



Ricerca di Sistema elettrico

Materiali compositi magnetici a elevata porosità per la Magnetic Induction Swing Adsorption (MISA): miglioramento delle proprietà funzionali.

M. Bellusci, F. Varsano, A. La Barbera, A. Masi

SVILUPPO DI MATERIALI COMPOSITI MAGNETICI A ELEVATA POROSITA' PER LA MAGNETIC INDUCTION SWING ADSORPTION

M. Bellusci, F. Varsano, A. La Barbera, A. Masi
(ENEA)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico (oggi Ministero della Transizione Ecologica) - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: N. 1 - Tecnologie

Progetto: 1.6 - Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali

Work package: 3 - Sviluppo di tecniche e soluzioni impiantistiche per l'efficiamento di processi industriali ad alta e bassa temperatura

Linea di attività: LA3.3 - Sviluppo di materiali compositi magnetici ad elevata porosità per la Magnetic Induction Swing Adsorption (MISA)

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti

Responsabile del Work package (LA3.1-3.7, LA3.18-3.28): Miriam Benedetti

Si ringraziano Barbieri Giuseppe, De Angelis Ugo, De Santis Giuseppe, Pentimalli Marzia, Serra Emanuele per il loro contributo al progetto.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 STRUMENTAZIONE E PROCEDURE SPERIMENTALI	7
2.2 IL MATERIALE COMPOSITO MAGNETICO MFCUNIFI.....	9
2.2.1 <i>Isoterme di adsorbimento di N₂ e CO₂ sul composito MFCUNIFI</i>	9
2.2.2 <i>Calcolo dell'entalpia di adsorbimento</i>	10
2.3 CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI SVILUPPATI DA UNIROMA1	14
2.3.1 <i>Caratterizzazione dei campioni UNISAM MW1 e UNISAM MW2</i>	14
2.3.2 <i>Caratterizzazione dei campioni BIMW1 e BIMW3</i>	18
2.3.3 <i>Caratterizzazione del campione composito MFC UNISAM</i>	20
2.4 MISURE FUNZIONALI IN FLUSSO: IL COMPOSITO MFCUNIFI E IL COMPOSITO MFCUNISAM	25
2.5 MISURE NEL REATTORE SCALA BANCO.....	34
2.6 VALUTAZIONE DELL'EFFICIENZA DELLA TECNOLOGIA PROPOSTA E DEL SUO POTENZIALE RISPETTO ALLO STATO DELL'ARTE DELLE TECNOLOGIE CONCORRENTI	37
2.6.1 <i>Produttività del ciclo: confronto MISA –TSA</i>	41
2.6.2 <i>Determinazione dell'energia di rigenerazione</i>	43
2.7 DISSEMINAZIONE DEI RISULTATI.....	46
3 CONCLUSIONI.....	46
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	47
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	48

Sommario

Nel corso dell'annualità è proseguita l'attività di sviluppo di Magnetic Frameworks Composites (MFCs) per l'applicazione della tecnologia MISA (Magnetic Induction Swing Adsorption) alla separazione di miscele CO₂/N₂ da post-combustione, al fine di migliorarne le proprietà funzionali.

Rispetto ai materiali sintetizzati nelle precedenti annualità, l'utilizzo di nanoparticelle prodotte dal partner di progetto UNIFI con migliorate caratteristiche magnetiche ha permesso di ottenere materiali compositi HKUST-1 Fe₃O₄ con adeguate proprietà di adsorbimento e selettività per la separazione di miscele CO₂/N₂ e in grado di riscaldarsi a campi magnetici più bassi migliorando l'efficienza della tecnologia proposta nell'ambito del processo applicativo selezionato.

In aggiunta, la caratterizzazione termica, morfologica e funzionale dei materiali sviluppati dal partner progettuale UNIROMA1 ha evidenziato la versatilità dei metal organic frameworks selezionati e la possibilità di modulare le proprietà dei materiali prodotti con mirati processi di funzionalizzazione chimica. I materiali forniti da UNIROMA1 mostrano ritenzione della capacità di adsorbimento e selettività nelle separazioni di miscele CO₂/N₂ e una migliorata stabilità in acqua rispetto al sistema HKUST-1 selezionato e preparato nelle precedenti annualità per la sua elevata selettività. Nelle condizioni sperimentali tipiche dei processi separativi post-combustione il vapore è presente in miscela in quantità 4-7% vol, pertanto, il miglioramento della stabilità in acqua permetterebbe di utilizzare il materiale senza dover effettuare una preliminare separazione dell'acqua che aumenterebbe i costi del processo di separazione.

I materiali sviluppati sono stati caratterizzati mediante analisi termica, misure di adsorbimento di N₂ a 77K, misure di adsorbimento di N₂ e CO₂ in statica e dinamica, valutazione delle proprietà di riscaldamento mediante induzione. Sul materiale più promettente è stata effettuata una valutazione dell'efficienza della tecnologia proposta rispetto alla rigenerazione dei sorbenti mediante riscaldamento convenzionale e rispetto a quanto riportato nello stato dell'arte.

Al fine di esaminare le problematiche tipiche dello scale-up di dispositivi, prestando particolare attenzione alle variazioni di campo applicato associate al riempimento dell'induttore, il materiale più promettente tra quelli sintetizzati è stato implementato in un dispositivo dimostratore scala banco appositamente sviluppato.

1 Introduzione

L'attività svolta nell'ambito del PTR-2019-2021 ha avuto come obiettivo lo sviluppo di materiali innovativi (MFCs-Magnetic Framework Composites) per la Magnetic Induction Swing Adsorption (MISA), al fine di incrementare l'efficienza delle separazioni di miscele gassose CO_2/N_2 da post-combustione. È stato selezionato, quale banco di prova per la tecnologia, questo processo separativo in quanto i processi di separazione e abbattimento della CO_2 attualmente utilizzati in ambito industriale determinano un aumento del 25-50% del fabbisogno energetico di una centrale elettrica con sostanziale impatto sulla bolletta dei processi produttivi.

La MISA si basa sull'utilizzo di materiali compositi costituiti da una componente organica con elevata capacità di adsorbimento delle molecole da separare (Metal Organic Framework, MOF) e nanoparticelle magnetiche che si riscaldano in modo immediato sotto l'azione di un campo magnetico alternato permettendo una rigenerazione rapida del sorbente e quindi una maggiore produttività. Inoltre, il riscaldamento localizzato evita gli sprechi dovuti ai gradienti termici tra le pareti della colonna e il cuore del letto sorbente prefigurando un risparmio energetico. Quando il presente progetto di ricerca è stato sottoposto ad approvazione, in letteratura era presente un limitato numero di pubblicazioni relativo all'argomento [1],[2],[3] e i materiali proposti e investigati erano principalmente MFCs. Negli ultimi tre anni la tecnologia separativa basata sull'induzione magnetica ha attratto l'interesse di diversi gruppi di ricerca che l'hanno sperimentata con materiali compositi a base di adsorbenti tradizionali quali carboni attivi e zeoliti [4], [5]. L'elettificazione dei processi separativi infatti è al centro di un rinnovato interesse quale metodo di intensificazione dei processi produttivi [6].

Durante il primo anno di attività, sulla base dei dati presenti in letteratura, sono stati individuati alcuni MOF aventi proprietà di adsorbimento e selettività adeguate al processo separativo selezionato. Nella seconda annualità sono stati sintetizzati e caratterizzati due MOF descritti come promettenti sulla base delle loro performances separative di miscele CO_2/N_2 da postcombustione: il MOF HKUST-1 e il Mil-100(Fe). Il MOF HKUST-1, avendo migliori proprietà separative, è stato sviluppato anche in forma composita utilizzando nanoparticelle di Fe_3O_4 prodotte in ENEA mediante processo meccanochimico e nanoparticelle di Fe_3O_4 fornite dal partner progettuale UNIFI. I compositi sviluppati con le nanoparticelle prodotte in ENEA hanno mostrato un completo rilascio della CO_2 adsorbita quando sottoposti a opportuni campi magnetici. Il rilascio è risultato più rapido rispetto a quanto determinato mediante riscaldamento tradizionale (*thermal swing adsorption*). Questo ha permesso di dimostrare la fattibilità della tecnologia MISA con i materiali prodotti interamente in ENEA.

Nel presente report è descritta e discussa la caratterizzazione funzionale di un composito sviluppato in ENEA utilizzando la magnetite prodotta da UNIFI (MFCUNIFI) che ha mostrato proprietà di riscaldamento migliori rispetto ai compositi interamente sintetizzati presso i nostri laboratori. Sulla base di misure di adsorbimento di CO_2 e N_2 a diverse temperature sono state misurate le capacità di carico e sono state calcolate le selettività. Sono state effettuate anche analisi in flusso mediante misure di *breakthrough* ed è stata valutata la rigenerazione dei sorbenti a differenti campi magnetici applicati. Sulla base dei risultati ottenuti è stata effettuata una valutazione dell'efficienza della tecnologia proposta. Tale materiale che risulta migliore anche dal punto di vista morfologico è stato implementato in un dispositivo dimostratore scala banco e sono state esaminate le problematiche dello scale-up (variazioni di campo applicato associate al riempimento dell'induttore e carichi termici ottenuti).

Nel report è inoltre riportata la caratterizzazione termica, morfologica e funzionale dei materiali sviluppati da UNIROMA1 al fine di migliorare la stabilità in acqua dei MOF utilizzati. I risultati aprono interessanti prospettive per un ulteriore miglioramento dei materiali prodotti.

Qui di seguito è elencata in tabella una selezione dei campioni realizzati nel corso di questa attività progettuale e di seguito discussi. La lista dei campioni evidenzia la forte interazione tra i tre partners di progetto nella realizzazione dei materiali. I colori indicano i laboratori dove sono state effettuate le sintesi.

Tabella 1. Lista di una selezione di campioni sintetizzati.

NOME CAMPIONE	Componente organica (MOF)	Componente magnetica	MATERIALE COMPOSITO (MFC)
HKUST-1	HKUST-1		
UNISAM-MW1 UNISAM-MW2	HKUST-1 modificato con linker idrofobizzato		
BIMW1 BIMW3	HKUST-1 modificato con magnesio		
MFCTQ MFC400		Fe ₃ O ₄	HKUST1-Fe ₃ O ₄
MFC-UNIFI		Fe ₃ O ₄	HKUST1-Fe ₃ O ₄
MFC-UNISAM		Fe ₃ O ₄	UNISAMMW1-Fe ₃ O ₄

ENEA
UNIFI
UNIROMA1

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Strumentazione e Procedure Sperimentali

La descrizione dettagliata delle sintesi dei materiali è riportata nei report redatti dal partner universitario UNIFI [7][8] per quanto concerne le nanoparticelle magnetiche e nei report redatti da UNIROMA1 [9][10] per quanto riguarda i MOF modificati. La sintesi del materiale composito realizzato in ENEA è riportata nel report della precedente annualità [11].

I materiali compositi sono stati sottoposti in ENEA a caratterizzazione termica per la verifica dell'intervallo di stabilità del materiale e per la determinazione del caricamento di nanoparticelle. Le analisi sono state eseguite in una termobilancia Pyris Perkin Elmer Diamond in flusso di aria pari a 100ml/min.

Il calore specifico c_p è stato determinato mediante il metodo dello zaffiro eseguito usando uno strumento DSC (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC1 Mettler Toledo). Il metodo scelto per la misura del calore specifico attraverso il DSC utilizza come confronto per i valori di c_p una sostanza della quale si conoscono esattamente i valori di capacità termica alle temperature di interesse, tale materiale è l'alfa-allumina, qui indicata con il termine comune zaffiro.

Le isoterme di adsorbimento di azoto a 77K sono state eseguite in uno strumento ad alta risoluzione AutosorbIQ della Quantachrome. Sulla base del dato sperimentale è stata determinata la superficie specifica applicando il metodo BET e la distribuzione delle porosità applicando il software Quantachrome NovaWin simulando mediante la *Non-Local Density Functional Theory (NLDFT)* la curva di adsorbimento e applicando un modello di calcolo per strutture carboniose con pori a fessura [10]. Entrambe le metodologie sono descritte nel dettaglio nel report [9]. Le misure di adsorbimento all'equilibrio di azoto e anidride carbonica a diverse temperature sono state eseguite utilizzando lo strumento Quantachrome Nova2000 su una quantità di campione di circa 200mg. La temperatura di lavoro del campione è controllata immergendo il campione in un bagno termostatico a circolazione (273K, 298K, 308K) o in un sacchetto scaldante provvisto di controllo della temperatura (403K).

Le misure di *breakthrough* e successivo desorbimento in funzione del campo magnetico applicato sono state eseguite in un analizzatore TPD (*Temperature Programmed Desorption*) Autochem2920 Micromeritics utilizzando un forno ad induzione Ambrell Easyheat equipaggiato con un induttore costituito da otto spire (diametro 2.5cm) per un'altezza di 4.5 cm che lavora ad una frequenza di 190KHz. La descrizione dettagliata dell'apparato sperimentale è riportata nel report [11].

Il materiale ritenuto più promettente tra quelli sintetizzati è stato utilizzato all'interno di un banco di prova in cui il reattore a letto fisso è costituito da un tubo di vetro di diametro 2,2cm ed altezza 25cm. All'interno del letto fisso sono stati caricati granuli di materiale composito setacciati aventi dimensioni tra 0.3 e 1 mm. I granuli sono adagiati su di un setto poroso. Il flusso di azoto in miscela con la CO₂ è regolato tramite dei controllori di flusso e la miscela uscente dal reattore è analizzata da uno spettrometro di massa Blazer Thermostar. In figura 1 è riportata una foto del dispositivo realizzato.



(a).



(b)

Figura 1. (a) Tubo in vetro con setto poroso. Sulla sinistra è visibile una rientranza realizzata per inserire la fibra ottica, che in questo setup sperimentale non è in contatto diretto con il composito. (b) Immagine del reattore flangiato disposto all'interno della spira. Un capillare riscaldato a 200°C collega il reattore allo spettrometro di massa per l'analisi dei gas in uscita.

2.2 Il materiale composito magnetico MFCUNIFI

Il materiale composito (Magnetic Framework Composite-MFC) costituito da HKUST-1 e nanoparticelle fornite da UNIFI (MFCUNIFI) è stato sintetizzato da ENEA mediante processo mecanochimico nel corso della precedente annualità. La sintesi e le caratterizzazioni chimica, strutturale, morfologica e la capacità di riscaldamento mediante induzione magnetica sono riportate nel report [11]. Durante questa annualità il materiale è stato sottoposto a valutazione funzionale mediante prove di adsorbimento di CO₂ e N₂ all'equilibrio e in flusso volte alla determinazione della selettività, della *working capacity*, della produttività e dell'energia di rigenerazione. Di seguito sono discusse le isoterme di adsorbimento all'equilibrio, nel paragrafo 2.4 le misure di adsorbimento e desorbimento in flusso a differenti campi magnetici e la valutazione dell'energia di desorbimento.

2.2.1 Isotherme di adsorbimento di N₂ e CO₂ sul composito MFCUNIFI

In Figura 2, sono riportate le isoterme di adsorbimento di CO₂ e N₂ misurate alle diverse temperature.

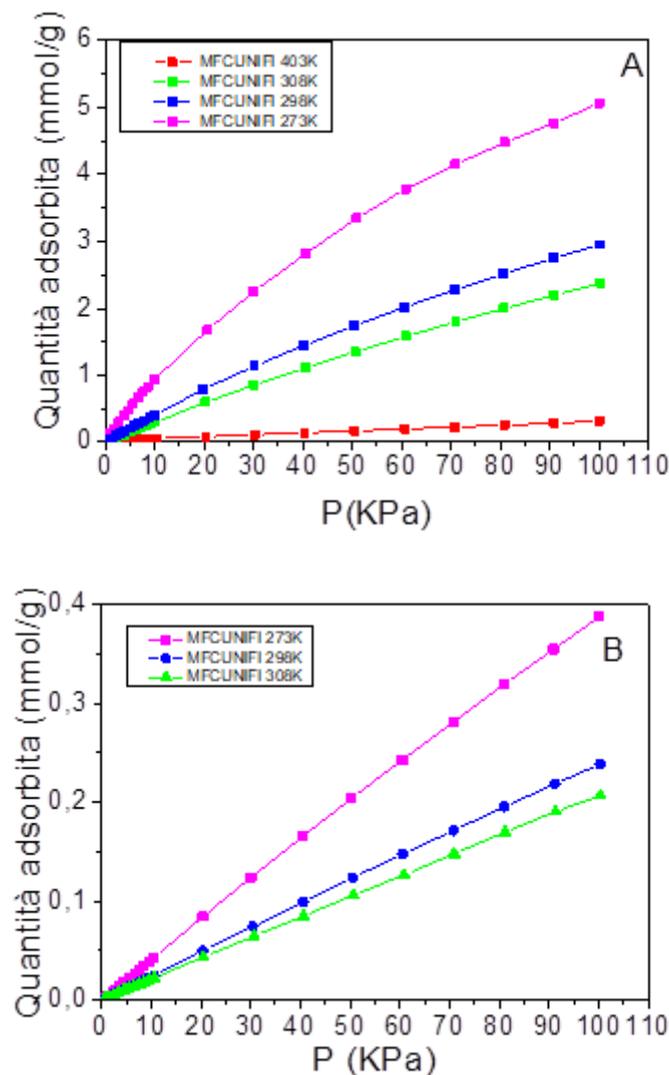


Figura 2. Quantità di CO₂ (A) e N₂ (B) adsorbite alle diverse temperature.

La quantità di anidride carbonica adsorbita è pari a circa 5mmol/g_{materiale} a 273K e 1bar e diminuisce come atteso al crescere della temperatura. La Figura 2B mostra la scarsa affinità del materiale per l'azoto. A parità di temperatura il materiale studiato mostra una capacità di adsorbimento in CO₂ e N₂ simile rispetto ai compositi sviluppati con la magnetite prodotta in ENEA (campioni MFCTQ e MFC400) [11],[13] Il risultato è in accordo con i dati di superficie specifica e con l'analisi della microporosità che non mostra significative differenze per questi materiali.

I valori di selettività sono stati calcolati utilizzando la seguente equazione:

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

Dove S è il fattore di selettività, q_i rappresenta la quantità del componente adsorbito e p_i la pressione parziale del componente i. Per il calcolo è stata considerata la composizione tipica in CO₂ e N₂ di un gas post-combustione che contiene 15-16% di CO₂ e 73-77% di N₂. Le selettività calcolate da tali isoterme risultano pari a 22, 17 e 14 rispettivamente alle temperature di 273, 298 e 308 K. I valori sono in linea con quelli ottenuti con gli altri compositi. L'isoterma a 403K è stata utilizzata per il calcolo della *working capacity* definita come la differenza tra le moli adsorbite per massa di adsorbente nelle condizioni di caricamento (P,T) e le moli desorbite alla temperatura di desorbimento e alla pressione di 1 bar.

