



Ricerca di Sistema elettrico

## Scale up del processo di sintesi e studio dei sorbenti-catalizzatori per la produzione di Bio-SNG

K. Gallucci, F. Ferrante, G. Taglieri,  
R. Massacesi, P. U. Foscolo



SCALE UP DEL PROCESSO DI SINTESI E STUDIO DEI SORBENTI-CATALIZZATORI PER LA PRODUZIONE DI BIO-SNG

K. Gallucci, F. Ferrante, G. Taglieri, R. Massacesi, P. U. Foscolo (Università degli Studi dell'Aquila)

Settembre 2016

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico. ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: B.1.1 - Bioenergie

Obiettivo: b. Tecnologie per la gassificazione delle biomasse e l'upgrading del syngas a biometano di sintesi

Responsabile del Progetto: Vincenzo A. Gerardi, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Scale-up del processo di sintesi e approfondimento dello studio sulle capacità di adsorbimento e di rigenerazione dei sorbenti"

Responsabile scientifico ENEA: Donatella Barisano

Responsabile scientifico Università: Pier Ugo Foscolo

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	6
1.1 STATO DELL'ARTE.....	6
1.1.1 <i>Sorption enhanced water gas shift (SEWGS)</i> .....	6
1.2 PROCESSO CALCIUM-LOOPING.....	8
2 SORBENTI PER LA CATTURA DELLA CO <sub>2</sub> .....	9
2.1 SORBENTI SOLIDI.....	9
2.2 LE IDROTALCITI E I COMPOSTI IDROTALCITICI.....	10
2.3 METODI DI PREPARAZIONE DELLE IDROTALCITI.....	11
2.4 METODI DI PREPARAZIONE DI SORBENTI A BASE DI CA.....	13
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	18
3.1 SINTESI DEI SORBENTI.....	18
3.2 CARATTERIZZAZIONE.....	22
3.2.1 <i>Spettroscopia di fluorescenza ai raggi X (XRF)</i> .....	22
3.2.2 <i>Analisi FTIR</i> .....	22
3.2.3 <i>Analisi diffrattometrica ai raggi X (XRD)</i> .....	24
3.2.4 <i>Porosimetria BET e BJH</i> .....	26
3.2.5 <i>Microscopia elettronica a scansione (SEM)</i> .....	30
3.2.6 <i>Termogravimetria (TGA)</i> .....	32
3.3 DISCUSSIONE DEI RISULTATI.....	35
3.3.1 <i>Caratterizzazione</i> .....	35
3.3.2 <i>Risultati test di cattura della CO<sub>2</sub> in TGA</i> .....	51
4 CONCLUSIONI.....	54
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	55
APPENDICE A: XRF.....	58

## Sommario

Il presente lavoro attiene all'Area "Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio", tema di ricerca "Fonti di energia rinnovabili"; nello specifico, si riferisce all'obiettivo b "Tecnologie per la gassificazione delle biomasse e l'upgrading del syngas a biometano di sintesi" del PAR 2015 del progetto "B.1.1 - Bioenergie".

I temi sviluppati in collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione e di Economia dell'Università degli Studi dell'Aquila riguardano la sintesi e la caratterizzazione di sorbenti SEWGS (Sorption Enhanced Water Gas Shift) in grado di promuovere simultaneamente la reazione di Water Gas Shift (WGS) per aumentare il contenuto in H<sub>2</sub> della corrente gassosa prodotta. Nelle precedenti annualità, sono stati studiati materiali di natura idrotalcitica (Mg-Al, Ca-Al e Mg-Ca-Al), preparati con e senza impregnazione con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

A valle di un primo screening delle prestazioni, si è passati all'ottimizzazione delle condizioni operative del processo attraverso la sintesi e la caratterizzazione dei materiali ritenuti più efficaci per l'aggiustamento della composizione del gas, con particolare attenzione alle procedure di sintesi e pretrattamento necessarie a conferire ai materiali le opportune proprietà. Sono stati selezionati i materiali denominati: HT1K, HT2\*, HT3. Oggetto delle attività è lo scale-up del processo di sintesi (le quantità sintetizzate in scala di laboratorio erano in precedenza dell'ordine delle decine di grammi di sorbente per ogni tipologia di sintesi) e l'approfondimento dello studio sulle capacità di adsorbimento e di rigenerazione dei sorbenti. In tale prospettiva, l'attività è stata focalizzata sui seguenti aspetti:

1. Migliorare la capacità sorbente dei materiali, valutando la possibilità di sostanziali modifiche al processo di sintesi e pretrattamento anche allo scopo di mettere a punto una sintesi adeguata alla scala industriale (HT2\* ottenuta con un metodo "Wet mixing" invece che per coprecitazione)
2. Fornire i quantitativi di sorbenti necessari per continuare la sperimentazione su syngas reale presso il CR ENEA di Trisaia: 1kg di HT1K, 200 g di HT2 200g, 1kg di HT2\*, 1kg di HT3
3. Investigare, nell'ottica di un uso industriale-commerciale dei materiali, la stabilità della capacità sorbente sotto condizioni operative cicliche di assorbimento e rigenerazione, facendo ricorso all'uso dell'analisi TG-DTA in corrente di N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>.
4. Caratterizzare i nuovi materiali attraverso analisi SEM-EDX, XRF, XRD, BET-BJH per avere un confronto con i materiali precedentemente prodotti in piccola scala.

I campioni selezionati e prodotti in quantità dell'ordine del chilogrammo, sono stati caratterizzati da un punto di vista chimico-fisico e morfologico sia come campioni dry che calcinati attraverso le seguenti tecniche TGA, XRF, XRD, BET-BJH, SEM-EDX ed FT-IR.

I materiali impiegati in test SEWGS con gas reale presso l'ENEA – Centro Ricerche Trisaia, a fine prova, sono stati studiati dal Dipartimento di Ingegneria industriale e dell'informazione e di economia per determinarne le caratteristiche chimiche e morfologiche attraverso analisi SEM-EDX, FT-IR, XRD, BET-BJH.

HT1K ha dimostrato di poter catturare una quantità di CO<sub>2</sub> mediamente 0,71 mmol/g<sub>sorbente</sub> a 350 °C, e pressione atmosferica. Ciò che potrebbe incrementare le capacità sorbenti sono l'aumento della temperatura di calcinazione, l'aumento della pressione di esercizio e la presenza di vapor d'acqua nell'alimentazione. L'ulteriore caratteristica manifestata dal sorbente è la stabilità nel corso delle prove cicliche in TGA.

Dai risultati emerge che HT2\* ha una capacità sorbente di 1,5 mmol/g<sub>sorbente</sub> ed esibisce un comportamento stabile, anche dopo diversi cicli di rigenerazione in TSA, senza mostrare apprezzabili diminuzioni di assorbimento. Di fatto nell'eventuale proseguo delle attività si dovrebbe investigare il comportamento del materiale a seguito di un processo di reidratazione e ricalcinazione, ad un aumento del contenuto di CaO libero e di diverse condizioni operative che ne migliorino la cinetica di reazione.

Le performance di HT3 si attestano sui livelli di 3,4 mmol/g<sub>sorbente</sub>, per poi stabilizzarsi a 1,2 mmol/g<sub>sorbente</sub>. Anche in questo caso andrebbero esplorate condizioni operative più favorevoli alla cinetica di carbonatazione.

I sorbenti prodotti sono testati dall'ENEA - Centro Ricerche Trisaia con gas reale prodotto da un gassificatore di biomasse a letto fluidizzato a ricircolo interno (ICFBF *Internally Circulating Bubbling Fluidized Bed*) e ulteriormente caratterizzati post test. In particolare, non si evidenziano modifiche significative negli spettri

FT-IR dei materiali pre e post test, lasciando presupporre che non ci siano depositi di tar sui materiali impiegati. A livello morfologico dopo il test, si osserva una generale fessurazione delle particelle, ciononostante a maggiori ingrandimenti, non sembrano emergere importanti modifiche strutturali (SEM). Inoltre la distribuzione degli elementi presenti si mantiene sostanzialmente omogenea (EDX).

# 1 Introduzione

## 1.1 Stato dell'arte

Le emissioni di CO<sub>2</sub> sono le principali responsabili del riscaldamento terrestre, definito *greenhouse effect* e dei conseguenti cambiamenti climatici, pertanto negli ultimi anni la ricerca ha focalizzato sempre più l'attenzione alla riduzione di tali emissioni spesso attraverso metodi innovativi che convertano processi tradizionali in processi ad emissioni zero (Manabe and Wetherald, 1980; Aresta, 2003; IEA2016).

La maggior parte della CO<sub>2</sub> emessa in atmosfera proviene dalla combustione dei combustibili fossili negli impianti di produzione dell'energia, nel riscaldamento civile ed industriale e nel settore dei trasporti. Sono oggetto di studio varie tecniche che permettono di catturare la CO<sub>2</sub> durante il processo di conversione dei combustibili fossili.

### 1.1.1 Sorption enhanced water gas shift (SEWGS)

Una versione particolare della tecnica di cattura in pre-combustione che funziona ad un livello intermedio (200-400°C) tra il processo di scrubbing con solventi chimici e il processo calcium-looping e che necessita di condizioni di pressure swing per la rigenerazione del letto è chiamato *Sorption Enhanced Water Gas Shift* (SEWGS), nel quale lo step di conversione del combustibile, solitamente il carbone, e la separazione della CO<sub>2</sub> sono collegati (Pasqual Laverdura et al., 2015)

Nel processo SEWGS, la reazione di water-gas shift è accoppiata con la reazione di adsorbimento della CO<sub>2</sub>:



Questa tecnica combina la rimozione della CO<sub>2</sub> dal syngas, utilizzando un letto di materiale sorbente ad una temperatura relativamente elevata, con la conversione del monossido di carbonio CO a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> utilizzando vapore.

Il syngas a cui è applicata è prodotto da processi di reforming o di gassificazione o da reattori di WGS ad elevata temperatura che alimentano un'unità di SEWGS. Il syngas caldo attraversa il letto sorbente che selettivamente rimuove la CO<sub>2</sub>. L'equilibrio termodinamico della reazione di water-gas shift è quindi spostato verso la produzione di H<sub>2</sub> in accordo al principio di Le Chatelier (Poliandri, 2014).

Dopo che l'assorbimento è avvenuto e il materiale smette di assorbire la CO<sub>2</sub>, il letto deve essere rigenerato pulendo con vapore a bassa pressione alimentato in controcorrente (Allam et al. 2005) e da una TSA (Lee et al. 2008) o una PSA (van Dijk 2012). Si preferisce utilizzare il vapore rispetto ad altri gas inerti in quanto è facilmente separabile per condensazione.

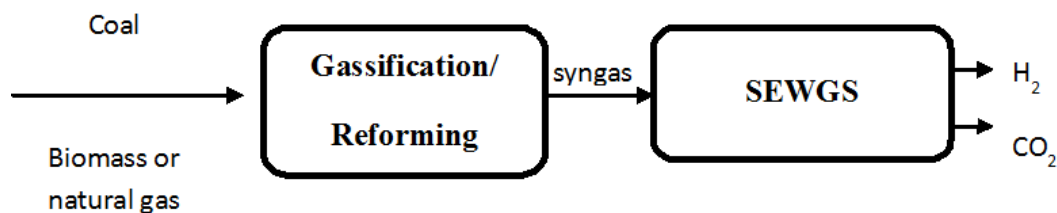


Figura 1. Schema a blocchi del processo SEWGS (CAESAR).

La chiave del successo del processo SEWGS è la quantità del vapore necessario a spurgare e pulire il materiale. Wright et al. (2011) mostrano che il processo SEWGS è una tecnologia utilizzabile quando l'alimentazione è costituita da gas naturale e studiano come possa essere applicata ad altri combustibili come il carbone integrando un ciclo di gassificazione (IGCC). Una composizione tipica di syngas alimentato ad un'unità di SEWGS, successiva ad un reattore di WGSR, è mostrata in Tabella 1. Dalla tabella si può dedurre che la composizione del syngas derivato da queste due alimentazioni (gas naturale e carbone) è differente, e dipende sia dalla differente tecnologia che dalla composizione iniziale del combustibile. In particolare la

differenza più evidente tra le due composizioni è il più alto contenuto di CO<sub>2</sub> e di umidità residua nel syngas prodotto da carbone, e un minore contenuto di H<sub>2</sub>.

**Tabella 1. Composizione di ingresso all'unità di SEWGS al variare del combustibile di partenza (Allam et al. 2005).**

		Natural gas	Bituminous coal
CO <sub>2</sub>	mol %	12	24
CO	mol %	5	6
H <sub>2</sub>	mol %	42	35
H <sub>2</sub> O	mol %	8	31
Others (N <sub>2</sub> , Ar, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S)	mol %	33	4

Entrambi i lavori mostrano incoraggianti risultati sia per il gas naturale che per il carbone. La temperatura ottimale per minimizzare il consumo di vapore durante la fase di rigenerazione varia tra 20 e 30 bar. Il rapporto ottimale steam-to-carbon richiesto per rigenerare e pulire il materiale è posto uguale a 2 per essere economicamente vantaggiosa.

I costi di investimento per un impianto che utilizza il processo SEWGS sono, nel caso si volesse utilizzare carbone, due volte più alti rispetto ad un sistema che sfrutta gas naturale come combustibile, soprattutto per le maggiori quantità di CO<sub>2</sub> presenti nel syngas che costituisce l'alimentazione.

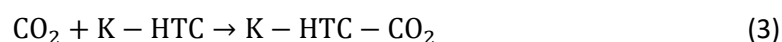
Si stanno studiando nuovi sorbenti per il processo SEWGS; in particolare Bakken ed altri hanno sviluppato in totale 432 nuovi sorbenti e più della metà sono stati testati in condizioni reali in tre cicli di adsorbimento/desorbimento (Bakken et al. 2011). Il sorbente che è stato più studiato è un'idrotalcite promossa con potassio, per mezzo di impregnazione. Nel processo sono impiegati un miscele di sorbente e catalizzatori per WGS posti in un letto fisso.

Le prove sperimentali sono state portate avanti in condizioni di pressione di **30 bar** e di temperatura compresa tra 350 e 500 °C. L'alimentazione utilizzata è idrogeno ricco in CO e CO<sub>2</sub>, è aggiunto vapore per far avvenire la reazione di WGS per spingere sulla produzione di idrogeno, in accordo all'equilibrio di reazione (1).

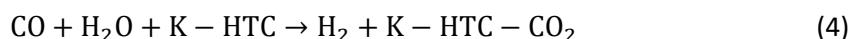
Il sorbente che mostra le migliori performance è un'idrotalcite con magnesio impregnata con carbonato di potassio in condizioni *incipient wetness impregnation*.

Il gruppo di ricerca dell'ECN, al fine di ottimizzare sorbenti idrotalcitici arricchiti con potassio (van Selow et al. 2011)(Walspurger et al. 2008), hanno confrontato sorbenti con livelli più o meno alti di magnesio, scoprendo che idrotalciti con un contenuto più basso di magnesio sono preferibili, perché negli altri casi la formazione di carbonato di magnesio porta alla degradazione meccanica del materiale, che, anche se rigenerato, mostra una rapida perdita di capacità di assorbimento ciclo dopo ciclo.

La CO<sub>2</sub> interagisce con il sorbente secondo la reazione.



spostando l'equilibrio verso la formazione del prodotto, l'idrogeno:



dove K-HTC, l'idrotalcite impregnata con il potassio.

L'informazione che risulta più interessante per questo lavoro è data dal fatto che la capacità di assorbimento dell'idrotalcite diminuisce all'aumentare delle temperature al di sopra di 400°C. Se ne può vedere l'andamento in Figura 2.

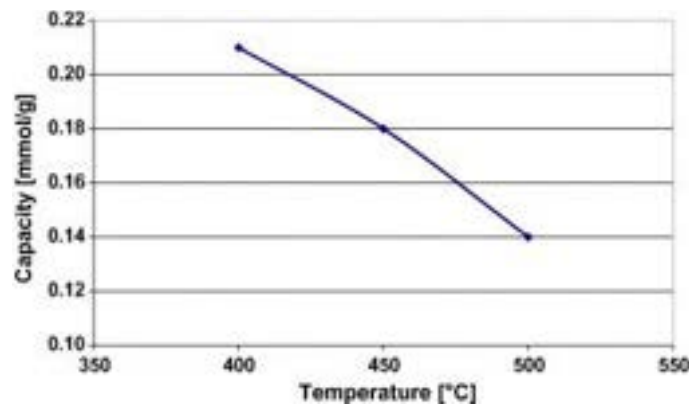


Figura 2. Capacità di assorbimento della CO<sub>2</sub> di un composto idrotalcitico al variare della temperatura del sistema. Portata=100ml/min, P=1bar, 3g di sorbente, CO<sub>2</sub>5%, H<sub>2</sub>O 30% in N<sub>2</sub>(Cobden et al. 2007).

Lo scopo di questo lavoro è proprio quello di sintetizzare e studiare il comportamento di alcuni sorbenti, per la cattura della CO<sub>2</sub> da utilizzare poi all'interno di processi per il condizionamento e la pulizia di syngas provenienti da carbone e biomasse.

Verranno valutati lo scale-up del processo di sintesi e l'effetto degli step di trattamento termico su ogni materiale.

### 1.2 Processo Calcium-looping.

Questo processo sfrutta la reazione reversibile che si instaura tra CaO e CO<sub>2</sub> che forma carbonato di calcio in quello che è chiamato calcium-looping cycle (Yang et al. 2008)(Blamey et al. 2010)(Abanades et al. 2011).

L'utilizzo dell'ossido di calcio è alla base di buona parte di tutti i processi che lavorano a temperature elevate, superiori a 600°C, per la cattura di CO<sub>2</sub> in impianti a emissioni zero. Sono due le reazioni che hanno luogo in questo sistema: in primo luogo avvengono la combustione nel reattore e la carbonatazione, dove la CO<sub>2</sub> prodotta reagisce con CaO per dare il carbonato, il tutto si ha nello stesso reattore così da avere la cattura in-situ dell'anidride carbonica. La reazione che ha luogo è la seguente:



Il range di temperatura ottimale a cui avviene la reazione è tra 650-700°C e dipende dalla pressione parziale della CO<sub>2</sub> nel sistema. Per rigenerare l'ossido che funge da materiale sorbente non si fa altro che aumentare la temperatura finché non è più stabile il carbonato (Figura 3). Il calore per il riscaldamento del solido può essere ottenuto ad esempio bruciando un combustibile secondario come del coke di petrolio o char.

In accordo con la Figura 3 si evince che, a seconda della pressione parziale della CO<sub>2</sub>, la temperatura deve essere aumentata fino ad arrivare a 900°C. La CO<sub>2</sub> così ottenuta nel secondo reattore è stoccata per successivi utilizzi. La reazione di carbonatazione può avvenire sia in-situ che ex-situ e il calore che si ha dalla reazione esotermica (temperatura ottimale 650-700°C) può essere utilizzato per la produzione di vapore.

Ci sono dei vantaggi intrinseci nell'utilizzare questo ciclo di carbonatazione-calcinazione, il più importante dei quali è che lavorando ad elevata temperatura, ci sono basse perdite di efficienza ed, inoltre, questo sistema può essere integrato in un impianto di generazione di energia elettrica con elevato successo. Di qui nasce la scelta di sintetizzare oltre alle idrotalciti propriamente dette, sorbenti a base di Ca-Al e Mg-Ca-Al.

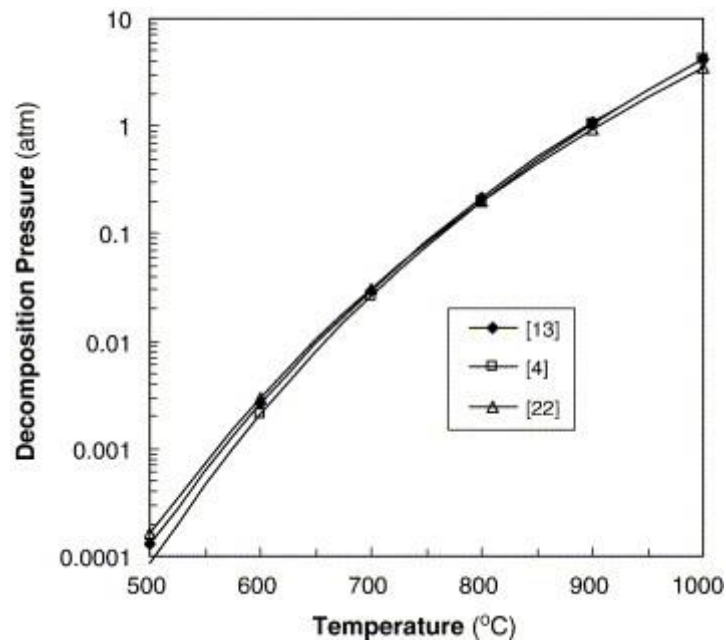


Figura3. Curve di calcinazione del  $\text{CaCO}_3$  (B.R. Stanmore and Gilot 2005).

## 2 Sorbenti per la cattura della $\text{CO}_2$ .

Verranno qui analizzati i sorbenti sintetizzati e le metodologie di caratterizzazione pre- e post-test SEWGS, mettendo in luce le differenze con le esperienze pregresse e motivando le scelte per le quali si è optato.

### 2.1 Sorbenti solidi.

Un passo importante nello sviluppo di processi di assorbimento della  $\text{CO}_2$  ad alta temperatura consiste nel trovare sorbenti che siano compatibili con le condizioni di processo tipiche di un sistema SEWGS.

In particolare, affinché un sorbente possa essere preso in considerazione, quale sorbente per processi SEWGS, deve avere le proprietà elevata selettività alla  $\text{CO}_2$  elevata capacità sorbente e stabilità, nonché resistenza meccanica e tolleranza all'umidità e alle impurezze (Rufford et al. 2012). Molti dei sorbenti investigati che si trovano in letteratura possiedono una o più di queste proprietà. Questi possono essere raggruppati nelle seguenti classi:

- materiali organici ed inorganici, con nano- e meso- pori quali zeoliti, gel di silice (Sircar 2008), carboni attivi ed allumina (Sánchez-Biezma et al. 2011);
- ossidi di metalli alcalini quali dolomite e  $\text{CaO}$  (Wright et al. 2011);
- ossidi metallici come lo zirconato di litio (LZC) o il tetralitio ortosilicato (LOS);
- materiali composti da strati di idrossidi e/o idrotalciti (Abanades et al. 2004)(Liu et al. 2009).

La prima classe di materiali mostra una più alta capacità di adsorbimento a livelli di temperatura bassi. L'adsorbimento è reversibile in quanto sono bassi i valori del calore isosterico di adsorbimento. La complicazione maggiore con questi sorbenti è che a temperature maggiori di  $250\text{ }^\circ\text{C}$  la capacità di adsorbimento è praticamente nulla. Inoltre, sorbenti polari di questa categoria come il gel di silice, le zeoliti e l'allumina hanno una maggiore propensione a catturare gas polari; sono più selettivi all'adsorbimento dell' $\text{H}_2\text{O}$  che alla  $\text{CO}_2$  (Rege et al. 2000).

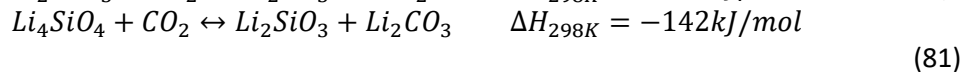
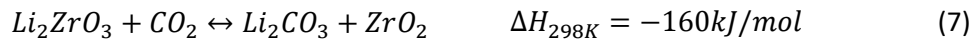
L'ossido di calcio ha un'elevata affinità nei confronti della  $\text{CO}_2$ , ad una temperatura superiore ai  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . La reazione (5) è quella che avviene tra le due molecole, ad essa è associato un calore di reazione esotermico pari a:

$$\Delta H_{298K, \text{carbonatazione}} = -178,2 \text{ kJ/mol} \quad (6)$$

con una capacità di adsorbimento.

Lo svantaggio principale dell'utilizzo di questo sorbente, è che la capacità operativa di questo sorbente è molto minore di quella stechiometrica, se il sorbente non è portato a temperature maggiori di 900°C. Ciò accade perché la reazione di decomposizione non è termodinamicamente favorita.

Per quanto riguarda LZC e LOS negli ultimi anni sono stati ampiamente studiati in quanto possono chemisorbire la CO<sub>2</sub> ad elevate temperature (Halabi et al. 2011). Questo anche se le temperature di rigenerazione sono piuttosto elevate, 900°C per LZC e 700°C per LOS, sempre a causa delle cinetiche di reazione lente e dell'elevato calore di reazione.



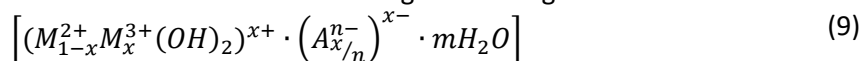
Tra tutta questa varietà di sorbenti sembra che i materiali a base di idrotalciti siano i più promettenti per processi SEWGS, perché:

- cinetiche di adsorbimento/desorbimento adeguate;
- capacità di adsorbimento della CO<sub>2</sub> stabile dopo diversi cicli;
- la temperatura ottimale di adsorbimento è intorno alla temperatura ottimale per la reazione di WGS (200-400°C);
- buona resistenza meccanica ad alte temperature.

## 2.2 Le idrotalciti e i composti idrotalcitici.

Le idrotalciti e i composti idrotalcitici, più in generale noti come *hydrotalcites-like compounds* HTlcs, appartengono alla classe delle argille anioniche basiche anche conosciute come *mixed-metal layered hydroxides* e *double layered hydroxides* (LDHs).

LDHs sono noti ormai da lungo tempo nel campo scientifico, sin dalla scoperta dell'idrotalcite minerale. La formula (9) rappresenta la formula stechiometrica generale degli HTlcs.



dove:

- $M^{2+}$  è uno ione bivalente che può essere  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , etc.;
- $M^{3+}$  è uno ione trivalente che può essere  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , etc.;
- $A^{n-}$  è lo ione di inter-layer di valenza  $n$ , che solitamente può essere  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ , etc.;
- $x$  è normalmente compreso tra 0,17 e 0,33, anche se sembra non ci siano limitazioni.

Questi composti sono caratterizzati da una struttura a *double layer* (doppio strato), neutra, costituita da strati di brucite, ovvero da cationi  $M^{2+}$  coordinati ottaedricamente con anioni  $OH^-$ , o composti simili caricati positivamente che convivono con interstrati caricati negativamente. Tale struttura è dovuta ai cationi trivalenti che sostituiscono alcuni cationi della brucite, mentre gli *interlayer* negativi sono formati da anioni contenenti acqua che si trovano localizzati tra due strati di brucite e fondamentalmente servono a bilanciare la carica positiva degli strati.

