



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio della valorizzazione dell'impianto di gassificazione di biomasse a  
letto fluidizzato internamente ricircolante per la produzione di metano.  
"Studio sperimentale della purificazione finale del metano"

*F. Micheli, K. Gallucci, P.U. Foscolo*



STUDIO DELLA VALORIZZAZIONE DELL'IMPIANTO DI GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE A LETTO FLUIDIZZATO  
INTERNAMENTE RICIRCOLANTE PER LA PRODUZIONE DI METANO.  
"STUDIO SPERIMENTALE DELLA PURIFICAZIONE FINALE DEL METANO"

F. Micheli, K. Gallucci, P.U. Foscolo (Università degli Studi de L'Aquila)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse e scarti

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

## Indice

<b>Sommario</b> .....	<b>4</b>
<b>INTRODUZIONE</b> .....	<b>5</b>
<i>Processi di separazione della CO<sub>2</sub></i> .....	5
<i>Sorbenti</i> .....	7
<b>IDROTALCITE</b> .....	<b>11</b>
<b>MATERIALI E METODI</b> .....	<b>13</b>
<i>Sintesi delle idrotalciti</i> .....	13
<i>Caratterizzazioni idrotalciti</i> .....	15
XRD .....	15
SEM : Microscopia a scansione elettronica .....	16
BET, BJH, t-JURA: Area superficiale e dimensione dei pori .....	17
<b>TEST D'ADSORBIMENTO</b> .....	<b>18</b>
<i>Reattore</i> .....	18
<i>Impianto</i> .....	20
<i>Materiali</i> .....	21
<i>Piano sperimentale</i> .....	22
<i>Discussione dei risultati</i> .....	25
<b>CONCLUSIONI</b> .....	<b>28</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>29</b>
<b>Abbreviazioni ed acronimi</b> .....	<b>30</b>
<b>Curriculum scientifico del gruppo di lavoro</b> .....	<b>31</b>

## Sommario

Dopo aver investigato le potenzialità della produzione e analizzato i problemi legati alla purificazione del gas naturale sintetico da biomasse ed aver intrapreso una preliminare campagna sperimentale, l'ENEA ha proposto all'Università dell'Aquila un accordo di collaborazione per il proseguo delle attività incentrato sullo Studio sperimentale della purificazione finale del metano.

Attraverso la simulazione con il software commerciale CHEMCAD sono state individuate nelle precedenti annualità le condizioni ottimali di esercizio in funzione dei parametri forniti dallo studio di configurazioni impiantistiche per massimizzare la produzione di metano.

Si sono pertanto effettuate prove sperimentali di cattura della CO<sub>2</sub> a condizioni operative più vicine a quelle ottimali di processo ed, in particolare, in condizioni compatibili con la simultanea reazione di WGS (300-400 °C, 5-30 bar), si è progettato e realizzato un micro-reattore a letto fisso per effettuare prove di adsorbimento/desorbimento di CO<sub>2</sub> a media pressione e in un range da temperatura ambiente a 400 °C, impiegando sia sorbenti commerciali che sintetizzati in laboratorio.

Il problema principale nel convertire il gas di sintesi proveniente da un processo di gassificazione, quindi ricco in CO e CO<sub>2</sub>, per formare metano, è dato oltre che dall'alta esotermicità del processo, dal corretto rapporto CO/H<sub>2</sub>.

L'interesse di queste prove è legato all'individuazione delle prestazioni di un sorbente che presenti un'alta capacità di cattura selettiva della CO<sub>2</sub>, operante ciclicamente a moderate temperature.

La separazione del metano da CO<sub>2</sub> è stata valutata attraverso prove sperimentali di cattura della CO<sub>2</sub> con sistemi in continuo basati sull'uso di diversi sorbenti solidi (p.e. ossidi basici, carbonati e idrotalciti.), con la conseguente formazione di carbonati inorganici riutilizzabili in diversi processi industriali.

La caratterizzazione dei sorbenti è stata condotta attraverso analisi SEM (scanning electron microscope), EDX(Energy Dispersive X-ray spectroscopy) ed XRD (X-Ray Diffraction); attraverso il metodo BET (Brunauer-Emmett-Teller) sono state calcolate le aree superficiali ed il diametro dei pori, mentre attraverso il metodo BJH(Barrett-Joyner-Halenda) si è determinato il volume cumulativo dei pori .

