

Ricerca di Sistema elettrico



**Individuazione e sintesi di metal-organic frameworks
ad elevata stabilità in acqua da ottimizzare per la
separazione di miscele CO₂/N₂ mediante Magnetic
Induction Swing Adsorption (MISA) (LA2.15)**

M. Bellusci, F. Varsano, A. Masi

RdS_PTR 22-24_PR 1.6_LA2.15_059

INDIVIDUAZIONE E SINTESI DI METAL-ORGANIC FRANKWORKS AD ELEVATA STABILITA' IN ACQUA
DA OTTIMIZZARE PER LA SEPARAZIONE DI MISCELE CO₂/N₂ MEDIANTE MAGNETIC INDUCTION
SWING ADSORPTION (MISA) (LA2.15)

M. Bellusci, F. Varsano, A. Masi (ENEA)

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali

Linea di attività: 2.15

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti, ENEA

Responsabile del Work Package: Miriam Benedetti, ENEA

Responsabile Linea di Attività: ENEA

Mese inizio previsto: 1

Mese inizio effettivo: 1

Mese fine previsto: 18

Mese fine effettivo: 18

Indice

1	RISULTATI ATTESI	4
2	RISULTATI OTTENUTI.....	5
3	PRODOTTI ATTESI.....	6
4	PRODOTTI SVILUPPATI	7
5	ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI	8
6	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE	9
7	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	10
8	CONTRIBUTO DELLE EVENTUALI CONSULENZE ALLE ATTIVITÀ SOPRA DESCRITTE.....	17
9	PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE.....	18
10	EVENTI DI DISSEMINAZIONE	19

1 Risultati attesi

- Individuazione di due metal-organic frameworks (MOFs) stabili in acqua e con capacità di caricamento, selettività e working capacity adeguate al processo di separazione di miscele CO₂/N₂ da post-combustione.
- Produzione dei due MOF selezionati mediante metodi di sintesi in fase liquida e solida (idro/solvotermale, in microonde e meccanochimica), con l'obiettivo di trovare processi produttivi sostenibili sia dal punto di vista ambientale che economico.
- Caratterizzazione dei materiali sintetizzati mediante analisi strutturale (diffrazione di Raggi X), termica, morfologica (analisi porosità e area specifica superficiale, microscopia elettronica a scansione) e funzionale (test di adsorbimento di CO₂ e N₂).
- Selezione del MOF con le proprietà funzionali (capacità di adsorbimento di CO₂, selettività, working capacity) più adeguate allo sviluppo del materiale sorbente finale, costituito dal MOF in forma composita con nanoparticelle magnetiche che si riscaldano in seguito all'applicazione di un campo magnetico permettendo una rapida rigenerazione del sistema (Magnetic Induction Swing Adsorption, MISA).
- Selezione dei metodi di sintesi più promettenti per lo sviluppo del materiale composito.

2 Risultati ottenuti

-Sono stati individuati due MOF, definiti convenzionalmente UiO-66 e CALF-20. Il primo è un MOF a base di ossido di zirconio e acido tereftalico, il secondo è un MOF a base di ossido di zinco e triazolo. Entrambi sono stabili in acqua e mostrano buone capacità separative di miscele CO₂/N₂ nelle condizioni sperimentali tipiche dei processi separativi post-combustione che prevedono la presenza di vapore in quantità 4-7% vol. La stabilità in acqua dei materiali ha permesso di superare una problematica riscontrata e non completamente risolta nel precedente triennio. L'utilizzo di un sorbente stabile in acqua permette di utilizzare il materiale senza dover effettuare una preliminare separazione dell'acqua dalla miscela con conseguente riduzione dei costi di processo.

-Sono stati sviluppati processi di sintesi finalizzati alla produzione sostenibile sia dal punto di vista ambientale che economica dei due materiali. I due MOF sono stati prodotti in laboratorio sperimentando metodi in fase liquida (solvotermale e/o microonde) e per via meccanochimica. L'acquisizione di capacità di sintesi di tali materiali è necessaria per il conseguente sviluppo del sorbente magnetico finale da rigenerare mediante tecnologia MISA. Nel caso del MOF UiO-66 l'unico processo che ha garantito l'ottenimento del materiale è stato il metodo solvotermale. Il MOF CALF-20 è stato ottenuto sia per via solvotermale che in microonde. Il prodotto ottenuto mediante sintesi meccanochimica ha mostrato la presenza di sottoprodotti e pertanto richiede una fase di ottimizzazione.

-I MOF sintetizzati sono stati caratterizzati nelle loro proprietà strutturali, termiche, morfologiche e funzionali. Dalla caratterizzazione funzionale sono stati ricavati i parametri fondamentali (selettività CO₂/N₂, working capacity, quantità di CO₂ e N₂ adsorbite) per valutare l'applicabilità del materiale ai fini della tecnologia e del processo separativo selezionati.

-Tra i due MOF prodotti, il MOF CALF-20, mostrando migliori proprietà di selettività e di uptake di CO₂ rispetto al materiale UiO-66, è stato selezionato per il futuro sviluppo del sorbente in forma composita con le nanoparticelle magnetiche.

