



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi, caratterizzazione di un materiale bifunzionale, sorbente e catalizzatore a base di CaO /Fly Ash/ Fe_2O_3

Giuseppina Vanga, Stefano Stendardo

SINTESI, CARATTERIZZAZIONE DI UN MATERIALE BIFUNZIONALE, SORBENTE E CATALIZZATORE A BASE DI
CaO/FLY ASH/ Fe_2O_3

Giuseppina Vanga, Stefano Stendardo (ENEA)

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: Cattura e sequestro della CO_2 prodotta dall'uso di combustibili fossili

Obiettivo a.1: Sviluppo di sorbenti solidi a base di CaO: utilizzo del grafene e di materiali a base di alluminio e silicio per la deposizione del calcio

Responsabile del Progetto: F.R. Picchia ENEA

Si ringraziano Ilaria Aloisi e Umberto Pasqual Laverdura dell'Università degli Studi dell'Aquila per le caratterizzazioni XRD dei campioni sintetizzati

Indice

INDICE

SOMMARIO.....	4
1. INTRODUZIONE.....	5
2. CARATTERISTICHE DELLE FLY ASH.....	5
3. ATTIVITÀ SPERIMENTALE DI SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE BI-FUNZIONALE CaO/CENOSFERE/Fe ₂ O ₃ (PARTE A1.....	7
3.1 SINTESI.....	7
3.2 PRETRATTAMENTI.....	8
3.3 CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE CaO/CENOSFERE/Fe ₂ O ₃	8
4. RISULTATI E DISCUSSIONE.....	9
5. CONCLUSIONI.....	16
6. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	17

Sommario

Una possibile evoluzione dello studio sui sorbenti solidi a base di ossido di calcio (CaO) nella tecnologia CaL (processo “Calcium Looping”) per la separazione della CO₂ ad alta temperatura è la sintesi di un materiale bifunzionale sorbente e catalizzatore (Combined Sorbent-Catalytic Material, CSCM) per la reazione di water gas shift [1],[2],[3] e la simultanea separazione della CO₂ per la produzione di idrogeno (H₂).

Il processo “Calcium Looping” per la cattura della CO₂ è tra le tecnologie più promettenti per mitigare le emissioni di CO₂. Grazie all’elevata capacità teorica di 0,78 g (CO₂)/ g (CaO) ed il basso costo della CO₂ (a partire da 18 \$ t (CO₂)⁻¹) [4], i sorbenti a base di calcio sembrano essere una possibile soluzione alla riduzione dell’anidride carbonica in atmosfera.

Nel presente rapporto viene mostrata la sintesi di CSCM a base di CaO supportati su un materiale low-cost, le cenosfere prodotte dalla gassificazione di carbone, per rendere ancora di più sostenibile economicamente ed ambientalmente il processo CaL.

Vengono effettuati differenti trattamenti (chimici, termici e meccanici) alle cenosfere valutando il loro effetto nella sintesi con CaO rispetto alla cenosfera tal quale. Si valutano le prestazioni in termini di up-take di CO₂ e di stabilità dei differenti materiali ibridi sintetizzati anche in condizioni cicliche.

Sul materiale di composizione CaO/Cenosfere con il 50% di CaO e 50 % di Cenofera tal quale, si intende depositare Fe₂O₃ ed NiO per confronto, come potenziale catalizzatore per i processi SER e SE-WGS. La principale sfida è migliorare la stabilità dell’ossido di calcio durante i cicli di carbonatazione (cattura della CO₂) e decarbonatazione (rigenerazione del sorbente esausto) senza compromettere l’efficienza della fase attiva del catalizzatore a base di ferro.

Le proprietà strutturali dei materiali bi-funzionali sintetizzati saranno correlati alla capacità di assorbimento della CO₂, alla stabilità e all'efficienza del catalizzatore.

1 Introduzione

Le particelle di cenosfera sono uno dei prodotti solidi di gassificazione del carbone che viene raccolto all'uscita del ciclone del gassificatore. L'utilizzo di questo sottoprodotto industriale, Coal Fly Ash (CFA), ha ricevuto una grande attenzione nel corso degli ultimi due decenni nella ricerca di soluzioni sostenibili per i rifiuti di impianto di gassificazione. Le cenosfere dette anche, ceneri leggere-volanti, vengono usate in molteplici campi: come agente di miglioramento del suolo in agricoltura, per la fabbricazione del vetro e ceramica, nella produzione di zeoliti, nella formazione di materiali mesoporosi, nella sintesi di geopolimeri, per l'uso come catalizzatori e supporti catalitici, come adsorbente per gas e processi acque reflue, e per l'estrazione dei metalli [5]. Da stime di dieci anni fatte in letteratura, la produzione globale ne produceva 500 milioni di tonnellate all'anno, [6] un numero che ad oggi si stima essere pari a 750 milioni di tonnellate, visto l'aumento del consumo di carbone del 50%, in gran parte dovuto alla crescita economica in Cina [7]. Le coal fly ash sono generate a 1200-1700 °C e sono tra i materiali più complessi da caratterizzare visto che ad oggi in diversi CFA sono state individuati 316 singoli minerali e 188 gruppi di minerali [8]. Le ceneri sono costituite principalmente da particelle di forma sferica e struttura amorfa. La composizione chimica delle ceneri varia a seconda del carbone usato; i costituenti principali includono silice, allumina, ossido di calcio e ossido di ferro. Dal punto di vista morfologico le fly ash possono essere viste come particelle costituite da sfere di struttura amorfa e da una massa spugnosa. A seguito del rapido raffreddamento, le particelle di ceneri mostrano una forma sferica ed una superficie esterna vetrosa. Le micrografie ottenute con il microscopio elettronico SEM (fig. 1), mostrano le frazioni più fini di tale particelle costituite da sfere piene mentre la frazione più grossolana contiene particelle nelle quali alcuni gas di combustione possono restare intrappolati dando luogo alle cosiddette cenosfere ossia sfere cave con bassa densità [9] [10] [11].

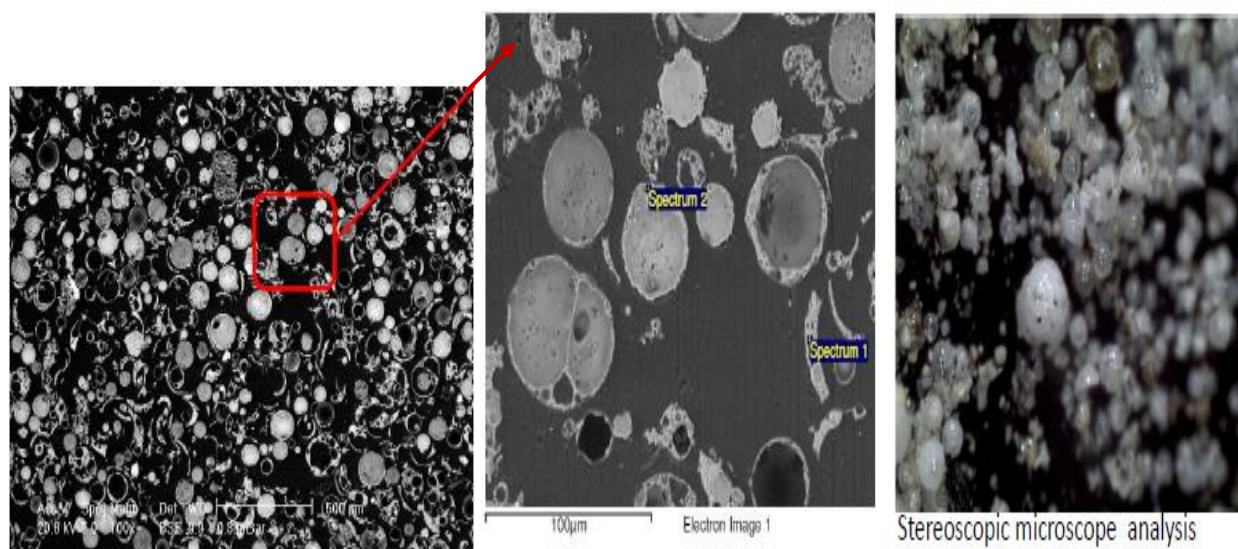


Figura 1 Analisi al SEM di un campione di cenosfera tal quale

Negli ultimi anni si è rinnovato l'interesse per la reazione di water gas shift a causa anche del suo potenziale utilizzo in combinazione con la generazione di energia a cella combustibile [12]. La tecnologia a celle a combustibile è un processo attraente ad alta efficienza energetica, attualmente è in fase di rapido sviluppo in applicazioni sia di centrali elettriche che di trasporto.