## INTRODUZIONE

### *Processi di separazione della CO<sub>2</sub>*

Attualmente il metodo più utilizzato a livello industriale per la rimozione della CO<sub>2</sub> da syngas, è lo *scrubbing* chimico con solvente. I solventi chimici più comunemente utilizzati sono la monoetanolammina (MEA) o la dietanolammina (DEA) [1].

Il syngas è dapprima raffreddato e pretrattato: separato dal particolato e dalle impurezze, quindi inviato in una colonna d'assorbimento in cui incontra il solvente chimico che assorbe per reazione chimica la CO<sub>2</sub>; il solvente ricco di CO<sub>2</sub> dalla coda della colonna è inviato in uno stripper a vapore in temperatura, dove avviene la reazione di desorbimento. La CO<sub>2</sub> è rilasciata, quindi compressa per il trasporto e lo stoccaggio. Il solvente rigenerato è riciclato e rinviato alla colonna di *scrubbing* per un altro ciclo d'assorbimento.

Questa tecnologia esistente da più di 60 anni nelle industrie chimiche ed è utilizzata nella rimozione di H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> da correnti gassose. Esistono diversi impianti per la cattura di CO<sub>2</sub> da correnti di gas da combustione ed il più grande ha una capacità di 800 tonnellate/giorno; con un recupero di 85-95% della CO<sub>2</sub> catturata, ed una purezza fino al 99% [2]

Le problematiche più incresciose riguardanti il processo con le ammine sono la corrosione in presenza di ossigeno ed altre impurezze e la grande quantità di energia richiesta per la rigenerazione. Proprio per oltrepassare questi limiti tra le varie ammine usate per la rimozione di CO<sub>2</sub>, la MDEA (metildietanolammina) ha guadagnato ampi consensi soprattutto perché richiede una bassa energia di rigenerazione essendo il legame ammina-CO<sub>2</sub> più debole rispetto a quello della MEA; in questo caso, gli additivi servono esclusivamente per migliorare il trasferimento di materia, poiché la MDEA non forma composti corrosivi.

Le ammine hanno, infine, un'alta velocità di degradazione del solvente causata dalla reazione con gli SO<sub>x</sub> e NO<sub>2</sub>.

Sono necessarie perciò una sezione di SCR (Selective Catalytic Reduction) per raggiungere i livelli di NO<sub>2</sub> richiesti e l'abbattimento di SO<sub>x</sub> fino a livelli di 10 ppm [3].

Questa tecnologia richiede grandi volumi delle apparecchiature in gioco, a causa dei grandi volumi di gas da trattare; sono considerati adatti ad impianti petrolchimici in cui colonne di diametro tra i 12 e 15 m assicurano una capacità di cattura fino a 8000 ton/giorno, in funzione della concentrazione di CO<sub>2</sub> nella corrente da trattare.

Questa capacità corrisponderebbe ad un impianto di potenza di circa 400 MW a carbone.

Un'alternativa alla rimozione di CO<sub>2</sub> attraverso assorbimento con solvente chimico è lo scrubbing fisico con solvente.

Generalmente questo tipo di separazione viene utilizzata nella cattura di CO<sub>2</sub> in pre-combustione ed utilizza sorbenti noti come solventi fisici che creano legami con la CO<sub>2</sub> più deboli rispetto a quelli chimici.

Il vantaggio di questa tipologia di solventi è che lo stripping avviene riducendo la pressione, con il risultato di un consumo energetico minore. Sono noti diversi processi tra i quali i solventi più utilizzati sono il Rectisol, il Selexol (si rimanda per una descrizione più dettagliata ai report del precedente di accordo di programma).

Lo scrubbing di CO<sub>2</sub> con solventi fisici è già utilizzato su scala industriale negli impianti di produzione d'ammoniaca, non esistono ancora impianti dimostrativi nella generazione di energia elettrica o di biocombustibili.

La CO<sub>2</sub> proveniente dal syngas può essere separata anche attraverso processi gas-solido.

Generalmente sono utilizzati materiali solidi con alte aree superficiali come le zeoliti o i carboni attivi.

