



Ricerca di Sistema elettrico

# Studio di un materiale a base di $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ per il miglioramento del processo SMR (Steam Methane Reforming) con contemporanea cattura della $\text{CO}_2$

Giuseppina Vanga, Daniele Mirabile Gattia, Stefano Stendardo

STUDIO DI UN MATERIALE A BASE DI  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CAO}/\text{CA}_{12}\text{AL}_{14}\text{O}_{33}$  PER IL MIGLIORAMENTO DEL PROCESSO SMR (STEAM METHANE REFORMING) CON CONTEMPORANEA CATTURA DELLA  $\text{CO}_2$

Giuseppina Vanga, Daniele Mirabile Gattia, Stefano 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

Si ringraziano Ilaria Aloisi e Umberto Pasqual Laverdura dell'Università degli Studi dell'Aquila per le caratterizzazioni XRD dei campioni sintetizzati delle fig. 8,9,10.

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 PREPARAZIONE DELLA MAYENITE ( $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ) .....	7
2.2 PREPARAZIONE DEL SORBENTE: $CaO/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ .....	7
2.2.1 <i>Sintesi ad umido (wet impregnation)</i> .....	7
2.3 PREPARAZIONE MISCELA $Fe_2O_3/CaO/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ .....	8
2.3.1 <i>Caratterizzazione del materiale</i> .....	8
3 CONCLUSIONI.....	15
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	15
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	16

## Sommario

Nel presente lavoro, è stato preparato con un nuovo metodo di sintesi basato su un approccio a più fasi, un materiale bifunzionale sorbente e catalizzatore,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , che ha riportato una buona stabilità di cattura della  $\text{CO}_2$  e attività catalitica nel processo SE-SMR (Sorption Enhanced Steam Methane Reforming). Il primo step è stato la preparazione di un ossido di calcio-alluminio ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) con il metodo di miscelazione a umido, successivamente tale ossido (mayenite) viene utilizzato per la preparazione del sorbente a base di CaO (CaO-Mayenite) e quest'ultimo usato come supporto per il catalizzatore  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Le caratteristiche del materiale combinato sorbente ( $\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) e sorbente/catalizzatore ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) sono state studiate in dettaglio con le tecniche XRD, SEM-EDS, TG-DTG, BET.

I materiali CaO/mayenite sintetizzati hanno mostrato un'elevata capacità di assorbimento della  $\text{CO}_2$  e stabilità oltre i 200 cicli di assorbimento/desorbimento grazie all'efficacia della mayenite  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  utilizzata come supporto. In particolare la migliore performance la osserviamo nel composto 50%CaO50%Mayenite. Per quanto riguarda il composto CSCM (*Combined Catalyst and Sorbent Material*) ossia  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}/\text{Mayenite}$  ottenuto tramite mescolamento e trattamento termico a  $900^\circ\text{C}$ , possiamo concludere che dall'analisi SEM e EDS il  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  è distribuito molto bene ed in maniera uniforme sul substrato-sorbente. Solo una piccolissima parte reagisce con il CaO formando la fase  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  (dicalcium ferrite) che può essere trascurata. Contrariamente a quanto osservato nello studio in precedenza [1] dove durante la sintesi ad umido del sorbente CaO/cenosfere, usando come precursore il  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  si aveva che l'ossido di calcio libero reagiva con il ferro per dare ferriti di calcio  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  non in maniera trascurabile, compromettendo l'attività catalitica del materiale nonché la capacità sorbente del materiale. Lo studio proseguirà nell'utilizzare sempre il Ferro come metallo catalizzatore per la funzionalizzazione dei materiali studiati CaO/mayenite, effettuando sintesi ad umido (*wet impregnation*) con altri precursori del metallo in particolare:  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]$  denotato con la sigla FeAc. Da un primo studio quest'ultimo sembra non reagire con CaO quindi non comporta i problemi affrontati precedentemente [1]. Successivamente replicheremo lo studio sostituendo alla mayenite le cenofere. Queste ultime essendo low grade materials (scarti di gassificazione) renderanno ancora più sostenibile il processo di cattura e catalisi nel processo SE-SMR (*Enhanced Steam Methane Reforming*). Inoltre si effettueranno nei prossimi anni test catalitici sui campioni sintetizzati utilizzando un microreattore per verificarne le prestazioni del processo SE-SMR su dieci cicli consecutivi di reforming ( $600^\circ\text{C}$ ) /rigenerazione ( $750^\circ\text{C}$ ) a  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 =$  rapporto 3:1 usando il pellet CSCM.

## 1 Introduzione

La concentrazione atmosferica dei gas ad effetto serra rappresenta il principale fattore determinante del riscaldamento globale. Tra i gas serra considerati nel Protocollo di Kyoto l'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) copre un ruolo prevalente in termini emissivi, nel 2004 infatti le emissioni globali di CO<sub>2</sub> rappresentavano più del 75% delle emissioni di gas serra. Le emissioni di CO<sub>2</sub> legate all'utilizzo dei combustibili fossili continuano ad aumentare, a livello globale ma non in Europa (e neanche in Italia): è quanto emerge dal report Fossil CO<sub>2</sub> & GHG emissions for all world countries, aggiornato dal Centro comune di ricerca (Jrc) dell'Unione europea con i dati relativi al 2018. Un documento che di fatto allarga la forbice tra gli obiettivi che i governi del mondo si sono dati firmando l'Accordo su clima di Parigi e quanto finora è stato messo in campo per raggiungerli: nel 2018 infatti le emissioni antropogeniche di CO<sub>2</sub> sono cresciute dell'1,9% a livello globale rispetto al 2017, arrivando a quota 37,9 Gt. La Cina, gli Usa, l'India, l'Ue, la Russia e il Giappone valgono da soli il 67,5% di queste emissioni, e solo in Ue e Giappone si è registrato un calo – rispettivamente del -1,9% e del -1,7% nel corso dell'ultimo anno. La riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> è la principale strategia di mitigazione dei cambiamenti climatici. Si stanno studiando molti modi diversi per ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub> e quindi mitigare il suo effetto. Tra questi, possiamo menzionare tecniche di separazione come assorbimento chimico, assorbimento fisico, tecnologia a membrana, stoccaggio geologico. La cattura della CO<sub>2</sub> oltre alla rimozione della CO<sub>2</sub> stessa migliora le fasi del processo chimico come nel SE-SMR, nel SE-WGS e nel reforming delle biomasse spostando l'equilibrio per il principio di Le Chatelier verso la produzione di idrogeno. Il reforming di idrocarburi potenziato con assorbimento di CO<sub>2</sub> (SE-SR) è una tecnologia innovativa per la produzione di H<sub>2</sub> con elevate conversioni [2] in un intervallo di temperatura relativamente basso di 550–700 °C. In un singolo reattore possono verificarsi così reforming di metano, spostamento del gas d'acqua e assorbimento di CO<sub>2</sub> in presenza di un catalizzatore appropriato e di un sorbente per la cattura della CO<sub>2</sub>, come segue:

Steam reforming del metano



Water gas shift



Assorbimento della CO<sub>2</sub>



Reazione Globale



Combinando i processi (1), (2) e (3) otteniamo l'Eq. (4). I processi sono stati schematizzati in figura 1 e figura 2 [3]. La CO<sub>2</sub> prodotta in SR (steam reforming) e WGS (water gas shift) viene fissata chimicamente in loco su un sorbente ad alta temperatura, in modo tale da eliminare le emissioni di CO<sub>2</sub> e secondo il principio di Le Chatelier la reazione si sposta verso i prodotti producendo H<sub>2</sub> di elevata purezza. Il sorbente più noto adatto per il processo SE-SR è il CaO proveniente da minerali naturali (e.g. calcare, dolomite) grazie al suo basso costo, abbondanza e non tossicità. Tuttavia, quando il sorbente è sottoposto a ripetuti cicli termici, si verifica un forte declino della reattività del CaO rispetto alla CO<sub>2</sub> a seguito della sinterizzazione di particelle di CaO (temperatura di Tammann di 533 ° C per carbonato di calcio [4]). Per questo motivo, nell'ultimo decennio sono state dedicate intense attività di ricerca allo sviluppo di sorbenti sintetici a base di CaO a causa della loro elevata reattività rispetto alla CO<sub>2</sub>, cinetica di carbonatazione/decarbonatazione rapida, buona stabilità ciclica e costi di produzione relativamente bassi. Recentemente, è stata posta molta attenzione alla preparazione di sorbenti innovativi a base di CaO incorporando nel sistema un'ampia varietà

di materiali inerti come  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ . Questa nuova classe di sorbenti sintetici a base di  $\text{CaO}$  ha subito un notevole interesse volto a migliorare il fenomeno di sinterizzazione perché questi materiali inerti possono agire come distanziatori tra le particelle di  $\text{CaO}$ , riducendo l'agglomerazione di grani grandi e quindi la sinterizzazione durante cicli multipli a lungo termine. Di conseguenza, si ha un netto miglioramento della superficie attiva, della stabilità termica e della resistenza meccanica, caratteristiche importantissime nelle tecnologie a letto fluidizzato.

Negli ultimi anni, i sorbenti a base di  $\text{CaO}$  stabilizzati con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hanno destato notevole interesse a causa della formazione di ossidi binari termicamente stabili come  $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  (mayenite) [5-6]. Il tipo di alluminati di calcio stabili dipendono strettamente dalle condizioni di sintesi adottate, che includono temperatura, metodi di preparazione (combustione, precipitazione, sol-gel) e solventi (2-propanolo, glicerolo, acido citrico). Attualmente, il sistema  $\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  è il più studiato tra diversi materiali sorbenti sintetici che possono essere applicati in varie tecnologie di cattura dell'assorbimento di  $\text{CO}_2$ . Per quanto riguarda i catalizzatori impiegati nel reforming a vapore del metano, si usano catalizzatori a base di nichel per la loro alta attività, efficienza e basso costo. Di solito, le particelle di nichel sono finemente disperse su un'alta superficie di ossido di metallo come  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , permettendo una buona interazione metallo-supporto [7]. Gli alluminati di calcio con strutture mesopore sono stati studiati come supporto per catalizzatori stabili grazie alla loro maggiore stabilità termica e conducibilità. La mayenite negli ultimi anni ha guadagnato un crescente interesse come materiali di supporto del catalizzatore da impiegare nel processo di reforming degli idrocarburi. La maggior parte dei processi SE-SMR è stata concepita caricando uniformemente una miscela di catalizzatore e sorbente in un singolo reattore [8-9-10]. L'integrazione di sorbente e catalizzatore offre alcuni vantaggi come l'abbassamento della resistenza di trasferimento di massa, la riduzione del volume del reattore e la semplificazione del sistema. In questo contesto, lo sviluppo di materiali bifunzionali con struttura core/shell in cui un guscio cavo è fatto di catalizzatore con nanoparticelle assorbenti all'interno sta diventando un argomento centrale nel campo del processo di intensificazione del reforming [11-12-13]. In questo lavoro abbiamo sostituito al Nickel come metallo catalizzante, il ferro metallico, una nuova opzione interessante rispetto al nichel, perché non tossico, non favorisce la formazione di depositi di carbonio e ha un costo ancor più competitivo nel mercato industriale. Nel presente lavoro, è stato preparato con un nuovo metodo di sintesi basato su un approccio a più fasi, un materiale combinato catalizzatore sorbente  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  con una buona stabilità di cattura della  $\text{CO}_2$  e attività catalitica da utilizzare nel processo SE-SMR. Il primo step è stato la preparazione di un ossido di calcio-alluminio con il metodo di miscelazione a umido, successivamente è stata seguita dalla preparazione del sorbente a base di  $\text{CaO}$  ( $\text{CaO}$ -mayenite) e quest'ultimo usato come supporto per il catalizzatore  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Le caratteristiche del materiale combinato sorbente ( $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) e sorbente/catalizzatore ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) sono state studiate in dettaglio con le tecniche XRD, SEM-EDS, TG-DTG, BET.

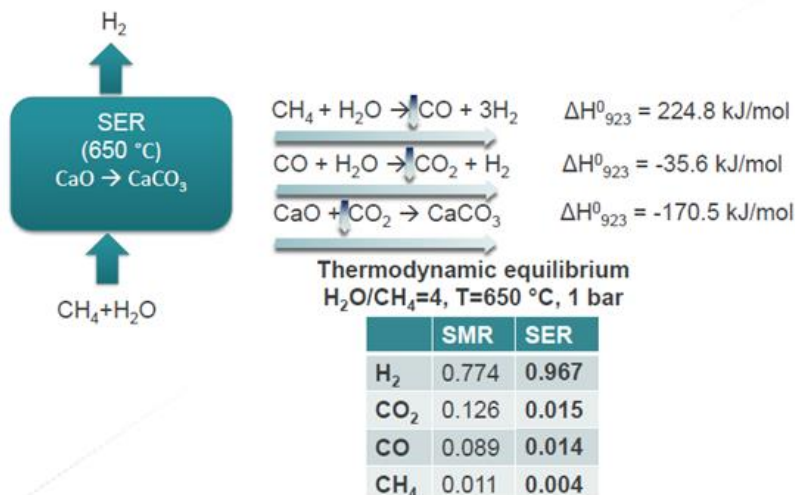


Fig 1. Schematizzazione del processo (SER) reazione (1),(2),(3) [11] .

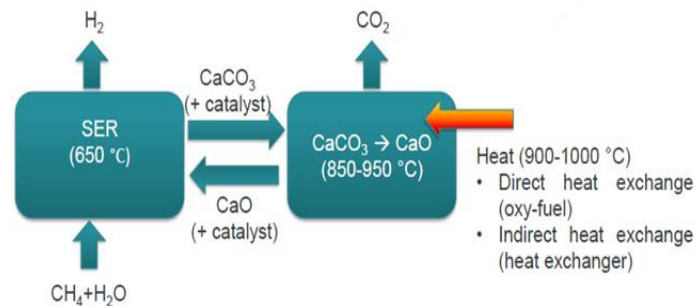


Fig. 2 Schematizzazione del processo (SER) reazione (4) [2].