Per il composito MFCUNIFI è stata calcolata una *working capacity* pari a 0.12mmol/g considerando l' isoterma di adsorbimento a 308K e l'isoterma di desorbimento a 403K. Questo valore risulta basso rispetto ad altri MOF descritti in letteratura quali Mg-MOF-74 che mostra una *working capacity* pari a 4,85mmol/g ma è inutilizzabile per i processi separativi post-combustione in quanto è completamente instabile in presenza di umidità [14].

2.2.2 Calcolo dell'entalpia di adsorbimento

I materiali utilizzati nei processi separativi mediante adsorbimento devono soddisfare diversi requisiti quali alta selettività, alta *working capacity* e basse energie di rigenerazione.

L'entalpia di adsorbimento ΔH_{ads} è un parametro importante utilizzato per ottenere informazioni sulla forza dell'interazione adsorbato-adsorbente e in ultima analisi sull'entità dell'energia di rigenerazione (energia necessaria al desorbimento dell'adsorbato). Il modo di gran lunga più comune per determinare l'entalpia isoterica di adsorbimento in funzione della quantità di gas adsorbita (caricamento) utilizza un approccio indiretto, ossia, invece di avvalersi di misure calorimetriche di difficile esecuzione, utilizza le isoterme di adsorbimento a diverse temperature e l'equazione di Clausius-Clapeyron [15].

$$\Delta H_{ads}(n) = -R \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) \frac{T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)} \quad (2)$$

Dove R è la costante dei gas e p e T sono rispettivamente la pressione di equilibrio dell'adsorbato alla temperatura selezionata e ad un determinato caricamento n.

Per poter applicare l'equazione (2) sono necessarie quindi almeno due isoterme di adsorbimento ottenute per due diverse temperature (T₁, T₂) con $\Delta T \approx 10-20$ K. Infatti, poiché l'entalpia di adsorbimento dipende dalla temperatura, l'applicazione di un ampio intervallo di temperatura ($\Delta T > 25$ K) tra le isoterme di adsorbimento può portare all'introduzione di un errore notevole nel valore calcolato. Pertanto, è buona prassi utilizzare uno step di 10-25K per mitigare l'impatto dell'errore intrinseco. Le isoterme di adsorbimento sono generalmente ottenute attraverso misure volumetriche di adsorbimento del gas. Per i gas come la CO₂ le isoterme vengono solitamente misurate intorno alle condizioni standard, ad esempio a 273 K e 293 K, da 0 a 1 bar (0-101.3 kPa).

Operativamente, le curve sperimentali sono “fittate” con la stessa funzione continua, per esempio una Langmuir, Langmuir a doppio sito, Dubinin-Radushkevich, Freundlich-Langmuir o altri modelli in grado di descrivere correttamente l’interazione adsorbato-adsorbente. Dopo il processo di *fitting* per ogni isoterma si prendono in considerazione le coppie di dati pressione (p) caricamento (n) con lo stesso caricamento n ad ogni temperatura e si applica l’equazione (2).

Nel nostro lavoro il *fit* delle isoterme registrate alle diverse temperature è stato eseguito utilizzando l’equazione di Freundlich-Langmuir (3), modello tipicamente utilizzato per descrivere l’adsorbimento della CO₂ nei MOF

$$n = \frac{a \cdot b \cdot p^c}{1 + b \cdot p^c} \quad (3)$$

dove n è la quantità di gas adsorbito in mmol/g, p è la pressione corrispondente in kPa, a è il caricamento massimo in mmol/g, b è la costante di affinità (1/kPa) e c è definito come l’esponente di eterogeneità. Nella figura successiva riportiamo un esempio di *fit* dell’isoterma di adsorbimento della CO₂ a 273K sul materiale composito mediante l’equazione di Freundlich-Langmuir. Come è possibile notare dagli indici di bontà del *fit* il modello ben descrive il fenomeno.

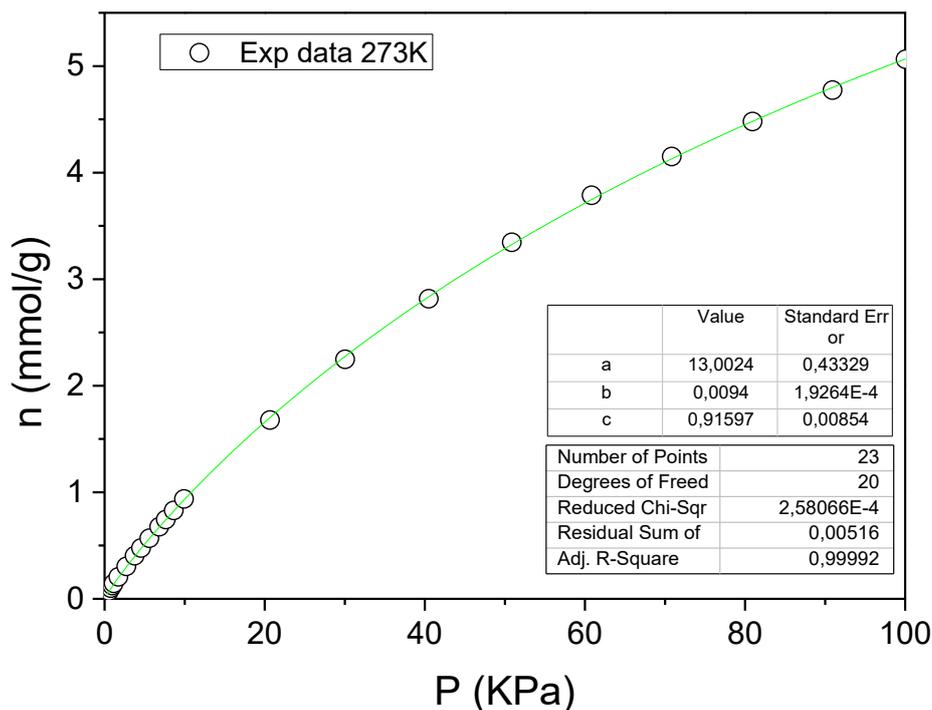


Figura 3. Isoterma di adsorbimento della CO₂ a 273K e relativo *fit* mediante equazione di Freundlich-Langmuir (3). Nell’insero sono riportati i valori dei parametri a, b, c e gli indici della bontà del *fit*.

La medesima procedura è stata applicata per le isoterme misurate alle diverse temperature (Figura 4). La curva di adsorbimento misurata a 403K non è stata utilizzata per la determinazione dell’entalpia in quanto troppo lontana dall’intervallo di temperature ammissibile (ΔT_{max} 25K) ai fini del calcolo mediante equazione (2). La curva è stata acquisita con lo scopo di determinare la *working capacity* del materiale considerando 130°C come temperatura minima di rigenerazione del letto.

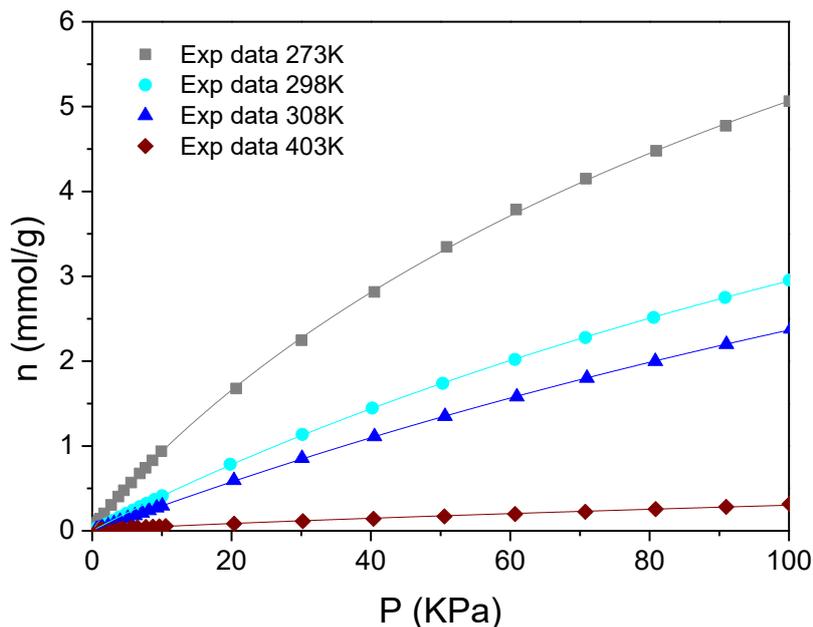


Figura 4. Isotherme di adsorbimento della CO₂ sul materiale composito e relativi fit mediante l’equazione di Freundlich-Langmuir.

Una volta eseguito il fit l’equazione di Freundlich-Langmuir viene riadattata nella forma:

$$p(n) = c \sqrt{\frac{n}{a \cdot b - n \cdot b}} \tag{4}$$

A questo punto è possibile calcolare le pressioni p1 e p2 per le temperature T1 e T2 allo stesso valore di caricamento di adsorbato (n) utilizzando i valori di a, b, c derivati dal fit. Utilizzando la medesima routine si avrà a disposizione una sequenza di coppie n/p¹ per ogni temperatura. L’applicazione dell’equazione (2) fornirà il valore di ΔH in funzione di n. In figura è riportata l’entalpia di adsorbimento della CO₂ sul materiale composito in funzione del caricamento.

¹A meno che le isoterme non vengano misurate con un numero molto elevato di punti sperimentali (corrispondenti a intervalli Δp molto piccoli) è improbabile che per due isoterme si abbiano i valori sperimentali di p (p1 e p2) per lo stesso valore di n. Una semplice interpolazione dei dati sperimentali non è sufficientemente accurata pertanto è preferibile utilizzare un modello che fornisca una successione continua di valori n|p1|p2.

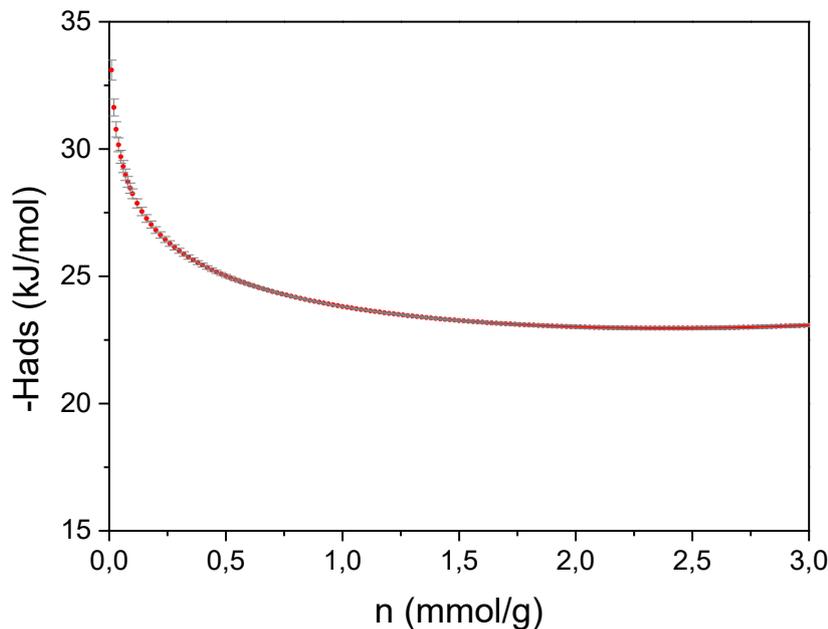


Figura 5. Entalpia di adsorbimento della CO₂ in funzione del caricamento di CO₂ per il composito MFCUNIFI.

L'errore riportato sul ΔH è stato calcolato come l'errore standard della regressione lineare nel grafico di $\ln P$ vs. $1/T$ qui non riportato.

Il ΔH_{ads} descrive la forza dell'interazione tra adsorbato e sorbente. Ci si attende che tale valore cambi in funzione del caricamento durante il processo di adsorbimento. Un valore alto dell'entalpia è indice di una forte affinità fra gas e sorbente. Come spesso avviene l'interazione adsorbato/adsorbente è più forte per bassi valori di caricamento e i siti con più alta affinità per il gas sono occupati a bassi valori di pressione. Via via che i siti di interazione gas/substrato sono riempiti l'entalpia di adsorbimento diminuisce al crescere del caricamento. In seguito al completo riempimento dei pori ΔH_{ads} tende al valore dell'entalpia di condensazione del gas, nel caso della CO₂ 17KJ/mol. Come è possibile notare dalla Figura 5 il valore di entalpia di adsorbimento misurato è ancora lontano dall'entalpia di condensazione poiché nelle isoterme di adsorbimento il valore di pressione massima misurata di 100kPa non è tale da raggiungere il riempimento dei pori. Il valore di entalpia di adsorbimento misurato per il composito è di circa 23 KJ/mol in linea con i dati riportati in letteratura per il MOF HKUST-1 [15], intorno a 24-25kJ/mol, ulteriore conferma che la dispersione delle nanoparticelle di magnetite all'interno del MOF non modifica il materiale in maniera significativa.

Stessa metodologia sperimentale è stata utilizzata per la determinazione del ΔH per il composito MFC UNISAM che risulta pari a 20KJ/mol. Come anticipato nell'introduzione (tabella 1), questo materiale è stato sintetizzato dal partner UNIROMA1 e la caratterizzazione termica, morfologica e funzionale sarà discussa di seguito.

2.3 Caratterizzazione dei campioni sviluppati da UNIROMA1

Nel corso della presente annualità UNIROMA1 ha continuato l'attività sperimentale di funzionalizzazione del sistema HKUST-1 per poterne migliorare la stabilità in acqua in vista di un suo utilizzo in condizioni sperimentali tipiche dei processi separativi post-combustione dove il vapore è presente in miscela in quantità 4-7% vol. I campioni prodotti sono stati caratterizzati in ENEA nelle loro proprietà termiche, morfologiche e sono state effettuate misure di adsorbimento di CO₂ e N₂. L'approccio utilizzato per migliorare la stabilità in acqua, la descrizione dettagliata dei processi di produzione e dei materiali ottenuti sono riportati nei report di UNIROMA1 [9], [10].

Di seguito è riportata una breve descrizione di una selezione dei campioni sintetizzati e sottoposti a caratterizzazione termica, morfologica e funzionale.

-**UNISAM MW1**: HKUST-1 contenente, al posto del *linker* acido trimesico, il 20% in moli di un linker AIA (acido 5-amminoisoftalico) funzionalizzato ovvero di acido 5-(prop-2-in-1-ilammino)isoftalico la cui struttura è descritta in Figura 6. Il materiale è stato sintetizzato utilizzando un reattore a microonde (MW).

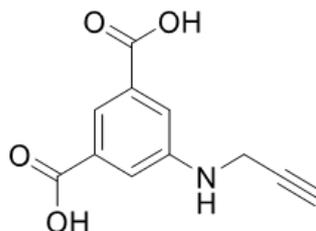


Figura 6. Struttura dell'acido 5-(prop-2-in-1-ilammino) isoftalico

-**UNISAM MW2**: HKUST-1 contenente al posto del linker acido trimesico il 20% in moli di un linker AIA funzionalizzato ovvero di acido 5-(etilammino)isoftalico la cui struttura è descritta in Figura 7. Il materiale è stato sintetizzato utilizzando un reattore a microonde.

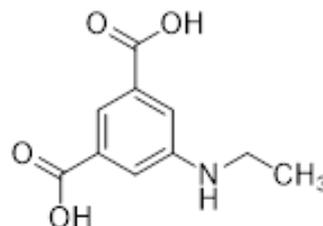


Figura 7. Struttura dell'acido 5-(etilammino) isoftalico

-**BIMW1** e **BIMW3**: Sistema HKUST-1 sintetizzato sostituendo parte del Cu con Mg. I due materiali differiscono per la quantità di Mg aggiunta in fase di sintesi.

-**MFC UNISAM**: Composito UNISAM MW1 contenente 20 p/p % di magnetite fornita dal partner UNIFI. Il composito è stato ottenuto mediante un processo di sintesi in fase liquida in microonde.

2.3.1 Caratterizzazione dei campioni UNISAM MW1 e UNISAM MW2

In Figura 8 sono riportate le curve termogravimetriche dei campioni UNISAM MW1 e UNISAM MW2. I termogrammi mostrano rilascio di acqua e solventi fino a circa 200°C e stabilità fino a circa 280°C, temperatura alla quale inizia la degradazione del reticolo organico. Tale temperatura risulta superiore a

quella di utilizzo dei materiali in quanto il processo di desorbimento della CO₂ è già completo alla temperatura di 130°C.

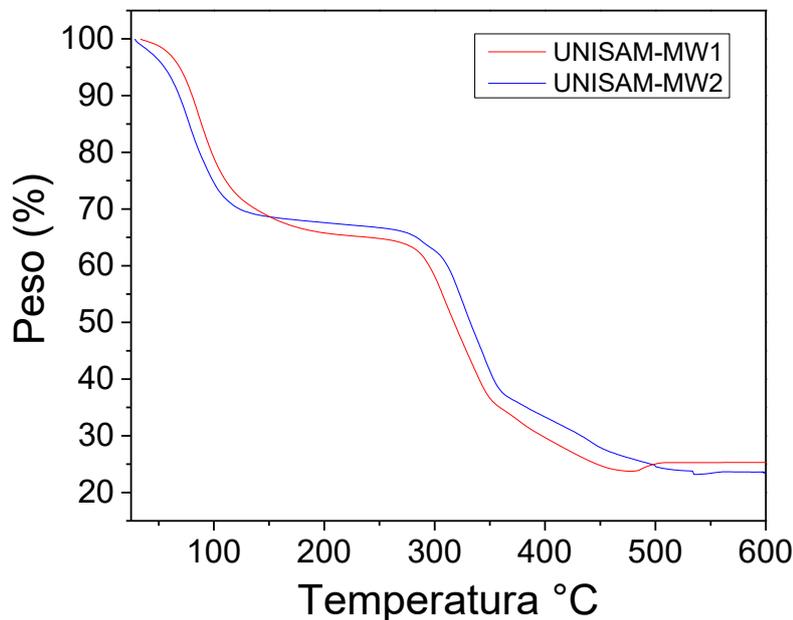


Figura 8. Analisi termica sui campioni di HKUST-1 funzionalizzati prodotti da UNIROMA1.

Le isoterme di adsorbimento di N₂ a 77K e la distribuzione delle porosità e volume cumulativo dei pori sono riportati in Figura 9 e in Figura 10.