Il gas è alimentato al letto di materiale solido che assorbe preferenzialmente la CO<sub>2</sub>, permettendo il passaggio degli altri componenti della miscela gassosa; quando il letto è saturo l'alimentazione è inviata ad un altro letto, posto in parallelo a questo, per permettere al primo la rigenerazione. Attraverso una riduzione di pressione il letto è rigenerato in Pressure Swing Adsorption (PSA), oppure la rigenerazione avviene attraverso il passaggio di una corrente a basso voltaggio nel letto (Electric Swing Adsorption ESA), infine con l'aumento della temperatura (Temperature Swing Adsorption TSA).

La PSA e la TSA sono commercialmente utilizzate per la separazione di gas ed in alcune applicazioni di purificazione della produzione d'idrogeno e nella rimozione di CO<sub>2</sub> dal gas naturale [4].



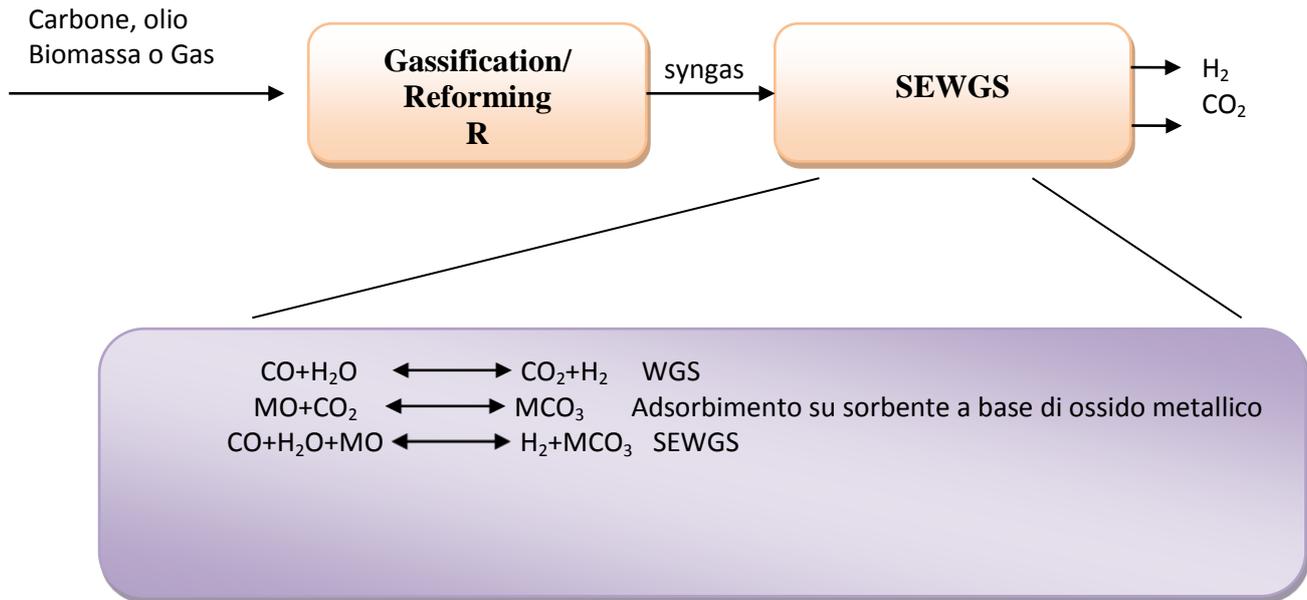


Fig.1: Schema esemplificativo del processo di SEWGS ( CAESAR, CO<sub>2</sub> Sorbent development in FP7 CAESAR project (Grant no. 213206))

Il progetto CACHET evidenzia l'opportunità di sviluppare un lavoro sperimentale più ampio ed alcuni degli ultimi risultati sperimentali da questo riportati suggeriscono l'idrotalcite come sorbente oggetto di studio per la SEWGS.

Tale studio è stato portato avanti nel progetto CESAR nel FP7, insieme ad un ampio range d'attività [8 ]

Un punto cruciale per questa tipologia di processi e applicazioni industriali è rappresentato dallo sviluppo di un sorbente che presenti un'alta capacità di cattura selettiva della CO<sub>2</sub>, operante ciclicamente (assorbimento/rigenerazione) a moderate temperature [9].