Il processo di conversione del CO avviene secondo la seguente reazione:



$$\Delta H^{\circ} 298^{\circ}\text{K} = -9838 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta G^{\circ} = -9418 + 9,07 T \text{ per } T \text{ compreso fra } 300 \text{ e } 600^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta G^{\circ} = -8514 + 7,71 T \text{ per } T \text{ compreso fra } 600 \text{ e } 1500^{\circ}\text{K}$$

Dato che la reazione è esotermica, se si vogliono conversioni elevate, si deve operare a temperature relativamente basse, cioè lontano da 1100 °K. Ciò rende necessario l'uso di catalizzatori sufficientemente attivi a quelle temperature. Nei processi industriali si distinguono due tipi di catalizzatori:

- a) quelli ad alta temperatura di conversione (H.T.S.: high temperature shifting), costituiti da Fe_2O_3 - Cr_2O_3 , usati nei processi convenzionali ed attivi tra 330 e 550 °C
- b) quelli a bassa temperatura di conversione (L.T.S. : low temperature shifting), costituiti da ZnO - CuO e talvolta Al_2O_3 ed attivi tra 160 °C e 260°C

I catalizzatori L.T.S. sono preferiti per i seguenti motivi : minor richiesta di vapore a parità di grado di conversione del CO; migliore resa in H_2 conversione più alta significa non solo una migliore resa in H_2 , ma anche un più basso consumo di H_2 per esempio, nella successiva reazione di metanazione del CO, e minori costi nella costruzione degli impianti. Bisogna considerare però che i catalizzatori L.T.S. sono particolarmente sensibili ai composti solforati e alogenati [13].

In questo studio impieghiamo come agente catalizzatore per la reazione di water gas shift (SE-WGS) il materiale bifunzionale CaO /Cenosfere/ Fe_2O_3 . La deposizione di ossido di calcio e ossidi di ferro su un unico materiale (cenosfere) è stata studiata per sfruttare nello stesso tempo sia le capacità sorbenti del CaO /Cenosfere che quelle catalitiche del Fe_2O_3 . La reazione di cattura della CO_2 dovrebbe spostare l'equilibrio della reazione (1) verso destra e favorire la reazione di WGS. In più viene utilizzato come supporto del catalizzatore un materiale di scarto, low cost, rendendo il processo ancora più sostenibile.

Al processo di sintesi segue la caratterizzazione del materiale attraverso XRD, SEM/EDS, BET, XRF per poterne valutare la struttura interna in termini di area superficiale, formazione di fasi cristalline, formazioni di cluster di sorbente e/o catalizzatore. Per poi una volta caratterizzato il materiale, la seconda parte di questa attività sarà focalizzata su test reattivi condotti a scala laboratorio il cui apparato sperimentale usato viene descritto in [19-20].

2. Caratteristiche delle Fly Ash

I principali componenti delle fly ash sono silice, allumina, ossido di ferro, ossido di calcio, con quantità variabili di carbonio. In generale come si può vedere dai dati di riepilogo nella tabella 1 [5] che le CFA hanno una composizione chimica contenente una varietà di ossidi metallici nell'ordine $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO} > \text{MgO} > \text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{TiO}_2$. Tuttavia, è evidente che ci sono differenze significative nella composizione, non solo tra le regioni, ma anche all'interno delle regioni stesse.

Table 1
Bulk chemical composition of CFA by region.

Component	Range (mass%)				
	Europe ^a	US ^b	China ^c	India ^d	Australia ^e
SiO ₂	28.5–59.7	37.8–58.5	35.6–57.2	50.2–59.7	48.8–66.0
Al ₂ O ₃	12.5–35.6	19.1–28.6	18.8–55.0	14.0–32.4	17.0–27.8
Fe ₂ O ₃	2.6–21.2	6.8–25.5	2.3–19.3	2.7–14.4	1.1–13.9
CaO	0.5–28.9	1.4–22.4	1.1–7.0	0.6–2.6	2.9–5.3
MgO	0.6–3.8	0.7–4.8	0.7–4.8	0.1–2.1	0.3–2.0
Na ₂ O	0.1–1.9	0.3–1.8	0.6–1.3	0.5–1.2	0.2–1.3
K ₂ O	0.4–4	0.9–2.6	0.8–0.9	0.8–4.7	1.1–2.9
P ₂ O ₅	0.1–1.7	0.1–0.3	1.1–1.5	0.1–0.6	0.2–3.9
TiO ₂	0.5–2.6	1.1–1.6	0.2–0.7	1.0–2.7	1.3–3.7
MnO	0.03–0.2	nd	nd	0.5–1.4	nd
SO ₃	0.1–12.7	0.1–2.1	1.0–2.9	nd	0.1–0.6
LOI	0.8–32.8	0.2–11.0	nd	0.5–5.0	nd

Tabella 1 Composizione chimica di CFA al variare della località

Ne consegue che la composizione chimica delle CFA dipende dal carbone bruciato, in generale si è osservato che le CFA derivate da carboni bituminosi sono caratterizzate da elevato CaO, MgO, e SO₃.

Le cenofere da noi usate in questo studio provengono da uno stabilimento indiano Prakash con sede in Kolkata, India ed hanno la seguente composizione chimica:

Al_{4.52} O_{9.74} Si_{1.48} x ~0.25 corrisponde ad 3Al₂O₃ * 2SiO₂

3 Attività sperimentale di sintesi e caratterizzazione del materiale bifunzionale CaO/Cenosfere/Fe₂O₃ (Parte A-a1)

3.1 Sintesi

Preparazione del sorbente: CaO/Cenosfera

Inizialmente lo studio si è focalizzato sull'ottimizzazione della sintesi ad umido partendo da un substrato noto e già ampiamente studiato : CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ [Report Rds/2013/209] [14],[15],[16],[17]. Una volta messa a punto la sintesi si è passato allo studio della reazione tra CaO e cenofere.

Usando carbonato di calcio (CaCO₃ della Carlo Erba) come precursore, si otteneva ossido di calcio dopo trattamento in muffola a 900°C per 3 ore ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min. Si sono pesati aliquote di campione CaO e Cenofera in rapporto noto : 50/50% etc. posti in una beuta con 50mL di H₂O distillata deionizzata (18.2 MΩ) e 50 mL di 2-normal propanolo usato come surfattante. La soluzione veniva agitata (3rpm) per circa 1 ora ad una temperatura di 80°C e successivamente lo slurry ottenuto veniva messo ad essiccare su piastra riscaldante a ~120°C per tutta la notte. Al materiale ottenuto, uno strato solido, si sono effettuati due trattamenti termici : uno a 500°C per 1 ora e mezza, per produrre in maniera controllata gli ossidi, successivamente un altro a 900°C per due ore per far sì che l'ossido di calcio reagisse con la cenofera.

Preparazione materiale Bi-funzionale: Fe₂O₃/CaO-Cenosfera

I composti bi-funzionali Fe₂O₃/CaO-Cenosfera ed NiO/CaO-Cenosfera con il 10% del relativo ossido erano preparati con metodo ad impregnazione. Il sale di ferro di partenza era Fe(NO₃)₃ 9H₂O e quello di nickel Ni(NO₃)₂ 6H₂O della Aldrich vengono mescolati con il sorbente 50%CaO50%cenofera tal quale in 20 mL di H₂O distillata deionizzata (18.2 MΩ) e poi messi ad agitare (3rpm) a temperatura ambiente per 2 ore.

