



Ricerca di Sistema elettrico

## Sostituzione del nickel con il ferro come agente catalizzante in un materiale combinato (Combined Sorbent and Catalytic Material) per la separazione della CO<sub>2</sub>

M. Mancini, L. Petrucci, U.P. Laverdura, S. Stendardo

SOSTITUZIONE DEL NICKEL CON IL FERRO COME AGENTE CATALIZZANTE IN UN MATERIALE COMBINATO  
(COMBINED SORBENT AND CATALYTIC MATERIAL) PER LA SEPARAZIONE DELLA CO<sub>2</sub>

M. Mancini, L. Petrucci, S. Stendardo (ENEA)

U.P. Laverdura (Università dell'Aquila, Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'informazione e di  
Economia

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<sub>2</sub> prodotta dall'uso di combustibili fossili

Obiettivo: 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

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 PRETRATTAMENTI DELLE CENOSFERE .....	6
2.1.1 <i>Agglomerazione mediante trattamento termico di sintering</i> .....	8
2.1.2 <i>Caratterizzazione</i> .....	10
2.2 SINTESI TIPO DRY DEL NUOVO MATERIALE COMBINATO CAO+FE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	12
2.3 TESTING DI SEPARAZIONE DELLA CO <sub>2</sub> MEDIANTE IL NUOVO MATERIALE COMBINATO CAO+FE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	13
2.3.1 <i>Set-up per il testing di separazione della CO<sub>2</sub></i> .....	13
<b>2.3.2</b> <i>Caratterizzazione dei precursori</i> .....	17
2.3.3 <i>Influenza delle condizioni di regime sulle reazioni di separazione della CO<sub>2</sub></i> .....	20
2.3.4 <i>Capacità sorbente del materiale combinato</i> .....	22
3 CONCLUSIONI.....	25
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	26
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	26

## Sommario

In questo report sono presentate le attività di ricerca svolte nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'informazione e di Economia dell'Università dell'Aquila riguardanti la sintesi e la caratterizzazione di materiali CSCM (Combined Sorbent and Catalytic Material) a basso impatto ambientale ed economico per la produzione di un gas ad alto contenuto di H<sub>2</sub> da CH<sub>4</sub>, insieme allo studio per l'ottenimento di supporti (mullite e zeolite) per i materiali CSCM meccanicamente resistenti.

In particolare l'attività in questo anno di studio, ha riguardato la sostituzione del Nickel con il Ferro come agente catalitico per il reforming del metano in presenza di vapor d'acqua, in quanto la sostituzione del nickel con il ferro a parità (o poco meno) di attività catalitica per il processo di reforming, comporterebbe indubbi vantaggi economici e di sostenibilità ambientale. A tale proposito è stato studiato un materiale combinato CaO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 10%w di Fe ottenuto mediante sintesi di tipo dry via stato solido (SS) partendo da precursori quali Ca(OH)<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. I tests sperimentali di cattura della CO<sub>2</sub> sono stati condotti in TG/DTA (in configurazione verticale), e sono costituiti da tre fasi: nella prima fase, 800°C, si ha la sintesi del CaO, nella seconda fase, condotta a 650°C, si ha la reazione di carbonatazione del CaO, e nella terza fase, condotta a 850°C, si ha la rigenerazione del sorbente mediante la reazione di decomposizione del CaCO<sub>3</sub> in CaO. I tests con cinque cicli di cattura e rigenerazione, sono stati eseguiti in diverse condizioni: la rigenerazione con rapporti CO<sub>2</sub>/Aria pari a 0/15 e 25/75 v/v % mentre la cattura con i rapporti CO<sub>2</sub>/Aria 15/85, 25/75, 50/50 30/70 v/v %.

I risultati ottenuti nel nostro set-up sperimentale, anche se preliminari sono incoraggianti, le quantità di CO<sub>2</sub> catturata per grammo di materiale sono buoni e tale risultato è molto probabilmente dovuto alla formazione in situ (TGA) del CaO dal Ca(OH)<sub>2</sub>.

I risultati ottenuti su tutti i test ai vari regimi, mostrano come la capacità sorbente maggiore si ha quando nella fase di carbonatazione si lavora con il rapporto più elevato CO<sub>2</sub>/Aria= 85/15 associato ad un regime di rigenerazione del sorbente con il più basso rapporto CO<sub>2</sub>/Aria = 0/15. Inoltre, è stato osservato un trend positivo del materiale combinato in esame sulla stabilità della capacità sorbente a numero di ciclo più alto rispetto al sorbente puro CaO nelle stesse condizioni di test.

Tale risultato se pur preliminare e quantitativamente non elevato è degno di nota perché sembrerebbe che l'ossido di ferro rallenti il fenomeno di densificazione dei materiali.

Il lavoro svolto ha riguardato in parte, anche lo sviluppo di un processo atto a migliorare le proprietà meccaniche di materiali eco-sostenibili da utilizzare come supporti per i materiali CSCM nei processi di reforming SE-WGS. A tale proposito, su campioni di mullite e zeolite sono stati effettuati tests di agglomerazione mediante trattamenti termici di sintering e determinati i parametri di tempo e temperatura necessari all'ottenimento di campioni con buone caratteristiche di resistenza meccaniche. Inoltre è stata individuata nei nostri laboratori una procedura di frantumazione delle pasticche sinterizzate ottenendo frazioni di materiale con granulometria idonea a essere testati in un processo di reforming in un reattore a letto fluido.

## 1 Introduzione

Negli ultimi decenni, l'impatto dannoso per l'ambiente e le vite umane delle emissioni di CO<sub>2</sub> sono stati evidenti. Il problema della riduzione delle emissioni è affrontato in diversi modi. Tra questi si possono citare i metodi di sequestro come ad esempio quello geologico, la carbonatazione dei minerali e in oceano[1] e i metodi di separazione quali l'assorbimento chimico e/o fisico, la tecnologia delle membrane, o mediante processi di CaL [2-4].

In questo rapporto vengono presentati i primi risultati sulla sintesi e la caratterizzazione di materiali CSCM (Combined Sorbent and Catalytic Material) in cui l'agente catalizzante della reazione di reforming del metano e della conversione di CO in CO<sub>2</sub> è il ferro; la fase attiva per la separazione della CO<sub>2</sub> è portata avanti attraverso il processo di CaL (Calcium Looping) grazie alla presenza di grani di CaO supportati da materiale a base di Silicio e Alluminio.

La reazione di carbonatazione del CaO che porta alla formazione di CaCO<sub>3</sub> è una reazione a due stadi in cui dopo una rapida reazione superficiale, la CO<sub>2</sub> deve diffondere attraverso lo strato formatosi di CaCO<sub>3</sub> per continuare la reazione di carbonatazione. La successiva reazione di calcinazione (de-carbonatazione) avviene a temperature più elevate producendo la rigenerazione del sorbente. La totale reversibilità di questo processo di separazione è comunque ostacolata dalle variazioni chimico-fisiche indotte ai materiali dai cicli di temperatura (600-900°C) [5-7]

Come materiale di supporto viene usato il materiale granulare raccolto nel ciclone di gassificatore di carbone. Tale materiale mostra un alto contenuto di Al che è stato dimostrato nelle annualità precedenti del PAR essere un elemento chimico che aiuta a evitare la sinterizzazione del sorbente aumentandone la stabilità chimica e meccanica. In questa nuova annualità verrà proposto, inoltre, il Fe (invece che il nickel) come agente catalizzatore per la reazione di reforming del metano (processo SER) e di water gas (SE-WGS).[2] La deposizione di Ca e Fe su un unico materiale (cenosfere o cemento) potrebbe, infatti, favorire la cinetica di conversione e di reforming degli idrocarburi. A completamento di quest'attività, saranno condotti studi sul pretrattamento del CSCM per aumentarne la stabilità chimica e meccanica modificando la struttura interna del materiale.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Pretrattamenti delle cenosfere

L'esigenza tecnologica di produrre un materiale (supporto, sorbente e catalizzatore) per il processo di reforming del metano effettuato in un reattore a letto fluido, richiede inoltre che il materiale abbia caratteristiche granulometriche e meccaniche compatibili con i parametri tecnici operativi del reattore. Uno degli scopi della nostra attività di ricerca è stato quello di ottenere per il processo di reforming del metano (SER) che la fase solida sia sotto forma di granuli meccanicamente resistenti alle diverse sollecitazioni e che presenti sia una buona capacità di cattura della CO<sub>2</sub>, sviluppata dal materiale sorbente, sia una buona attività catalitica nella reazione di reforming sviluppata dal catalizzatore.

La trasformazione di polveri fini in agglomerati ha vari scopi:

- Ottenere un materiale più omogeneo
- Aumentare la densità apparente del supporto e CSCM
- Ridurre la tendenza dei materiali igroscopici ad aggregarsi.
- Ridurre le perdite di carico del reattore
- Ridurre le dimensioni del reattore
- Ridurre i costi di trasporto e stoccaggio dei materiali.

Il processo di agglomerazione dei materiali mediante un processo termico ha richiesto le operazioni di *Compattazione*, *Trattamento termico (sinterizzazione)* e *Vagliatura*.

**Compattazione:** la compactazione della polvere sotto forma di pasticche mediante pressatura, richiede l'utilizzo di additivi (leganti/lubrificanti). Gli additivi più usati, sono composti organici che hanno la caratteristica di formare un coating sulla superficie delle polveri ceramiche facilitando quindi la coesione tra le particelle.

I leganti o lubrificanti possono essere a basso e alto peso molecolare e devono essere solubili nel solvente (fase liquida) utilizzato per la formazione di una sospensione (slurry) costituita dal legante disciolto in fase liquida e dalla polvere ceramica.

Il loro utilizzo migliora le caratteristiche di:

- sicurezza nel maneggiare la polvere per le diverse operazioni (importante se il materiale contiene sostanze dannose all'ambiente e all'uomo)
- plasticità della polvere
- resistenza meccanica delle pasticche (green) ottenute dalla formatura delle polveri
- efficienza del trattamento termico ad alta temperatura

**Formatura:** il processo di formatura adottato per la realizzazione di pasticche è la pressatura assiale bi laterale a freddo delle polveri caratterizzata dal movimento opposto di due pistoni, uno superiore ed uno inferiore. Per tale operazione sono stati adoperati stampi cilindrici di diametro pari a 1 cm e 2.5 cm e una pressa idrostatica così come è mostrato in [Figura 1](#). La formatura comprende le fasi di: riempimento dello stampo, pressatura ed estrazione del green.



Figura 1. Pressa idraulica e stampi utilizzati per la formatura dei materiali.

**Trattamento termico:** la sinterizzazione è un processo mediante il quale un aggregato di particelle tenuto insieme solo per compattazione, quindi incapace di resistere a sollecitazioni meccaniche, si trasforma in un materiale più denso e resistente.