### Sorbenti

Un'ampia varietà di sorbenti sono stati studiati e riportati in letteratura; possono essere suddivisi in classi generali, quali:

- Materiali microporosi e mesoporosi inorganici e organici come le zeoliti, il gel di silice[10] o l'allumina e i carboni attivi [11]
- Materiali tipo ossidi di metalli alcalini come CaO e dolomite [11],
- Ossidi di metallo al Li (LOS) come lo zirconato di Li (LZC) [12]
- L'idrotalcite (HT) [13]

La prima tipologia di materiali mostra una tendenza ad adsorbire la CO<sub>2</sub> con una capacità sufficientemente alta a basse temperature. Il basso calore isosterico d'adsorbimento di questi materiali permettono il reversibile adsorbimento e desorbimento della CO<sub>2</sub> a temperature relativamente basse.

Questi fisi-sorbenti riportano tuttavia limitazioni operative :

- A temperature > 250 °C, la capacità d'adsorbimento della CO<sub>2</sub> è quasi nulla
- I sorbenti polari quali il gel di silice, l'allumina e le zeoliti mostrano una bassa performance in presenza di altri gas polari, sono più selettivi nell'adsorbire H<sub>2</sub>O rispetto alla CO<sub>2</sub> [14].

Il CaO mostra un'alta affinità per l'assorbimento della CO<sub>2</sub> a temperature maggiori di 500 °C. Il CaO può reagire chimicamente secondo:



offrendo un'alta capacità di adsorbimento pari a 11,6 mol/g a pressione atmosferica.

Anche il CaO ha alcune limitazioni operative: la capacità di lavoro dell'ossido di calcio è molto più bassa della capacità stechiometrica, se il materiale non viene portato a T=900 °C per la rigenerazione a causa della reazione termodinamicamente sfavorita di desorbimento:

- Basse cinetiche di adsorbimento/desorbimento alle T di interesse per la WGS
- La stabilità ciclica del CaO in termini di CO<sub>2</sub> è significativamente ridotta a causa della formazione "irreversibile" del CaCO<sub>3</sub>
- Sinterizzazione della superficie attiva del CaO durante il desorbimento ad alta temperature.

Il LZC ed il LOS hanno recentemente ricevuto più attenzione a causa della loro abilità di chemiadsorbire la CO<sub>2</sub> ad alte temperature (5,0 mol/kg and 6,13 mol/kg ), come riportato da J.C. Schouten.[ 13]

La lenta cinetica di desorbimento e l'alto calore di reazione legato ai forti legami chimici formati post adsorbimento, richiedono temperature di rigenerazione rispettivamente di 900 °C per LZC e di 700 °C per LOS:



L'attenzione sperimentale è stata posta sulle idrotalciti poiché dimostrano di avere [15]:

- velocità reversibile di adsorbimento/desorbimento relativamente alta
- stabile capacità per la cattura della CO<sub>2</sub> durante esperimenti ciclici a lungo termine
- buona resistenza meccanica alle alte pressioni
- temperatura intermedia di adsorbimento (200-400°C)

La cattura di CO<sub>2</sub> è stata investigata in un reattore in scala di laboratorio attraverso adsorbimento su diversi campioni preparati (tabella 5).

Sono stati effettuati esperimenti di risposta a gradino positivo per determinare la conversione dell'HT calcinata e carbonatata in funzione del tempo .

Si è osservato che la dinamica del sequestro della CO<sub>2</sub> può essere estratta dalla curva della risposta globale del sistema utilizzando una prova in bianco.

Si è scelto di effettuare le prove in bianco riempiendo il reattore con carborundum, materiale inerte, e mantenendo identiche le condizioni operative e processuali[15].

Misure online della concentrazione di CO<sub>2</sub> della corrente gassosa in uscita hanno fornito le curve di risposta dalle quali è stata calcolata la velocità di cattura della CO<sub>2</sub> come funzione del tempo. Grazie alla loro struttura (figura 2), le HT sono precursori per la catalisi ideali. L'idoneità delle HT come sorbenti per la CO<sub>2</sub> a medio-alte temperature deriva dalla pluralità dei forti siti basici che questa struttura offre in superficie, e che favoriscono l'adsorbimento della CO<sub>2</sub>, acida, in accordo con la teoria acido-base di Lewis.