Successivamente trasferiti in un bagno ad ultrasuoni alla temperatura di 60°C e lasciati per 3 ore. La soluzione ottenuta viene poi lasciata asciugare su piastra riscaldante per tutta la notte a T=110°C.

Il giorno successivo si sono sottoposti i campioni a trattamento termico a 500°C in muffola alla velocità di 10°C/min per tre ore.

3.2 Pretrattamenti

Sono stati effettuati differenti trattamenti alla cenosfera prima di sottoporla alla sintesi con CaO. Tutto ciò è stato fatto per valutare il loro effetto nella sintesi con CaO, rispetto alla cenosfera tal quale, in termini di up-take di CO₂ e di stabilità nel tempo sottoponendo il materiale a cicli di carbonatazione e decarbonatazione.

Trattamenti meccanici:

1. vagliando le particelle minori di 63 µm mediante setaccio per analisi granulometriche;
2. trattamento in un mortaio d'agata applicando manualmente e ripetutamente una pressione sulla cenosfera tal quale

Trattamenti chimici:

1. Cenosfera trattata con soluzione di NaOH 1M alla temperatura di 80°C per tre ore, lavata con acqua distillata deionizzata (18.2 MΩ) e asciugata a 110°C
2. Cenosfera trattata con acido nitrico (HNO₃) per tre ore, lavata con acqua distillata deionizzata (18.2 MΩ) e asciugata a 110°C

Trattamento chimico e termico:

1. Dopo trattamento della cenosfera con soluzione di NaOH 1M come descritto precedentemente, sottoposto il campione a trattamento termico in muffola a 900°C per tre ore.

3.3 Caratterizzazione del materiale CaO/Cenosfere/Fe₂O₃

Al processo di sintesi è seguita la caratterizzazione del materiale attraverso XRD, BET, per poterne valutare la struttura interna in termini di area superficiale, formazione di fasi cristalline, formazioni di cluster di sorbente e catalizzatore. La capacità sorbente del materiale è stata valutata attraverso analisi termogravimetrica con una TGA della Mettler-Toledo. La superficie specifica e la distribuzione del volume poroso è stata analizzata attraverso l'ASAP 2020 della Micromeritics usando il metodo BET. La distribuzione del volume poroso è stata invece determinata tramite il metodo BJH. La struttura cristallina del sorbente è stata caratterizzata dalla diffrazione ai raggi X (XRD) su una macchina analitica X PERT PRO usando una radiazione Cu Kα (λ=1,5406 Å). Un supporto di silice è stato utilizzato per raccogliere il campione in polvere. La riduzione a temperatura programmata (TPR) è stata effettuata con Autochem 2940 HP della Micromeritics, quest'ultima una tecnica molto importante nella caratterizzazione di materiali solidi, che consente di ottenere informazioni importanti sullo stato di ossidazione delle specie riducibili presenti, i cui risultati sono stati in [19-20].

4 Risultati e discussione

Sono stati sintetizzati i seguenti campioni:

50%CaO50%Cenosfera tal quale ; 50%CaO50%Cenosfera < 63 μm ; 50%CaO50%Cenosfera trattata meccanicamente in mortaio; 50%CaO50%Cenosfera trattata chimicamente (NaOH); 50%CaO50%Cenosfera trattata chimicamente e termicamente. In tabella 2 si riportano i valori di area superficiale dei campioni sintetizzati:

Materiale	BET area superficiale (m^2/g)
Cenosfera tal quale	0.28
CaO ottenuto da CaCO_3	4.36
50%CaO50%Cenosfera tal quale	4.90
50%CaO50%Cenosfera < 63 μm	8.04
50%CaO50%Cenosfera trattata meccanicamente in mortaio	7.59
50%CaO50%Cenosfera trattata chimicamente (NaOH)	8.21
50%CaO50%Cenosfera trattata chimicamente e termicamente	16.0

Tabella 2 Valori di area superficiale BET (m^2/g) dei campioni sintetizzati CaO/Cenosfere

I valori in tabella 2 mostrano una variazione nella struttura porosa del materiale con un incremento di area superficiale che va da ~5 a 16 m^2/g a seconda del tipo di trattamento effettuato sulla cenosfera.

Trattando a caldo la cenosfera con NaOH [1M], si dovrebbero avere le seguenti reazioni:

- 1) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \leftrightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Le analisi XRD in Fig. 2,3,4, riportano le varie fasi che si formano tra l'ossido di calcio e la cenosfera. In tutte le sintesi sia con la cenosfera tal quale che con quella trattata si ha la formazione di calcio-alluminati, mayenite $(\text{CaO})_{12}(\text{Al}_2\text{O}_3)_7$ solo nel caso di cenosfera tal quale abbiamo formazione di calcio-silico-alluminati, gehlenite $(\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{O}_7\text{Si})$. La presenza della portlandite $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ è dovuta alla reazione tra ossido di calcio e vapor d'acqua sviluppato durante i trattamenti termici. Il trattamento effettuato con NaOH in soluzione 1M modifica la struttura della cenosfera tal quale come è possibile notare dall' XRD di figura 6, ma non è un trattamento sufficientemente forte da portare alle fasi di reazione 1) e 2) quelle invece che si formano sono : SiO_2 , Al_2O_3 e Mullite. Per quanto riguarda l'altro trattamento chimico effettuato sulla cenosfera tal quale ossia con HNO_3 si è visto da analisi XRD che non apporta proprio nessuna modifica alla struttura della cenosfera e quindi non è stato proprio preso in considerazione per un'eventuale sintesi con CaO

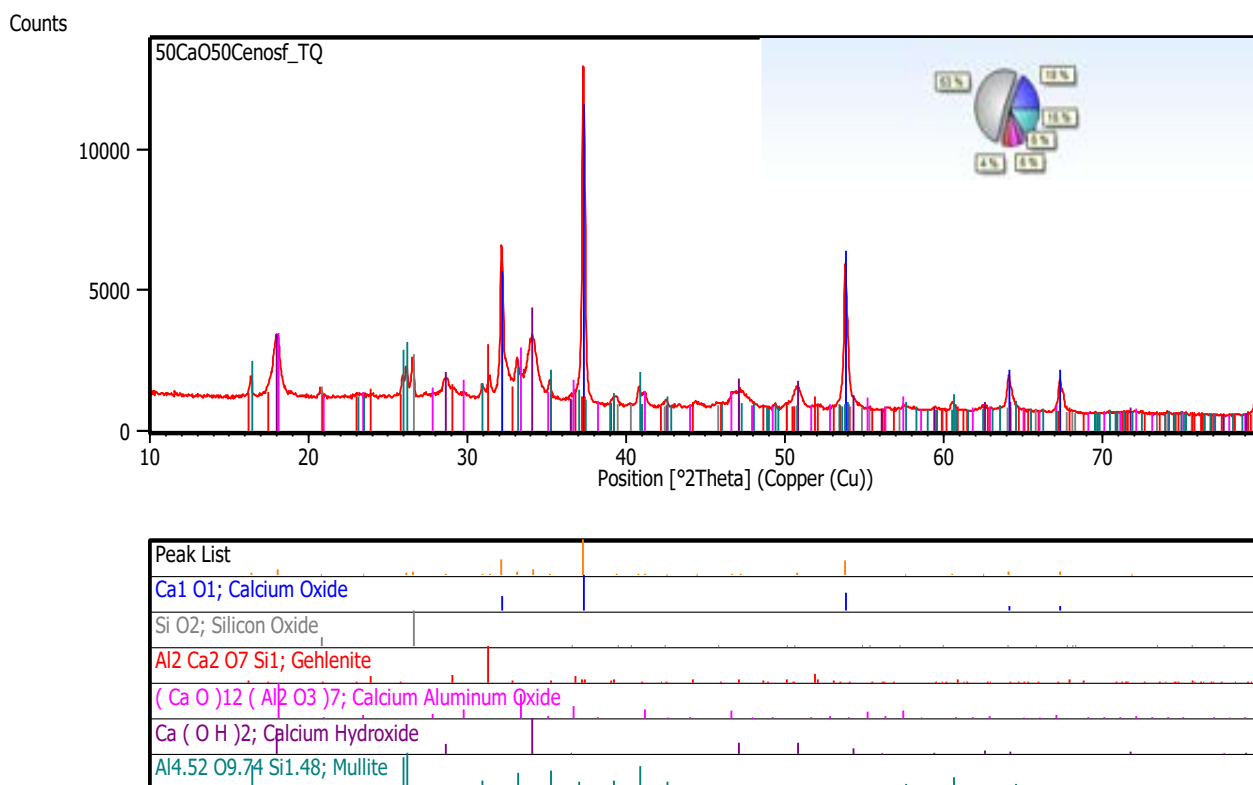


Figura 2 Analisi XRD sul campione con concentrazione 50%CaO e 50% Cenosfera tal quale

