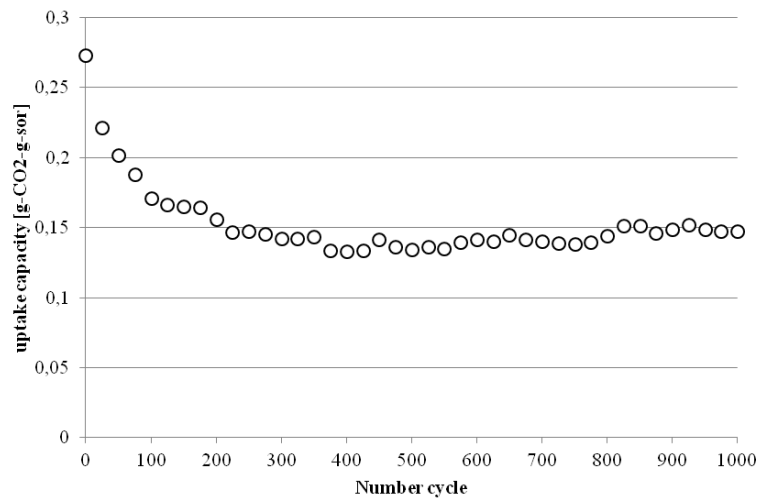
### 3.1 Utilizzo di materiali sorbenti $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ per lo stoccaggio termochimico degli eccessi di energia.

In questa sezione vengono riportati i primi risultati sull'utilizzo di un materiale a base di calcio supportato da mayenite come potenziale materiale per l'accumulo termochimico degli eccessi di energia. Tale materiale è stato ampiamente studiato nel triennio precedente ed analizzato in cicli di cattura e rilascio della  $\text{CO}_2$  fino a 1000 cicli (vedi Figura 8) e rigenerato in condizioni severe ( $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2>80\% \text{ v/v}$ ).

L'alta rigenerabilità ha suggerito l'uso di questo materiale come potenziale candidato all'accumulo termochimico degli eccessi di energia rinnovabile. Il carbonato di calcio viene decomposto in  $\text{CaO}$  e  $\text{CO}_2$  ad alta temperatura ( $>850 \text{ }^\circ\text{C}$ ) secondo la reazione  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ . Questi composti vengono, successivamente, avviati attraverso una serie di scambiatori di calore per il recupero del loro calore, ai rispettivi stoccaggi a temperatura ambiente. Per il successivo rilascio di calore secondo quanto riportato nell'equazione  $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ , l'ossido di calcio e la  $\text{CO}_2$  vengono messi in contatto, e.g. attraverso un letto fluido per il rilascio del calore. Per la produzione di vapore da utilizzare in un turbo-espansore, la temperatura a cui il calore viene rilasciato durante la carbonatazione deve essere non inferiore a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  in presenza di  $\text{CO}_2$ . Dalla curva caratteristica del sistema  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$  riportata in Figura 9, si nota che il valore di temperatura di  $T=850 \text{ }^\circ\text{C}$  e pressione  $P=1 \text{ atm}$  è in prossimità della curva di equilibrio (punto A della Figura 9).

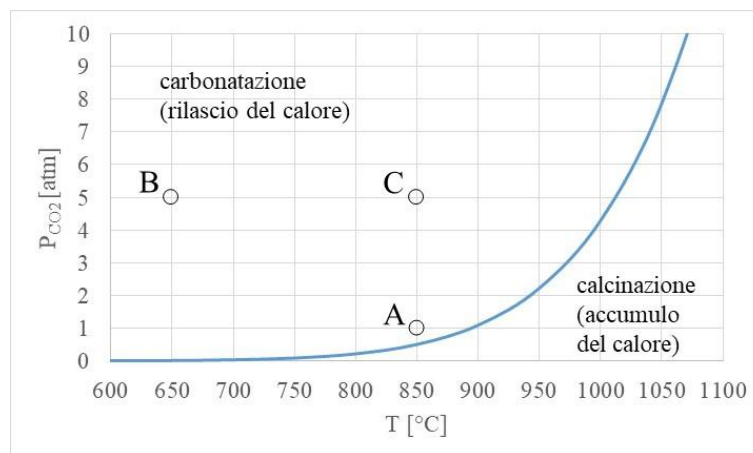
Pertanto per aumentare l'efficienza termodinamica nella produzione di energia elettrica dal calore rilasciato durante la carbonatazione, la carbonatazione deve essere condotta a pressione superiore a 1 bar. È stata studiata la reazione di rilascio del calore alla pressione di 5 bar che consente un rilascio di calore in prossimità di  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sono state condotte due test ad alta pressione attraverso l'uso di un micro-reattore

