



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi di un sorbente a base di CaO-
Cenosfere per la cattura della CO₂ da
utilizzare nel processo SE-WGS

Giuseppina Vanga, Stefano Stendardo

SINTESI DI UN SORBENTE A BASE DI CaO-CENOSFERE PER LA CATTURA DELLA CO₂ DA UTILIZZARE NEL PROCESSO SE-WGS

Giuseppina Vanga, Stefano Stendardo (ENEA)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.2: Polo Tecnologico del Sulcis: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon' e Edifici ad energia quasi zero(nZEB)

Parte A1: Tecnologie per impiantistica energetica 'Low carbon'

Obiettivo c.1: Materiali 'low cost' e innovativi per la cattura della CO₂ e produzione di H₂

Task 1: Sintesi di nuovi materiali per processi di cattura e riuso del carbonio

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

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 PROCESSO SORPTION-ENHANCED WATER GAS SHIFT (SE WGS).....	6
2.2 APPLICAZIONI DELLA SE-WGS.....	6
2.3 REAZIONE DI WATER GAS SHIFT STATO DELL'ARTE.....	7
2.4 CALCIUM-LOOPING.....	7
2.5 SORBENTI PER LA CATTURA DELLA CO ₂	8
2.6 METODO DI PREPARAZIONE CaO-CENOSFERE.....	9
2.7 CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE CaO-CENOSFERE.....	9
2.8 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	9
3 CONCLUSIONI.....	16
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	17

Sommario

Il processo Sorption-Enhanced Water-Gas-Shift (SE-WGS) è una tecnologia di decarbonizzazione in pre-combustione che combina l'adsorbimento di CO₂ con la reazione di spostamento del gas d'acqua. Questo processo massimizza la produzione di idrogeno dal syngas mentre contemporaneamente cattura e separa la CO₂. L'Infrastruttura di Ricerca ZECOMIX è stata predisposta per l'integrazione, in un unico processo, sia della gassificazione del carbone che la successiva decarbonizzazione del syngas (principalmente composto da CO e H₂) nel carbonatatore, attraverso l'uso di sorbenti solidi. A tal fine sono state già condotte due campagne sperimentali: la prima è stata condotta per testare in condizioni batch la reazione SE-WGS (Sorption Enhanced Water Gas Shift) cioè la reazione tra CO e H₂O, la seconda di carattere più impiantistico è stata focalizzata su eventuali criticità durante l'accoppiamento tra l'isola di gassificazione ed il carbonatatore [2,3]. In particolare è stato testato il processo di SE-WGS in assenza di catalizzatori: l'alta temperatura del processo (650 °C) e la presenza di materiale sorbente della CO₂ (dolomite calcinata), hanno favorito, la reazione di WGS, che normalmente viene condotta a più basse temperature (180-400 °C) e in presenza di catalizzatori. In questo report si continua lo studio della sintesi di un sorbente a base di CaO-Cenosfere [5] con migliori proprietà di cattura della CO₂ con l'obiettivo di utilizzarlo sulla piattaforma italiana Zecomix in sostituzione della dolomite in un processo SE-WGS senza catalizzatore [3]. Viene mostrata la sintesi di un sorbente a base di CaO supportato 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 sintetizzati sorbenti a diversa concentrazione di CaO-Cenosfere, in particolare: 50% di CaO e 50% di Cenofere; 68% di CaO e 32% di Cenofere; 90% di CaO e 10% di Cenofere. La fase di sintesi è seguita dalla caratterizzazione dei campioni attraverso XRD, BET, per valutare la struttura interna in termini di area superficiale, formazione delle fasi cristalline, formazione di cluster di sorbente. La capacità sorbente del materiale è stata valutata attraverso analisi termogravimetrica (TGA) per indagare la stabilità dei campioni durante i cicli di carbonatazione (cattura della CO₂) in condizione mild (ossia in atmosfera contenente 14% v/v CO₂, 86%N₂) ed in condizione severe (ossia in atmosfera contenente CO₂ al 40% v/v) e decarbonizzazione (rigenerazione del sorbente).

1 Introduzione

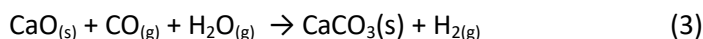
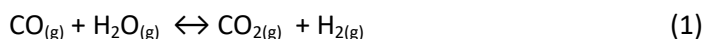
Il quadro europeo del Pacchetto Clima-Energia approvato nel 2014 sotto la Presidenza italiana dell'Ue prevede l'obiettivo vincolante di ridurre entro il 2030 le emissioni di gas ad effetto serra dell'Unione Europea di almeno il 40% rispetto ai livelli del 1990. La lotta ai cambiamenti climatici e la conseguente decarbonizzazione del nostro sistema economico rendono, quindi, necessario attuare politiche strutturali sempre più ambiziose [1]. Il processo Sorption-Enhanced Water-Gas-Shift (SE-WGS) è una tecnologia di decarbonizzazione in pre-combustione che combina l'adsorbimento di CO₂ con la reazione di spostamento del gas d'acqua. Questo processo massimizza la produzione di idrogeno dal syngas mentre contemporaneamente cattura e separa la CO₂. L'Infrastruttura di Ricerca ZECOMIX è stata predisposta per l'integrazione, in un unico processo, sia della gassificazione del carbone che la successiva decarbonizzazione del syngas (principalmente composto da CO e H₂) nel carbonatatore, attraverso l'uso di sorbenti solidi. A tal fine sono state già condotte due campagne sperimentali: la prima è stata condotta per testare in condizioni batch la reazione SE-WGS (Sorption Enhanced Water Gas Shift) cioè la reazione tra CO e H₂O, la seconda di carattere più impiantistico è stata focalizzata su eventuali criticità durante l'accoppiamento tra l'isola di gassificazione ed il carbonatatore [2,3]. In particolare è stato testato il processo di SE-WGS in assenza di catalizzatori: l'alta temperatura del processo (650 °C) e la presenza di materiale sorbente della CO₂ (dolomite calcinata), hanno favorito, la reazione di WGS, che normalmente viene condotta a più basse temperature (180-400 °C) e in presenza di catalizzatori. 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. . In questo report si continua lo studio della sintesi di un sorbente a base di CaO-Cenosfere [5] con migliori proprietà di cattura della CO₂ con l'obiettivo di utilizzarlo sulla piattaforma italiana Zecomix in sostituzione della dolomite in un processo SE-WGS senza catalizzatore [3]. Viene mostrata la sintesi di un sorbente a base di CaO supportato su un materiale low-cost, le cenosfere prodotte dalla gassificazione di carbone, per rendere ancora di più sostenibile economicamente ed ambientalmente il processo CaL. I sorbenti sintetici presentano, rispetto ai sorbenti naturali come l'ossido di calcio o la dolomite, una maggiore capacità di cattura e migliori proprietà meccaniche, ma sicuramente aumentano sensibilmente i costi di produzione. I materiali a base di CaO sono considerati a causa delle loro favorevoli proprietà termodinamiche buoni sorbenti per la CO₂ ma il principale ostacolo al loro uso è rappresentato dalla forte diminuzione della capacità di assorbimento dopo diversi cicli di carbonatazione-calcinazione. Negli ultimi anni proprio per ovviare alla perdita di attività del solido, quindi ai fenomeni di sintering, si è proposto di incorporare nell'ossido di calcio un materiale inerte, low cost, le fly ash, in particolare le cenosfere. Questi nuovi sorbenti sono capaci di resistere a fenomeni di sintering per un numero elevato di cicli e quindi minimizzare la rapida perdita di attività del solido. 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 [6]. 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. 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. Le celle a combustibile presentano caratteristiche energetiche ed ambientali tali da renderne potenzialmente vantaggioso l'impiego.