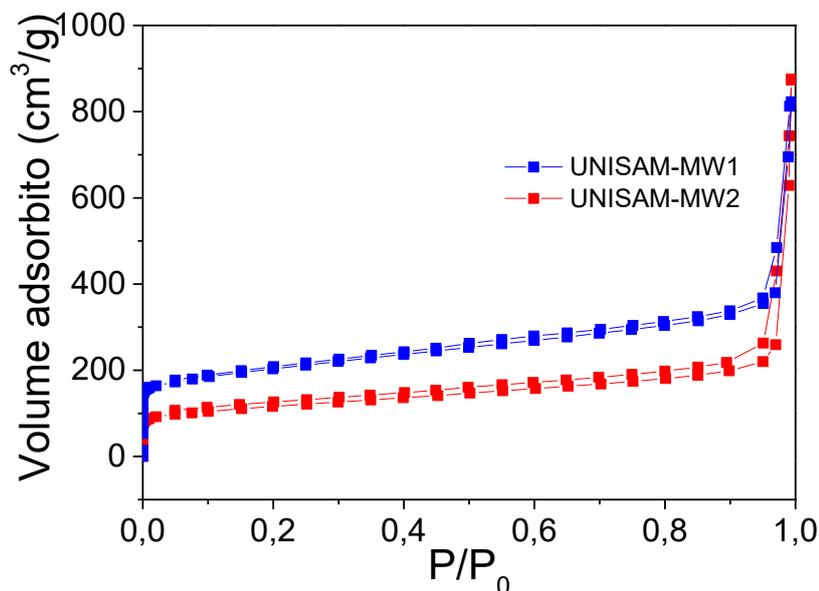


Figura 9. Isoterme di adsorbimento di N₂ a 77K per i campioni UNISAMMW1 e UNISAMMW2.

Dalle isoterme di adsorbimento è stata ricavata l'area specifica superficiale BET che è risultata pari a 730 m²/g e 412 m²/g rispettivamente per i campioni UNISAMMW1 e UNISAMMW2.

La distribuzione dei pori e il volume cumulativo sono stati ricavati dalle isoterme di adsorbimento applicando la teoria DFT, descritta in [16]. Per quanto riguarda la distribuzione dei pori riportata in Figura 10, i campioni

mostrano una distribuzione simile, con i massimi collocati nelle posizioni attese per il MOF HKUST-1 ma è visibile una diminuzione delle porosità nel caso del campione UNISAMMW2, indice di una non accessibilità di alcuni pori in seguito alla funzionalizzazione.

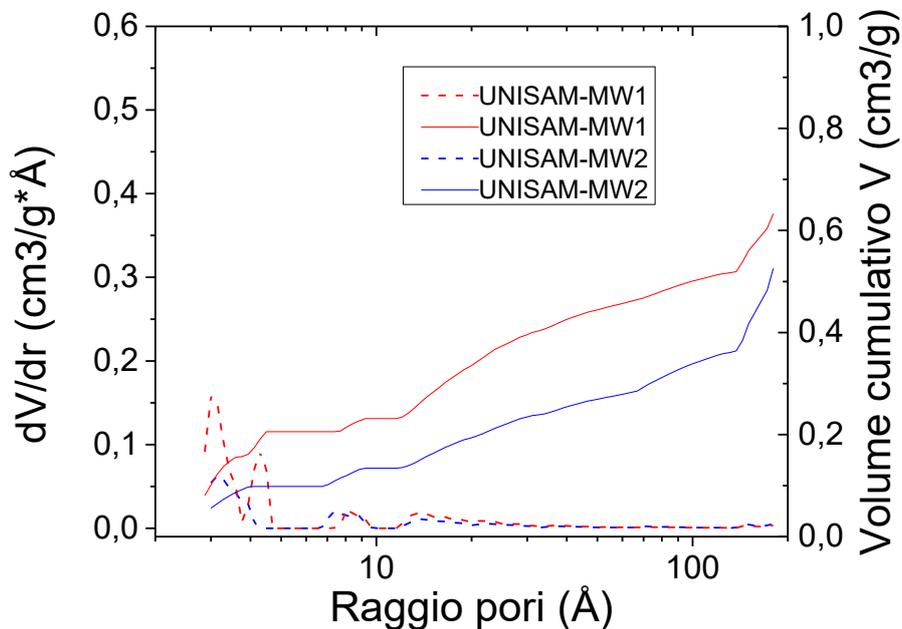


Figura 10. Distribuzione dei pori e volume cumulativo per i campioni UNISAMMW1 e UNISAMMW2.

Sul campione UNISAMMW1 che è risultato più promettente in termini di area specifica superficiale e volume della porosità sono state eseguite misure di adsorbimento di CO₂ e N₂ alle diverse temperature. L'isoterma a 403K è stata misurata solo per la CO₂ in quanto necessaria al calcolo della *working capacity*. Di seguito sono riportate le isoterme di adsorbimento.

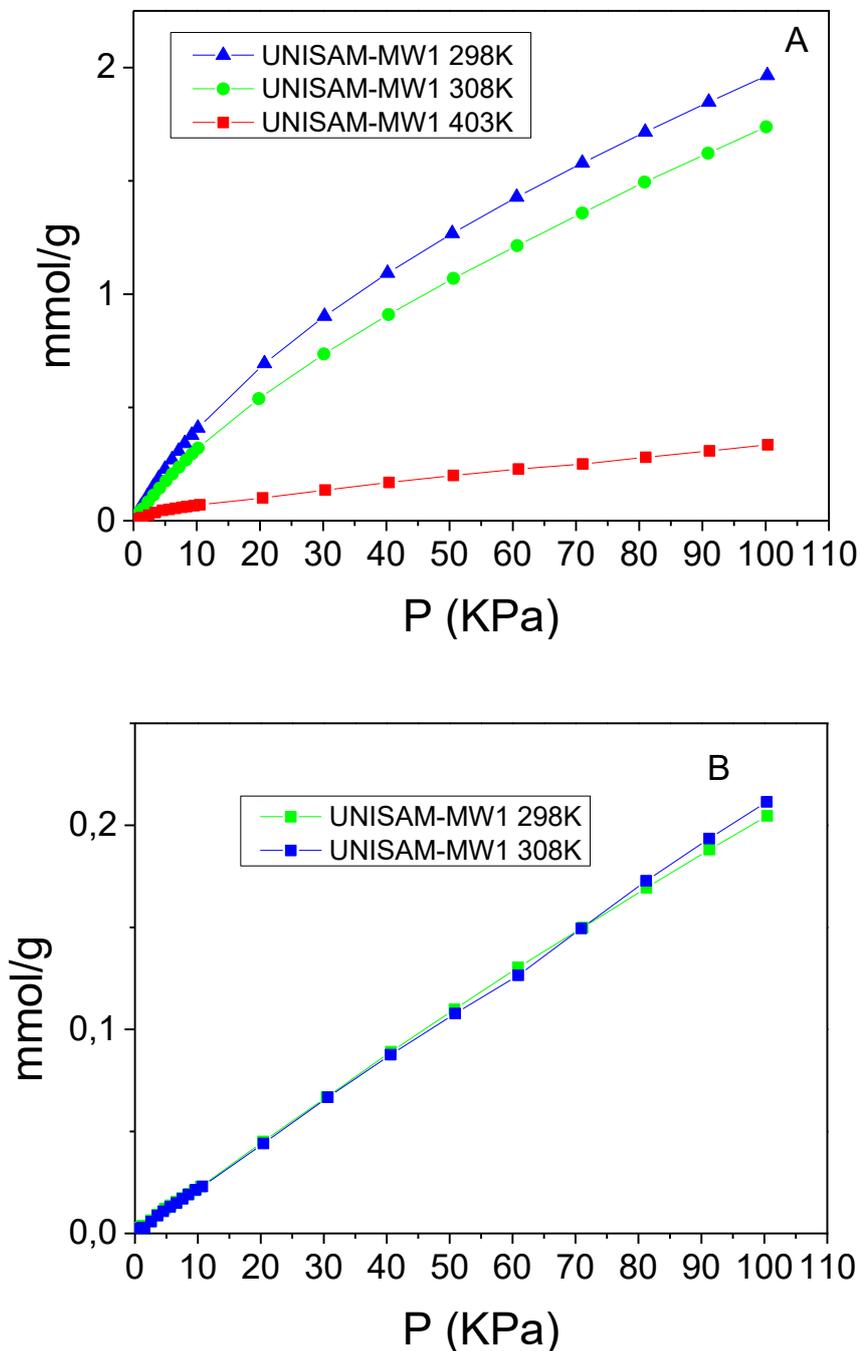


Figura 11. Quantità di CO₂ (A) e N₂ (B) adsorbite alle diverse temperature dal campione HKUST-1 modificato: UNISAM MW1.

Come aspettato dal valore dell'area specifica superficiale, i valori di adsorbimento di CO₂ e N₂ riportati in Figura 11 risultano più bassi rispetto a quanto misurato per il MOF HKUST-1, fattore però controbilanciato da una migliore stabilità in presenza di acqua [10], utile per l'applicazione reale di tali materiali.

La selettività determinata per questo materiale è risultata pari a 17 e 14 a 298 e 308K. Questi valori sono più bassi rispetto a quelle ottenute per il sistema HKUST-1 (28 e 26 alle temperature di 298 e 308K) [11]. La *working capacity* risulta pari a 0,10 mmol/g.

2.3.2 Caratterizzazione dei campioni BIMW1 e BIMW3

per mitigare la perdita di capacità di adsorbimento osservata per il materiale funzionalizzato con linker idrofobizzanti (UNISAM MW1 e UNISAM MW2) si è operata la sostituzione parziale del rame del HKUST-1 con il magnesio come descritto in[17]. Allo scopo, sono stati sintetizzati da UNIROMA1 dei campioni a diverso contenuto di magnesio con l’idea di testarne l’effettiva capacità di adsorbimento ed eseguire in una seconda fase la funzionalizzazione con gruppi idrofobici qualora fosse stato osservato un miglioramento significativo. Di seguito è riportata la caratterizzazione termica, morfologica e la capacità di adsorbimento di due campioni selezionati.

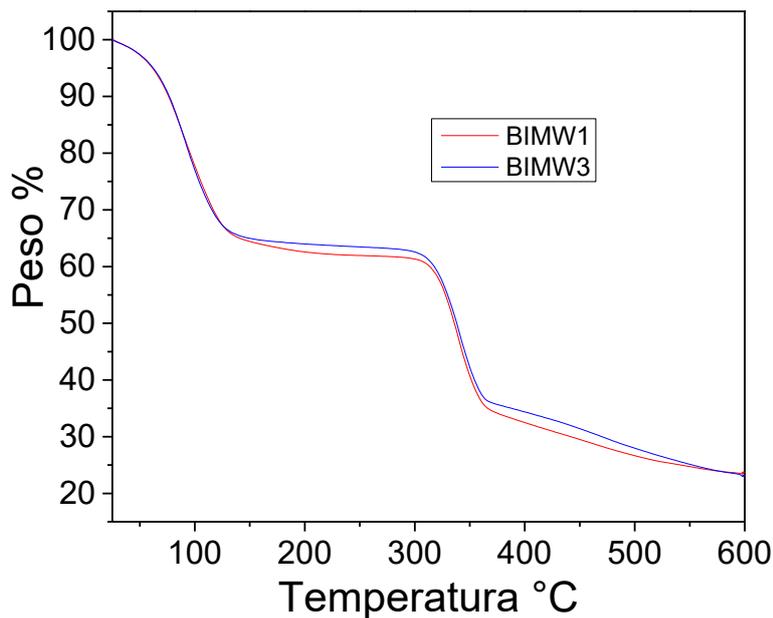


Figura 12. Termogramma relativo ai due materiali preparati da UNIROMA1 BIMW1 e BIMW3.

I materiali ottenuti conservano la loro stabilità fino a 280°C non mostrando variazioni significative rispetto al sistema HKUST-1.

Di seguito sono riportate le isoterme di adsorbimento a 77K e la distribuzione delle porosità.

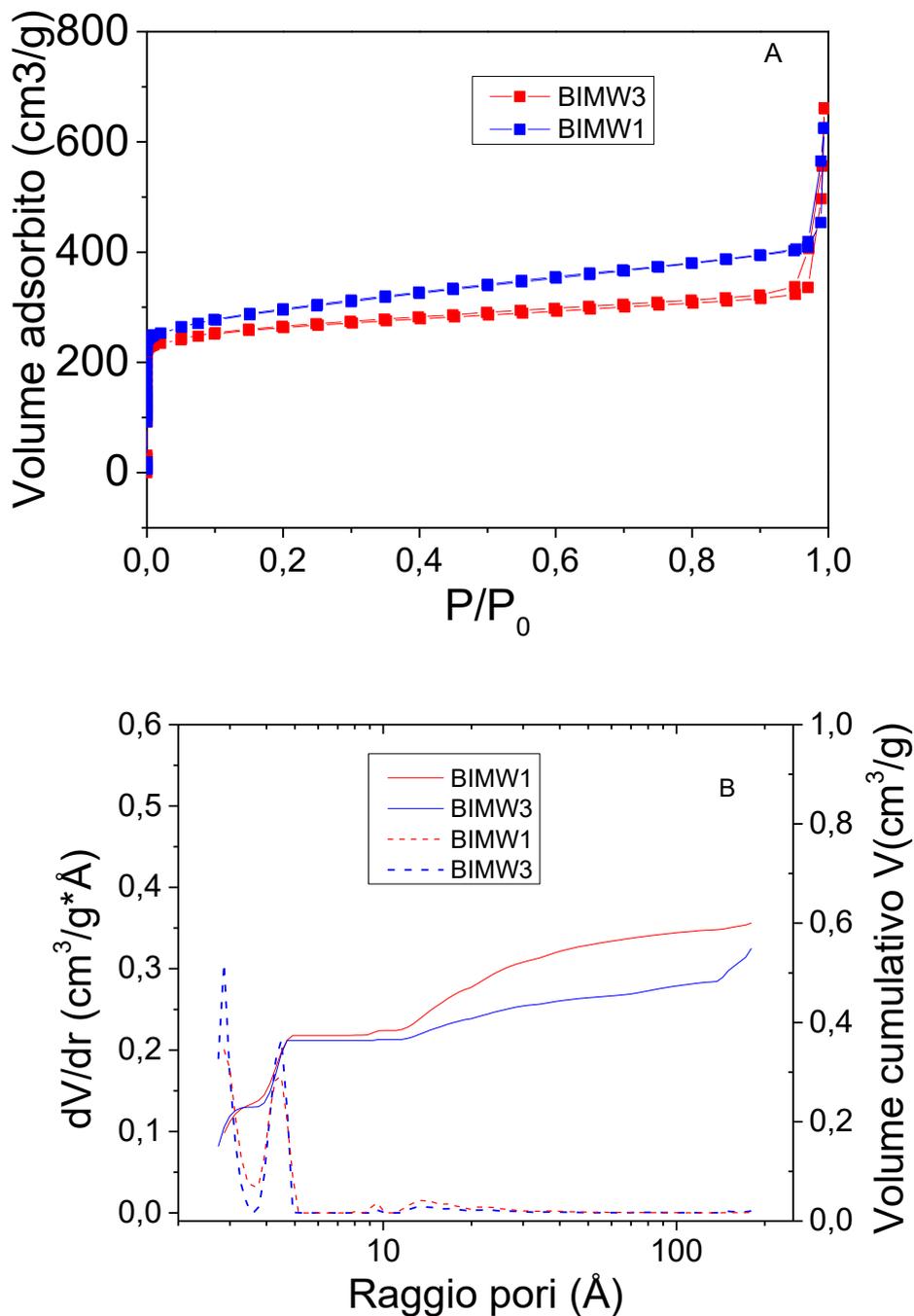


Figura 13. Isotherme di adsorbimento di N₂ a 77K (A) e distribuzione dei pori (B).

L'area specifica superficiale risulta pari a 1090 e 1000m²/g rispettivamente per i campioni BIMW1 e BIMW3. I valori sono inferiori rispetto al sistema HKUST-1 (1800m²/g) indice dell'introduzione di difettosità reticolari evidenziate anche da una diminuzione del volume microporoso. Infatti, nonostante la dimensione delle porosità sia preservata il volume cumulativo è inferiore.

Per quanto riguarda le capacità di adsorbimento in CO₂ e N₂ riportate in figura 14 si evidenziano adsorbimenti simili tra i due campioni BIMW1 e BIMW3 con valori di selettività alla temperatura di 308K pari a 12. Valore più basso rispetto al HKUST-1 (26 a 323K).

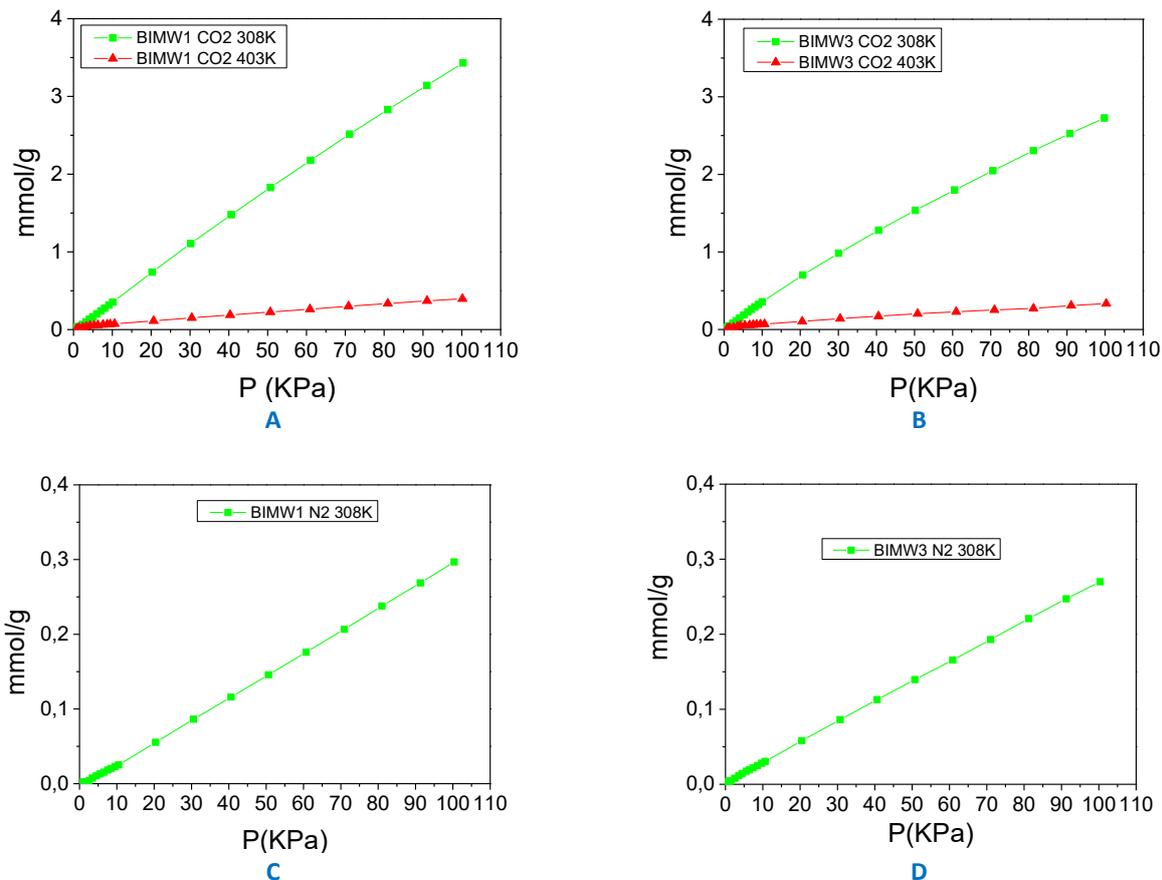


Figura 14. Quantità di CO₂ (a e b) e N₂ (c e d) adsorbita sui materiali BIMW1 e BIMW3.