-Relativamente ai processi di produzione, la sintesi in microonde del CALF-20, nonostante produca un materiale leggermente meno performante, ha permesso di ridurre i tempi di reazione da 48h a 2h promettendo un risparmio di costi nella produzione di tale materiale. La sintesi per via meccanochimica risulta molto sostenibile dal punto di vista economico e ambientale ma non ha portato alla formazione di un materiale puro e richiede ulteriore sperimentazione.

L'abbassamento dei costi dei materiali e il miglioramento delle loro performances operative incidono positivamente sul costo e sull'efficienza della tecnologia proposta portando ad una ricaduta indiretta sull'utente in termini di costi dei servizi offerti.

3 Prodotti attesi

-Report con la qualifica chimico fisica, morfologica e funzionale dei materiali e procedure per la produzione delle polveri.

4 Prodotti sviluppati

-Polveri di due metal organic frameworks: UiO-66 e CALF-20.

-Report con la qualifica chimico fisica, morfologica e funzionale dei materiali e procedure per la produzione delle polveri.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Per la LA2.15 non ci sono stati discostamenti tecnici rispetto al preventivo, né sono state riscontrate criticità. L'incremento dei costi del personale (A) è dovuta al passaggio di livello nel 2023 di due due unità di personale coinvolte nella LA. La minore spesa per la voce C è legata alla riduzione di prezzo ottenuta dal fornitore per l'acquisto del medesimo bene previsto a preventivo (sonde ottiche per la determinazione della temperatura). Il rischio previsto per la LA2.15 nel piano dei rischi non si è verificato.

6 Sintesi delle attività svolte

La LA2.15 ha avuto come obiettivi l'individuazione e lo sviluppo di materiali stabili in acqua e con capacità separative di miscele CO_2/N_2 da post-combustione migliori rispetto ai sistemi prodotti nel precedente triennio. Nello specifico sono stati sviluppati un metal-organic framework (MOF) a base di ossido di zirconio e acido tereftalico (UiO-66) e un MOF a base di ossido di zinco e triazolo (CALF-20). Al fine di ottimizzare i processi di sintesi dei materiali e individuare quelli più sostenibili, sono stati sperimentati diversi metodi di sintesi (solvotermale, in microonde e meccanochimici). I campioni ottenuti sono stati caratterizzati in termini di proprietà chimiche, morfologiche, strutturali e funzionali. L'acquisita capacità di sintesi di tali materiali è fondamentale per l'ottimizzazione dei processi produttivi dei materiali in forma composita con nanoparticelle magnetiche per la produzione del sorbente finale da rigenerare mediante Magnetic Induction Swing Adsorption (MISA).

7 Dettaglio delle attività svolte

Nell'ambito del PTR-2019-2021 sono stati sviluppati materiali innovativi (MFCs-Magnetic Framework Composites) per l'implementazione di una nuova tecnologia separativa chiamata MISA (Magnetic Induction Swing Adsorption). La MISA si basa sull'utilizzo di materiali compositi costituiti da una componente organica con elevata capacità di adsorbimento delle molecole da separare (Metal Organic Framework, MOF) e nanoparticelle magnetiche che si riscaldano in modo immediato sotto l'azione di un campo magnetico alternato permettendo una rigenerazione rapida del sorbente. Il riscaldamento localizzato e "contactless" evita gli sprechi associati ai gradienti termici tra le pareti della colonna (iper-riscaldata) e il cuore del letto sorbente, permette una maggiore omogeneità delle temperature del letto sorbente limitando la presenza di "hot-spot" spesso responsabili della degradazione dei materiali sorbenti e facilita una rigenerazione più rapida grazie all'elevata velocità di riscaldamento [1]. LA MISA pertanto permette di superare alcuni limiti della più tradizionale Temperature Swing Adsorption (TSA) promettendo un aumento dell'efficienza complessiva e della produttività delle operazioni di separazione dei gas. Quando nel 2019 il progetto di ricerca è stato sottoposto ad approvazione, in letteratura era presente un limitato numero di pubblicazioni relativo all'argomento e i materiali proposti e investigati erano principalmente Magnetic Framework Composites (MFCs). Negli ultimi cinque anni la tecnologia MISA ha attratto l'interesse di diversi gruppi di ricerca che l'hanno sperimentata con materiali compositi a base di adsorbenti tradizionali quali carboni attivi e zeoliti [2,3]. Infatti, l'elettificazione dei processi separativi è al centro di un rinnovato interesse quale metodo di intensificazione e decarbonizzazione dei processi produttivi.

Quale banco di prova per dimostrare le potenzialità economiche della tecnologia è stata scelta la separazione di miscele CO_2/N_2 da post-combustione. In Italia i processi di combustione per la produzione di energia e materiali quali il cemento contribuiscono per circa il 30% alle emissioni di CO_2 [4]. La tecnologia MISA è però applicabile alla separazione di qualsiasi miscela gassosa e sono in corso diverse attività di ricerca e per ottimizzare le capacità e le potenziali applicazioni della MISA in vari settori [2, 3].