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Preparazione della Mayenite ( $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ )

Usando carbonato di calcio ( $CaCO_3$  della Carlo Erba) come precursore, si ottiene ossido di calcio dopo trattamento in muffola a  $900^\circ C$  per 3 ore ad una velocità di riscaldamento di  $10^\circ C/min$ . Sono state prese quantità stechiometriche di polvere di  $CaO$  e  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  trasferite in un pallone di evaporazione di forma rotonda contenente 50 ml di acqua deionizzata/solvente misto 2-propanolo (2:1 v/v). La sospensione è stata mantenuta sotto agitazione magnetica costante a  $60^\circ C$  in un mantello riscaldante per 1 ora e poi a  $100^\circ C$  durante la notte per consentire l'evaporazione del solvente. Successivamente, la pasta raccolta è stata riscaldata fino a  $500^\circ C$  a  $10^\circ C \text{ min}^{-1}$  (velocità di riscaldamento in aria statica) in muffola per 3 ore per decomporre i nitrati e successivamente a  $900^\circ C$  per 2 ore.

### 2.2 Preparazione del sorbente: $CaO/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$

#### 2.2.1 Sintesi ad umido (wet impregnation)

Usando carbonato di calcio ( $CaCO_3$  della Carlo Erba) come precursore, si ottiene ossido di calcio dopo trattamento in muffola a  $900^\circ C$  per 3 ore ad una velocità di riscaldamento di  $10^\circ C/min$ . Si sono pesati aliquote di campione  $CaO$  e Mayenite in rapporto noto: 50/50% e 30/70% posti in una beuta con 100mL di  $H_2O$  distillata deionizzata (18.2 MΩ) e 100 ml di 2-normal propanolo usato come surfattante. La soluzione veniva agitata (3rpm) per circa 1 ora ad una temperatura di  $75^\circ C$  e successivamente lo slurry ottenuto veniva messo ad essiccare su piastra riscaldante a  $\sim 110^\circ C$  per tutta la notte. Al materiale *ottenuto*, uno strato solido, si sono effettuati due trattamenti termici: uno a  $500^\circ C$  per 3 ore, per produrre in maniera controllata gli ossidi, successivamente un altro a  $900^\circ C$  per tre ore.

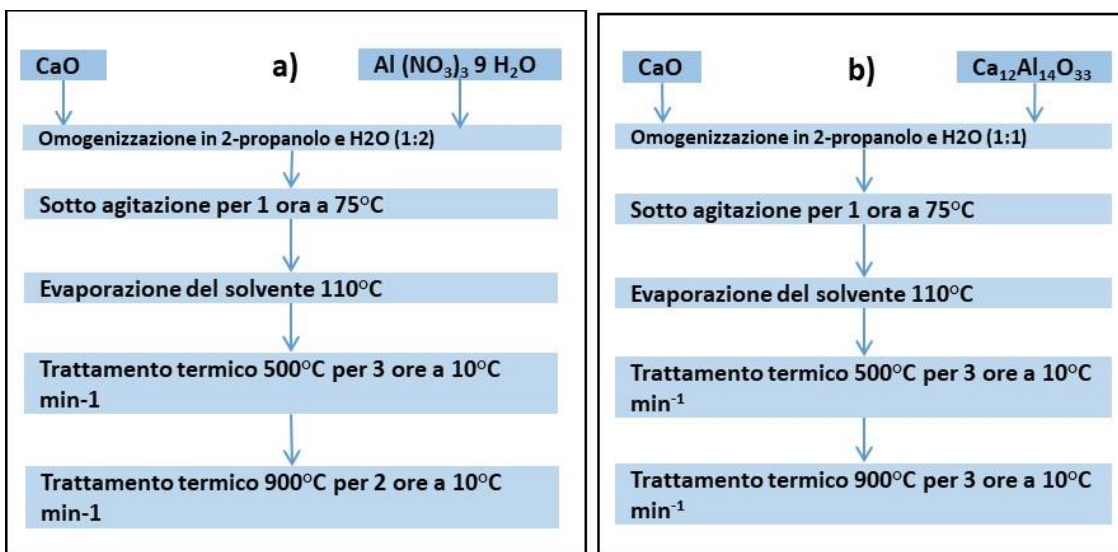


Fig 3 : (a) Schema di sintesi della Mayenite e del (b) Sorbente a base di CaO

### 2.3 Preparazione miscela Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO/Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>

Il sorbente preparato CaO/Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> viene mescolato con la polvere Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma Aldrich) in rapporto tale da avere una miscela contenente una concentrazione in peso del metallo del 10%. Vengono posti in un mortaio di agata per un’ottima miscelazione ed omogeneizzazione delle polveri, come in foto, fig.4:



Fig 4 : Miscelazione in un mortaio ad agata dei campioni CaO/Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> al 50% in peso di CaO e Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Successivamente veniva trasferita la miscela così mescolata in un crogiolo di ceramica e effettuato un trattamento in muffola a 900°C per 3 ore in aria ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min.

#### 2.3.1 Caratterizzazione del materiale

La caratterizzazione strutturale è stata effettuata attraverso XRD, SEM, BET, per poterne valutare la struttura interna in termini di area superficiale, formazione di fasi cristalline e formazioni di cluster di sorbente e catalizzatore. La capacità sorbente del materiale CaO-mayenite viene valutata attraverso analisi termogravimetrica con una TGA della Mettler-Toledo sottoponendo il campione ad un programma come illustrato in tabella 1. La massa del campione è stata posta in un crogiolo cilindrico di allumina aperto (30 µl), la quantità di campione impiegata nell’analisi era di 6 mg. L’azoto è stato usato come gas di spurgo a 30 ml min<sup>-1</sup> a protezione della termobilancia. Le correzioni del bianco erano effettuate per minimizzare l’effetto di galleggiamento e per ottenere valori accurati. La temperatura, il tempo di reazione e il flusso di gas erano controllati automaticamente dal software STARe (versione 12.0). La capacità di assorbimento della CO<sub>2</sub> era espressa in gCO<sub>2</sub>/ g sorbente calcinato, che è stato calcolato come segue:

$$Uptake\ di\ CO_2 = (m_1 - m_2) / m_i$$

dove m<sub>i</sub> si riferisce alla massa iniziale del sorbente calcinato, e m<sub>1</sub> e m<sub>2</sub> indicano il massimo guadagno/perdita di massa del campione misurato alla fine delle fasi di

carbonatazione/calcinazione per ciascun ciclo N, rispettivamente. I risultati ottenuti vengono rappresentati in figura 6 dove si riporta l'assorbimento della CO<sub>2</sub> misurata per i campioni 50%CaO50%Mayenite e 30%CaO70%Mayenite. Si nota una buona stabilità chimica del materiale fino a 200 cicli. Nei prossimi anni si prevede una campagna sperimentale in cui il materiale verrà rigenerato in condizioni severe (T=900 °C e CO<sub>2</sub>>85% v/v).