caricato con circa 500 mg di campione di CaO supportato da mayenite:  $p = 5 \text{ bar}$   $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$  (Punto B) e  $p = 5 \text{ bar}$   $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$  (Punto C).



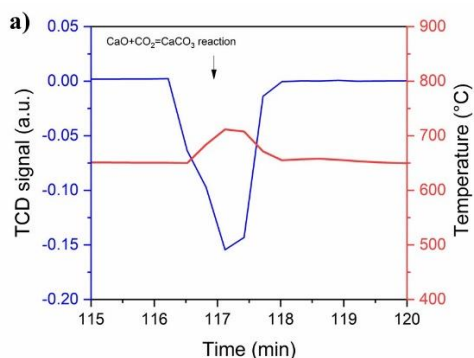
**Figura 8 Test di cattura della CO<sub>2</sub> di un materiale sorbente CaO/Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>**

È stato caricato un campione di 300 mg all'interno di un microreattore. In Figura 10 (a) è riportato il segnale TCD (*Thermal Conductivity Detector*) (linea blu) e l'andamento della temperatura durante la reazione di carbonatazione. La temperatura scelta per la reazione di carbonatazione è  $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$  mentre la corrente di CO<sub>2</sub> è di circa 50 cc/min.



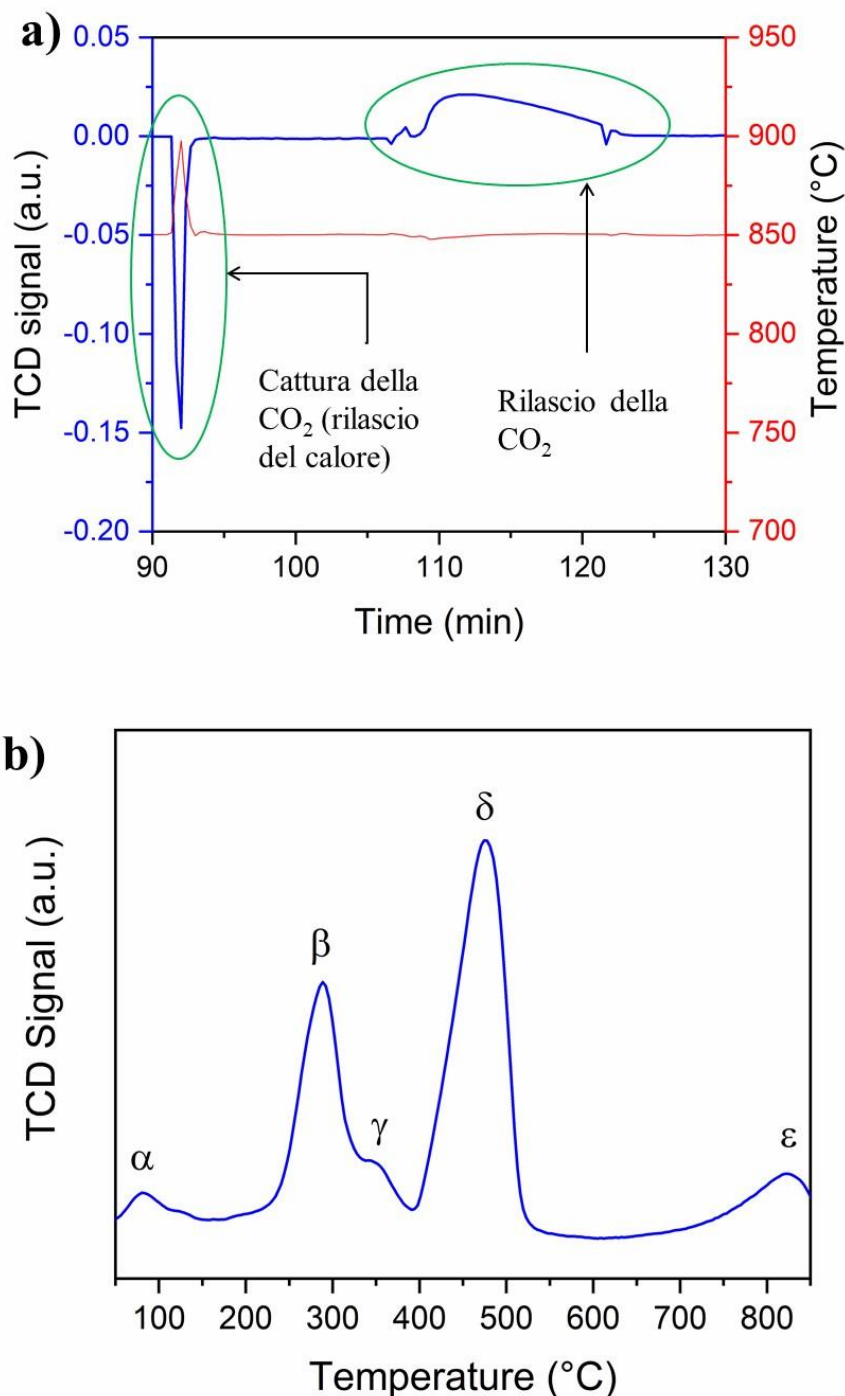
**Figura 9 Curva di equilibrio del sistema CaO/ CO<sub>2</sub>/ CaCO<sub>3</sub>**