Per il processo separativo CO_2/N_2 , in letteratura [5] sono stati sviluppati MFCs per i quali è stata calcolata un'energia di rigenerazione mediante processo MISA pari a $1,29 \text{ MJ kgCO}_2^{-1}$. Questo è il valore più basso riportato finora per qualsiasi adsorbente solido poroso valutato per Carbon Capture and Storage post-combustione ed è anche inferiore ai valori stimati (pari a circa 3 MJ/Kg) per la tecnologia attualmente più diffusa per la separazione della CO_2 post-combustione ovvero l'assorbimento chimico con solventi a base di ammine, in particolare con monoetanolamina (MEA). Tuttavia, l'applicazione commerciale e diffusa della MISA richiede l'ottimizzazione dei materiali e dei campi magnetici applicati [6].

L'attività 2.15 ha previsto l'individuazione, la sintesi e la caratterizzazione di due metal-organic frameworks (MOF) con proprietà migliorate rispetto a quelli sviluppati nel precedente PTR.

Nel precedente triennio, in collaborazione con UNIROMA1 e UNIFI, sono stati selezionati, sintetizzati e testati diversi materiali per il processo di separazione di miscele CO_2/N_2 mediante MISA. Utilizzando un materiale denominato HKUST-1 (MOF a base rame e acido trimesico) in forma composita con nanoparticelle di magnetite ottimizzate allo scopo, è stata dimostrata la fattibilità della tecnologia proposta con un significativo incremento della velocità di rigenerazione dei sorbenti e quindi della produttività del processo, rispetto a metodologie di riscaldamento convenzionali. L'attività sperimentale svolta ha evidenziato ampi margini di ricerca per lo sviluppo e l'ottimizzazione dei materiali utilizzabili (sia della componente organica che di quella magnetica) al fine di migliorare l'efficienza complessiva della tecnologia proposta [6].

Ad esempio, una problematica affrontata ma non risolta completamente nel precedente triennio è la stabilità in acqua della componente organica. Nelle condizioni sperimentali tipiche dei processi separativi post-combustione il vapore è presente in miscela in quantità 4-7% vol; l'ottenimento di un materiale stabile nelle condizioni di processo permette di utilizzare il sorbente senza dover effettuare una preliminare separazione dell'acqua che comporterebbe aumenti dei costi di processo.

In collaborazione con UNIROMA1 è stato testato un approccio di idrofobizzazione di materiali con buone capacità di uptake e rilascio della CO_2 che tuttavia non ha risolto in modo definitivo i problemi di stabilità in

acqua. I risultati hanno mostrato un allungamento dei tempi di stabilità che sono stati giudicati comunque non sufficienti per l'utilizzo proposto [7].

Sulla base di questi risultati si è deciso di cambiare approccio nell'ideazione dei materiali, ovvero partire da MOF stabili in acqua e, modulare le proprietà di uptake e rilascio di CO₂ mediante opportuna funzionalizzazione.

Sulla base degli studi riportati in letteratura [8-11], sono stati individuati due MOF stabili in acqua e con proprietà promettenti per il processo separativo di interesse: il MOF UiO-66 e il MOF CALF-20.

Il MOF UiO-66 (UiO sta per Università di Oslo) è una struttura metallo-organica a base di zirconio costituita da un cluster di ossido di zirconio (Zr₆O₄(OH)₄) collegato a 6 linker di 1,4-benzenedicarbossilato (BDC) con formula Zr₆O₄(OH)₄(BDC)₆ [13]. In Figura 1 è riportata una rappresentazione della struttura. Nella sua forma più stabile, detta forma idrossilata, il cristallo possiede una struttura cubica a facce centrate con simmetria Fm $\bar{3}$ m e con un parametro reticolare di 20,7 Å [12]. Possiede due gabbie separate; una gabbia tetraedrica di 7,5 Å e un'altra gabbia ottaedrica di 12 Å [13]. Il volume teorico dei pori di UiO-66 è 0,54 cm³/g, mentre l'area superficiale è di 1160 m²/g. [14,15].