La *working capacity* risulta pari a 0,13mmoli/g e 0,19mmol/g rispettivamente per i campioni BIMW1 e BIMW3. Poiché non è stato osservato alcun miglioramento rispetto al MOF HKUST-1, probabilmente dovuto alla scarsa quantità di magnesio incorporato durante il processo di sintesi (vedi report UNIROMA1) questo materiale non è stato ulteriormente investigato e non sono stati realizzati i relativi compositi.

2.3.3 Caratterizzazione del campione composito MFC UNISAM

Con il campione UNISAM MW1 che è risultato più promettente in termini di area specifica superficiale e stabilità in acqua, UNIROMA1 ha sviluppato un composito utilizzando la magnetite fornita da UNIFI. I dettagli della sintesi sono nel report di UNIROMA1 [10].

Di seguito è riportata l'analisi termica eseguita sul composito che evidenzia una stabilità fino a circa 300°C, in linea con l'analisi termica effettuata sul relativo MOF. Dalla variazione di peso è stato stimato un contenuto di magnetite pari a circa 20 % p/p. Il contenuto è in accordo con le determinazioni di analisi chimica ICP e di misure magnetiche. Questi risultati sono riportati nei report di UNIROMA1 e UNIFI [8], [10].

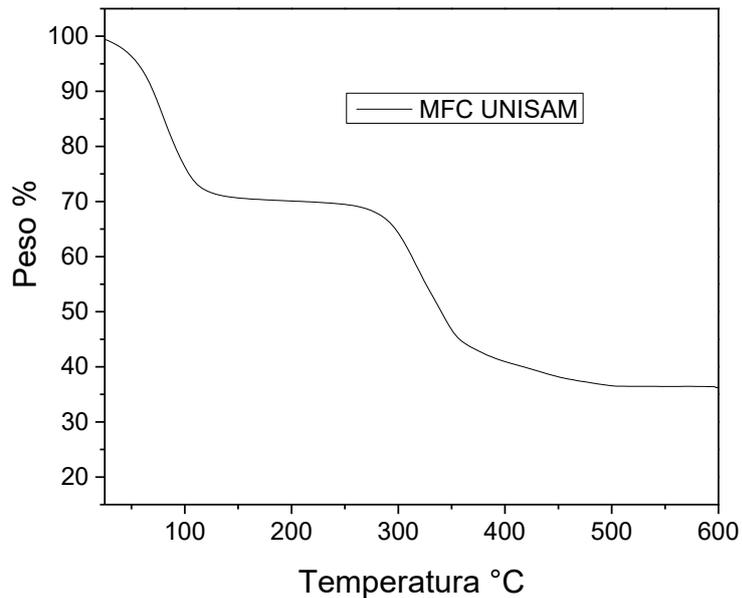
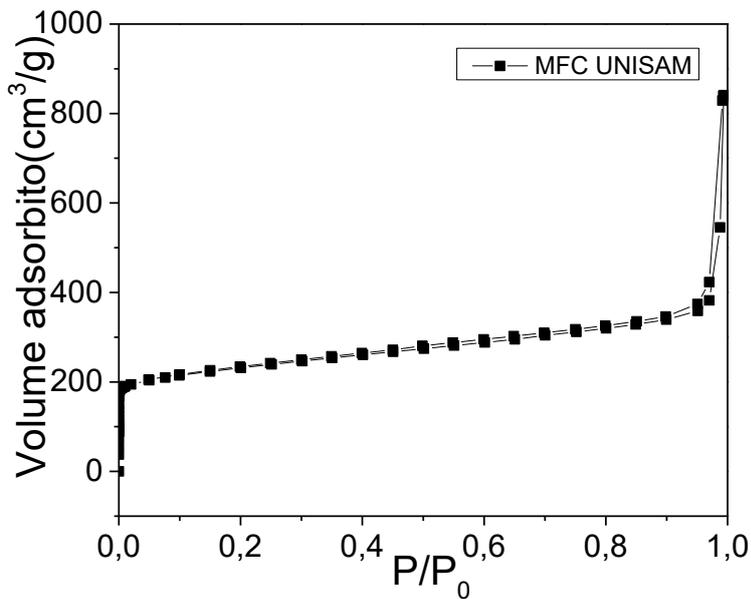
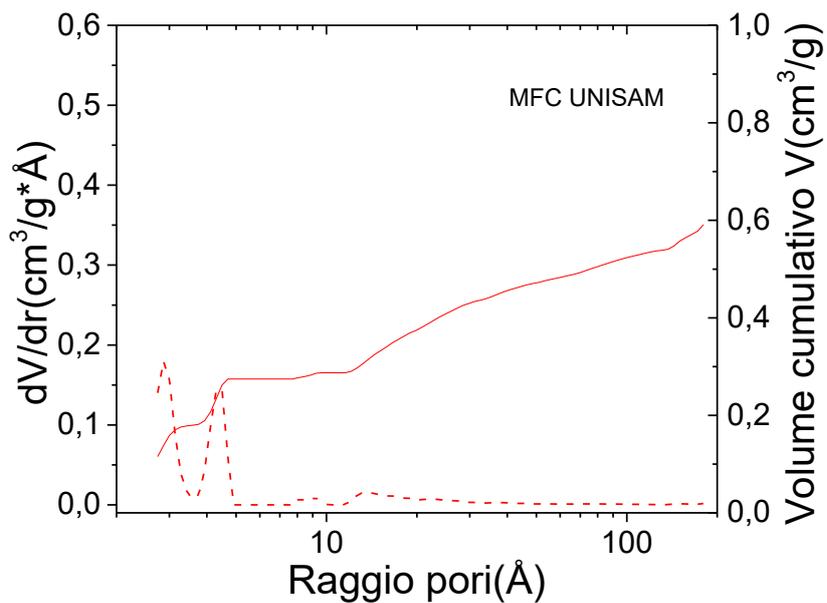


Figura 15. Analisi termogravimetrica del composito MFC UNISAM.

Dalle isoterme di adsorbimento in azoto liquido riportate in Figura 16 è stata calcolata un'area specifica BET pari a $847\text{m}^2/\text{g}$, valore leggermente superiore rispetto al valore misurato per il corrispondente MOF (UNISAMMW1) pari $730\text{m}^2/\text{g}$. Questo risultato è indice di un'influenza delle nanoparticelle nel processo di cristallizzazione della componente organica. Come visibile dalla figura la distribuzione della dimensione dei pori e il volume cumulativo pari a circa $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ non ha subito significative variazioni rispetto al materiale cresciuto in assenza di nanoparticelle.



(a)



(b)

Figura 16. Isotherma di adsorbimento in azoto a 77K e distribuzione dei pori per il campione MFC UNISAM

In Figura 17 sono riportate le prove di adsorbimento di N₂ e CO₂ alle varie temperature. Le selettività risultano pari a 14, 11 e 9 rispettivamente alle temperature di 273K, 298K e 308K, valori leggermente inferiori rispetto al corrispondente MOF (UNISAMMW1). Come aspettato dalle isoterme di adsorbimento e dalla distribuzione delle porosità i valori di adsorbimento di CO₂ e N₂ sono simili al MOF tal quale. La *working capacity* risulta uguale a 0,10 mmol/g.

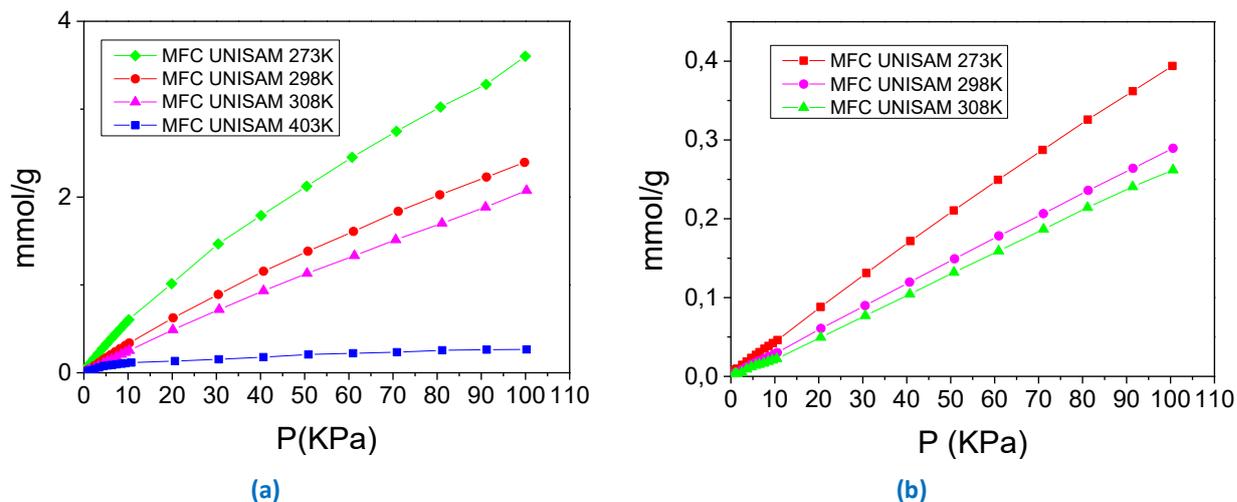


Figura 17. Isotherme di adsorbimento di CO₂ (a) e N₂(b) a diverse temperature.

Di seguito riportiamo una tabella che riassume le proprietà di superficie di tutti i materiali sintetizzati e caratterizzati. Per un rapido confronto sono inclusi anche i materiali sintetizzati nella precedente annualità, HKUST-1 e relativi compositi MFCTQ e MFC400.

Sulla base di questi dati è evidente come il MOF selezionato HKUST-1 ha un ottimo sviluppo superficiale e una buona selettività che diminuisce leggermente nella sua forma composita con le nanoparticelle. Il materiale HKUST-1 modificato UNISAM MW1, prodotto da UNIROMA1 per migliorare la stabilità in acqua, mostra una diminuzione dell'area specifica superficiale, della capacità di adsorbimento e della selettività CO₂/N₂. Il composito di tale MOF (MFC UNISAM) ha una capacità di adsorbimento in CO₂ più bassa rispetto ai compositi sviluppati con il MOF HKUST-1 e una selettività CO₂/N₂ più bassa.

Tabella 2. Area specifica superficiale, capacità di adsorbimento di CO₂ e N₂ a diverse temperature, e selettività per i campioni caratterizzati.

Campione	Area Specifica BET (m ² /g)	Capacità di Adsorbimento CO ₂ P=0.15bar (mmol/g)	Capacità di Adsorbimento N ₂ P=0.75bar (mmol/g)	Selettività	Temperatura (K)
HKUST-1 BM	1800±90	2,87	0,37	39	273
		1,23	0,22	28	298
		0,65	0,13	26	323
HKUST-1 Fe ₃ O ₄ (MFCTQ)	830±40	1,59	0,29	28	273
		0,67	0,18	19	298
		0,32	0,10	15	323
HKUST-1 Fe ₃ O ₄ 400 (MFC400)	870±40	1,53	0,32	24	273
		0,62	0,21	14	298
		0,40	0,16	12	323
HKUST-1 Fe ₃ O ₄ UNIFI (MFCUNIFI)	960±50	1,29	0,30	22	273
		0,60	0,18	17	298
		0,44	0,15	14	308
		0,06	ND	ND	403
UNISAM-MW1	730±40	0,54	0,15	17	298
		0,43	0,15	14	308
		0,08	ND	ND	403
UNISAM-MW2	412±20	ND	ND	ND	ND
BIMW1	1090±50	ND	0,23		298
		0,54	0,21	12	308
		0,08			403
BIMW3	1000±50	0,60			298
		0,52	0,20	12	308
		0,09			403
MFC UNISAM	847±40	0,80	0,30	14	273
		0,47	0,22	11	298
		0,36	0,19	9	308
		0,12			403

2.4 Misure funzionali in flusso: il composito MFCUNIFI e il composito MFCUNISAM

I materiali compositi HKUST-1/magnetite, sia quelli preparati utilizzando la magnetite sintetizzata in ENEA sia quello realizzato utilizzando le nanoparticelle di magnetite fornite dal partner UNIFI hanno mostrato capacità di adsorbimento confrontabile, ad indicare che a parità di quantità di materiale magnetico incorporato non si osserva un'influenza apprezzabile di quest'ultimo sulla capacità sorbente del composito, indipendente, nei limiti dell'errore, dalle dimensioni e dalla dispersione delle nanoparticelle. Il MOF sintetizzato in ENEA via *ball milling* cresce inglobando il materiale magnetico preservando una buona capacità di adsorbire la CO₂ nelle condizioni sperimentali di processo.

Al contrario, come già visto per i compositi MFCTQ e MFC400 sviluppati durante la scorsa annualità, il processo di desorbimento del materiale è fortemente influenzato dalle proprietà magnetiche delle nanoparticelle le quali rispondono in modo molto diverso allo stimolo del campo magnetico esterno.

Una delle caratterizzazioni funzionali necessarie per definire l'efficacia dei materiali sviluppati nella tecnologia MISA è la misura dell'abilità che questi hanno nel dissipare energia quando immersi nel campo magnetico. Il parametro di interesse viene definito come SAR (Specific Absorption Rate) o SPL (Specific Power Loss) ed indica quanta energia viene assorbita o dissipata nel tempo dal materiale nelle condizioni di campo nelle quali viene eseguita la misura (intensità e frequenza). Queste misure sono state eseguite presso i laboratori UNIFI e il risultato è consultabile in [8].

Un'idea della capacità dissipativa del materiale MFCUNIFI ci è fornita in alternativa dalla misura della temperatura raggiunta dal materiale in funzione del campo magnetico applicato. Queste misure, inizialmente riportate in [11], sono mostrate in Figura 18 per enfatizzare nuovamente il ruolo fondamentale giocato dalla componente magnetica nella definizione delle condizioni di rigenerazione e dei relativi consumi energetici del processo MISA. Infatti a parità di caricamento in peso delle nanoparticelle, il composito realizzato utilizzando la magnetite UNIFI mostra un comportamento di gran lunga migliore rispetto ai compositi sviluppati con magnetite prodotta in ENEA mediante sintesi meccanochimica (MFCTQ e MFC400) [11]. Utilizzando il composito MFCUNIFI è possibile raggiungere le temperature necessarie al desorbimento dell'anidride carbonica utilizzando campi magnetici più bassi con una quantità di materiale addirittura inferiore (0.387g invece di 0.5g). Ricordiamo che la temperatura finale misurata è funzione della quantità assoluta di materiale sottoposto a campo, i.e. maggior massa scaldante, maggiore la temperatura raggiunta a parità di campo e di flusso di gas.

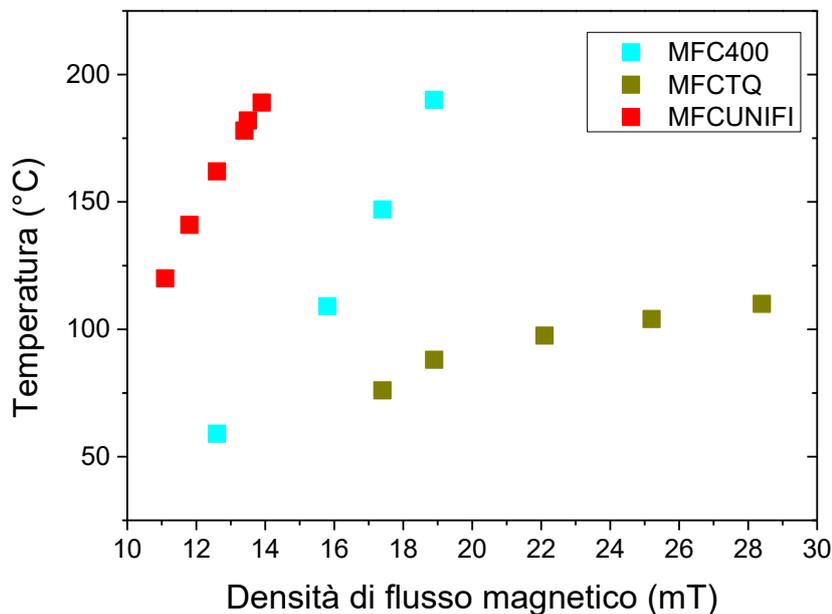


Figura 18. Andamento della temperatura misurata posizionando il sensore di temperatura (fibra ottica) nel letto sorbente costituito dai tre diversi materiali compositi in funzione della densità di flusso magnetico applicato. Flusso di gas He 50ml/min. Quantità di materiale composito pari a 0.5g di MFC400, 0.5g di MFCTQ e 0.39g di MFCUNIFI.

In Figura 19 è riportato il valore di temperatura raggiunto nel letto sorbente in funzione del campo applicato per il campione MFCUNISAM prodotto da UNIROMA1. La temperatura cresce con un andamento lineare in funzione del campo fino a 190°C per campi prossimi a 19mT. A parità di campo magnetico questo campione raggiunge una temperatura inferiore a MFCUNIFI nonostante le proprietà magnetiche dei compositi siano molto simili [8]. Tale osservazione è facilmente spiegabile tenendo conto della massa inferiore di campione caricato (0.28g).

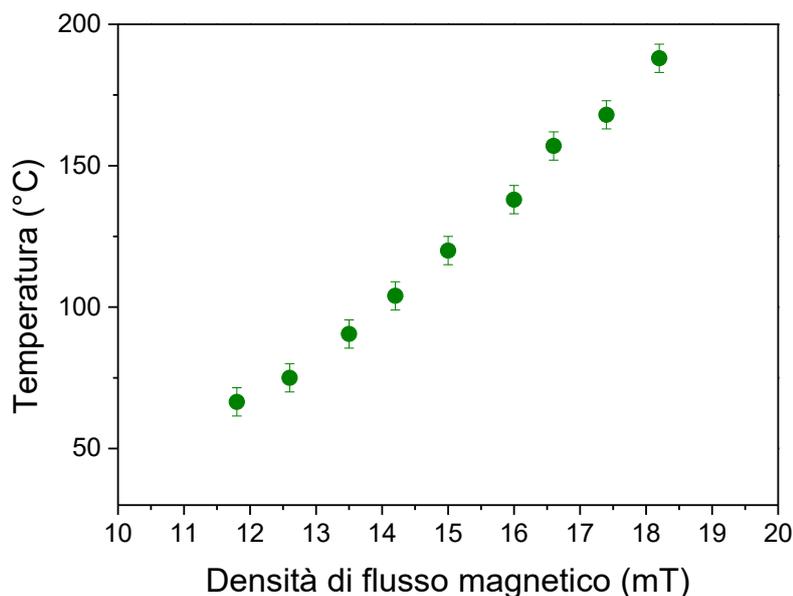


Figura 19. Misura della temperatura finale raggiunta nel letto sorbente per il campione MFCUNISAM in funzione del campo applicato. Flusso di He 50ml/min. Peso del campione 0.28g.