Si vede che il segnale TCD mostra una variazione nella misura della conduttività termica tra la corrente di CO<sub>2</sub> in ingresso al micro-reattore e la corrente in uscita dallo stesso. Tale variazione è dovuta al minore quantità di gas in uscita dal micro-reattore dovuta alla cattura della CO<sub>2</sub>, contestualmente alla formazione del picco è presente un picco di temperatura da 650 °C a circa 700 °C con un aumento di 50 °C dovuta alla reazione di carbonatazione della tra il campione di 300 mg e la portata di CO<sub>2</sub> di 50 cc/min.



**Figura 10 Segnale TCD durante la fase di rilascio di calore in carbonatazione: temperatura di esercizio 650 °C**

Il test è stato replicato a temperature superiori fissando il valore di 850 °C sia in fase di cattura della CO<sub>2</sub> (rilascio del calore) sia in fase di calcinazione (accumulo del calore). In Figura 11(a) si riporta una curva TCD di cattura e rilascio CO<sub>2</sub> e la temperatura registrata all'interno di un micro-reattore caricato con un campione da 300 mg. Prima di avviare tale campione al ciclo carbonatazione/calcinazione viene sottoposto ad una curva CO<sub>2</sub>-TPD (CO<sub>2</sub>-Temperature Programmed Desorption) mantenendo la pressione a 5 bar ed incrementando la temperatura da 50 a 850 °C con una rampa di 10 °C/min (vedi Figura 11(b)).



**Figura 11 (a) Segnale TCD e temperatura registrata**

I diversi picchi registrati durante la fase di attivazione del materiale suggeriscono la presenza di diversi tipi di carbonati o idrossidi presenti inizialmente nel campione fresco. Ulteriori indagini saranno avviate per determinare la natura di queste fasi. Attivato il materiale, questo viene avviata ad una fase di cattura della CO<sub>2</sub> in cui una certa quantità di materia viene separata (picco del segnale TCD in (Figura 11(a)) e contestualmente del calore viene rilasciato come suggerito dal picco di temperatura che passa da 850 a circa 900 °C. Esaurita la fase di rilascio del calore (2 minuti circa) il campione viene avviato a calcinazione riducendo la concentrazione della CO<sub>2</sub> e aumentando la concentrazione di Argon fino a circa 100%. In questo modo viene favorito il rilascio della CO<sub>2</sub> come evidenziato dal successivo secondo picco (10 minuti circa)

Questi risultati incoraggiano l'uso del materiale CaO su mayenite come mezzo termochimico per l'accumulo ed il rilascio del calore. Nel prossimo anno sono previste ulteriori campagne per la definizione dei parametri operativi da utilizzare in studi di modellazione e ottimizzazione del ciclo CaL.