Il processo chimico fisico consiste in un trasporto di materia attraverso vari meccanismi la cui forza motrice è nella diminuzione dell'energia superficiale dovuta alla:

- coalescenza di grani più piccoli a formare grani più grossi.
- sostituzione dell'interfaccia solido gas con l'interfaccia solido-solido meno energetica.

Il processo di sinterizzazione può dividersi in tre fasi:

1. *La prima fase* in cui due particelle in contatto si uniscono dando luogo ad un collo di giunzione. La crescita di tale giunzione, origina una struttura solida in cui le particelle risultano ancora distinguibili l'una dall'altra e con pori interconnessi.
2. *La seconda fase* in cui si ha un lento accrescimento dei grani con una contrazione dei pori ancora interconnessi. In questa fase si ottiene un significativo aumento di densità.
3. *Nella fase finale*, si perde l'interconnessione dei pori, il grano continua a crescere e i pori isolati gradualmente sono eliminati.

I parametri principali che influenzano il processo di sinterizzazione sono:

- la temperatura e il tempo di processo
- le dimensioni iniziali dei grani
- la composizione chimica del materiale
- la pressione di compattazione.

In **Figura 2** è mostrato il flow sheet delle operazioni effettuate nelle prove di agglomerazione condotte in questa attività di ricerca sui diversi materiale studiati



**Figura 2.** Flow sheet delle operazione effettuate per l'agglomerazione delle polveri.

### 2.1.1 Agglomerazione mediante trattamento termico di sintering

Per aumentare la resistenza meccanica dei materiali di supporto, si è scelto di sottoporre i campioni ad un processo termico di sinterizzazione. I materiali studiati in quest'anno di attività sono riportati in

**Tabella 1.**

**Tabella 1.elenco materiali processati**

	Materiale
Supporto	Mullite Zeolite
Supporto + catalizzatore	Mullite+5%Ni Mullite+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%Fe
Supporto +Catalizzatore + Sorbente	Mullite+CaO+5%Ni Mullite+CaO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Di seguito riportiamo la procedura eseguita per il processo di agglomerazione. La polvere del campione di partenza è stata macinata in un mulino a lame per pochi minuti e successivamente setacciata. In questo modo sono state ottenute tre frazioni: una minore di 32 µm, una compresa tra 32 e 50 µm e l'ultima maggiore di 50 µm. Per aumentare l'efficienza del trattamento termico, le polveri sono state compattate con l'aggiunta di additivi. Sperimentalmente sono stati scelti e testati individualmente due additivi quali: l'acido Stearico e il Polivinil alcool (PVA). Inizialmente sono state preparate le soluzioni contenenti il legante operando in questo modo: fissata la quantità di campione da trattare, è stato pesato il legante in quantità pari al 5% in peso del campione. La soluzione di PVA è stata ottenuta aggiungendo alla polvere di legante, lentamente acqua distillata sotto agitazione fino ad ottenere una dispersione senza grumi. La solubilizzazione è stata poi ottenuta riscaldando la sospensione fino a 90°C. la soluzione ottenuta è stata aggiunta al campione da trattare insieme ad acqua distillata in eccesso in quantità tale da garantire la formazione di uno slurry. Tale procedura ha permesso di ottenere una buona omogeneizzazione del legante con la polvere ceramica.

Per i campioni in cui il legante è stato l'acido stearico, è stata utilizzata la stessa procedura, ma in questo caso, è stato usato come solvente l'alcool etilico e la temperatura necessaria alla sua solubilizzazione è stata di circa 60°C. L'omogeneizzazione degli slurries è stata condotta mediante un agitatore meccanico alla velocità di 350 rpm per circa un'ora e successivamente gli stessi sono stati essiccati a 60°C per una notte.

La polvere essiccata, è stata manualmente disgregata in un mortaio di agata e poi raccolta per le operazioni successive.

In particolare, *la formatura* mediante pressatura della polvere, è stata condotta utilizzando stampi cilindrici. La polvere di campione contenente il 5% in peso di additivo, è stata introdotta nella matrice contenente il pistone inferiore posto in altezza in modo tale da lasciare un volume libero sufficiente a contenere una quantità di campione pari a circa 250 mg. Dopo una prima compattazione per vibrazione, è stato inserito il pistone superiore. Lo stampo così composto è stato messo tra i piatti della pressa idrostatica. I campioni sono stati pressati sia a circa 0.5 ton/cm<sup>2</sup> (per l'operazione di pre densificazione utilizzato solo su alcuni campioni) sia a 2 ton/cm<sup>2</sup> per il successivo trattamento termico definitivo

Una volta che le pastiche sono state pesate e determinate le dimensioni geometriche, le stesse sono state poggiate su un supporto di allumina e introdotte nel forno per il *trattamento termico* effettuato in tutti i casi in aria.

In alcuni casi, il trattamento termico è stato effettuato direttamente su polvere di campione non pressata. Le prime prove a 1000°C, sono state svolte in una muffola **Figura 3** che può raggiungere la temperatura di 1100°C, dotata di un termoregolatore per la programmazione del ciclo termico scelto.

Per le temperature di processo più alte di 1000°C è stato utilizzato il forno tubolare vedi **Figura 3** che può raggiungere la temperatura massima di 1600°C anch'esso dotato di un termoregolatore programmabile per

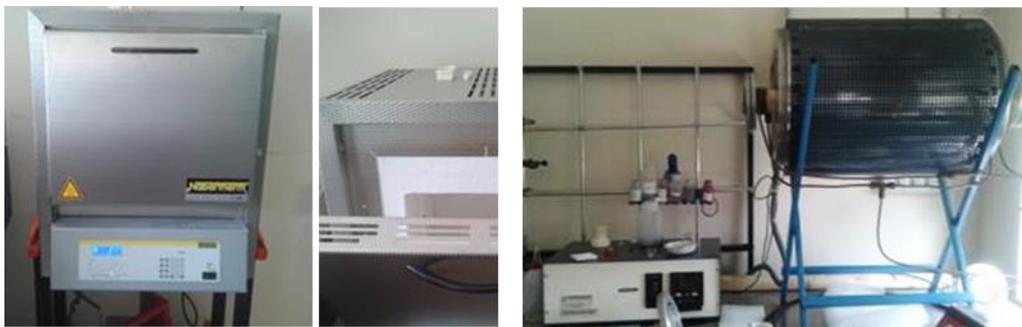
i cicli termici. In particolare sono stati fatti trattamenti a 1050°C, 1100°C, 1150°C, fino a 1200°C utilizzando isoterme di durate comprese tra 2-4 ore

In alcuni casi, il trattamento termico è stato preceduto dall'operazione di pre-densificazione del materiale ottenuta pressando la polvere a circa 0.5 ton/cm<sup>2</sup>.

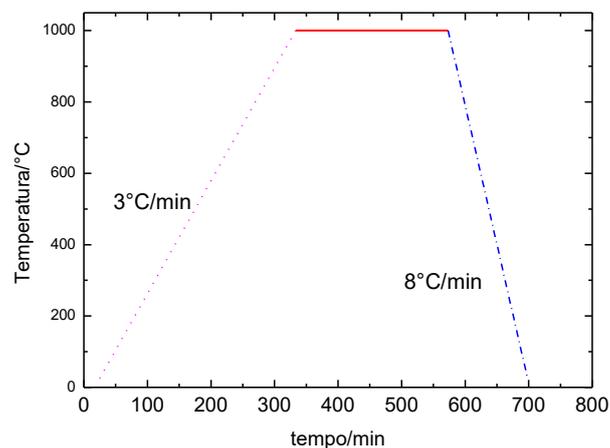
Sono stati testati diversi parametri quali: velocità di riscaldamento, temperatura e tempo di sinterizzazione.

Di seguito è riportato un ciclo termico il cui andamento è mostrato in **Figura 4**

- Riscaldamento a 3°C/min fino alla T<sub>max</sub>
- Mantenimento alla T<sub>max</sub> per 2, 4 ore
- Raffreddamento a 10°C/min fino a T ambiente
- La velocità di riscaldamento lenta di 3°C/min è stata scelta per dare la possibilità al legante di decomporsi senza lasciare residui all'interno della pasticca.



**Figura 3. Forno a Muffola T<sub>max</sub> 1100°C e Forno tubolare orizzontale T<sub>max</sub> 1600°C**



**Figura 4. Profilo relativo al trattamento termico**

Le pasticche dopo la sinterizzazione alle diverse temperature, sono state pesate e misurate per poi calcolarne le percentuali di ritiro rispetto al green.

Per la *frantumazione* delle pasticche, sono state applicate due procedure distinte.

Dapprima, la frantumazione è condotta manualmente in un mortaio di agata vedi Figura 5, in seguito, per migliorare la riproducibilità dell'operazione, è stato pensato di utilizzare una nuova procedura che prevede l'utilizzo di una pressa idrostatica. In questo caso, è possibile operare con una forza misurabile e più omogenea.



**Figura 5. Frantumazione manuale e mediante pressa idrostatica**

La nuova procedura messa appunto in laboratorio prevede che la pasticca, racchiusa in un tessuto elastico, è posta tra i piattelli della pressa e quindi schiacciata sino a raggiungere il valore di circa 5 ton letto sul manometro della stessa **Figura 5**.

La *setacciatura* delle pasticche frantumate è stata effettuata mediante un Vibrovaglio Retsch As 200 control utilizzando una serie di setacci di varie dimensioni (32, 50, 100, 500, 700 micron) **Figura 6**.

I campioni preventivamente pesati sono stati introdotti nel setaccio superiore, a maglia più larga, della colonna di vagliatura e diverse condizioni operative sono state testate.

I parametri analizzati di ampiezza di oscillazione sono stati nel range 1-1.5 mm mentre i tempi sono stati non superiori ai 30 min per non provocare la rottura degli agglomerati. La polvere sinterizzata e non compattata è stata direttamente setacciata.



**Figura 6. Vibrovagliatore e frazioni di campione dopo vagliatura**

### 2.1.2 Caratterizzazione

Sia sui materiali di partenza vedi Tabella 1 che dopo i diversi trattamenti termici, tutti i campioni sono stati caratterizzati mediante XRD, BET e SEM nei laboratori dell'università dell'Aquila, vedi report.....

Di seguito sono riportati i risultati relativi all'agglomerazione dei materiali ottenuti dopo il processo di sinterizzazione.