- ✓ **Rendimento elettrico elevato**, con valori che vanno dal 40-48% (riferito al potere calorifico inferiore del combustibile) per gli impianti con celle a bassa temperatura, fino a raggiungere oltre il 60% per quelli con celle ad alta temperatura utilizzate in cicli combinati.
- ✓ **Possibilità di utilizzo di una ampia gamma di combustibili** come metano, metanolo, gas naturale, gas di sintesi (prodotto da combustibili liquidi, gassificazione del carbone, biomasse).
- ✓ **Modularità**, che permette di accrescere la potenza installata via via che cresce la domanda di energia elettrica, con notevoli risparmi sul piano economico e con tempi di costruzione che possono risultare notevolmente ridotti.
- ✓ **Efficienza indipendente dal carico e dalle dimensioni dell'impianto**. Il rendimento delle celle è poco sensibile alle variazioni del carico elettrico, diversamente da quanto si verifica con gli impianti convenzionali. In pratica una cella può operare tra il 30 e il 100% di carico, senza perdite consistenti di efficienza. Il rendimento è inoltre indipendente dalla potenza installata entro un ampio intervallo di potenza, mentre negli impianti tradizionali il rendimento diminuisce al decrescere della taglia dell'impianto.
- ✓ **Ridotto impatto ambientale**, sia dal punto di vista delle emissioni gassose che di quelle acustiche, il che consente di collocare gli impianti anche in aree residenziali, rendendo il sistema particolarmente adatto alla produzione di energia elettrica distribuita.
- ✓ **Possibilità di cogenerazione**. Il calore cogenerato può essere disponibile a diversa temperatura, in forma di vapore o acqua calda, ed impiegato per usi sanitari, condizionamento di ambienti, ecc..[7]

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Processo Sorption-enhanced water gas shift (SE-WGS)

Il processo SE WGS è un processo innovativo che converte simultaneamente syngas contenente CO in H₂ in genere alla temperatura di 400°C e alla pressione di 10-40 bar, la CO₂ prodotta dalla reazione (1) è rimossa utilizzando un opportuno sorbente ad alta temperatura a base di CaO.



Questa tecnica combina la rimozione della CO₂ dal syngas, utilizzando un letto di materiale sorbente a base di CaO ad una temperatura relativamente elevata, con la conversione del monossido di carbonio CO a CO₂ e H₂ utilizzando vapore. Il syngas a cui è applicata è prodotto da processi di reforming o di gassificazione e da reattori di WGS ad elevata temperatura che alimentano l'unità di SE-WGS. Il syngas caldo attraversa il letto sorbente che selettivamente rimuove la CO₂. L'equilibrio termodinamico della reazione di water-gas shift per il principio di Le Chatelier è quindi spostato verso la produzione di H₂.

2.2 Applicazioni della SE-WGS

SE-WGS è un tipico esempio di intensificazione del processo, che combina la reazione WGS e la cattura in situ del biossido di carbonio ad alta temperatura.

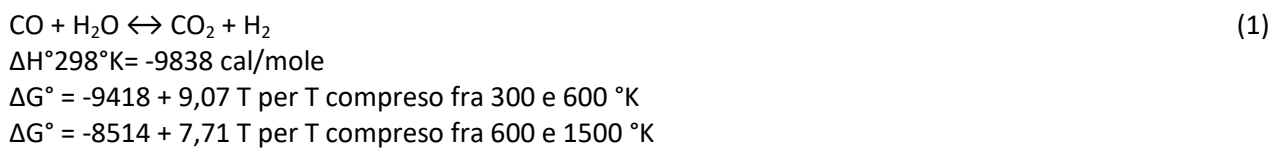
Si applica nella:

1. Produzione di idrogeno ad alta temperatura (tipicamente intorno ai 400°C)
2. Produzione di idrogeno ad alte pressioni (tipicamente 30 bar)
3. Produzione di idrogeno di media purezza (tipicamente 90-95 mol %)
4. Produzione di CO₂ alta temperatura (tipicamente intorno ai 400 °C)

5. Produzione di CO₂ a pressione atmosferica e alta conversione di CO

2.3 Reazione di Water Gas Shift stato dell'arte

La reazione di water gas shift negli ultimi anni ha destato notevole interesse per il suo potenziale utilizzo in combinazione con la generazione di energia a cella a combustibile [8,9]. La tecnologia a celle a combustibile è un processo attraente ad alta efficienza energetica, in fase di rapido sviluppo sia per applicazioni stazionarie che per la trazione. Estremamente importante, per il buon funzionamento di una cella a combustibile, è la prevenzione della contaminazione dell'elettrodo con impurezze che potrebbero avvelenare il catalizzatore. Questo aspetto è particolarmente sentito nelle celle alimentate da flussi gassosi ottenuti da processi di cracking o di reforming di composti chimici. Tra le sostanze dannose vanno citati i composti solforati e, soprattutto, il monossido di carbonio, che se presente può avvelenare il catalizzatore, rendendone inattivi i siti superficiali. Dato che la forza del legame Pt-CO è maggiore di quella del legame Pt-H, il monossido di carbonio è in grado di legarsi tenacemente al platino, impedendo l'adsorbimento di idrogeno e portando così alla rapida degradazione delle prestazioni delle celle. Le concentrazioni di CO, a seconda della tipologia di cella a combustibile devono mantenersi al di sotto di 5-100 ppm (rispettivamente per elettrocatalizzatori di Pt e Pt-Ru). Da qui la necessità di trattare il syngas prima di alimentare la cella a combustibile a bassa temperatura. Il problema di raggiungere un simile grado di purezza può essere affrontato con tecnologie catalitiche basate sulla reazione di CO-shift ($x\text{CO} + y\text{H}_2 + z\text{H}_2\text{O} = x\text{CO}_2 + (y+z) \text{H}_2$) e/o la reazione di ossidazione preferenziale del CO con ossigeno ($\text{CO} + \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$) PROX. Per quanto riguarda la WGS:



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:

- quelli ad alta temperatura di conversione (H.T.S.: high temperature shifting), costituiti da Fe₂O₃-Cr₂O₃, usati nei processi convenzionali ed attivi tra 330 e 550 °C
- quelli a bassa temperatura di conversione (L.T.S. : low temperature shifting), costituiti da ZnO-CuO e talvolta Al₂O₃ 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 H₂ conversione più alta significa non solo una migliore resa in H₂, ma anche un più basso consumo di H₂ 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 [10].

2.4 Calcium-looping.

La tecnologia Calcium Looping (CaL) è una tecnologia di seconda generazione, potenzialmente a basso costo, che è emersa negli ultimi anni [11,12]. Il processo si basa sulla reazione reversibile che si instaura tra CaO e CO₂ che forma carbonato di calcio in quello che è chiamato calcium-looping cycle (attraverso cicli di carbonatazione / calcinazione) schematizzati in Fig. 1 [13].

La CO₂ presente nel flusso di gas di scarico (in concentrazione 15% vol) viene catturata mediante una reazione di carbonatazione (1), particelle di CaO (nel carbonatore) che opera a 650 °C a pressione atmosferica. Questa temperatura garantisce un basso valore della concentrazione di CO₂ all'equilibrio (circa 1% vol) e, allo stesso tempo, una cinetica di reazione abbastanza veloce. Le particelle parzialmente carbonatate vengono successivamente fatte circolare in un secondo reattore (calcinatore) dove la calcinazione di CaCO₃ per rigenerare il sorbente viene effettuata a temperature tipicamente superiori a 930 °C in un ambiente di CO₂ altamente concentrato (tra 70% e 90% vol). Il gas CO₂ che esce dal calcinatore è quindi pronto per la condensazione, compressione e trasporto.

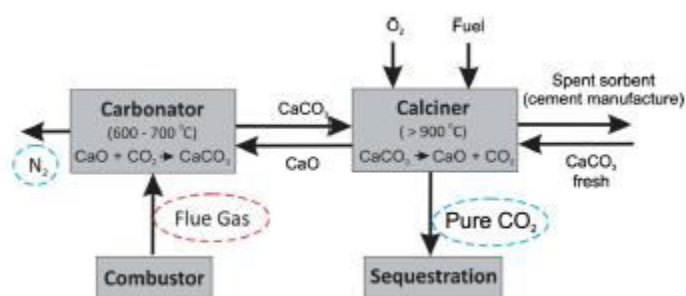


Fig.1: Rappresentazione schematica del processo di CaL per la cattura di CO₂ da gas di scarico post-combustione. Riprodotto con il permesso di [17].