Segment	Temperatura [°C]	Rate	Flow rate (mi min <sup>-1</sup> )
1	35	5 min	50N <sub>2</sub>
2	35-900	100 °C min <sup>-1</sup>	50N <sub>2</sub>
3	900	30 min	60N <sub>2</sub>
4	900-600	-100 °C min <sup>-1</sup>	50N <sub>2</sub>
5	600	30 min	20CO <sub>2</sub> + 30N <sub>2</sub>
6	600-900	100 °C min <sup>-1</sup>	50N <sub>2</sub>
3	900	30 min	60N <sub>2</sub>

Tab 1 : Condizioni calcium looping (CaL)

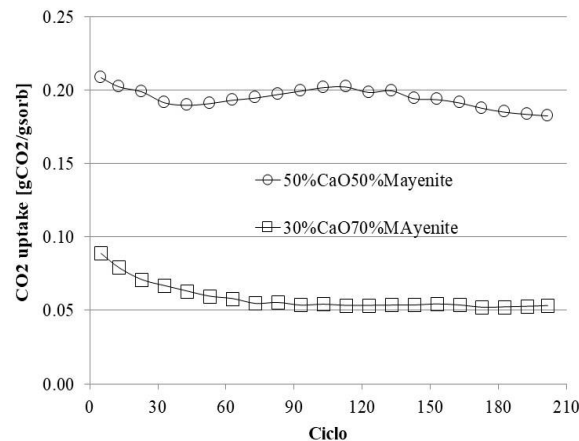


Fig. 6 : Assorbimento della CO<sub>2</sub> misurata per i campioni 50%CaO50%Mayenite ed 30%CaO70%Mayenite in condizioni mild ciclo come esposto in tabella 1.

L'analisi BET, che prende il nome dai suoi ideatori Brunauer-Emmet-Teller, è la principale tecnica di analisi che permette di misurare l'area superficiale (m<sup>2</sup>/g) di un solido ed il volume e distribuzione dei diametri dei pori con opportuni metodi e algoritmi di calcolo. Essa è una tecnica non distruttiva del campione e si basa sull'adsorbimento fisico di azoto come gas inerte. Analizzando le isoterme di adsorbimento dell'azoto, alla temperatura di ebollizione dell'N<sub>2</sub> (77K), si determina il raggiungimento del "monostrato statistico", cioè la condizione per la quale l'isoterma equivale al ricoprimento di un solo strato di atomi. Conoscendo allora il numero di molecole necessarie a ricoprire un singolo strato e nota l'area occupata da una singola molecola (≈16,2 Å<sup>2</sup>) è possibile calcolare l'area in esame. Le isoterme di adsorbimento si ottengono riportando, su di un piano cartesiano, il volume di azoto adsorbito in funzione della pressione di adsorbimento, espressa come pressione relativa P/P<sup>0</sup> in cui P<sup>0</sup> è la pressione di saturazione dell'azoto alla temperatura di lavoro (eq.5).

$$1/\{ v[(P/P^0)-1] \} = c - 1/vmc * (P/P^0) + 1/vmc \quad (5)$$

dove  $v$  è il volume di gas assorbito,  $vm$  è la quantità di gas che costituisce il monolayer e  $c$  è la costante BET definita come (eq.6):

$$c = \exp(E_1 - E_L / RT) \quad (6)$$

dove  $E_1$  è il calore di adsorbimento per il monolayer,  $E_L$  è per gli strati successivi al primo,  $R$  è la costante dei gas e  $T$  è la temperatura in Kelvin. Il volume specifico di azoto adsorbito permette di determinare l'area superficiale (con la tecnica BET), il volume specifico e il diametro dei pori con il metodo BJH (Barret-Joiner-Halenda). Lo strumento utilizzato per esaminare i nostri campioni è il modello

“Micromeritics ASAP 2020” mostrato in fig. 4 nel quale c’è una prima fase di degassaggio del campione a 300 ° C sotto vuoto per almeno 3 ore prima dell'analisi. In tabella 2 si riportano i valori di area superficiale BET (m<sup>2</sup>/g) dei campioni analizzati e nella Fig. 7 è riportato lo strumento utilizzato. Nelle Figure 8,9,10 si riportano i vari confronti della distribuzione dei pori (BJH) dei campioni Mayenite e CaO; 50%CaO50%Mayenite e 30%CaO70%Mayenite e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/50%CaO50%Mayenite.

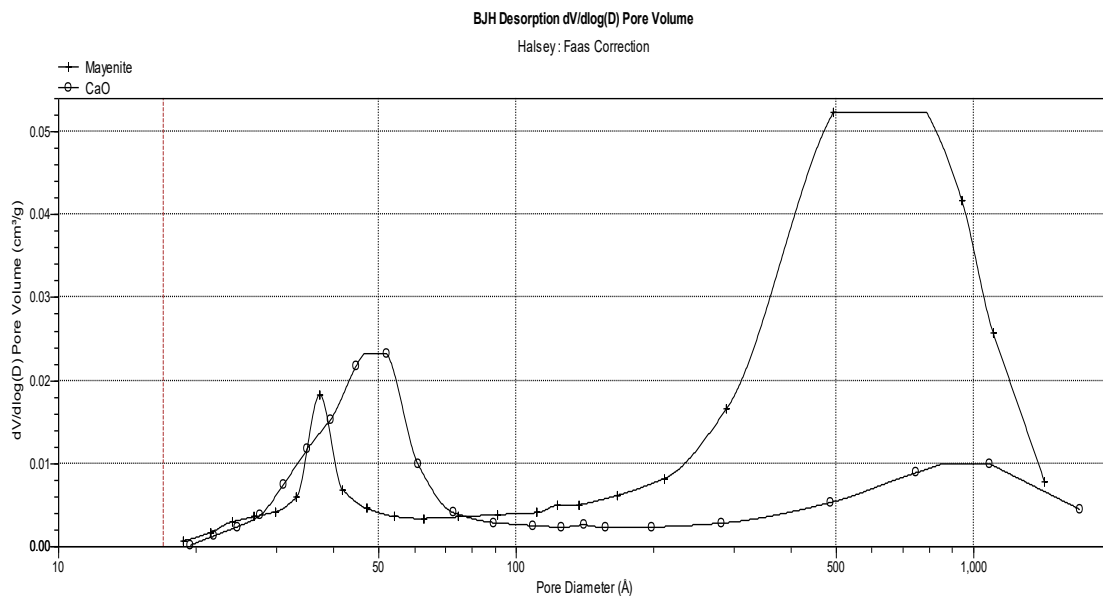


Fig 7 : Strumento per analisi BET e BJH della Micromeritics modello ASAP 2020 .