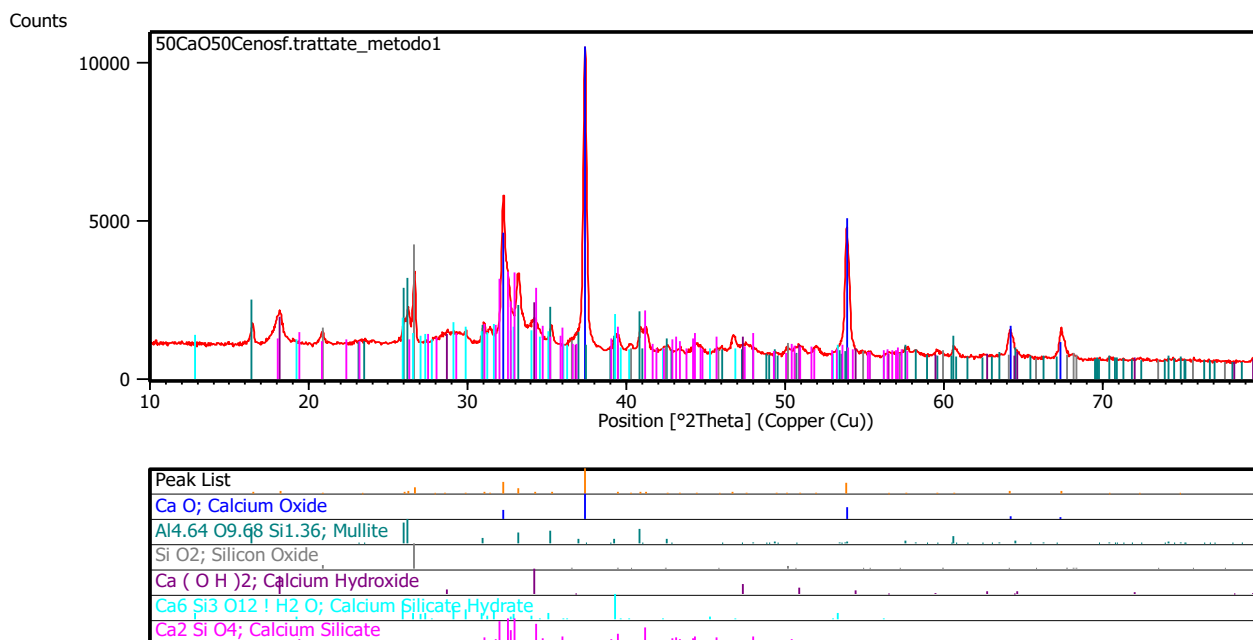


Figura 3 Analisi XRD sul campione con concentrazione 50%CaO e 50% Cenosfera trattata con NaOH 1M alla temperatura di 80°C

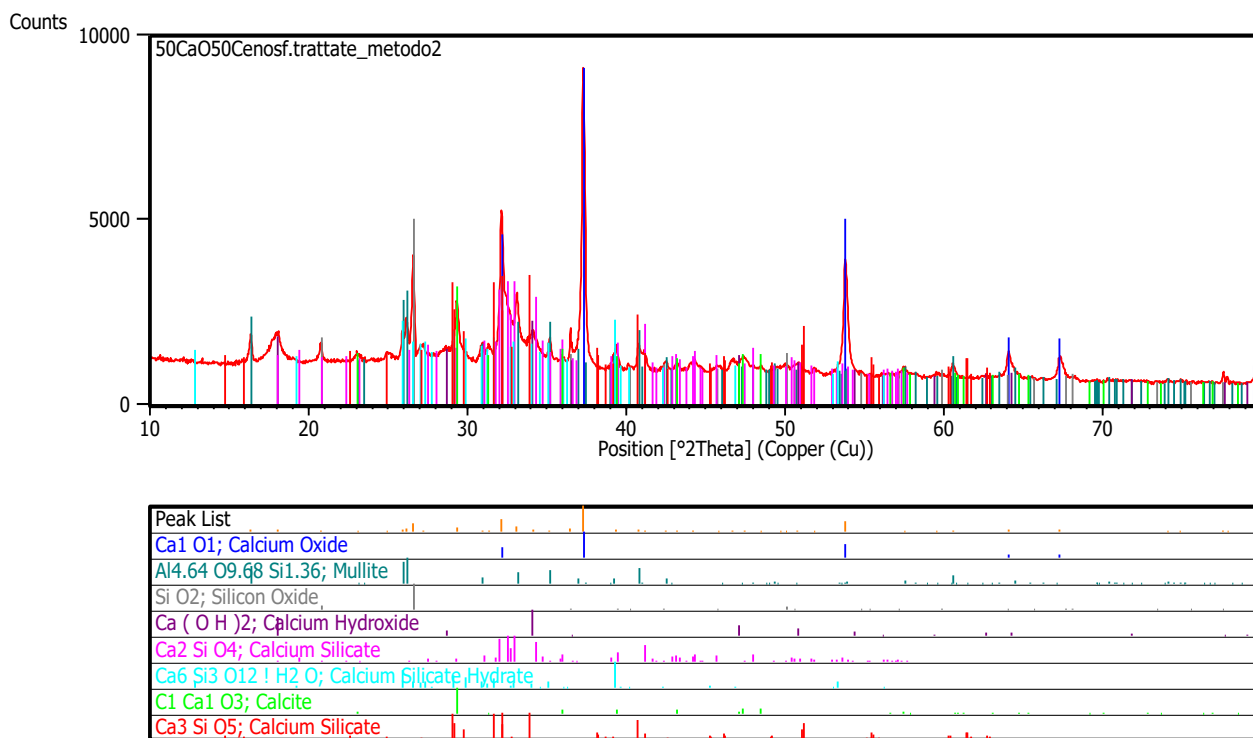


Figura 4 Analisi XRD sul campione con concentrazione 50%CaO e 50% Cenofera trattata con NaOH 1M alla temperatura di 80°C e successivamente posta in forno a 900°C