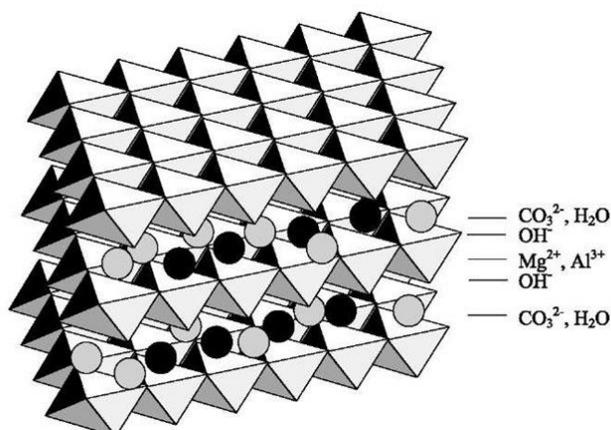


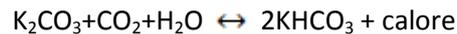
Fig. 2: Struttura dell'idrotalcite

Il più alto adsorbimento si ha per rapporti Mg/Al pari a 2 [16]. Per rapporti crescenti la capacità adsorbente diminuisce.

Quando l'HT viene calcinata con aria o azoto fino a  $T=200^{\circ}\text{C}$  gli strati interni rilasciano l' $\text{H}_2\text{O}$ , tra i  $200$  e  $500^{\circ}\text{C}$  avviene la decarbonatazione e la deidrossilazione, con un forte aumento dell'area superficiale specifica.

Quando non viene più riscaldato, tale materiale può essere riportato alla struttura originale ponendolo in contatto con soluzioni di carbonato. Tale qualità prende il nome di effetto memoria dell'HT, qualità che la rende pertanto adatta ad essere utilizzata in cicli di adsorbimento /desorbimento della  $\text{CO}_2$ .

Hoffman et al.[17] riportano che l'adsorbimento dell'idrotalcite può essere migliorato tramite impregnazione con il carbonato di potassio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) in accordo con la seguente reazione:



Essendo una reazione reversibile, il sorbente può essere rigenerato in letto mobile o fluidizzato .

L'aumento di basicità legato all'impregnazione del carbonato aumenta linearmente e ha un effetto positivo sull'adsorbimento della  $\text{CO}_2$ .

Jang e Kim sperimentano su tre diverse idrotalciti impregnate con crescenti quantità di  $\text{K}_2\text{CO}_3$  l'adsorbimento della  $\text{CO}_2$ , a  $P=800$  mmHg; sebbene all'aumentare del carico di carbonato l'adsorbimento dovrebbe essere favorito, grazie all'aumento del numero di siti basici, quello che sperimentalmente accade è che la quantità di carbonato raggiunge valori di carico (% in peso impregnata nella HT) critici, sufficienti a bloccare parzialmente i pori dell'HT stessa.

Circa il 20% in peso di carico risulta essere il valore ottimale nel caso si lavori con HT il cui rapporto Mg/Al sia pari a 2, con un adsorbimento di  $\text{CO}_2$  pari a  $0,77$  mmol/g.

Sono stati pertanto testati, come mostrato in seguito, campioni di HT con rapporto Mg/Al=2-3 impregnati con carichi di carbonato pari al 20 e 50% in peso.

Molteplici sono gli studi effettuati sull'idrotalcite, in presenza di vapore e non, si riportano i risultati di letteratura, sintetizzati in tabella 1.

**Reijers et al. [18]** studiano l'adsorbimento di  $\text{CO}_2$  su campioni di PURAL MG70 HT impregnata con 22%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a  $400^{\circ}\text{C}$  e teorizzano la cattura di  $\text{CO}_2$  secondo isoterme di tipo Freundlich nella regione a bassa pressione ( $p_{\text{CO}_2}=0,02$  e  $0,25$  bar).