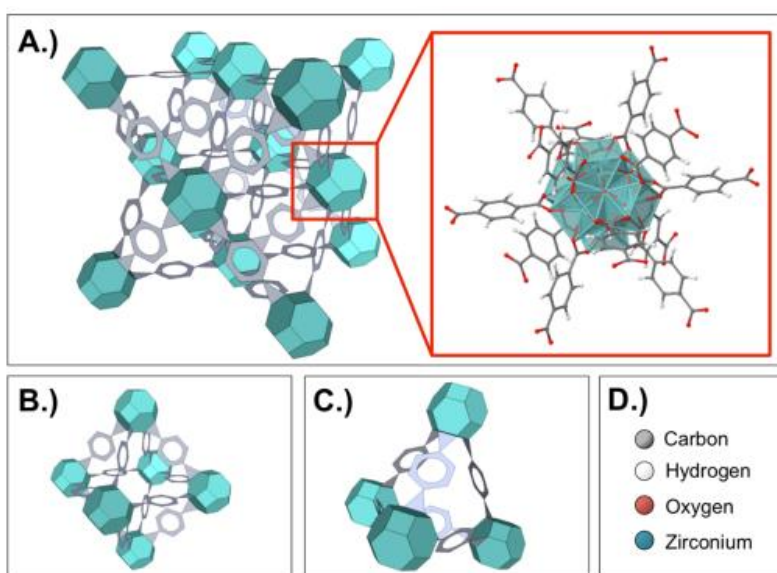


Figura 1. Una rappresentazione della struttura UiO-66. (A) La struttura UiO-66 composta dal nodo metallico (celeste) e dal ligando (grigio) con rappresentazione atomica del nodo e linker dell'acido tereftalico ottenuta da dati cristallografici forniti da Valenzano et al. nel Cambridge Crystallographic Data Center e generato da un visualizzatore utilizzando il software JSmol all'indirizzo www.crystal.unito.it/vibs/uio66_hydro/. (B) Il nodo e la struttura del ligando che compongono la gabbia avente un diametro di 12 Å. (C) Il nodo e la struttura del ligando che compongono la gabbia avente un diametro di 7,5 Å. (D) Legenda dei colori [12].

Al fine di ottimizzare i processi di produzione dei materiali e individuare quelli più sostenibili, sono stati sperimentati diversi metodi di sintesi.

Nel corso dell'attività sono stati sviluppati processi di sintesi del MOF UiO-66 per via solvotermale e per via mecano-chimica. Il MOF UiO-66 prodotto per via solvotermale mostra un pattern di diffrazione corrispondente al riferimento teorico COD 4132639 e risulta termicamente stabile fino a 500°C. La morfologia superficiale dell'UiO-66 è stata valutata mediante microscopia elettronica a scansione. Le micrografie mostrano aggregati con dimensioni delle particelle comprese tra 100 e 200 nm. Il processo mecano-chimico sperimentato per la sua elevata sostenibilità economica e ambientale nel caso del MOF UiO-66 non ha portato alla formazione del prodotto desiderato.

Il secondo MOF sintetizzato è il Calgary Framework 20 (CALF-20) con formula [Zn₂(1,2,4-triazolato)₂(ossalato)]. Il CALF-20 appartiene al sistema monoclinico con gruppo spaziale P2₁/c ed è composto da strati di ioni zinco (II) a ponte con 1,2,4-triazolo incolonnati da ioni ossalato per formare un reticolo tridimensionale (3D) e una struttura dei pori 3D. Possiede canali di 2,73 Å per 2,91 Å, 1,94 Å per 3,11 Å e 2,74

Å per 3,04 Å lungo [100], [011] e $[0\bar{1}\bar{1}]$. L'unico centro Zn è pentacordinato con una geometria bipiramidale trigonale distorta [Zn-O = 2.022(2), 2.189(3) Å; Zn-N = 2.007(2), 2.016(3), 2.091 (3) Å]. Gli atomi di N nelle posizioni 1,2 del triazolo sono a ponte con lo Zn e questo dimero è collegato al successivo tramite l'atomo di N in posizione 4. La coordinazione dello Zn è completata da due atomi di ossigeno di un gruppo di ossalato chelante e non ci sono siti di coordinamento aperti. La struttura è descritta in Figura 2.

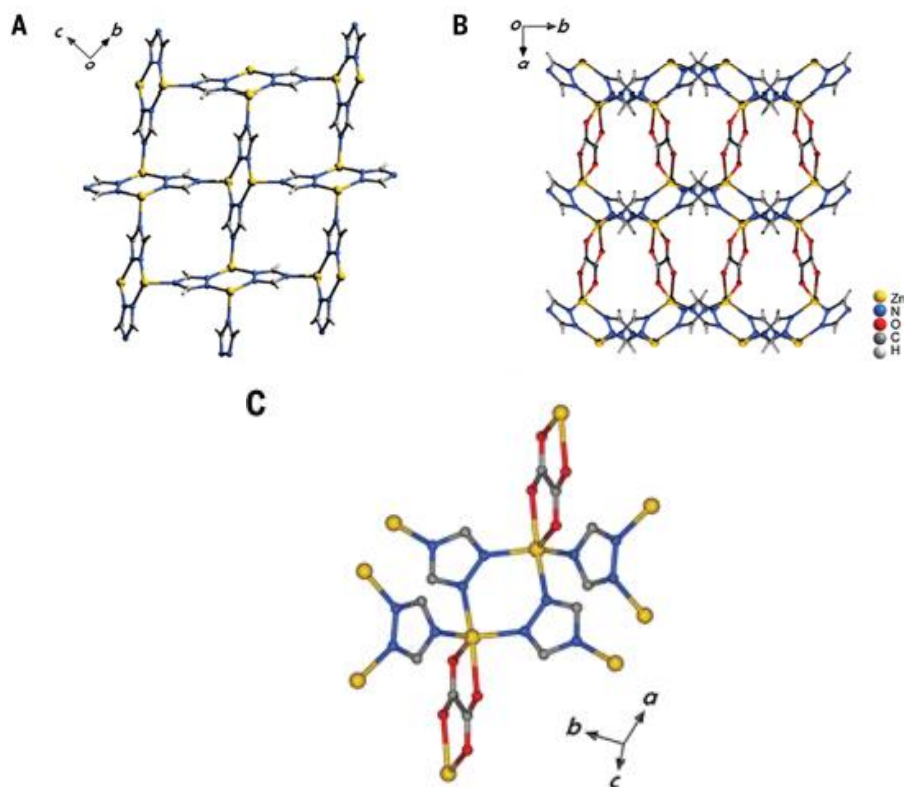


Figura 2. Struttura del CALF-20. (A) Reticolo bidimensionale zinco triazolo. (B) Vista ortogonale; strati di zinco triazolo incolonnati da anioni ossalato. (C) Coordinazione dello zinco.