La tecnologia CaL è attualmente validata con successo in impianti a carbone su scala pilota di 1-2 MWh [14]. Uno dei problemi principali di questo processo è la disattivazione del CaO e la perdita di particelle fini assorbenti generate dall'attrito che non può essere catturato dai cicloni. Pertanto, è necessario alimentare periodicamente il calcinatore con un flusso di make-up di calcare fresco, che aumenta la richiesta di calore al calcinatore [15-18]. Questo inconveniente sarebbe in qualche modo compensato dal basso costo del calcare naturale e dall'uso del CaO purificato in altre applicazioni come l'industria del cemento o la desolforazione [19-21]. Tuttavia, si riconosce che l'elevato consumo di carburante e ossigeno nel calcinatore impone un'importante penalità energetica alla tecnologia e che il potenziamento dell'attività multiciclica di CaO migliorerebbe significativamente la competitività industriale della tecnologia CaL.

2.5 Sorbenti per la cattura della CO₂

I sorbenti solidi per la cattura della CO₂ giocheranno un ruolo strategico nei prossimi anni per quanto riguarda la possibilità di ridurre le concentrazioni di anidride carbonica in atmosfera. Per la loro applicazione pratica si dovrà prendere in considerazione oltre alla loro capacità di assorbimento, la loro selettività e riciclabilità, fattori quali le temperature di lavoro compatibili con quella del particolare processo e l'effetto sinergico che ha la cattura della CO₂ sulla resa di reazione.

Sebbene alcuni sorbenti solidi siano stati testati nella post e pre-combustione, attualmente quasi tutti i processi commerciali per la cattura della CO₂ utilizzano soluzione liquide alcaline. A differenza degli adsorbenti liquidi, gli adsorbenti solidi hanno il vantaggio di poter essere utilizzati su un più ampio intervallo di temperatura (da temperatura ambiente fino a 700°C) e di produrre meno rifiuti durante i cicli di assorbimento/desorbimento. Inoltre i solidi esausti possono essere smaltiti senza particolari precauzioni ambientali.

In particolare, affinché un sorbente possa essere preso in considerazione, deve avere alcune proprietà:

1. deve avere un'elevata selettività verso la CO₂ rispetto ad altri gas che si trovano in miscela con essa;
2. un'elevata capacità di assorbire la CO₂ (mmol CO₂/g sorbente);
3. cinetiche di adsorbimento/desorbimento veloci ciò significa alta velocità di assorbimento/desorbimento;
4. stabilità nella capacità di adsorbimento anche dopo diversi cicli ripetuti;
5. stabilità chimico-fisica dopo cicli ripetuti;
6. rigenerabilità del sorbente non in condizioni estreme di temperatura e pressione;
7. non deve avere proprietà corrosive;
8. una buona resistenza meccanica delle particelle di sorbente anche dopo diversi cicli di reazione;
9. non tossico o pericoloso
10. basso costo

Attualmente i principali materiali testati ed utilizzati per la cattura della CO₂ si distinguono in:

Sorbenti a bassa temperatura T<200°C (materiali carboniosi, nano tubi, fly ashes, modificazioni superficiali con impregnazione o grafting, ammine, silicati mesoporosi caricati di ammine, zeoliti, MOF etc.).

Sorbenti a temperatura intermedia T=200°C- 400°C (idrotalciti)

Sorbenti ad alte temperature T> 400°C (dolomite, CaO, CaO-Flyash, sorbenti zirconati).[22,23]

2.6 Metodo di preparazione CaO-Cenosfere

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 Cenosfera in rapporto noto : 90/10; 68/32; 50/50 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 (3 rpm) 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 cenosfera.

2.7 Caratterizzazione del materiale CaO-Cenosfere

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.

2.8 Risultati e discussione

Sono stati sintetizzati i seguenti campioni:

50%CaO50%Cenosfera, 68%CaO32%Cenosfere, 90%CaO10%Cenosfere. In tabella 1 si riportano i valori 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	4.90
68%CaO32%Cenosfere	7,40
90%CaO10%Cenosfere	9.30

Tabella 1: Valori di area superficiale BET (m²/g) dei campioni sintetizzati CaO/Cenosfere

Le analisi XRD in Fig.3,4,5 riportano le varie fasi che si formano tra l'ossido di calcio e la cenosfera. In tutte le sintesi si ha la formazione di mullite, solo nel caso del campione 50%CaO e 50% cenosfera abbiamo formazione di calcio-silico-alluminati, gehlenite (Al₂Ca₂O₇Si). Come si può ben notare con l'aumento della concentrazione dell'ossido di calcio si ha la formazione di calcio silicati (Ca₂SiO₄). La presenza della portlandite (Ca(OH)₂) è dovuta alla reazione tra ossido di calcio e vapor d'acqua sviluppato durante i trattamenti termici.