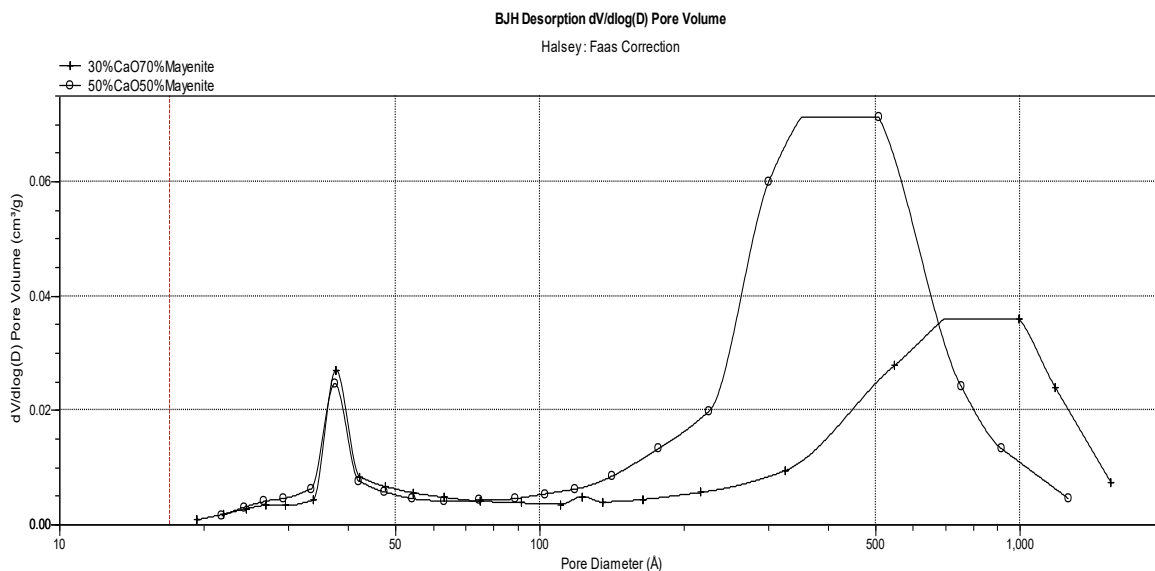
Sorbente	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	BJH desorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3000.00 Å diameter (cm <sup>3</sup> /g)	Pore Size: BJH Desorption average pore diameter (4V/A) (Å)
CaO	4,365	0.013784	85.415
mayenite	5.4351	0.027965	193.842
30%CaO70%mayenite	5.0191	0.022811	162.770
50%CaO50%mayenite	7.4574	0.041779	201.778
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 50%CaO50%Mayenite-	7.3380	0.064632	342.109

Tab 2 : Valori di area superficiale BET (m<sup>2</sup>/g) , BJH, Pore Size dei vari campioni analizzati.

Dai valori di tabella 2 possiamo osservare l’incremento delle area superficiale per il campione 50%CaO50%Mayenite rispetto al campione di sola mayenite e del solo CaO e quello sintetizzato nelle percentuali in peso 30%CaO70%Mayenite; questi valori sono ancor più confermati dalle misure di BJH riportati nelle figure 8, 9, 10 dove il campione 50%CaO50%Mayenite mostra una migliore curva di distribuzione dei pori : due picchi, il primo centrato intorno ai valori 38 Å e il secondo intorno i 400Å mentre per il campione 30%CaO70%Mayenite abbiamo sempre due picchi di cui il primo centrato intorno i 50Å ed il secondo intorno agli 800Å basso e slargato. Queste misure infatti spiegano il migliore uptake di CO<sub>2</sub> per il campione 50%CaO50%Mayenite trovato. Ci aspettavamo un valore dell’area superficiale più basso per il campione Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/50%CaO50%Mayenite rispetto al solo sorbente 50%CaO50%Mayenite invece dopo il trattamento abbiamo riscontrato un valore quasi simile dell’area superficiale questo valore ci porta a concludere pertanto che non è stata sicuramente compromessa la capacità sorbente del materiale.

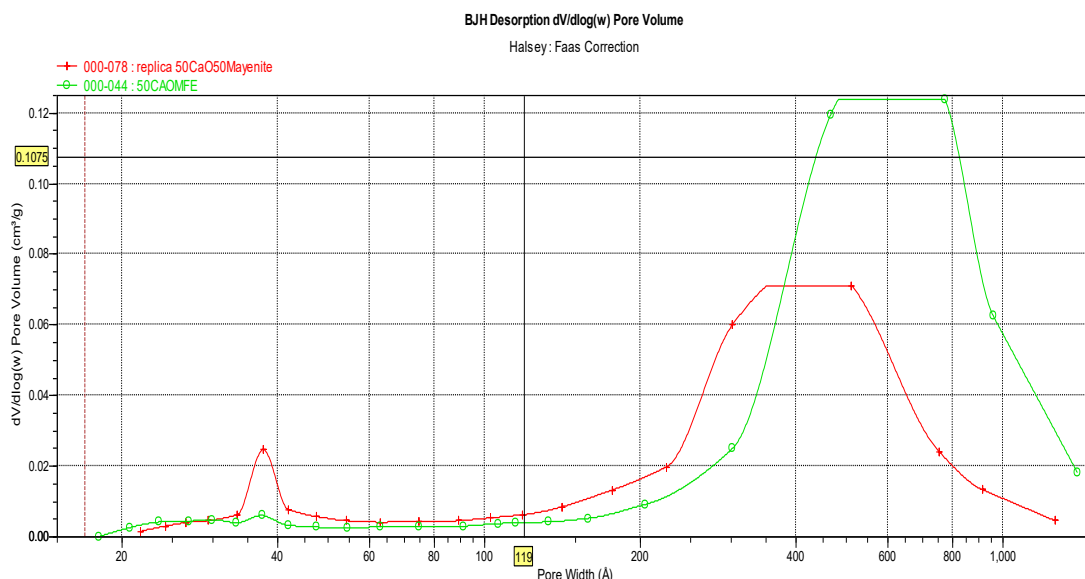


**Fig 8 : Distribuzione dei pori (BJH) del campione CaO usato come precursore e della Mayenite sintetizzata**



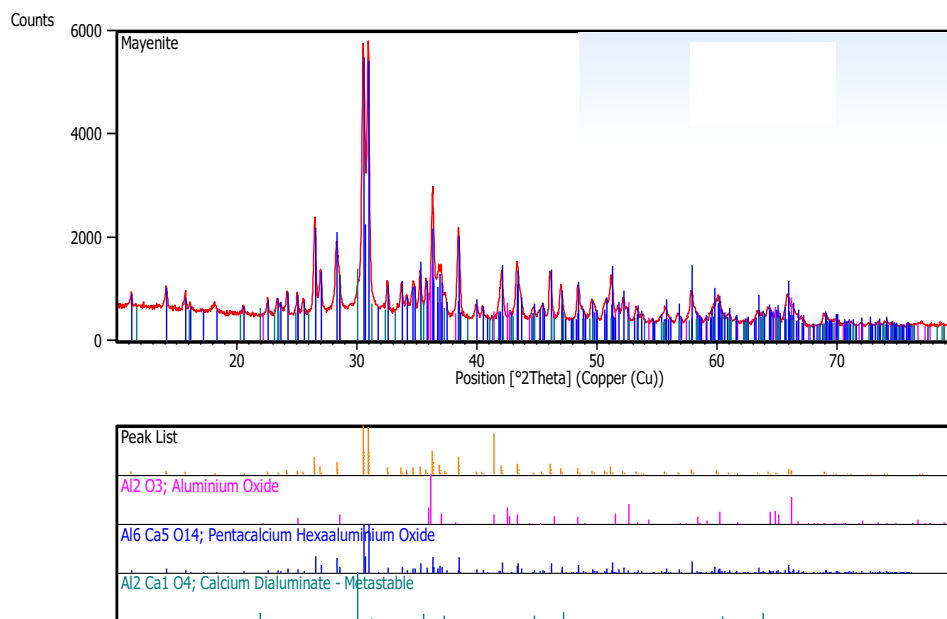
**Fig 9 : Distribuzione dei pori (BJH) del campione 30%CaO70% Mayenite e del campione 50%CaO50%Mayenite**

