

Ricerca di Sistema elettrico



LA2.16. Sviluppo di compositi magnetici a migliorate proprietà funzionali per la separazione di miscele CO₂/N₂ mediante MISA e loro caratterizzazione funzionale

M. Bellusci, F. Varsano, A. Masi, F. Leardi

Sviluppo di compositi magnetici a migliorate proprietà funzionali per la separazione di miscele CO₂/N₂ mediante MISA e loro caratterizzazione funzionale)

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

Con il contributo di Barbieri Giuseppe, De Angelis Ugo, De Santis Giuseppe, Pentimalli Marzia, Seccaroni Claudio, Serra Emanuele, Ginevra Scipioni (ENEA)

Dicembre 2024

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: 2.16

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti, ENEA

Responsabile del Work Package: Miriam Benedetti, ENEA

Responsabile Linea di Attività: ENEA

Mese inizio previsto: 19

Mese inizio effettivo: 19

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

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
7.1	Descrizione del materiale selezionato e dei processi di sintesi	10
7.1.1	Caratterizzazione dei materiali prodotti.....	11
	Riferimenti bibliografici	18
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	20
9	Pubblicazioni scientifiche.....	21
10	Eventi di disseminazione	22

Indice delle figure

Figura 1-Profili di diffrazione del materiale CALF-20 ottenuto da zinco ossalato e triazolo in acqua/metanolo a diversi tempi di reazione (A). Isotherme di adsorbimento di N ₂ a 77K dei campioni ottenuti a diversi tempi di macinazione.....	11
Figura 2-Andamenti dei profili di diffrazione dei campioni di CALF-20 ottenuti da carbonato di zinco, acido ossalico e 1,2,4 triazolo in miscela acqua/metanolo a diversi tempi di reazione mediante sintesi meccanochimica.....	12
Figura 3-Profilo di diffrazione del materiale composito CALF-20/Fe ₃ O ₄ ottenuto da sintesi meccanochimica confrontato con il profilo teorico del CALF-20 e i picchi aspettati per la magnetite.....	13
Figura 4-Isotherme di adsorbimento di CO ₂ e N ₂ a diverse temperature relative al materiale composito CALF-20/Fe ₃ O ₄	14
Figura 5-Temperatura raggiunta dal materiale in condizioni di flusso in funzione del campo applicato.....	15
Figura 6-Misure di separazione di miscele N ₂ /CO ₂ in flusso (breakthrough). In inset immagine del reattore e dell'induttore azionato dopo lo step di adsorbimento per rigenerare il letto sorbente.....	15
Figura 7-Curve di desorbimento della CO ₂ in funzione del tempo a diversi valori di campo magnetico applicato.....	16

Indice delle tabelle

Tabella 1-Proprietà morfologiche e funzionali del materiale CALF-20 ottenuto da carbonato di zinco.....	13
Tabella 2-Dati energetici misurati sperimentalmente per il materiale CALF-20/Fe ₃ O ₄	17

1 Risultati attesi

- Produzione di materiali compositi costituiti da Metal-Organic Framework (MOF) e nanoparticelle magnetiche per la separazione di miscele CO₂/N₂ e rigenerabili mediante *Magnetic Swing Adsorption* (MISA). Il MOF e la metodologia di sintesi sono selezionati sulla base dei risultati ottenuti nell'ambito della LA 2.15, le nanoparticelle magnetiche sono fornite dal cobeneficiario UNIFLDCUS.
- Qualificazione dei materiali prodotti nelle loro proprietà chimiche, strutturali, morfologiche e nelle loro *performances* separative mediante misure di adsorbimento in condizioni statiche e dinamiche.
- Caratterizzazione e valutazione funzionale dei materiali prodotti dal cobeneficiario UNIROMA1_DC con metodologie di sintesi alternative a quelle sperimentate dai laboratori ENEA.
- Compattamento del materiale in forma idonea per il testing in un dispositivo scala banco e sua qualificazione nelle proprietà chimico, fisiche, morfologiche e nelle performance separative.
- Valutazione dell'efficienza energetica rispetto ai materiali prodotti nel precedente PTR e alle metodologie tradizionali.

2 Risultati ottenuti

-Tra i due MOF valutati nell'ambito della LA2.15, per lo sviluppo del materiale composito è stato selezionato il MOF CALF-20 in quanto si è dimostrato un adsorbente con caratteristiche superiori allo UiO-66 per la cattura della CO₂ post-combustione. Oltre ad avere un'elevata capacità di adsorbimento di CO₂, presenta: buona selettività di CO₂ su N₂, una migliore working capacity e, da dati di letteratura, nella composizione tipica delle miscele di post-combustione adsorbe preferenzialmente la CO₂ rispetto all'acqua.

-Tra le tecniche di sintesi sperimentate nella precedente LA si è scelto di produrre il materiale composito di interesse mediante sintesi in microonde e meccanochimica. Prima dello sviluppo del composito il processo di sintesi meccanochimica è stato ottimizzato sperimentando condizioni di sintesi diverse rispetto a quelle valutate nella precedente LA.