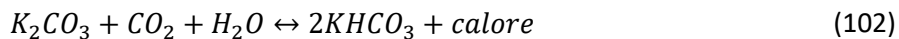
HTlcs sono generalmente utilizzati solo dopo un trattamento termico che induce la deidratazione, deidrossilazione e la perdita degli anioni di compensazione, facendo sì che si ottengano i rispettivi ossidi che presentano delle interessanti proprietà come: elevata area superficiale, proprietà basiche sui siti attivi, capacità di formare miscele di ossidi misti con dimensione dei cristalli molto piccole ed effetto memoria.

Un HTlcs che ha subito un trattamento termico può essere impiegato come precursore, supporto per catalizzatori, catalizzatore o sorbente per la CO<sub>2</sub>, stabilizzatore per polimeri, come setaccio molecolare, ritardanti di fiamma, anticorrosivo, ha applicazioni in campo medico, materiale conduttore in elettrodi (Zhenissova et al. 2014), e per la cosmesi (Perioli et al. 2008).

L'impiego di un'idrotalcite Mg/Al risulta essere la più interessante ai fini di questo lavoro come sorbente per la CO<sub>2</sub> a causa della forte basicità dei siti attivi disposti sulla sua superficie, che promuovono la reazione con la CO<sub>2</sub>, che per definizione è un "gas acido", in accordo alla teoria acido/base di Lewis.

Inoltre, la sua selettività a medie temperature, permette di utilizzarla con i gas ricchi di CO<sub>2</sub> senza raffreddare quest'ultimo nei processi di SEWGS e di SERP. In particolare, l'HTlcs naturale che presenta la maggiore capacità sorbente sembra essere l'idrotalcite con un rapporto Mg/Al pari a 2 (Yang and Kim 2006), per valori superiori essa diminuisce la capacità sorbente.

Quando un'idrotalcite è calcinata all'aria o in N<sub>2</sub>, a partire da 200 °C si comincia ad osservare il rilascio di H<sub>2</sub>O. In un range di temperature che varia tra 200 °C e 500 °C, si cominciano ad osservare le reazioni di decarbonatazione e di deidrossilazione, che portano ad un aumento della superficie specifica del solido dovuta alla formazione di una struttura composta dagli ossidi di Mg e Al, struttura che ha una stabilità termica a temperature moderatamente elevate. Quando il materiale non è più riscaldato, può essere ricondotto alla condizione iniziale ponendolo a contatto con una soluzione acquosa contenente carbonato. Questa proprietà è chiamata effetto memoria e può essere sfruttata per far operare il sorbente in condizioni cicliche, come cicli di adsorbimento/desorbimento. Hoffman and Pennline (2001) riportano che la capacità sorbente delle idrotalciti può essere aumentata attraverso l'impregnazione con carbonato di potassio K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, in rispetto alla reazione:



una reazione reversibile, che permette la rigenerazione del sorbente. L'incremento di basicità del sorbente, causato dall'impregnazione con carbonato di potassio sembra avere anche un effetto positivo sulla capacità di assorbimento della CO<sub>2</sub> del sorbente.

### 2.3 Metodi di preparazione delle idrotalciti.

La composizione chimica (natura e quantità di cationi ed anioni) è il parametro fondamentale per determinare la basicità di un'idrotalcite, e quindi la sua capacità di adsorbimento della CO<sub>2</sub>. Tuttavia per arrivare ad una precisa composizione chimica è fondamentale il processo di sintesi. L'insieme di tutti gli step e di tutte le condizioni di reazione dei precursori, influenzano il sorbente finale che si ottiene (Climent 2004). Per sintetizzare un'idrotalcite solitamente si procede attraverso la coprecipitazione, nella quale si utilizza una soluzione contenente i cationi M<sup>2+</sup> e M<sup>3+</sup> e le varie specie anioniche che si vogliono disperdere all'interno del sorbente. Il rapporto molare M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> può essere variato a piacimento solo per alcune tipologie di composti, per le altre deve essere mantenuto in un range ristretto. La flessibilità di questo parametro inficia anche le proprietà di tutto il sorbente, in quanto al variare del rapporto M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup> si può avere un aumento o una diminuzione della distanza interstrato.

Il vantaggio principale nell'utilizzare la coprecipitazione è che si possono disperdere una grande varietà di specie anioniche all'interno della struttura. Affinché si abbia la contemporanea precipitazione delle specie anioniche di interesse per la sintesi è necessario operare in condizioni di sovrasaturazione; ciò si realizza controllando il pH della soluzione su cui si sta preparando. Si deve, in genere, mantenere il pH della soluzione ad un valore maggiore o uguale a quello in corrispondenza del quale precipita l'ossido più solubile tra quelli presi in considerazione (Cavani et al. 1991). Una volta eseguita la coprecipitazione possono seguire trattamenti di invecchiamento o maturazione atti ad aumentare la cristallinità all'interno del sorbente.

In genere, la coprecipitazione può essere eseguita con due modalità differenti: la *precipitazione a basso grado di sovrasaturazione* e la *precipitazione ad alto grado di sovrasaturazione*.

#### – Precipitazione a basso grado di sovrasaturazione

Si realizza mediante la lenta aggiunta di una miscela contenente gli ioni metallici M<sup>2+</sup> e M<sup>3+</sup> in un reattore contenente una soluzione che contiene gli anioni che si vogliono disperdere all'interno della struttura dell'idrotalcite. Una seconda soluzione basica viene aggiunta per mantenere il pH in condizioni tali da avere sovrasaturazione degli anioni che dovranno essere inseriti nella struttura. Essi devono essere in eccesso altrimenti si avrà una sostituzione nella struttura degli anioni di interesse con gli anioni della soluzione acida.

In genere come precursori si utilizzano nitrati o cloruri, in quanto l'idrotalcite ha una bassa affinità con questi anioni; essa risulta invece molto affine allo ione carbonato.

Un vantaggio di tale tecnica è quello di permettere uno stretto controllo della densità di carica della struttura (rapporto  $M^{2+}/M^{3+}$ ) a seguito del controllo del pH della soluzione. Inoltre il basso grado di sovrasaturazione permette di ottenere composti più cristallini di quelli che si possono ottenere con l'altra tecnica, in quanto nell'altro caso la nucleazione è maggiore della velocità di crescita dei cristalli.

In letteratura si possono trovare riferimenti di idrotalciti preparate utilizzando questa tecnica come ad esempio in Velu et al. (1998) in cui è preparato un catalizzatore per l'idrossilazione selettiva del fenolo, a base di idrotalcite con aggiunta di  $Zr^{4+}$ , oppure Prinetto et al. (2000) che riportano la preparazione di idrotalciti Mg/Al e Ni/Al.

#### – **Precipitazione ad alto grado di sovrasaturazione**

Questo metodo richiede l'aggiunta di una soluzione acida contenente gli ioni bivalenti e trivalenti ad una soluzione alcalina contenente gli anioni desiderati. Una preparazione come questa porta alla formazione di materiali amorfi o poco cristallini, dato l'elevato numero di siti di nucleazione. Inoltre a causa dell'instabilità del pH durante la sintesi possono formarsi impurità che cambiano il rapporto  $M^{2+}/M^{3+}$  rendendolo diverso da quello desiderato. Sono, pertanto, necessari trattamenti termici di invecchiamento per aumentare la cristallinità del composto.

Questa tecnica è stata la prima ad essere utilizzata nella preparazione di precursori catalitici a base di idrotalcite. Idrotalciti a base di Mg/Al- $CO_3$ , Ni/Al- $CO_3$ , Co/Mg/Al- $CO_3$ , Co/Mg/Al/Mn- $CO_3$  e Ni/Cr/Al- $CO_3$  sono state sintetizzate utilizzando una soluzione contenente  $NaHCO_3$  (Othman e Fernando 2011).

Sempre impregnando con  $K_2CO_3$ , tre tipi di idrotalciti commerciali (MG30, MG50 e MG70 della Sasol Germany GmbH), sono state impiegate dopo calcinazione in aria statica a  $550^\circ C$  per sei ore (Lee et al. 2010). Meis et al. (2009), nella preparazione di idrotalciti non supportate, sono partiti da una soluzione acquosa contenente NaOH e  $Na_2CO_3$ . Aggiungendo questa goccia a goccia ad una soluzione acquosa di  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e di  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  si ottiene una sospensione bianca che è stata lasciata maturare, sotto forte agitazione, a  $25^\circ C$  per 24h. Successivamente la sospensione è stata filtrata e lavata ed essiccata, ha subito un processo di invecchiamento in autoclave a diverse temperature.

Una preparazione alternativa delle idrotalciti, sviluppata da Ogawa e Kaiho (2002), fa uso di una soluzione 0,1 moli di  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 0,05 moli di  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  e 0,75 moli di urea.

Diversi campioni di idrotalciti sono stati sintetizzati mediante precipitazione convenzionale e coprecipitazione da Sharma et al. (2008) con tre rapporti molari tra i cationi: 1,7:1, 2:1 e 3:1 partendo da due soluzioni, una chiamata A con diverse concentrazioni molari di Mg e Al. La soluzione B che è aggiunta contiene carbonato di sodio  $Na_2CO_3$  (in rapporto 1:1 con il nitrato di magnesio), disciolto in 100 mL di NaOH (2,2 M). L'aggiunta della soluzione A alla soluzione B è fatta con uno dei metodi di seguito descritti.

#### – *Precipitazione a pH variabile.*

La soluzione A è lentamente aggiunta alla soluzione B alla velocità di flusso di 0,5- 1,0 mL/min. Il metodo è detto a pH variabile perché il pH cambia nel tempo quando la soluzione acida viene aggiunta alla basica.

#### – *Coprecipitazione o precipitazione a pH costante.*

Entrambe le soluzioni sono aggiunte contemporaneamente in un contenitore, in cui è già presente un battente di acqua deionizzata, ad una portata di 8-10 mL/min. È detto a pH costante perché la soluzione acida e quella basica, aventi analoghe molarità, sono aggiunte simultaneamente in modo tale che il pH della soluzione sia stabile durante il processo.

Nello studio dell'effetto delle dimensioni delle particelle sulla diffusione della  $CO_2$ , Dadwhal et al. (2008) hanno ottenuto idrotalciti con il metodo proposto da Yang et al. (2005). In questo metodo, 140 mL di una soluzione contenente 0,7 mol di NaOH e 0,18 mol di  $Na_2CO_3$  sono stati aggiunti tutti in una volta ad una seconda soluzione contenente 0,115 mol di  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (90 mL) e 0,04 mol di  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (90 mL) (corrispondenti ad un rapporto Mg/Al pari a 2,87), sotto vigorosa agitazione.

Ram Reddy et al. (2008) hanno utilizzato un'altra tecnica di coprecipitazione impiegando soluzioni 1 M di  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e di  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , mescolate insieme nel rapporto molare di interesse e poi 200 mL della soluzione ottenuta è stata aggiunta a una soluzione contenente NaOH e  $Na_2CO_3$ .

Ulteriori dettagli e altre tecniche preparative sono riportate nei precedenti report nel Report RdS/2013/179 e RdS/2014/159.

– *Precipitazione Sol-Gel e altre tecniche di preparazione.*

Nella preparazione dell'idrotalcite con la tecnica sol-gel, il butossido di alluminio e l'etanolo sono stati aggiunti ad acqua deionizzata calda a 90 °C per 1 ora. Il rapporto molare dell'alcoossido con acqua è  $Al^{3+}:H_2O=1:100$  (Huang et al. 1997). Altre tipologie di sintesi sol-gel sono descritte in altri articoli (Valente et al. 2007)(Yanshan et al. 2013).

Esistono altre metodologie di preparazione delle idrotalciti come la sintesi idrotermica, la tecnica di scambio anionico, metodi elettrochimici, reazioni di idrolisi e la ricostruzione strutturale descritti da Zhenissova et al. (2014).

## 2.4 Metodi di preparazione di sorbenti a base di Ca

Tra i possibili accettori di  $CO_2$ , il CaO è il materiale che fornisce la più alta capacità sorbente: Gupta e Fan (2002) hanno ottenuto con una struttura mesoporosa di CaO l'assorbimento di 14 mol/kg di  $CO_2$  con un flusso di  $CO_2$  a 650 °C, mentre Lu et al. (2006) hanno preparato sorbenti di ossido di calcio da acetato di calcio monoidrato e rilevato che, dopo 10 minuti di flusso di  $CO_2$  a 700 °C, il 90% mol del sorbente è stato carbonatato.

Il CaO, oltre ad avere la miglior capacità sorbente, si rigenera facilmente dal  $CaCO_3$  attraverso la calcinazione: è quindi adatto ad essere utilizzato come sorbente nei processi ciclici di cattura della  $CO_2$ . Ad ogni modo, la capacità del CaO di catturare e rilasciare la  $CO_2$  in modo ciclico è limitata dal fenomeno della sinterizzazione che riduce la sua area superficiale e il volume dei pori (Feng et al. 2006) determinandone una riduzione della capacità sorbente.

Un'altra possibile causa del decadimento della capacità sorbente è la formazione di uno strato di carbonato di calcio non poroso sulla superficie dei grani di CaO. Tale fenomeno limita la diffusione di  $CO_2$  verso l'interno del grano (Cesário et al. 2014). Quindi la reazione esotermica di carbonatazione (5) può essere caratterizzata da due step: un primo step di assorbimento della  $CO_2$  controllato dalla cinetica, seguito da un secondo step controllato dalla diffusione della  $CO_2$  nel CaO e nello strato di  $CaCO_3$  (Li et al. 2005; Zamboni, 2013).

Abanadez et al. (2004) attraverso dei modelli sulla disattivazione dei sorbenti a base di CaO conclude che il decadimento della capacità sorbente è funzione del numero di cicli di carbonatazione/calcinazione. Gli autori ha raccolto inoltre i dati sperimentali di vari autori e conclude che la più alta capacità di carbonatazione del CaO è di 14 mol/kg, decresce a 3,78 mol/kg dopo 20 cicli di carbonatazione/decarbonatazione e continua a decrescere (Abanadez, 2002).

Il requisito di un'alta capacità sorbente e una buona rigenerazione dello stesso limita a pochi cicli l'uso di carbonati naturali come il carbonato di calcio ( $CaCO_3$ ) o la dolomite ( $[Ca, Mg] CO_3$ ). Tali materiali di origine naturale mostrano un marcato decadimento nella capacità sorbente durante ripetuti cicli in TGA. In letteratura sono state analizzate varie possibili strategie per prevenire il decadimento della capacità sorbente a causa dell'assorbimento ciclico e degli effetti diffusivi. Tra questi si ricordano: l'ottimizzazione delle condizioni di calcinazione (Silaban e Harris, 1995; Huges et al. 2004), l'idratazione del sorbente (Martavaltzi e Lemonidou, 2008) e la deposizione del CaO su un supporto inerte (Di Felice et al. 2011) quale:  $CaAl_2O_4$ ,  $Ca_2Fe_2O_5$ ,  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  (mayenite). Tra questi la mayenite sembra essere il candidato ottimale come supporto del CaO perché, pur non avendo proprietà sorbenti, possiede una discreta area superficiale e funge quindi da matrice stabile.

Una possibile soluzione al decadimento della capacità sorbente è quindi quella di incorporare il CaO sul supporto poroso della mayenite ( $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ) e sintetizzare sistemi CaO/ $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  con eccesso di CaO. Li et al. (2005) hanno sintetizzato sistemi CaO/ $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  ed ottenuto dalle prove di assorbimento una capacità sorbente costante pari a 5 mol/kg per 13 cicli. La performance stabile del materiale è stata attribuita alla presenza di mayenite. La procedura di sintesi assicura una dispersione uniforme del CaO tra le particelle di

mayenite resistenti alle alte temperature, in modo da ottenere una struttura che inibisce la sinterizzazione del CaO. A seconda del tipo di sintesi, varieranno le proprietà di tali materiali: area superficiale e volume dei pori. I metodi di sintesi utilizzati sono: sintesi da idratazione e processi di calcinazione Li et al. (2005); coprecipitazione (Chen e Zhao, 2011) mixed precipitation (Florin e Fennel, 2011); mechanical mixing (Manovic e Anthony, 2009), e processi sol-gel (Fiore et al. 2014).

Martavalzi e Lemonidou (2008) hanno esaminato gli effetti di alcuni parametri nella procedura di sintesi proposta da Li et al. (2005). Come precursore del CaO si utilizza acetato di calcio data l'elevata capacità sorbente rispetto agli altri precursori. Nella sintesi dei sistemi CaO/mayenite si fa uso di una doppia calcinazione con idratazione intermedia mediante una piccola quantità di acqua distillata che produce una pasta da essiccare prima del secondo trattamento termico. È stato dimostrato che i campioni sintetizzati con la doppia calcinazione presentano un'area superficiale e un volume dei pori più elevato. Il motivo potrebbe essere che l'idratazione determina una conversione dell'ossido di calcio nel corrispondente idrossido. Tale trasformazione comporta un aumento di volume associato alla formazione di  $\text{Ca(OH)}_2$  e un'espansione provocata dal calore rilasciato dalla reazione esotermica di idratazione del CaO. La perdita d'acqua indotta durante il successivo trattamento termico, con conseguente riformazione del meno voluminoso CaO, assicura una più alta porosità al sorbente sintetizzato. Sono stati esaminati inoltre gli effetti delle condizioni di calcinazione del precursore. Gli esperimenti mostrano che le diverse condizioni di calcinazione nel range 850-900 °C non inducono significanti variazioni di capacità sorbente e di stabilità. Altri parametri presi in considerazione sono il tempo di agitazione e di cristallizzazione. I campioni con più basso tempo di agitazione e più alto tempo di maturazione hanno una più alta dimensione dei cristalli di CaO quindi una più bassa area superficiale e di conseguenza minor capacità sorbente. Infine, è stata riscontrata una dipendenza lineare tra area superficiale e capacità sorbente.

#### 1.4 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

La mayenite  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  è un materiale funzionale con una struttura cristallina cubica nanoporosa di tipo zeolitico costituita da gabbie subnanometriche. Tale struttura la rende adatta ad incorporare ioni estranei all'interno della gabbia e le conferisce un'eccezionale proprietà di conduttore di ioni di ossigeno, grazie alla elevata mobilità che tali ioni hanno all'interno della struttura.

La mayenite ha una struttura cubica a corpo centrato con una costante di reticolo di 11,99 Å, esiste in varie forme modificate a seconda dell'anione che va a sostituire l'anione di ossigeno; tali forme sono nominate  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\cdot\text{X}$  con X = O, F, S, N l'anione sostituito e  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}$  si abbrevia con  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ .

$\text{C}_{12}\text{A}_7$  è una rete tridimensionale di tetraedri di  $\text{AlO}_4$  che condividono un angolo in cui gli ioni Ca sono 7 volte coordinati e l'anione mobile X è al centro della gabbia (Ruszac et al., 2011; Sun et al., 2007).

Per la forma di mayenite avente la formula:  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  all'interno della struttura si formano sei gabbie con diametro di circa 0.4 nm e per neutralità di carica, una di tali gabbie è occupata da due ioni ossigeno  $\text{O}_2^-$ . Ogni cella elementare è costituita da due unità di formula, pertanto essa contiene 12 gabbie con gli ossigeni intrappolati legati a 6  $\text{Ca}_2^+$  che hanno un'alta mobilità e possono essere sostituiti da altri anioni.

Una delle caratteristiche del reticolo di mayenite è la capacità di incorporare una grande varietà di ioni esterni come gli alogenuri ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ), specie contenenti ossigeno ( $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ), piccole molecole ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{C}_2^{2-}$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{N}_2\text{H}_{3-x}^{(1+x)-21}$ ), solfuri ( $\text{S}^{2-}$ ), nitruri ( $\text{N}^{3-}$ ), idruri ( $\text{H}^-$ ) e persino elettroni.

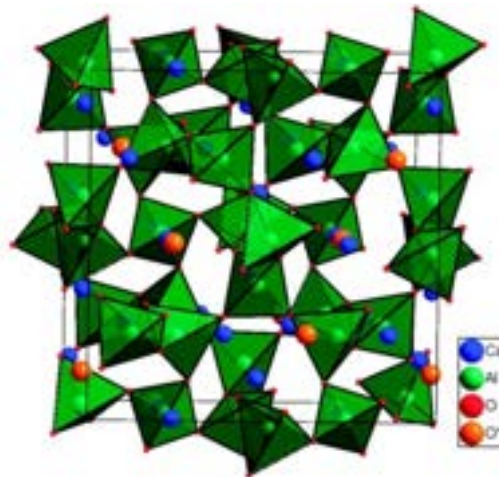


Figura 4. Cella unitaria della mayenite  $\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{66}$ .  $\text{O}^*$  è lo ione ossigeno al centro della gabbia (Eufinger et al., 2015)

I fenomeni di trasporto degli ioni nella mayenite possono avvenire mediante tre meccanismi: interstiziale di scambio (se la gabbia di ioni spinge i vicini ioni di reticolo in una vacanza), interstiziale diretto (la gabbia di ioni ossigeno va direttamente in una vacanza vicina) e di vacanze (lo ione ossigeno del reticolo salta direttamente nella vacanza). La migrazione di ossigeno è favorita con il meccanismo interstiziale di scambio.

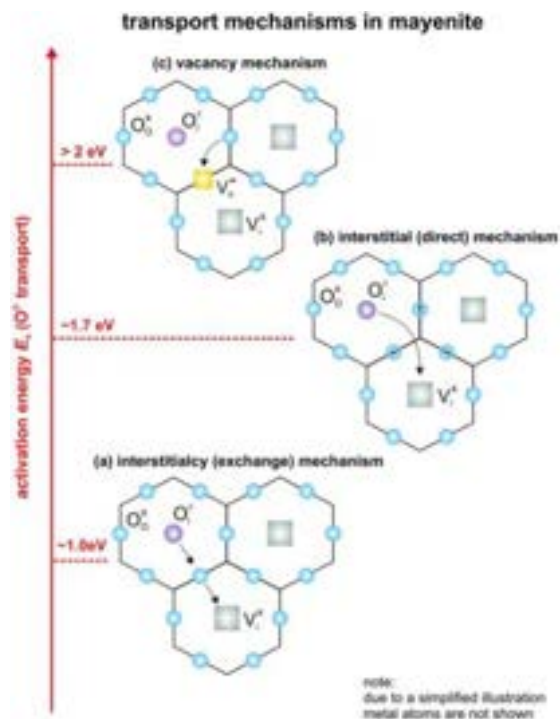


Figura 5. Meccanismi di trasporto dello ione ossigeno nella mayenite (Eufinger et al., 2015)

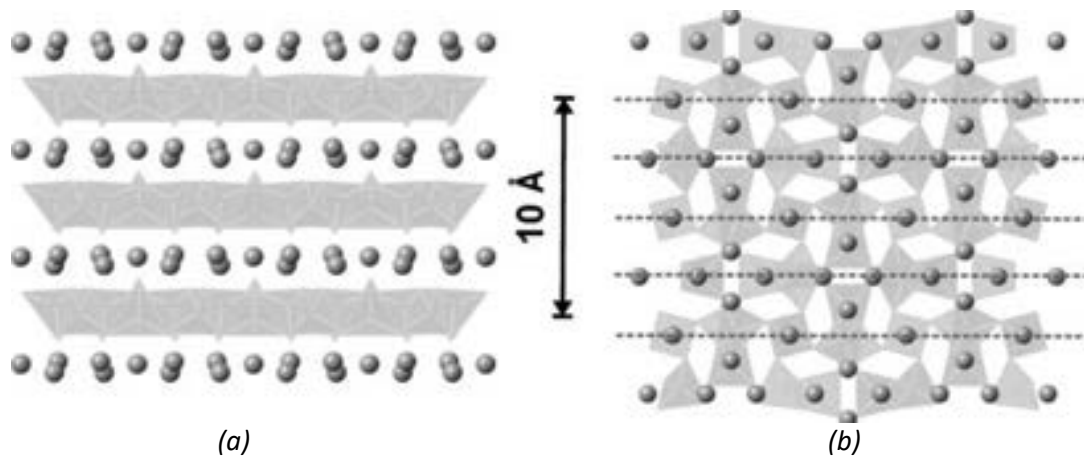


Figura 6. Strutture della fase  $C_5A_3$  (a) e  $C_{12}A_7$  (b) lungo il piano  $[0,1,0]$ : si notano i tetraedri che rappresentano le posizioni degli ioni  $Al^{3+}$  mentre gli ioni calcio  $Ca^{2+}$  sono rappresentati da sfere (Ruszac et al., 2011)

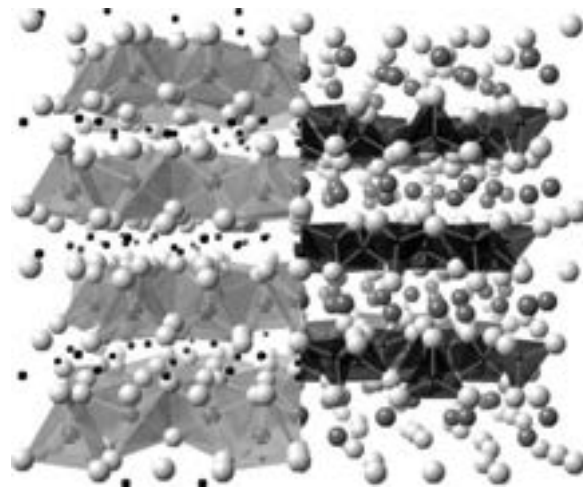


Figura 7. Fase  $C_5A_3$  vista lungo il piano  $[0,1,0]$ . Si notano gli ioni: ossigeno bianchi, calcio grigi e alluminio neri (Ruszac et al., 2011)

La mayenite può esistere nelle seguenti forme: *O-mayenite* ( $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ) dalla sintesi di una miscela stechiometrica di  $CaCO_3$  e  $\alpha-Al_2O_3$  in quantità 12:7; *F-mayenite* ( $Ca_{12}Al_{14}O_{32}:F$ ) sintetizzata da  $CaCO_3$ ,  $\alpha-Al_2O_3$  e  $CaF_2$  in rapporto 11:7:1; *Cl-mayenite* ( $Ca_{12}Al_{14}O_{32}:Cl_2$ ) con  $CaCO_3$ ,  $\alpha-Al_2O_3$  e  $CaCl_2$  in rapporto 11:7:1; *S-mayenite* ( $Ca_{12}Al_{14}O_{32}:S$ ) con  $CaO$ ,  $\alpha-Al_2O_3$  e  $CaS$  in rapporto 11:7:1; *CN-mayenite* ( $Ca_{12}Al_{14}O_{32}:(CN)_2$ ) con  $CaO$ ,  $\alpha-Al_2O_3$  e  $AlN$  in rapporto 12:6:2; *N-mayenite* che si forma trattando *O-mayenite* con una miscela di specie anioniche contenenti azoto come i nitruri, le ammine o idrazine.