In particolare in Figura 7 sono mostrati i dati più significativi relativi alle curve di ritiro delle pasticche di zeolite e mullite con aggiunta di PVA, in funzione della granulometria e della temperatura di sintering effettuata a 1150 °C, 1200 °C e 1400 °C per 4h. Per la mullite (cenosfera), all'aumentare della temperatura aumenta il grado di ritiro inoltre, la frazione di polvere che a parità di temperatura di trattamento sinterizza di più, è quella con granulometria compresa tra 32-50 µm. Un analogo comportamento si osserva sulla zeolite. In questo caso però 1400°C si è osservato una parziale fusione della pasticca per cui i dati riportati non sono significativi.

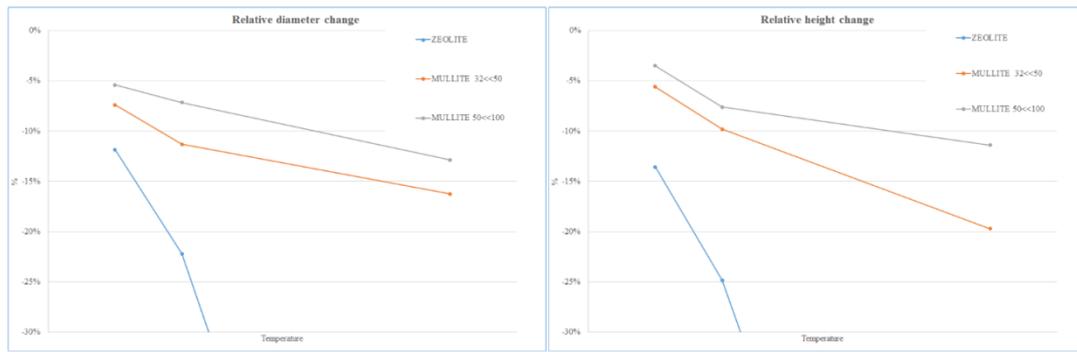


Figura 7 Curve di ritiro Zeolite e Mullite trattamenti a 1150 °C, 1200 °C e 1400 °C

Dopo il sintering, le pasticche come detto sono state rotte e setacciate. in **Tabella2** sono riportate le distribuzioni granulometriche della mullite trattata a 1150 e 1200°C e della Zeolite trattata a 1200°C

**Tabella 2 Distribuzione granulometrica pasticche di MULLITE trattate a 1150 °C e 1200 °C, e ZEOLITE trattata a 1200 °C**

MULLITE 1150 °C		MULLITE 1200 °C	
Range di diametro [ $\mu\text{m}$ ]	% w/w	Range di diametro [ $\mu\text{m}$ ]	% w/w
$d_p < 32 \mu\text{m}$	0,22%	$d_p < 32 \mu\text{m}$	0,36%
$32 \mu\text{m} < d_p < 50 \mu\text{m}$	4,5%	$32 \mu\text{m} < d_p < 50 \mu\text{m}$	2,59%
$50 \mu\text{m} < d_p < 100 \mu\text{m}$	20,31%	$50 \mu\text{m} < d_p < 100 \mu\text{m}$	22,26%
$100 \mu\text{m} < d_p < 500 \mu\text{m}$	72,28%	$100 \mu\text{m} < d_p < 500 \mu\text{m}$	73,55%
$500 \mu\text{m} < d_p < 700 \mu\text{m}$	2,69%	$500 \mu\text{m} < d_p < 700 \mu\text{m}$	1,24%

ZEOLITE 1200 °C	
Range di diametro [ $\mu\text{m}$ ]	% w/w
$d_p < 32 \mu\text{m}$	0,43%
$32 \mu\text{m} < d_p < 50 \mu\text{m}$	10,52%
$50 \mu\text{m} < d_p < 100 \mu\text{m}$	61,42%
$100 \mu\text{m} < d_p < 500 \mu\text{m}$	27,63%
$500 \mu\text{m} < d_p < 700 \mu\text{m}$	0,00%

Di seguito in Figura 8 e in Figura 9 sono riportati le analisi XRD effettuati sulla mullite dopo i trattamenti termici a 1200 °C e a 1400 °C. Alla temperatura più bassa si osserva la segregazione di una parte dell'alluminio come allumina, che si separa dalla mullite, con conseguente aumento della silice. Questo risultato se confermato potrebbe essere importante in quanto la presenza di allumina nel campione, potrebbe aumentare la resistenza meccanica del supporto.

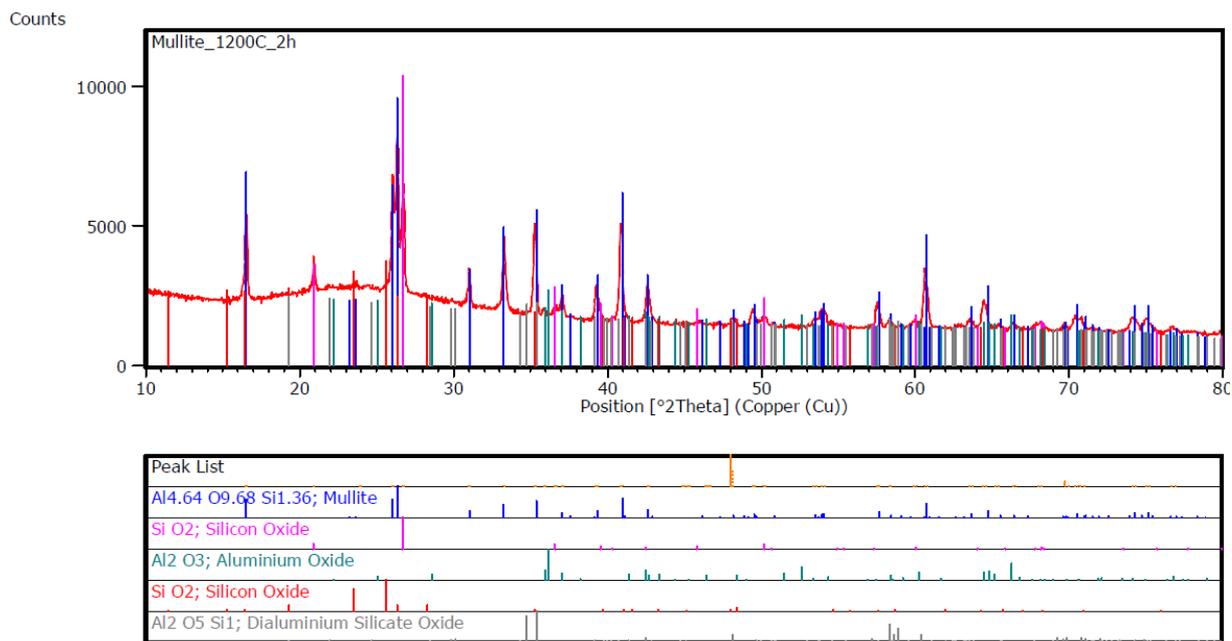


Figura 8. Spettro XRD di mullite dopo il trattamento termico 1200°C

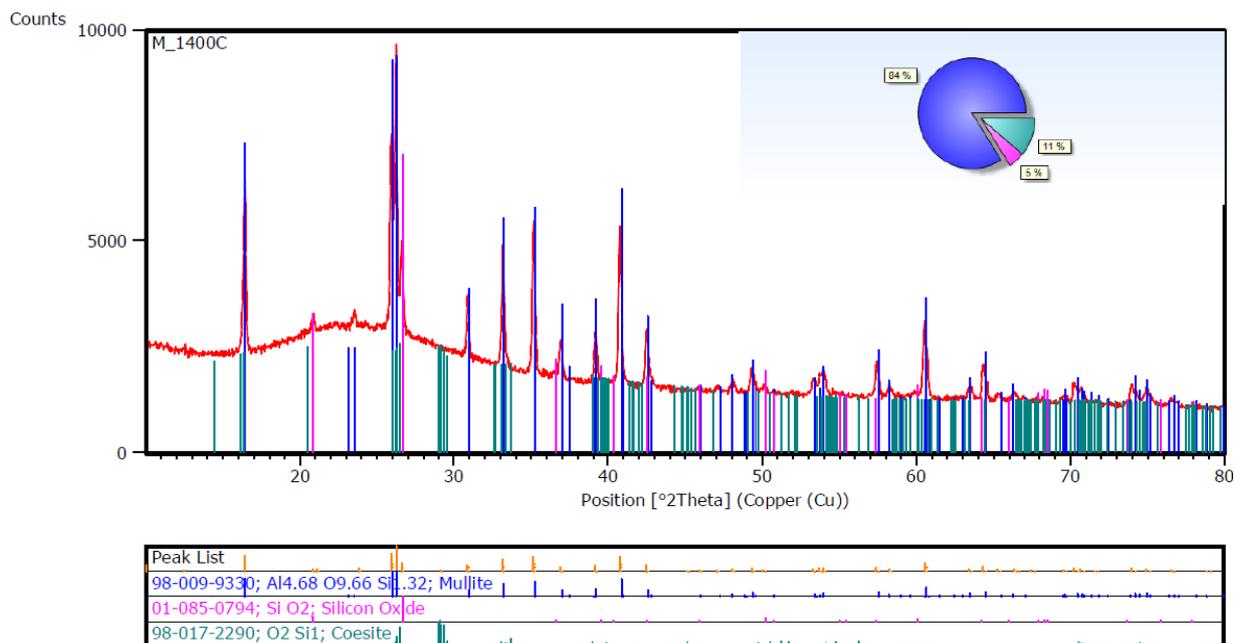


Figura 9. Spettro XRD di mullite dopo il trattamento termico 1400°C

## 2.2 Sintesi tipo dry del nuovo materiale combinato CaO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Il materiale combinato CaO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10%wFe, ottenuto mediante sintesi allo stato solido (SS), è stato preparato partendo dai precursori: idrossido di calcio (Carlo Erba) e ossido di ferro (Carlo Erba) nel rapporto stechiometrico necessario al successivo ottenimento (dopo trattamento termico) della miscela CaO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 10% in peso di Fe dovuto alla decomposizione termica del Ca(OH)<sub>2</sub>.

I precursori, ossido di ferro Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ed idrossido di calcio Ca(OH)<sub>2</sub> (di cui è stato determinato il titolo in calcio) sono stati pesati nel rapporto stechiometrico voluto.

Le due polveri sono state quindi introdotte in un mortaio di agata elettrico e meccanicamente miscelate per 30 minuti.

La miscela omogenea ottenuta è stata in seguito utilizzata per produrre il materiale combinato mediante la reazione di decomposizione del precursore a 800°C per 1 ora in aria. Inoltre, la miscela è stata utilizzata in tutti i test di Cattura della CO<sub>2</sub> e rigenerazione del sorbente effettuati in termobilancia (misure TG/DTA)



**Figura 10.** Miscela di Ca(OH)<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 10%w di Fe dopo 30 minuti di macinazione effettuata nel mortaio elettrico.