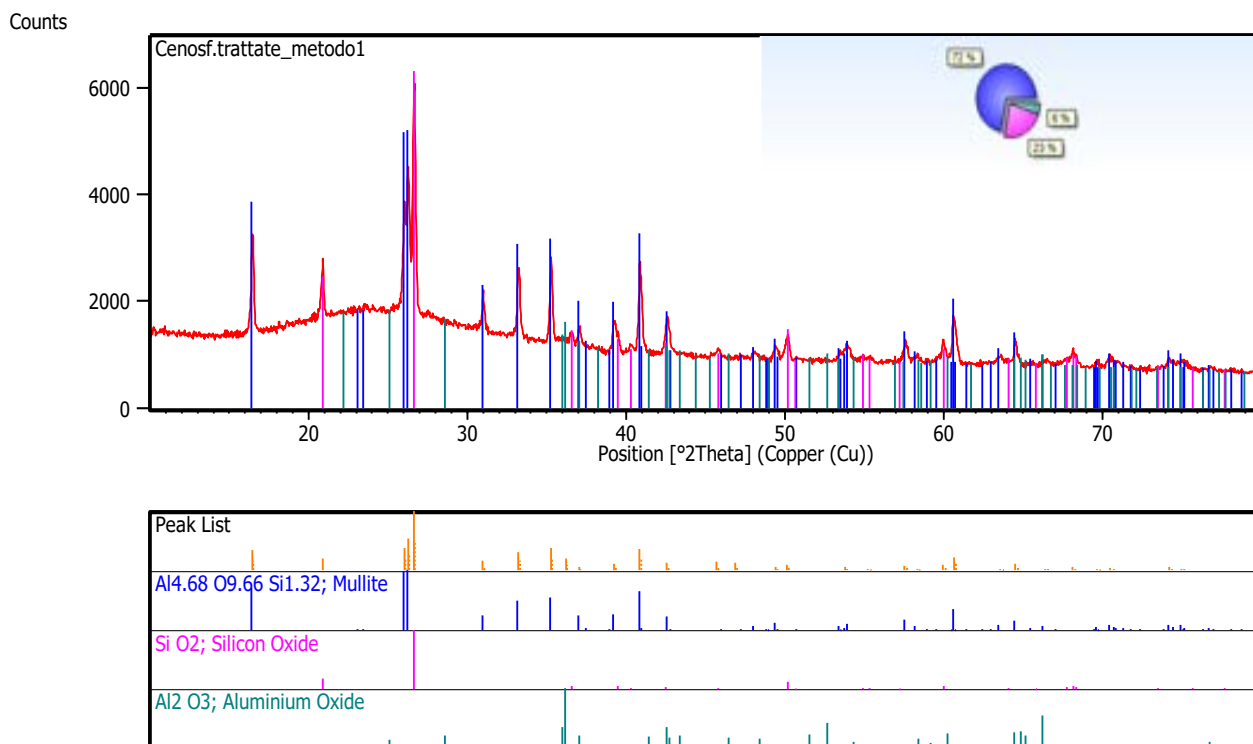


Figura 6 Analisi XRD sul campione di Cenofera trattata con NaOH 1M alla temperatura di 80°C

I campioni sintetizzati successivamente sono stati sottoposti ad assorbimento di CO_2 e rilascio in una termobilancia (TGA) fino a 200 cicli, in figura 6 vengono rappresentati 60 cicli.

Le condizioni del test sono state scelte per testare la decarbonizzazione a 600°C in atmosfera contenente $14\% \text{ v/v } \text{CO}_2$, $86\% \text{N}_2$. Abbiamo ottenuto i seguenti andamenti:

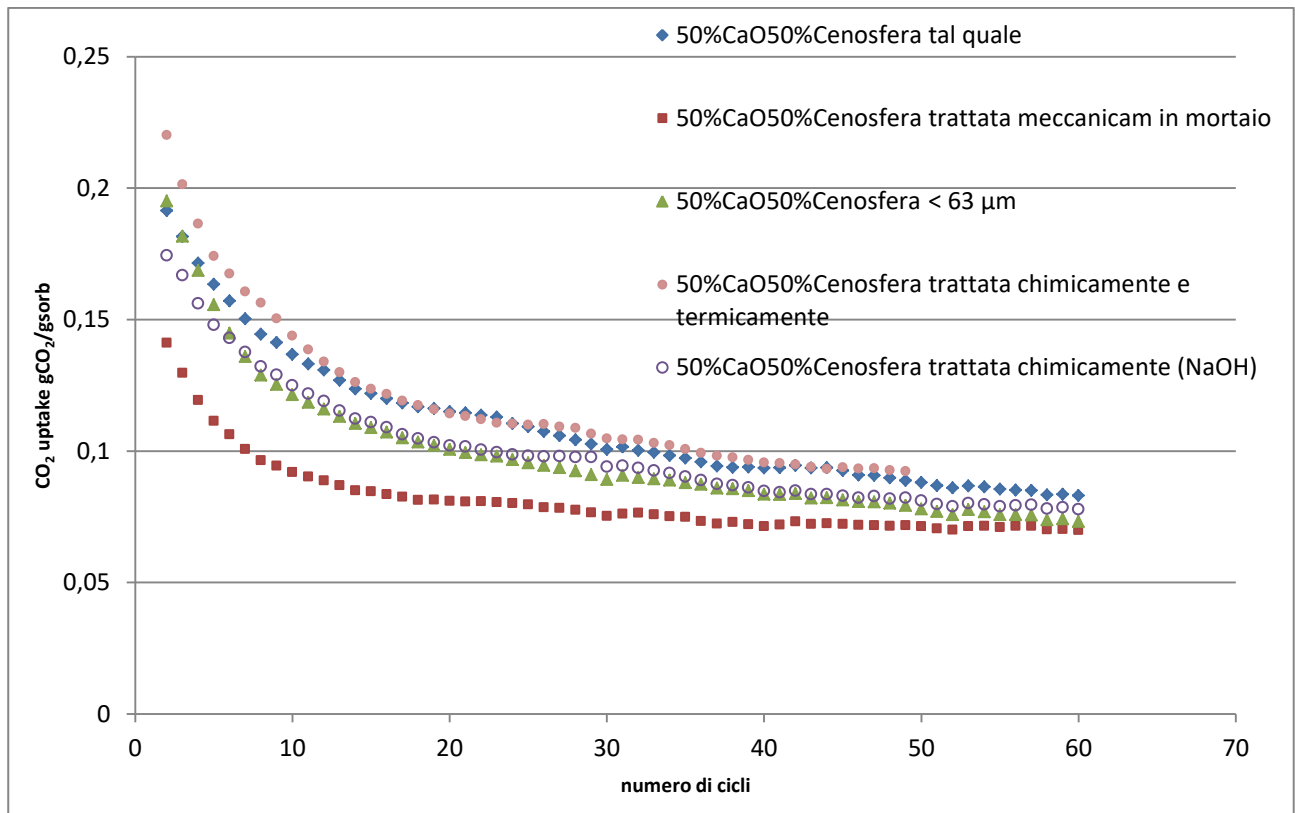
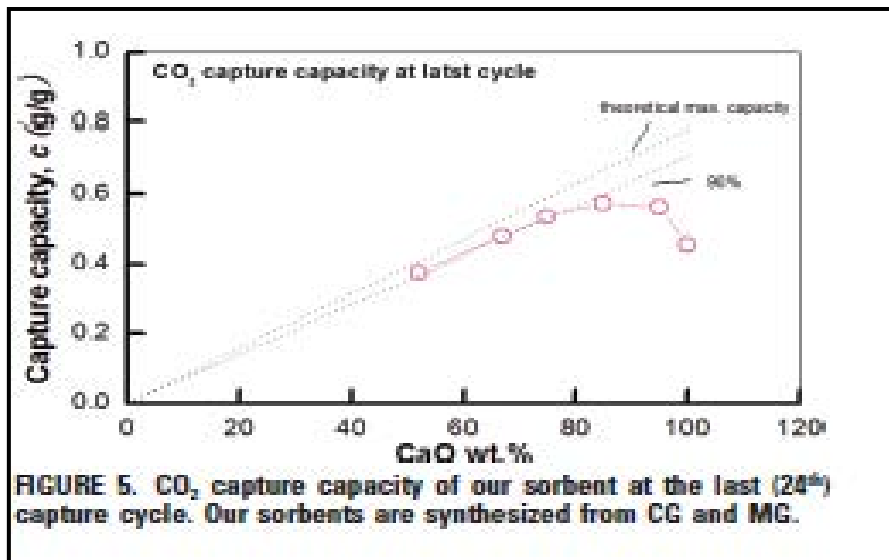


Figura 7 Assorbimento della CO_2 misurato per i diversi sorbenti sintetizzati con concentrazione $50\%\text{CaO}$ e 50% Cenofera in condizioni mild ossia in atmosfera contenente $14\% \text{ v/v } \text{CO}_2$, $86\% \text{N}_2$.