**Ding and Alpay [19]** studiano l'equilibrio d'adsorbimento a  $T=400^{\circ}\text{C}$  di un HT promossa con K secondo un'isoterma di tipo Langmuir a  $p_{\text{CO}_2}$  fino a  $0,6$  bar. Ottengono una capacità massima per il monostrato pari a  $0,65$  mol/kg in presenza di vapor d'acqua

**Lee et al. [20]** presentano una isoterma analitica composta da una prima parte di tipo Langmuir nella regione a bassa P ( $p_{\text{CO}_2} < 0,2$  bar) e un termine di complessazione chimica che tiene conto della regione ad alta pressione. Il termine di complessazione chimica considera la reazione tra la fase gassosa di  $\text{CO}_2$  ed il sorbente. La capacità del monostrato raggiunta a  $400^{\circ}\text{C}$  è relativamente bassa e pari a  $0,25$  mol/kg; il sorbente mostra comunque una capacità totale di  $0,875$  mol/kg, somma della capacità del monostrato nella regione di bassa pressione e del termine di complessazione relativo alla zona di alta pressione.

**Oliveira et al. [21]** testano differenti tipi di HT (PURAL MG30, MG50, MG70) promosse con K or Cs in un range di temperatura da  $403$  a  $510^{\circ}\text{C}$ . Descrivono la capacità d'adsorbimento sui differenti campioni attraverso un'isoterma bi-Langmuiriana fino ad una  $p_{\text{CO}_2}$  di  $0,5$  bar. L'isoterma considera l'esistenza di due diversi siti di adsorbimento disponibili sulla superficie dei composti.

La prima parte dell'isoterma è associata ad un adsorbimento di tipo fisico con bassa entalpia isosterica ( $-40$  kJ/mol). La seconda è associata ad un chemi-sorbimento attraverso una reazione di tipo endotermico con un'entalpia di  $130,8$  kJ/mol.

Le inconsistenze osservate nelle illustrazioni delle isoterme di adsorbimento della  $\text{CO}_2$  sull'HT sono principalmente dovute alla grande differenza che c'è nella natura, composizione, metodo di preparazione, tipo di promotore e grado di impregnazione dei campioni, nonché ai diversi range di pressione e temperature utilizzati.

Tabella 1: Sintesi dei risultati sperimentali di letteratura e dei modelli utilizzati per lo studio di cattura dell'Idrotalcite

Reference	CO <sub>2</sub> Pressure [bar] and Capacity type	Sorption Capacity	Sorption Isotherm	HTC type	Temp. [°C]	Remarks
Ding Alpay	Monolayer capacity	0,65	Langmuir	K-promoted	400	Wet
Lee et al	Monolayer capacity <sup>a</sup> Maximum capacity <sup>b</sup>	0,25 <sup>a</sup> : 0,875 <sup>b</sup>	Langmuir+ complexation term	K-promoted	400	Dry
Rejers et al	0,25	0,46	Freundlich	22% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; Mg/Al=2,3	400	Wet
Ebner et al	Monolayer capacity	0,932	/	Mg/Al=0,75; K/Al=1	400	Dry
Oliveira et al	Monolayer capacity	0,806	bi- Langmuir	20%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; Mg/Al=0,3	403	Wet
Huston and Attwood	1,1	2,29	Freundlich	Mg/Al=3	330	Dry
J.C. Schouten et al.	0,85	1,02	Freundlich	22%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Mg/Al=1,65	400	Wet
Walspulger et al.	0,06	0,37	/	22%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Mg/Al=2,33	400	Wet
Selow et al.	6,2	1,4	/	ND	400	Dry

## IDROTALCITE

L'idrotalcite è un minerale che fu scoperto in Svezia nel 1942, la sua stechiometria corretta fu scoperta da Manasse nel 1915. Per un periodo piuttosto lungo si pensava che la sua struttura fosse, come proposto da Feitknecht nel 1942 quella di strati consecutivi di brucite ( $Mg(OH)_2$ ) e idrossido d'alluminio. Negli anni 60' studi portati avanti da Allmann e Taylor resero noto la struttura delle HT, riportata in fig.3.[22]