Dai dati di letteratura il MOF CALF-20 mostra una buona selettività per la CO_2 rispetto a N_2 , un'elevata capacità di adsorbimento per la CO_2 , stabilità in acqua e all'esposizione prolungata a gas acidi e a fumi diretti di combustione del gas naturale. A bassa umidità relativa il CALF-20 adsorbe preferenzialmente la CO_2 rispetto all'acqua. Questo grado di resistenza all'acqua nell'adsorbimento di CO_2 del CALF-20 non è stato attualmente osservato in nessun altro MOF.

Nell'ambito della LA2.15 il MOF CALF-20 è stato ottenuto con successo mediante sintesi solvotermale, in microonde e mecano chimica. L'identificazione del materiale prodotto è stata effettuata mediante diffrazione ai raggi X. L'analisi ai raggi X è stata effettuata sul materiale sigillato all'interno di un capillare, in quanto il CALF-20 adsorbe rapidamente CO_2 e H_2O quando esposto all'aria. Il profilo di diffrazione mostra l'ottenimento di un materiale cristallino. I picchi caratteristici ottenuti corrispondono alle diffrazioni della struttura CALF-20 [11] e corrispondono al profilo teorico. Solo nel caso della polvere ottenuta per via mecano chimica, oltre ai picchi teorici è presente un picco a $15,8^\circ$ che non è di immediata identificazione. Questo picco non corrisponde ai precursori ed è attribuibile a un sottoprodotto. Pertanto, il metodo mecano chimico richiede ulteriori studi per l'ottimizzazione del processo.

In Figura 3 è riportato un confronto dei profili di diffrazione di raggi X relativi alle polveri ottenute con i diversi metodi di sintesi.

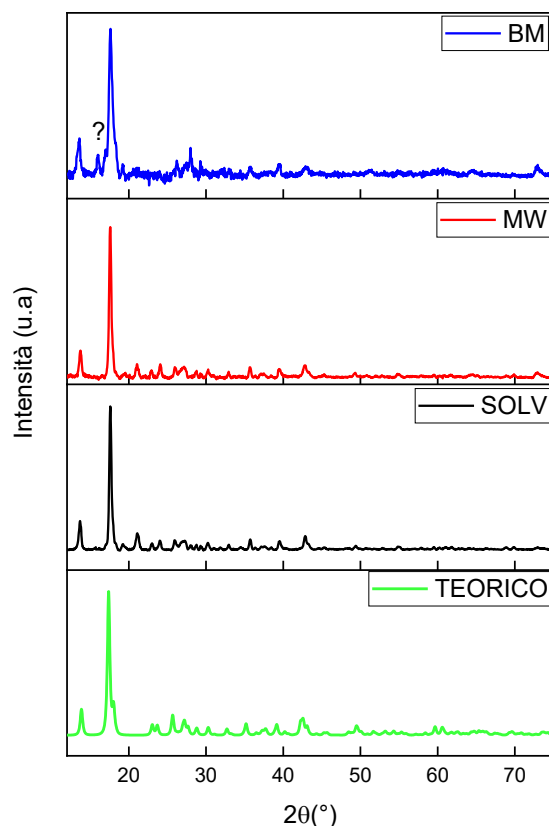


Figura 3. Profili di diffrazione dei campioni di CALF-20 ottenuti con i diversi metodi di sintesi (SOLV-solvotermale, MW-microonde, BM-meccanochimica) e riferimento teorico del CALF-20 CCDC 2084733

I materiali prodotti sono stati sottoposti ad analisi termica e sono risultati stabili fino a circa 380°C. Nel caso del MOF CALF-20 ottenuto mediante meccanochimica nel range 250-300°C, si ha una perdita attribuibile alla presenza di fasi secondarie evidenti anche dalle misure XRD. Le micrografie evidenziano un materiale cristallino con una distribuzione dimensionale ampia e sottoforma di scaglie nel caso del prodotto ottenuto in microonde.

Entrambi i MOF (UiO-66 e CALF-20) sono stati sottoposti ad analisi morfologica mediante misure di adsorbimento di N₂ a 77K. Dalle isoterme di adsorbimento sono state calcolate le aree specifiche superficiali mediante metodo BET e le curve di distribuzione delle microporosità ricavate mediante la teoria *Density Functional Theory* (DFT) e attraverso il software Quantachrome NovaWin.