Un ulteriore tentativo di riduzione dei campi magnetici necessari alla rigenerazione del materiale può essere tentato aumentando il caricamento in peso delle nanoparticelle magnetiche. Infatti un maggior numero di nanoparticelle magnetiche aumenterebbe la dissipazione di calore da parte del composito. Al tempo stesso però il maggior caricamento diminuirebbe l'uptake per grammo di materiale di anidride carbonica. Un bilanciamento fra i due fenomeni dovrebbe essere ottimizzato.

I materiali compositi preparati sono stati caratterizzati nella loro capacità di adsorbimento in flusso mediante misure di breakthrough e, per quanto concerne la rigenerabilità, da misure di desorbimento in flusso in funzione del campo magnetico applicato.

In un esperimento tipico la miscela di gas viene fatta fluire attraverso un campione e si misura in tempo reale la composizione del flusso di gas in uscita. Nel *set-up* utilizzato per questi esperimenti, la variazione di concentrazione di CO₂ nel flusso è misurata mediante un detector a termoelettricità preventivamente tarato. Per ottimizzare la risposta del detector gli esperimenti sono stati eseguiti su di una miscela He/CO₂ in quanto la diversa conducibilità termica di questi gas permette di avere una misura della quantità di CO₂ adsorbita e desorbita molto accurata.

Quando si invia la miscela sul letto sorbente, prima che il letto del materiale si saturi con gas adsorbito, la composizione a valle sarà costituita solo da elio puro a causa della sua affinità per la superficie della struttura praticamente nulla (assorbimento completo). Quando il letto è saturo di CO₂ la composizione della miscela in uscita va, più o meno lentamente, a corrispondere con quella della miscela in ingresso (*breakthrough*). La velocità con cui si satura il letto sorbente dipende dalla quantità di sorbente utilizzato nel reattore, dal flusso totale del gas, dalla concentrazione di CO₂ in miscela e dalla temperatura alla quale è tenuto il letto.

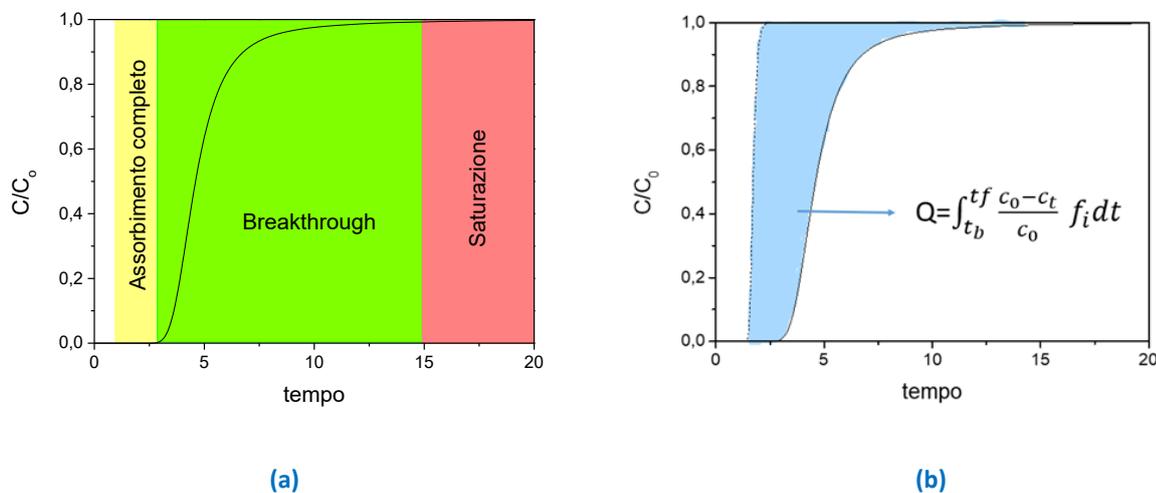


Figura 20. Schema a blocchi del processo di adsorbimento della CO₂ in flusso. In (b) viene mostrato il calcolo della quantità di gas adsorbito area fra la curva di *breakthrough* e la linea di base.

Il campione, dopo degas/pulizia in elio a 180°C, viene attraversato da una miscela di gas He/CO₂ il cui flusso totale viene mantenuto a 50ml/min. Le misure sono state eseguite a temperatura ambiente con pressione parziale di CO₂ al 15%, al 30% e al 50%.

In Figura 21 sono riportati i dati di concentrazione normalizzati per la concentrazione di anidride carbonica in ingresso (C/C_0) per permettere un confronto fra le diverse curve. Il valore di CO₂ adsorbita è stato ricavato integrando la curva di *breakthrough* una volta sottratta la linea di base, secondo l'equazione riportata in figura 20b, dove t_b e t_f sono i tempi iniziali e finali della curva di *breakthrough* dopo la sottrazione della baseline, c è la concentrazione di CO₂ nel flusso e f è il flusso di gas. La misura, eseguita alla temperatura

naturale del letto e pari a 32°C, è in linea con i dati di adsorbimento all'equilibrio misurati alle varie pressioni parziali.

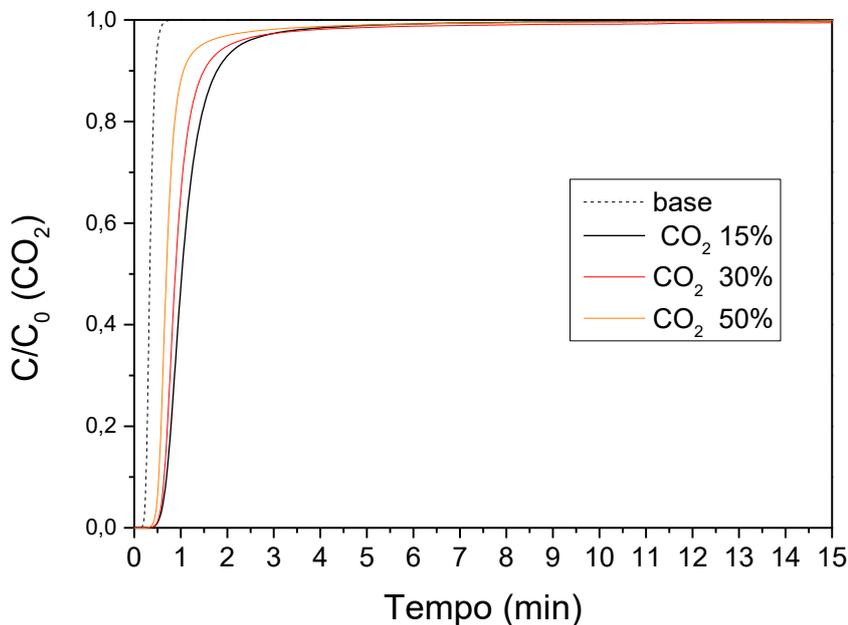
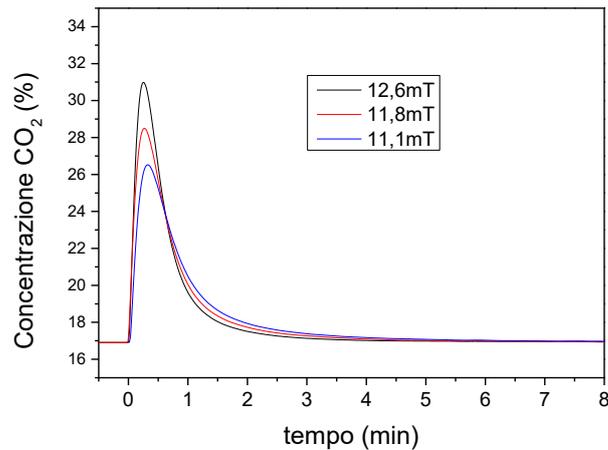


Figura 21. Curve di breakthrough della CO₂ a diverse concentrazioni del gas in miscela. Flusso totale della miscela He/CO₂ 50ml/min. Peso del materiale sorbente 0.387g. In figura è riportata anche la curva di rilevamento della miscela in assenza del letto sorbente (base).

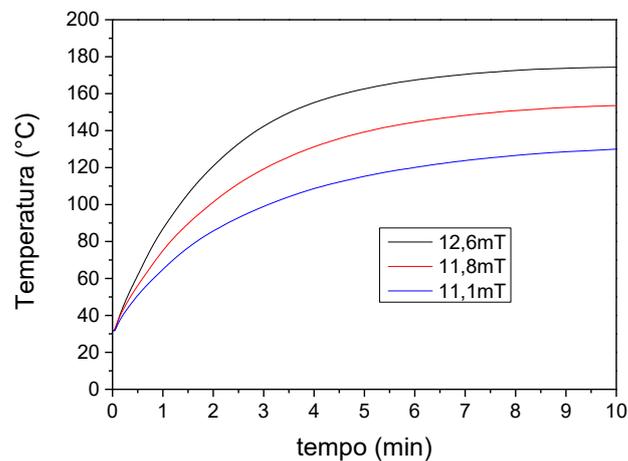
Estrapolando i risultati ottenuti su ~ 0.4g di materiale al peso di un grammo di materiale si ottiene che inviando al reattore CO₂ al 15% vol il letto mostra un tempo di breakthrough (C/C₀=0.05) di 1.6min ed è saturo (C/C₀=0.95) in 5.6 min (velocità lineare del flusso totale di gas di 1.06cm/s). Aumentando la concentrazione di CO₂ prevedibilmente i tempi di breakthrough si accorciano.

Al termine di ogni misura di breakthrough i campioni sono rigenerati applicando il campo magnetico e misurando la variazione di concentrazione di CO₂ nel flusso della miscela. I desorbimenti sono stati eseguiti mantenendo costante il flusso di gas, sono quindi dei desorbimenti contro la pressione parziale di CO₂ al 15%.

In Figura 22 sono riportate le curve di desorbimento a diversi campi magnetici misurate per il campione sviluppato MFC UNIFI. Nel grafico (b) sono riportati i profili di temperatura, misurati all'interno del letto sorbente, in funzione del tempo, che mostrano la velocità con cui il campione si scalda per induzione magnetica.



(a)



(b)

Figura 22. (a) Curve di desorbimento dell'anidride carbonica in funzione del campo magnetico applicato. I picchi indicano un aumento della concentrazione di anidride carbonica nel flusso durante l'applicazione del campo magnetico. In (b) i corrispondenti profili di temperatura del letto sorbente in funzione del campo applicato. Flusso della miscela inviata 50ml/min. Peso del campione 0.387g.

Nelle condizioni di campo riportate il campione desorbe completamente la CO₂ adsorbita durante la misura di *breakthrough*. La velocità con cui il gas desorbe, e di conseguenza la sua concentrazione nel gas in uscita, è funzione del campo magnetico applicato come ben evidenziato dalla Figura 22 (a). Il campo magnetico è stato applicato per 10 minuti, un tempo giudicato sufficiente ad ottenere una temperatura stabile, ma il processo di rigenerazione arriva a completezza in un tempo minore, come sarà discusso in seguito nel calcolo della produttività. Le temperature finali misurate per i tre esempi riportati sono 175°C, 155°C, 130°C. L'applicazione di campi inferiori non permette la rigenerazione totale del letto in queste condizioni di flusso.

Analogamente a quanto visto per il materiale composito realizzato in ENEA con le nanoparticelle fornite dal partner universitario UNIFI anche il materiale composito realizzato presso UNIROMA1 (MFC UNISAM)² è

² Ricordiamo che il campione MFC UNISAM è un materiale composito realizzato dal partner di progetto UNIROMA1 facendo crescere il MOF HKUST modificato sulle nanoparticelle fornite dal partner di progetto UNIFI

stato sottoposto a misure di *breakthrough* e prove di desorbimento in funzione del campo magnetico applicato.

In Figura 23 è riportata la curva di *breakthrough* di una miscela al 15% per il campione MFC UNISAM seguita da un ciclo rigenerativo a 18.2mT. Durante l'adsorbimento, subito dopo l'invio della CO₂ al materiale, la temperatura del letto si alza naturalmente per effetto dell'esotermicità della reazione come è evidenziato nell'inset del grafico.

Il valore di adsorbimento calcolato sottraendo la curva della linea di base (qui non mostrata) alla curva di *breakthrough* è in linea con i dati misurati all'equilibrio.

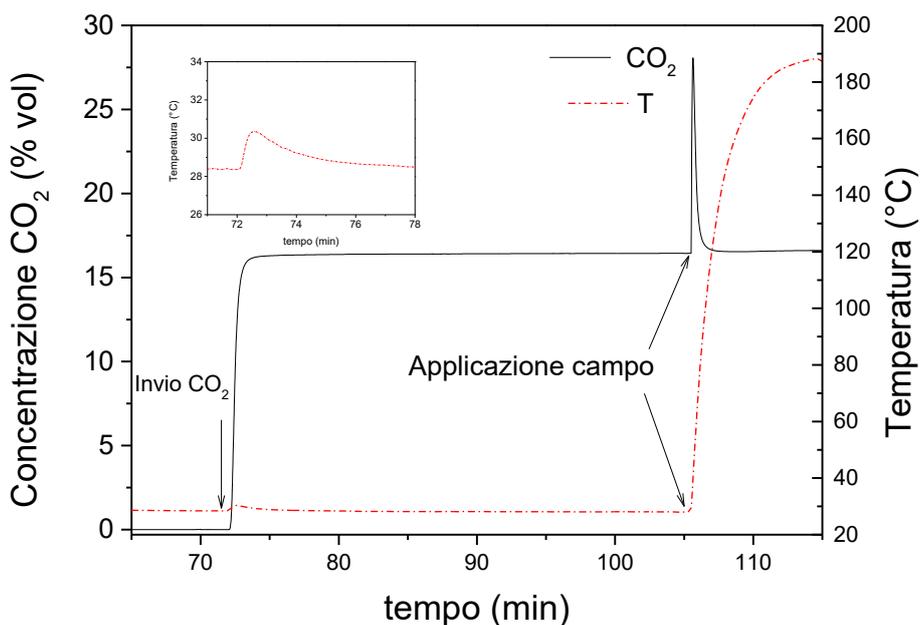


Figura 23. Misura di *breakthrough* per il campione MFCUNISAM. Nell'insetto è evidenziato l'aumento naturale della temperatura nel letto sorbente ad opera dell'esotermicità della reazione. Massa del letto 0.28g. La temperatura finale raggiunta per applicazione del campo (I=115A) è 188°C. L'integrale del picco di desorbimento è pari a 7.6cc/g (adsorbimento@ 28°C)).

In Figura 24 sono riportate in (a) le curve di desorbimento in funzione del tempo per diversi campi utilizzati ed in (b) la curva cumulativa per alcuni campi selezionati dalle quali è evidente che per campi inferiori a 14.2mT il materiale non viene completamente rigenerato a causa del non raggiungimento della temperatura necessaria a far desorbire il 100% dell'anidride carbonica. La temperatura misurata durante il processo di rigenerazione indica che già a 105°C è possibile rigenerare completamente il materiale, temperatura inferiore ai 130°C necessari per il composito MFCUNIFI. Tale osservazione sperimentale, in accordo con il valore di entalpia di desorbimento più basso, può essere giustificata tenendo conto che il materiale è costituito da un framework idrofobizzato con molecole organiche che rendono l'interazione fra CO₂ e MOF più debole.

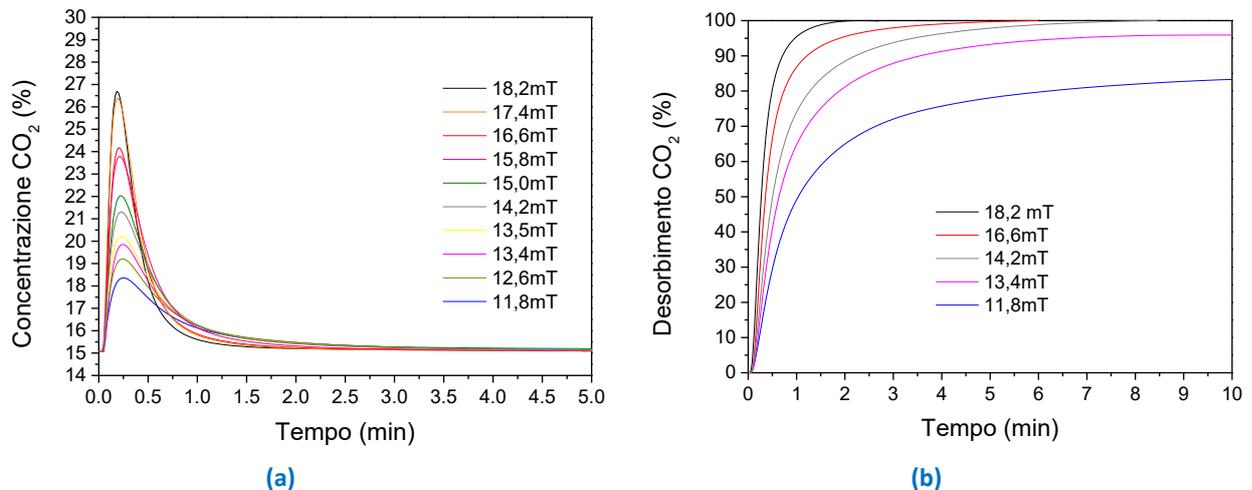
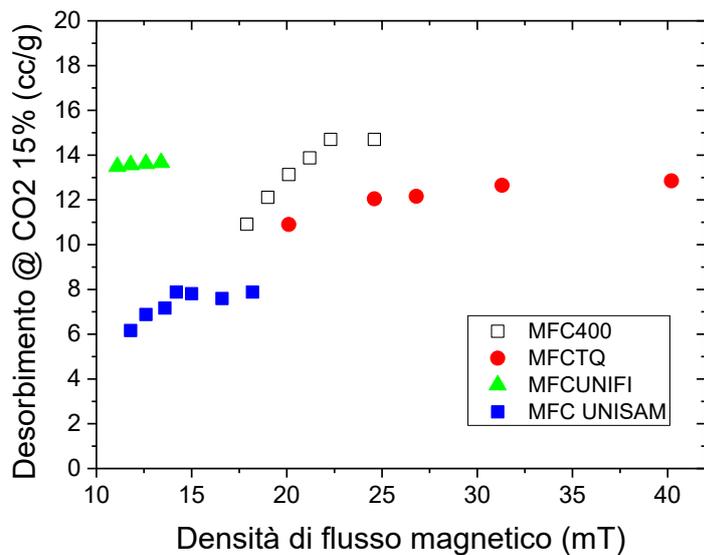


Figura 24. Curve di desorbimento dell’anidride carbonica in funzione del campo magnetico applicato. I picchi indicano un aumento della concentrazione di anidride carbonica nel flusso durante l’applicazione del campo magnetico. In (b) i corrispondenti profili integrali per alcuni campi selezionati. Flusso di gas inviato 50ml/min. Peso del campione 0.28g.