- La sintesi in microonde del CALF-20 ha permesso di ridurre i tempi di reazione da 48h (previste per la sintesi idrotermale) a 2h, promettendo un risparmio di costi nella produzione del materiale. Il materiale composito prodotto mediante microonde mostra un'area specifica superficiale pari a 370 m²/g ma una distribuzione non omogenea delle nanoparticelle all'interno della componente organica.

- Il processo di sintesi meccanochimico è stato ottimizzato sia mediante la sperimentazione di diversi precursori, che hanno migliorato le caratteristiche adsorbenti della componente porosa, sia utilizzando nanoparticelle magnetiche con una funzionalizzazione più affine alla matrice organica (Fe₃O₄ funzionalizzata con acido ossalico). Il CALF-20 e il relativo composito sono stati ottenuti dopo 2h di reazione conservando buone proprietà di adsorbimento (2.47mmol/g e 1.93 mmol/g di CO₂ adsorbita a P=0.15 e T= 308K rispettivamente per il CALF-20 talquale e il composito). La selettività CO₂/N₂ a 308K è risultata pari a 50 per il CALF-20 tal quale e 57 per il composito. La working capacity è pari a 1.1 mmol/g per il tal quale e 0.92 mmol/g per il composito.

-Il materiale ottenuto è stato compattato sotto forma di granuli utilizzando un processo di granulazione che ha previsto l'utilizzo di un legante (polassamero). Il materiale prodotto è stato caratterizzato nelle sue proprietà termiche, strutturali e morfologiche.

-Il composito in forma granulare è stato valutato nella performance separativa in un dispositivo scala banco e ha mostrato una buona capacità di adsorbimento e completa rigenerabilità sotto l'azione di un campo magnetico.

-La produttività del materiale è risultata superiore rispetto all'analogo materiale rigenerato mediante riscaldamento convenzionale.

-Il materiale composito sviluppato risulta più performante rispetto ai prodotti sintetizzati nella precedente attività (PTR2019-2021) sia in termini di adsorbimento specifico della CO₂ che di working capacity. Inoltre risulta completamente rigenerabile sotto l'applicazione di un campo magnetico alternato utilizzando una quantità dimezzata di nanoparticelle magnetiche e sono stati completamente risolti i problemi di stabilità in acqua. Questi aspetti hanno migliorato l'efficienza della tecnologia separativa proposta la cui implementazione potrebbe avere un sostanziale impatto sulla bolletta dei processi produttivi.

3 Prodotti attesi

Report con la qualifica chimico fisica, morfologica e funzionale dei materiali e procedure per la produzione dei materiali compositi tal quali e sottoforma di granuli.

4 Prodotti sviluppati

- Polveri di composito costituito dal metal organic framework CALF-20 e le nanoparticelle di magnetite funzionalizzate con acido ossalico.
- Composito granulato con un legante (polissamero)
- 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 LA2.16 non ci sono stati discostamenti tecnici rispetto al preventivo, né sono state riscontrate criticità.

Il rischio previsto per la LA2.16 nel piano dei rischi non si è verificato.

6 Sintesi delle attività svolte

Nell'ambito della LA 2.16 è stato sviluppato un processo meccanochimico per la sintesi del MOF CALF-20, tal quale e in forma composita con nanoparticelle magnetiche, da utilizzare come sorbente nella tecnologia MISA (Magnetic Induction Swing Adsorption) per la separazione di miscele CO₂/N₂ da processi di post-combustione. Il MOF CALF-20 è stato selezionato sulla base dei risultati ottenuti nella precedente LA 2.15. Nello sviluppo dei materiali sono state tentate diverse strategie di sintesi, che hanno permesso di ridurre i tempi di reazione da 48h (previsti per le sintesi idrotermale) a 2h, promettendo un risparmio di costi nella produzione di tale materiale e favorendo l'implementazione della MISA su larga scala. Il metodo sviluppato è stato utilizzato anche per la produzione del CALF-20 in forma composita con nanoparticelle di magnetite selezionate e fornite dal cobeneficiario UNIFI_DCUS. Il materiale composito ha mostrato buone performance separative di miscele CO₂/N₂, buone proprietà di riscaldamento e completa rigenerabilità in seguito all'applicazione di un adeguato campo magnetico.