Per quanto riguarda il MOF UiO-66 la curva di porosità ottenuta evidenzia la presenza di due principali porosità, in accordo con la struttura cristallina teorica del materiale. Il volume dei pori misurato dell'UiO-66 è 0,42 cm³/g e il raggio dei pori è di 3,5 Å e di 5 Å. Il volume dei pori del CALF-20 è pari a 0,24 cm³/g e il raggio è pari a 4 Å. In entrambi i casi i valori sono in buon accordo con i dati attesi.

I valori di area specifica superficiale e della selettività alle diverse temperature per tutti i materiali prodotti sono riportati in tabella 1.

Per il calcolo della selettività è stata utilizzata l'equazione (1) considerando la composizione tipica in CO₂ e N₂ di un gas post-combustione che contiene 15-16% di CO₂ e 73-77% di N₂. Le misure di adsorbimento alle varie temperature sono riportate in Figura 4.

$$S = \frac{q_1/q_2}{p_1/p_2} \quad (1)$$

Dove S è il fattore di selettività, q_i rappresenta la quantità del componente adsorbito e p_i la pressione parziale del componente i .

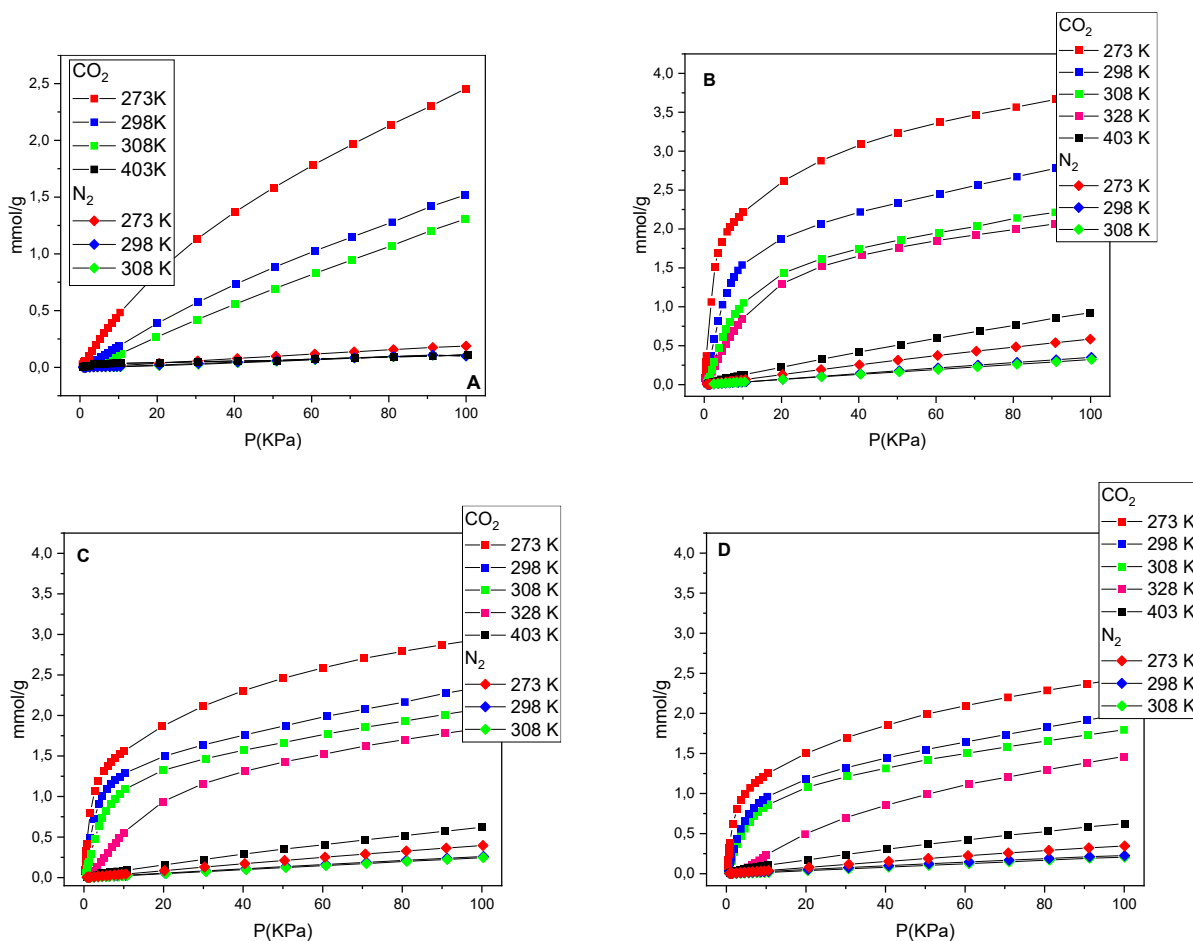


Figura 4. Misure di adsorbimento di N₂ e CO₂ a diverse temperature per il MOF UiO-66 (A) e il CALF-20 ottenuto per via solvotermale (B), in microonde (C) e per via mecanochemica (D)

I valori di adsorbimento di CO₂ e N₂ alle pressioni di interesse sono riassunti in Tabella 1.