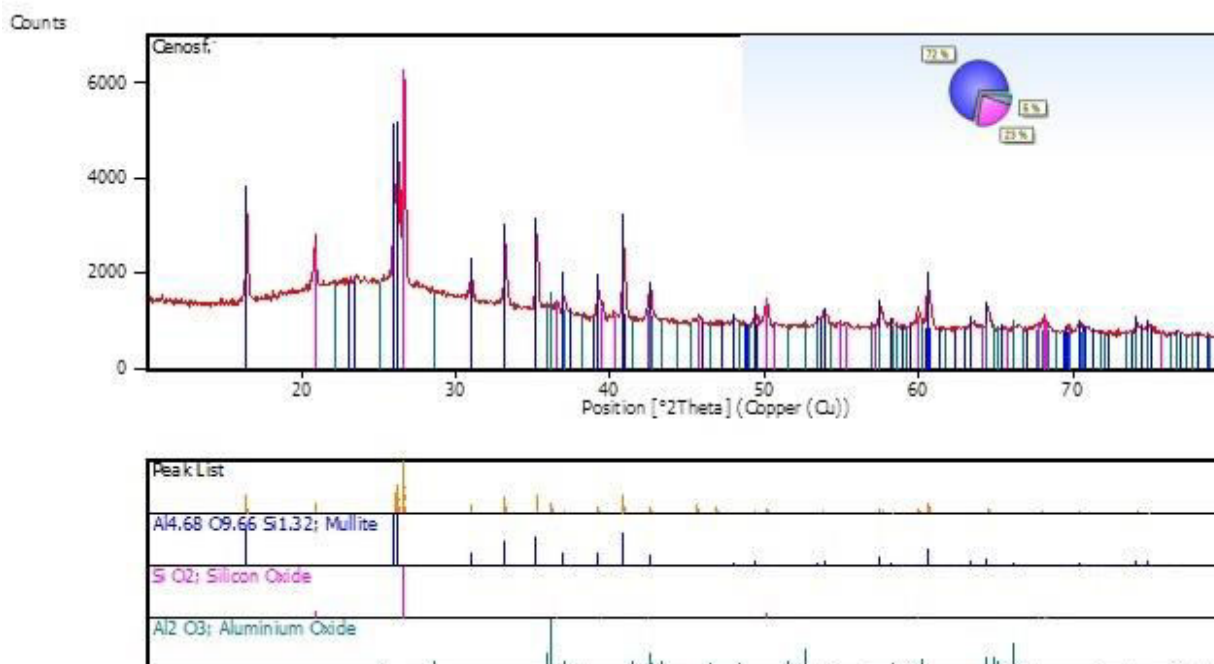


Figura 2: Analisi XRD sul campione Cenosfera

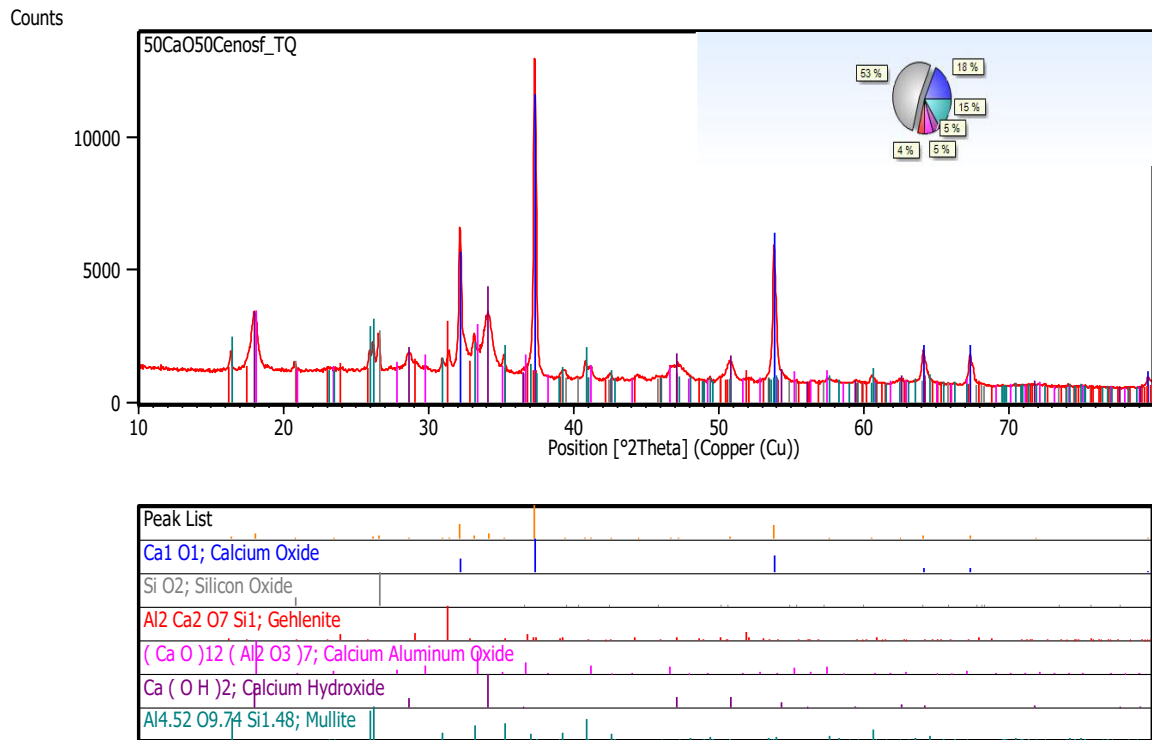


Figura 3: Analisi XRD sul campione con concentrazione 50%CaO e 50% Cenosfera

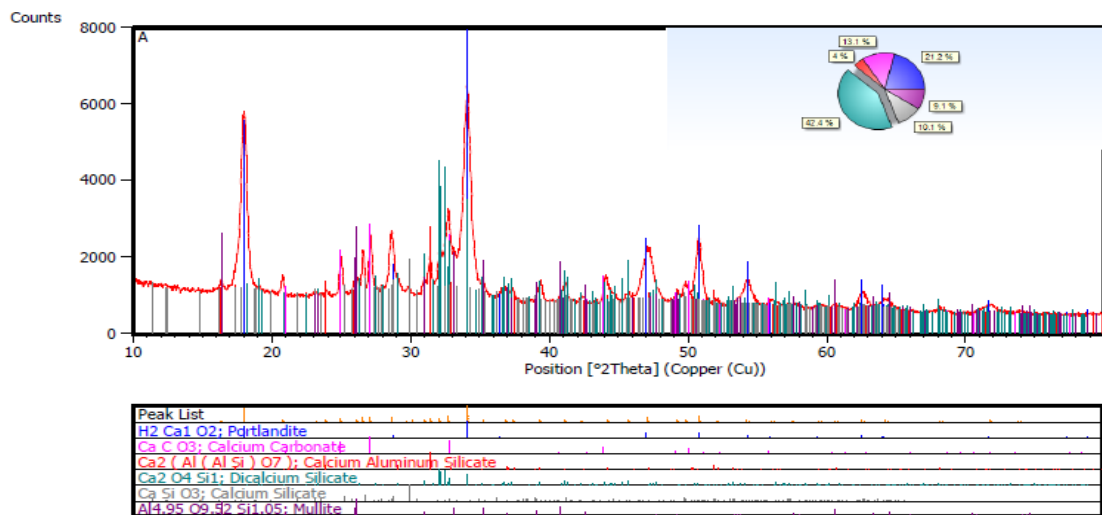


Figura 4: Analisi XRD sul campione con concentrazione 68%CaO e 32% Cenosfera

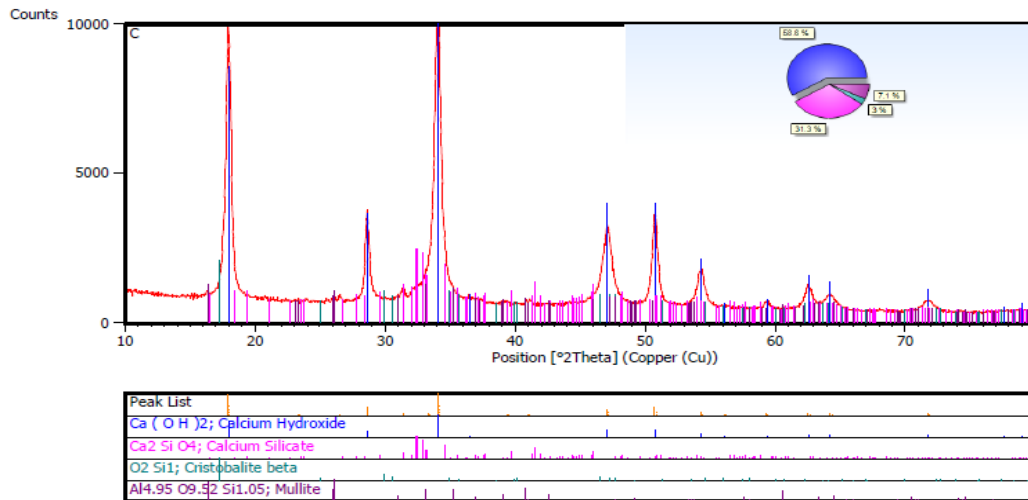


Figura 5: Analisi XRD sul campione con concentrazione 90%CaO e 10% Cenosfera

I campioni sintetizzati successivamente sono stati sottoposti ad assorbimento di CO₂ e rilascio in una termobilancia (TGA) fino a 200 cicli, in figura 5 vengono rappresentati 60 cicli. Vengono messi a confronto i dati raccolti per i campioni con le seguenti composizioni: 50% CaO 50% Cenosfere ; 68% CaO 32% Cenosfere; 90% CaO 10% Cenosfere.