Dal diagramma di fase  $CaO-Al_2O_3$  si vede che la stabilità della mayenite è legata alle condizioni sperimentali. Essa infatti non è stabile in condizioni secche (meno di 10 ppm di  $H_2O$ ) in un range di temperatura di 1050-1200°C e la sua decomposizione comporta la formazione di varie fasi metastabili.

La mayenite viene utilizzata come supporto per l'ossido di calcio in quanto, pur non avendo proprietà sorbenti, ha una discreta area superficiale che inibisce la disattivazione del  $CaO$  per sinterizzazione. Si può ipotizzare che  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ , per effetto della mobilità degli ioni ossigeno, nel processo di assorbimento della  $CO_2$  si possa comportare come un materiale avente vacanze di ossigeno che favoriscono il trasporto di  $Ca^{2+}$ .

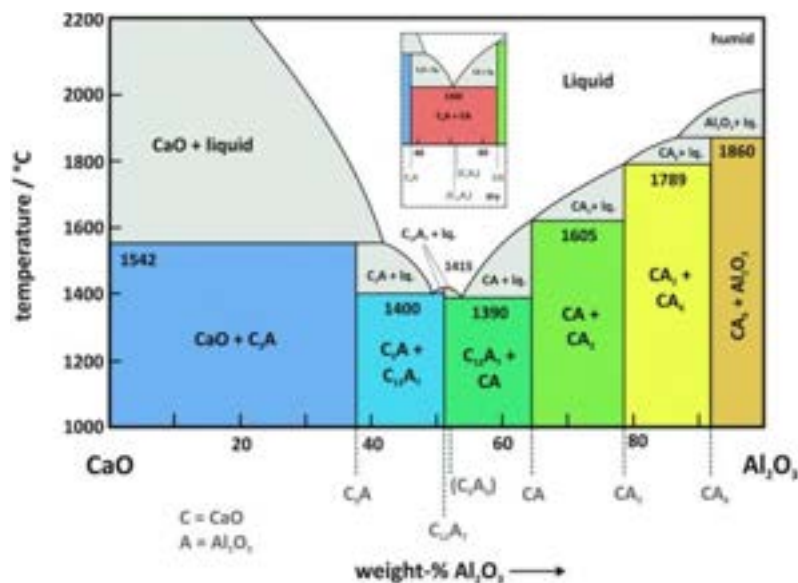


Figura 8. Diagramma di fase calcio alluminati in condizioni umide (Eufinger et al., 2015)

### 1.5 Disattivazione del CaO

La principale causa di disattivazione del CaO è la sinterizzazione, processo spontaneo che avviene per esposizione del sorbente alle alte temperature. Tale fenomeno provoca la densificazione del solido che comporta una riduzione della superficie dei grani e quindi una diminuzione della porosità.

Il processo di sinterizzazione si può suddividere in varie fasi: nella prima fase i granuli si riarrangiano e formano tra loro dei legami denominati colli; nella successiva fase cresce la dimensione dei colli e la porosità risulta racchiusa dentro la superficie dei grani (porosità chiusa). Infine nell'ultima fase aumenta la densificazione del compatto e si riduce la porosità chiusa. Tale fase termina quando la pressione dei gas intrappolati all'interno della porosità chiusa uguaglia la forza che tende a diminuire la superficie dei grani. A quel punto si arresta la sinterizzazione.

Studi sulla sinterizzazione durante ripetuti cicli di carbonatazione/calcinazione conclusero che la sinterizzazione del sorbente avviene principalmente durante la calcinazione, mentre la carbonatazione ha un modesto effetto (Sun et al., 2007).

Un'ulteriore causa di disattivazione del CaO è legata ai problemi di diffusione della CO<sub>2</sub> causata dall'occlusione dei pori di sorbente (Castilho et al., 2013; Cesàrio et al., 2015). L'anidride carbonica diffonde tra le particelle di sorbente e attraverso i pori reagisce sulla superficie dei grani con l'ossido di calcio a dare carbonato di calcio. Tale reazione comporta un aumento del volume molare, quindi la frazione dei vuoti e il diametro dei pori diminuiscono progressivamente e la diffusione diventa sempre più ostacolata. In pratica si forma uno strato di CaCO<sub>3</sub> che ostacola la diffusione della CO<sub>2</sub> all'interno dei grani. Quindi ad una rapida reazione di carbonatazione controllata dalla cinetica chimica, segue un'improvvisa transizione a un regime controllato dalla diffusione della CO<sub>2</sub> attraverso lo strato di CaCO<sub>3</sub> prodotto che nel tempo rallenta la velocità di carbonatazione. Quando il sorbente sarà saturo e non sarà più disponibile il CaO, verrà rigenerato attraverso la calcinazione.

In conclusione si può affermare che la capacità sorbente del CaO decresce con l'avanzare dei cicli di carbonatazione/calcinazione a causa sia dei fenomeni di sinterizzazione dei grani, sia dell'occlusione dei pori del sorbente.

### 3 Descrizione delle attività svolte e risultati

#### 3.1 Sintesi dei sorbenti.

Nel perseguire gli scopi di questa attività, sono stati sintetizzati i sorbenti che con e senza impregnazione con  $K_2CO_3$ , prestando particolare attenzione al controllo del pH e della temperatura durante tutte le fasi di sintesi, maturazione, essiccazione e calcinazione.

Sono state in particolare preparate tre tipologie di sorbenti: la prima è un'idrotalcite a base Mg/Al in rapporto tra loro 2:1, un sorbente a base di Ca e Al sempre in rapporto 2:1, ed infine un'idrotalcite con struttura mista Mg/Ca/Al in rapporto 1:1:1, cioè in cui i cationi bivalenti sono in rapporto 2:1 con quelli trivalenti ( $M^{2+}/M^{3+}=2$ ). La procedura di preparazione seguita è descritta in letteratura da Narayanan e Krishna (1998). È stato preferito il metodo bassa sovrasaturazione rispetto all'alta sovrasaturazione perché dà luogo a precipitati maggiormente cristallini.

Mentre si sta agitando ad una velocità di 400 rpm (rotazioni per minuto) un battente di acqua deionizzata, 1 L, riscaldato da una piastra riscaldante a 60 °C, le due soluzioni, le cui specifiche si trovano in Tabella 2, sono aggiunte separatamente goccia a goccia grazie all'utilizzo di imbuti percolatori posti al di sopra dell'acqua deionizzata. Il pH è controllato attraverso un pH-metro immerso nella sospensione, che si va formando nel becher, e deve essere mantenuto nel range tra 9 e 10. L'apparato di sintesi si può vedere in Figura 9. La soluzione che si ottiene, di un bianco lattiginoso, deve essere fatta maturare per 18 ore a 60 °C con agitazione costante pari a quella utilizzata durante la sintesi. Questo passaggio serve a permettere l'accrescimento della sospensione che sarà poi più facile da filtrare e lavare.

**Tabella 2. Nome e descrizione delle diverse idrotalciti sintetizzate**

	<b>Soluzione A</b>	<b>Soluzione B</b>
<b>HT1</b>	256 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 187 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 2 L di acqua deionizzata	160 g NaOH 84,8 g $Na_2CO_3$ 2 L di acqua deionizzata
<b>HT2</b>	236 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 187 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 2 L di acqua deionizzata	160 g NaOH 84,8 g $Na_2CO_3$ 2 L di acqua deionizzata
<b>HT2*</b>	112 di CaO aggiunti in 2L di soluzione acquosa con 375 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	
<b>HT3</b>	128 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 118 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 187 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 2 L di acqua deionizzata	160 g NaOH 84,8 g $Na_2CO_3$ 2 L di acqua deionizzata

Successivamente si procede a filtrare e lavare le idrotalciti sintetizzate fino ad arrivare a pH neutro. Per spingere la filtrazione è utilizzata una pompa per il vuoto. Dopo la sintesi e il lavaggio, ogni sorbente idrotalcitico è stato essiccato in stufa per 24 ore a 120 °C così da eliminare completamente l'acqua contenuta al suo interno. Successivamente sono trattati termicamente per ottenere i rispettivi ossidi misti. In particolare sono state scelte le temperature di 400°C con stasi di 4 ore per HT1 e di 900 °C con stasi di 3 ore per HT2, e HT3. Le temperature sono state scelte in base alle curve di equilibrio di calcinazione in modo tale che per ogni materiale fosse completa la trasformazione da idrossidi e carbonati nei relativi ossidi.



**Figura 9. Sintesi di idrotalcite a pH costante**

Per evitare lo step di filtrazione dell'idrotalciti e tentare di conferire al sorbente una maggiore resistenza meccanica, si è sintetizzato il campione HT2\*, avente lo stesso rapporto molare Ca/Al=2 di HT2, e seguendo un metodo di sintesi *wet mixing* (Li et al., 2005; Zamboni, 2013) che porta alla formazione di un sorbente CaO-mayenite.

L'ossido di calcio viene preventivamente calcinato a 900°C per 3 h, per evitare la presenza di idrossidi e carbonati che inficerebbero la quantità di Ca effettivamente impiegati nella sintesi (Figura 10.1)

Ottenuto il CaO si procede a sciogliere il nitrato di alluminio nonaidrato in acqua distillata fino a sua completa solubilizzazione. La soluzione ottenuta viene collocata su una piastra riscaldante sotto agitazione magnetica Argo Lab MD2 - Pro; quando la temperatura raggiunge i 40-45°C, si aggiunge CaO alla soluzione (Figura 10.2). Si impone:

$$T = 70 \text{ °C per } 1 \text{ h, a } 350 \text{ rpm.}$$

Durante questa fase il CaO reagisce con l'acqua distillata a dare idrossido di calcio secondo la reazione esotermica:



Si mantiene per un'ora sotto intimo mescolamento, durante il quale l'acqua evapora e si forma un precipitato slurry (Figura 10.3). Il prodotto ottenuto viene quindi essiccato in stufa per 12 ore a 120°C (Figura 10.4).

Durante la calcinazione l'idrossido di calcio e il nitrato di alluminio si decompongono rispettivamente in CaO e allumina secondo le seguenti reazioni:



10.1. CaO calcinato a 900°C per 3 h



10.2. Mixing nitrato Al e CaO 70°C; 1 h



10.3. Slurry

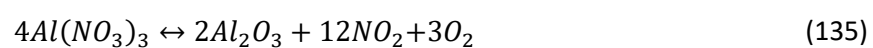


10.4. Post essiccazione 120°C; 12 h



10.5. Post calcinazione 900°C; 3 h

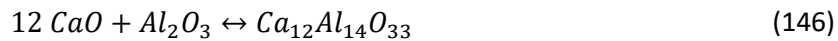
Figura 10. Metodo Wet Mixing



Successivamente il prodotto essiccato in stufa a 120 °C per 12 ore (Figura 10.4) viene sottoposto al trattamento termico in muffola:

T = 900 °C con stasi di 3 h, rampa di riscaldamento 10 °C/min

Durante tale calcinazione, CaO e allumina reagiscono allo stato solido generando mayenite, sulla quale rimane interdistribuito il CaO in eccesso secondo la reazione:



Si osserva che il campione in muffola viene disposto in sei crogioli (Figura 10.5) in modo da avere la superficie del materiale il più possibile esposta, raggiungere il più uniformemente possibile i 900°C e far avvenire la formazione di mayenite nel modo più uniforme possibile.

HT1 è stata impregnata con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 20% in peso, utilizzando tecnica di *wet impregnation* in rotavapor date le notevoli quantità di materiale da trattare, assicurando un continuo rimescolamento della polvere e quindi un intimo contatto con la soluzione (Figura 11). Il campione sarà identificato con la sigla HT1K.



**Figura 11. Wet impregnation in rotavapor**

La quantità di carbonato di potassio è il 20% sul peso del sorbente calcinato. Il campione calcinato è poi essiccato di nuovo a 120 per 24 h e soggetto al trattamento termici di 400 °C per 4 h. In Tabella 2 sono riportati il nome dei composti sintetizzati e caratterizzati nel corso dell'attività oggetto del presente rapporto.

Ogni sintesi è stata ripetuta fino ad ottenere la quantità totale di materiale calcinato: 1kg di HT1K, 1kg HT2\*, 1kg di HT3 e 200g di HT2.

Un campione di idrotalcite commerciale impregnato di carbonato di potassio fornito dall'ENEA e denominato PMG70K, è stato preso in esame nei test di caratterizzazione.

### 3.2 Caratterizzazione

La caratterizzazione dei sorbenti è stata effettuata dopo la sintesi e dopo i cicli di cattura effettuati presso il centro ENEA Trisaia. L'analisi XRF è stata usata per verificare il rapporto nominale tra gli elementi, l'FT-IR è stata usata per identificare i legami molecolari, gli spettri XRD per identificare le fasi cristalline presenti nei campioni, l'analisi BET-BJH per determinazione della porosità dei materiali, le micrografie al SEM-EDX per lo studio della morfologia dei campioni, l'analisi TGA per l'identificazione delle temperature di decomposizione e la valutazione della capacità sorbente prodotto su scala maggiore.

#### 3.2.1 Spettroscopia di fluorescenza ai raggi X (XRF)

La spettrometria XRF (*X-Ray Fluorescence*) è una tecnica di spettroscopia in emissione di raggi X che permette l'identificazione degli elementi chimici che sono presenti nel campione esaminato. Lo studio della radiazione di fluorescenza permette di stabilire la presenza di un determinato elemento e, utilizzando un'appropriata metodologia di misura e di analisi dei dati, di stabilirne la concentrazione nel campione.

Per l'analisi XRF dei campioni si è deciso di utilizzare o campioni post essiccati dopo la fase di lavaggio o campioni calcinati in quanto trattamenti termici non modificano il rapporto dei cationi del sorbente.

Si è usato lo strumento Ametek - Spectro Xepos III (Figura 12), basato sul metodo dell'analisi della fluorescenza dei raggi X a dispersione d'energia (ED-XRF) grazie al quale è possibile studiare campioni sia solidi sia liquidi; in particolare si può condurre un'analisi qualitativa-semiquantitativa in cui, pur individuando gli elementi presenti, se ne ottiene solo una stima delle loro concentrazioni, mentre per i campioni inseriti sotto forma di pastiglie è possibile ottenere un'analisi quantitativa. Ai fini della prova eseguita si è proceduto con una pastigliatura dei campioni con le quantità di polveri inferiori ai 4-5 g necessari ad effettuare un'analisi quantitativa, è stata pertanto utilizzata la metodologia semiquantitativa.

Lo strumento è costituito da un rilevatore che non rileva la presenza di elementi più leggeri del magnesio.

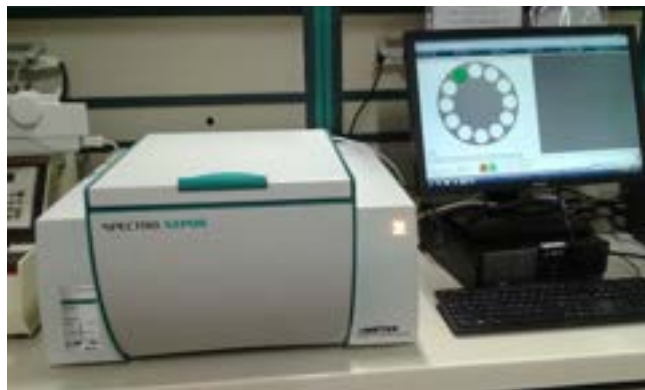


Figura 12. Fluorescenza a raggi-X Ametek- Spectro Xepos III

#### 3.2.2 Analisi FTIR

L'analisi IR è una tecnica spettroscopica basata sull'assorbimento, caratteristico di ogni sostanza, di una radiazione con lunghezza d'onda  $\lambda$  variabile tra 0,8 e 100  $\mu\text{m}$  e fornisce informazioni sui gruppi funzionali presenti nella molecola, attraverso l'acquisizione di segnali dovuti ai moti vibrazionali, le cui frequenze caratteristiche sono funzione delle masse degli atomi e delle distanze e angoli di legame. In generale, nello spettro elettromagnetico la radiazione IR si trova tra la luce visibile e le microonde. Di solito lo spettro IR è diviso in tre regioni: vicino ( $\lambda=0,8-2,5 \mu\text{m}$ ), intermedio ( $\lambda= 2,5-25 \mu\text{m}$ ) e lontano ( $\lambda= 25-100 \mu\text{m}$ ) infrarosso.

La regione che tipicamente viene adottata per l'acquisizione degli spettri IR dei composti è quella compresa nell'intervallo di lunghezze d'onda 2.5-15  $\mu\text{m}$  ( $4000-650 \text{ cm}^{-1}$ ). L'intervallo compreso tra 2.5 e 8  $\mu\text{m}$  è la zona ad alta frequenza dove solitamente cadono i segnali di assorbimento della maggior parte dei gruppi funzionali di una molecola, mentre la restante parte è solitamente indicata come regione delle *fingerprint*, poiché in questa regione di  $\lambda$  lo spettro è particolarmente influenzato dalla specifica struttura della molecola.

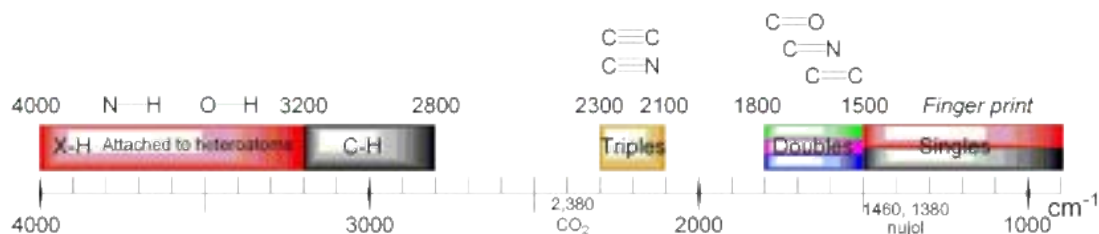
In un tipico spettro infrarosso, le frequenze, espresse in termini di numero d'onda  $\nu$  o lunghezza d'onda  $\lambda$ , sono riportate in ascissa e la percentuale di trasmissione è in asse y. La frequenza teorica di assorbimento è data dalla seguente espressione:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (15)$$

dove

- k è la costante elastica del legame;
- c è la velocità della luce;
- $\mu$  è la massa ridotta di un sistema biatomico.

Ciò implica che minore è la massa e maggiore è la costante elastica del legame, maggiore è la frequenza di assorbimento. Tuttavia, questo valore teorico può essere modificato da fattori chimici quali i legami a idrogeno intramolecolari, gli effetti induttivi, gli effetti di risonanza, effetti sterici e di deformazione. La Figura 13 mostra le regioni di interesse del medio infrarosso.



**Figura 13. Bande caratteristiche del medio infrarosso in funzione del numero d'onda in  $\text{cm}^{-1}$**

Nelle analisi è stato utilizzato un FT-IR Nexus 870 ThermoNicolet (Figura 14), con sorgente ad incandescenza Global a luce bianca (lampada al Tungsteno) per l'emissione dello spettro continuo di radiazioni IR, e laser classe II a di 2mW HeNe per l'emissione del raggio di riferimento interno.



**Figura 14. Spettrofotometro ad Infrarosso Nexus Thermo Nicolet**

A differenza dei tradizionali spettrofotometri a dispersione, uno spettrofotometro a trasformata di Fourier impiega un interferometro di Michelson: i raggi della luce infrarossa policromatica della sorgente, anche se sono stati riuniti dallo specchio semi-riflettente, seguono un percorso ottico differente, determinando a

seconda del ritardo  $\delta$ , interferenze distruttive o costruttive. Un interferogramma è un'onda sinusoidale, ottenuta come somma di ogni singola radiazione monocromatica di luce della sorgente. L'intensità della radiazione  $I$ , che raggiunge il rivelatore, è funzione del ritardo  $\delta$

$$I(\delta) = B(\nu) \cos(2\pi\delta\nu) \quad (16)$$

dove

$B(\nu)$  è l'intensità della luce della sorgente in funzione della frequenza;  
 $\nu$  è la frequenza di una singola radiazione monocromatica.

L'interferogramma viene poi trasformato in uno spettro tradizionale a infrarossi tramite la trasformata di Fourier.

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\delta\nu) d\delta \quad (17)$$

In pratica, lo spettro del campione viene ottenuto in primo luogo dalla registrazione dell'interferogramma sorgente e poi trasformandolo nello spettro di emissione corrispondente. Il rivelatore è un dispositivo che trasforma la radiazione IR in un segnale elettrico che viene poi inviato al computer; a questo scopo sono impiegati cristalli piroelettrici di DTGS (solfato di triglicina deuterato) veloci e affidabili.

#### Preparazione del campione: pastiglia di KBr

I campioni solidi vengono dapprima macinati in un mortaio di agata con pestello e mescolati con bromuro di potassio. Questa miscela di polveri è pressata in una pressa meccanica per formare una pastiglia traslucida. Il campione e il KBr devono essere perfettamente asciutti (Cozzi et al., 1997).

#### **3.2.3 Analisi diffrattometrica ai raggi X (XRD)**

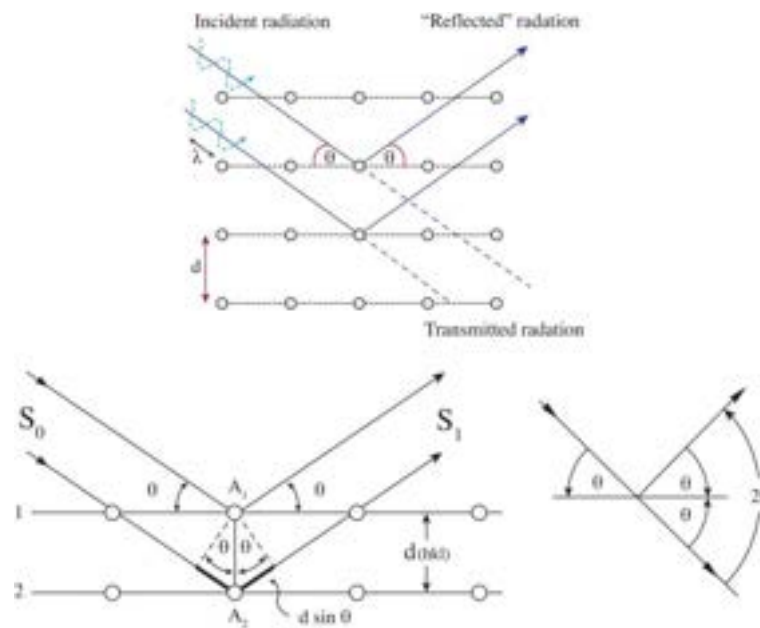
La diffrazione ai raggi X (XRD) permette di identificare e quantificare le fasi cristalline presenti in campioni solidi, analizzati in forma di polveri.

Quando un fascio di raggi X monocromatici, con lunghezza d'onda paragonabile alla distanza tipica interatomica ( $\sim \text{\AA}$ ), colpisce il materiale, la radiazione viene diffusa in tutte le direzioni. A determinati angoli, la radiazione incidente sulla superficie del materiale cristallino è rafforzata in intensità, dando luogo a picchi di diffrazione per via di fenomeni di interferenza costruttiva tra le onde diffuse dai diversi atomi posti su determinate famiglie di piani cristallografici. I caratteristici picchi di diffrazione quindi sono direttamente collegati alla struttura cristallina e quindi alle fasi presenti nel materiale in esame. La condizione per avere interferenza costruttiva della radiazione proveniente dal materiale è data dalla legge di Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda \quad (18)$$

dove

$\vartheta$  è l'angolo di incidenza della radiazione X sul materiale;  
 $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione X;  
 $d_{hkl}$  è la distanza interplanare di una particolare famiglia di piani cristallini;  
 $hkl$  sono indici di Miller;  
 $n$  è un numero intero.



**Figura 15. Rappresentazione geometrica della Legge di Bragg: piani semiriflettenti (Massaccesi, 2016)**

Ogni fase cristallina è correlata alla presenza di diversi picchi di Bragg, e può essere quindi identificata dal confronto dello spettro di diffrazione sperimentale con un database di riferimento internazionale, l'*Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*.



**Figura 16. Diffrattometro PANalytical X'Pert PRO**

Le misure di diffrazione a raggi X sono effettuate mediante un diffrattometro PANalytical X'Pert PRO (Figura 16) a geometria Bragg-Brentano, con anticatodo di Cu ( $\text{CuK}\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ ), e dotato del software HighScore Plus per l'elaborazione dei dati sperimentali. La geometria del diffrattometro utilizzata per le misure è di tipo  $\theta$ - $\theta$ : il rivelatore ruota alla stessa velocità angolare della sorgente, mentre il campione resta in posizione orizzontale, ruotando su sé stesso alla velocità scelta.

Il diffrattogramma prodotto viene misurato, registrato e interpretato da un sistema di controllo computerizzato.

Nelle analisi svolte si utilizza il metodo delle polveri che presenta i seguenti vantaggi:

- la sostanza non richiede particolari accorgimenti per la preparazione;
- è necessaria una piccola quantità di campione;
- la prova non è distruttiva e dopo l'analisi il campione rimane inalterato ed è quindi recuperabile.

Le caratteristiche tecniche del diffrattometro utilizzato e la configurazione scelta per effettuare le analisi in esame sono di seguito elencate:

- generatore di raggi X: tensione di 40 kV, corrente di 40 mA;
- tubo a raggi X con anodo di Cu:  $K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$ ;  $K\alpha_2 = 1,544426 \text{ \AA}$ ;  $K\beta = 1,39225 \text{ \AA}$ ;
- soller slit sul fascio incidente da 0,04 rad che minimizza la divergenza assiale del fascio incidente;
- divergence slit da  $\frac{1}{4}^\circ$  per attenuare la divergenza laterale del fascio incidente;
- stage porta campione orizzontale con spinner per la rotazione del campione in analisi, gestito via software, con velocità di rotazione impostata a 1 giro/sec;
- anti-scatter slit da 8 mm sul fascio diffratto che minimizza lo scattering del porta-campione e dell'aria. L'antiscatter è una fenditura che limita gli effetti della luce diffusa in genere è il doppio della fenditura incidente, quindi:  $\frac{1}{2}^\circ$ ;
- receiving slit: collima lateralmente la radiazione diffratta;
- soller slit sul fascio diffratto da 0,04 rad, che ne riduce la divergenza assiale;
- monocromatore: filtro di Ni necessario a sopprimere la  $K\beta$  della radiazione del Cu (raggio diffratto) e della fluorescenza indesiderata del campione;
- rivelatore a stato solido PIXcel1D, che misura l'intensità della radiazione diffratta;
- goniometro verticale a geometria  $\theta:\theta$  con raggio di 240 mm.