La tecnica di diffrazione a raggi x è stata utilizzata per l'individuazione e determinazione delle fasi cristalline presenti nei campioni. È stato utilizzato un diffrattometro SmartLab Rigaku X-Ray. Le condizioni operative utilizzate erano: radiazione Cu K $\alpha$  (0,15406 nm) prodotto a 40 kV e 30 mA con un angolo di Bragg, velocità di scansione di 2 ° min<sup>-1</sup>, compresa tra 10 ° e 90 °. I modelli di diffrazione sono stati abbinati a quelli dell'International Center for Diffraction Data (ICDD) database. Nelle figure 8,9,10,11 vengono riportati gli spettri dei campioni di Mayenite, del 50%CaO50%Mayenite e 30%CaO70%Mayenite e 50%CaO50%Mayenite-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In Fig. 8 sono illustrati gli spettri XRD rappresentativi del supporto sintetizzato: come si può notare il supporto è composto principalmente da alluminato di pentacalcio (Ca<sub>5</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>14</sub>), mentre è presente la mayenite desiderata (Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>) solo come fase secondaria.



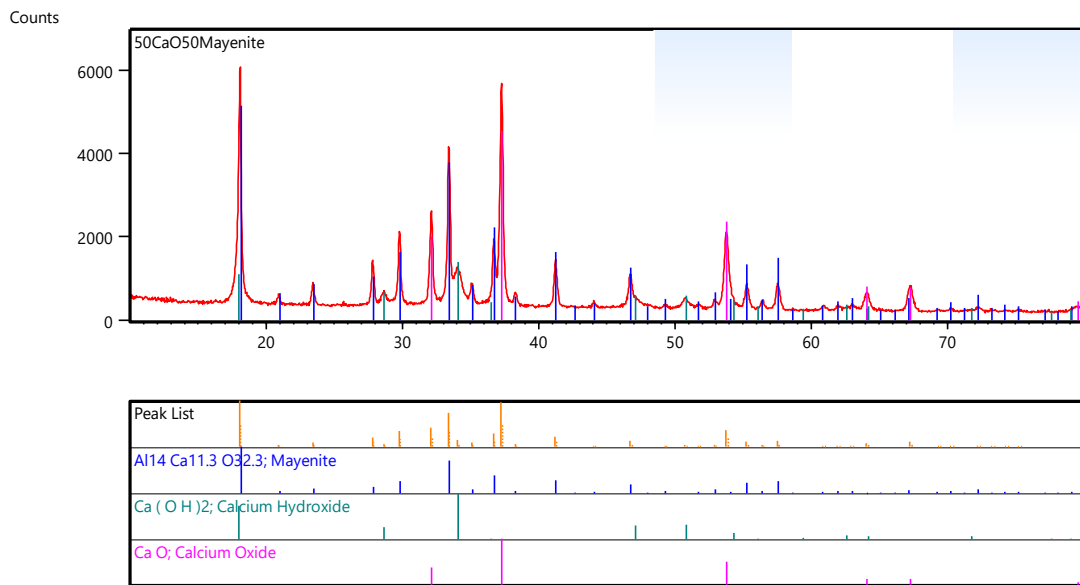
**Fig 10 : Distribuzione dei pori (BJH) del campione 50%CaO50% Mayenite-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trattato termicamente a 900°C in aria per tre ore (50CAOMFE).**

Questi risultati suggeriscono che le condizioni di sintesi adottate non erano sufficienti per preparare mayenite pura come supporto inerte, sebbene la fase Ca<sub>5</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>14</sub> sia considerata un intermedio rigoroso nella sintesi di mayenite mediante metodo chimico [14]. Infatti, quando la mayenite è preparata da reagenti in soluzioni acquose a temperatura inferiore a 1000 °C, alcuni ossidi misti di calcio e alluminio possono anche coesistere [15,16].