Le condizioni del test sono state scelte per testare la decarbonizzazione a 600 °C in atmosfera contenente 14% v/v CO₂, 86%N₂ . Abbiamo ottenuto i seguenti andamenti:

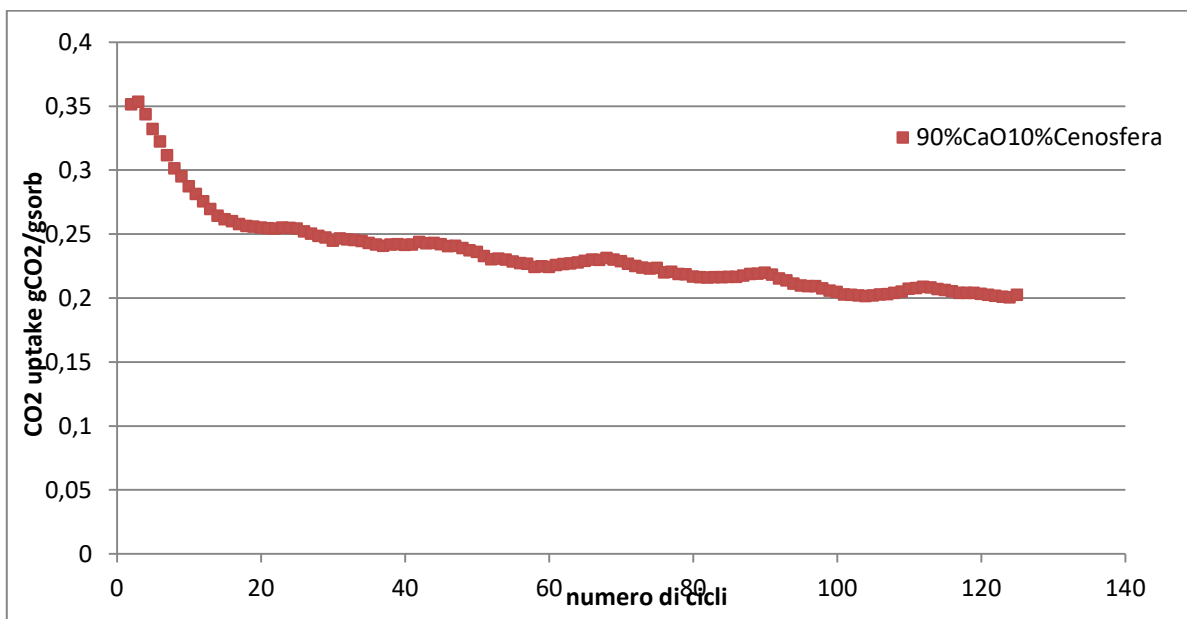


Figura 6: Assorbimento della CO₂ misurata per il sorbente a base di 90% di CaO e 10% di Cenosfera in condizioni mild ossia in atmosfera contenente 14% v/v CO₂, 86%N₂

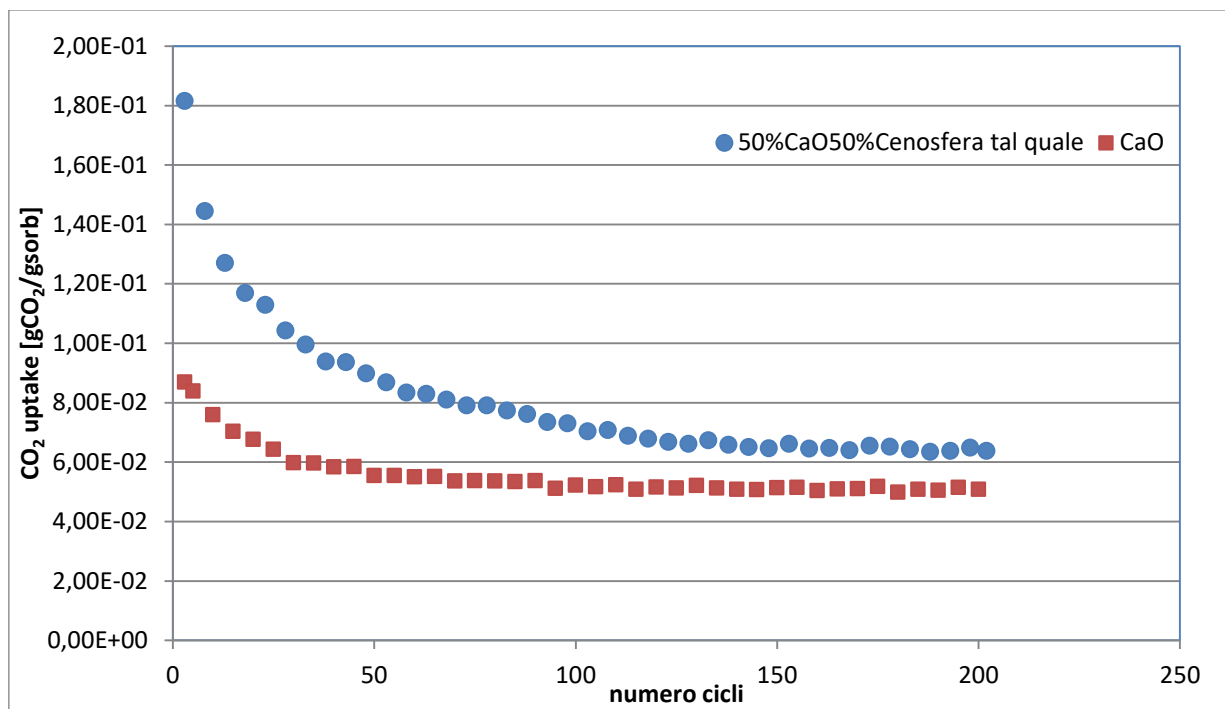


Figura 7: Assorbimento della CO₂ misurata per il campione 50%CaO 50%Cenosfera ed per CaO (ottenuto da CaCO₃) in condizioni mild ossia in atmosfera contenente 14% v/v CO₂, 86%N₂ per 200 cicli.

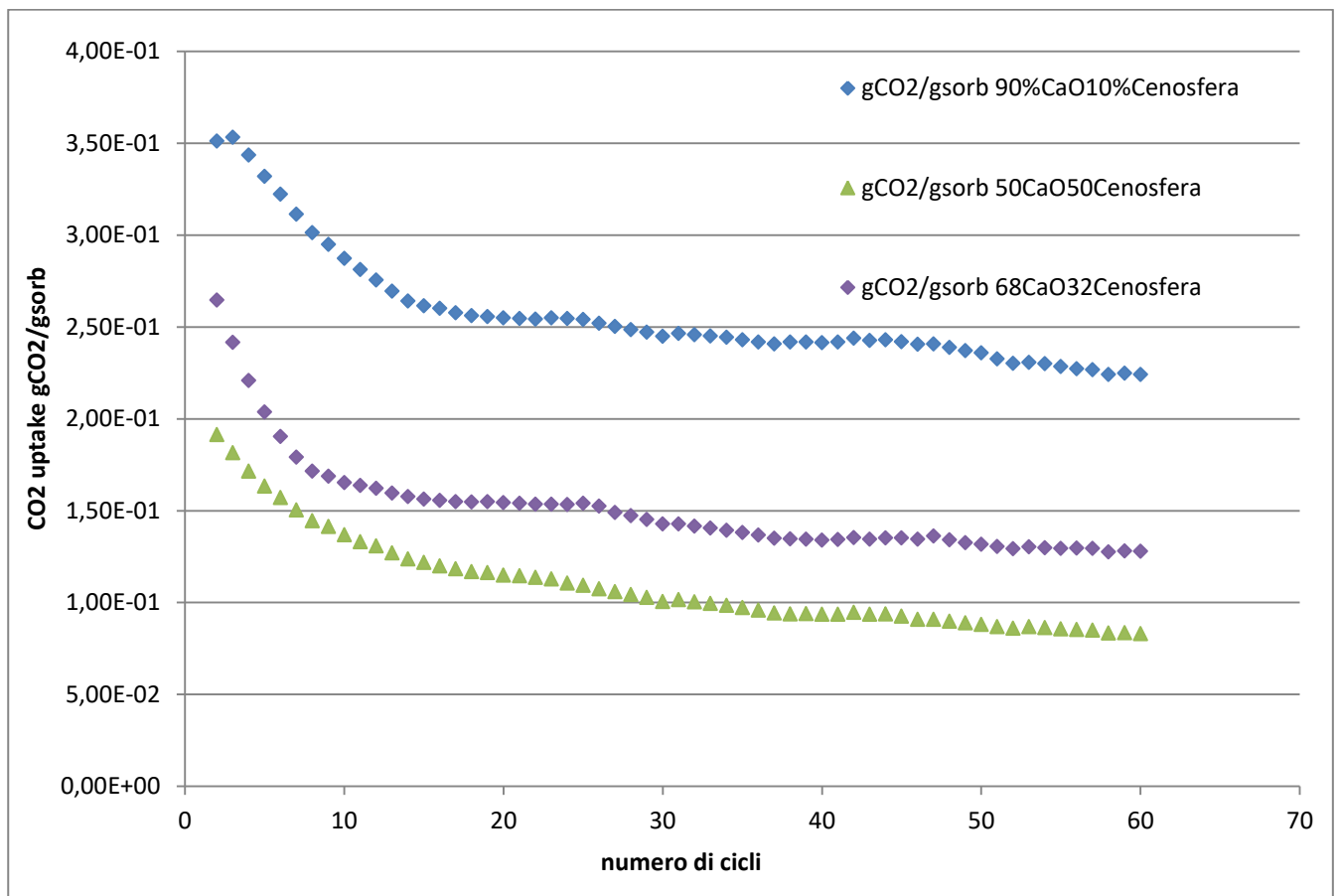


Figura 8: Confronto tra le curve di assorbimento della CO₂ misurata per i diversi sorbenti a base di CaO e Cenosfera in condizioni mild ossia in atmosfera contenente 14% v/v CO₂, 86%N₂.