Il campione viene ridotto in polvere ( $<125 \mu\text{m}$ ), in modo da ottenere un orientamento casuale dei cristalli rispetto al fascio di raggi X, e depositato sul porta campioni, un monocristallo di silicio a zero background. Per far aderire le polveri, è stato utilizzato etanolo, sostanza altamente volatile e non interagente con i campioni in esame.

I dati sono stati raccolti attraverso una scansione in continuo nelle seguenti condizioni sperimentali:

- Sample mode: reflection (si può lavorare anche in trasmissione, ma si sceglie di lavorare in riflessione);
- Range angolare [ $2\theta$ ]: 5-80°. Generalmente non si scende sotto i 5° per non prendere il segnale di fluorescenza del porta campione;
- Step size [ $2\theta$ ]: 0,026°/step. È il passo angolare con cui si sposta il rivelatore;
- Time per step: 200 s/step. È il tempo in cui il rivelatore acquisisce il segnale in corrispondenza ad ogni step angolare;
- Tempo acquisizione totale: 1:00:00 (h:m:s);
- Velocità di rotazione: 1 giro/secondo;

### 3.2.4 Porosimetria BET e BJH

Il porosimetro utilizzato per esaminare i campioni è il modello Nova 1200e Alfatest (Figura 17) che consta di una sezione di degassaggio e una di analisi. Nello specifico esso presenta due stazioni di degassaggio che possono operare anche in contemporanea, e di stazione di analisi, nella quale avviene l'alloggiamento del campione e, quindi, dove effettivamente si effettua la prova. Attraverso il computer collegato al macchinario sono state impostate le condizioni di lavoro e controllato in tempo reale il processo.



**Figura 17. Porosimetro ad azoto mod. Nova 1220e Alfatest**

Il porta campione utilizzato è una buretta di vetro dal collo molto allungato con una svasatura inferiore dove si alloggia il materiale che può avere qualsiasi pezzatura. È stato inserito un riduttore di volume all'interno con lo scopo di:

- ridurre il volume morto, che nelle analisi in genere è proporzionale all'errore di misura finale;
- rendere più difficoltosa la risalita della polvere che costituisce il campione in fase di degasaggio, dannosa per il macchinario. Tale inconveniente è già limitato dalla forma allungata della buretta. Ogni buretta viene tarata, e la taratura è salvata nel software.

Prima di procedere con l'analisi vera e propria, è stato effettuato un degasaggio del porta campione riempito del materiale da analizzare. Contemporaneamente, il campione posto nell'apposita buretta è stato riscaldato con l'ausilio di camicie apposite fornite di termocoppie. Tale operazione è necessaria per eliminare tutta l'umidità presente, sia l'acqua tal quale sia quella di legame. Questa fase è molto importante poiché il campione potrebbe essere umido, o all'interno potrebbero essere presenti dei gas adsorbiti, caso in cui l'azoto immesso troverebbe pori già occupati e la misura sarebbe affetta da approssimazione per difetto; si rende perciò necessario liberare l'intera superficie del campione in modo che la quantità di azoto che penetra nei pori si possa correttamente associare alla misura dell'area superficiale del campione stesso. La temperatura è stata scelta tenendo conto del materiale trattato. La parte iniziale della misura è importante per individuare il monostrato; man mano che la pressione comincia ad aumentare, l'azoto comincia a condensare all'interno dei pori e li va a riempire completamente. Quando la fase di degasaggio è conclusa, la pressione all'interno della buretta è molto bassa, quindi vi è la possibilità di contaminazione del campione attraverso rientri di aria; per evitare questo problema, si inietta He (gas inerte) tramite un'apposita valvola fino alla pressione atmosferica, in modo tale da scongiurare qualsiasi contaminazione del campione. Fatto questo, previo raffreddamento, è stato determinato il peso del campione, che è quello ottenuto dopo il degasaggio e l'eliminazione di tutta l'acqua presente. Una volta eseguita la pesata si fa partire l'analisi, che consiste nell'evacuazione dell'He, e nell'immissione graduale di azoto gassoso in modo tale che quest'ultimo penetri all'interno delle porosità. Il campione è stato quindi posizionato nella stazione di analisi. Per monitorare durante la prova la pressione di riferimento, affinché si possa calcolare passo per passo la pressione relativa ( $P/P_0$ ), è presente una sonda esterna incamiciata. Il software in dotazione con NOVA 1220e, ed installato in una normale stazione PC, permette di specificare le condizioni di lavoro, i parametri e tutte le variabili che caratterizzano il processo. Per prima cosa la macchina effettua il leak test: una fase preliminare

per verificare che non ci siano eventuali perdite durante il processo, che possono riguardare sia il porta campione sia il circuito interno. Finita la fase di leak test il sistema ha avviato le fasi di adsorbimento-desorbimento dell'azoto da parte del campione in esame. La strumentazione esegue cinque misurazioni e fornisce come risultato finale la loro media aritmetica.

L'analisi BET (il cui nome deriva dai suoi ideatori Brunauer-Emmet-Teller) è la tecnica più importante per misurare l'area superficiale totale di un solido, il volume dei pori e la loro distribuzione con opportuni metodi e algoritmi. È un'analisi non distruttiva del campione e si basa sul fenomeno del fisisorbimento (o adsorbimento fisico) di un gas inerte, in genere azoto. Mediante la misura sperimentale delle isoterme di fisisorbimento di N<sub>2</sub>, alla temperatura di ebollizione dell'N<sub>2</sub> stesso (77 K), è possibile determinare quando si è raggiunto un monostrato statistico, cioè quando nell'isoterma la quantità di gas adsorbita equivale al ricoprimento completo di un solo strato.

Conoscendo il numero di molecole di gas necessarie a coprire la superficie del solido con un monostrato e nota l'area occupata da una singola molecola (per l'azoto 16,2 Å) è possibile calcolare l'area superficiale del solido in esame.

Le isoterme di adsorbimento si ottengono riportando, in un riferimento cartesiano, il volume di N<sub>2</sub> adsorbito a una certa temperatura in funzione della pressione di adsorbimento, espressa come pressione relativa P/P<sub>0</sub> in cui P<sub>0</sub> è la pressione del vapore saturo del gas alla temperatura di lavoro.

Il volume specifico di azoto adsorbito permette la determinazione dell'area superficiale specifica (tecnica BET), del volume specifico e del diametro dei pori con il metodo BJH (Brunauer-Emmet-Halenda).

L'equazione più generale in grado di soddisfare le isoterme di adsorbimento è quella ricavata da Brunauer, Emmett e Teller (BET) ed è utilizzata per l'elaborazione dei dati da parte della strumentazione.

In tale modello è contemplato l'adsorbimento multistrato e si distinguono due possibili interazioni fondamentali: adsorbato-superficie e adsorbato-adsorbato, quest'ultima di tipo "verticale" (interazione attrattiva). L'interazione adsorbato-adsorbato verticale è indipendente dallo strato considerato, mentre l'interazione adsorbato-adsorbato nello stesso monostrato (orizzontale) è considerata trascurabile rispetto all'interazione adsorbato-superficie.

Si assume che il sistema è costituito da infiniti strati che seguono il modello di Langmuir, con le seguenti ipotesi:

- la superficie è considerata omogenea; le molecole adsorbite sono fisse nel sito di adsorbimento;
- tra le molecole adsorbite non ci sono interazioni laterali;
- le molecole adsorbite sono fisse nel sito di adsorbimento.

L'equazione di BET è la seguente:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c \cdot \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \cdot \left[1 + (c - 1) \cdot \frac{P}{P_0}\right]} \quad (19)$$

dove:

V = volume di fluido adsorbito proporzionale alla massa di gas adsorbita m;

V<sub>m</sub> = volume di fluido necessario a completare il monostrato, proporzionale alla massa di gas m<sub>0</sub> (quantità di fluido necessaria a completare il monostrato);

P = pressione del gas adsorbito all'equilibrio dinamico;

P<sub>0</sub> = pressione di saturazione del gas usato come adsorbato alla temperatura a cui è eseguita la misura;

c = costante BET relativa alla entalpia di adsorbimento, espressa come:

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R \cdot T}\right) \quad (20)$$

dove  $E_1$  rappresenta l'entalpia di adsorbimento del primo strato ed  $E_L$  l'entalpia per tutti gli altri strati ed equivale all'entalpia di liquefazione.

La relazione di BET può essere linearizzata nell'intervallo  $0,05 < P/P_0 < 0,35$ :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c - 1}{V_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (21)$$

Riportando su di un grafico la seguente espressione, tramite la pendenza della retta e l'intercetta è possibile calcolare il  $V_m$  e la costante di BET.

Questa teoria presenta delle limitazioni in quanto in realtà si adatta bene solo alle isoterme di adsorbimento di tipo II e IV ed è valida solo per valori di pressione relativa tra 0,05 e 0,35.

Noto  $V_m$  è possibile avere una stima dell'area superficiale tramite la seguente espressione:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot a_m}{m \cdot V_L} \quad (22)$$

dove:

- $N_A$  è la costante di Avogadro pari a  $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;
- $a_m$  è l'area ricoperta da una molecola di azoto ed è pari a  $0.162 \text{ nm}^2$ ;
- $V_L$  è il volume molare dell'azoto pari a  $22.414 \text{ l/mol}$
- $m$  è la massa di gas adsorbito, proporzionale a  $V$ ;
- $S_{BET}$  è la superficie specifica del solido espressa in  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Il limite di rilevabilità dello strumento è di  $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ , cioè al di sotto di tale valore l'errore che si commette è maggiore.

L'adsorbimento di un gas sulle superfici di polveri e solidi viene anche utilizzato per la determinazione della distribuzione della dimensione dei pori. Le dimensioni dei pori, infatti, possono essere determinate dai dati di adsorbimento o desorbimento delle isoterme tramite metodi di calcolo iterativo. Il metodo più comunemente usato nei software di elaborazione dei dati sperimentali, è quello ad integrazione numerica BJH (Barrett, Joyner, Halenda). Il metodo BJH è un procedimento di tipo matematico tramite il quale si ricava la curva di distribuzione del diametro dei pori a partire dall'equazione di Kelvin, che mette in relazione il raggio  $r_k$  con la pressione relativa  $P/P_0$ , in corrispondenza della quale si verifica la condensazione capillare di  $N_2$  all'interno dei pori di quella determinata grandezza:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_L}{r_k \cdot R \cdot T} \quad (23)$$

dove:

- $P$  è la pressione di vapore all'equilibrio;
- $P_0$  è la pressione di saturazione;
- $\gamma$  è la tensione superficiale;
- $V_L$  è il volume molare;
- $r_k$  è il raggio di kelvin;
- $R$  è la costante universale dei gas;
- $T$  è la temperatura assoluta;

Le ipotesi su cui si basa il modello sono: pori cilindrici aperti e assenza di pori intercomunicanti.

In pratica il procedimento che si segue è quello di determinare l'isoterma di adsorbimento, cioè il volume adsorbito  $V_a$  al variare di  $P/P_0$  fino a  $P/P_0 = 1$ . Tramite l'equazione di Kelvin ed il metodo matematico BJH si ricava la curva integrale  $V_p = f(d)$ , che può essere differenziata ottenendo così la curva di distribuzione dei

pori. Tutta questa procedura di calcolo è eseguita in automatico dal software collegato alla strumentazione utilizzata.

### 3.2.5 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione (SEM: Scanning Electron Microscopy) genera un'immagine attraverso un tubo a raggi catodici sincronizzato con un fascio di elettroni che operano una scansione sulla superficie del campione.

La sorgente di elettroni è un filamento di tungsteno o esaboruro di lantanio che emette elettroni per effetto termoionico. Gli elettroni sono accelerati da una differenza di potenziale variabile da 0,3 e 30 kV, nel microscopio utilizzato per le analisi è di 20 kV. Un sistema di lenti elettromagnetiche focalizza il fascio sul campione. Gli elettroni passano quindi nel sistema di scansione dove sono deflessi da campi magnetici che permettono una scansione della superficie del campione. Il fascio incidente ha un movimento sincronizzato con il fascio di elettroni che eccita gli elementi fluorescenti dello schermo permettendo in tale modo di visualizzare l'immagine.

Appositi dispositivi consentono sia lo spostamento del fascio, consentendo l'esplorazione di piccole zone quadrate, sia spostamenti del campione rispetto al fascio, che permettono di variare non solo la zona in esame, ma anche l'inclinazione del campione rispetto al fascio.

All'interno del microscopio è necessario creare il vuoto:  $P = [10^{-4}; 10^{-5} \text{ mbar}]$  in modo da ridurre l'interazione tra elettroni e molecole di gas e quindi poter osservare il campione.

Gli elettroni del fascio incidente sono detti elettroni primari che interagendo con la superficie del campione, danno luogo all'emissione di:

- elettroni secondari (SE: secondary electron);
- elettroni retrodiffusi (BSE: back-scattered electron);
- raggi X;
- radiazioni elettromagnetiche nelle regioni: UV, visibile, IR;

Gli elettroni secondari (SE) sono generati per collisione del fascio primario con gli atomi sulla superficie del campione. Questi elettroni hanno bassa energia (1-10 eV), di conseguenza riescono ad uscire solo quelli che si generano in prossimità della superficie. Gli elettroni secondari forniscono immagini della topografia superficiale del campione in alta risoluzione e con eccellente profondità di campo.

L'elevata risoluzione spaziale è dovuta al fatto che gli elettroni primari possono essere focalizzati in un punto con dimensioni inferiori a 10  $\mu\text{m}$ .

Nell'interazione con il campione, alcuni elettroni primari urtano in modo elastico, nel senso che conservano la loro energia e possono essere riflessi dal campione a causa dell'interazione con i nuclei: sono gli elettroni retrodiffusi (BSE). Tale repulsione è legata alla densità elettronica, cioè al numero atomico, degli atomi presenti nel volume di campione che ha interagito con gli elettroni primari.

Gli elettroni retrodiffusi provengono da zone più profonde dei secondari perché hanno maggiore energia (10 keV). Il volume da cui provengono: diminuisce con l'aumentare del numero atomico ed aumenta all'aumentare dell'energia del fascio primario. Gli elettroni retrodiffusi hanno una direzione privilegiata di verso opposto rispetto alla direzione incidente: l'intensità maggiore è attorno alla direzione del fascio incidente. Se la superficie è piatta i BSE danno maggiori informazioni dei SE.

La risoluzione spaziale ottenibile in immagini da elettroni retrodiffusi è inferiore a quella ottenibile con gli elettroni secondari, ma i BSE permettono di ottenere la distribuzione spaziale delle varie fasi presenti nel campione. Questo fenomeno è detto *contrasto di fase* del campione ed avviene perché, la forma del volume di emissione degli elettroni retrodiffusi dipende, a parità di energia degli elettroni incidenti, dal numero atomico medio del campione: maggiore è il valor medio del numero atomico, maggiore sarà l'emissione di elettroni retrodiffusi e più chiara risulterà l'immagine. Di conseguenza i BSE si utilizzano soprattutto nei materiali compositi dove la diversità del numero atomico viene visualizzata con diverse tonalità di grigio. Il rivelatore per elettroni retrodiffusi è un anello che raccoglie gli elettroni in direzione opposta a quella del fascio incidente.

Il microscopio a scansione permette ingrandimenti da 10 fino a 200.000 volte. L'ingrandimento è definito come il rapporto tra la lunghezza del display e la lunghezza dell'area sottoposta a scansione. La risoluzione del SEM è 200 Angstrom.

Gli elettroni primari del fascio incidente sul campione emettono anche raggi X che sono utilizzati per effettuare un'analisi microscopica attraverso l'utilizzo di uno spettrometro a lunghezza d'onda (WDX) o uno spettrometro a dispersione di energia (EDX). Nell'analisi SEM si utilizza generalmente l'EDX.

Quando il fascio di elettroni primari colpisce il campione, si produce una radiazione X di fondo continua (Bremsstrahlung) ed anche un salto di livello atomico che provoca l'emissione di uno spettro caratteristico dei raggi X tipico degli elementi presenti sul campione esaminato.

L'intensità dei picchi relativi ad ogni elemento presente sono direttamente proporzionali alla concentrazione dello stesso. Lo spettro caratteristico dei raggi X emessi, va confrontato con le lunghezze d'onda caratteristiche delle varie specie chimiche in modo da poter risalire agli elementi presenti nel campione ed avere un'analisi chimica qualitativa.

Il rivelatore è costituito da un monocristallo di Si drogato con litio al quale viene trasferita l'energia dei fotoni X: è così che prende il nome di spettroscopia X a Dispersione di Energia (EDX).

Il Centro Microscopie dell'Università dell'Aquila, è fornito di un microscopio a scansione elettronica Philips XL30CP (Figura 18) accoppiato ad uno spettroscopio a dispersione X (EDX). Sono state effettuate le seguenti caratterizzazioni:

- la morfologia dei campioni è stata osservata attraverso immagini SEM ottenute dal microscopio;
- l'analisi chimica degli elementi presenti nei campioni è stata studiata tramite una microanalisi qualitativa EDX.

Si riportano le condizioni operative del microscopio elettronico SEM:

- Acc.V si definisce tensione di accelerazione la differenza di potenziale tramite la quale sono accelerati gli elettroni del fascio primario. Nel microscopio utilizzato è 20 kV.
- Spot è lo spot size: è un numero adimensionale che va da 0 a 10 e rappresenta le dimensioni del fascio incidente. Nel microscopio utilizzato si opera intorno ad un valore intermedio di 5, variabile di volta in volta.
- Magn sono gli ingrandimenti espressi come numero di volte (x) e corrispondono a una determinata grandezza misurata in  $\mu\text{m}$  si impostano dall'operatore nel corso dell'analisi.
- Det indica il tipo di detector utilizzato; in questo caso si opera con gli elettroni retrodiffusi BSE per una migliore osservazione nei materiali compositi.
- WD è la working distance, cioè la distanza tra l'ultima lente e il campione. Il valore utilizzato nelle prove è intorno a 10 mm.
- I conteggi sono variabili tra 1500 e 2000

Si effettua un'analisi morfologica su ogni campione attraverso delle immagini SEM a diversi ingrandimenti. Per individuare le specie chimiche presenti si eseguono delle microanalisi EDX. Per ogni campione viene fatta una EDX a zona, attraverso una media delle concentrazioni degli elementi presenti su un'area, ed alcune microanalisi puntuali, nelle zone di maggior interesse. Si analizzano tutti i campioni sintetizzati. Per confronto vengono poi analizzati i relativi campioni post-test, a seguito delle SEWGS condotte presso il Centro Ricerche ENEA Trisaia.

L'analisi SEM è svolta sui campioni tal quale, poi è stata eseguita una mappa EDX per visualizzare la distribuzione degli elementi presenti nelle particelle. La preparazione dei campioni alle analisi SEM comporta i seguenti trattamenti: per l'analisi sui campioni tal quale, dato che i materiali da analizzare sono costituiti da elementi non conduttivi, la preparazione richiede la deposizione di un sottile strato di oro (circa 10-20 nm) sulla superficie del campione, in modo da renderla conduttrice.

Questo processo è detto *metallizzazione* o *coating* e si conduce nello strumento: Agar auto sputter coater (Figura 19). Lo strumento è costituito da due piastre: sulla piastra superiore c'è una sottile lastra di oro, mentre su quella inferiore sono alloggiati i campioni, tramite il supporto di un portacampione. Allo strumento

è inviato un flusso di argon e tra le piastre si imposta una differenza di potenziale in modo che l'argon ionizza a ioni positivi e colpisce il target di oro.



Figura 18. Microscopio elettronico Philips

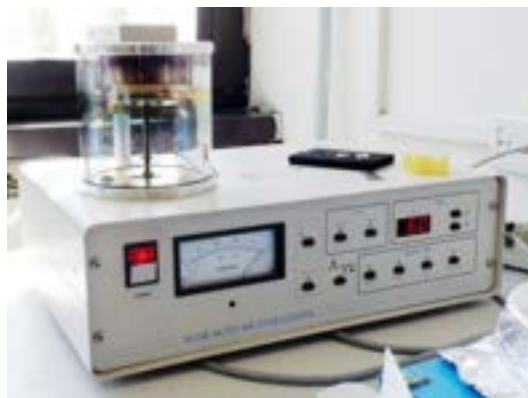


Figura 19. Agar auto sputter coater

Si produce un'evaporazione delle particelle di oro che vanno quindi a depositarsi sui campioni (Figure 20-23). Si imposta una corrente di 20 mA per un tempo di 60 secondi.



Figura 20. Metallizzazione campioni

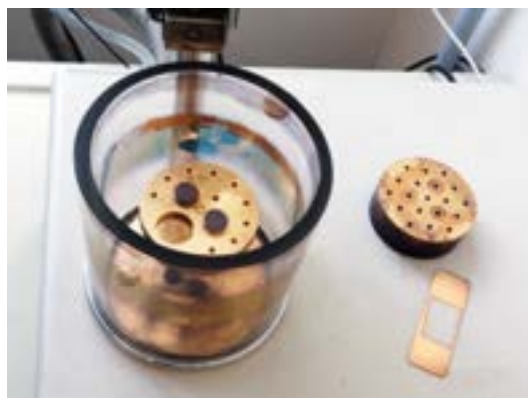


Figura 21. Piastra inferiore con campioni



Figura 22. Campioni pre-metallizzazione



Figura 23. Campioni post-metallizzazione

### 3.2.6 Termogravimetria (TGA)

Il lavoro svolto si è concentrato sullo studio della capacità di assorbimento della CO<sub>2</sub> nei sorbenti in condizioni di prove cicliche. In particolare si voluto studiare l'effetto che la percentuale in peso di CaO ha sulla capacità di assorbimento e sulla conversione di tali materiali, se sottoposti a test ciclici di cattura di CO<sub>2</sub>/rigenerazione. A tale scopo si effettuano in TGA in cui partendo dai campioni essiccati si riproduce la decomposizione

termica cui sarebbero stati sottoposti in muffola durante la calcinazione e successivamente si eseguono 10 cicli di assorbimento/desorbimento di CO<sub>2</sub>.

L'analisi termogravimetrica (TGA) viene realizzata sottoponendo il campione ad una scansione programmata di temperatura e misurando, in modo continuo, la variazione di massa in funzione della temperatura e del tempo. Si ottengono così le curve termogravimetriche.

L'ampiezza delle variazioni di massa registrate sono correlabili alla stechiometria specifica delle reazioni che avvengono durante il processo termico. Gli elementi che influenzano la misura termogravimetrica sono:

- *bilancia*: deve essere precisa ed accurata e produrre un segnale continuo in modo da poterlo registrare. Intervallo di funzionamento: 0,02-100 mg. Precisione: 0,01-1%.
- *dispositivi di riscaldamento*: riscaldatori a resistenza, radiazioni infrarosse, microonde o per trasferimento di calore da liquidi o da gas caldi;
- *porta campione*: tale da rendere trascurabili le variazioni di correnti di convezione che potrebbero interferire con le variazioni di massa;
- *termocoppie*: poste il più vicine possibile al campione, per la misura e il controllo della temperatura;
- *controllo dell'atmosfera*: si possono ottenere considerevoli vantaggi dalla composizione dell'atmosfera che circonda il campione. La maggior parte degli strumenti termogravimetrici hanno la possibilità di cambiare l'atmosfera intorno al campione o di operare sotto vuoto.

Tra queste la variabile che più influenza le curve TG è l'atmosfera che, oltre a variare la temperatura delle decomposizioni, può anche alterare le reazioni che hanno luogo: se si arricchisce l'atmosfera del prodotto di reazione, l'equilibrio termico che regola la reazione si sposta verso temperature più elevate; viceversa in atmosfera inerte o sotto vuoto, la reazione tenderà a spostarsi verso temperature più basse.

Le variabili che possono influenzare la misura sono: il *porta campione*, che deve essere chimicamente inerte e non deve trattenere parte del gas rilasciato durante la reazione; la *velocità di riscaldamento* da mantenere relativamente bassa per compensare l'inevitabile inerzia termica del sistema; la differenza fra la temperatura del campione rispetto al forno sarà tanto maggiore quanto maggiore è la velocità di riscaldamento. Variabili che possono aumentare l'*inerzia termica del sistema* sono: una quantità eccessiva di campione, le dimensioni delle particelle, una struttura cristallina non omogenea ed una capacità termica elevata. Il *calore di reazione* è una proprietà intrinseca della sostanza analizzata: un processo esotermico causa un surriscaldamento del campione e un errore nella lettura della temperatura abbassando la velocità di riscaldamento.

L'analisi termogravimetrica è stata condotta con un analizzatore Linseis L81 equipaggiato con un sistema di controllo dei gas L40/2053. Tale strumento è stato utilizzato per effettuare i test ciclici di assorbimento/desorbimento in presenza di CO<sub>2</sub>.

La termobilancia ha un intervallo di funzionamento di 0,02 – 100 g ed una precisione di 0,01 – 1 %. Un campione di 100 mg viene inserito in un crogiolo di allumina. Lo strumento registra la variazione di peso espresso in percentuale rispetto al peso iniziale. Dei flussimetri sono collegati allo strumento per alimentare il gas.



Figura 24. TG - DTA Linseis L81



Figura 25. Flussimetri e software collegati alla TG - DTA Linseis L81

Sono state effettuate in TGA una serie di prove cicliche di adsorbimento e desorbimento sul set di campioni in modo da determinare la capacità sorbente, nelle condizioni di prova di seguito descritte.

Per il campione HT1K, si è deciso di effettuare una prova di 10 cicli di calcinazione a 400 °C in flusso di azoto e carbonatazione a 350 °C in corrente di CO<sub>2</sub>. Il trattamento termico imposto è il seguente: con una rampa di 10 °C/min in flusso di azoto si giunge alla temperatura di 400 °C e il campione viene sottoposto ad una prima calcinazione per la durata di 4 ore (Figura 26).