7 Dettaglio delle attività svolte

La separazione e purificazione di materie prime sono processi critici nell'industria chimica e petrolchimica; infatti, le separazioni possono arrivare a consumare circa il 50% dell'energia di processo e l'energia richiesta per la separazione/purificazione delle materie prime rappresenta circa il 15% del consumo globale di energia. Con l'intenzione di rendere i processi separativi energeticamente più sostenibili sono state sviluppate diverse tecnologie di separazione. La rigenerazione dei letti sorbenti tuttavia richiede un consumo di energia che in alcuni casi, come ad esempio quello della rigenerazione dei letti sorbenti ad ammine utilizzati nella cattura della CO₂, può divenire la principale fonte di consumo di energia di processo e impattare in modo sostanziale sulla bolletta energetica di tutti i processi produttivi che richiedono una decarbonizzazione. Scopo della LA 2.16 è lo sviluppo di un sorbente magnetico con buone capacità separative di miscele CO₂/N₂ derivanti da processi post-combustione e con buone capacità di riscaldamento quando sottoposto a un campo magnetico alternato per l'implementazione della tecnologia MISA (Magnetic Induction Swing Adsorption). L'implementazione della MISA in ambito industriale è legata allo sviluppo di materiali compositi avanzati a elevata area superficiale, stabili nelle condizioni di processo, in grado di riscaldarsi sotto l'azione di un campo magnetico alternato e quindi di rigenerarsi. Una classe di materiali con proprietà molto promettenti è costituita dai Magnetic Frameworks Composites (MFCs) ovvero materiali costituiti da strutture metallo-organiche porose (MOF-Metal Organic Frameworks) in forma composita con nanoparticelle magnetiche. Il riscaldamento rapido e localizzato garantito dalla tecnologia MISA evita gli sprechi energetici dovuti ai gradienti termici tra le pareti della colonna e il cuore del letto sorbente prefigurando un risparmio energetico rispetto all'analoga tecnologia convenzionale cui si ispira, la TSA (Temperature Swing Adsorption) [1-5]. I risultati ottenuti finora dimostrano il potenziale del processo MISA nel ridurre significativamente i consumi energetici associati alla cattura post-combustione della CO₂ con l'uso di adsorbenti porosi solidi in forma composita con nanoparticelle magnetiche [6]. Nel precedente triennio abbiamo dimostrato la fattibilità della tecnologia MISA e la migliore produttività rispetto alla TSA. La produttività dell'intera procedura, di fondamentale importanza per le applicazioni reali, dipende dalla frequenza del ciclo adsorbimento/desorbimento, minore è il tempo di rigenerazione, maggiore sarà la produttività del sistema, che può essere tradotta in una maggiore capacità produttiva. Tuttavia, i materiali ottenuti avevano mostrato un'energia di rigenerazione superiore a quella stimata per i processi MEA (pari a circa 3MJ/Kg) ed una scarsa stabilità nelle condizioni di processo. Nell'ambito della LA2.16 è stato prodotto un materiale con migliorate performance separative che ha migliorato anche i dati energetici e i parametri che determinano l'efficienza della tecnologia proposta.

7.1 Descrizione del materiale selezionato e dei processi di sintesi

Nell'ambito della LA 2.16 sono state ottimizzate le condizioni di sintesi del CALF-20 (Calgary Framework 20), materiale selezionato al termine della precedente LA. Il CALF-20 con formula [Zn₂(1,2,4-triazolato)₂(ossalato)] è un composto metallorganico caratterizzato da strati di 1,2,4-triazolo, legati a ponte con ioni di Zn(II), circondati da ioni ossalato per formare un reticolo tridimensionale. Il CALF-20 è un MOF che presenta una notevole capacità di adsorbimento per la CO₂ e selettività rispetto all'azoto. Questo MOF dimostra una resistenza significativa

all'adsorbimento dell'acqua a bassa umidità relativa. Possiede diverse caratteristiche, tra cui stabilità idrotermale, resistenza ai gas acidi, resistenza all'esposizione prolungata ai fumi di combustione del gas naturale e facilità di rigenerazione [7, 8]. Nella precedente LA è stato selezionato il metodo meccanochimico come molto promettente per il successivo sviluppo di tale materiale nella forma composita con nanoparticelle magnetiche. Tuttavia, il materiale ottenuto per via meccanochimica mostrava capacità di adsorbimento più basse rispetto a quelle ottenute con lo stesso materiale prodotto con metodi più lunghi e costosi come le sintesi idro/solvotermali e in microonde. Pertanto, nella prima fase della sperimentazione si è scelto di ottimizzare il processo meccanochimico e successivamente si è passati all'applicazione dello stesso metodo alla sintesi del composito. Nella fase di sviluppo del metodo sono state tentate diverse strategie di sintesi, che hanno previsto l'utilizzo di diversi precursori e diversi solventi. La tecnica utilizzata è denominata "*Liquid Assisted Grinding*" (LAG), ovvero una sintesi meccanochimica che prevede una macinazione dei reagenti in presenza di piccolissime quantità di solvente. Questi ultimi compresi nell'intervallo 0-2 $\mu\text{L}/\text{mg}$.

7.1.1 Caratterizzazione dei materiali prodotti

In una prima fase sono state replicate le condizioni di sintesi (reagenti di partenza e parametri del processo meccanochimico) utilizzate nella LA 2.15 cambiando esclusivamente il solvente di reazione. Come solvente è stata utilizzata una miscela 1:1 di acqua e metanolo. La sostituzione parziale del metanolo con acqua ha lo scopo di produrre un materiale ad aumentata cristallinità con superficie specifica e capacità adsorbenti migliorate. Il materiale ottenuto presenta dei picchi di diffrazione di raggi X (figura 1) associati al CALF-20 quale fase principale e ad una fase secondaria identificata come una forma idrata di zinco ossalato, maggiormente visibile nel profilo del CALF-20 ottenuto dopo 2h di reazione, che non è stato possibile rimuovere attraverso i lavaggi.