## 2.3 Testing di separazione della CO<sub>2</sub> mediante il nuovo materiale combinato CaO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 2.3.1 Set-up per il testing di separazione della CO<sub>2</sub>

In questo paragrafo viene descritto l'apparecchiatura e la metodologia delle misure di separazione della CO<sub>2</sub>.

La stabilità termica dei materiali precursori, così come lo studio d'interazione della CO<sub>2</sub> con il materiale combinato sorbente-catalizzatore (CaO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 10w%Fe) sono stati condotti mediante un Analizzatore termico simultaneo TG/DTA Netzsch Mod STA 449 Jupiter con configurazione verticale grazie al quale è possibile effettuare misure anche a basso flusso.

I gas e le miscele di gas sono stati regolati mediante flussimetri elettronici integrati (MFC).

La quantità di materiale analizzato in tutti i tests è di circa 120 mg utilizzando come porta campioni crogioli di Pt o allumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in funzione della temperatura massima utilizzata nell'esperimento.

Misure preliminari sono state condotte per valutare le temperature, i tempi e le miscele di gas CO<sub>2</sub>/Aria nei processi di Sintesi del CaO, Cattura della CO<sub>2</sub> (reazione di carbonatazione) e di Rigenerazione del sorbente (reazione di calcinazione).

**Temperature e tempi di processo:** per la sintesi del CaO si è scelta la temperatura di 800°C per 1 ora, mentre per il processo di cattura della CO<sub>2</sub> (anche in base alle richieste tecnologiche) si è stabilito di operare a 650°C per 1 ora. Per il processo di rigenerazione del sorbente CaO è stata invece stabilita la temperatura di 850°C per 1h e 30min (alcuni test sono stati fatti fino a 900°C).

**Miscela di gas:** la reazione di carbonatazione per la cattura della CO<sub>2</sub>, è stata studiata a diverse pressioni parziali di CO<sub>2</sub> mediante miscele di CO<sub>2</sub> /Aria nei rapporti volumetrici (cc/min/cc/min) : 85/15, 50/50 30/70 15/85.

La reazione di calcinazione per la rigenerazione del sorbente mediante il desorbimento della CO<sub>2</sub> a 850°C, è stata invece esaminata nei rapporti volumetrici (cc/min/cc/min) CO<sub>2</sub>/Aria.: (0/15, 25/75).

Il ciclo di carbonatazione (cattura della CO<sub>2</sub>) e di calcinazione (rigenerazione del sorbente) è stato eseguito per 5 volte.

Prima di una serie di test, è stata condotta una prova in bianco senza il campione operando nelle stesse condizioni di misura. In **Figura 12** è riportato il profilo termico e gli intervalli di tempi dei singoli processi.

L'analizzatore termico simultaneo TG/DTA in dotazione al laboratorio ha la possibilità di effettuare direttamente la pesata iniziale del campione evitando così eventuali errori dovuti alla stessa effettuata su bilance esterne di diverse sensibilità

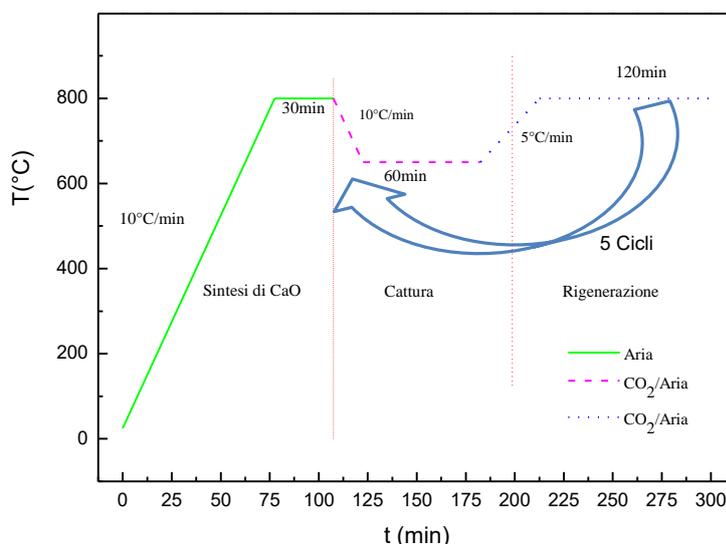
A tale proposito le misure sono condotte effettuando inizialmente lo zero della bilancia, ponendo il tipo di crogioli scelto sulla testa di misura e a bilancia chiusa, se ne determina il peso (tara) e il valore viene automaticamente registrato

In seguito, il crogiolo-porta campione è riempito del materiale mentre quello di riferimento è mantenuto vuoto. Chiusa di nuovo la bilancia, sul suo display si legge il peso iniziale del campione.

Noto il peso iniziale, è possibile compilare il programma di misura scelto mediante il software in dotazione all'apparecchiatura. In **Figura 13** ne è riportato un esempio. Le bombole dei gas di reazione CO<sub>2</sub> e Aria tecnica, sono collegate alla bilancia mediante un sistema di swagelock, e le miscele sono preparate utilizzando i flussimetri elettronici interni alla bilancia comandati via computer dal software.



**Figura 11.** Immagine dell'Analizzatore Termico Simultaneo Netzsch (TG/DTA), utilizzato nell'attività e particolare della testa di misura.



**Figura 12.** Profilo termico delle operazioni di Sintesi, Cattura e Rigenerazione adottato in TG/DTA tests per la separazione della CO<sub>2</sub>

Contents									
Num	Mode	°C	K/min	pts/min	hh:mm	STC	P1:CO2	P2:Ar	PG:Ar
—	Initial	20.0				0	0.0	25.0	25.0
1	Dynamic	800.0	10.00	100.00	01:18	1	0.0	75.0	25.0
2	Isothermal	800.0		4.18	01:00	1	0.0	75.0	25.0
3	Dynamic	655.0	10.00	100.00	00:14	1	0.0	75.0	25.0
4	Isothermal	655.0		1.00	01:00	1	50.0	0.0	50.0
5	Dynamic	850.0	15.00	150.00	00:13	1	25.0	0.0	75.0
6	Isothermal	850.0		2.78	01:30	1	25.0	0.0	75.0
7	Dynamic	650.0	10.00	100.00	00:20	1	50.0	0.0	50.0
8	Isothermal	650.0		1.00	01:00	1	50.0	0.0	50.0
9	Dynamic	850.0	15.00	150.00	00:13	1	25.0	0.0	75.0
10	Isothermal	850.0		2.78	01:30	1	25.0	0.0	75.0
11	Dynamic	650.0	10.00	100.00	00:20	1	50.0	0.0	50.0
12	Isothermal	650.0		4.18	01:00	1	50.0	0.0	50.0
13	Dynamic	850.0	15.00	150.00	00:13	1	25.0	0.0	75.0
14	Isothermal	850.0		2.78	01:30	1	25.0	0.0	75.0
15	Dynamic	650.0	10.00	100.00	00:20	1	50.0	0.0	50.0
16	Isothermal	650.0		2.78	01:00	1	50.0	0.0	50.0
17	Dynamic	850.0	15.00	150.00	00:13	1	25.0	0.0	75.0
18	Isothermal	850.0		2.78	01:30	1	25.0	0.0	75.0
19	Dynamic	650.0	10.00	100.00	00:20	1	50.0	0.0	50.0
20	Isothermal	650.0		4.18	01:00	1	50.0	0.0	50.0
21	Dynamic	850.0	15.00	150.00	00:13	1	25.0	0.0	75.0
22	Isothermal	850.0		2.78	01:30	1	25.0	0.0	75.0
23	Dynamic	30.0	10.00	100.00	01:22	1	25.0	0.0	75.0
24	Emergency	880.0					0.0	0.0	0.0

Figura 13. Esempio di misura programmata per la cattura di CO<sub>2</sub> e rigenerazione del sorbente.

In Figura 14 è riportato il test preliminare TG/DTA effettuato sul campione Ca(OH)<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miscelato in un mortaio elettrico che ha permesso di determinare i parametri di temperatura, tempi di reazione velocità di riscaldamento e di raffreddamento che sono stati utilizzati nei processi di sintesi di CaO, di Cattura della CO<sub>2</sub> e Rigenerazione del sorbente.

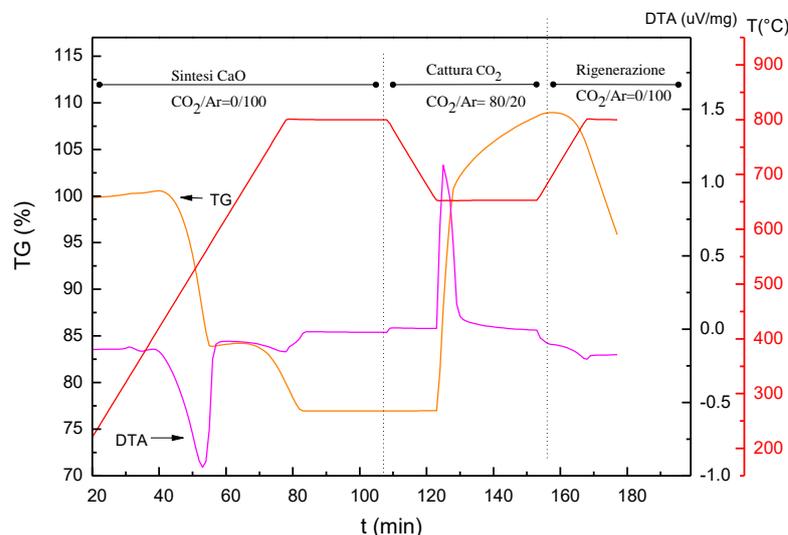


Figura 14. Curve TG/DTA del materiale combinato CaO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10% Fe comprensiva del primo ciclo di cattura.

**Processo di sintesi del CaO:** la curva TG nel range di temperatura 300-800°C, mostra due distinte perdite in peso, la prima è dovuta alla reazione di decomposizione dell'idrossido di calcio secondo la reazione (1) e la seconda a più alta temperatura è dovuta alla decomposizione del carbonato secondo la reazione (2) mentre la curva DTA nello stesso range di temperatura, mostra due picchi endotermici a 515°C e circa 720 °C. Tali valori risultano leggermente maggiori rispetto a quelli registrati nelle stesse condizioni sperimentali (fino a 800°C) sull'idrossido di calcio da solo.

**Processo di cattura della CO<sub>2</sub>:** abbassata la temperatura da 800°C a 650°C, la composizione del gas reagente è stata variata automaticamente.

Durante l'isoterma a 650°C per 1 ora, la curva TG mostra un aumento di peso dovuto alla reazione di carbonatazione dell'ossido di calcio secondo la reazione (3). La curva DTA presenta nello stesso range di tempo, un picco esotermico anch'esso dovuto alla reazione (eq. 6):



**Processo di Rigenerazione del sorbente:** in questa zona di misura, la temperatura è stata aumentata a 850°C, variato il gas reagente e la temperatura di 850°C è stata mantenuta per 30'. Questo tempo è stato successivamente aumentato per tutti gli altri esperimenti a 1h 30'.