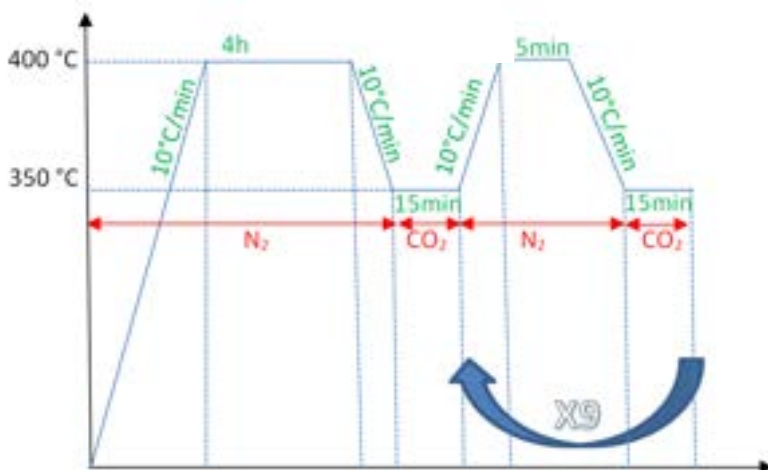


Figura 26. Condizioni operative per il campione HT1K

Per i campioni contenenti Ca (HT2\* e HT3) è optato per una temperatura di calcinazione di 900 °C tale da promuovere la formazione della fase mayenitica e calcinare completamente le fasi carbonatiche che si formano in seguito alla fase di assorbimento della CO<sub>2</sub>.

Nella stasi a 900 °C in N<sub>2</sub> per 3 ore avviene la calcinazione del materiale, ossia la decomposizione degli idrossidi e dei nitrati e il riarrangiamento delle fasi cristalline. Terminata tale fase, si porta il materiale alla temperatura di 600 °C; durante tale rampa di discesa si mantiene un flusso di N<sub>2</sub> per mantenere il campione rigenerato. Successivamente il materiale viene sottoposto alla carbonatazione a 600 °C per 15 minuti sotto una corrente di CO<sub>2</sub>. Durante tale fase avviene l'assorbimento della CO<sub>2</sub>. Terminata la stasi, si conclude il primo ciclo ed una rampa di 10 °C/min fino a 900 °C in flusso di azoto segna l'inizio del secondo ciclo. Si fissa un numero di cicli pari a 10 (Figura 27).

Il campione HT2 non è testato perché, pur avendo la stessa composizione del campione HT2\*, mostra una estrema fragilità che lo rende inutilizzabile per la preparazione di materiale granulare in previsione di applicazioni a scala significativa.

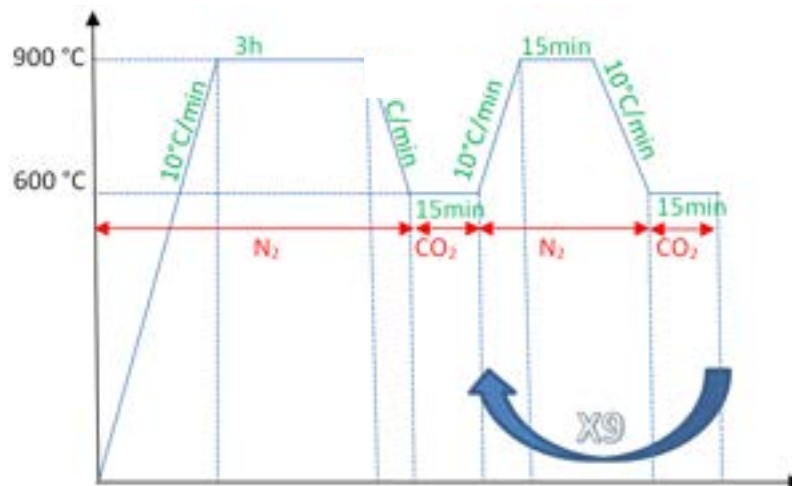


Figura 27. Condizioni operative per i campioni HT2\* e HT3

### 3.3 Discussione dei risultati

#### 3.3.1 Caratterizzazione.

##### XRF

Come analisi preliminare a tutte le altre è stata effettuata un XRF con tecnica semiquantitativa sui campioni essiccati e calcinati dei sorbenti. Dalla prima analisi si voleva capire se i composti idrotalcitici sintetizzati avevano i rapporti Mg/Al, Ca/Al e Mg/Ca/Al voluti. L'analisi XRF semiquantitativa dà la composizione dei campioni in termini dei rispettivi ossidi, pertanto conoscendo il peso del campione, il peso molare dell'ossido e la formula dell'ossido si possono ottenere il peso relativo delle diverse fasi.

L'elemento più leggero che l'allestimento dello SPECTRO XEPOS III consente di rintracciare è il magnesio nelle analisi semi-quantitative, mentre per i campioni liquidi e le analisi quantitative (pasticche) è il sodio.

Dalle analisi possiamo vedere che: per i campioni di sorbente il rapporto molare dei rispettivi cationi 2:1 è rispettato solo nel caso di HT2\* in cui il rapporto è pari a 2,09, confermando che il metodo di sintesi senza step filtrazione garantisce di conservare il rapporto molare iniziale del Ca e Al utilizzati.

Nel caso di HT1K e HT3, il rapporto Mg/Al risulta pari a 4,08, mentre Mg/Al/Ca= 2,03/1,18/1. Nel primo caso l'incongruenza può essere dovuta al tipo di analisi, semi-quantitativa, alla minore precisione di misura sugli elementi più leggeri e ad eventuale presenza di sodio, non completamente rimosso nella fase di filtrazione: quest'elemento sebbene non visibile per campioni solidi, potrebbe interferire con la misura del Mg.

Per quanto riguarda il campione HT3, a questi effetti, può cumularsi la maggiore solubilità del calcio, 2,7 g/l contro  $2,7 \cdot 10^{-7}$  dell'idrossido di alluminio e il conseguente dilavamento nella fase di filtraggio.

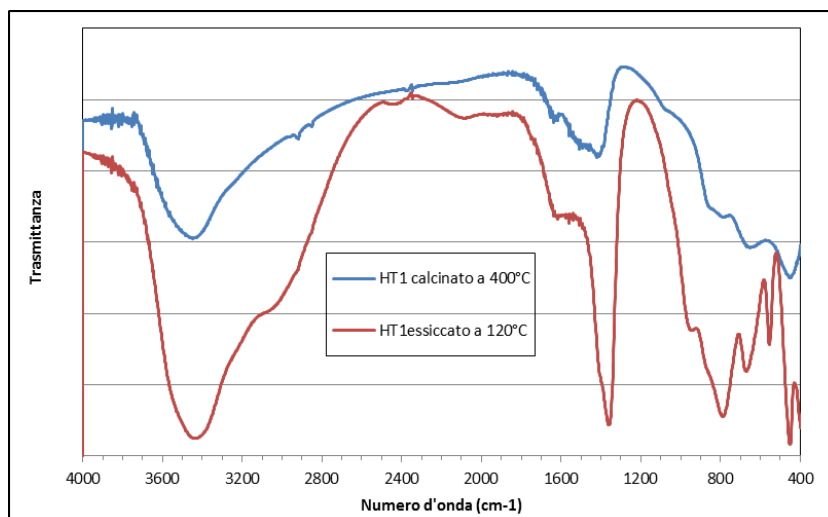
La percentuale di  $K_2CO_3$  nel campione di HT1K risulta pari al 17,45% molto prossimo al valore nominale del 20% in peso sul calcinato.

Il campione PMG70K mostra un rapporto molare Mg/Al = 6,22 e una percentuale in peso di del 7,77% (corrispondente al 27,53% se ci si riferisce al  $K_2CO_3$ ). Anche in questo caso il rapporto molare tra Mg e Al risulta inficiato da una sovrastima del Mg.

In Appendice A si possono ritrovare tutti i risultati degli XRF effettuati, per semplicità nella presentazione sono stati rimossi tutti gli elementi con peso atomico superiore allo zinco, che sono comunque presenti in concentrazioni minori dello 0,0001% e pertanto trascurabili rispetto agli elementi effettivamente presenti nel sorbente.

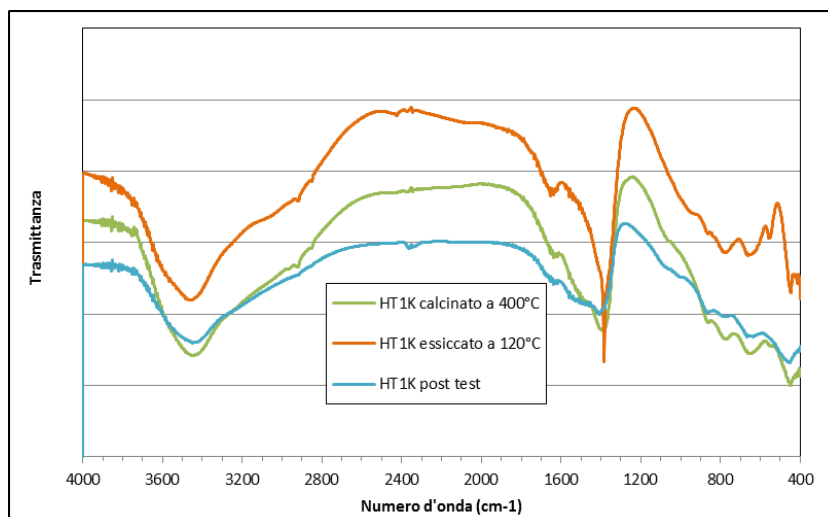
**FT-IR**

Si è deciso di effettuare un'analisi con la tecnica ad infrarossi per cercare di individuare meglio eventuali interazioni di gruppi funzionali sui materiali e, in particolare investigare l'eventuale presenza di idrocarburi (tar), contaminanti del syngas, depositi come fase amorfa. Lo spettro IR dei campioni non calcinati (Figure 28-33), nonché del campione PMG70 K tal quale e post test presenta una banda intensa tra 4000 e 2700  $\text{cm}^{-1}$  che rappresenta una sovrapposizione delle vibrazioni deformative dell'acqua fisisorbita, vibrazioni di gruppi OH strutturali, vibrazioni caratteristiche di  $\text{OH}^-$ - $\text{OH}^e/$  o  $\text{CO}_3^{2-}$ - $\text{OH}^-$ .



**Figura 28. FT-IR dei campioni HT1 essiccato a 120 °C e HT1 calcinato a 400 °C**

Il campione di idrotalcite essiccata presenta una forte e ampia banda di assorbimento tra i 1400 ed i 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Quando HT1 viene calcinato a 400 °C, ci sono ancora gli stessi due picchi, che Walspurger et al. (2008) hanno assegnato allo stretching asimmetrico  $\nu_3$  dei gruppi carbonato. Quando la calcinazione viene condotta a temperatura elevata, la banda del carbonato diminuisce, indicando che la  $\text{CO}_2$  viene rilasciata. La struttura idrotalcitica, determinata dalla regione *fingerprint* (1500 - 600  $\text{cm}^{-1}$ ) tende a ridursi nel campione calcinato. La regione del gruppo idrossilico (4000 - 2500  $\text{cm}^{-1}$ ) diminuisce anch'essa per effetto del trattamento termico (Poliandri, 2014). Resta visibile in HT1 calcinato (Figura 28), in HT1K calcinato essiccato e post test (Figura 29), HT2\* calcinato (Figura 30), HT2 essiccato e post test (Figura 31), HT3 essiccato e calcinato (Figura 32) un doppietto tra 2900-2800  $\text{cm}^{-1}$  imputabili alla vibrazione dei gruppi ossidrilici (2867-2961) come già riportato nel report RdS-PAR 2013-244.



**Figura 29. FT-IR dei campioni HT1K essiccato a 120 °C, HT1K calcinato a 400°C e HT1K post test**

In diversi spettri (HT1K post test- Figura 29, HT2 e HT3 post test Figure 31-32, e PMG70K Figura 33) Risulta presente il doppio picco caratteristico della vibrazione normale della CO<sub>2</sub> (2349 cm<sup>-1</sup> v3 O=C=O) che potrebbe essere presente nell'ambiente e nella stessa camera di misura.

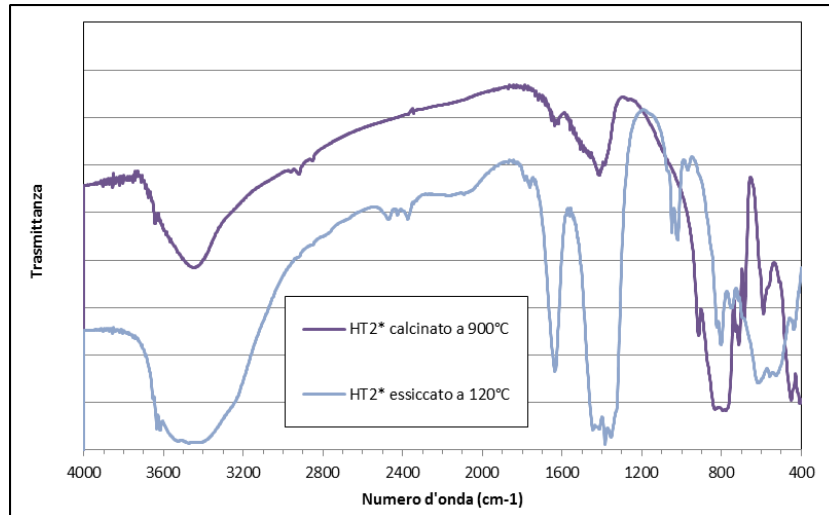


Figura 30. FT-IR dei campioni HT2\* essiccato a 120 °C, HT2\* calcinato a 900°C

Un picco piuttosto pronunciato si presenta a 3643 cm<sup>-1</sup> sia per HT2 post test che per HT3 calcinato entrambi trattati a 900 °C (Figura 31 e32) e si è trovato che corrisponde allo stretching OH del Ca(OH)<sub>2</sub> degli alluminati di calcio a 3645 cm<sup>-1</sup>. La banda simmetrica del carbonato e la vibrazione a 2507 cm<sup>-1</sup> non quasi è più visibili, mentre la regione dell'idrossile (2500 - 4000 cm<sup>-1</sup>) è, in ogni caso, sensibilmente ridotta.

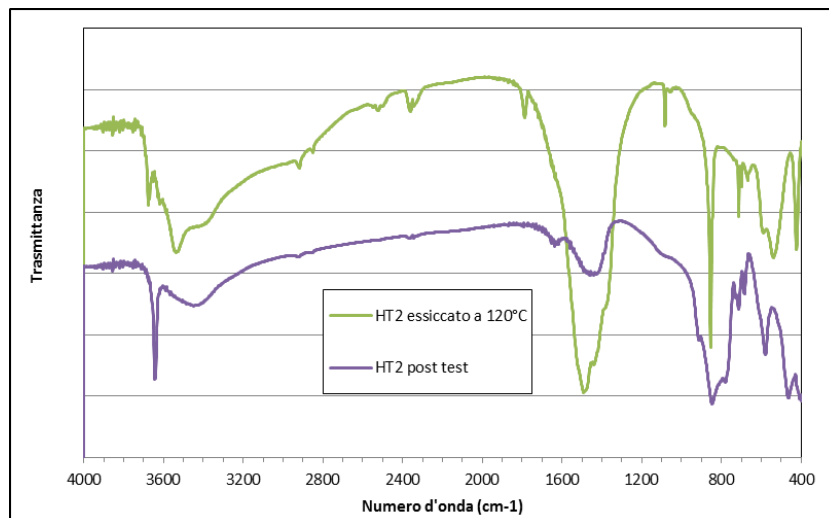


Figura 31. FT-IR dei campioni HT2 essiccato a 120 °C, HT2 post test

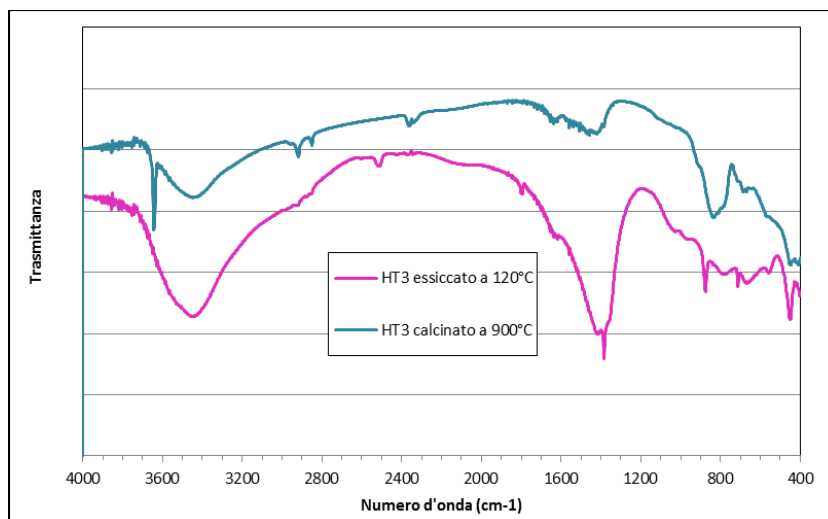


Figura 32. FT-IR dei campioni HT3 essiccato a 120 °C, HT3 calcinato a 900°C

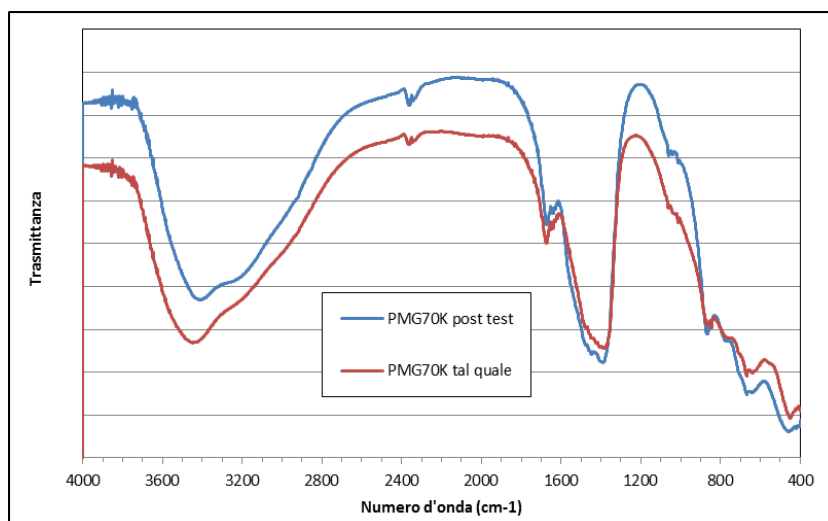
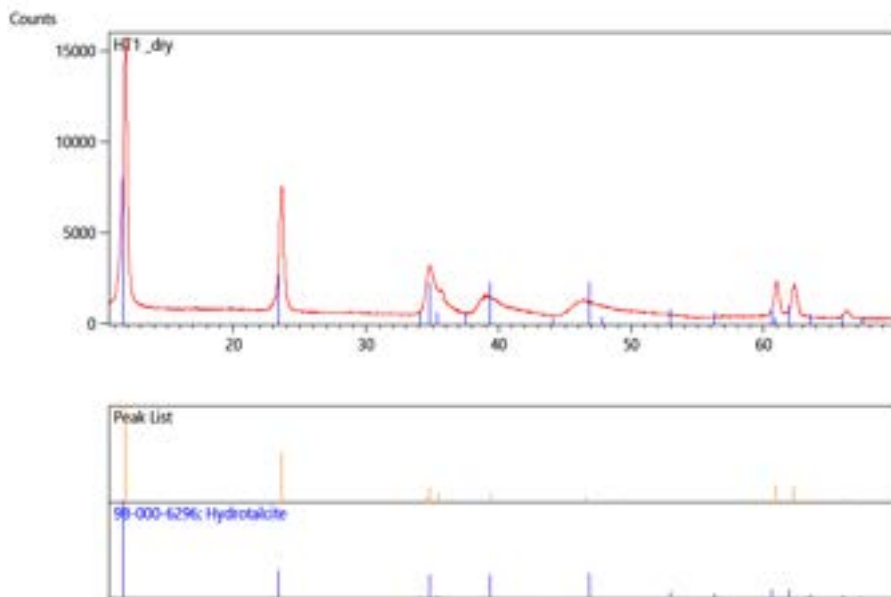


Figura 33. FT-IR dei campioni PMG70K tal quale e post test

Non si sono sostanziali differenze per il campione PMG70K tal quale e post test (Figura 33), in particolare non si nota bande caratteristiche di gruppi aromatici o organici che sarebbero stati sintomo di uno sporco causato dal tar presente nel syngas. Potrebbe risultare utile effettuare un'analisi FT-IR del gas reale, onde individuare inequivocabilmente gli spettri dei composti cercati da rinvenire sui campioni post test.

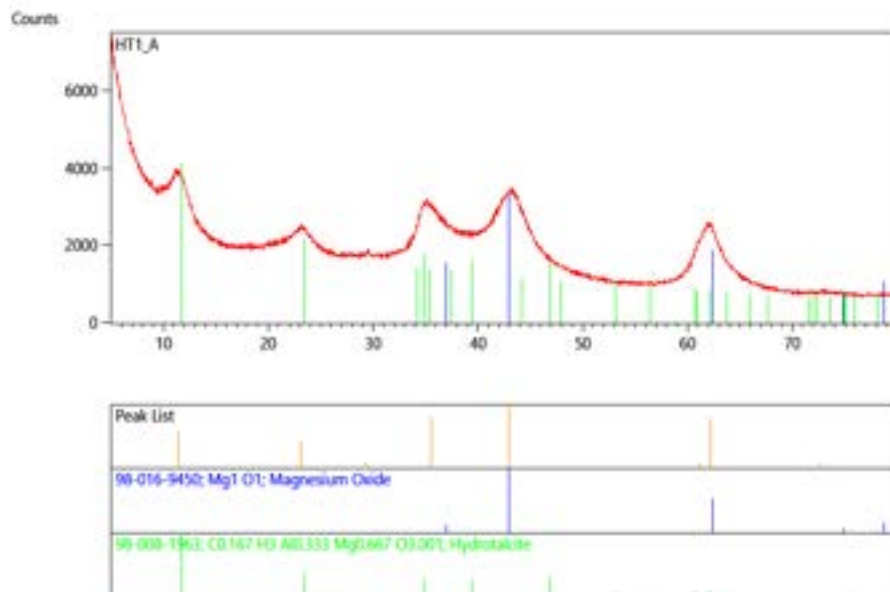
XRD

In HT1, il pattern dopo la sintesi e l'essiccazione a 120 °C (Figura 34) mostra una singola fase cristallina costituita dall'idrotalcite, ciò corrisponde a quanto si osserva nel pattern ottenuto nel RdS/2013/179 e RdS/2014/159, e la differente idratazione può essere dovuta a un'acquisizione di umidità da parte del campione o da una differente tecnica utilizzata dall'operatore, in particolare si usa l'etanolo per preparare il campione per l'XRD.



**Figura 34. XRD Pattern del HT1 essiccato per 24 h a 120 °C**

Dopo il trattamento a 400 °C si osserva (Figura 35), una parziale decomposizione dell'idrotalcite e la formazione dell'ossido di magnesio, mentre nel report Rds/2014/159, avendo calcinato a 500°C si notava la sola presenza degli ossidi corrispondenti ai metalli bi e trivalenti di Mg e Al.



**Figura 35. XRD Pattern del HT1 calcinato a 400 °C**

Si può vedere la calcinazione a 400 °C per 4 h dell'idrossido, che costituisce l'idrotalcite, ma non è visibile la formazione dell'ossido di alluminio che probabilmente partecipa alla fase amorfa del sorbente. Ciò può imputarsi alla non spinta cristallinità del campione dopo calcinazione, come si evidenzia anche dalla larghezza dei picchi e dal fondo molto alto, dovuto alla temperatura di calcinazione non troppo elevata e alla modalità di liberazione di acqua e CO<sub>2</sub> dal solido che rompono la struttura a doppio strato dell'idrotalcite. Ciò si può verificare confrontando con il pattern ottenuto in precedenza Rds/2013/179 per HT1 calcinato a 700 °C.

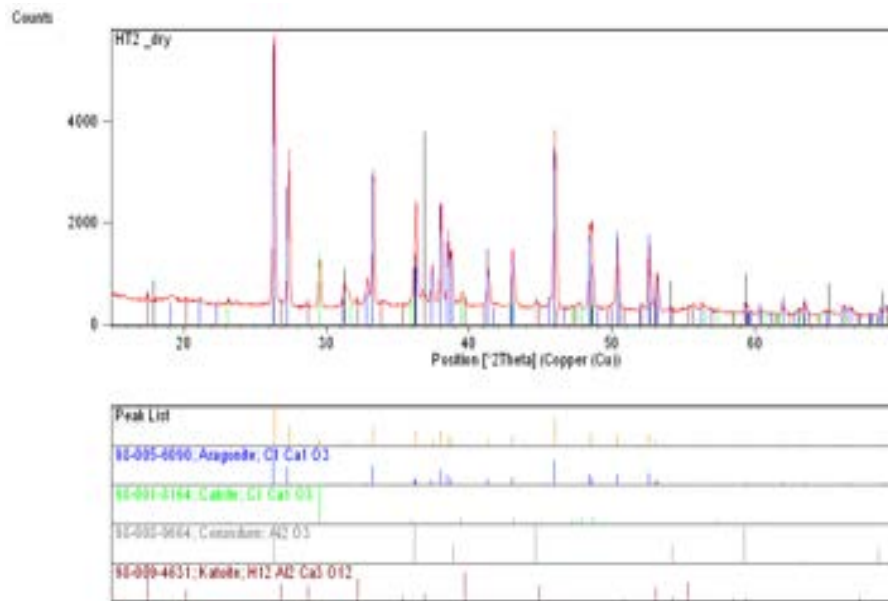


Figura 36. XRD Pattern per HT2 essiccato a 120°C per 24 ore

Per il campione HT2, la presenza di Ca non porta alla formazione della struttura a strati idrotalcitica (Figura 36), ma piuttosto alla formazione di carbonati di Ca e ossidi di Al, e la temperatura elevata, superiore a 800 °C, promuove la completa decomposizione del carbonato e la formazione di ossidi misti di Ca e Al. Ciò è evidente dallo spettro ottenuto dopo i test presso l'ENEA Trisaia e riportato in Figura 37: in particolare la temperatura di 900°C ha portato alla formazione della fase mayenitica e di una seconda fase di penta-calcio esa-alluminato. La presenza di portlandite può essere attribuita ad una idratazione del campione calcinato post-test, per effetto dell'umidità atmosferica, a causa dell'elevata reattività dell'ossido di calcio.