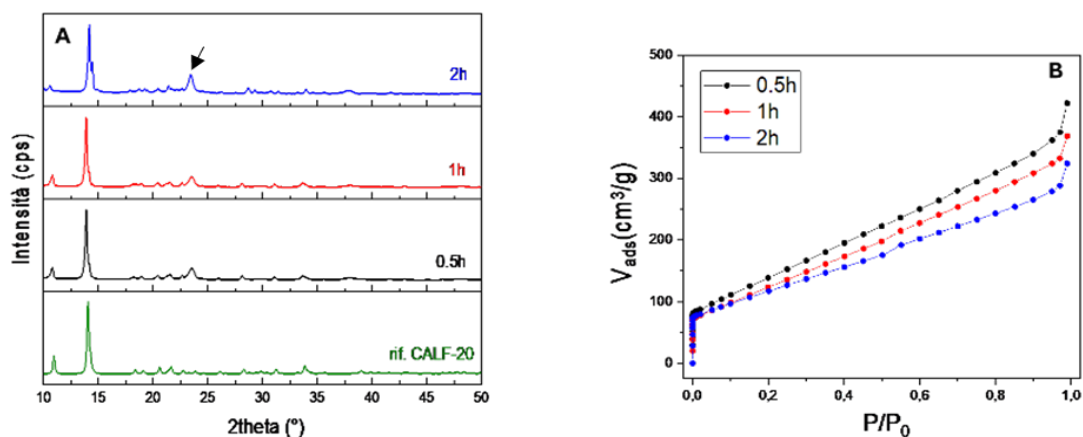


Figura 1. Profili di diffrazione del materiale CALF-20 ottenuto da zinco ossalato e triazolo in acqua/metanolo a diversi tempi di reazione (A). Isotherme di adsorbimento di N₂ a 77K dei campioni ottenuti a diversi tempi di macinazione.

Le fasi ottenute mostrano un andamento dell'area specifica superficiale BET (calcolata sulla base delle isoterme in azoto a 77K riportate in figura 1B)) in accordo con le evidenze dei profili di diffrazione. Coerentemente all'aumento della fase secondaria si ha una diminuzione di area specifica all'aumentare dei tempi di reazione. L'area specifica superficiale risulta pari a 511 ± 20

m²/g, 455±18 m²/g, 422±17 m²/g rispettivamente a 0.5h, 1h e 2h. Il dato è in ogni caso superiore a quanto misurato sui materiali prodotti in solo metanolo nella scorsa attività.

Sfruttando la miscela solvente acqua/metanolo che ha prodotto materiali più cristallini rispetto al processo effettuato in solo metanolo, è stato sperimentato un altro approccio di sintesi che ha previsto l'utilizzo di precursori diversi da quelli precedentemente utilizzati per evitare l'interazione acqua/ossalato di zinco che ha portato alla precipitazione di fasi cristalline non volute. I materiali ottenuti dopo 1h e 2h di sintesi, partendo da carbonato di zinco quale reagente iniziale, hanno mostrato le migliori proprietà tra i campioni prodotti. Solo il materiale ottenuto dopo 0.5 h ha mostrato la presenza di precursori ad indicare una reazione non ancora terminata (figura 2)

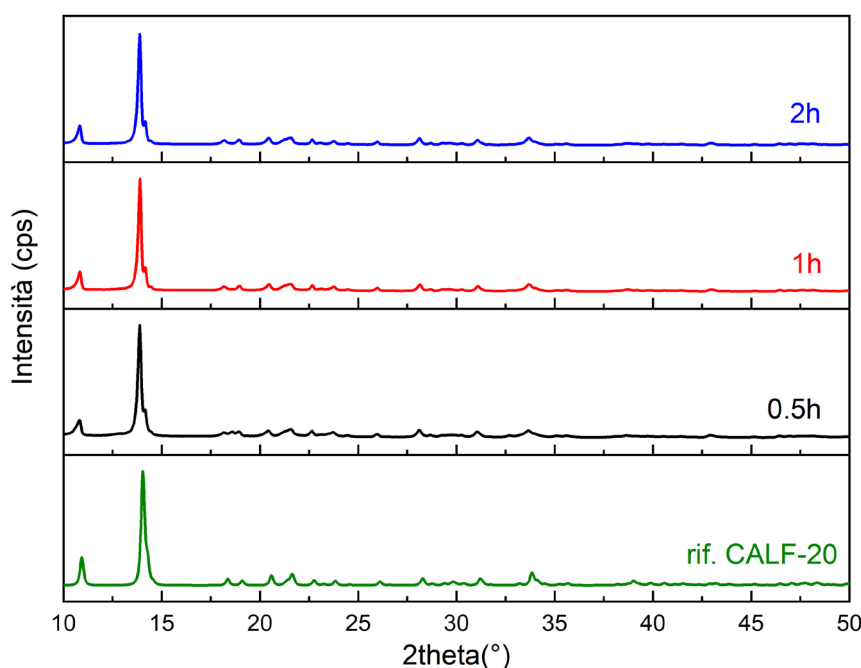


Figura 2. Andamenti dei profili di diffrazione dei campioni di CALF-20 ottenuti da carbonato di zinco, acido ossalico e 1,2,4 triazolo in miscela acqua/metanolo a diversi tempi di reazione mediante sintesi mecanochimica

L'analisi termica dei materiali prodotti ha mostrato stabilità fino a 350°C, quindi ben oltre le temperature operative previste (circa 130°C). Le proprietà di area specifica superficiale e le performance separative dei materiali prodotti, calcolate sulla base delle isoterme di adsorbimento di CO₂ e N₂ misurate a diverse temperature, sono riassunte in tabella 1. Il materiale ottenuto dopo 2h ha mostrato una migliore selettività CO₂/N₂ (50 a 308K contro 45 alla stessa temperatura per l'1h) e una più alta *working capacity* (1.1mmol/g contro 0.8mmol/g per l'1h)

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.