La curva TG mostra una diminuzione di peso il cui valore è confrontabile con l'aumento di peso registrato durante la cattura della CO<sub>2</sub>. La curva DTA presenta un picco allargato endotermico. La reazione di rigenerazione è (eq. 7):

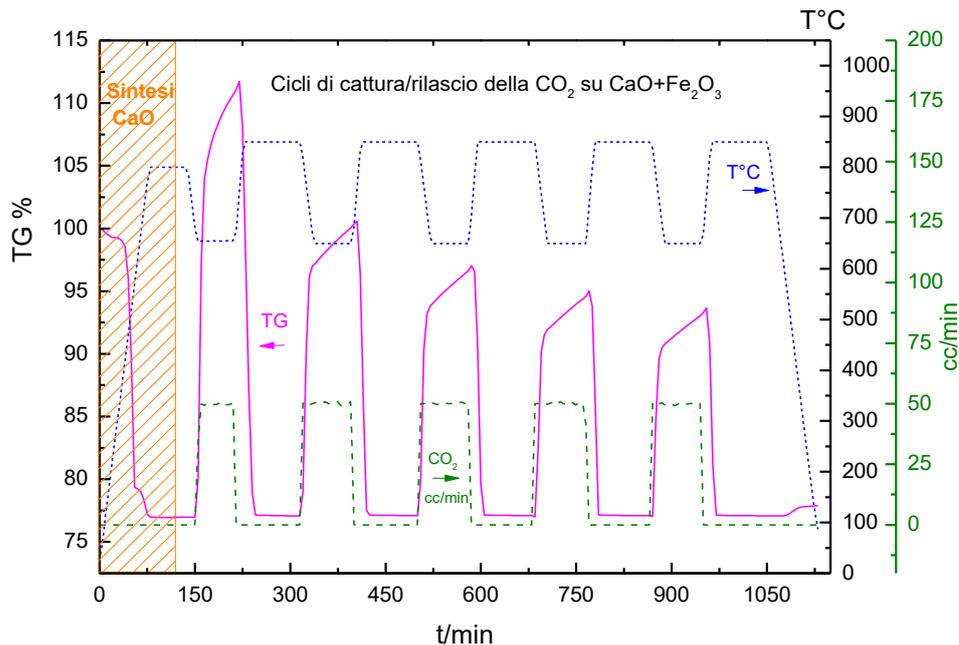


Il test preliminare ha evidenziato come il sorbente CaO è stato ottenuto completamente dopo un trattamento isotermico a 800°C di 1ora e che il valore delle velocità di riscaldamento e di raffreddamento utilizzate 10°C/min e 15°C/min rispettivamente sono idonee ad ottenere un'uguaglianza tra la temperatura del campione e quella scelta durante la programmazione della misura.

Inoltre sono stati definiti i tempi delle isoterme di reazioni di carbonatazione e di calcinazione. È stato anche stabilito a 5 il numero dei cicli di cattura CO<sub>2</sub> e rigenerazione del sorbente solido CaO.

**Esempio di test di misura completa:** In [Figura 15](#) è riportato un esempio di test di misura (La DTA non è mostrata per maggiore chiarezza del grafico) completa dei 5 cicli di cattura della CO<sub>2</sub> e rigenerazione del sorbente ottenuta utilizzando i parametri ottimizzati di:

- Velocità di salita 10°C/min
- Sintesi 800°Cx 1h
- Velocità di raffreddamento 10°C/min
- Carbonatazione 650°Cx 1h
- Velocità di salita 15°C/min
- Rigenerazione 850°Cx 1h e 30'
- I flussi e le composizioni delle miscele gassose sono variabili a seconda dell'esperimento.



**Figura 15. Curve TG: Test di misura utilizzato per la valutazione delle proprietà di Cattura e Rigenerazione del sorbente combinato CaO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10%w Fe**

In **Figura 15**, l'area tratteggiata indica la fase durante la quale avviene la sintesi del CaO. La linea blu tratteggiata indica il profilo della temperatura durante i diversi processi, la linea continua magenta indica la variazione di peso durante i diversi processi e la linea in verde indica i relativi flussi in cc/min della CO<sub>2</sub>. Le proprietà sorbenti del materiale combinato CaO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10%w Fe sono state valutate mediante misure di termoanalisi TG/DTA, con questa tecnica è stato possibile con un solo esperimento,

- effettuare la sintesi in situ del sorbente CaO da Ca(OH)<sub>2</sub> a 800°C
- seguire la cinetica di cattura della CO<sub>2</sub> a 650°C
- seguire la cinetica di calcinazione a 850°C

### 2.3.2 Caratterizzazione dei precursori

L'efficienza del processo di separazione della CO<sub>2</sub> mediante i cicli di carbonatazione e rigenerazione del sorbente, è funzione delle temperature e della pressione parziale di CO<sub>2</sub> presente nei due processi. La cinetica di carbonatazione dell'ossido di calcio CaO avviene in due stadi:

- Inizialmente il rate determining step è l'assorbimento di CO<sub>2</sub> sulla superficie di CaO
- In seguito il rate determining step diventa la diffusione del gas CO<sub>2</sub> attraverso la fase CaCO<sub>3</sub> formatasi.

Durante la reazione, il cambiamento strutturale del CaO che si converte in CaCO<sub>3</sub>, comporta un aumento volumetrico della struttura pari al 117%. Tale aumento riduce la porosità interconnessa del materiale rendendo la cinetica di diffusione del gas (CO<sub>2</sub>) verso il materiale ancora attivo progressivamente più lenta. La cinetica di reazione di rigenerazione del sorbente a più alta temperatura, è anch'essa funzione dalla microstruttura del CaCO<sub>3</sub> e del processo diffusivo della CO<sub>2</sub> dal solido alla fase gassosa.

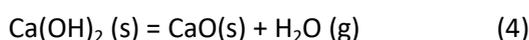
A tale proposito, ricordiamo che il CaCO<sub>3</sub> inizia il processo di sinterizzazione già a 516°C (temperatura di Tamman). Questo provoca l'aumento delle dimensioni dei grani rendendo la cinetica di decomposizione progressivamente più lenta.

Di seguito sono esposti i risultati dell'attività di ricerca ottenuti sul materiale combinato  $\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  al 10% w di Fe e la caratterizzazione dei precursori :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

**Idrossido di calcio:** per la preparazione del materiale combinato,(come riportato anche nella parte sperimentale è stato necessario conoscere esattamente la composizione del nostro precursore idrossido di calcio data la sua tendenza a carbonatarsi. A tal fine, l'idrossido di calcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Carlo Erba è stato analizzato mediante XRD e termanalisi TG/DTA, al fine di determinarne il titolo in calcio.

In **Figura 16**. è riportato il termogramma del materiale  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  effettuato in aria a 100 cc/min fino a 1200°C alla velocità di riscaldamento di 10°C/min.

La curva TG dopo un'iniziale debole perdita di peso dovuta all'acqua, presenta due ben distinte variazioni in peso. La prima perdita di peso pari a -22.13% nel range di temperatura 400-490°C è dovuta alla decomposizione dell'idrossido di calcio secondo la reazione (eq. 4):

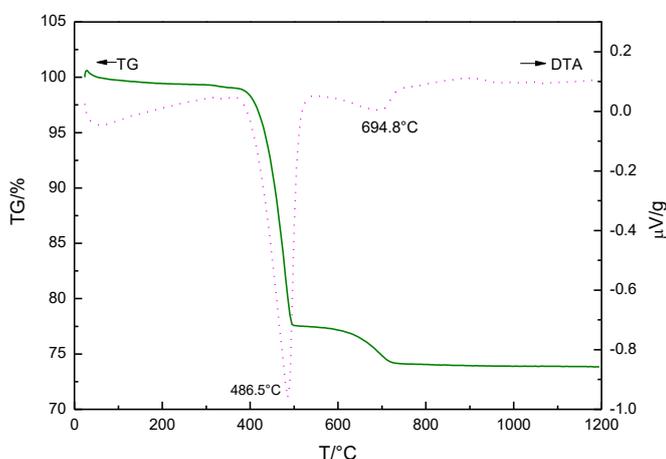


Nel range di temperature maggiore 490-800°C, la curva TG mostra una perdita di peso pari a circa -3.46% dovuta alla decomposizione del carbonato di calcio presente nel precursore secondo la reazione(eq. 5):



Negli stessi ranges di temperature, la curva DTA evidenzia i picchi endotermici a circa 490 e 700°C associabili alle due decomposizioni.

Questo risultato mostra come la decomposizione dell'idrossido di calcio utilizzato come precursore può considerarsi totale a 800°C.



**Figura 16. Curve TG/DTA del precursore  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  utilizzato nella preparazione del materiale combinato  $\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  10% Fe**

**Materiale combinato:** la presenza del carbonato di calcio nel  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  di partenza, è stata confermata dall'analisi XRD effettuata sul precursore del materiale combinato  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  al 10%w di Fe ottenuto dopo miscelazione in un mortaio di agata elettrico il cui spettro è mostrato in Figura 17 mentre in Figura 18, la foto SEM mostra la formazione di strutture miste Ca Fe.

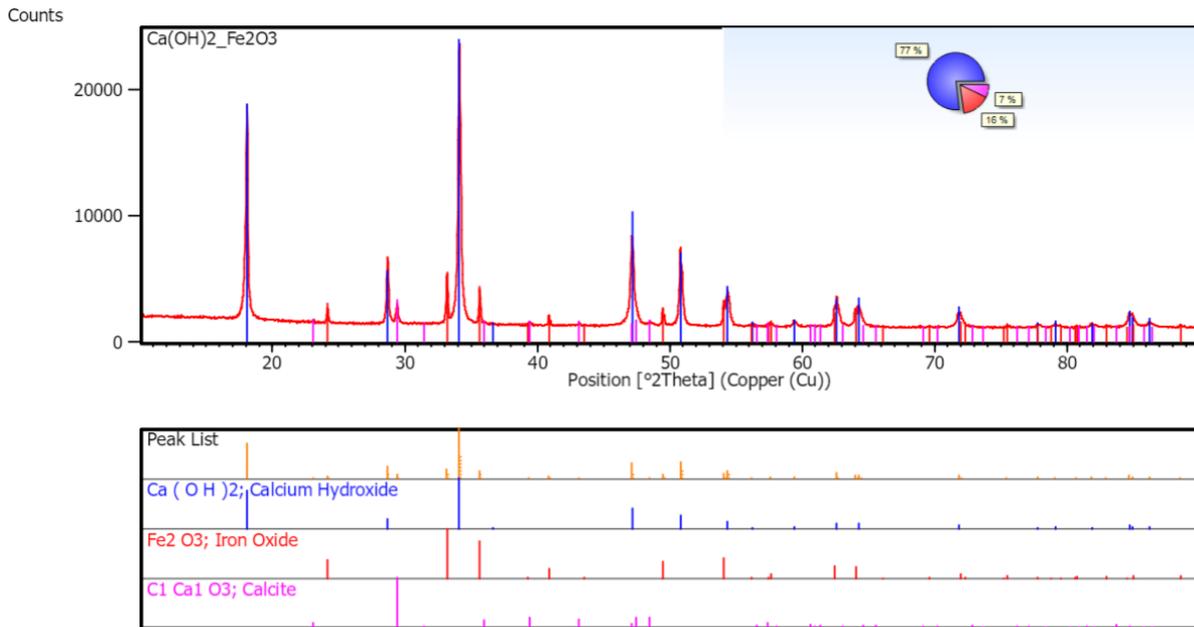


Figura 17 Spettro XRD effettuato sul Ca(OH)<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 10%w di Fe ottenuto dopo miscelazione in un mortaio elettrico.