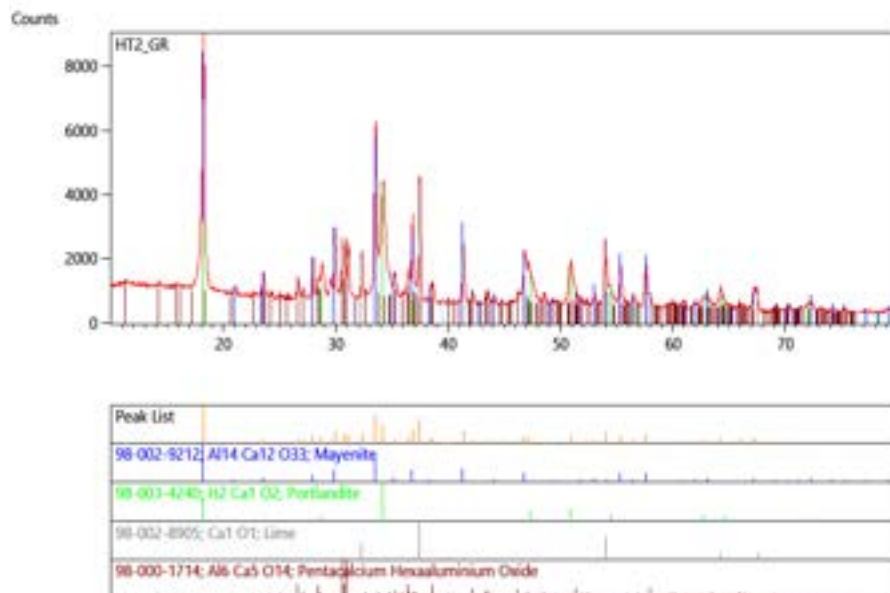


Figura 37. XRD Pattern per HT2 dopo i test di cattura

Il campione HT3 dopo la sintesi e la fase di essiccazione in stufa presenta i picchi relativi alla calcite magnesiaca, all'idrotalcite e all'idrossido di alluminio (Figura 38).

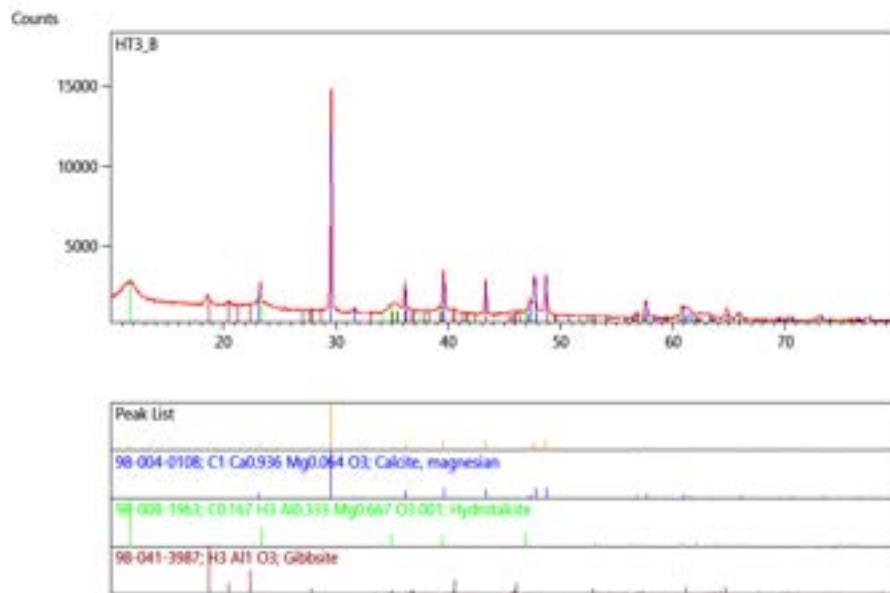


Figura 38. XRD Pattern per HT3 essiccato per 24 h a 120 °C

L'effetto della calcinazione ha prodotto la formazione di ossidi cristallini, tra cui anche la formazione dell'idrossido di calcio, dovuto probabilmente all'effetto dell'umidità atmosferica (Figura 39). Inoltre, si evidenzia la formazione della mayenite e dello spinello.

Per HT3 post test, essendo stato preventivamente calcinato a 900 °C, si osserva l'assenza di carbonato di calcio residuo, come avveniva, d'altro canto, per calcinazioni a temperature inferiori (Rds/2015/159).

Al trattamento di calcinazione è imputabile la formazione di spinello di Al e Mg. Questa probabilmente è legata alla reazione descritta da Cherepanova et al. (2015), che avviene per le idrotalciti a temperature comprese tra 600 °C e 1000 °C, anche se generalmente favorita a temperature sopra i 900 °C. Lo spinello è una fase molto stabile che si osserva pertanto anche nel campione post test. La reazione coinvolta è la seguente:

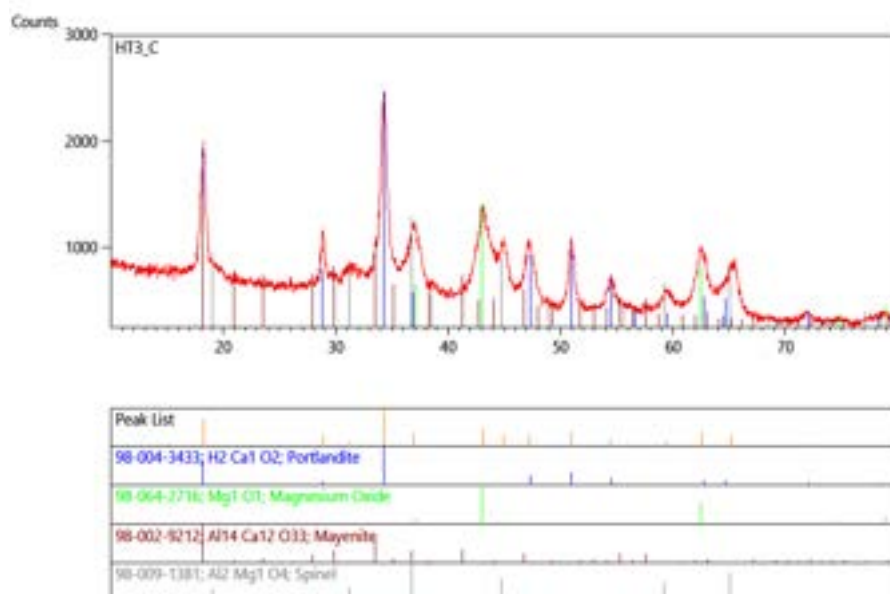


Figura 39. XRD Pattern per HT3 post test

Nel campione HT2\* calcinato a 900 °C (Figura 40) per 3 ore, si rileva la presenza di mayenite  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  e CaO; si osserva inoltre la presenza di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  probabilmente formatosi per contatto con l'umidità dell'aria.

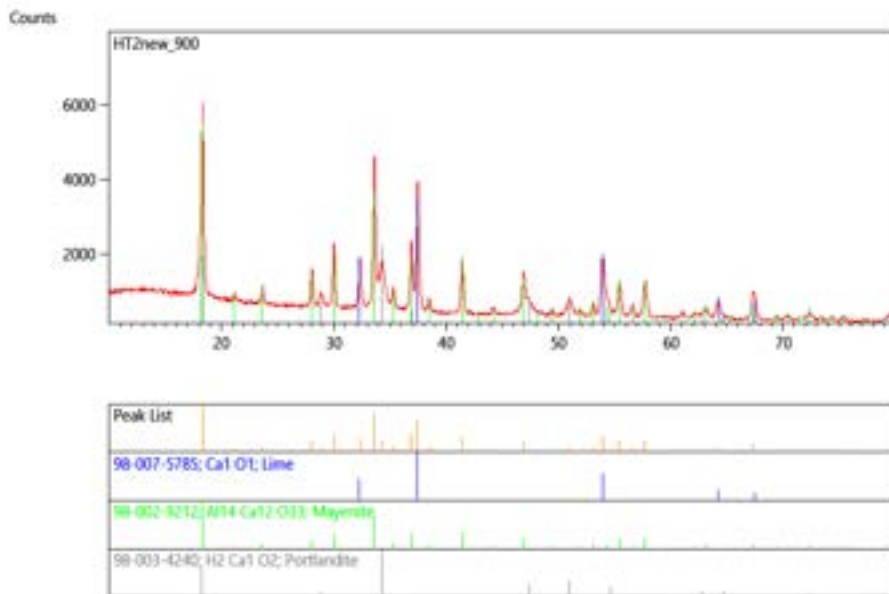


Figura 40. XRD Pattern per HT2\* calcinato per 3 h a 900 °C

#### Campioni impregnati

L'impregnazione è effettuata con carbonato di potassio al 20% in peso, sul peso del campione calcinato. Per HT1 la presenza del potassio nell'impregnazione nella fase post essiccazione non comporta nessuna modifica alla struttura, ma forma un idrossido di sodio e alluminio, distinto rispetto all'idrotalcite (Figura 41), quest'ultima riformatasi a seguito della reidratazione del campione nella *wet impregnation*.

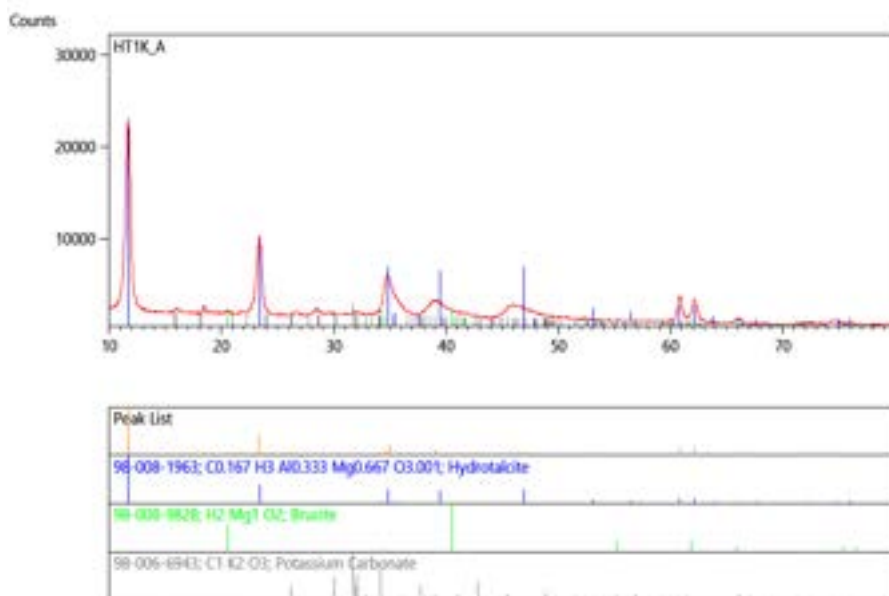


Figura 41. XRD Pattern per HT1K essiccato per 24 h a 120 °C

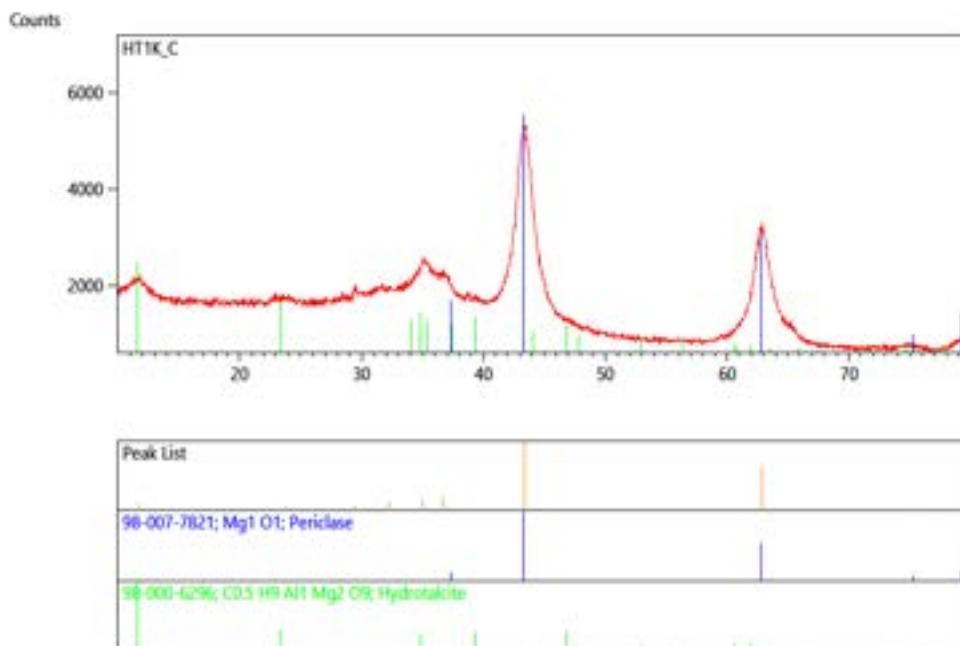


Figura 42. XRD Pattern per HT1K post test

Dopo la fase di calcinazione a 400 °C si può osservare la formazione di ossido di magnesio e una residua struttura idrotalcitica (Figura 42).

Infine per i campioni PMG70K tal quale e post test si hanno gli spettri riportati in Figura 43 e 44, rispettivamente. Per il PMG70K tal quale si nota la presenza, oltre all'idrotalcite, dell'ossido di magnesio, della magnesite e del carbonato di potassio sesquidrato a seguito dell'impregnazione dell'idrotalcite commerciale. Nel campione post test, non si rinviene più la magnesite (Figura 44), ma restano evidenti l'idrotalcite, l'ossido di magnesio e il carbonato di potassio sesquidrato.

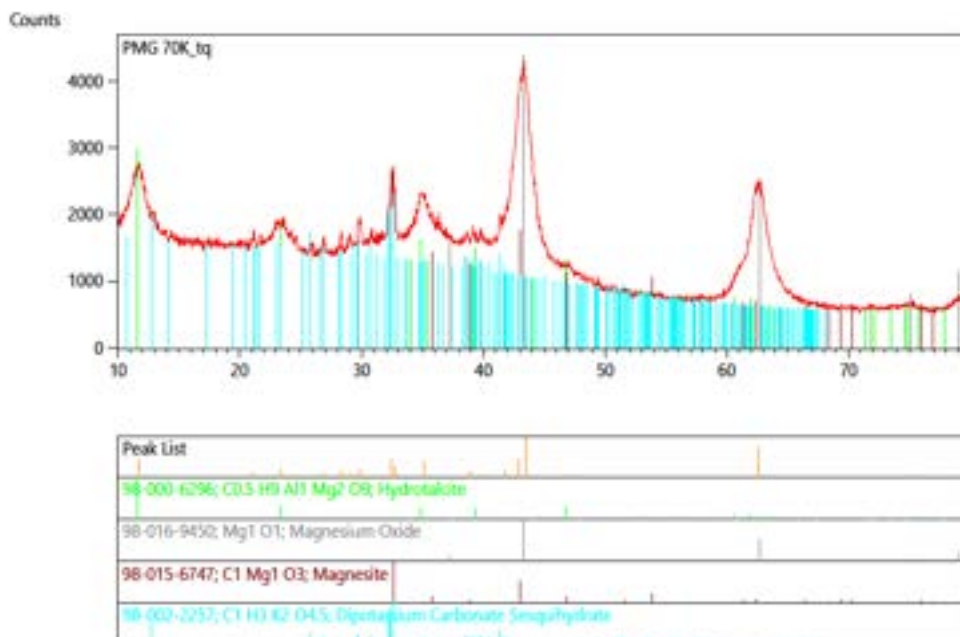


Figura 43. XRD Pattern per PMG70K tal quale

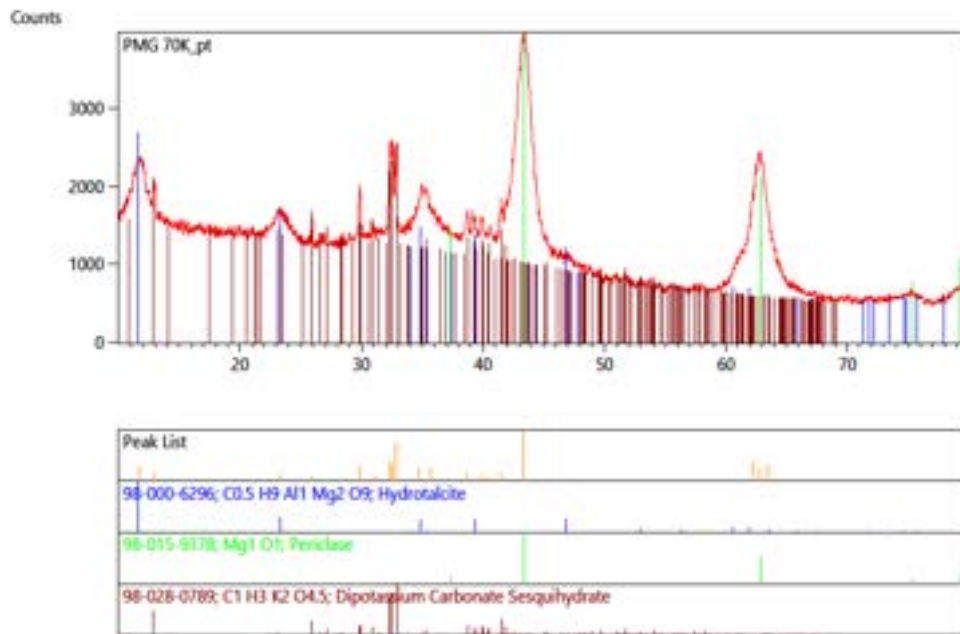


Figura 44. XRD Pattern per PMG70K post test.

**BET-BJH**

Sui campioni calcinati è stata effettuata un'analisi BET-BJH; le curve di assorbimento e desorbimento isoterma e la curva del diametro medio dei pori sono riportate in Figura 45 e in Figura 46, a titolo esemplificativo, per il campione HT1K calcinato.

Si è scelto di analizzare direttamente i campioni calcinati da inserire all'interno del reattore per la prova di cattura. La medesima analisi è stata effettuata anche sui campioni post test al fine di valutare se conseguentemente alla cattura della CO<sub>2</sub> si è avuta una diminuzione dell'area superficiale.

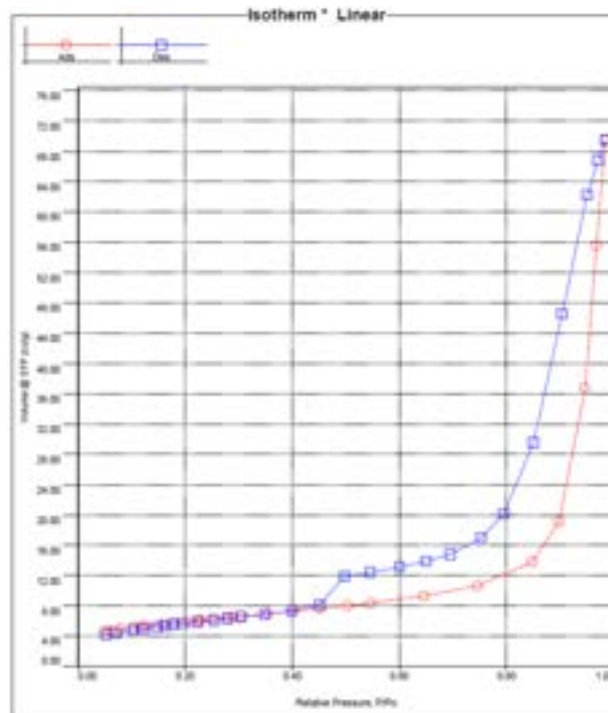


Figura 45. Curva isoterma di assorbimento/desorbimento del campione HT1K dopotratamento termico a 400 °C per 4 h

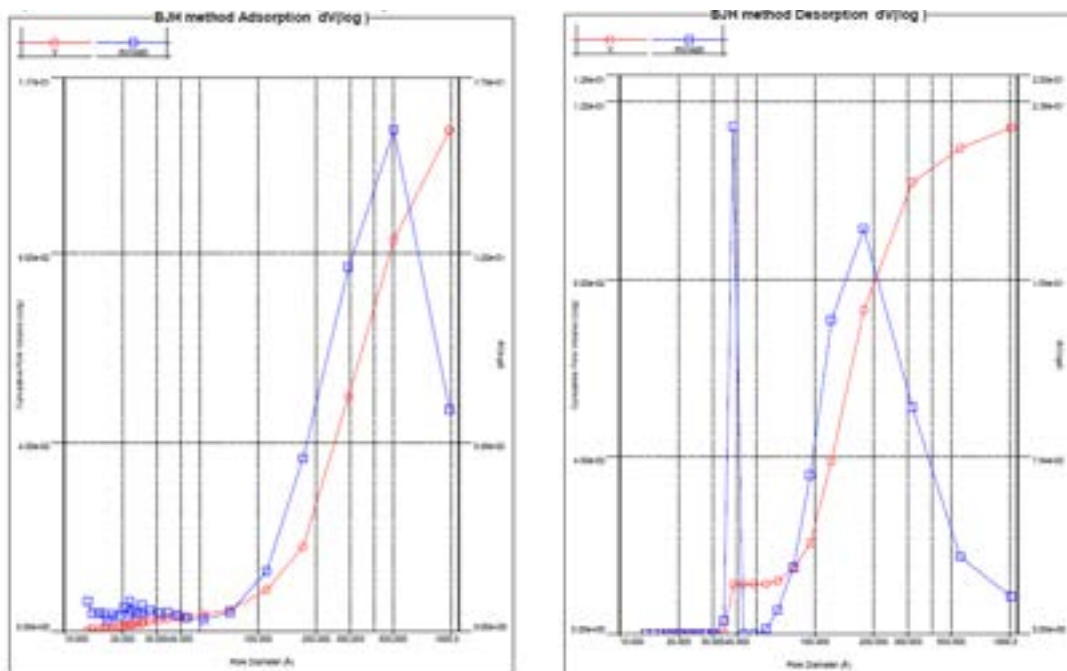


Figura 46. Distribuzione del volume dei pori del campione HT1K dopo trattamento termico a 400 °C per 4 h in adsorbimento e in desorbimento

I risultati di queste analisi sono riportati nella Tabella 3.

Tabella 3. Risultati BET-BJH

	HT1K	HT1K	HT2*	HT2*	HT3	HT3	HT3	PMG70K
Temperatura di calcinazione (°C)	400	500	900	950	120	800	900	tal quale
<b>AREA</b>	<b>m<sup>2</sup>/g</b>							
Area superficiale (BET)	20,9	76,5	5,15	6,64	76,1	118	20,4	8,36
Assorbimento cumulativo (BJH)	18,0	81,5	3,79	6,28	57,4	141	19,6	7,71
Desorbimento cumulativo (BJH)	34,0	92,2	5,39	8,29	121	169	25,7	10,61
<b>VOLUME</b>	<b>cm<sup>3</sup>/g</b>							
Assorbimento cumulativo (BJH)	0,11	0,38	0,038	0,06	0,17	0,67	0,13	0,053
Desorbimento cumulativo (BJH)	0,11	0,42	0,038	0,06	0,21	0,85	0,14	0,055
<b>DIMENSIONE DEI PORI</b>	<b>Å</b>							
Diametro medio dei pori (4V/A BET)	218	171	298	361	89,4	211	255	253
Assorbimento cumulativo (4V/A BJH)	235	187	401	382	118	189	265	275
Desorbimento cumulativo (4V/A BJH)	134	184	282	289	69,4	163	218	207

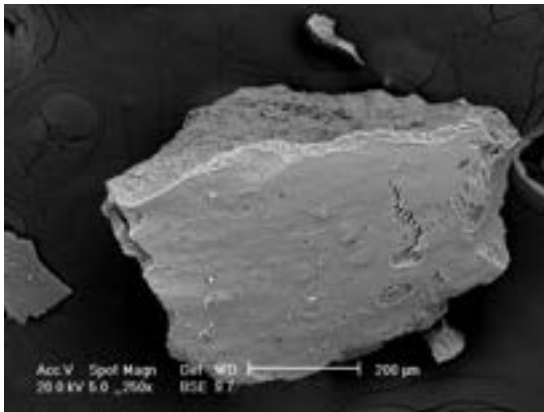
Rispetto ai risultati precedentemente ottenuti (Pasqual Laverdura et al. 2015) si può osservare che avendo calcinato il campione HT1K ad una temperatura minore si ha una minore area superficiale, e conseguentemente il diametro dei pori risulta maggiore e il volume dei pori più basso. Normalmente si dovrebbe osservare un andamento opposto al diminuire della temperatura, ma in questo caso la calcinazione non è avvenuta in maniera completa, come confermato dalla presenza della fase idrotalcitica nell'analisi XRD. HT2\* calcinato a 900 e 950 °C, non mostra una diminuzione di porosità dovuta a potenziale sinterizzazione, ma piuttosto il lieve aumento delle area superficiale e del volume dei pori potrebbe essere dovuto ad una completa decomposizione dei carbonati nel secondo campione.

Per il campione HT3, si trova che la temperatura di calcinazione a 900 °C, produce una netta diminuzione dell'area superficiale rispetto al campione calcinato a 800 °C, ed infine, l'impregnazione di PMG70 con carbonato di potassio, calcinato a 400 °C, induce ad una diminuzione dell'area superficiale rispetto ai valori tipici dell'idrotalcite calcinata.

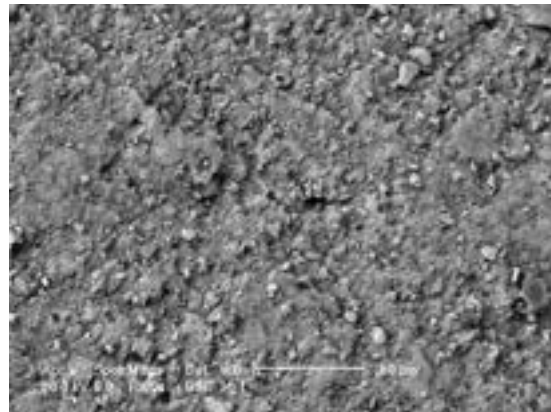
### SEM-EDX

I campioni essiccati calcinati e post test sono stati sottoposti ad un'analisi morfologica superficiale al microscopio elettronico a scansione (SEM) e in concomitanza è stata eseguita un'analisi EDX locale del campione per verificarne la composizione, in particolare per campioni che mostravano una certa disomogeneità. È stata usata la tecnica di retrodiffusione con gli elettroni secondari per ottenere immagini più nitide.