Studiando gli andamenti dell'assorbimento di CO_2 e dall'analisi dei valori di area superficiale, vedi tabella 2, ci saremmo aspettati un valore di cattura di CO_2 molto più alto per il campione $50\%\text{CaO}50\%\text{Cenofera}$ trattato chimicamente e termicamente ($\text{BET} \sim 16 \text{ m}^2/\text{g}$) rispetto al campione $50\%\text{CaO}50\%\text{Cenofera}$ tal quale ($\text{BET} \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$), ma la figura 7 suggerisce e ci porta alla conclusione che il pretrattamento sia chimico, meccanico o termico fatto sulla cenofera non ha valore determinante sulle prestazioni del materiale sintetizzato con CaO in termini di prestazioni di uptake di CO_2 .

Abbiamo che dopo i primi cicli dove l'uptake di CO_2 va da $0,23 \text{ gCO}_2/\text{gsorb}$, per il campione $50\%\text{CaO}50\%\text{Cenofera}$ trattato chimicamente e termicamente si stabilizza intorno a $0,1 \text{ gCO}_2/\text{gsorb}$ dopo circa 25 cicli. Questa diminuzione della cattura all'aumentare dei cicli di carbonatazione e de carbonatazione è dovuta principalmente al sintering dell'ossido di calcio come succede anche nel lavoro di W. Liu, B.Feng, Y. Wu, G. Wang, J. Barry, and JOA~ O.C.D. Da Costa vedi figura 5 [18]. La stabilità all'aumentare del numero di cicli probabilmente gli viene conferita dalla formazione di mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$).



In figura 8 riportiamo il confronto tra le curve di assorbimento BJH dei campioni 50%CaO50%Cenosfera trattata chimicamente e termicamente e 50%CaO50%Cenosfera tal quale. Dagli andamenti delle due curve vediamo una netta differenza nella distribuzione dei pori. In particolare per il campione con cenosfera trattata sia chimicamente che termicamente abbiamo una percentuale di pori al di sotto dei 100 Å, invece nella cenosfera tal quale la distribuzione ha solo un picco ampio dopo i 300 Å. Questo influenza le misure di area superficiale ma evidentemente non influisce in alcun modo nella sintesi con CaO e quindi non si ripercuote in un aumento della cattura di CO₂ per il campione a più alta area superficiale.

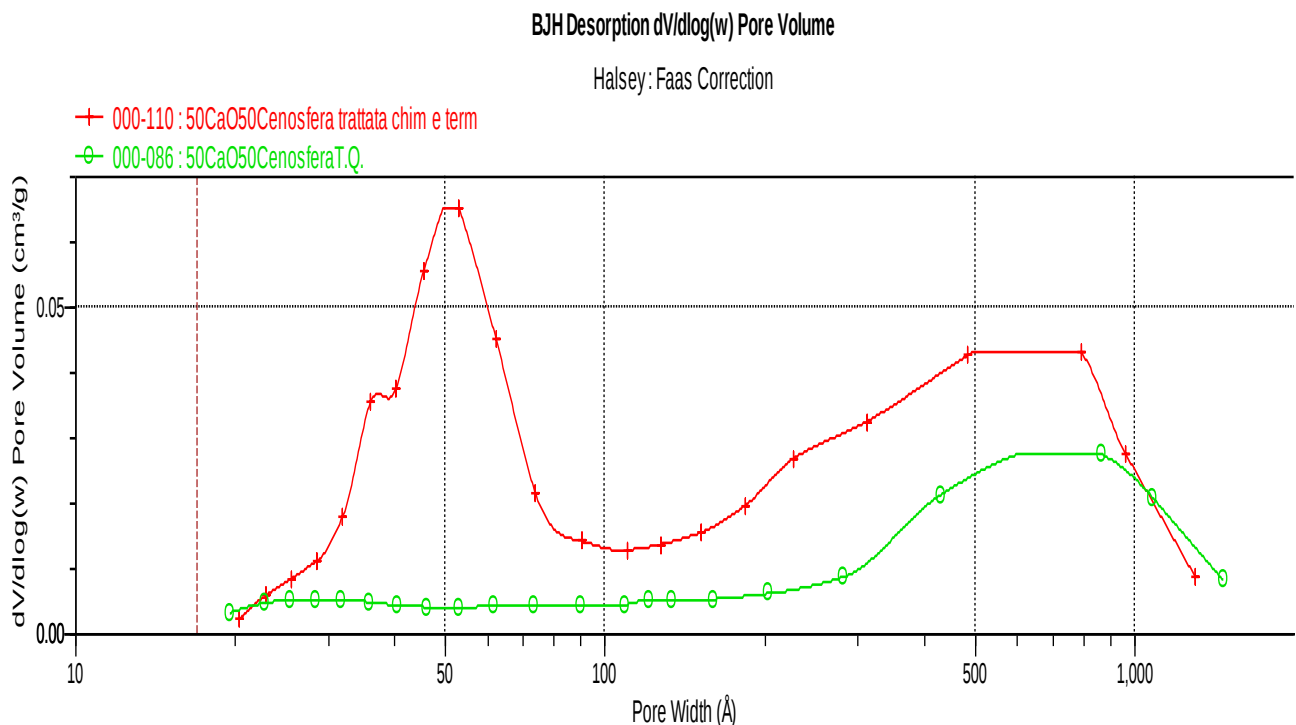


Figura 8 Distribuzione dei pori (BJH) dei campioni 50%CaO50%Cenosfera trattata chimicamente e termicamente e 50%CaO50%Cenosfera tal quale.

Nella figura 9 riportiamo l'andamento dell'assorbimento della CO₂ misurata per i sorbenti sintetizzati con concentrazione 50%CaO50%Cenosfera ed CaO in condizioni mild per 200 cicli di carbonatazione e decarbonatazione.

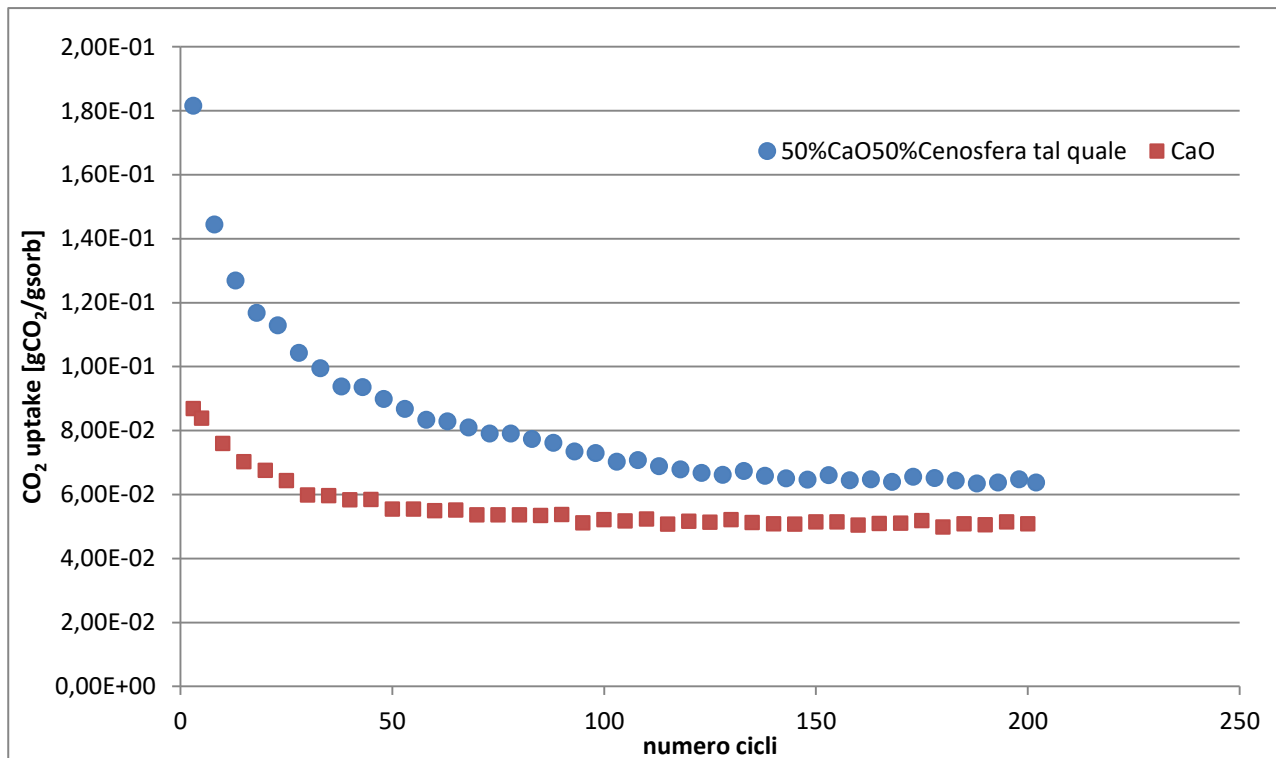


Figura 9 Assorbimento della CO₂ misurata per il campione 50%CaO 50%Cenosfera ed per CaO (ottenuto da CaCO₃) in condizioni mild ossia in atmosfera contenente 14% v/v CO₂, 86%N₂ per 200 cicli.