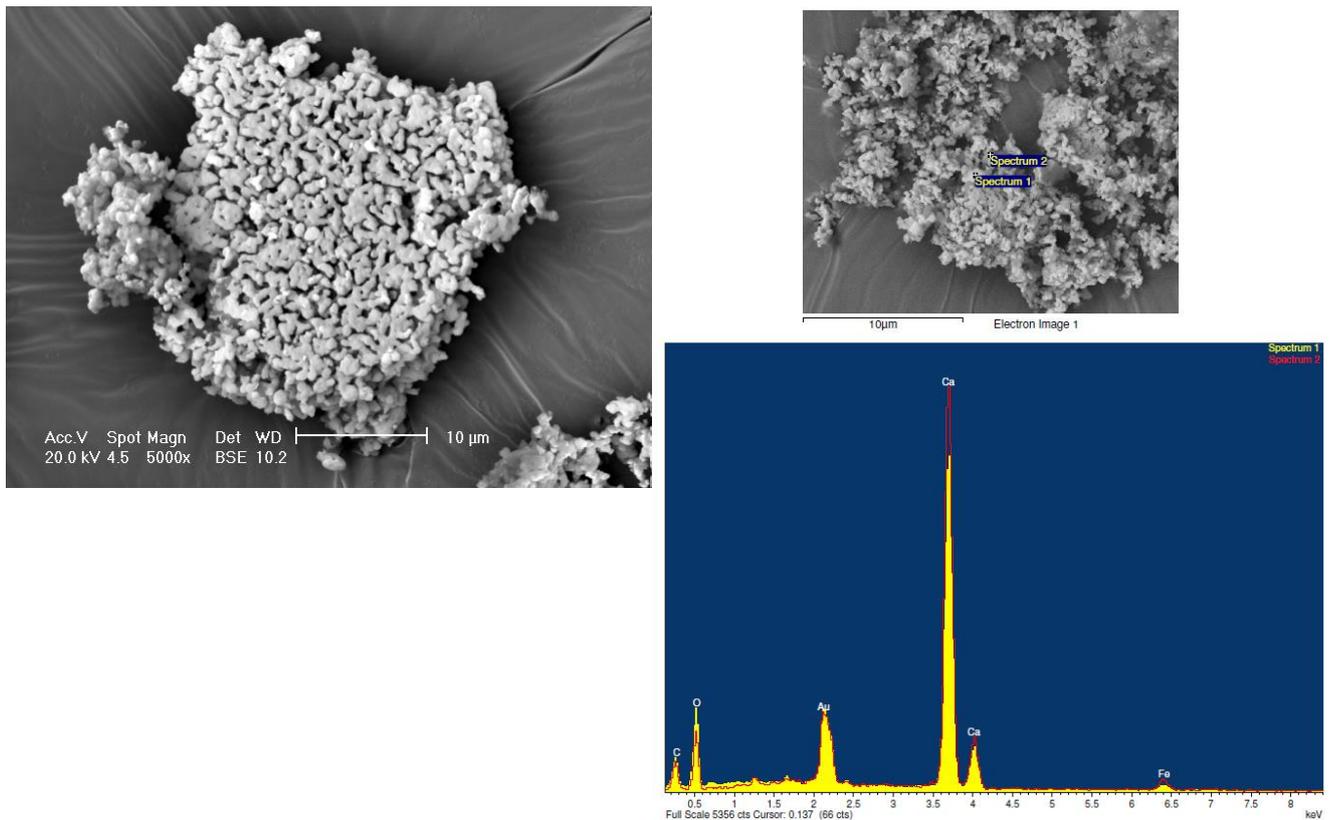


Figura 18 Foto SEM effettuata su Ca(OH)<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 10%w di Fe ottenuto dopo miscelazione in un mortaio di agata elettrico

### 2.3.3 Influenza delle condizioni di regime sulle reazioni di separazione della CO<sub>2</sub>.

Di seguito sono riportati i risultati dei test termoanalitici effettuati sul campione CaO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10% di Fe, partendo dai precursori Ca(OH)<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

In **Tabella 3** sono state riunite le principali misure effettuate sul materiale combinato in esame, condotte alle diverse temperature e composizioni delle miscele di gas per i processi di separazione della CO<sub>2</sub> e rigenerazione del sorbente. In particolare le misure sono state classificate di tipo A, B e C e differiscono tra di loro principalmente dalla composizione del gas di Rigenerazione (sweeping).

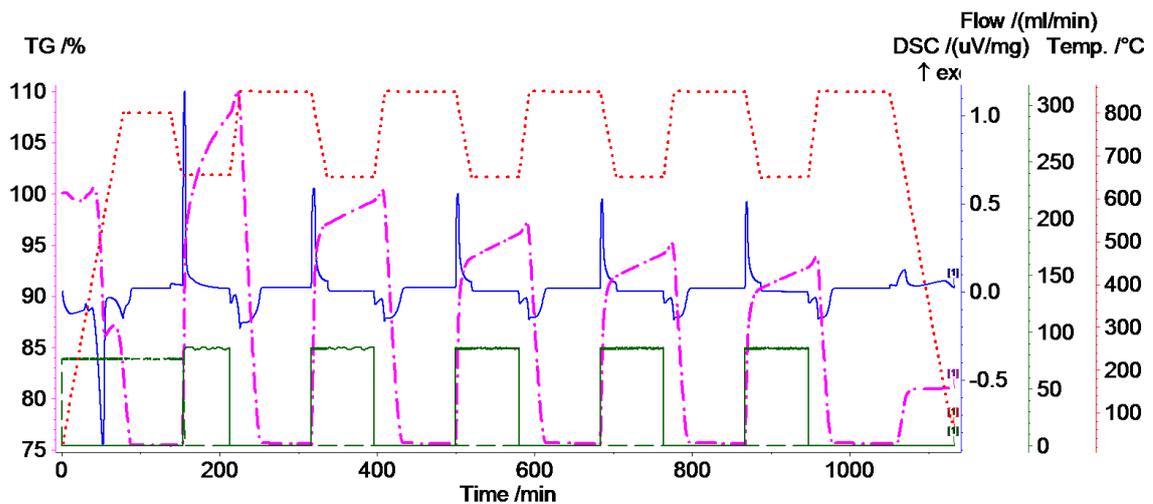
**Tabella 3. Elenco dei tests effettuati sul materiale combinato CaO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10%w Fe insieme ai relativi parametri sperimentali.**

Flussi di gas	Sintesi CaO 800°C	Cattura CO <sub>2</sub> 650°C		Rigenerazione Sorbente 850°C	
	Aria cc/min	CO2 cc/min	Aria cc/min	CO2 cc/min	Aria cc/min
Test: A1 A2 A3 A4	100	85 50 30 15	15 50 70 85	0	15
B1 B2 B3	100	85 50 30	15 50 70	25	75
C1	100	50	50	50	50

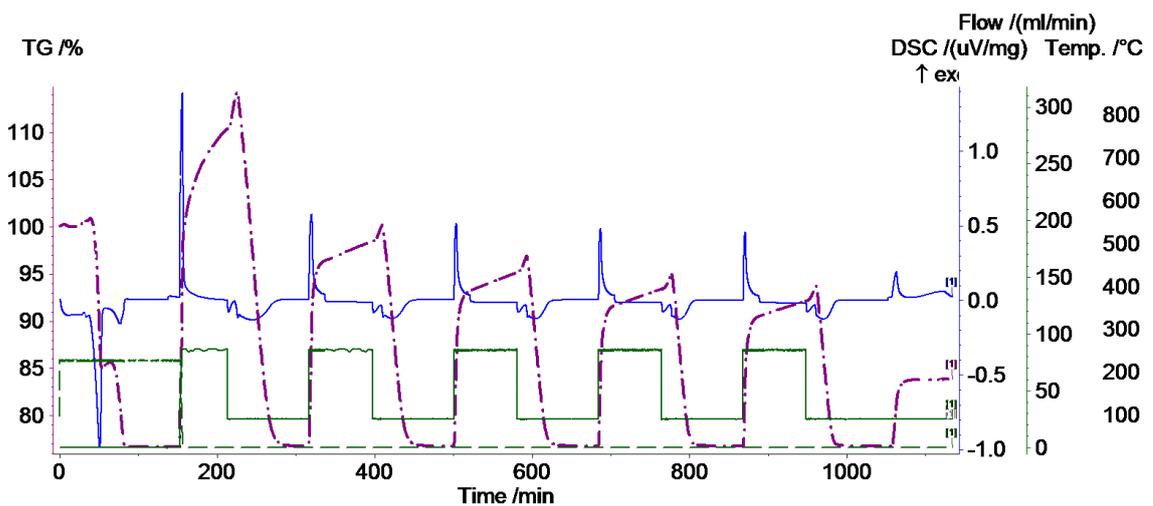
Per studiare l'influenza della composizione del gas di sweeping (gas di rigenerazione) nel processo di separazione della CO<sub>2</sub> sono stati eseguiti due gruppi di misure definiti come test di tipo A e di tipo B. Tipo C. I due gruppi si differiscono tra loro per la concentrazione di CO<sub>2</sub> nella composizione della miscela di gas di sweeping utilizzato. Di seguito, non tutti i test listati in **Tabella 3** verranno riportati in quanto presentano un comportamento qualitativo simile. In particolare in **Figura 19** e in **Figura 20** sono mostrati i cicli di assorbimento e desorbimento per il processo di separazione della CO<sub>2</sub>, relativi al test A1 e B1 ottenuti nelle rispettive condizioni riportate in **Tabella 3**.