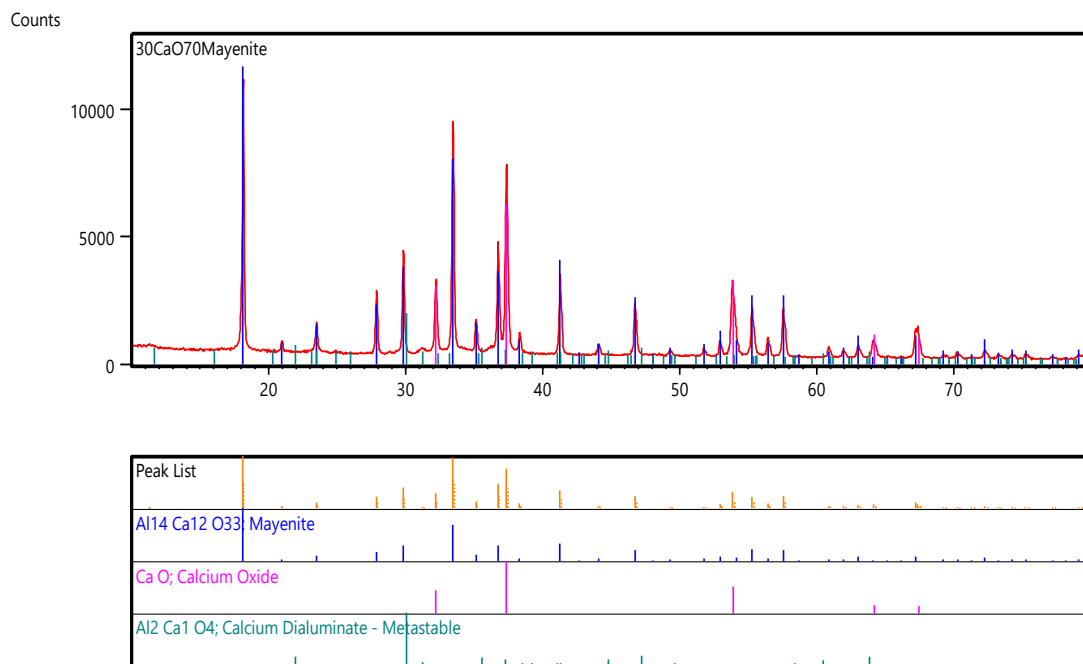


**Fig 11 : Analisi XRD sul campione Mayenite**

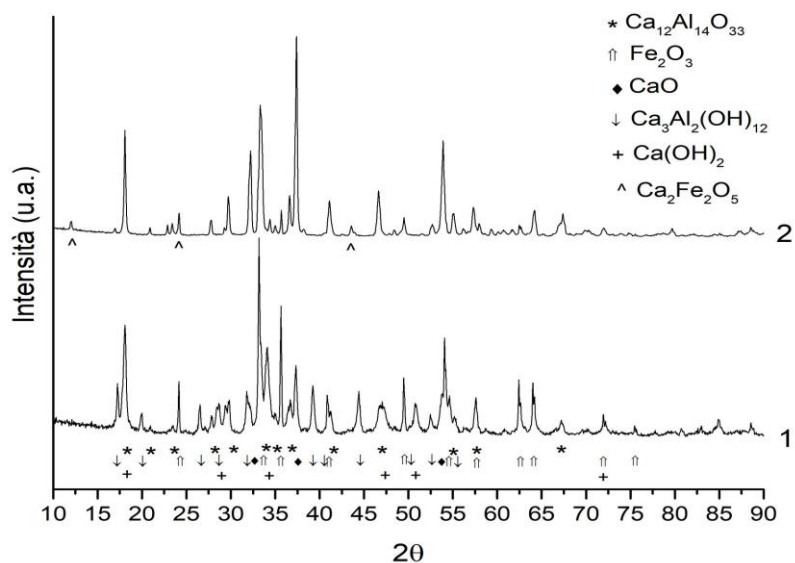
Ciò può essere dovuto principalmente alle ampie matrici di ossidi binari esistenti nel diagramma di fase del sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> come la fase metastabile di Ca<sub>5</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>14</sub>, che a temperatura crescente si trasforma in fase di mayenite [17]. I risultati XRD del sorbente di CaO-Mayenite Figura 9 mostrano picchi di diffrazione tipici della mayenite e CaO, mentre Ca(OH)<sub>2</sub> è dovuto alla conversione di CaO calcinato reattivo con vapore di H<sub>2</sub>O. Nella figura 11 oltre alle fasi cristalline che ci aspettavamo di trovare si può osservare la formazione di un composto, Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (dicalcium ferrite) ma in concentrazione piccola che dimostra una debole interazione tra CaO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Fig 12 : Analisi XRD sul campione 50%CaO50%Mayenite**

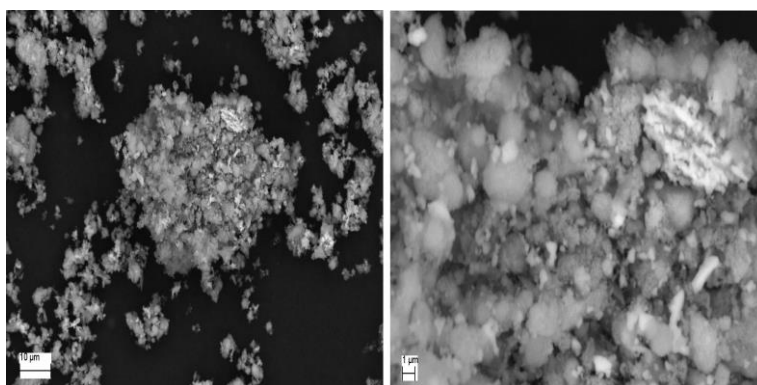


**Fig 13 : Analisi XRD sul campione 30%CaO70%Mayenite**

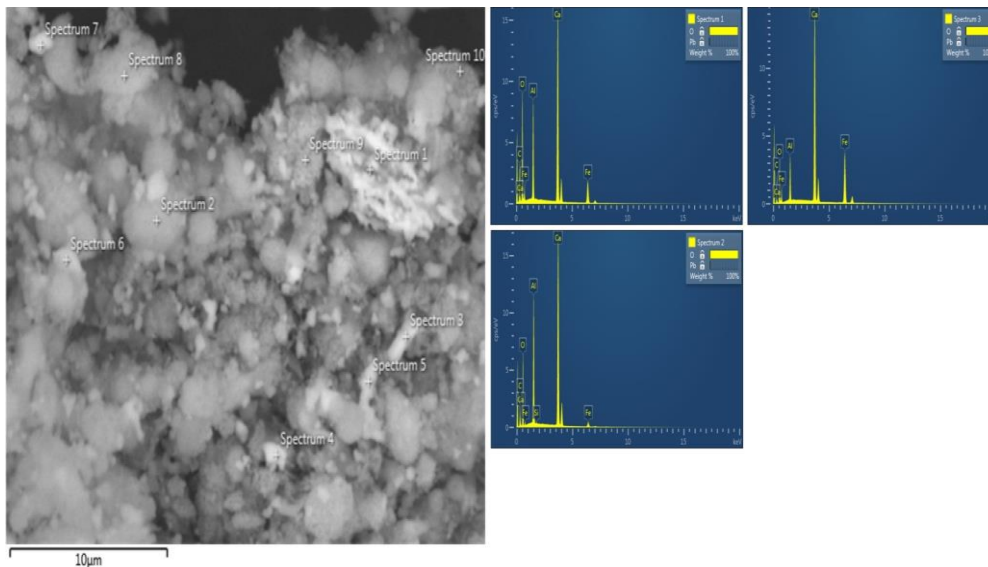


**Fig 14 : diffratogrammi X dei campioni CaO-Mayenite-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) e CaO-Mayenite-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trattato a 900°C (2). Si può osservare la formazione di un composto, probabilmente Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (dicalcium ferrite).**

La tecnica Scanning Electron Microscope (SEM) è una tecnica non distruttiva e rapida per gli studi sulle superfici. Si basa sulla scansione di un campione con un raggio concentrato di elettroni di energia pari ad alcuni kilovolt. Con ulteriori tecniche è possibile generare immagini di elevata risoluzione della forma dei materiali analizzati. È possibile identificare le fasi di un materiale, qualitativamente, identificare gli atomi e/o le strutture cristalline, attraverso l’Energy dispersive spectroscopy (EDS o EDX) fornendo le mappe degli elementi. È stato usato un Microscopio elettronico a scansione Zeiss EVO MA15 operato a 20 kV e dotato di un analizzatore di dispersione di energia (EDS). Dalla fig. 15 è possibile vedere che le particelle si presentano in forma di aggregati eterogenei con dimensioni da pochi a qualche decina di micron. Nell’immagine SEM è possibile osservare, sulla superficie degli aggregati, le particelle di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L’analisi EDS conferma la presenza delle particelle di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulla superficie degli aggregati. Negli spettri EDS è possibile infatti osservare la maggiore concentrazione di Fe riscontrabile nello spettro 1 e 3.