Come si può notare dalla figura il campione più performante in termini di uptake di CO₂ (~ 0,25 gCO₂ /gsorb quando si stabilizza dopo circa 15 cicli) è il campione con composizione 90% di CaO e 10% Cenofere. Già nel precedente studio di cui riportiamo la figura 6 avevamo trovato che per effetto della sintesi il campione ibrido 50%CaO50%Cenosfera per i primi 100 cicli riportava una migliore curva di cattura della CO₂ 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. Il campione che ha avuto una risposta migliore in termini di cattura della CO₂ (in condizioni mild) è stato il 90%CaO10%Cenosfera e quest'ultimo è stato sottoposto a un test in TGA in condizioni severe ossia in atmosfera contenente CO₂ al 40% v/v mostrando come si può notare dalla figura 7 delle buone prestazioni nonostante l'ambiente stressante dovuta all'alta concentrazione di CO₂.

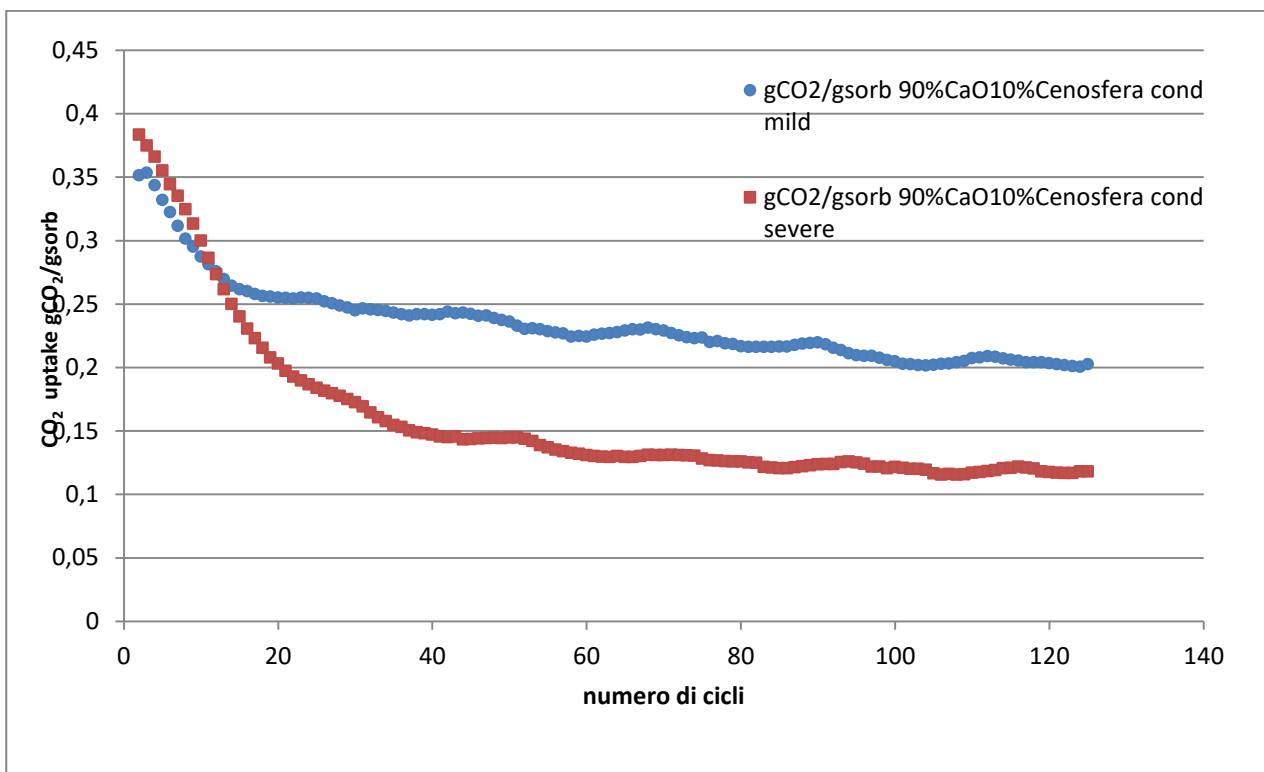


Figura 9: Assorbimento della CO₂ misurata per i diversi sorbenti a base di CaO e Cenofere in condizioni mild ossia in atmosfera contenente 14% v/v CO₂, 86%N₂ ed in condizioni severe ossia in atmosfera contenente CO₂ al 40% v/v.

BJH Desorption $dV/d\log(w)$ Pore Volume

Halsey: Faas Correction

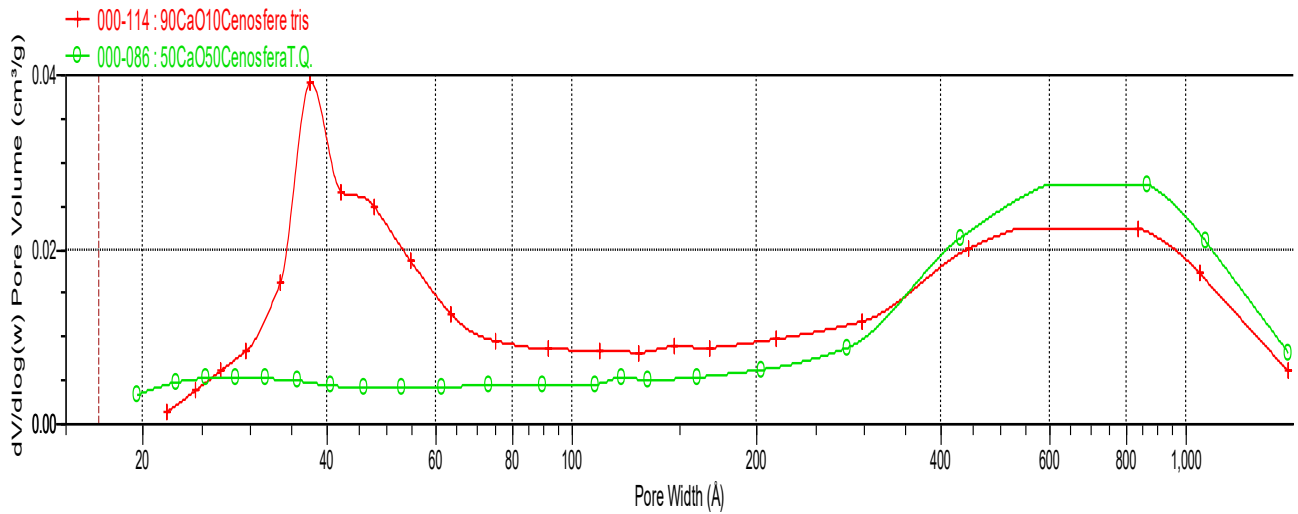


Figura 10: Distribuzione dei pori (BJH) dei campioni 90%CaO 10%Cenosfere e 50%CaO 50%Cenosfere.