I risultati evidenziano come per entrambi i gruppi A e B, il materiale è attivo per tutti e 5 i cicli esaminati. Inoltre, le quantità in gioco di CO<sub>2</sub> catturata e di materiale sorbente rigenerato diminuiscono con l'aumentare del numero dei cicli tendendo ad un valore di equilibrio già dopo i cinque cicli.

Nei due gruppi, il processo di separazione, per ogni singolo ciclo è reversibile: la quantità di CO<sub>2</sub> catturata a 650°C e successivamente rilasciata a 850°C nella fase di rigenerazione è la stessa.



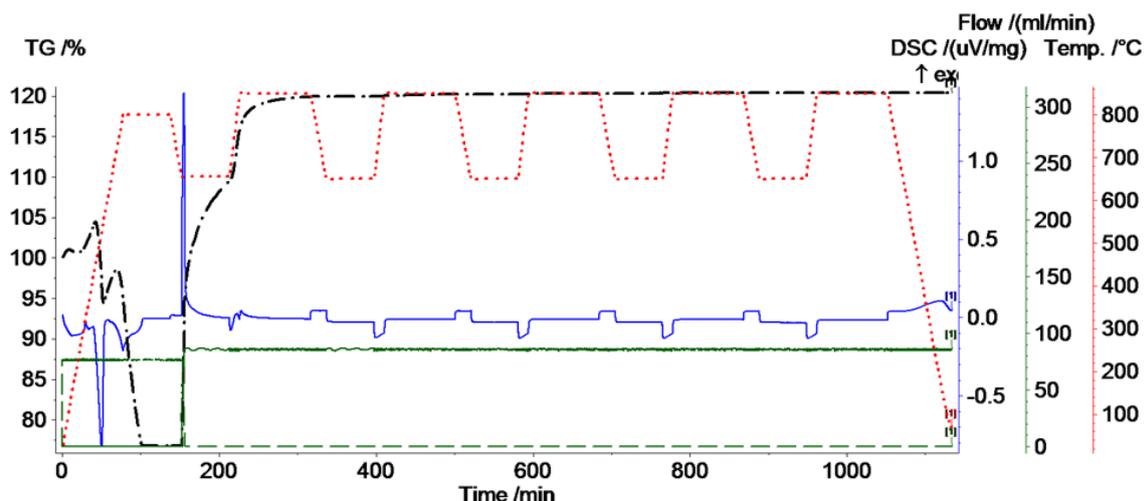
**Figura 19. Curve TG/DTA: test A1 effettuato sul materiale combinato  $\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  10%Fe in cui il rapporto volumetrico del gas di Rigenerazione  $\text{CO}_2$ /Aria è pari a 0/15.**



**Figura 20. Curve TG/DTA: test B1 effettuato sul materiale combinato  $\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  10%Fe in cui il rapporto volumetrico del gas di Rigenerazione  $\text{CO}_2$ /Aria è pari a 25/75.**

In **Figura 21**, sono mostrati i cicli di cattura della  $\text{CO}_2$  per il processo di separazione relativo test C1 i cui parametri sono riportati in **Tabella 3**. In questo Test, la composizione del gas di cattura della  $\text{CO}_2$  e della rigenerazione del sorbente è mantenuta costante è pari a 50/50 v/v%

Questo test preliminare è stato pensato per verificare se mantenendo costante la composizione della miscela nei due processi di Cattura e Rigenerazione, l'aumento di temperatura nel durante la fase di Rigenerazione fosse da sola sufficiente a indurre la rigenerazione del sorbente  $\text{CaO}$ . Il termogramma mostra come in queste condizioni, il carbonato di calcio  $\text{CaCO}_3$  è stabile a  $850^\circ\text{C}$  e quindi non rigenerabile. (Questo risultato è in accordo con i dati termodinamici).



**Figura 21. Curve TG/DTA: test C1 effettuato sul materiale combinato CaO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10%Fe in cui il rapporto volumetrico del gas di Rigenerazione CO<sub>2</sub>/Aria è pari a 50/50.**

### 2.3.4 Capacità sorbente del materiale combinato

Di seguito sono discussi i risultati ottenuti riguardanti le quantità di CO<sub>2</sub> catturata per grammo di materiale combinato CaO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in funzione del numero di cicli.

$$\frac{CO_2}{(CaO + Fe_2O_3)} = \frac{gr\ di\ CO_2\ catturata}{(gr\ di\ materiale\ combinato)}$$

In **Figura 22** e **Figura 23** sono riportate le curve di capacità sorbente del materiale ottenute alle diverse concentrazioni di CO<sub>2</sub> in funzione del numero di cicli mantenendo inalterati i regimi di rigenerazione: composizione del gas di sweeping paria a CO<sub>2</sub>/Aria = 0/15 e 25/75 rispettivamente.

L'analisi dei dati mostra come in tutti e due i gruppi A e B si osserva per ogni singolo test, una riduzione della capacità di cattura della CO<sub>2</sub> durante i cinque cicli.

Inoltre, a parità di composizione dello sweeping gas (per lo stesso gruppo), la quantità di CO<sub>2</sub> catturata aumenta con l'aumentare della pressione parziale di CO<sub>2</sub> durante la reazione di carbonatazione. Questo risultato è in accordo con i dati di letteratura che indicano il processo di separazione della CO<sub>2</sub> come un processo governato dalla diffusione.

Se si confrontano tra loro le quantità totali di CO<sub>2</sub> separata nei due gruppi A, B di misure, si osserva che i valori sono maggiori per il gruppo A rispetto alle analoghe del gruppo B.

Il risultato della riduzione della capacità sorbente trovato sul gruppo B è molto probabilmente dovuta alla presenza di CO<sub>2</sub> nel gas di rigenerazione. In questo caso rispetto al gruppo A, il gradiente diffusivo è più basso con conseguente riduzione della cinetica di reazione di decarbonatazione.

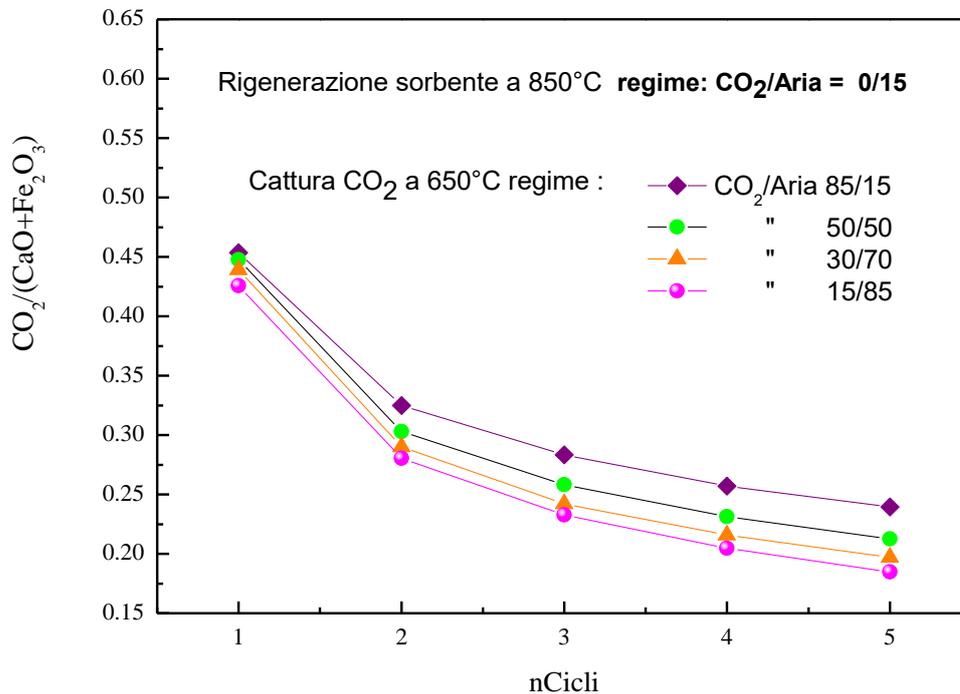


Figura 22. Capacità sorbente di CaO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +10% w Fe sottoposto a differenti condizioni di cattura sotto lo stesso regime di rigenerazione: CO<sub>2</sub>/Aria = 0/15

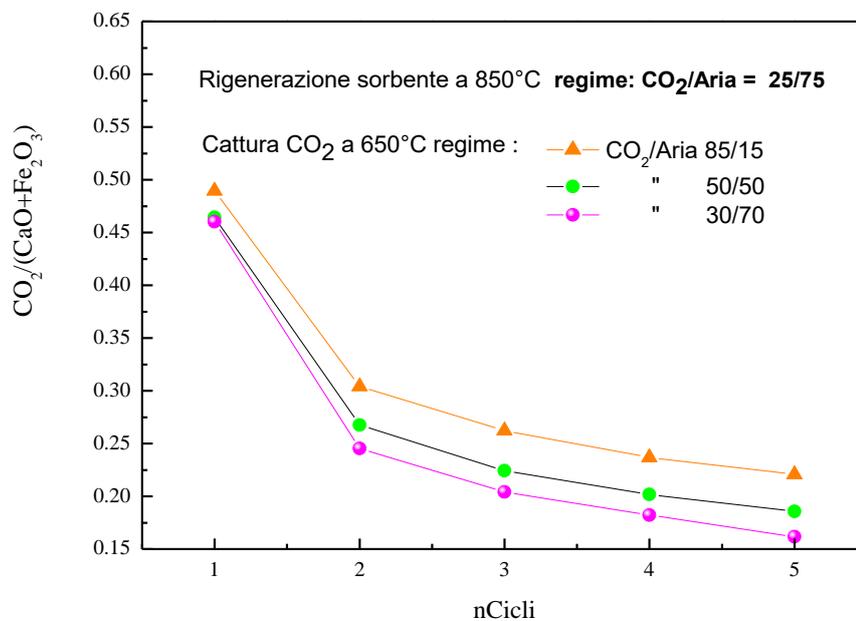
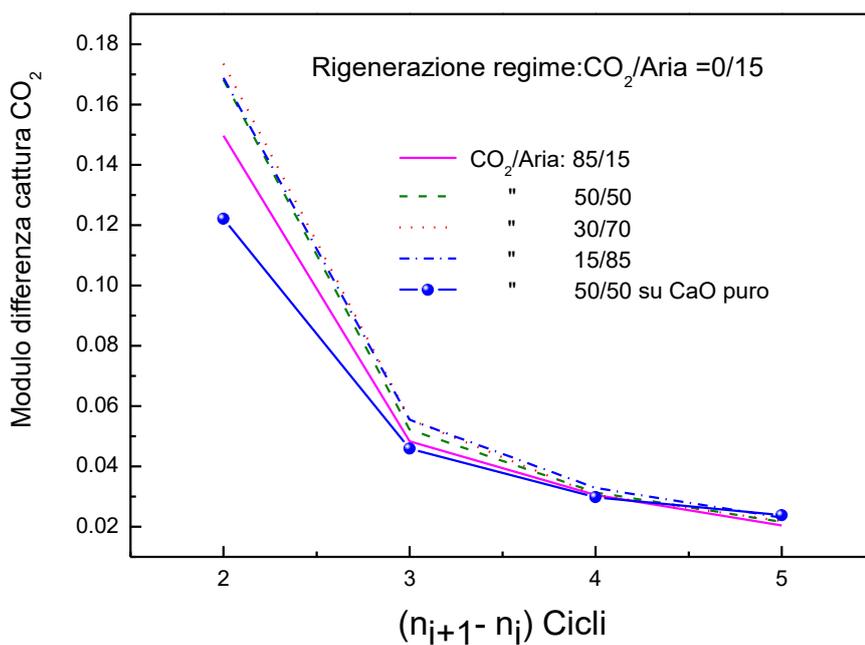