**Fig 15 : immagini SEM a basso (sinistra) e alto (destra) ingrandimento del campione CaO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trattato termicamente a 900 °C in aria per 3 ore ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min**



**Fig 16: Spettri EDS del campione CaO/mayenite/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trattato termicamente a 900 °C in aria per 3 ore ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min**

### 3 Conclusioni

I materiali CaO/Mayenite sintetizzati hanno mostrato un'elevata capacità di assorbimento di CO<sub>2</sub> e stabilità oltre i 200 cicli di assorbimento/desorbimento grazie all'efficacia della mayenite Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> utilizzata come supporto. In particolare la migliore performance la osserviamo nel composto 50%CaO50%Mayenite fig 6. Per quanto riguarda il composto CSCM (*Combined Catalyst and Sorbent Material*) ossia Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO/Mayenite ottenuto tramite mescolamento e trattamento termico a 900°C, possiamo concludere che dall'analisi SEM e EDS il Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è distribuito molto bene ed in maniera uniforme sul substrato-sorbente, solo in minima parte reagisce con il CaO formando la fase Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (dicalcium ferrite) che può essere trascurata. Nello studio fatto in precedenza [1] si era osservato che durante la sintesi ad umido del sorbente CaO/Cenosfere usando come precursore il Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O si aveva che l'ossido di calcio libero reagiva in maniera forte con il ferro per dare ferriti di calcio Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> compromettendo l'attività catalitica del materiale nonché la capacità sorbente del materiale. In questo lavoro l'obiettivo che ci eravamo prefissati è stato raggiunto. Lo studio proseguirà nell'utilizzare sempre il Ferro come metallo catalizzatore per la funzionalizzazione dei materiali studiati CaO/Mayenite, effettuando sintesi ad umido (*wet impregnation*) con altri precursori del metallo in particolare: [Fe (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ] denotato con la sigla FeAc. Da un primo studio quest'ultimo sembra non reagire con CaO quindi non comporta i problemi affrontati precedentemente [1]. Successivamente replicheremo lo studio sostituendo alla Mayenite le Cenosphere. Queste ultime essendo classificati come *low-grade materials* (cenere di gassificazione) renderanno ancora più sostenibile il processo di cattura e catalisi della reazione di *steam methane reforming*. Inoltre si effettueranno Test catalitici sui campioni sintetizzati utilizzando un microreattore per verificarne le prestazioni del processo SE-SMR su dieci cicli consecutivi di *reforming* (600 °C)/rigenerazione (750 °C) a H<sub>2</sub>O:CH<sub>4</sub> = rapporto 3:1 usando il pellet CSCM.

### 4 Riferimenti bibliografici

1. Giuseppina Vanga, Stefano Stendardo "Sintesi, caratterizzazione di un materiale bi funzionale, sorbente e catalizzatore a base di CaO/Fly Ash/ Fe2O3 Report Rds/PAR 2015/217
2. B. Balasubramanian, A. Lopez, S. Kaytakoglu, D.P. Harrison, "Hydrogen from methane in single-step process", Chem. Eng. Sci. 54 (1999) 3543–3552.
3. A. Di Giuliano, F. Giancaterino, K. Gallucci, P.U. Foscolo, C. Courson, "Catalytic and sorbent materials based on mayenite for sorption enhanced steam methane reforming with different packed-bed configurations", Int. J. Hydrog. Energy 43 (2018)21279–21289

4. D.K. Lee, I.H. Baek, W.L. Yoon, " Modeling and simulation for the methane steam reforming enhanced by in situ CO<sub>2</sub> removal utilizing the CaO carbonation for H<sub>2</sub> production", Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 931–942.
5. Z. Zhou, Y. Qi, M. Xie, Z. Cheng, W. Yuan, "Synthesis of CaO-based sorbents through incorporation of alumina/aluminate and their CO<sub>2</sub> capture performance", Chem. Eng. Sci. 74 (2012) 172–180.
6. Z. Li, N. Cai, Y. Huang, H. Han, "Synthesis, experimental studies, and analysis of a new calcium-based carbon dioxide absorbent", Energy Fuels 19 (2005) 1447–1452.
7. A. Gil, A. Diaz, L.M. Gandia, M. Mantes, "Influence of the preparation method and the nature of the support on the stability of nickel catalysts", Appl. Catal. A: Gen. 109 (1994) 167–179.
8. T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, T. Mori, "Suppression of carbon deposition in the CO<sub>2</sub>-reforming of CH<sub>4</sub> by adding basic metal oxides to a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", Appl. Catal. A: Gen. 144 (1996) 111–120.
9. K.Y. Koo, H.S. Roh, Y.T. Seo, D.J. Seo, W.L. Yoon, S.B. Park, "Coke study on MgO promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in combined H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> reforming of methane for gas to liquid (GTL) process", Appl. Catal. A: Gen. 340 (2008) 183–190.
10. K. Johnsen, H.J. Ryu, J.R. Grace, C.J. Lim, "Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as CO<sub>2</sub>-acceptor", Chem. Eng. Sci. 61 (2006) 1195–1202.
11. E. Ochoa-Fernandez, H.K. Rusten, H.A. Jakobsen, M. Rønning, A. Holmen, D. Chen, Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> as sorbent: sorption kinetics and reactor simulation, Catal. Today 106 (2005) 41–46.
12. C. Dang, H. Yu, H. Wang, F. Peng, Y. Yang, "A bi-functional Co–CaO–Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> catalyst for sorption-enhanced steam reforming of glycerol to high-purity hydrogen", Chem. Eng. J. 286 (2016) 329–338.
13. C. Dang, H. Wang, H. Yu, F. Peng, "Co-Cu-CaO catalysts for high-purity hydrogen from sorption enhanced steam reforming of glycerol", Appl. Catal. A: Gen. 533 (2017) 9–16.
14. M. Ruzak, S. Witkowski, P. Pietrzyk, A. Kotarba, Z. Sojka, "The role of intermediate calcium aluminate phases in solid state synthesis of mayenite (Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>)", Funct. Mater. Lett. 4 (2011) 183–186.
15. S.N. Ude, C.J. Rawn, R.A. Peascoe, M.J. Kirkham, G.L. Jones, E.A. Payzant, "High temperature X-ray studies of mayenite synthesized using the citrate sol-gel method", Ceram. Int. 40 (2014) 1117–1123.
16. R. Cucciniello, A. Proto, F. Rossi, O. Motta, "Mayenite based supports for atmospheric NO<sub>x</sub> sampling, Atmos. Environ". 79 (2013) 666–671.
17. B. Hallstedl, "Assessment of the CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system", J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 15–23.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

BET Brunauer Emmette Teller  
 BJH Barrette Joynere Halenda  
 BSE Back Scattering Electron  
 CSCM Combined Sorbent-Catalyst Material  
 EDS Energy Dispersive X-ray Spectroscopy  
 GC Gas Chromatograph  
 JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards  
 SEM Scanning Electron Microscopy  
 SE SMR Sorption Enhanced Steam Methane Reforming  
 SMR Steam Methane Reforming  
 TGA Thermo-Gravimetric Analysis  
 XRD X-Ray Diffraction