Il MOF CALF-20 mostra migliori proprietà di selettività e di uptake di CO₂ rispetto al materiale UIO-66. La sintesi in microonde del CALF-20 ha permesso di ridurre i tempi di reazione da 48h a 2h promettendo un risparmio di costi nella produzione di tale materiale. Tale tecnica sarà utilizzata per lo sviluppo di un composito del materiale con nanoparticelle magnetiche da utilizzare come sorbente nella tecnologia MISA. Considerati i vantaggi dei processi mecanochemici in termini di sostenibilità economica e ambientale, la sintesi per via mecanochemica sarà ulteriormente studiata al fine di investigare ed eliminare la formazione di fasi secondarie.

Tabella 1. In tabella è riportato un confronto delle proprietà funzionali dei MOF UiO-66 e CALF-20 prodotti mediante sintesi solvotermale (UiO-66 e CALF-20 SOLV), in microonde (CALF-20 MW) e meccanochimica (CALF-20 BM)

Campione	Area specifica superficiale BET (m ² /g)	Adsorbimento CO ₂ P= 0.15 (mmol/g)	Adsorbimento N ₂ P=0.75 (mmol/g)	Selettività	Temperatura (K)
UiO-66	850	0,6	0,15	22	273
		0,4	0,7	15	298
		0,2	0,7	11	308
CALF-20 SOLV	428	2,4	0,45	26	273
		1,6	0,25	32	298
		1,6	0,25	35	308
CALF-20 MW	366	1,73	0,31	28	273
		1,40	0,20	35	298
		1,21	0,19	32	308
CALF-20 BM	266	1,37	0,27	30	273
		1,06	0,18	30	298
		0,96	0,16	31	308

Nel caso del CALF-20, i valori di selettività sono risultati simili per i materiali ottenuti con i diversi metodi di sintesi e più alti rispetto a quelli ottenuti per l'UiO-66. Dalle isoterme di adsorbimento sono stati ricavati altri due parametri fondamentali per determinare l'efficienza energetica della tecnologia prevista a fine triennio: la *working capacity* e l'entalpia di adsorbimento.

La *working capacity* (WC), definita come la differenza tra le moli adsorbite per massa di adsorbente nelle condizioni di caricamento (P,T) e le moli desorbite alla temperatura di desorbimento e alla pressione di 1 bar, è stata calcolata considerando l'isoterma di adsorbimento a 308K e l'isoterma di desorbimento a 403K. È stata scelta la temperatura di 308K perché più vicina alla temperatura della miscela in uscita dai processi di post-combustione e come temperatura di desorbimento 403 K in quanto corrispondente alla temperatura utilizzata nei processi di rigenerazione di tali tipi di sorbenti.

La WC è risultata rispettivamente pari a 0.7 mmol/g, 0.6 mmol/g e 0.5 mmol/g per il CALF-20 SOLV, MW e BM, valori migliori rispetto a quelli ottenuti per il MOF UiO-66 (0.1 mmol/g).

Per ottenere informazioni sulla forza dell'interazione adsorbato-adsorbente e in ultima analisi sull'entità dell'energia di rigenerazione (energia necessaria al desorbimento dell'adsorbato) è stata determinata l'entalpia di adsorbimento ΔH_{ads} utilizzando le isoterme di adsorbimento a diverse temperature e l'equazione di Clausius-Clapeyron. Il valore di entalpia di adsorbimento ottenuto per il MOF UiO-66 è di circa 22 KJ/mol in linea con i dati di letteratura. Nel caso del CALF-20 ottenuto mediante sintesi solvotermale e in microonde, sono stati ottenuti dei valori intorno a 34 KJ/mol. Anche in questo caso il valore di entalpia è in linea con il dato riportato in letteratura pari a 39KJ/mol [16].

Il MOF CALF-20, si è dimostrato un adsorbente ideale per la cattura della CO₂ post-combustione. Infatti, oltre ad avere un'elevata capacità di adsorbimento di CO₂, presenta, buona selettività di CO₂ su N₂, una migliore *working capacity* rispetto al MOF UiO-66 e, da dati di letteratura, nella composizione tipica delle miscele di post-combustione adsorbe preferenzialmente la CO₂ rispetto all'acqua. Oltre alle proprietà elencate si caratterizza anche per un'elevata stabilità termica durante i cicli di adsorbimento-desorbimento e un basso costo di produzione.

I risultati ottenuti permetteranno di sviluppare un materiale composito da utilizzare per una valutazione dell'efficienza della tecnologia proposta. Tale valutazione verrà eseguita sulla base della capacità di accumulo del materiale sviluppato nei confronti del gas da separare e dell'energia necessaria alla sua rigenerazione mediante tecnologia MISA.