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

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

Tabella 1. Proprietà morfologiche e funzionali del materiale CALF-20 ottenuto da carbonato di zinco

Campione	Area specifica superficiale (m ² /g)	Capacità di adsorbimento CO ₂ P=0,15 (mmol/g)	Capacità di adsorbimento N ₂ P=0,75 (mmol/g)	Temperatura (K)	Selettività	Working capacity (mmol/g)
1h	556±21	2.38	0.43	273	27	0.81
		2.01	0.24	298	42	
		1.84	0.19	308	45	
2h	724±30	3.29	0.55	273	30	1.1
		2.64	0.29	298	45	
		2.47	0.25	308	50	

Il metodo di sintesi basato sull'utilizzo di carbonati di zinco è stato esteso allo sviluppo del materiale composito costituito da CALF-20 e nanoparticelle di magnetite fornite dal cobeneficiario UNIFI-DCUF. La preparativa delle nanoparticelle e la caratterizzazione magnetica di queste e del composito sono descritti nel report del cobeneficiario relativo alla LA 2.17. In figura 3 è riportato lo spettro di diffrazione del materiale prodotto dopo 2 ore di reazione confrontato con la scheda di riferimento del CALF20 e della magnetite. Il profilo mostra i picchi caratteristici della struttura del CALF-20 e alcuni picchi della magnetite, confermando la presenza di entrambi i materiali.

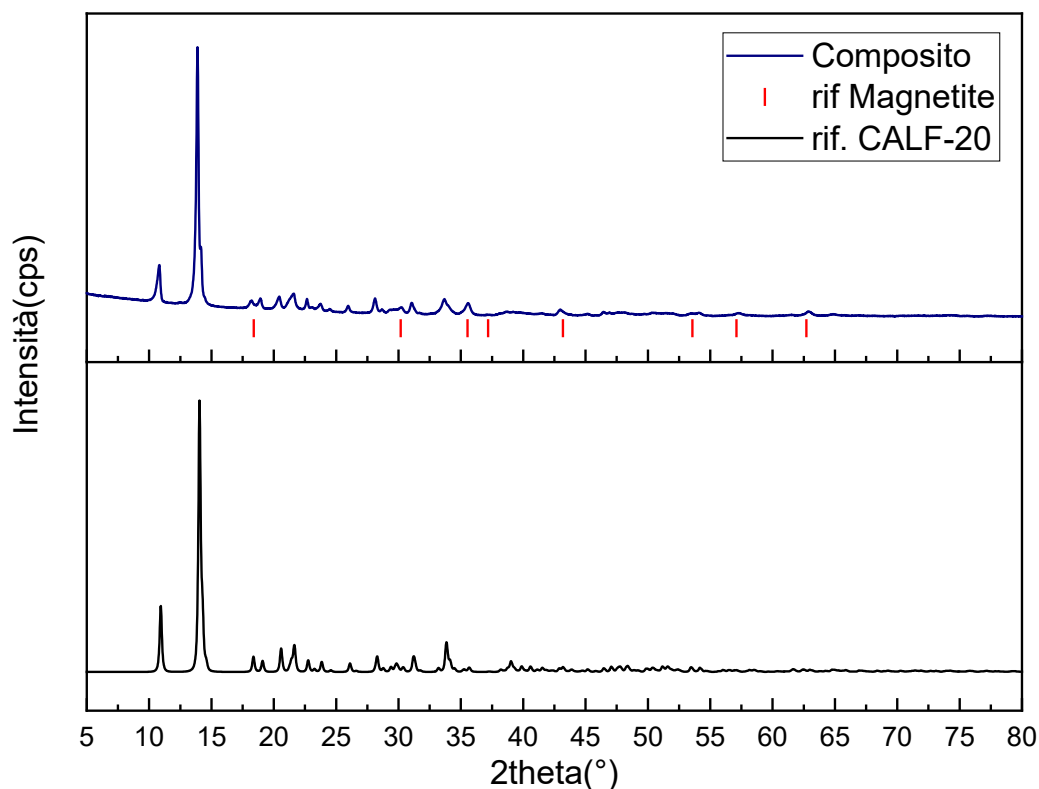


Figura 3. Profilo di diffrazione del materiale composito CALF-20/Fe₃O₄ ottenuto da sintesi mecano-chimica confrontato con il profilo teorico del CALF-20 e i picchi aspettati per la magnetite.

Anche in questo caso dall'analisi termica il materiale risulta termicamente stabile fino a circa 350°C indice del fatto che la presenza delle nanoparticelle non modifica la stabilità termica della componente organica. Di seguito sono riportate le curve di adsorbimento di CO₂ e N₂ a diverse temperature.