Il primo campione analizzato è HT1 essiccato, calcinato e impregnato, sia essiccato che calcinato. Nel caso del sorbente essiccato si trovano particelle omogenee in cui si può intravedere una struttura laminare (Figura 47), non più evidente dopo la calcinazione (Figura 48), in cui si rinviene una struttura granulare piuttosto compatta.



**Figura 47. Immagine al SEM ingrandimento 250x HT1 essiccato.**

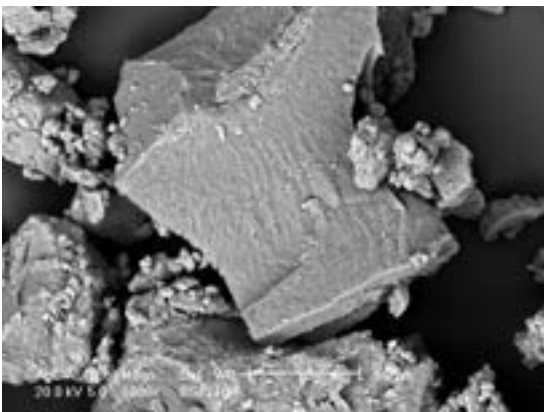


**Figura 48. Immagine al SEM ingrandimento 1000x HT1 a 400 °C**

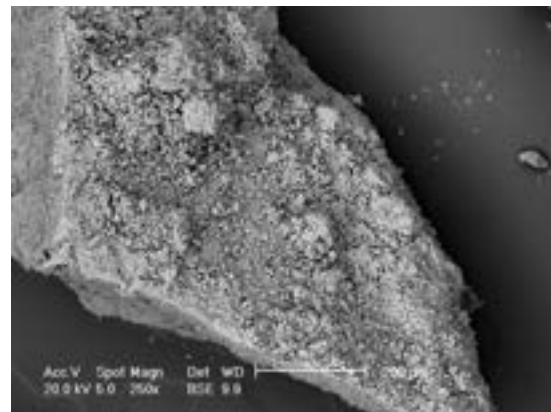
Per quanto riguarda l'analisi EDX, il campione HT1 inglobato e lappato (qui non mostrato), sebbene mostri la presenza di zone più chiare e più scure, non esibisce variazioni di composizione nei due spettri riportati: gli elementi rinvenuti sono Mg, Al, O, C.

Per il campione HT1K essiccato si nota una omogeneità della superficie, per affetto della deposizione in rotavapor (Figura 49). Dopo la calcinazione a 400 °C (Figura 50), la struttura esibisce una certa porosità, assumendo in superficie un aspetto pulverulento, senza mostrare quelle strutture aghiformi dell'ordine di 1-2 µm, evidenziate nelle annualità precedenti (RdS/2014/159), per campioni impregnati con il metodo *wet mixing*.

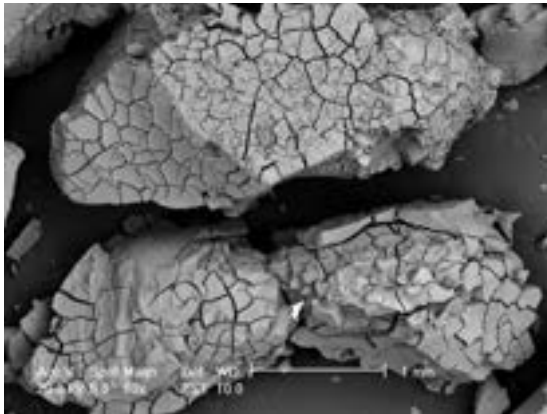
Nell'uso del rotavapor si è ottenuta una uniforme impregnazione del campione come messo in evidenza dall'analisi EDX estesa ad un segmento sulla superficie del campione (Figura 53) del campione HT1K post test.



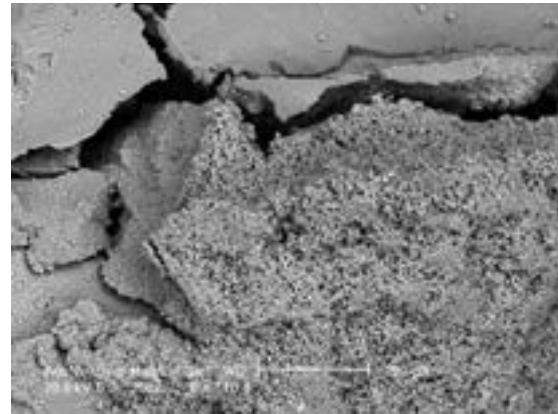
**Figura 49. Immagine al SEM ingrandimento 1000 HT1K essiccato**



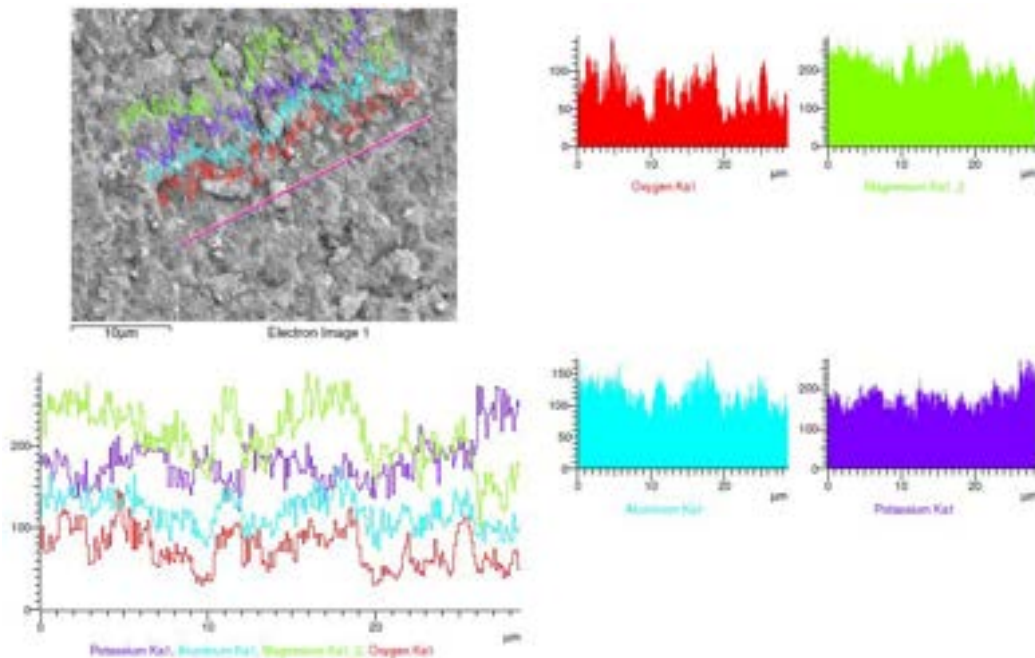
**Figura 50. Immagine al SEM ingrandimento 250x HT1K a 400 °C**



**Figura 51. Immagine al SEM ingrandimento 60x HT1K post test.**



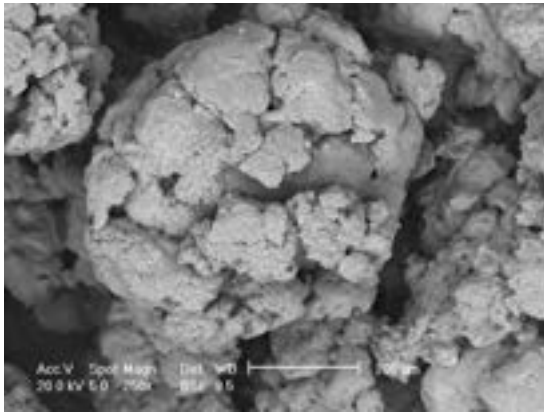
**Figura 52. Immagine al SEM ingrandimento 250x HT1K post test**



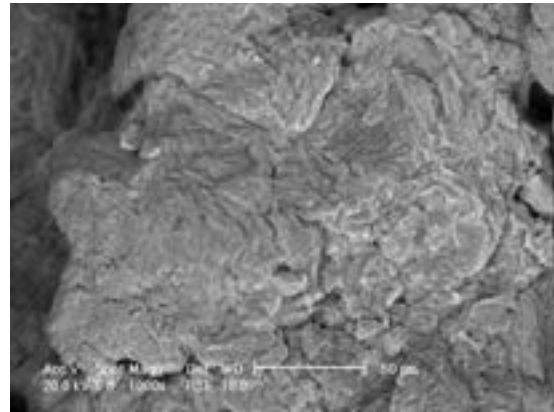
**Figura 53. EDX del campione HT1K post test**

Dopo il test, si osserva una generale fessurazione delle particelle (Figure 51 e 52), ciononostante a maggiori ingrandimenti, non sembrano emergere importanti modifiche strutturali.

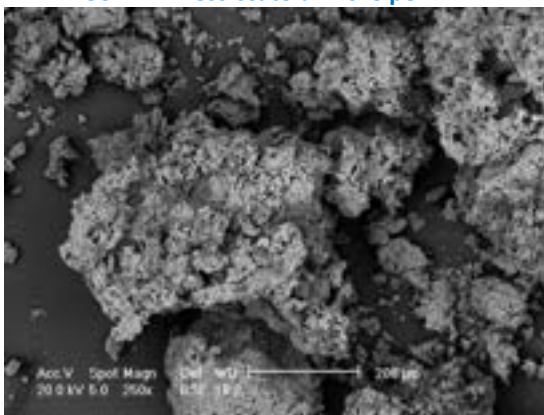
Il campione HT2\*, essiccato a 120 °C per 24 h, si presenta come un insieme di agglomerati, dovuto all'impasto ottenuto durante la preparativa (Figure 54 e 55). Successivamente alla calcinazione a 900 °C (Figura 56) si nota una porosità dovuta al rilascio degli NO<sub>x</sub> e alla formazione della struttura mayenitica granulare dell'ordine del micron, ben evidente ad ingrandimenti maggiori (Figura 57).



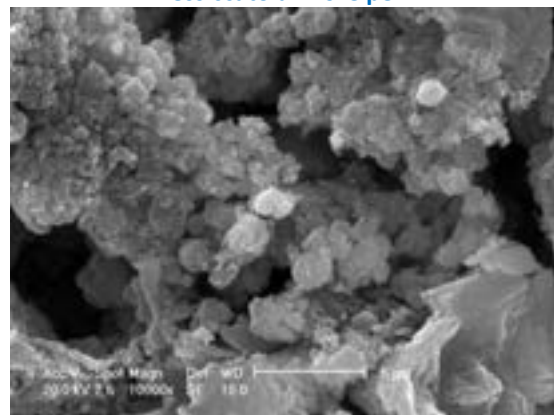
**Figura 54. Immagine al SEM ingrandimento 250x HT2\* essiccato a 120°C per 24 h**



**Figura 55. Immagine al SEM ingrandimento 1000x HT2\* essiccato a 120°C per 24 h**

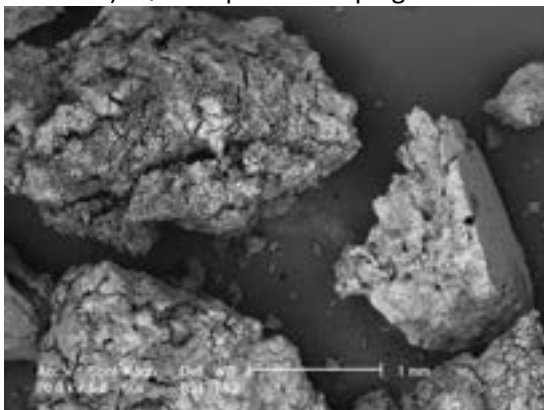


**Figura 56. Immagine al SEM ingrandimento 250x HT2\* calcinato a 900 °C**

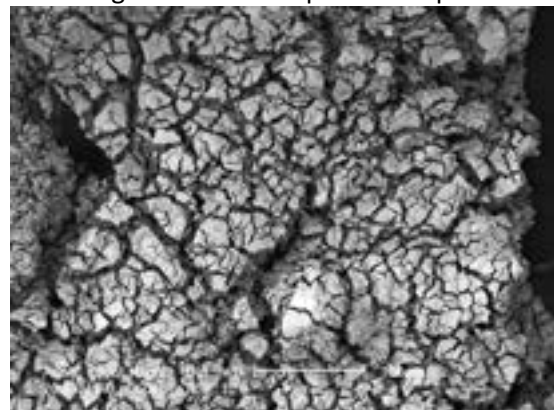


**Figura 57. Immagine al SEM ingrandimento 10000x HT1K post test a 350 °C e 3 bar**

HT2 calcinato a 900 °C e post test mostra una importante porosità macroscopica con un effetto di fratturazione più diffuso, dovuto al rilascio della CO<sub>2</sub> e agli stress durante i test in reattore a letto fluidizzato (Figure 58 e 59). Questo potrebbe spiegare anche la notevole fragilità esibita da questo campione.

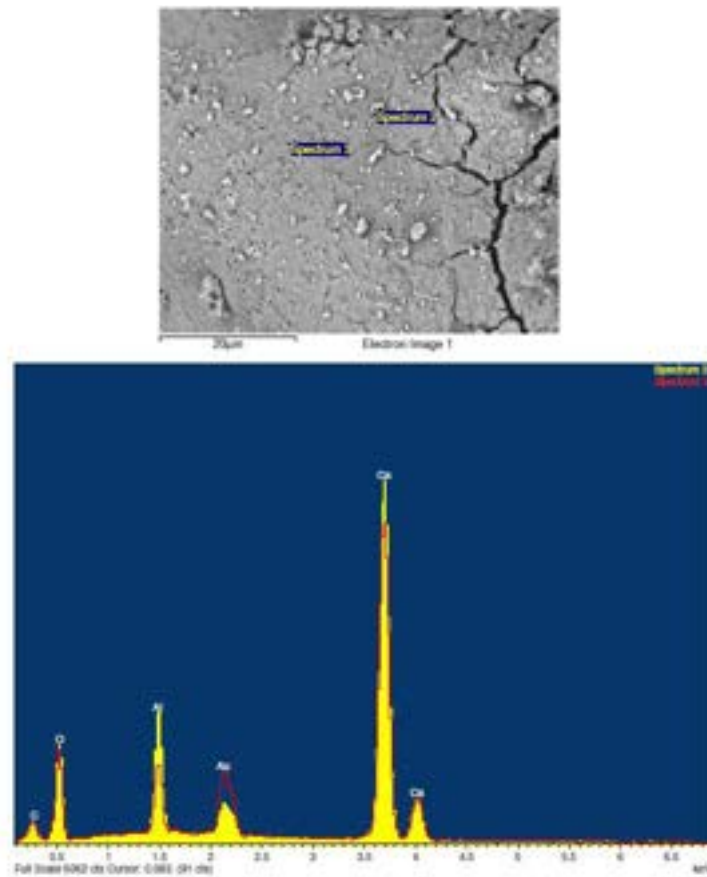


**Figura 58. Immagine al SEM ingrandimento 60x HT2 post calcinazione a 900 °C, post test**



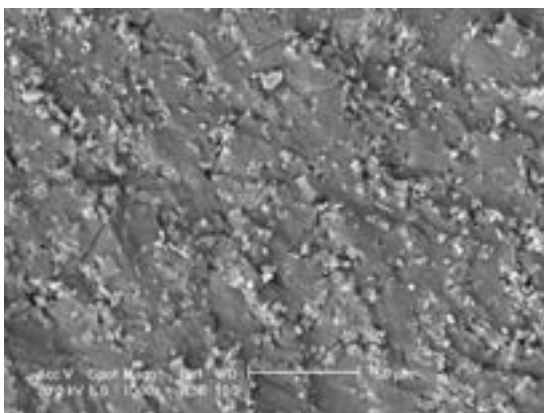
**Figura 59. Immagine al SEM ingrandimento 250x HT2 post calcinazione 900 °C, post test**

Risulta inoltre una omogenea presenza del Ca sulla superficie (Figura 60)

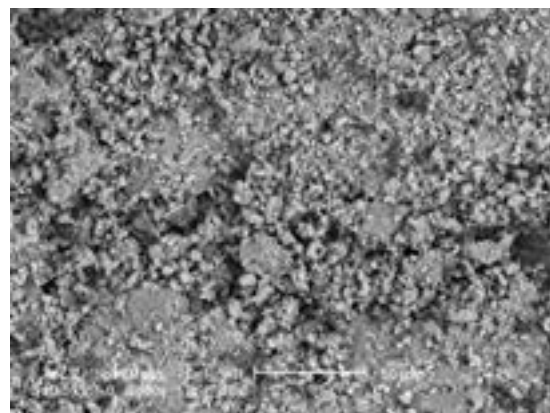


**Figura 60. EDX del campione HT2 calcinato a 900°C, post test**

Per l'HT3 essiccato, calcinato e post test (Figure 61-64) le immagini al SEM del campione essiccato presenta delle inclusioni che sono principalmente composte di Ca, forse data la morfologia, in forma di ossido o di idrossido, di colore più chiaro (perché di numero atomico maggiore) all'interno di una matrice amorfa composta principalmente di alluminio e magnesio (Figura 65). Per HT3 post test (Figure 57 e 58) si ha la formazione di composti dall'aspetto pulverulento, su una matrice sottostante è piuttosto uniforme e omogenea. Si può affermare che le particelle studiate al SEM sembrano assomigliare più a conglomerati di polveri fini che a vere e proprie particelle di un unico materiale.



**Figura 61. Immagine al SEM ingrandimento 1000x HT3 essiccato**



**Figura 62. Immagine al SEM ingrandimento 1000x HT3 calcinato a 900 °C**

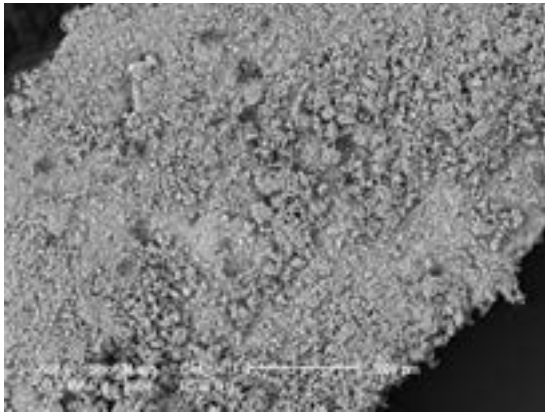


Figura 63. Immagine al SEM ingrandimento 250x HT3 post test

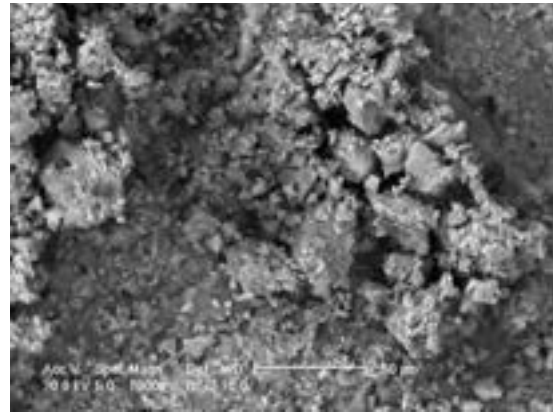


Figura 64. Immagine al SEM ingrandimento 1000x HT3 post test

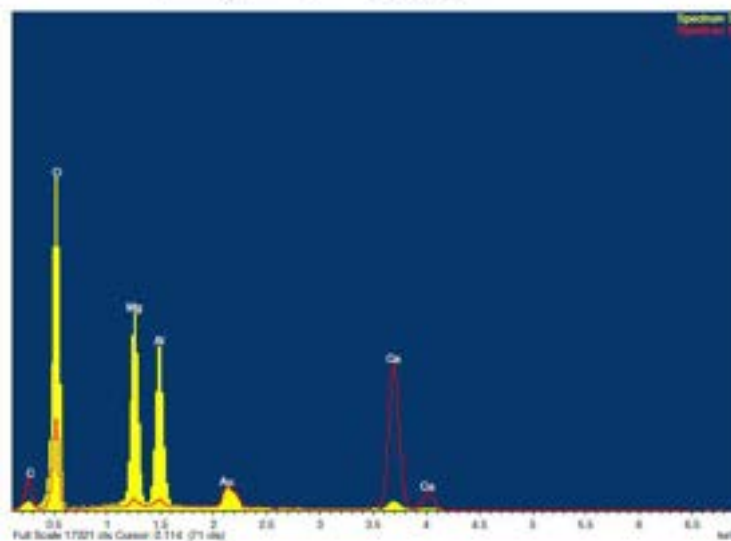
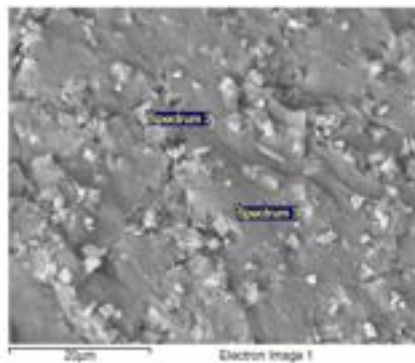
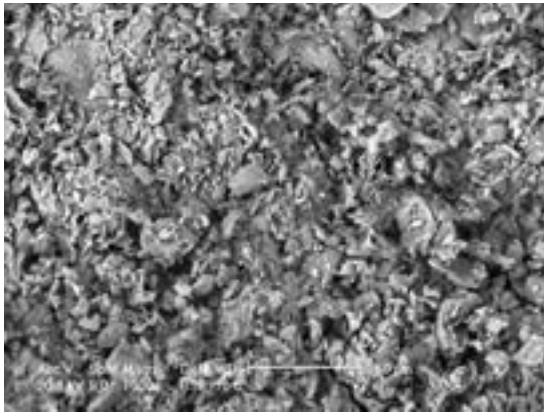
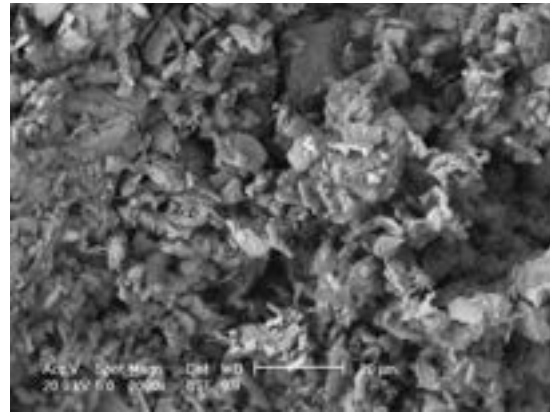


Figura 65. EDX del campione HT3 essiccato

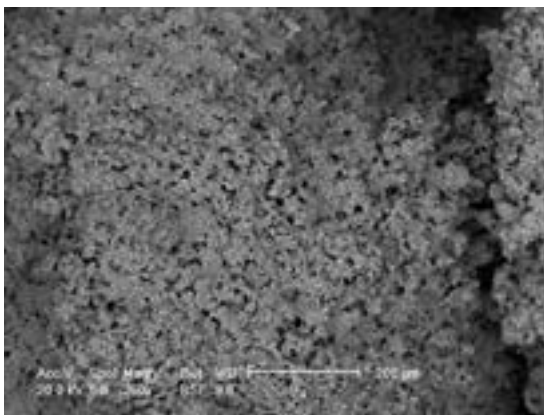
Infine, per il campione PMG70K tal quale (Figure 66 e 67) si evidenzia la formazione di strutture lamellari finemente distribuite, che vengono rinvenute anche ad ingrandimenti maggiori anche nel campione post test (Figura 69). Gli elementi riscontrati nell'analisi EDX sono Mg, Al, K, C, O, senza particolari disomogeneità di concentrazione.



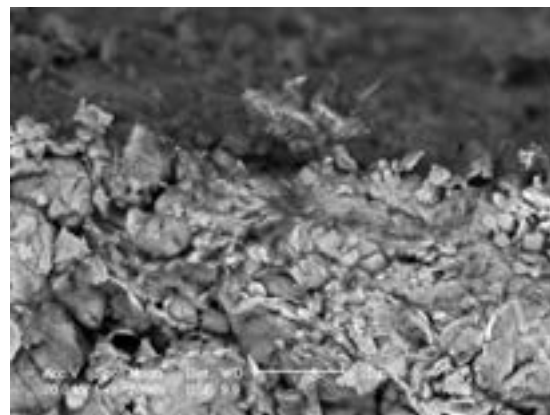
**Figura 66. Immagine al SEM ingrandimento 1000x PKG70K tal quale**



**Figura 67. Immagine al SEM ingrandimento 2000x PKG70K tal quale**



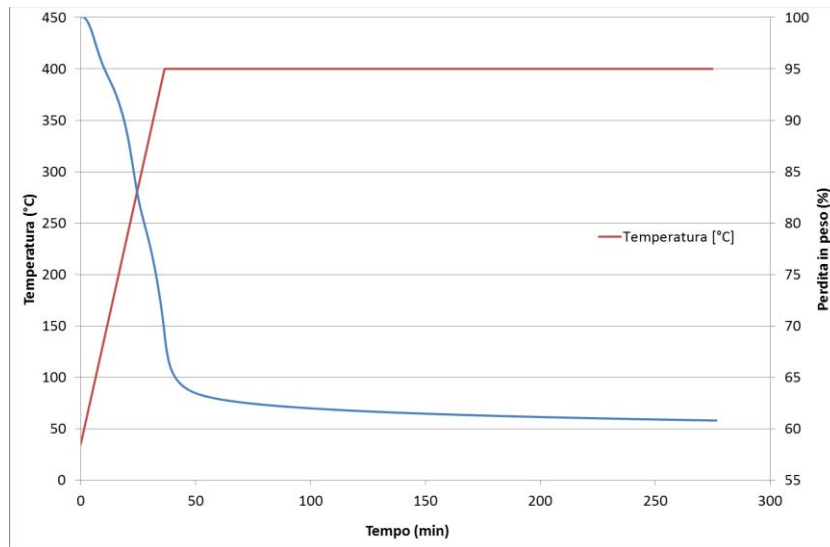
**Figura 68. Immagine al SEM ingrandimento 250x PKG70K post test**



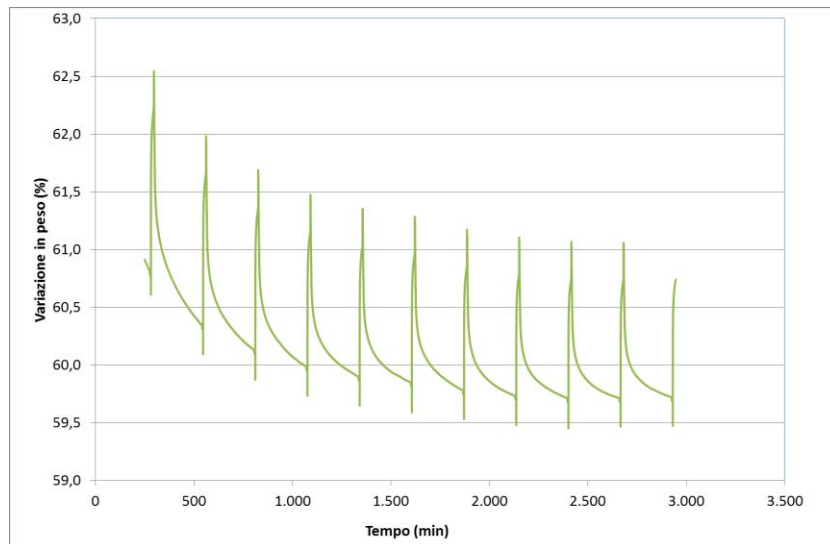
**Figura 69. Immagine al SEM ingrandimento 2000x PKG70K post test**

### 3.3.2 Risultati test di cattura della CO<sub>2</sub> in TGA

Nel primo step di calcinazione del campione HT1K si è avuta una perdita in peso pari a 60,6% (Figura 70). La capacità sorbente esibita dal materiale in TGA, in presenza di una corrente di CO<sub>2</sub> a pressione atmosferica a 350°C varia da 0,71 mmol/g di sorbente al primo a 0,61 mmol/g sorbente al decimo ciclo (Figura 71). Rispetto alle performance precedenti, il materiale ha subito un trattamento termico a temperatura inferiore e le condizioni operative realizzabili in TGA non risultano essere quelle ottimali per la cattura: infatti si dovrebbe operare in pressione (30 atm) e in presenza di vapor d'acqua. Inoltre, si evidenzia anche una diminuzione del peso del campione nei primi cicli, indice del fatto che esso non è completamente decomposto nei corrispondenti ossidi misti.