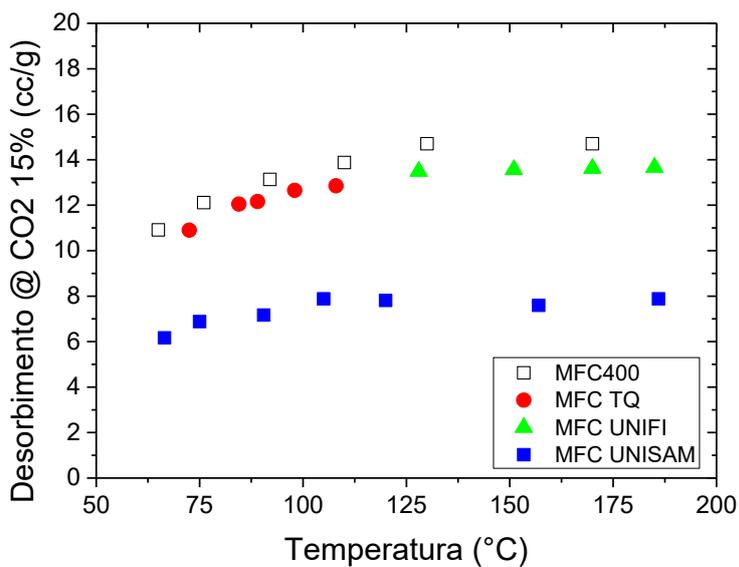
Nella figura seguente riportiamo per opportuno confronto i dati relativi alla quantità di anidride carbonica desorbita in funzione del campo applicato (a) e della temperatura raggiunta dal materiale (b) per i compositi sviluppati utilizzando le nanoparticelle di UNIFI (MFCUNIFI e MFCUNISAM) e i compositi sviluppati utilizzando le nanoparticelle prodotte in ENEA via *ball milling* (MFCTQ e MFC400). I compositi sviluppati utilizzando le nanoparticelle UNIFI necessitano di campi magnetici più bassi per desorbire l’anidride carbonica accumulata durante l’operazione di *breakthrough*. Questo perché le nanoparticelle UNIFI sono più “attive”, hanno cioè una SAR maggiore rispetto a quelle prodotte in ENEA e dissipando energia in modo più efficiente permettono il raggiungimento delle temperature di rigenerazione a campi più bassi.

I tre compositi sviluppati in ENEA (MFCTQ, MFC400 e MFCUNIFI) utilizzando lo stesso metodo di sintesi per la produzione di HKUST-1 hanno una capacità di adsorbimento della CO₂ molto simile, $\sim 14\text{cc/g}_{\text{materiale}}$, come confermato dalle isoterme di adsorbimento all’equilibrio. Piccole variazioni osservate in figura 25 dipendono dalla temperatura alla quale è avvenuto il processo di adsorbimento (28°C per MFC400, 32°C per MFCUNIFI).

Il composito realizzato con il MOF modificato (MFCUNISAM) adsorbe reversibilmente poco più della metà dell’anidride carbonica scambiata dal composito realizzato con il MOF HKUST-1. Il campione preparato da UNIROMA1 è completamente rigenerabile, la quantità di CO₂ desorbita è pari a quella adsorbita ed i valori di anidride carbonica misurati sono confrontabili con quelli misurati all’equilibrio.



(a)



(b)

Figura 25. Quantità di anidride carbonica desorbita reversibilmente dai compositi sviluppati in funzione del campo applicato (a) e della temperatura raggiunta dal letto sorbente (b) in flusso.

Gli stessi dati sono stati normalizzati rispetto alla quantità di anidride carbonica reversibilmente scambiata e sono riportati in Figura 26 per evidenziare l'influenza della capacità di riscaldamento delle nanoparticelle magnetiche sul processo di rigenerazione.

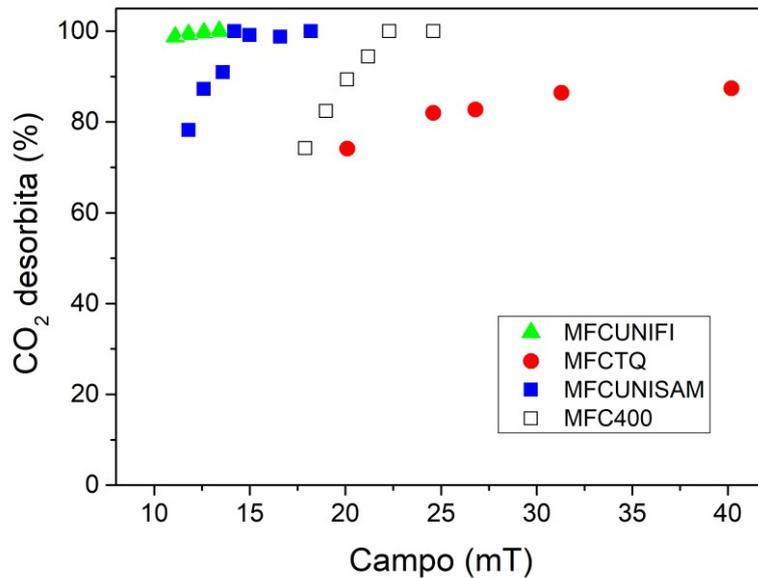


Figura 26. Desorbimento percentuale dell’anidride carbonica in funzione del campo magnetico applicato per i materiali composti sviluppati.

Infine, riportiamo in Figura 27 per opportuno confronto anche le curve di *breakthrough* per i composti sviluppati normalizzandole per il peso del letto sorbente. Come notato in precedenza il composto preparato presso UNIROMA1 ha una capacità adsorbente inferiore ai campioni sviluppati utilizzando i MOF non modificati.

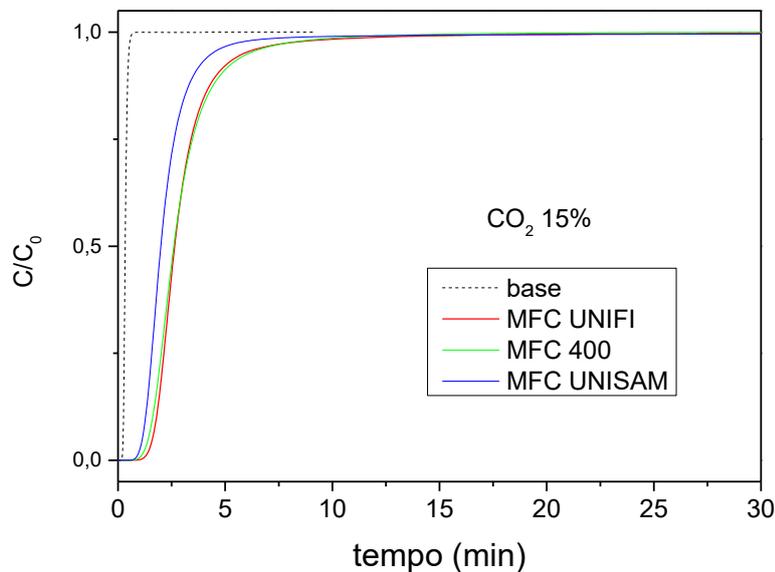


Figura 27. Curve di *breakthrough* per tre materiali composti: MFCUNIFI, MFC400 e MFCUNISAM. Le curve sono state normalizzate rispetto ai grammi di materiale caricati nel reattore per poter confrontare i diversi materiali.

2.5 Misure nel reattore scala banco

Il campione MFCUNIFI è risultato essere il campione più promettente in termini di anidride carbonica scambiata reversibilmente in flusso e rigenerazione del letto mediante induzione. Circa 1g di materiale composito sono stati caricati all'interno del reattore ed è stata eseguita una misura di temperatura in funzione del campo magnetico applicato. Come è possibile vedere dalla figura seguente, il caricamento di una quantità maggiore di campione consente di ottenere la temperatura necessaria alla rigenerazione del letto sorbente per campi più bassi e si osservano temperature finali più elevate di circa 30-35°C a parità di campo.

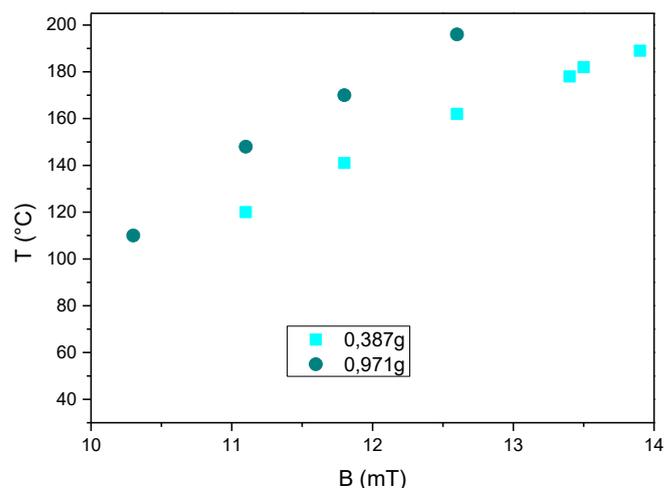


Figura 28. Misura della temperatura in funzione del campo applicato per lo stesso materiale composito MFCUNIFI nel reattore TPD e nel reattore scala banco.

Prima di eseguire misure di adsorbimento di CO₂ sul materiale il sistema reattore è stato qualificato per definire una baseline. Nella figura seguente è possibile vedere che la variazione di composizione della miscela viene rilevata in circa trenta secondi, un tempo abbastanza lungo a causa della presenza di un volume morto considerevole. La configurazione attuale deve necessariamente essere ottimizzata per ridurre i tempi di eluizione dei gas.

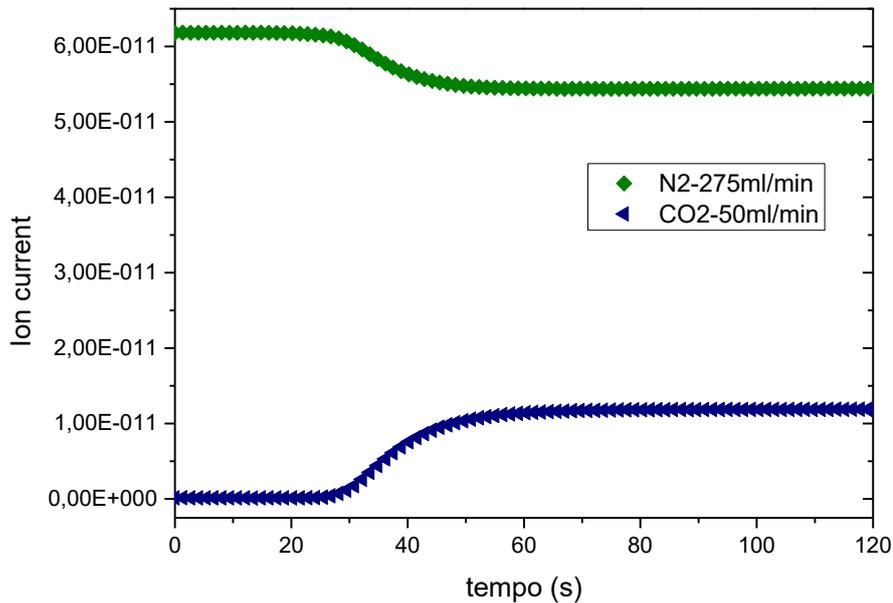


Figura 29. Variazione della concentrazione di azoto e CO₂ misurata con lo spettrometro di massa per la definizione della baseline.

In Figura 30. è riportata una misura di adsorbimento/desorbimento eseguita sul composito nel reattore scala banco. Anche in questo set up sperimentale è ben visibile l'aumento di temperatura naturale del letto in seguito ad invio dell'anidride carbonica. L'utilizzo dello spettrometro di massa non ha permesso di fare una valutazione quantitativa della CO₂ adsorbita e desorbita ma si ritiene che i valori assoluti di adsorbente scambiato siano i medesimi di quelli misurati analiticamente mediante detector a termoconducibilità. Ciò che interessa far notare è che in queste condizioni sperimentali, grazie ad un miglior assorbimento dell'energia fornita mediante induzione il processo di desorbimento è completo al 95% in appena un minuto e si esaurisce in 90 secondi.

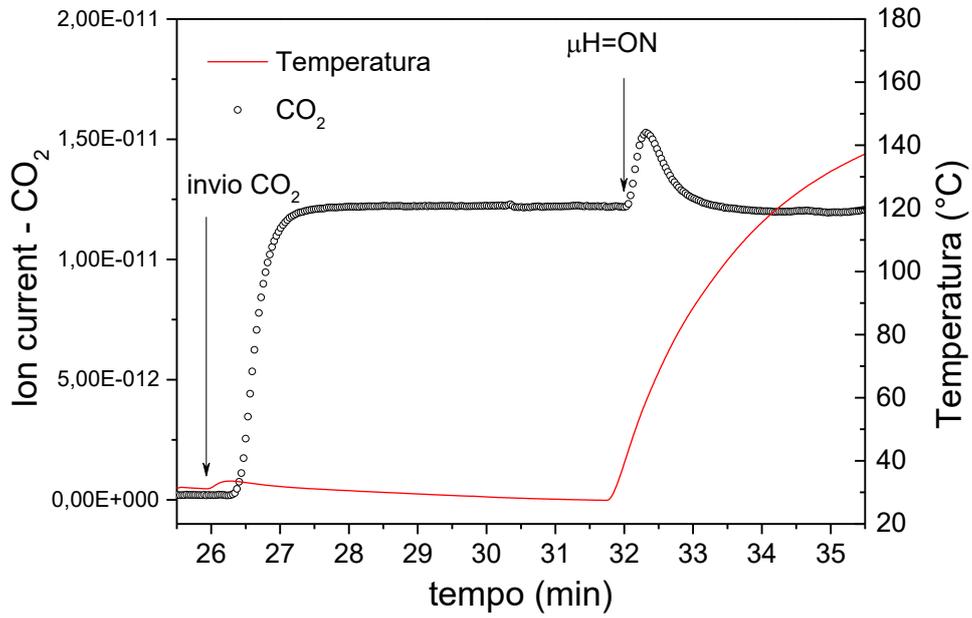


Figura 30. Esperimento di *breakthrough* su un grammo di materiale composito MFCUNIFI cui fa seguito un desorbimento in flusso sotto l'azione di un campo magnetico di 12mT.

2.6 Valutazione dell'efficienza della tecnologia proposta e del suo potenziale rispetto allo stato dell'arte delle tecnologie concorrenti

Con riferimento alla produzione di energia elettrica da combustibili fossili, attualmente è possibile individuare differenti tecnologie utilizzate per la cattura dell'anidride carbonica. In particolare, i tre approcci diffusi sono catalogabili in: processi di cattura post-combustione; processi di cattura pre-combustione e processi di ossi-combustione.

Fatta eccezione per i processi di ossi-combustione, nei quali la CO₂ presente nella corrente viene separata per semplice condensazione del vapore presente, gli altri approcci considerati prevedono la cattura dell'anidride carbonica da un flusso gassoso costituito da specie non ossidate (approccio pre-combustione) o da specie ossidate (approccio post-combustione). Negli impianti di combustione, la separazione dell'anidride carbonica viene fatta sui fumi (separazione post-combustione), a pressione praticamente atmosferica, a seguito di un opportuno trattamento per la rimozione dei composti inquinanti. Le alternative tecnologiche per una sezione di cattura post-combustione sono riportate in Figura 31.

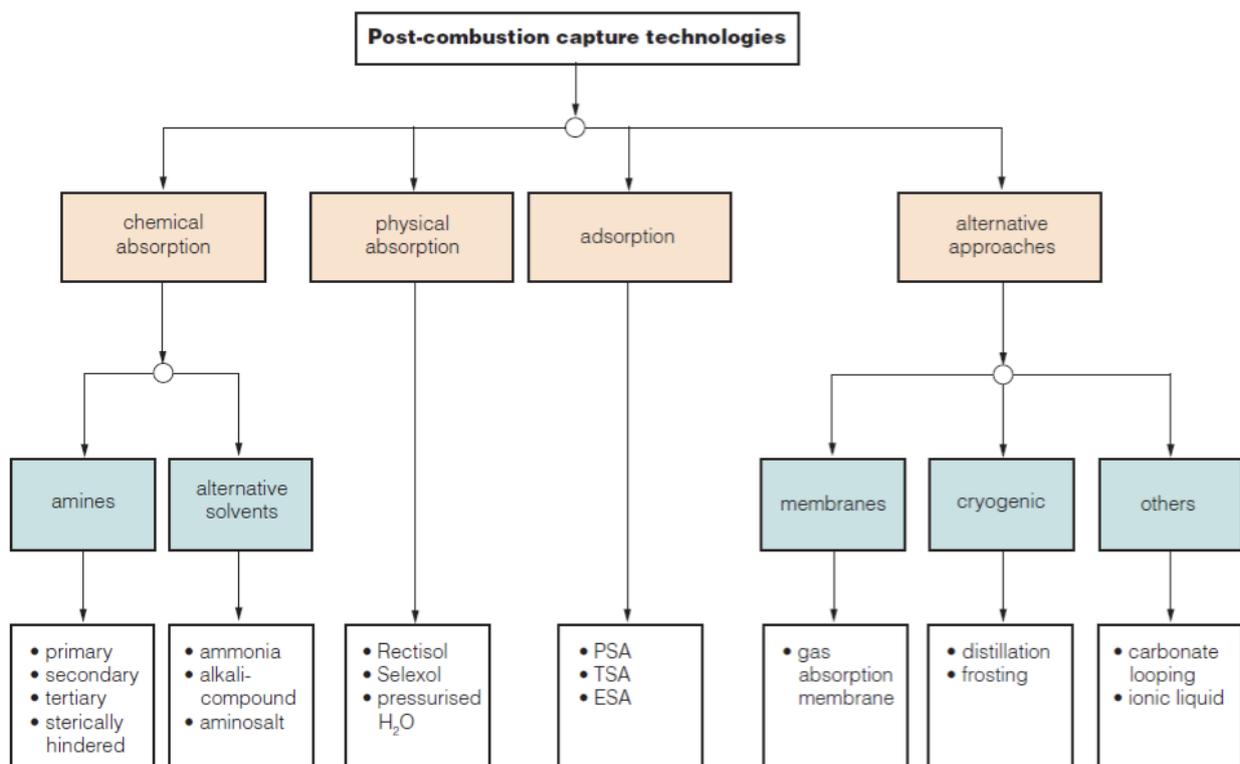


Figura 31. Stato dell'arte delle tecnologie per la cattura post-combustione della CO₂. RdS/PAR2015/240.

La scelta della tecnologia dipende dalle caratteristiche dei fumi in termini di temperatura, pressione, concentrazione e portata, ma solo alcune di queste tecnologie possono essere considerate mature. La tecnologia più diffusa per la separazione della CO₂ post-combustione è sicuramente l'assorbimento chimico con solventi a base di ammine, in particolare con monoetanolammina (MEA). Tuttavia, questa tecnologia non è ancora matura per quanto riguarda gli impianti di grossa taglia per la produzione di energia elettrica (400-500 MW). Il consumo energetico per la rigenerazione dei solventi è di circa 50- 80kJ/mole di anidride carbonica. Questo perché la rigenerazione avviene a temperatura di circa 100-140°C e a pressioni basse generalmente inferiori a un bar. I processi industriali, e in particolare le centrali termoelettriche producono gas di scarico a pressione atmosferica e con una pressione parziale dell'anidride carbonica bassa. È quindi di fondamentale importanza utilizzare un solvente che richieda poca energia termica per la propria

rigenerazione e che abbia una struttura molecolare stabile che non si degradi rapidamente nelle normali condizioni di esercizio.