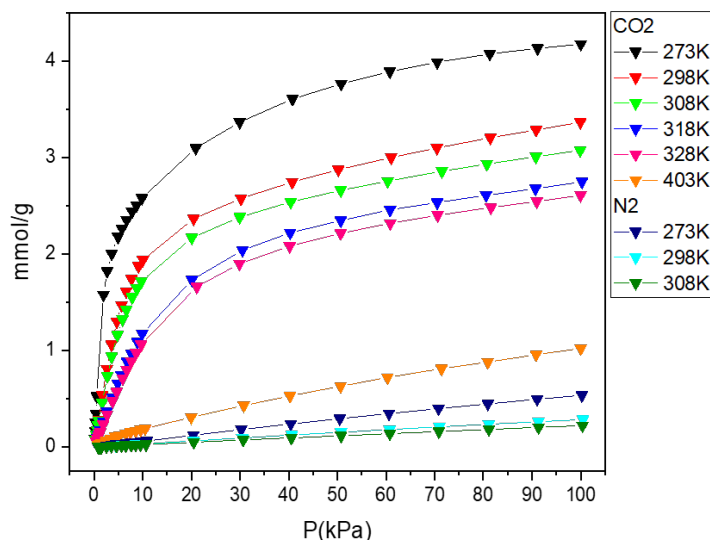


Figura 4. Isotherme di adsorbimento di CO₂ e N₂ a diverse temperature relative al materiale composito CALF-20/Fe₃O₄

Dalle isoterme di adsorbimento sono state calcolate le selettività, la working capacity e l'entalpia di adsorbimento. Le selettività calcolate risultano essere pari a 33 a 273K, 48 a 298K e 57 a 308K. Considerando le isoterme di adsorbimento in CO₂ a 308K e 403K è stata calcolata la *working capacity* che risulta essere 0.92 mmol/g, leggermente inferiore rispetto al MOF tal quale. L'entalpia di adsorbimento è stata calcolata dalle isoterme utilizzando l'equazione di Clausius-Clapeyron ed è risultata circa -30 kJ/mol. Il materiale composito ottenuto con sintesi mecano-chimica è risultato avere proprietà morfologiche e funzionali più vantaggiose rispetto ai risultati ottenuti dalla caratterizzazione che abbiamo effettuato sui materiali prodotti dal cobeneficiario UNIROMA1_DC e da ENEA con altri metodi di sintesi (idro/solvotermale e microonde).

Le proprietà magnetiche del sorbente prodotto (CALF-20/Fe₃O₄) sono state studiate dal cobeneficiario UNIFI_DCUF che le ha dettagliatamente descritte nel report relativo alla sua linea di attività insieme all'analisi morfologica TEM.

Per limitare fenomeni di perdita di pressione in colonna ed un'aumentata resistenza al trasferimento di massa, la polvere di composito è stata trasformata in granuli utilizzando come *binder* un polimero, nello specifico il Polassamero 188, scelto principalmente per le sue caratteristiche di biocompatibilità e solubilità in acqua. La formazione dei granuli avviene all'interno di una giara appositamente progettata. Alla polvere di composito, posta in mortaio, è stato aggiunto qualche ml di una soluzione di Polassamero in modo tale da avere circa il 5% in peso del polimero; la "fanghiglia" così ottenuta è stata seccata in stufa, poi nuovamente macinata e la polvere ottenuta è stata posta all'interno della giara. Sul materiale ottenuto sono

effettuate misure per determinare le proprietà di riscaldamento in funzione del campo applicato.

Di seguito è riportato l'andamento della temperatura in funzione del campo applicato in flusso di azoto e utilizzando circa 0.5 g di campione. (figura 5). Il campo magnetico è generato da un induttore costituito da otto spire per un'altezza di 4,5cm e lavora alla frequenza di 190kHz. L'induttore è collocato concentricamente al reattore in quarzo). Appena l'induttore viene acceso si ha un repentino aumento della temperatura, con una velocità di circa 65°C/min.

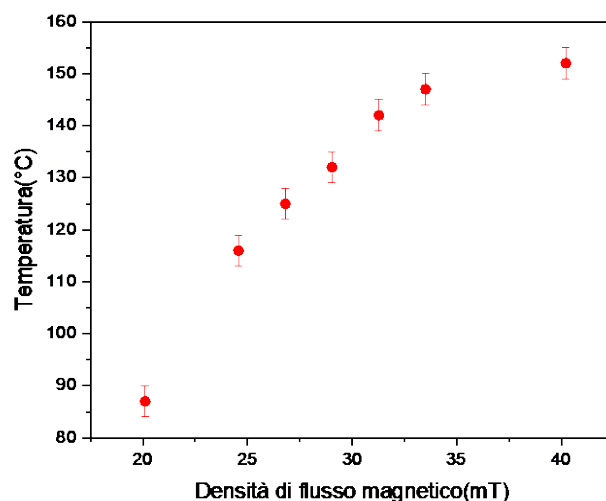


Figura 5. Temperatura raggiunta dal materiale in condizione di flusso in funzione del campo applicato

Le misure di *breakthrough* (adsorbimento in condizioni dinamiche) sono state effettuate in un reattore scala banco utilizzando una miscela N_2/CO_2 contenente il 15% di CO_2 per simulare la miscela di gas post-combustione. Una descrizione dettagliata del dispositivo utilizzato è stata riportata nel report relativo al triennio precedente [6]. Per le misure sono state utilizzate 0.5 g di granuli. In figura 6 si può vedere come al tempo zero la miscela inizia a fluire attraverso il materiale e la CO_2 viene completamente catturata. Di conseguenza il valore relativo all'azoto sale. A mano a mano che il materiale si satura, la CO_2 permea attraverso il letto e a saturazione completa la concentrazione di CO_2 e azoto in uscita ritornano al valore iniziale. Dopo l'adsorbimento il materiale è stato rigenerato mediante l'induttore visibile nell'immagine in inset di figura 6.