In figura 8 si riporta il confronto tra le curve di assorbimento BJH dei campioni 90%CaO10%Cenosfere e 50%CaO50%Cenosfere. Dagli andamenti delle due curve vediamo una netta differenza nella distribuzione dei pori. In particolare per il campione con cenofera al 10% abbiamo una percentuale di pori al di sotto dei 100 Å, invece nella cenofera al 50% la distribuzione ha solo un picco ampio dopo i 300 Å. Questo influenza le misure di area superficiale ed di conseguenza si ha un' influenza nella sintesi con CaO e una ripercussione sull' aumento della cattura di CO₂ per il campione a più alta area superficiale.

BJH Desorption $dV/d\log(w)$ Pore Volume

Halsey: Faas Correction

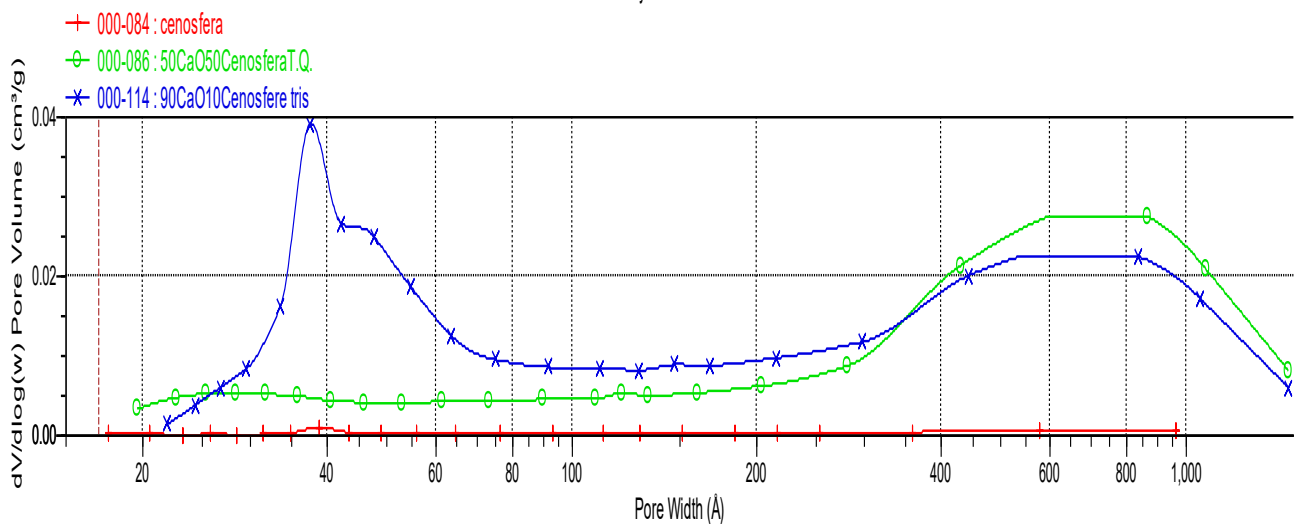


Figura 11: Distribuzione dei pori (BJH) dei campioni di : Cenofera; 90%CaO 10%Cenosfere e 50%CaO 50%Cenosfere.

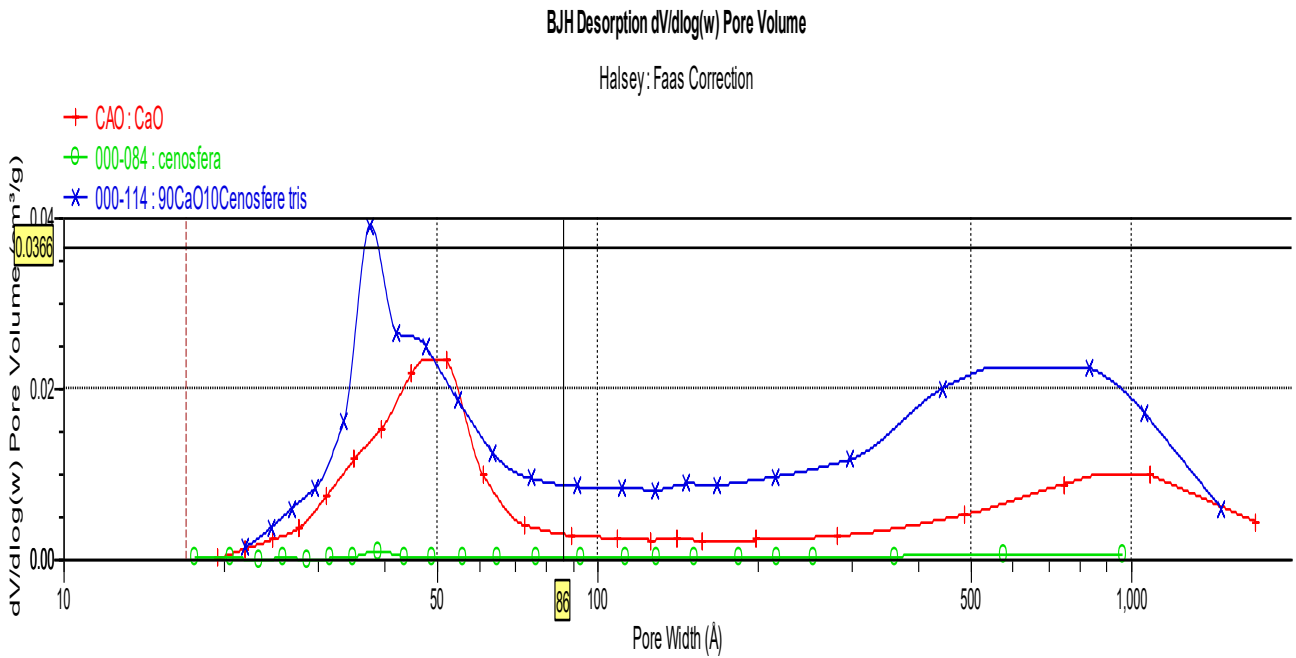


Figura 12: Distribuzione dei pori (BJH) dei campioni di : Cenofera; CaO e 90%CaO 10%Cenosfere

Come si può notare dal confronto nelle figura 11,12 il campione di sintesi 90%CaO10%Cenosfere ha una migliore curva di distribuzione dei pori rispetto al CaO e quest'ultima incide e si ripercuote in una migliore stabilità all'aumentare del numero dei cicli di carbonatazione-decarbonatazione, riducendo l'effetto di sintering del CaO [22] comprovato dal confronto delle curve di assorbimento della CO₂ (figura 8) misurata per i diversi sorbenti a base di CaO e Cenofera in condizioni mild ossia in atmosfera contenente 14% v/v CO₂, 86%N₂.

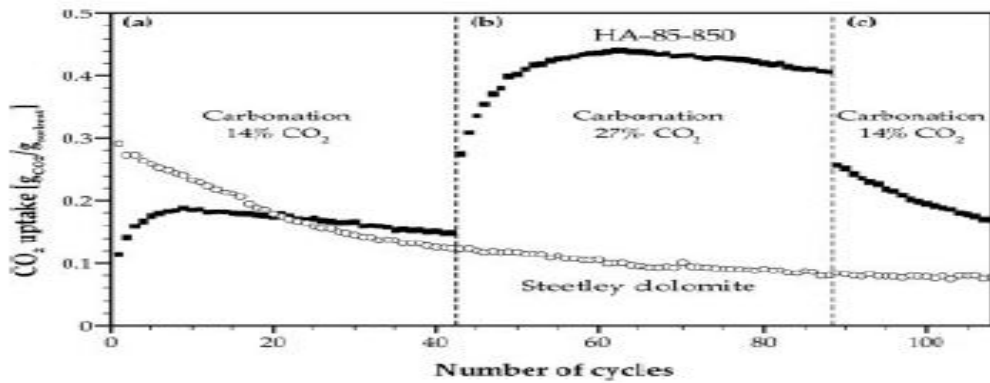


Figure 2. Uptakes for HA-85-850 (■) and Steetley dolomite (○) cycled in the fluidized bed.