L'utilizzo di altri solventi alcalini come l'ammoniaca, o soluzioni di carbonati, sono promettenti ma, poiché la loro applicazione richiederebbe modifiche supplementari degli impianti esistenti, attualmente sono considerati meno maturi.

Ritornando alla separazione mediante chemisorbimento, la monoetanolamina (MEA), in diverse concentrazioni all'interno di una soluzione acquosa, rappresenta il solvente maggiormente utilizzato. La colonna di assorbimento opera tipicamente a pressione atmosferica mentre, nello specifico caso, la temperatura di esercizio è generalmente intorno ai 20-50 °C: tali temperature garantiscono l'instaurarsi di legami chimici tra la CO₂ e la MEA contenuta nella soluzione. Il gas trattato, depurato della CO₂, fluisce dalla testa della colonna e può essere inviato al successivo trattamento. La soluzione esausta raccolta nel fondo della colonna, e contenente l'anidride carbonica assorbita, passa attraverso uno scambiatore di calore a recupero (attraversato in controcorrente da un fluido di processo) all'interno del quale si scalda fino a circa 90 °C assorbendo energia termica dalla soluzione rigenerata. Essa viene quindi inviata alla colonna di rigenerazione, nella quale il rilascio di CO₂ è ottenuto mediante lo stripping termico, ovvero rompendo, grazie all'apporto di calore, i legami chimici che si erano creati nella colonna di assorbimento. Il processo di stripping opera tipicamente a una temperatura dell'ordine di 120 °C. Tale temperatura è mantenuta generalmente utilizzando vapore a 0,23 Mpa e a 150 °C. La CO₂ fuoriesce dalla testa della colonna e viene inviata a un separatore e/o successivamente a una sezione di liquefazione per il successivo stoccaggio, come in un impianto dotato di sistemi Carbon Capture and Storage (CCS). L'efficienza del processo di rimozione della CO₂ mediante ammine è molto elevata e, nel caso della cattura post-combustione, è tipicamente compresa tra l'85% e il 95% della CO₂ contenuta nei fumi. Durante il funzionamento del sistema di assorbimento, è necessario introdurre periodicamente nuova soluzione assorbente. Questo è necessario per compensare la perdita di efficienza della soluzione dovuto sia alla degradazione termica sia alla presenza, nelle correnti di combustione, di seppur piccole quantità di NO_x e SO_x, i quali reagiscono con le ammine ostacolandone la rigenerazione [18]. Il principale aspetto critico è proprio il consumo energetico necessario per la rigenerazione delle ammine che, per un tipico sistema CCS operante l'assorbimento con MEA, costituisce più del 70% dei costi operativi ed equivale a circa 3 MJ/kgCO₂ desorbita (0,833 kWh/kgCO₂). Le attività di ricerca in tale settore puntano pertanto al miglioramento di questo aspetto. Bisogna considerare che la MEA, rispetto alle altre ammine commerciali, risulta meno costosa e presenta valori tipici di consumo di solvente compresi tra 1 e 3 kg per tonnellata di CO₂ rimossa. Oltre alle problematiche di carattere energetico sopra riportate, esistono problemi operativi legati alla formazione di composti corrosivi, alla formazione di schiume e alla degradazione del solvente. I fenomeni corrosivi sono innanzitutto correlati alla presenza di CO₂ che, in ambiente umido, sviluppa ioni carbonato che provocano l'ossidazione del ferro contenuto nei materiali. Inoltre, la CO₂, disciolta nella soluzione sotto forma di carbammato, altera la conducibilità del solvente dando luogo a ulteriori fenomeni corrosivi. Per limitare tale fenomeno è necessario ridurre la concentrazione di CO₂ in soluzione e moderare le temperature del processo di cattura. Per minimizzare tali problemi le ammine vengono impiegate a bassa concentrazione in soluzione acquosa, spesso con l'introduzione di opportuni additivi. La concentrazione massima di MEA normalmente utilizzata è pari al 30% in peso. Aumenti di tale concentrazione possono favorire la capacità di assorbimento e ridurre le portate di ricircolo del solvente, e quindi i costi operativi dell'impianto; d'altra parte, tale aumento di concentrazione favorisce i problemi suddetti. Tipicamente, un aumento della concentrazione di MEA dal 18 al 30% (in peso) porta a un aumento dell'efficienza di rimozione della CO₂ dal 91 al 96%, ma un ulteriore aumento di concentrazione, sino al 54%, consente di raggiungere solo efficienze di rimozione del 98%. Pertanto, considerati i problemi che ne derivano, il miglioramento delle prestazioni non è tale da giustificare l'impiego di soluzioni più concentrate del 30% in peso.

In tale contesto, risulta evidente la necessità di implementare nuove tecnologie separative. Nel tentativo di ridurre i costi associati alle separazioni sono stati sviluppati nell'ultimo secolo numerosi processi alternativi basati su membrane e/o su letti sorbenti. Ad esempio in confronto all'assorbimento su soluzioni di alcanolammine, impianti pilota a base di zeoliti su piccola scala hanno mostrato adsorbimenti di CO₂ più

rapidi e richieste energetiche più basse [16]. Tuttavia, molte delle zeoliti studiate si saturano velocemente con i residui di vapor d'acqua presenti nella miscela di gas e, di conseguenza la capacità di adsorbimento diminuisce nel tempo. Inoltre, l'elevata entalpia di adsorbimento porta a temperature di desorbimento relativamente alte [16]. L'elevata stabilità delle zeoliti, accoppiata con il loro basso costo e la ben sviluppata struttura chimica rende questi materiali un target attrattivo per l'uso nella separazione della CO₂. Anche i carboni attivi costituiscono una classe di materiali alternativi utilizzati nei processi di cattura della CO₂. Essi agiscono per fisiorbimento. Questi materiali sono forme porose amorfe di carbonio preparati mediante pirolisi di vari tipi di resine, ceneri e biomasse contenenti carbonio. Il potenziale elettrico relativamente uniforme sulla superficie dei carboni attivi determina basse entalpie di adsorbimento per la CO₂ ma le capacità di carico a bassa pressione rispetto alle zeoliti sono più basse. Un ulteriore vantaggio dei carboni attivi rispetto le zeoliti è che la loro natura idrofobica comporta un ridotto effetto dell'acqua presente e conseguentemente non risentono di problemi di decomposizione o ridotte capacità di carico in presenza di acqua. Inoltre, richiedono più basse temperature di rigenerazione. La necessità di sviluppare materiali più performanti ha portato all'ideazione di materiali ibridi che racchiudano le proprietà descritte finora. A tale scopo sono molto studiati i *metal-organic frameworks* (MOF), la cui rigenerazione è tipicamente realizzata mediante *Temperature Swing Adsorption* (TSA), *Pressure Swing Adsorption* (PSA), *Vacuum Swing Adsorption* (VSA) o una combinazione di questi processi. In tutti i casi, l'adsorbente solido sarà opportunamente impacchettato in una colonna a letto fisso e l'adsorbato verrà desorbito dal materiale aumentando la temperatura (TSA) o riducendo la pressione (PSA e VSA) del letto [16]. Nei processi di rigenerazione PSA o VSA, la pressione della colonna è abbassata dopo il ciclo di adsorbimento per far desorbire il gas catturato. Nel processo PSA, il gas in ingresso è compresso e flussato attraverso la colonna fino a saturazione. Quando la valvola di ingresso è chiusa, la pressione della colonna diminuisce verso la pressione ambiente. Il calo di pressione desorbe significative quantità di adsorbato dalla superficie che eluisce dalla colonna. In modo simile, il processo VSA abbassa la pressione della colonna a pressione subatmosferica dopo l'adsorbimento a più alta pressione. Il vuoto applicato alla colonna rimuove il gas adsorbito dai pori. Poiché il gas di post-combustione è rilasciato a pressioni vicine a quell'ambiente, comprimere o applicare un vuoto a un così grande volume di gas è costoso e quindi il processo TSA è il più praticabile. Questo processo di rigenerazione è caratterizzato da elevati gradienti termici tra la parete del reattore e il materiale sorbente con conseguente spreco di energia. A questo si aggiunge che molti dei materiali sorbenti mostrano una scarsa conducibilità termica aggravando le disomogeneità termiche dei letti. Questi limiti sono superati dalla MISA (Magnetic Induction Swing Adsorption), oggetto della nostra attività progettuale, che si prefigura come valida alternativa alla TSA. L'applicazione della MISA in luogo della TSA prefigura due principali vantaggi: il primo è rappresentato dalla maggiore e comprovata efficienza dell'induzione magnetica rispetto ad altre metodologie di riscaldamento nel trasferimento dell'energia, prefigurando quindi un risparmio energetico. Il secondo riguarda l'intensificazione del processo di desorbimento grazie al riscaldamento immediato e puntuale del letto sorbente innescato dalle nanoparticelle immerse nel campo magnetico. La produttività del ciclo adsorbimento/ desorbimento è legata alla durata dei due stadi. Mentre nello stadio di adsorbimento a bassa temperatura a farla da padrone sarà la velocità di diffusione del gas all'interno del materiale sorbente (mass transfer), nello stadio di desorbimento è fondamentale la velocità di trasferimento del calore per raggiungere il *setpoint* di temperatura nel minor tempo possibile.

Poiché la produttività dell'intera procedura, di fondamentale importanza per le applicazioni reali, dipende dalla frequenza del ciclo adsorbimento/desorbimento, minore è il tempo di rigenerazione, maggiore sarà la produttività del sistema, che può essere tradotta in una maggiore capacità produttiva.

Una valutazione positiva dell'applicabilità della tecnologia proposta rispetto ad altre tecnologie è ad esempio riportata nella seguente figura tratta da [19].

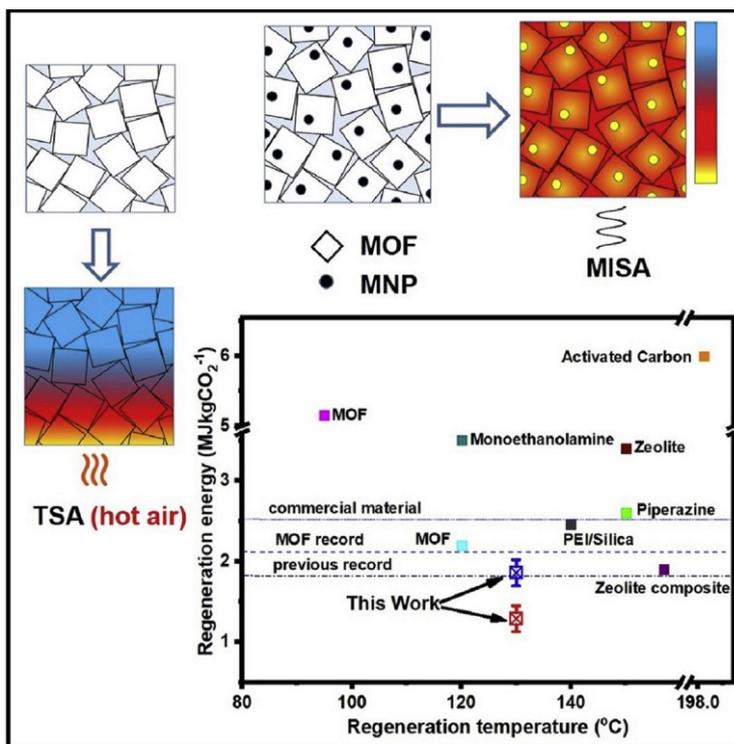


Figura 32. Energia di rigenerazione per Kg di CO₂ catturata per vari sistemi sorbenti [19].

In Figura 32 è riportato uno schema rappresentativo della TSA e della MISA e un confronto delle energie e delle temperature di rigenerazione di diverse classi di materiali tratto da uno dei pochi lavori riportati in letteratura sulla tecnologia MISA. I risultati riportati dimostrano il potenziale del processo MISA nel ridurre significativamente i consumi energetici associati alla cattura post-combustione della CO₂ con l'uso di adsorbenti porosi solidi in forma composita con nanoparticelle magnetiche. Nello specifico, Mg-MOF-74, un MOF con una capacità di carico molto elevata è stato sviluppato in forma composita con nanoparticelle di MgFe₂O₄ aventi alte velocità di riscaldamento (SAR) ed è stato reso idrofobico mediante l'incorporazione di polimeri idrofobici per migliorarne la stabilità in acqua. A causa della presenza delle nanoparticelle, il composito ha mostrato una capacità di assorbimento di CO₂ leggermente inferiore rispetto al MOF tal quale. Nonostante la diminuzione dell'assorbimento di CO₂, le isoterme indotte magneticamente e gli esperimenti di rilascio hanno mostrato un'ottima capacità di carico e un'efficienza di rilascio fino all'80% con condizioni simili a quelle dei gas di combustione delle centrali elettriche e delle industrie di processo. Per tale materiale è stata calcolata un'energia di rigenerazione mediante processo MISA pari a 1,29 MJ kgCO₂⁻¹ a una temperatura di desorbimento di 130°C. Questo è il valore più basso riportato finora per qualsiasi adsorbente solido poroso valutato per CCS post-combustione. Tuttavia, dai pochi studi riportati finora è evidente la necessità di sviluppare materiali con proprietà di uptake e rilascio ottimizzate per avere un efficientamento della tecnologia.

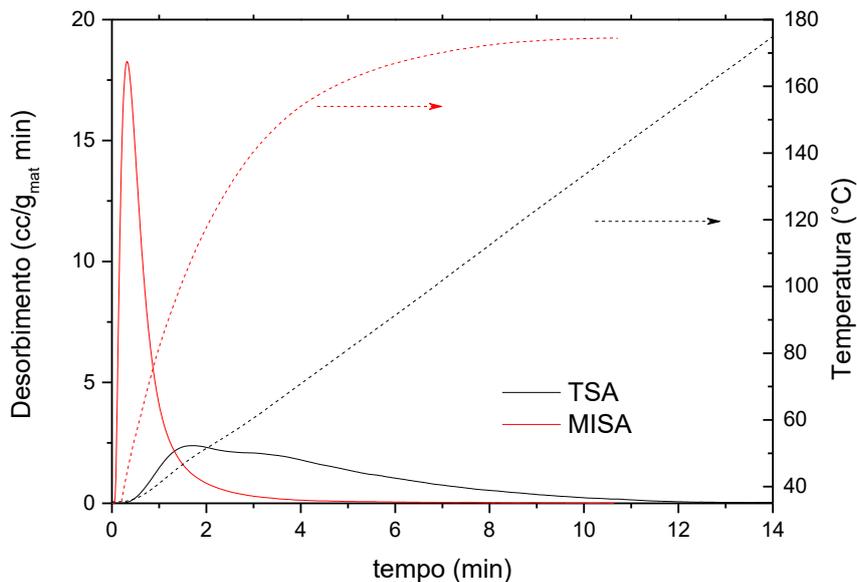
Ai fini della valutazione dei materiali compositi sintetizzati quali adsorbenti e della MISA quale metodologia per la rigenerazione dei letti, definiamo qui di seguito alcune grandezze necessarie per effettuare il calcolo dell'energia di rigenerazione, unitamente alle prove sperimentali eseguite per la determinazione di tali grandezze.

2.6.1 Produttività del ciclo: confronto MISA –TSA

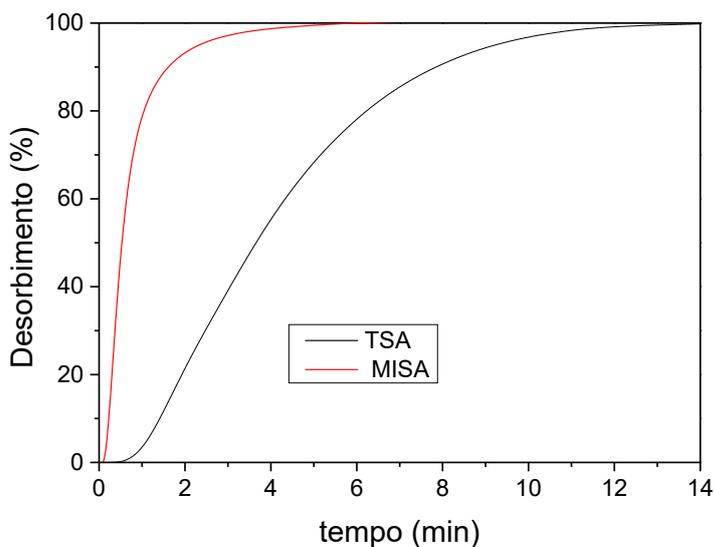
L'intero ciclo del processo di separazione è costituito da due semicicli, un semiciclo freddo (adsorbimento) e un semiciclo caldo (desorbimento), i cui tempi operativi devono possibilmente coincidere. E' fondamentale, quindi, che quest'ultimo, solitamente lo stadio lento dell'intero processo separativo, sia reso il più breve possibile. Un parametro che permette di valutare appieno i vantaggi della tecnologia MISA rispetto ad altre modalità di riscaldamento è la produttività, ossia la frequenza con cui è possibile modificare la temperatura del letto adsorbente. Riscaldando o raffreddando il letto adsorbente per raggiungere il punto prestabilito di adsorbimento e desorbimento nel più breve tempo possibile permette di ridurre la durata dell'intero ciclo aumentando produttività e intensificando la procedura separativa.

Nella seguente figura la tecnologia MISA è messa a confronto con un riscaldamento tradizionale in forno eseguito sullo stesso letto sorbente. L'esperimento prevede che a seguito dell'adsorbimento in *breakthrough*, il letto sorbente sia sottoposto a riscaldamento fino al raggiungimento della temperatura di 175°C e si attenda il tempo necessario al desorbimento completo della CO₂ adsorbita. La temperatura del letto viene costantemente monitorata mediante sensore ottico immerso all'interno della polvere.

Qui di seguito sono riportati i profili di temperatura e di concentrazione della CO₂ registrati durante il processo di rigenerazione MISA (rosso) e TSA con riscaldamento in fornace(nero). La rampa di riscaldamento in fornace è stata selezionata pari a 10°C/min in quanto a questa velocità il sistema sorbente è in grado di seguire la temperatura programmata come mostrato dalla figura. Rampe di riscaldamento più veloci danno luogo a ritardi nel conseguimento della temperatura nel letto sorbente a causa della natura isolante dei MOF.



(a)



(b)

Figura 33. Rigenerazione del letto sorbente mediante tecnologia MISA ($B= 12.6mT-I_{peak}=80A$) e mediante riscaldamento tradizionale dall'esterno TSA (rampa di riscaldamento $10^{\circ}C/min$). In (a) la curva differenziale, in (b) la curva integrale.