## 4 Conclusioni

CaZrO<sub>3</sub> è stato introdotto in sorbenti basati su CaO per aumentare la stabilità durante cicli ripetuti di cattura/rilascio di CO<sub>2</sub>. I sorbenti, sintetizzati mediante il metodo dell'autocombustione, mostravano una buona attività iniziale, prossima al 100 % di carbonatazione del CaO. In cicli ripetuti il campione più stabile era quello con il 40% in peso di CaO (CCZ40), che non si disattivava dopo 15 cicli, mantenendo una cattura pari a 0.31 grammi di CO<sub>2</sub> per grammo di sorbente. Il campione con il quantitativo maggiore di CaO, pari all'80% in peso (CCZ80), disattivava rapidamente nei primi cicli per poi tendere ad una progressiva stabilizzazione con una cattura finale di 0.42 grammi di CO<sub>2</sub> per grammo di sorbente. La caratterizzazione SEM mostrava che le particelle di CaZrO<sub>3</sub> erano sferiche ed adese alla superficie di CaO. Le particelle di CaO erano di dimensioni simili tra i diversi sorbenti. Tuttavia, l'alta stabilità del campione CCZ40 è attribuibile alla maggiore presenza di particelle CaZrO<sub>3</sub> che distanziava tra loro quelle di CaO, fungendo da "spacer".

La seconda parte del lavoro ha dimostrato che un materiale a base di CaO supportato da mayenite (Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>) può essere usato sia come sorbente di CO<sub>2</sub> sia come mezzo per l'accumulo termochimico degli eccessi di energia. Un campione di circa 300 mg è stato caricato in un micro-reattore e sottoposto a carbonatazione per il rilascio di calore ad alta temperatura (850 °C) e a una pressione di 5 bar. Il successivo rilascio di CO<sub>2</sub> avviene attraverso la calcinazione mantenendo costante la temperatura a 850 °C e riducendo la pressione della CO<sub>2</sub> fino ad annullarsi. Questa prima fase viene seguita da una seconda fase in cui la pressione viene ridotta a 1 bar in assenza di CO<sub>2</sub> per il completo rilascio della CO<sub>2</sub> precedentemente catturata.

## 5 Riferimenti bibliografici

1. Abanades, J.C.; Anthony, E.J.; Lu, D.Y.; Salvador, C.; Alvarez, D. Capture of CO<sub>2</sub> from combustion gases in a fluidized bed of CaO. *AIChE Journal* **2004**, *50*, 1614-1622, doi:10.1002/aic.10132.
2. Bhatia, S.K.; Perlmutter, D.D. Effect of the product layer on the kinetics of the CO<sub>2</sub>-lime reaction. *AIChE Journal* **1983**, *29*, 79-86, doi:10.1002/aic.690290111.
3. Stendardo, S.; Di Felice, L.; Gallucci, K.; Foscolo, P.U. CO<sub>2</sub> capture with calcined dolomite: the effect of sorbent particle size. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2011**, *1*, 149-161, doi:10.1007/s13399-011-0018-y.
4. Abanades, J.C.; Anthony, E.J.; Wang, J.; Oakey, J.E. Fluidized Bed Combustion Systems Integrating CO<sub>2</sub> Capture with CaO. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 2861-2866, doi:10.1021/es0496221.
5. Zhao, M.; He, X.; Ji, G.; Song, Y.; Zhao, X. Zirconia incorporated calcium looping absorbents with superior sintering resistance for carbon dioxide capture from in situ or ex situ processes. *Sustainable Energy & Fuels* **2018**, *2*, 2733-2741, doi:10.1039/c8se00413g.
6. Herce, C.; Cortés, C.; Stendardo, S. Computationally efficient CFD model for scale-up of bubbling fluidized bed reactors applied to sorption-enhanced steam methane reforming. *Fuel Processing Technology* **2017**, *167*, 747-761, doi:https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.07.003.
7. Wang, W.; Li, Y.; Xie, X.; Sun, R. Effect of the presence of HCl on cyclic CO<sub>2</sub> capture of calcium-based sorbent in calcium looping process. *Applied Energy* **2014**, *125*, 246-253, doi:https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.03.066.
8. Stendardo, S.; Foscolo, P.U. Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas-solid reaction within the grains of a particulate sorbent. *Chemical Engineering Science* **2009**, *64*, 2343-2352, doi:https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.02.009.
9. Stendardo, S.; Andersen, L.K.; Herce, C. Self-activation and effect of regeneration conditions in CO<sub>2</sub>-carbonate looping with CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> sorbent. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *220*, 383-394, doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.045.
10. Berger, E.E. Effect of Steam on the Decomposition of Limestone<sup>1</sup>. *Industrial & Engineering Chemistry* **1927**, *19*, 594-596, doi:10.1021/ie50209a026.
11. Wang, Y.; Lin, S.; Suzuki, Y. Limestone Calcination with CO<sub>2</sub> Capture (II): Decomposition in CO<sub>2</sub>/Steam and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Atmospheres. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 2326-2331, doi:10.1021/ef800039k.