$T = 750^{\circ}\text{C}$, $m_o = 1.00 \text{ g}$, $d_p = 500\text{--}710 \mu\text{m}$, $Q_{N_2} = 61.4 \text{ cm}^3/\text{s}$, $Q_{CO_2} = 10.0 \text{ or } 22.7 \text{ cm}^3/\text{s}$, $y_{CO_2} = 0.14 \text{ or } 0.27$, sand $d_p = +355\text{--}425 \mu\text{m}$, $U/U_{mf} = 5.6$ (without CO₂), 6.4 or 7.1 (with CO₂). Flow rates in cm³/s are for an environment at 101.3 kPa and 25°C.

Figura 13: Uptake CO₂ della dolomite

3 Conclusioni

Dallo studio eseguito possiamo concludere che:

I sorbenti sintetici sintetizzati, i campioni 50% di CaO e 50% di Cenosfera ; 68% di CaO e 32% di cenosfera e 90% di CaO e 10% Cenosfera presentano, rispetto ai sorbenti naturali come l'ossido di calcio o la dolomite, una maggiore capacità di cattura e stabilità all'aumentare del numero di cicli a cui sono stati sottoposti. La sintesi effettuata del sorbente a base di CaO inglobando cenosfere come materiale inerte migliora sia la distribuzione dei pori che la cattura della CO₂ nonché la stabilità all'aumentare del numero di cicli di carbonatazione-decarbonatazione. Lo scopo di sintetizzare un sorbente che avesse migliori caratteristiche in termini di uptake e stabilità rispetto alla dolomite è stato raggiunto.

La dolomite si stabilizza dopo circa 87 cicli raggiungendo una cattura di 0.09 gCO₂/gsorbente come si osserva nella figura 13 nel lavoro di Pacciani et. altri [25], il campione da noi sintetizzato con concentrazione di 90% di CaO e 10% Cenosfera ha un uptake di CO₂ ~0,25 gCO₂ /gsorb e si stabilizza dopo circa 15 cicli. Lo studio proseguirà nel vagliare le proprietà meccaniche del materiale, aspetto fondamentale, per il suo futuro utilizzo nell'impianto Zecomix. Proprietà che devono essere tali da far sì che le perdite di carico siano contenute per non aggravare sui costi di produzione.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Alessandra Sanson e Laura Gaetana Giuffrida , "Decarbonizzazione dell'economia italiana- Catalogo delle tecnologie energetiche" ENEA 2017 pp. 232, 2017. ISBN: 978-88-8286-349-4.
- [2] Scaccia, S. Stendardo, G. Vanga, L. Pagliari, S. Cassani, M. Nobili, G. Messina, A. Assettati, G. Guidarelli, S. Attanasi, C. Stringola, A. Grasso, I. Cassani , A. Calabró, P.U. Foscolo, "Separazione della CO₂ attraverso sorbenti solidi ad alta temperatura: attività propedeutica al test SE-WGS: water gas shift e contemporanea cattura della CO₂". Rapporto tecnico-ENEA Rds/PAR2013/268.
- [3] S. Stendardo, M. Nobili, S. Cassani, L. Pagliari, G. Messina, A. di Nardo, G. Calchetti, A. Assettati, G. Guidarelli, S. Attanasi, S. Scaccia, G. Vanga, R. Viscardi, D. Franchi, P.U. Foscolo, "Test sperimentale e simulazione numerica del processo SE-WGS nell'infrastruttura di ricerca Zecomix". Rapporto tecnico-ENEA Rds/PAR2014/248.
- [4] M. Zhao, A. I. Minett and A. T. Harris, Energy Environ. Sci., 2013, 6, 25–40.
- [5] Giuseppina Vanga, Stefano Stendardo "Sintesi, caratterizzazione di un materiale bifunzionale, sorbente e catalizzatore a base di CaO/Fly Ash/ Fe₂O₃". Rapporto tecnico-ENEA Rds/PAR2015/217
- [6] "A review of the multi-component utilisation of coal fly ash" R.S. Blissett, N. A. Rowson Fuel 97 (2012) 1-23
- [7] Marina Ronchetti, "Celle a combustibile, stato di sviluppo e prospettive della tecnologia" Report RSE/2009/180
- [8] 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
- [9] Rick Reijers¹, Edward van Selow, Paul Cobden, Jurriaan Boon and Ruud van den Brink " SEWGS process cycle optimization" Energy Procedia 00 (2010) 000–000
- [10] 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
- [11] Blamey J, Anthony EJ, Wang J, Fennell PS. The calcium looping cycle for largescale CO₂ capture. Prog Energy Combust 2010;36:260–79.
- [12] Romano MC. Modeling the carbonator of a Ca-looping process for CO₂ capture from power plant flue gas. Chem Eng Sci 2012;69:257–69.

- [13] Antonio Perejón, Luis M. Romeo, Yolanda Lara, Pilar Lisbona, Ana Martínez, Jose Manuel Valverde. “The Calcium-Looping technology for CO₂ capture: On the important roles of energy integration and sorbent behavior” *Applied Energy* 162 (2016) 787–807
- [14] Valverde JM. Ca-based synthetic materials with enhanced CO₂ capture efficiency. *J Mater Chem A* 2013;1:447–68.
- [15] Arias B, Diego ME, Abanades JC, Lorenzo M, Diaz L, Martínez D, et al. Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7 MWth calcium looping pilot. *Int J Greenhouse Gas Control* 2013;18:237–45.
- [16] Kunze C, Spliethoff H. Assessment of oxy-fuel, pre- and post-combustionbased carbon capture for future IGCC plants. *Appl Energy* 2012;94:109–16.
- [17] Lisbona P, Martínez A, Romeo LM. Hydrodynamical model and experimental results of a calcium looping cycle for CO₂ capture. *Appl Energy* 2013;101:317–22.
- [18] Romeo LM, Lara Y, Lisbona P, Martínez A. Economical assessment of competitive enhanced limestones for CO₂ capture cycles in power plants. *Fuel Process Technol* 2009;90:803–11.
- [19] Ylätaalo J, Ritvanen J, Tynjälä T, Hyppänen T. Model based scale-up study of the calcium looping process. *Fuel* 2014;115:329–37.
- [20] Chen H, Zhao Z, Huang X, Patchigolla K, Cotton A, Oakey J. Novel optimized process for utilization of CaO-based sorbent for capturing CO₂ and SO₂ sequentially. *Energy Fuel* 2012;26:5596–603.
- [21] Rodriguez N, Alonso M, Abanades JC, Charitos A, Hawthorne C, Scheffknecht G, et al. Sulfation and reactivation characteristics of nine limestones. *Energy Procedia* 2011;4:393–401.
- [22] W. Liu, B.Feng, Y. Wu, G. Wang, J. Barry, and JOA~ O C. D. Da Costa “Synthesis of Sintering-Resistant Sorbents for CO₂ Capture”. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 3093–3097.
- [23] Zehua Li, Kai Xu, Huimin Chen, Shaoying Wang, Guangqian Luo, Yin Wang, and Hong Yao, “Effect of Coal Combustion on the Reactivity of a CaO-Based Sorbent for CO₂ Capture” DOI:10.1021/acs.energyfuels.6b01328 *Energy Fuels* 2016, 30, 7571–7578
- [24] Sánchez-Biezma A, Ballesteros JC, Diaz L, de Zárraga E, Álvarez FJ, López J, et al. Post-combustion CO₂ capture with CaO. Status of the technology and next steps towards large scale demonstration. *Energy Procedia* 2011;4:852–9.
- [25] “How Does the Concentration of CO₂ Affect Its Uptake by a Synthetic Ca-Based Solid Sorbent” R.Pacciani, C. R. Müller, J. F. Davidson, J. S. Dennis, and A. N. Hayhurst Dept. DOI 10.1002/aic.11611 Published online October 24, 2008 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).