A parità di anidride carbonica adsorbita la rigenerazione mediante MISA è completa in 6 minuti con il 90% della CO_2 recuperata già dopo 1.5 minuti. Il processo di rigenerazione tradizionale, limitato dal trasferimento di calore dalla sorgente al materiale, dura più di 10 minuti. Il desorbimento mediante MISA è stato registrato fino a stabilità di temperatura nelle condizioni di campo impostate e per opportuno paragone anche nell'esperimento TSA si è impostata una rampa fino a $175^{\circ}C$. Alla temperatura di $130^{\circ}C$, considerata una temperatura efficace per arrivare a desorbimento completo entrambi i campioni hanno già desorbito il 95% di CO_2 in 2.5min e 9.6 min rispettivamente.

In Figura 34 è riportata la *desorption rate* o produttività, in funzione del capo magnetico applicato. La *desorption rate* è definita come

$$\text{Produttività (desorption rate)} = \frac{\int_{t_0}^{t_f} q_{CO_2} dt}{m_{sorb} \cdot t_{des}} \quad (5)$$

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

Per lo stesso campione riportiamo il dato calcolato sia considerando la rigenerazione totale del materiale sia il 95% di rigenerazione. Tali dati sono messi a confronto con la *desorption rate* misurata per il campione sottoposto a rigenerazione tradizionale (TSA).

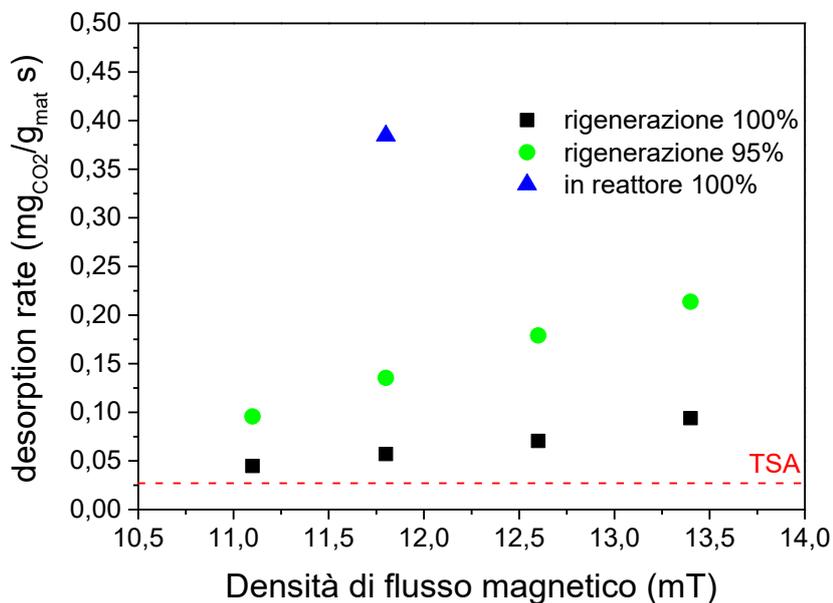


Figura 34. Produttività del materiale composito in funzione del campo applicato. In figura è mostrato anche il valore determinato per TSA.

E' evidente come per ogni valore di campo applicato la produttività del processo di riscaldamento mediante induzione sia sempre superiore al processo tradizionale. Inoltre, facciamo presente che poiché esiste un effetto della massa nella velocità di riscaldamento del letto sorbente dovuto alla minimizzazione delle perdite di calore, il valore di produttività misurato per lo stesso materiale caricato nel reattore di prova risulta notevolmente superiore, facendo predire ulteriori margini di miglioramento.

2.6.2 Determinazione dell'energia di rigenerazione

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

$$Q = \frac{c_p m_{sorb} \Delta T + \Delta H_{CO_2} \Delta q_{CO_2}}{m_{CO_2}} \quad (6)$$

dove C_p è la capacità termica specifica dell'adsorbente (J/gK), m_{sorb} è la massa di adsorbente (g), ΔT è la differenza di temperatura tra l'adsorbimento e il desorbimento (K), ΔH_{CO_2} è il calore di adsorbimento della CO_2 (kJ mol⁻¹) sul materiale sorbente, Δq è la *working capacity* (la differenza tra le moli di CO_2 adsorbite per massa di adsorbente nelle condizioni di caricamento (P=0.15bar, T=308K) e le moli desorbite alla temperatura di desorbimento e alla pressione di 1 bar, m_{CO_2} è la massa di CO_2 catturata.

Questa equazione è stata utilizzata per determinare l'energia necessaria alla rigenerazione del composito HKUST-1 con nanoparticelle UNIFI e del composito sviluppato dal partner MFCUNISAM. Facciamo presente che nei processi di rigenerazione mediante TSA all'equazione (6) si aggiunge un termine legato al riscaldamento del tubo del reattore, costo energetico che si evita utilizzando la tecnologia MISA.

Per i materiali compositi sviluppati è stato misurato un valore di c_p che varia da 0.91 a 1,07(J/g_{sorb}K) nell'intervallo di temperatura 35-130°C. Nei calcoli è stato utilizzato il dato più sfavorevole, 1.07.

La *working capacity* è stata determinata dalle isoterme di adsorbimento a 308K e 403K riportate precedentemente in 2.2.1.

Il calore di adsorbimento (cfr 2.2.2) è pari a 23 KJ/mole per MFCUNIFI e 20 KJ/mol per MFC UNISAM.

Ulteriori dati utili alla definizione dei valori di efficienza sono il lavoro termico necessario al riscaldamento del materiale e al desorbimento della CO_2 che è stato calcolato considerando solo il numeratore dell'equazione (6) ed il lavoro termico effettuato dal materiale magnetico (energia dissipata dalle nanoparticelle) calcolato moltiplicando la SAR (W/g) per il peso del campione e il tempo di rigenerazione. Il rapporto di questi lavori fornirà l'efficienza termica del riscaldamento ad induzione.

Per i materiali sviluppati è stata calcolata una quantità di energia necessaria alla rigenerazione pari a 4.33 e 5.516MJ/KgCO₂ rispettivamente per MFCUNIFI e MFCUNISAM. Questi valori sono in linea con i valori riportati in altri lavori [5] [19] e sono superiori a quelli stimati per i processi MEA pari a circa 3MJ/Kg. Tuttavia, i materiali sviluppati hanno mostrato una bassa *working capacity* e in letteratura vi sono evidenze sulla possibilità di abbassare ulteriormente l'energia di rigenerazione ottimizzando la *working capacity*. Recentemente in letteratura, sono riportati valori di energia di rigenerazione di 1.29 MJ/Kg per compositi magnetici di MOF [19]. Questo evidenzia l'esistenza di ampi margini di miglioramento per la realizzazione di materiali che rendano la tecnologia MISA un processo ad elevata efficienza energetica.

Nella tabella seguente riassumiamo i dati energetici più significativi misurati sperimentalmente per i due compositi.

Tabella 3. Dati energetici misurati sperimentalmente per i materiali MFC UNIFI e MFC UNISAM.

	MFCUNIFI	MFCUNISAM
Densità di flusso (mT)	13.4	18.2
m_{sorb} (g)	0.387	0.280
SAR (W/g)	5.2	6.3
ΔH_{ads}(KJ/mol)	23	20
Tempo di rigenerazione (100%) (s)	270	135
Tempo di rigenerazione (95%) (s)	135	62
MCO₂desorbita (g)	0.00982	0.00416
Lavoro termico necessario (J)	42.5	23
Calore generato da MFC (100%) (J)	543	230
Calore generato da MFC (95%) (J)	271	105
T (°C)	130	105
Energia di rigenerazione Q (MJ/kg)CO₂	4.33	5.51
Efficienza termica riscaldamento a induzione (100%) (%)	7.8	9.9
Efficienza termica riscaldamento a induzione (95%) (%)	15.7	21.7

Il lavoro termico necessario di 23 J calcolato per il campione MFCUNISAM, quasi la metà rispetto a MFCUNIFI, è dovuto alla temperatura di rigenerazione più bassa (105°C in luogo di 130°C) e al più basso valore di entalpia di adsorbimento (20KJ/mol invece di 23KJ/mol). Questo dato si riflette positivamente anche sull'efficienza termica del riscaldamento ad induzione. L'energia di rigenerazione però risulta essere maggiore a causa della minore capacità sorbente del materiale (vedi eq. 6).

I valori ottenuti di efficienza termica di riscaldamento a induzione possono essere migliorati sviluppando compositi con migliore capacità di adsorbimento di CO₂ e minori tempi di rigenerazione. In aggiunta, gli esperimenti riportati sono stati eseguiti in assenza di isolamento termico esterno e quindi i granuli in contatto con le pareti del reattore risentono di un gradiente termico rispetto ai granuli all'interno del letto. L'inserimento di un coibente esterno può ridurre questo gradiente riducendo gli sprechi di energia, riducendo i tempi di rigenerazione e di conseguenza aumentando l'efficienza della rigenerazione.

Un altro dato di interesse è l'efficienza di conversione definita come il rapporto fra l'energia sviluppata dal composito (SAR*g di composito) e l'energia fornita dal forno ad induzione. Nel nostro lavoro questo dato è circa 1.5% per gli esperimenti condotti su 0.387g di materiale sorbente e 4% per le misure condotte all'interno del reattore utilizzando 1g di materiale sorbente. Il valore di efficienza cresce con la quantità di materiale sorbente in quanto nelle condizioni sperimentali utilizzate solo una frazione del volume della spira è stato occupato. In letteratura, basandosi sui risultati ottenuti in sperimentazioni preliminari, sono state misurate efficienze di riscaldamento a induzione pari a circa 5% per prove con basse quantità di materiali. Per applicazioni pratiche, per le quali è previsto l'utilizzo di quantità molto più elevate di materiali (kilogrammi) sono aspettate efficienze di conversione di energia maggiori del 60% in quanto si ha un migliore accoppiamento della componente magnetica con il campo applicato [14]. Come menzionato in precedenza, migliori efficienze di conversione riducono le quantità di elettricità richieste dal processo MISA.

2.7 Disseminazione dei risultati

Nel corso del 2020 i risultati sono stati disseminati in tre conferenze on-line:

-7th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds, 21-24 September 2020

- ICEC2020-11th International Conference on Environmental Catalysis 6th - 9th September 2020, Manchester, UK.

- Hypothesis - XV Cape Town 3rd-5th June 2020 Cape Town South Africa

Nel corso del 2021 i risultati sono stati pubblicati nel paper "Fe₃O₄@HKUST-1 magnetic composites by mechanochemical route for induction triggered release of carbon dioxide", Microporous and Mesoporous Materials 2021-DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111458 e sono stati presentati alla conferenza Nanoinnovation 2021 (Roma, 21-24 Settembre) mediante un poster avente come titolo "Metal-organic-frameworks enclosing magnetic nanoparticles for induction triggered release of carbon dioxide".

3 Conclusioni

Nel corso della terza annualità ENEA ha proseguito la sperimentazione sul composito realizzato crescendo il MOF HKUST-1 su nanoparticelle di magnetite fornite dal partner universitario UNIFI (MFC UNIFI) e ha caratterizzato le proprietà morfologiche, termiche e funzionali dei campioni sintetizzati da UNIROMA1 al fine di migliorarne la stabilità in acqua. L'analisi delle proprietà funzionali ha previsto misure di adsorbimento di N₂ e CO₂ in statica (all'equilibrio) e in dinamica, mediante misure di *breakthrough*. I processi di desorbimento sono stati studiati mediante riscaldamento convenzionale e mediante induzione. Dalla sperimentazione effettuata sono stati ricavati dati energetici che hanno permesso di effettuare una valutazione dell'efficienza della tecnologia proposta rispetto alla rigenerazione dei sorbenti mediante riscaldamento convenzionale e rispetto a quanto riportato nello stato dell'arte.

I materiali compositi (MFC UNIFI e MFC UNISAM) sviluppati utilizzando nanoparticelle di magnetite fornite dal partner UNIFI hanno mostrato migliori capacità di riscaldamento e quindi tempi di rigenerazione dei sorbenti più rapidi rispetto ai materiali formulati nella precedente annualità con nanoparticelle preparate mediante processo mecanochimico. Questo ha permesso di sviluppare materiali con migliorata produttività e quindi efficienza.

Il composito MFC UNISAM prodotto da UNIROMA1 utilizzando come componente organica un MOF HKUST-1 parzialmente modificato con il ligando acido 5-(prop-2-in-1-ilammino)isofalico ha mostrato una più bassa capacità di adsorbimento di CO₂ e una minore selettività rispetto ai compositi del HKUST-1 non modificato ma una migliore stabilità in acqua.

Le performances del composito (MFC UNIFI) che è risultato più promettente in termini di anidride carbonica scambiata reversibilmente in flusso e rigenerazione del letto mediante induzione sono state studiate anche all'interno di un dispositivo scala banco appositamente sviluppato. Il caricamento di una quantità maggiore di campione evidenzia la possibilità di ottenere la temperatura necessaria alla rigenerazione del letto sorbente per campi più bassi prefigurando un miglioramento dell'efficienza.

L'attività effettuata in collaborazione con i partner UNIROMA1 e UNIFI ha evidenziato l'elevata versatilità chimica dei Metal Framework Composites e la possibilità di migliorarne le proprietà con processi di sintesi mirati. I risultati ottenuti durante l'ultima annualità evidenziano i potenziali della tecnologia proposta nella separazione di miscele CO₂/N₂ da post-combustione aprendo molte opportunità per lo sviluppo di materiali con proprietà ottimizzate per la tecnologia MISA applicata alla separazione di miscele CO₂/N₂.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] H. Li *et al.*, "Magnetic Metal-Organic Frameworks for Efficient Carbon Dioxide Capture and Remote Trigger Release," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 9, pp. 1839–1844, 2016, doi: 10.1002/adma.201505320.
- [2] H. Li, M. M. Sadiq, K. Suzuki, P. Falcaro, A. J. Hill, and M. R. Hill, "Magnetic Induction Framework Synthesis: A General Route to the Controlled Growth of Metal-Organic Frameworks," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 15, pp. 6186–6190, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b01803.
- [3] M. M. Sadiq, M. Rubio-Martinez, F. Zadehahmadi, K. Suzuki, and M. R. Hill, "Magnetic Framework Composites for Low Concentration Methane Capture," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 18, pp. 6040–6047, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b00810.
- [4] M. Gholami, B. Verougstraete, R. Vanoudenhoven, G. V. Baron, T. Van Assche, and J. F. M. Denayer, "Induction heating as an alternative electrified heating method for carbon capture process," *Chem. Eng. J.*, vol. 431, no. November 2021, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.133380.
- [5] X. Lin *et al.*, "In Situ Electromagnetic Induction Heating for CO₂ Temperature Swing Adsorption on Magnetic Fe₃O₄/N-Doped Porous Carbon," *Energy and Fuels*, vol. 34, no. 11, pp. 14439–14446, 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c02699.
- [6] M. R. Rahimi and S. Mosleh, "Magnetic and electrical-assisted adsorption processes," in *Intensification of Sorption Processes*, Elsevier, 2022, pp. 71–93.
- [7] C. S. R. Sessoli, A. Omelianchik, S. Slimani, A. Talone, M. Petrecca, M. Ferraroni, L. Sorace, F. Totti, M. Albino, C. Innocenti, A. Gabbani, D. Peddis, "SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE DI NANOCOMPOSITI MAGNETICI IBRIDO PER LA SEPARAZIONE DI MISCELE GASSOSE," *Rep. RdS*, p. 076, 2020.
- [8] C. S. R. Sessoli, A. Omelianchik, S. Slimani, M. Abdolrahimi, M. Ferraroni, L. Sorace, F. Totti, M. Albino, C. Innocenti, A. Gabbani, D. Peddis, "Caratterizzazione magnetica avanzata di nanocompositi ibridi per la separazione di miscele gassose," *Rep. RdS*, vol. 169, 2021.
- [9] D. S. Paolo Guglielmi, Arianna Granese, Paola Chimenti, "Sintesi di Metal Organic Frameworks a migliorata stabilità in acqua da utilizzare per la Magnetic Induction Swing Adsorption (MISA)," 2020.
- [10] D. S. P. Guglielmi, "Sviluppo e sintesi di un composito magnetico a migliorata stabilità in acqua per applicazioni in processi di Magnetic Induction Swing Adsorption (MISA)," *Rep. RdS*, vol. 170, 2021.
- [11] A. M. M. Bellusci, F. Varsano, A. La Barbera, "Materiali compositi magnetici a elevata porosità per la Magnetic Induction Swing Adsorption (MISA)," *Rep. RdS*, p. 075, 2020.
- [12] N. A. Seaton, J. P. R. B. Walton, and N. Quirke, "A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements," *Carbon N. Y.*, vol. 27, no. 6, pp. 853–861, 1989, doi: 10.1016/0008-6223(89)90035-3.
- [13] M. Bellusci *et al.*, "Fe₃O₄@HKUST-1 magnetic composites by mechanochemical route for induction triggered release of carbon dioxide," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 328, 2021, doi: 10.1016/j.micromeso.2021.111458.
- [14] M. M. Sadiq, H. Li, A. J. Hill, P. Falcaro, M. R. Hill, and K. Suzuki, "Magnetic Induction Swing Adsorption:

- An Energy Efficient Route to Porous Adsorbent Regeneration," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 17, pp. 6219–6226, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b02409.
- [15] A. Nuhnen and C. Janiak, "A practical guide to calculate the isosteric heat/enthalpy of adsorption: Via adsorption isotherms in metal-organic frameworks, MOFs," *Dalt. Trans.*, vol. 49, no. 30, pp. 10295–10307, 2020, doi: 10.1039/d0dt01784a.
- [16] A. L. B. Mariangela Bellusci, Francesca Varsano, "Individuazione di materiali a elevata porosità per la Magnetic Induction Swing Adsorption (MISA) finalizzata al miglioramento dell'efficienza energetica dei processi separativi di miscele gassose," 2019.
- [17] X. He, D.-R. Chen, and W.-N. Wang, "Bimetallic metal-organic frameworks (MOFs) synthesized using the spray method for tunable CO₂ adsorption," *Chem. Eng. J.*, vol. 382, p. 122825, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122825.
- [18] M. S. G. Calì, F. Tedde, D. Marotto, P. Deiana, C. Bassano, "Cattura della CO₂ in pre e post-combustione: attività in impianto," *RdS*, vol. 240, 2015.
- [19] M. M. Sadiq, K. Konstas, P. Falcaro, A. J. Hill, K. Suzuki, and M. R. Hill, "Engineered Porous Nanocomposites That Deliver Remarkably Low Carbon Capture Energy Costs," *Cell Reports Phys. Sci.*, vol. 1, no. 6, 2020, doi: 10.1016/j.xcrp.2020.100070.

5 Abbreviazioni ed acronimi

HKUST-1: Hong Kong University-1. Si tratta di un MOF a base di rame e acido trimesico

MFC: Magnetic framework Composite

MISA: Magnetic induction swing Adsorption

MOF: Metal organic Framework

TSA: Temperature Swing Adsorption

SAR: Specific Absorption Rate