12. Abanades, J.C.; Rubin, E.S.; Anthony, E.J. Sorbent Cost and Performance in CO<sub>2</sub> Capture Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43*, 3462-3466, doi:10.1021/ie049962v.
13. Gallucci, K.; Stendardo, S.; Foscolo, P.U. CO<sub>2</sub> capture by means of dolomite in hydrogen production from syn gas. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 3049-3055, doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.03.039.
14. Fennell, P.S.; Pacciani, R.; Dennis, J.S.; Davidson, J.F.; Hayhurst, A.N. The Effects of Repeated Cycles of Calcination and Carbonation on a Variety of Different Limestones, as Measured in a Hot Fluidized Bed of Sand. *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 2072-2081, doi:10.1021/ef060506o.
15. Sun, P.; Grace, J.R.; Lim, C.J.; Anthony, E.J. The effect of CaO sintering on cyclic CO<sub>2</sub> capture in energy systems. *AIChE Journal* **2007**, *53*, 2432-2442, doi:10.1002/aic.11251.
16. Fang, F.; Li, Z.-S.; Cai, N.-S. Experiment and Modeling of CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gases at High Temperature in a Fluidized Bed Reactor with Ca-Based Sorbents. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 207-216, doi:10.1021/ef800474n.
17. Manovic, V.; Anthony, E.J. Thermal Activation of CaO-Based Sorbent and Self-Reactivation during CO<sub>2</sub> Capture Looping Cycles. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 4170-4174, doi:10.1021/es800152s.
18. Chen, Z.; Song, H.S.; Portillo, M.; Lim, C.J.; Grace, J.R.; Anthony, E.J. Long-Term Calcination/Carbonation Cycling and Thermal Pretreatment for CO<sub>2</sub> Capture by Limestone and Dolomite. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 1437-1444, doi:10.1021/ef800779k.
19. Lysikov, A.I.; Salanov, A.N.; Okunev, A.G. Change of CO<sub>2</sub> Carrying Capacity of CaO in Isothermal Recarbonation-Decomposition Cycles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46*, 4633-4638, doi:10.1021/ie0702328.
20. Hughes, R.W.; Lu, D.; Anthony, E.J.; Wu, Y. Improved Long-Term Conversion of Limestone-Derived Sorbents for In Situ Capture of CO<sub>2</sub> in a Fluidized Bed Combustor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43*, 5529-5539, doi:10.1021/ie034260b.
21. Rodríguez, N.; Alonso, M.; Abanades, J.C. Experimental investigation of a circulating fluidized-bed reactor to capture CO<sub>2</sub> with CaO. *AIChE Journal* **2011**, *57*, 1356-1366, doi:10.1002/aic.12337.
22. Arias, B.; Grasa, G.S.; Abanades, J.C. Effect of sorbent hydration on the average activity of CaO in a Ca-looping system. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *163*, 324-330, doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.009.
23. Borgwardt, R.H. Calcium oxide sintering in atmospheres containing water and carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1989**, *28*, 493-500, doi:10.1021/ie00088a019.
24. BERUTO, D.; BARCO, L.; SEARCY, A.W. CO<sub>2</sub>-Catalyzed Surface Area and Porosity Changes in High-Surface-Area CaO Aggregates. *Journal of the American Ceramic Society* **1984**, *67*, 512-516, doi:10.1111/j.1151-2916.1984.tb19644.x.
25. EWING, J.; BERUTO, D.; SEARCY, A.W. The Nature of CaO Produced by Calcite Powder Decomposition in Vacuum and in CO<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramic Society* **1979**, *62*, 580-584, doi:10.1111/j.1151-2916.1979.tb12736.x.
26. Zeman, F. Effect of steam hydration on performance of lime sorbent for CO<sub>2</sub> capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2008**, *2*, 203-209, doi:https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00115-6.
27. Wang, K.; Guo, X.; Zhao, P.; Zhang, L.; Zheng, C. CO<sub>2</sub> capture of limestone modified by hydration-dehydration technology for carbonation/calcination looping. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *173*, 158-163, doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.057.
28. Meis, N.N.A.H.; Bitter, J.H.; de Jong, K.P. Support and Size Effects of Activated Hydrotalcites for Precombustion CO<sub>2</sub> Capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 1229-1235, doi:10.1021/ie901114d.
29. Reijers, H.T.J.; Valster-Schiermeier, S.E.A.; Cobden, P.D.; van den Brink, R.W. Hydrotalcite as CO<sub>2</sub> Sorbent for Sorption-Enhanced Steam Reforming of Methane. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 2522-2530, doi:10.1021/ie050563p.
30. Herce, C.; Stendardo, S.; Cortés, C. Increasing CO<sub>2</sub> carrying capacity of dolomite by means of thermal stabilization by triggered calcination. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *262*, 18-28, doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.076.
31. Gupta, H.; Fan, L.-S. Carbonation-Calcination Cycle Using High Reactivity Calcium Oxide for Carbon Dioxide Separation from Flue Gas. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41*, 4035-4042, doi:10.1021/ie010867l.
32. Lu, H.; Smirniotis, P.G. Calcium Oxide Doped Sorbents for CO<sub>2</sub> Uptake in the Presence of SO<sub>2</sub> at High Temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 5454-5459, doi:10.1021/ie900162k.
33. Lu, H.; Khan, A.; Smirniotis, P.G. Relationship between Structural Properties and CO<sub>2</sub> Capture Performance of CaO-Based Sorbents Obtained from Different Organometallic Precursors. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 6216-6220, doi:10.1021/ie8002182.