Dalla Figura 9 è evidente che per i primi 100 cicli si ha un netto miglioramento di cattura della CO₂ del campione ibrido CaO/Cenosfera rispetto all'ossido di calcio da solo. Dopo i 100 cicli diminuisce l'uptake di CO₂ per stabilizzarsi intorno a 0.06 gCO₂/gsorb fino a 200 cicli, comunque sempre superiore al valore di cattura del solo ossido di calcio.

Dopo la sintesi del sorbente e dopo averlo caratterizzato e testato in TGA si è passati alla sintesi del campione Fe₂O₃/CaO-Cenosfera con il 10% di Fe₂O₃ e 50% CaO -50% Cenosfera. Si è sottoposto anch'esso in termobilancia con le condizioni per testare la decarbonizzazione a 600 °C in atmosfera contenente 14% v/v CO₂, 86%N₂.

Nella figura 10 si riportano il confronto degli andamenti della cattura di CO₂ al variare del numero di cicli dei campioni di materiale bifunzionale e del solo sorbente : Fe₂O₃/CaO-Cenosfera con il 10% di Fe₂O₃ depositato sul sorbente a concentrazione 50%CaO50%Cenosfera ed il solo campione 50%CaO50%Cenosfera.

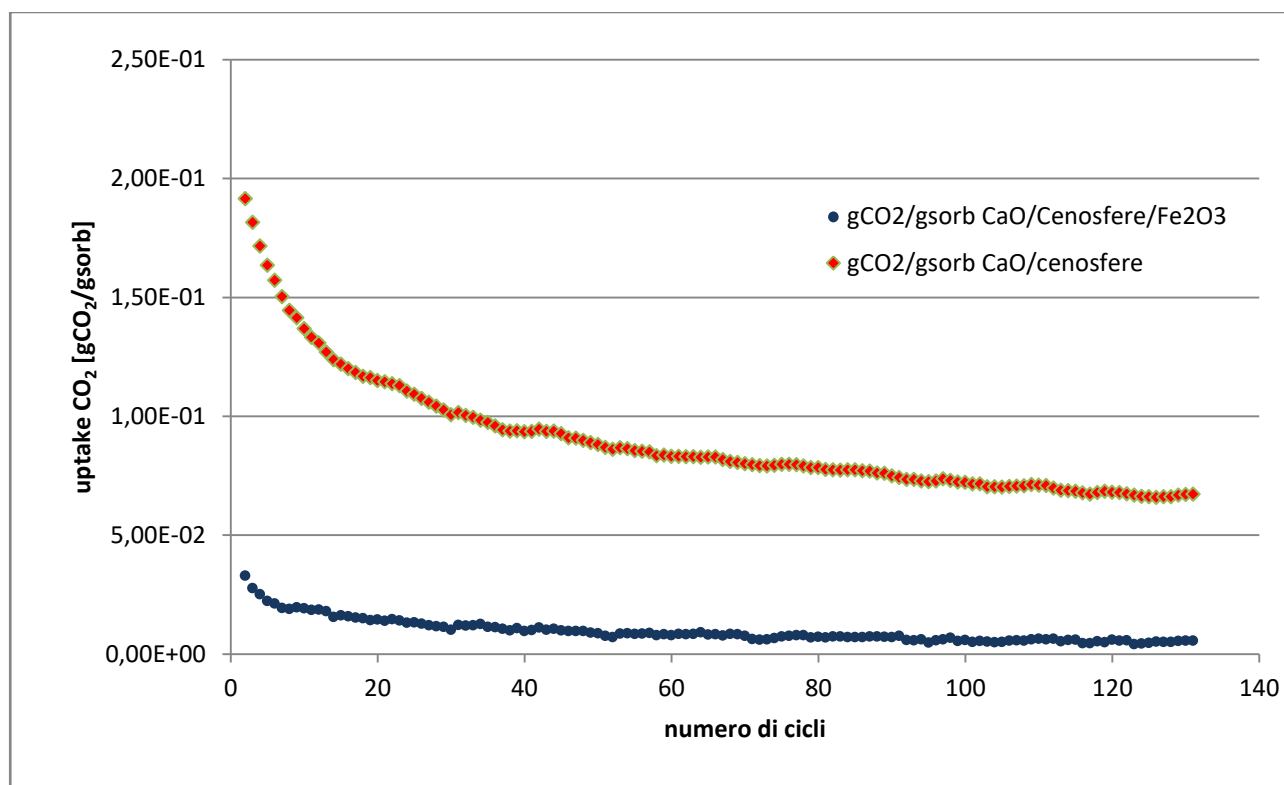


Figura 10 Confronto tra assorbimento della CO₂ misurata per i campioni Fe₂O₃/CaO-Cenosfera con il 10% di Fe₂O₃ depositato sul sorbente a concentrazione 50%CaO-50%Cenosfera ed il solo campione 50%CaO%50Cenosfera in condizioni mild ossia in atmosfera contenente 14% v/v CO₂, 86%N₂

Dalla Figura 10 si vede che la cattura del sorbente CaO/Cenosfere viene compromessa notevolmente subendo un crollo decisivo dovuto al fatto che durante la sintesi del sorbente CaO/Cenosfere con Fe(NO₃)₃ 9H₂O per ottenere CaO/Cenosfere/Fe₂O₃ l'ossido di calcio libero reagisce con il ferro per dare ferriti di calcio Ca₂Fe₂O₅ riportato negli XRD di fig. 11.