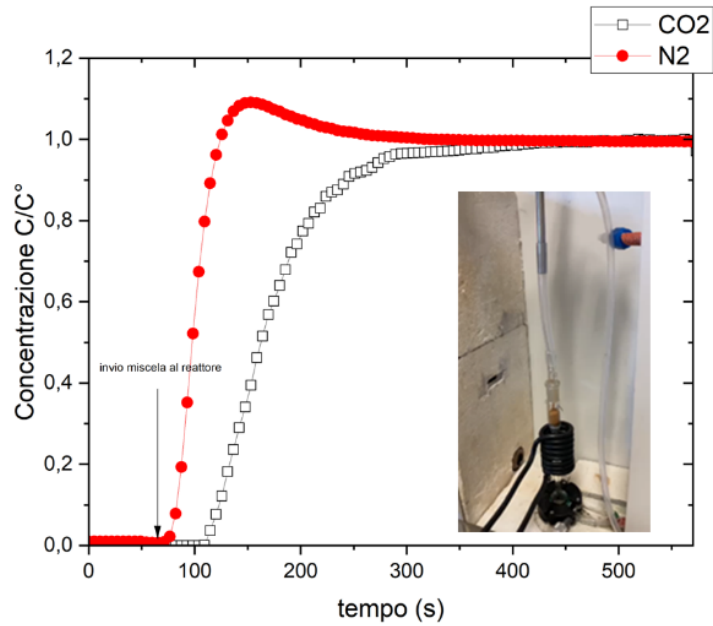


Figura 6. Misure di separazione di miscele N₂/CO₂ in flusso (*breakthrough*). In inset immagine del reattore e dell'induttore azionato dopo lo step di adsorbimento per rigenerare il letto sorbente

Effettuando la rigenerazione a diversi valori di campo magnetico sono state ottenute le curve di desorbimento della CO₂ in funzione del campo applicato, mostrate in figura 7. Nelle condizioni di campo riportate, il composito desorbe completamente la CO₂ adsorbita durante la misura di *breakthrough*. La velocità con cui il gas desorbe, e di conseguenza la sua concentrazione nel gas in uscita, è funzione del campo magnetico (Figura 7).

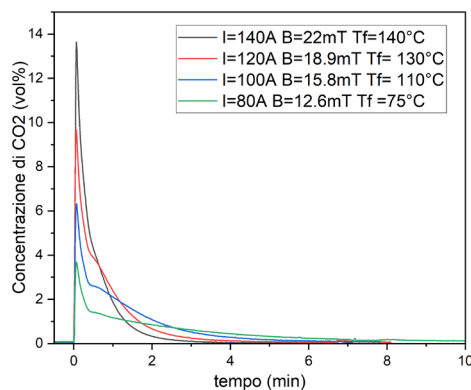


Figura 7. Curve di desorbimento della CO₂ in funzione del tempo a diversi valori di campo magnetico applicato

Utilizzando i parametri ricavati dalla caratterizzazione del materiale è stata effettuata una valutazione della tecnologia MISA e del suo potenziale rispetto alle tecnologie concorrenti [6, 9, 10, 11].

La produttività (*desorption rate*) è definita come

$$\text{Produttività} = \frac{\int_{t_0}^{t_f} q_{CO_2} dt}{m_{\text{sorb}} \cdot t_{\text{des}}} \quad (2)$$

dove q_{CO_2} è la massa di CO_2 desorbita (mg/s), t_0 e t_f sono il tempo iniziale e finale del processo di desorbimento, m_{sorb} è la massa del materiale adsorbente (g), t_{des} è il tempo di desorbimento.

Considerando di rigenerare il materiale al 95%, per la MISA è stata calcolata una produttività di 0.56 mg CO_2 /g $_{\text{sorb}}$ s, più alta rispetto alla TSA (0.20 mg CO_2 /g $_{\text{sorb}}$ s) effettuata sulla stessa quantità di materiale riscaldando il reattore all'interno di un forno con una velocità di riscaldamento di 10°C/min..

Altri parametri valutati e riportati in tabella 2 sono:

- L'energia di rigenerazione Q che permette la stima del fabbisogno di energia termica per unità di massa di CO_2 catturata in un tipico processo CCS. Questa è la somma dell'energia richiesta per riscaldare l'adsorbente alla temperatura di desorbimento e l'energia richiesta per il processo di desorbimento. L'energia di rigenerazione (Q) per chilogrammo di CO_2 catturato può essere espressa matematicamente mediante l'equazione seguente

$$Q = \frac{c_p m_{\text{sorb}} \Delta T + \Delta H_{CO_2} \Delta q_{CO_2}}{m_{CO_2}} \quad (3)$$

dove C_p è la capacità termica specifica dell'adsorbente (J/gK), m_{sorb} è la massa di adsorbente (g), ΔT è la differenza di temperatura tra l'adsorbimento e il desorbimento (K), ΔH_{CO_2} è il calore di adsorbimento della CO_2 (kJ mol $^{-1}$) sul materiale sorbente, Δq è la *working capacity*, m_{CO_2} è la massa di CO_2 catturata.