34. Roesch, A.; Reddy, E.P.; Smirniotis, P.G. Parametric Study of Cs/CaO Sorbents with Respect to Simulated Flue Gas at High Temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, 6485-6490, doi:10.1021/ie040274l.
35. Chen, H.; Zhao, C.; Duan, L.; Liang, C.; Liu, D.; Chen, X. Enhancement of reactivity in surfactant-modified sorbent for CO<sub>2</sub> capture in pressurized carbonation. *Fuel Processing Technology* **2011**, *92*, 493-499, doi:https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.002.
36. Salvador, C.; Lu, D.; Anthony, E.J.; Abanades, J.C. Enhancement of CaO for CO<sub>2</sub> capture in an FBC environment. *Chemical Engineering Journal* **2003**, *96*, 187-195, doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.08.011.
37. Li, Z.-s.; Cai, N.-s.; Huang, Y.-y. Effect of Preparation Temperature on Cyclic CO<sub>2</sub> Capture and Multiple Carbonation–Calcination Cycles for a New Ca-Based CO<sub>2</sub> Sorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 1911-1917, doi:10.1021/ie051211l.
38. Pacciani, R.; Müller, C.R.; Davidson, J.F.; Dennis, J.S.; Hayhurst, A.N. Synthetic Ca-based solid sorbents suitable for capturing CO<sub>2</sub> in a fluidized bed. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2008**, *86*, 356-366, doi:10.1002/cjce.20060.
39. Wu, S.F.; Zhu, Y.Q. Behavior of CaTiO<sub>3</sub>/Nano-CaO as a CO<sub>2</sub> Reactive Adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 2701-2706, doi:10.1021/ie900900r.
40. Sing, K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). In *Pure and Applied Chemistry*, 1985; Vol. 57, p 603.