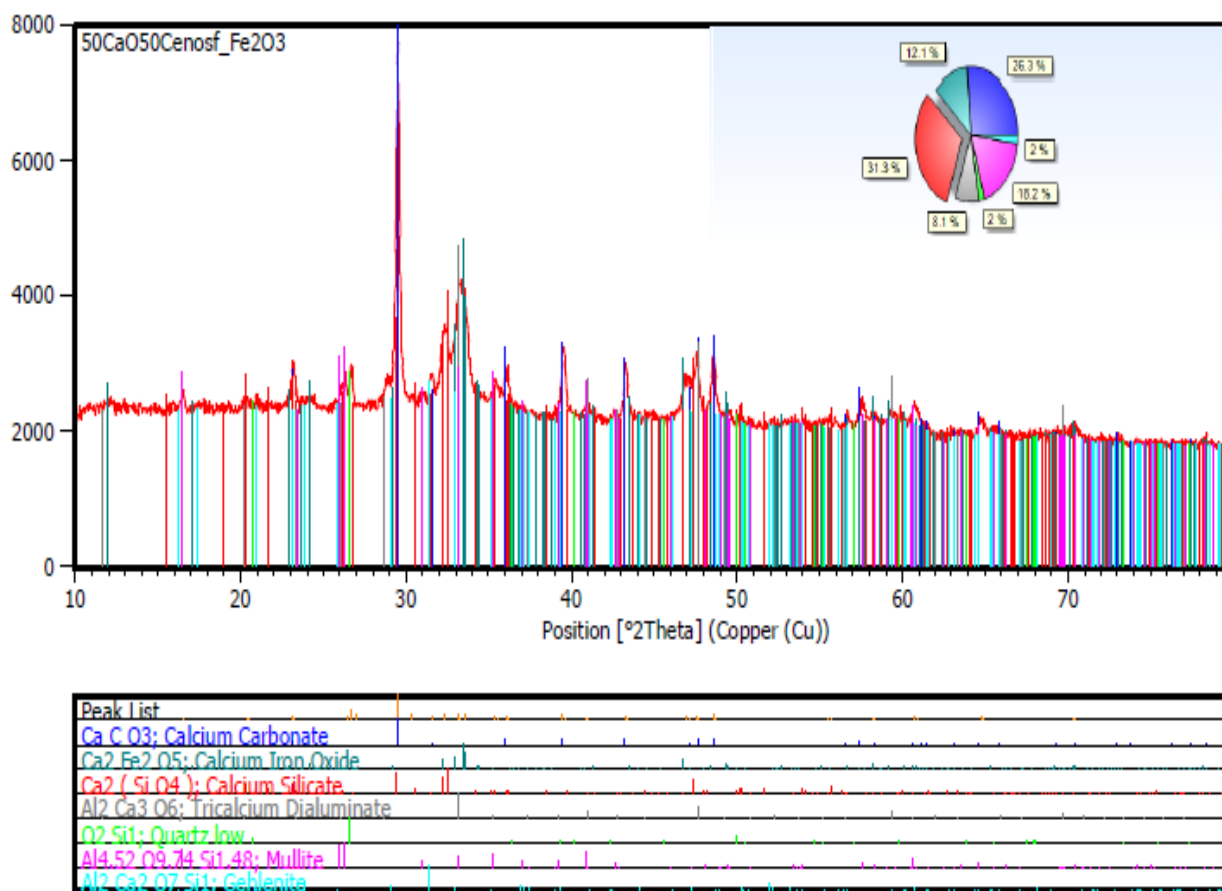


Figura 11 Analisi XRD del campione ottenuto dalla sintesi del sorbente CaO/Cenosfere con Fe(NO₃)₃ 9H₂O

5. Conclusioni

Dalle varie prove condotte possiamo concludere che:

effettuare trattamenti, meccanici, termici e chimici blandi (sia con basi come NaOH che con acidi tipo HNO₃) sulle cenosfere non porta a nessun vantaggio in termini di stabilità e di uptake di CO₂ nel sorbente risultante dalla sintesi a base di CaO (CaO/Cenosfere).

Sicuramente i nuovi passaggi introdotti nella sintesi del sorbente CaO/Cenosfere ad umido portano ad un miglioramento in termini di stabilità all'aumentare del numero dei cicli di carbonatazione e decarbonatazione.

Per quanto riguarda invece la principale sfida di migliorare la stabilità dell'ossido di calcio durante i cicli di carbonatazione e decarbonatazione senza compromettere l'efficienza della fase attiva del catalizzatore a base di ferro possiamo sicuramente dire che la formazione del composto Ca₂Fe₂O₅ e l'assenza di Fe₂O₃ libero (mostrato dai XRD e dall'andamento dell'assorbimento di CO₂ misurato tramite TGA) porta alla conclusione che la sintesi ad umido del sorbente a base di ossido di calcio con Fe(NO₃)₃ 9H₂O non è la strada giusta per ottenere il composto bifunzionale CaO/Cenosfere/Fe₂O₃ cercato, in quanto il supporto non è inerte ma reagisce con il precursore dell'ossido ferrico. Questo però se da un lato delude le nostre aspettative dall'altro ci suggerisce sicuramente che una probabile soluzione a questo problema può essere il mescolamento fisico-meccanico tra il sorbente a base di CaO/Cenosfere ottenuto mediante sintesi ad umido e Fe₂O₃ in concentrazioni superiore al 10%

6 Riferimenti bibliografici

1. A. Silaban, D.P. Harrison, "High-temperature capture of carbon dioxide: characteristics of the reversible reaction between CaO(s) and $\text{CO}_2\text{(g)}$ ", *Chem. Eng. Commun.* 137, 177–190, 1995
2. Lin, H. Suzuki, H. Hatano, M. Harada, "Developing an innovative method, HyPr-RING, to produce hydrogen from hydrocarbons", *Energy Convers. Manag.* 43 (2002) 1283–1290.
3. Hanaoka, T. Yoshida, S. Fujimoto, K. Kamei, M. Harada, Y. Suzuki, H. Hatano, S. Yokoyama, T. Minowa, "Hydrogen production from woody biomass by steam gasification using a CO_2 sorbent", *Biomass Bioenergy* 28 (2005) 63–68.
4. M. Zhao, A. I. Minett and A. T. Harris, *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 25–40.
5. R.S. Blissett, N.A. Rowson "A review of the multi-component utilisation of coal fly ash" *Fuel* 97 (2012) 1–23
6. Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash. *Prog Energy Combust Sci* 2010;36(3):327–63.
7. International Energy Statistics, US Energy Information Administration; 2011
<http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm>
8. Vassilev SV, Vassileva CG. Methods for characterization of composition of fly ashes from coal-fired power stations: a critical overview. *Energy Fuels* 2005;19(3):1084–98.
9. Le ceneri volanti: proprietà e applicazioni
10. A.Sarkar, R.Rano, K.K.Mishra e A.Mazumder "Characterization of Cenospheres Collected from ash-pond of a super thermal power plant" *Energy Sources, Part A*, 30:271-283, 2008.
11. E.V.Fomenko, N.N.Anshits, M.V.Pankova, L.A.Solovyov and A.G.Anshits "Fly ash cenospheres: composition, morphology, structure and helium permeability" *World of coal ash (WOCA) conference*-may 9-12, 2011 in Denver, CO, USA
12. Yue Li, Qi Fu, Maria Flytzani-Stephanopoulos "Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts" *Applied Catalysis B: Environmental* 27 (2000) 179–191
13. L.Berti, M.Calatozzolo, R.di Bartolo "Processi petroliferi e petrolchimici" Casa editrice G.D'Anna S.p.a. via Della Robbia, 26-501320 Firenze ISBN 88-8104-161-8
14. S. Stendardo, G. Vanga "Studio delle prestazioni del sorbente $\text{CaO/Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ sottoposto ad elevati cicli di carbonatazione – rigenerazione" *Report Rds/2013/209*
15. Zhen-shan Li, Ning-sheng Cai, Yu-yu Huang, and Hai-jin Han "Synthesis, Experimental Studies, and Analysis of a New Calcium-Based Carbon Dioxide Absorbent" *Energy & Fuels* 2005, 19, 1447-1452
16. Christina S. Martavaltzi and Angeliki A. Lemonidou "Parametric Study of the $\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ Synthesis with Respect to High CO_2 Sorption Capacity and Stability on Multicycle Operation" *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 9537–9543
17. Saima Sultana Kazi, Asunción Aranda, Julien Meyer, Johann Mastin "High performance CaO -based sorbents for pre- and postcombustion CO_2 capture at high temperature" *Energy Procedia* 63 (2014) 2207 – 2215
18. W. Liu, B.Feng, Y. Wu, G. Wang, J. Barry, and JOA~ O C. D. Da Costa "Synthesis of Sintering-Resistant Sorbents for CO_2 Capture". *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 3093–3097
19. S. Scaccia, G. Vanga, S. Stendardo. Studio di materiali con combinate proprietà sorbenti e catalitiche (CSCM) a base di CaO supportato su cenosfera e Fe_2O_3 e NiO in processi innovativi SE-SMR (sorption enhanced-steam methane reforming) per la produzione di gas di sintesi ad alto contenuto di H_2 . *Ricerca di Sistema RdS/2015/220*
20. S. Scaccia, L. Pagliari, M. Nobili, S. Cassani, A. Grasso. Studio di processi innovativi SER (sorption enhanced reaction) per la produzione di gas di sintesi ad alto contenuto di H_2 mediante reforming con vapore del metano (SMR) e spostamento del gas d'acqua (WGS). *Ricerca di Sistema RdS/2015/221*.