7.1 Riferimenti bibliografici

- [1] H. Li, M. M. Sadiq, K. Suzuki, R. Ricco, C. Doblin, Anita J. Hill, S. Lim, P. Falcaro, M. R. Hill, "Magnetic Metal–Organic Frameworks for Efficient Carbon Dioxide Capture and Remote Trigger Release", *Advanced Material* Volume 28, Issue 9 (2016) pp. 1839-1844
- [2] M. Gholami, B. Verougstraete, R. Vanoudenhoven, G. V. Baron, T. Van Assche, and J. F. M. Denayer, "Induction heating as an alternative electrified heating method for carbon capture process", *Chem. Eng. J.*, vol. 431, (2021) pp. 133380-8
- [3] X. Lin et al., "In Situ Electromagnetic Induction Heating for CO₂ Temperature Swing Adsorption on Magnetic Fe₃O₄/N-Doped Porous Carbon", *Energy and Fuels*, vol. 34, no. 11, (2020) pp. 14439–14446
- [4] CAIT Climate Data Explorer via Climate Watch: <https://www.climatewatchdata.org/data-explorer/historical-emissions>
- [5] M. M. Sadiq, K. Konstas, P. Falcaro, A. J. Hill, K. Suzuki, and M. R. Hill, "Engineered Porous Nanocomposites That Deliver Remarkably Low Carbon Capture Energy Costs", *Cell Reports Phys. Sci.*, vol. 1, no. 6 (2020) pp. 100070-1-100070-13
- [6] M. Bellusci, F. Varsano, A. La Barbera, A. Masi, "Materiali compositi magnetici a elevata porosità per la Magnetic Induction Swing Adsorption (MISA): miglioramento delle proprietà funzionali", Report RdS/PTR2021/168
- [7] P. Guglielmi, D. Secci, P. Chimenti, A. Granese, "Sviluppo e sintesi di un composito magnetico a migliorata stabilità in acqua per applicazioni in processi di Magnetic Induction Swing Adsorption", Report RdS/PTR2021/170
- [8] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, G. N., C. Lamberti, S. Bordiga e K. P. Lillerud, "A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability", *J. Am. Chem. Soc.*, (2008) pp. 13850–13851
- [9] A. C. Kizzie, A. G. Wong-Foy e A. J. Matzger, "Effect of humidity on the performance of microporous coordination polymers as adsorbents for CO₂ capture", *Langmuir*, n. 27 (2011) pp. 6368-73.
- [10] P. Li, Y. Shen, D. Wang, Y. Chen e a. Y. Zhao, "Selective Adsorption-Based Separation of Flue Gas and Natural Gas in Zirconium Metal–Organic Frameworks Nanocrystals", *Molecules*, vol. 24 (2019) pp. 1822-1834.
- [11] Yi Weia, Fengshi Qia, . X. M. Yunhe Lia, Qi Wang, J. Hub e a. T. Sun, "Efficient Xe selective separation from Xe/Kr/N₂ mixtures over a microporous CALF-20 framework", *RSC Adv.*, vol. 12 (2022) pp. 18224-18231.
- [12] H. Wu, Y. S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, "Unusual and Highly Tunable Missing-Linker Defects in Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 and Their Important Effects on Gas Adsorption", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135 (2013) pp. 10525–10532.
- [13] J. Winarta, B. Shan, S. M. McIntyre, L. Ye, C. Wang, J. Liu e a. B. Mu, "A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal–Organic Framework", *Crystal Growth Design*, (2020) pp. 1347-1362
- [14] I. Diah Rahmawati, R. Ediati, D. Prasetyoko, "Synthesis of UiO-66 Using Solvothermal Method" *IPTEK, Journal of Proceeding Series*, Vol.1 (2014)
- [15] P. Ghosh, Y. J. Colon e R. Q. Snurr, "Water Adsorption in UiO-66: The Importance of Defects", *Chem. Commun.*, vol. 50 (2014), p. 11329–11331.
- [16] H. Pan, J. A. Ritter, P. B. Balbuena, "Isothermic Heats of Adsorption on Carbon Predicted by Density Functional Theory" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (1998) pp. 1159–1166.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non sono state utilizzate consulenze per la LA2.15.

9 Pubblicazioni scientifiche

M. Bellusci, M. Albino, A. Masi, D. Peddis, C. Innocenti, F. Varsano, "High porosity-magnetic composite materials for Magnetic Induction Swing Adsorption (MISA): improvement of performance properties", *Materials Chemistry and Physics*, Accettato Ottobre 2023.

È in corso la stesura di un'altra pubblicazione scientifica sulle sintesi e la caratterizzazione del MOF CALF-20 che sarà descritta nel report relativo alla successiva LA.

10 Eventi di disseminazione

Nel corso del 2022 e 2023 l'attività è stata presentata alle seguenti conferenze:

-UCRA2022 – The 2nd International Conference on Unconventional Catalysis, Reactors and Applications, Leamington Spa, the UK, September 21-23, 2022. Presentazione del poster “Metal-organic frameworks composites for magnetic induction swing adsorption technology” di M. Bellusci, M. Albino, A. Masi, D. Peddis, C. Sangregorio, F. Varsano

-Nanoscience & Nanotechnology 29 Maggio-1 Giugno, Frascati. Presentazione del Poster “Metal-organic frameworks composites for innovative separation technology” di M. Bellusci, M. Albino, A. Masi, D. Peddis, C. Sangregorio, E. Tordi, F. Varsano