- Il lavoro termico necessario al riscaldamento del materiale e al desorbimento della CO_2 che è stato calcolato considerando solo il numeratore dell'equazione (3) ed il lavoro termico effettuato dal materiale magnetico (energia dissipata dalle nanoparticelle) calcolato moltiplicando la capacità dissipativa SAR (W/g) per il peso delle nanoparticelle contenute nel campione e il tempo di rigenerazione. Il rapporto di questi lavori ha fornito l'efficienza termica del riscaldamento ad induzione.

Per i materiali sviluppati la quantità di energia necessaria alla rigenerazione è pari a 1.22 MJ/Kg CO_2 . Con il nuovo materiale sviluppato (CALF-20-Fe $3O_4$) si è ottenuta una diminuzione di circa l'80% dell'energia di rigenerazione rispetto ai materiali prodotti nel precedente triennio (4.33 e 5.516MJ/Kg CO_2 rispettivamente per MFCUNIFI e MFCUNISAM). Questi valori sono anche inferiori rispetto a quelli stimati per i processi MEA pari a circa 3MJ/Kg [5] [10]. L'efficienza termica definita come il rapporto fra il numeratore dell'equazione (3) e l'energia dissipata dal materiale composito nelle specifiche condizioni di campo è risultata pari al 30 -60% a seconda della durata della rigenerazione (95-100%) e può essere ulteriormente migliorata ottimizzando le proprietà magnetiche dei compositi. I risultati ottenuti, decisamente migliori rispetto a quanto sviluppato nel precedente PTR, evidenziano l'esistenza di ampi margini di miglioramento per la realizzazione di materiali che rendano la tecnologia MISA un processo ad elevata efficienza energetica.

Tabella 2. Dati energetici misurati sperimentalmente per il materiale CALF-20/Fe3O4

CALF-20/Fe3O4	
Densità di flusso (mT)	18.9
T (°C)	130
m _{sorb} (g)	0.5
SAR (W/g)	15
ΔH_{ads} (KJ/mol)	30
Tempo di rigenerazione (100%) (s)	318
Tempo di rigenerazione (95%) (s)	171
Lavoro termico necessario (J)	45
Calore generato da MFC (100%) (J)	191
Calore generato da MFC (95%) (J)	103
Energia di rigenerazione Q (MJ/kg)CO ₂	1.22
Efficienza termica riscaldamento a induzione (100%) (%)	31
Efficienza termica riscaldamento a induzione (95%) (%)	58

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] J. L. Tai, T. T. Nguyen, R. Vaidhyanathan, J. Burner, J. M. Taylor, H. Durekova, F. Akhtar, R. K. Mah, O. Ghaffari-Nik, S. Marx, N. Fylstra, S. S. Iremonger, K. W. Dawson, P. Sarkar, P. Hovington, A. Rajendran, T. K. Woo, and G. K. H. Shimizu, "A scalable metal-organic framework as a durable physisorbent for carbon dioxide capture". *Science* 374 (2021), pp.1464–1469
- [8] Yi Weia, Fengshi Qia, X. M. Yunhe Lia, Qi Wanga, 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.
- [9] 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
- [10] B. Verougstraete, M. Gholami, Y. Gomez-Rueda, E. Pérez-Botella, M. Schoukens, T. R.C. Van Assche, J. F.M. Denayer, "Advancements and challenges in electric heating for enhanced temperature swing adsorption processes," *Separation and Purification Technology* 353 (2025) 128522
- [11] 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* 311 (2024) 128525

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non sono state utilizzate consulenze per la LA2.16.

9 Pubblicazioni scientifiche

- CALF-20 obtained by mechanochemical synthesis for Temperature Swing Adsorption CO₂ Capture: a Thermodynamic and Kinetic study. Federica Raganati, Mariangela Bellusci, Francesco Leardi, Francesca Varsano, Paola Ammendola. Chemical Engineering Journal. Available online 25 January 2025, 159966. In press, Journal Pre-proof.

10 Eventi di disseminazione

-Sustainable synthesis of CALF-20 metal-organic framework for separation of CO₂/N₂ gas mixture. Mariangela Bellusci, Iolanda Francolini, Andrea Masi, Ginevra Scipioni, Francesca Varsano. Poster 9th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds, Luglio 2024 Singapore

-CALF-20/Fe₃O₄ magnetic composite for the separation of CO₂ /N₂ in post combustion mixtures M. Bellusci, M. Albino, C. Innocenti, A. Masi, D. Peddis, C. Sangregorio, G. Scipioni, F. Varsano. Poster 9th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds, Luglio 2024 Singapore

-Magnetic nanoparticles incorporated in CALF-20 MOF for MISA assisted separation of CO₂ /N₂ in post combustion mixtures F. Leardi, M. Albino, C. Innocenti, D. Peddis, C. Sangregorio, G. Scipioni, F. Varsano, M. Bellusci. Poster Conferenza nanoinnovation 2024 Roma