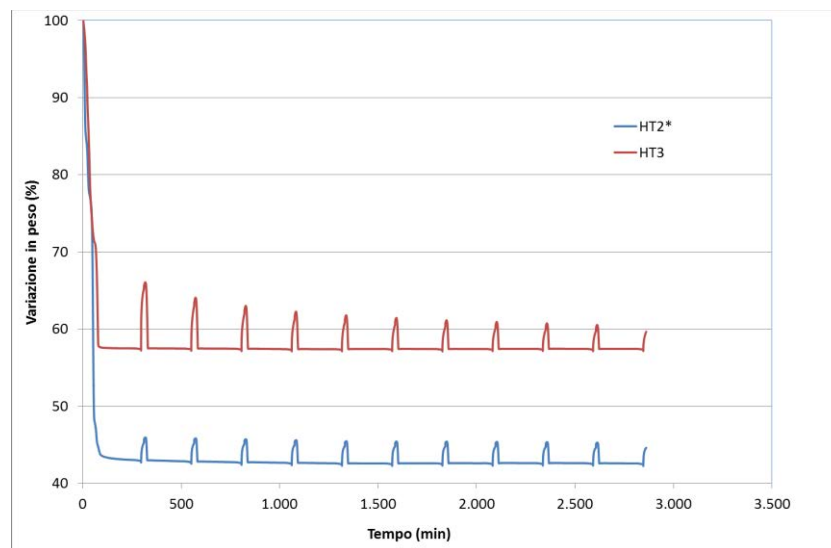


**Figura 70. Decomposizione del campione HT1K**



**Figura 71. Cicli di cattura a 350 °C e rigenerazione a 400 °C per il campione HT1K**

I campioni HT2\* e HT3 hanno subito in TGA un trattamento termico analogo a quello subito in muffola: riscaldamento da temperatura ambiente a 900 °C con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min e successiva stasi di 3 ore a 900 °C. Questo produce la completa decomposizione dei materiali e induce, per il campione HT2\* alla formazione della fase mayenitica (Figura 40). Ciò comporta anche una considerevole perdita in peso del campione calcinato rispetto al campione essiccato rispettivamente pari al 57,1 % per il campione HT2\* e al 42,5 % per il campione HT3 (Figura 72).



**Figura 72. Cicli di cattura a 600 °C e rigenerazione a 900 °C per il campione HT2\* e HT3**

Nel caso del campione HT2\*, la capacità assorbente esibita è di  $1,5 \text{ mmol/g}_{\text{sorbente}}$  ( $5,83 \text{ g}/100 \text{ g}_{\text{sorbente}}$ ), che seppure stabile attraverso i cicli, rappresenta solo il 25% di quella teorica che il sorbente potrebbe raggiungere in funzione della quantità di CaO disponibile nel campione calcinato. Questo comportamento può essere in parte imputato ad effetti cinetici, in quanto dalla letteratura (Martavaltzi et al., 2011), è noto che passando da una temperatura di carbonatazione di 650 ad una di 600 °C, la variazione in peso del campione è inferiore del 12% dopo 15 min di cattura. L'altro effetto di cui tener conto è legata alla bassa area superficiale (tabella 3). Questa caratteristica potrebbe essere migliorata reidratando e calcinando nuovamente il campione come previsto nella sintesi Zamboni (2013). Un ulteriore miglioramento può realizzarsi attraverso un aumento della percentuale di ossido di calcio libera per la cattura.

Il campione HT3 esibisce un comportamento in linea con le performance degli anni precedenti, e pur avendo un contenuto di Ca pari alla metà di quello di HT2\*, la capacità sorbente varia tra 3,36 al primo a 1,19  $\text{mmol/g}_{\text{sorbente}}$  al decimo ciclo, corrispondenti rispettivamente a 14,8 e 5,24  $\text{g CO}_2/100 \text{ g}_{\text{sorbente}}$ .

Anche in questo caso le condizioni operative potrebbero migliorare le performance del materiale.

## 4 Conclusioni

I temi sviluppati in collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione e di Economia dell'Università degli Studi dell'Aquila riguardano la sintesi e la caratterizzazione di sorbenti SEWGS (Sorption Enhanced Water Gas Shift) in grado di promuovere simultaneamente la reazione di Water Gas Shift (WGS) per aumentare il contenuto in H<sub>2</sub> della corrente gassosa prodotta. Nelle precedenti annualità, sono stati studiati materiali di natura idrotalcitica (Mg-Al, Ca-Al e Mg-Ca-Al), preparati con e senza impregnazione con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

A valle di un primo screening delle prestazioni, si è passati all'ottimizzazione delle condizioni operative del processo attraverso la sintesi e la caratterizzazione dei materiali ritenuti più efficaci per l'aggiustamento della composizione del gas, con particolare attenzione alle procedure di sintesi e pretrattamento necessarie a conferire ai materiali le opportune proprietà. Sono stati selezionati i materiali denominati: HT1K, HT2\*, HT3. Oggetto delle attività è lo scale-up del processo di sintesi che ha portato a produrre un chilogrammo di materiale per ogni tipologia di sorbente. La principale innovazione consiste, oltre all'ottimizzazione delle operazioni unitarie, nell'introduzione del metodo di sintesi "wet mixing" per il campione HT2\* che evita lo step di filtrazione e risulta facilmente scalabile a livello industriale. Quindi, sono stati forniti al CR ENEA di Trisaia i quantitativi di sorbenti necessari per continuare la sperimentazione su syngas reale I: 1kg di HT1K, 200 g di HT2 200g (metodo di coprecipitazione), 1kg di HT2\*(metodo wet mixing), 1kg di HT3.

Nell'ottica di un uso industriale-commerciale dei materiali, è stata investigata la stabilità della capacità sorbente sotto condizioni operative cicliche di assorbimento e rigenerazione, facendo ricorso all'uso dell'analisi TG-DTA in corrente di N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>.

HT1K ha dimostrato di poter catturare una quantità di CO<sub>2</sub> mediamente 0,71 mmol/g<sub>sorbente</sub> a 350 °C, e pressione atmosferica. Ciò che potrebbe incrementare le capacità sorbenti sono l'aumento della temperatura di calcinazione, l'aumento della pressione di esercizio e la presenza di vapor d'acqua nell'alimentazione. L'ulteriore caratteristica manifestata dal sorbente è la stabilità nel corso delle prove cicliche in TGA.

Dai risultati emerge che HT2\* ha una capacità sorbente di 1,5 mmol/g<sub>sorbente</sub> ed esibisce un comportamento stabile, anche dopo diversi cicli di rigenerazione in TSA, senza mostrare apprezzabili diminuzioni di assorbimento. Di fatto nell'eventuale prosieguo delle attività si dovrebbe investigare il comportamento del materiale a seguito di un processo di reidratazione e ricalcinazione, ad un aumento del contenuto di CaO libero e di diverse condizioni operative che ne migliorino la cinetica di reazione.

Le performance di HT3 si attestano sui livelli di 3,4 mmol/g<sub>sorbente</sub>, per poi stabilizzarsi a 1,2 mmol/g<sub>sorbente</sub>. Anche in questo caso andrebbero esplorate condizioni operative più favorevoli alla cinetica di carbonatazione.

La caratterizzazione dei materiali attraverso analisi SEM-EDX, XRF, XRD, BET-BJH, FT-IR ha permesso un confronto con i materiali precedentemente prodotti in piccola scala.

Non si evidenziano particolari differenze se non per quanto riguarda le strutture aghiformi post impregnazione con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> che si formavano a valle della preparativa in becher. In questo caso l'uso del rotavapor garantisce una maggiore omogeneità del campione.

La nuova sintesi "wet mixing" e l'alta temperatura di calcinazione (900 °C) promuovano la formazione della fase mayenite.

I materiali impiegati in test SEWGS con gas reale presso l'ENEA – Centro Ricerche Trisaia, a fine prova, sono stati studiati dal Dipartimento di Ingegneria industriale e dell'informazione e di economia per determinarne le caratteristiche chimiche e morfologiche attraverso analisi SEM-EDX, FT-IR, XRD, BET-BJH.

I sorbenti prodotti sono stati testati dall'ENEA - Centro Ricerche Trisaia con gas reale prodotto da un gassificatore di biomasse a letto fluidizzato a ricircolo interno (ICFBF *Internally Circulating Bubbling Fluidized Bed*) e ulteriormente caratterizzati post test. In particolare, non si evidenziano modifiche significative negli spettri FT-IR dei materiali pre e post test, lasciando presupporre che non ci siano depositi di tar sui materiali impiegati. Potrebbe risultare utile investigare con la stessa analisi anche il syngas per identificare i composti che si intendeva rinvenire sui materiali sorbenti, per meglio focalizzare l'interpretazione degli spettri.

A livello morfologico dopo il test, si osserva una generale fessurazione delle particelle, ciononostante a maggiori ingrandimenti, non sembrano emergere importanti modifiche strutturali (SEM).

## 5 Riferimenti bibliografici

- Abanades, J. C. 2002. *Chem. Eng. J.*, 90, 303
- Abanades, J. C., M. Alonso, and N. Rodriguez. 2011. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5(3):512–20.
- Abanades, Juan C., Edward S. Rubin, and Edward J. Anthony. 2004. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43(13): 3462–66.
- Allam, J. Rodney, Robert Chiang, Jeffrey R. Hufton, I. Edward Waist, and Vince White. 2005. *Cap. 13- Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations - Results from the CO<sub>2</sub> Capture Project: Vol 1 - Capture and Separation of Carbon Dioxide from Combustion, Vol 2 - Geolog.*
- Anon. n.d. "European Commission : CORDIS : Publications : Final Report - CACHET II (Carbon Dioxide Capture and Hydrogen Production with Membranes).
- Aresta, M. 2003. *Carbon Dioxide Recovery and Utilization*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands.
- Bakken, E., Cobden, P. D., Henriksen, P. P., Hakonsen, S. F., and Spjelkavik, A. I. 2011. *Energy Procedia* 4:1104–9.
- Blamey, J., Anthony, E.J., Wang, J., Fennell, P.S., 2010. *Prog. Energy Combust. Sci.* 36, 260-279
- Boon, J., Cobden, P. D., Van Dijk, H. A. J., Hoogland, C., Van Selow, E. R., and Van SintAnnaland, M. 2014. *Chemical Engineering Journal* 248:406–14.
- Castilho, S.; Kiennemann, A.; Pereira, M. F. C. 2013. *Chem Eng. Journal* 226, 146
- Cavani, F., Trifirò, F., and Vaccari, A.. 1991. *Catalysis Today* 11(2):173–301.
- Cesário M.R., Barros B.S., Courson C., Melo D.M.A., Kiennemann A. 2014. *Advanced Chemistry Letters*, 1, 1-8.
- Cesàrio, M. R.; Barros, B. S.; Courson, C.; Melo, D. M.A.; Kiennemann, A. 2015. *Fuel Processing Technology*, 44. 247-253.
- Chen, H.; Zhao, C. 2011. *Chem. Eng. J.* 171, 197
- Cherepanova, S. V., Leont'eva, N. N., Arbuzov, A. B., Drozdov, V. A., Belskaya, O. B., and Antonicheva, N. V. 2015. *Journal of Solid State Chemistry* 225:417–26.
- Climent, M.J., Corma, A., Iborra, S., Epping, K., and Velty, A. 2004. *Journal of Catalysis* 225(2):316–26.
- Cobden, P. D., Van Beurden, P., Reijers, H. Th. J., Elzinga, G. D., Kluiters, S. C. A., Dijkstra, J. W., Jansen, D., and Van den Brink, R. W. 2007. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1(2):170–79.
- Cozzi, R., Protti, P., and Ruaro, T. (1997). *Analisi Chimica Strumentale B. Metodi ottici*. (2nd ed.). Zanichelli Editore.
- Dadwhal, M., Kim, T. W., Sahimi, M., and Tsotsis, T. T. 2008. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47(16):6150–57.
- Di Felice L., Courson C., Foscolo P.U., Kiennemann A. 2011. *Materials Science and Engineering*, 19.
- Di Giuliano A., 2015, Report interno. PhD in cotutela UNIVAQ-UNISTRA.
- Eufinger, J.P. Schmidt A., Lerch M., Janek J. 2015. *Phys. Chem Chem Fys*, 17, 6844 – 6857
- Fiore I., Gallucci K., Foscolo P.U. 2014. ENEA, RdS/PAR2013/264.
- Florin, N; Fennel, P. 2011. *Energy Procedia* 4, 830.
- Gupta, H.; Fan, L. S. 2002. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 4035
- Halabi, M. H., de Croon, M. H. J. M., van der Schaaf, J, Cobden, P. D., and Schouten, J. C.. 2011. *Chemical Engineering Journal* 168(2):872–82.
- Hernandez-Moreno, M. J., Ulibarra, M. A., Rendon, J. L., and Serna, C. J. 1985. *Physics Chemistry of Minerals*(12):34-38.

- Hoffman, J. S., and Pennline, H. W.. 2001. Proceedings of the First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC 3(1):1–11.
- Huang, X, Meng, G., Huang, Z., and Geng, J. 1997. Journal of Membrane Science 133(2):145–50.
- Huges, R. W.; Lu, D.; Anthony, E. J.; Wu, Y. 2004. Ind. Eng. Chem. Res. 43, 5529
- IEA2016 <https://www.iea.org/>
- Ippc. 2007. Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability: Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel.
- Ishihara, S., Sahoo, P., Deguchi, K, Ohki, S., Tansho, M., Shimizu, T., Labuta, J., Hill, J. P., Arigat, K., Watanabe, K., Yamauchi, Y., Suehara, S., and Iyi, N. 2013. Journal of the American Chemical Society 135(48):18040-43.
- Lee, J.M., Min, Y. J., Lee, K. B., Jeon, S. G., Na, J. G., and Ryu, H. J. 2010. Langmuir 26(24):18788–97.
- Lee, K. B., Beaver, M. G., Caram, H. S., and Sircar, S. 2008. Industrial & Engineering Chemistry Research 47(17):6759–64.
- Li, Z.S.; Cai, N.S.; Huang, Y.Y.; Han, H.J. 2005. Energy & Fuels, 19, 1447-1452.
- Liu, W., King, D., Liu, J., Johnson, B., Wang, Y., and Yang, Z. 2009. JOM 61(4):36–44.
- Lu, H.; Reddy, E. P.; Smirniotis, P. G. 2006. Ind, Eng. Chem. Res., 45, 3944.
- Manabe, S. and Wetherald, R. T. 1980. Journal of the Atmospheric Sciences 37(1):99–118.
- Manovic, V.; Anthony, E. J. 2009. Environ. Sci. Technol 43, 7117.
- Martavaltzi C.S., Pefkos T.D, Lemonidou A.A. 2011. Ind. Eng. Chem. Res., 50, 539–545
- Martavaltzi C.S.; Lemonidou A.A. 2008. Microporous and Mesoporous Materials, 110, 119-127.
- Massacesi R. 2016. Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica - Università degli Studi dell'Aquila.
- Meis, N. N. A. H., Bitter, J. H., and de Jong, K. P. 2010. Ind. Eng. Chem. Res.49(3):1229:1235.
- Micheli, F., Gallucci, K., Foscolo, P.U. 2014. ENEA Report RdS/PAR2013/245
- Narayanan, S., and Krishna, K.. 1998. "Appl. Catal., A 174(1-2):221–29.
- Ogawa, M.,and Kaiho, H. 2002. Langmuir 18(11):4240–42.
- Othman, M. R. and Fernando, W. J. N. 2011. Microporous and Mesoporous Materials 138(1-3):110–17.
- Parabello, L., Micheli, F., Gallucci, K., Rossi, L., and Foscolo, P. U. 2014. ENEA Report RdS/2013/179
- Pasqual Laverdura U., Gallucci K., Romano A., Aloisi I., Foscolo P.U. 2015. ENEA report RdS/PAR2014/159.
- Perioli, L., Nocchetti, M., Ambroggi, V., Latterini, L., Rossi, C., and Costantino, U. 2008. Microporous and Mesoporous Materials 107(1-2):180–89.
- Poliandri, A. 2014. CO2 Sorption by Hydrotalcite-like Compounds in Dry and Wet Conditions. Tesi magistrale-Università degli Studi dell'Aquila.
- Prinetto, F., Ghiotti, G., Graffin, P., and Tichit, D. 2000. Microporous and Mesoporous Materials 39(1-2):229–47.
- Ram Reddy, M. K., Xu,Z. P.,, Lu, G. Q., and J. C. Diniz da Costa. 2008. Industrial & Engineering Chemistry Research 47(8):2630–35.
- Rege, S. U., Yang, R. T., and Buzanowski, M. A. 2000. Chemical Engineering Science 55(21):4827–38.
- Rufford, T. E., Smart, S., Watson, G. C. Y., Graham, B. F., Boxall, J., Diniz da Costa, J. C., and May, E. F. 2012. Journal of Petroleum Science and Engineering 94-95:123–54.
- Ruszczak M., Pietrzyk P., Kotarba A., Sojka Z. 2011. Functional Materials Letters 4, 183-186.
- Sánchez-Biezma, A., Ballesteros, J. C., Diaz, L., de Zàrraga, E., Alvarez, F. J., Lopez, J., Arias, B., Grasa, G., and Abanades, J. C. 2011. Energy Procedia 4:852–59.
- Sharma, U., Tyagi, B. and Jasra, R. V. 2008. Industrial & Engineering Chemistry Research 47(23):9588–95.
- Silaban, A.; Harrison, D.P. 1995. Chem. Eng. Commun. 137, 177.
- Sircar, S. 2008. Adsorption by Carbons. Elsevier.

- Stanmore, B. R. and Gilot, P. 2005. Fuel Processing Technology 86(16):1707–43.
- Stuart, B. H. 2004. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Wiley.
- Sun P., Grace J.R., Lim C.J., Anthony E.J. 2007. AIChE Journal, 53, 2432-2442.
- Valente, J. S., Cantù, M.S., Cortez, J. G. H., Montiel, R., Bokhimi, X., and Lòpez-Salinas, E. 2007. The Journal of Physical Chemistry C 111(2):642–51.
- Van Dijk, H. a. J. 2012. Tail Gas Treatment of Sour- SEWGS CO<sub>2</sub> Product. <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2012/e12025.pdf>
- Van Selow, E. R., Cobden, P. D., Wright, A. D., van den Brink, R. W., and D. Jansen. 2011. Energy Procedia 4:1090–95.
- Velu, S., A. Ramani, Veda Ramaswamy, Bhanu M. Chanda, and S. Sivasanker. 1998. Proceedings of the 7th International Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. Elsevier.
- Walspurger, S., Boels, L., Cobden, P. D., Elzinga, G. D., Haije, W. G. H., and Van den Brink, R. W. 2008. ChemSusChem 1(7):643–50.
- Wright, A. D., White, V., Hufton, J. R., Quinn, R., Cobden, P. D., and Van Selow, E. R. 2011. Energy Procedia 4:1147–54.
- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., and Wright, I. 2008. Journal of Environmental Sciences 20(1):14–27.
- Yang, Jung-Il and Jong-Nam Kim. 2006. Korean Journal of Chemical Engineering 23(1):77–80.
- Yang, L., Shahrivari, Z., Liu, P. K. T., Sahimi, M., and Tsotsis, T. T. 2005. Industrial & Engineering Chemistry Research 44(17):6804–15.
- Yanshan, G., Zhang, Z., Wu, J., Yi, X., Zheng, A., Umar, A., O'Hare, D., and Wang, Q. 2013. Journal of Materials Chemistry A 1(41):12782-90.
- Zamboni I. 2013. Préparation et étude de systèmes catalytiques Fe/CaO performants pour la pyrolyse/gazéification de la biomasse Miscanthus et la capture de CO<sub>2</sub>, Ph.D. thesis, UNISTRA- ICPEES
- Zhenissova, A., Micheli, F., Rossi, L., Stendardo, S., Foscolo, P. U., and Gallucci, K. 2014. Chemical Engineering Research and Design 92(4):727–40.

## Appendice A: XRF

HT1K

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
12	Mg	Magnesium	2664.3764	26.48 %	0.03 %
13	Al	Aluminum	3059.9380	7.309 %	0.007 %
14	Si	Silicon	41.0708	0.04519 %	0.00040 %
15	P	Phosphorus	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
16	S	Sulfur	25.5982	< 0.00020 %	(0.0) %
17	Cl	Chlorine	34.7363	< 0.00020 %	(0.0) %
19	K	Potassium	4874.5184	4.925 %	0.005 %
20	Ca	Calcium	50.8193	0.00266 %	0.00009 %
22	Ti	Titanium	1.6691	0.00053 %	0.00004 %
23	V	Vanadium	0.9584	< 0.00010 %	(0.0) %
24	Cr	Chromium	5.7216	0.00049 %	0.00002 %
25	Mn	Manganese	0.9261	0.00009 %	0.00003 %
26	Fe	Iron	59.9749	0.00284 %	0.00003 %
27	Co	Cobalt	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
28	Ni	Nickel	27.4678	0.00174 %	0.00004 %
29	Cu	Copper	1.0964	0.00006 %	0.00003 %
30	Zn	Zinc	4.2232	0.00015 %	0.00002 %

HT2\*

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
12	Mg	Magnesium	0.0000	< 0.0020 %	(0.0) %
13	Al	Aluminum	4646.9551	9.509 %	0.008 %
14	Si	Silicon	350.7597	0.2864 %	0.0009 %
15	P	Phosphorus	34.5873	0.01092 %	0.00020 %
16	S	Sulfur	37.6476	0.00035 %	0.00001 %
17	Cl	Chlorine	33.2232	< 0.00020 %	(0.0) %
19	K	Potassium	2.2613	< 0.0018 %	(0.0018) %
20	Ca	Calcium	45052.0052	29.48 %	0.02 %
22	Ti	Titanium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
23	V	Vanadium	0.8391	< 0.00010 %	(0.0) %
24	Cr	Chromium	3.9300	0.00063 %	0.00004 %
25	Mn	Manganese	4.3661	0.00090 %	0.00005 %
26	Fe	Iron	48.7559	0.00219 %	0.00003 %
27	Co	Cobalt	0.3883	< 0.00030 %	(0.0) %
28	Ni	Nickel	20.0689	0.00278 %	0.00010 %
29	Cu	Copper	0.3983	< 0.00005 %	(0.00005) %
30	Zn	Zinc	2.0811	0.00017 %	0.00003 %

## HT3

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
12	Mg	Magnesium	1555.6752	16.82 %	0.02 %
13	Al	Aluminum	4251.4549	11.00 %	0.01 %
14	Si	Silicon	7.9502	0.00841 %	0.00038 %
15	P	Phosphorus	16.0364	0.00657 %	0.00017 %
16	S	Sulfur	93.4349	0.01163 %	0.00007 %
17	Cl	Chlorine	31.0784	< 0.00020 %	(0.0) %
19	K	Potassium	2.1228	0.00206 %	0.00098 %
20	Ca	Calcium	19834.3558	13.83 %	0.01 %
22	Ti	Titanium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
23	V	Vanadium	0.9483	< 0.00010 %	(0.0) %
24	Cr	Chromium	4.8129	0.00058 %	0.00002 %
25	Mn	Manganese	3.7377	0.00053 %	0.00003 %
26	Fe	Iron	48.2714	0.00139 %	0.00002 %
27	Co	Cobalt	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
28	Ni	Nickel	22.3953	0.00213 %	0.00005 %
29	Cu	Copper	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
30	Zn	Zinc	3.8597	0.00020 %	0.00002 %

## PMG70K

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
12	Mg	Magnesium	3481.1725	34.76 %	0.03 %
13	Al	Aluminum	2632.3387	6.291 %	0.006 %
14	Si	Silicon	49.6321	0.06077 %	0.00049 %
15	P	Phosphorus	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
16	S	Sulfur	14.6680	< 0.00020 %	(0.0) %
17	Cl	Chlorine	44.2098	< 0.00020 %	(0.0) %
19	K	Potassium	6759.0988	7.768 %	0.007 %
20	Ca	Calcium	11.6740	< 0.0010 %	(0.0) %
22	Ti	Titanium	2.1902	0.00085 %	0.00006 %
23	V	Vanadium	5.3793	0.00103 %	0.00004 %
24	Cr	Chromium	17.1768	0.00216 %	0.00004 %
25	Mn	Manganese	23.0284	0.00270 %	0.00005 %
26	Fe	Iron	99.3984	0.01148 %	0.00010 %
27	Co	Cobalt	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
28	Ni	Nickel	37.2141	0.00298 %	0.00005 %
29	Cu	Copper	3.3911	0.00022 %	0.00003 %
30	Zn	Zinc	40.6003	0.00187 %	0.00003 %