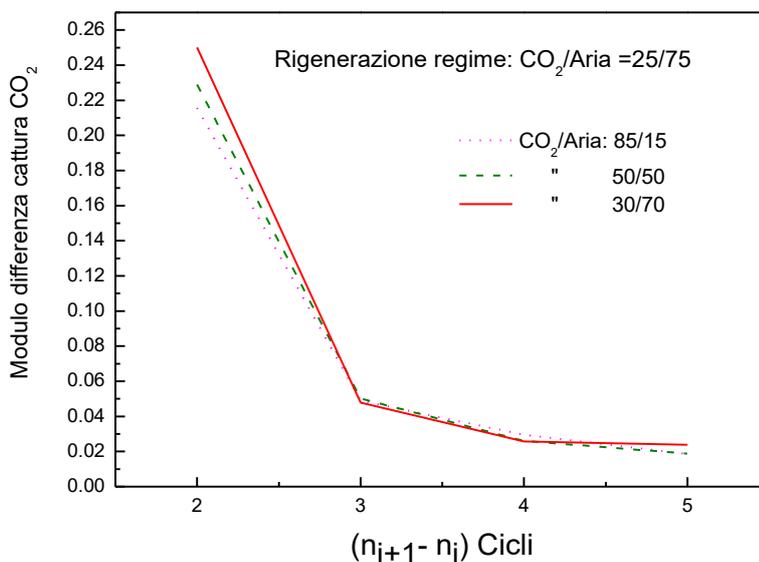
Figura 23. Capacità sorbente di CaO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +10%w Fe sottoposto a differenti condizioni di cattura sotto lo stesso regime di rigenerazione: CO<sub>2</sub>/Aria = 25/75

In **Figura 24** e **Figura 25**, sono riportate le differenze calcolate tra un ciclo e quello precedente di quantità di CO<sub>2</sub> assorbite per tutti i test.

Si osserva che all'aumentare del numero di cicli, la variazione della quantità di CO<sub>2</sub> catturata diminuisce arrivando ad un valore di circa 0,02 al quinto ciclo. Tale valore è simile in entrambi i gruppi (A, B) anche se per il gruppo B i valori di differenza iniziali sono maggiori. Questo significa che si ha una riduzione della capacità sorbente inizialmente maggiore nel caso in cui nell'ambiente di rigenerazione c'è una quantità più elevata di CO<sub>2</sub> mentre per i cicli successivi, tale perdita di capacità diventa analoga a quanto trovato per il caso del gruppo A.

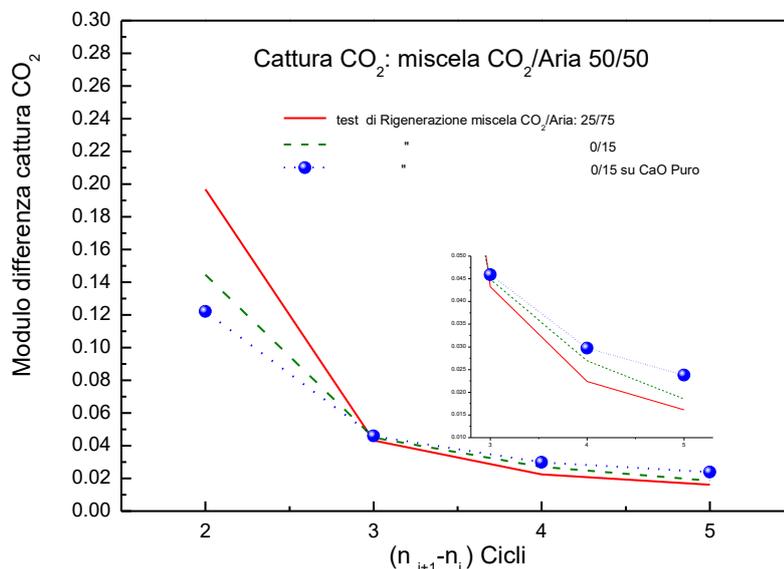


**Figura 24. Variazione di CO<sub>2</sub> catturata tra i cicli n<sub>i+1</sub>-n<sub>i</sub> sotto lo stesso regime di rigenerazione: CO<sub>2</sub>/Aria=0/15**



**Figura 25. Variazione di CO<sub>2</sub> catturata tra i cicli n<sub>i+1</sub>-n<sub>i</sub> sotto lo stesso regime di rigenerazione: CO<sub>2</sub>/Aria =25/75**

In **Figura 26** per maggior chiarezza sono riportati i dati di differenza di quantità di CO<sub>2</sub> relativi alle curve ottenute nell'ambiente di cattura CO<sub>2</sub>/Aria = 50/50, sul materiale combinato confrontati con quelli ottenuti sul CaO puro sintetizzato anch'esso in termobilancia come per gli altri tests.



**Figura 26. Variazione di CO<sub>2</sub> catturata tra i cicli  $n_{i+1}-n_i$  sotto lo stesso regime di cattura: CO<sub>2</sub>/Aria = 50/50**

Il grafico evidenzia un trend positivo del materiale combinato (CaO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 10% Fe), in esame sulla stabilità della capacità sorbente a numero di ciclo più alto rispetto al sorbente puro CaO nelle stesse condizioni di test. Tale risultato potrebbe essere attribuito all'ossido di ferro che sfavorendo il fenomeno di densificazione dei materiali rende la capacità sorbente del CSCM più stabile nel tempo.

Questo risultato se pur preliminare, dovrà essere ulteriormente approfondito progettando test di misure con un numero di cicli più elevati e percentuali di CO<sub>2</sub> differenti.

### 3 Conclusioni

In quest'anno di attività, il lavoro svolto ha riguardato in parte, lo sviluppo di un processo atto a migliorare le proprietà meccaniche di materiali eco-sostenibili da utilizzare come supporti per i materiali CSCM nei processi di reforming SE-WGS. A tale proposito, su campioni di mullite e zeolite sono stati effettuati tests di agglomerazione mediante trattamenti termici di sintering e determinati i parametri di tempo e temperatura necessari all'ottenimento di campioni con buone caratteristiche di resistenza meccaniche. Inoltre è stata individuata nei nostri laboratori una procedura di frantumazione delle pasticche sinterizzate ottenendo frazioni di materiale con granulometria idonea a essere testati in un processo di reforming in un reattore a letto fluido.

Un'altra parte di ricerca, ha riguardato gli studi di cattura della CO<sub>2</sub> sul materiale combinato CaO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 10%w di Fe ottenuto mediante sintesi di tipo dry via stato solido (SS) partendo da precursori quali Ca(OH)<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. I tests sperimentali condotti in TGA, con cinque cicli di cattura e rigenerazione, sono stati eseguiti in diversi regimi: la rigenerazione con rapporti CO<sub>2</sub>/Aria pari a 0/15 e 25/75v/v% mentre la cattura con i rapporti CO<sub>2</sub>/Aria 15/85, 25/75, 50/50 30/70 v/v%.

I dati di capacità sorbente del nuovo materiale proposto, sono stati analizzati e confrontati tra loro. In alcuni casi, il sorbente combinato è stato comparato con il sorbente puro CaO.

I risultati ottenuti nel nostro set-up sperimentale, anche se preliminari sono incoraggianti, le quantità di CO<sub>2</sub> catturata per grammo di materiale sono buoni e tale risultato è molto probabilmente dovuto alla formazione in situ (TGA) del CaO dal Ca(OH)<sub>2</sub>. I risultati ottenuti su tutti i test ai vari regimi, mostrano come la capacità sorbente maggiore si ha quando nella fase di carbonatazione si lavora con il rapporto più elevato CO<sub>2</sub>/Aria= 85/15 associato ad un regime di rigenerazione del sorbente con il più basso rapporto CO<sub>2</sub>/Aria = 0/15. Inoltre, è stato osservato un trend positivo del materiale combinato in esame sulla stabilità della capacità sorbente a numero di ciclo più alto rispetto al sorbente puro CaO nelle stesse condizioni di test.

Tale risultato se pur preliminare e quantitativamente non elevato è degno di nota perché sembrerebbe che l'ossido di ferro rallenti il fenomeno di densificazione dei materiali.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. A.A. Olajire, CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe application – A review, *Energy* 35 (2010) 2610–2628.
2. N. Florin, A. Harris, Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents, *Chemical Engineering Science* 63 (2008) 287–316.
3. J. Adanez, F. Garcia-Labiano, L.F. de Diego, V. Fierro, Calcination of calcium acetate and calcium magnesium acetate: effect of the reacting atmosphere, *Energy & Fuels* 78 (1999) 583–592.
4. H. Lu, E. Reddy, P.G. Smirniotis, Calcium oxide base sorbents for capture of carbon dioxide at high temperatures, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 3944.
5. H. Gupta, L.S. Fan, Carbonation-calcination cycle using high reactivity calcium oxide for carbon dioxide separation from flue gas, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41 (2002) 4035–4042.
6. D. Alvarez, J.C. Abanades, Determination of the critical product layer thickness in the reaction of CaO with CO<sub>2</sub>, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 5608–5615.
7. E. Bouquet, G. Leyssens, C. Schonnenbeck, P. Gilot, The decrease of carbonation efficiency of CaO along calcination–carbonation cycles: Experiments and modelling, *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 2136–2146

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

BET	Brunauer–Emmett–Teller misura area superficiale
CaL	Calcium Looping
CSCM	Combined Sorbent and Catalytic Material
PAR	Piani Annuali di Realizzazione
PVA	Polivinil alcool
SEM	Scanning electron microscopy
SER	Sorption Enhanced Reforming
SS	Stato Solido
TG/DTA	Thermogravimetry/ Differential Thermal Analysis
UNIVAQ	Università dell'Aquila
WGS	Water gas shift
XRD	Diffrazione raggi X