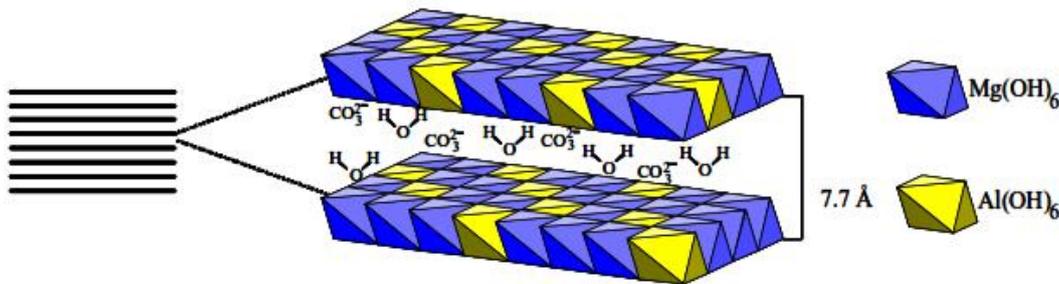


Fig 3: Struttura lamellare idrotalcite

Tale struttura ricorda intimamente quella della brucite dove gli cationi  $Mg^{2+}$  sono ottaedricamente coordinati con i gruppi idrossilici. Questi ottaedri condividono un lato adiacente, a formare fogli di strati bidimensionali. Nelle HT parte dei cationi  $Mg^{2+}$  sono sostituiti da  $Al^{3+}$ , e questo comporta una carica positiva degli strati, bilanciata dagli anioni siti nella regione interstrato dove alloggiavano anche molecole d'acqua. Nell'idrotalcite minerale che si trova in natura la struttura consiste di due cationi bivalenti  $Mg^{2+}$  e trivalente  $Al^{3+}$ , compensati dall'anione carbonato.

Il grado di sostituzione dello ione trivalente con il divalente è limitato dalle fasi pure al rapporto  $Mg^{2+}/Al^{3+} = 2$ .

Le argille anioniche, idrossidi misti lamellari naturali e sintetici contengono anioni scambiabili e sono meno note e diffuse in natura delle argille cationiche.

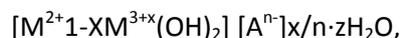
Le idrotalciti derivano dalla famiglia delle argille anioniche ed hanno trovato molte applicazioni pratiche. Sono usate principalmente dopo la calcinazione che le attiva in ossidi misti con interessanti proprietà quali [23]:

1. Alte aree superficiali
2. Proprietà basiche
3. Formazione di miscele solide omogenee di ossidi con cristalli di piccole dimensioni, stabili ai trattamenti termici.
4. Effetto memoria che permette la ricostruzione, in condizioni non spinte della struttura originale quando il prodotto del trattamento termico è posto a contatto con soluzioni acquose di vari anioni

Le proprietà 1, 2, 3, trovano applicazione nel campo della catalisi eterogenea delle reazioni di idrogenazione, reforming, catalisi di base e come supporti.

Le proprietà 1, 2, 4 sono utilizzate in applicazioni come nella purificazione delle acque reflue contenenti anioni organici ed inorganici ed in applicazione come lo "scavenging" degli ioni  $Cl^-$ .

La formula generale dei composti è:



dove  $M^{2+}$  possono essere  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , ecc. e i cationi trivalenti  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ , ecc.  $A^{n-}$  è un anione non strutturato ( $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) che compensa le cariche positive e  $x$  che rappresenta il rapporto  $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$  controlla l'evoluzione dei parametri di reticolo ed è normalmente compreso tra 0,2-0,4

Talvolta l'idrotalcite può essere descritta attraverso il rapporto  $R=M^{2+}/M^{3+}$  corrispondente alle relative proporzioni dei cationi metallici reagenti durante la preparativa.

L'idrotalcite cristallizza con simmetria romboedrica 3R, con parametri di cella unitaria  $a$  e  $c=3c'$ , dove  $c'$  è lo spessore di uno degli strati costituiti dai fogli di tipo brucite ed un interstrato.

Sono riportati in tabella 2 alcuni dei parametri cristallografici e le distanze interatomiche dell'idrotalcite.

Tab.2: Parametri di cella e distanze interatomiche (Cavani et al.)[24]

Parametri di cella:	
a [Å]	3,05
c [Å]	22,81=3c'
c'	7,603
Z [mol/cell]	½=3 M
Densità [g/cm³]	2,09
Distanze interatomiche[Å]	
M-OH (6x)	2,03
OH-OH tra gli strati (3x)	2,67
6x	3,05
OH-H₂O	2,84
H₂O-CO₃ all'interno ed gli strati	2,71-3,05
OH-OH nel fogli tipo brucite	2,00

In fig.4 è riportata la variazione del dispacing al variare dell'anione presente nella struttura tipo idrotalcite.

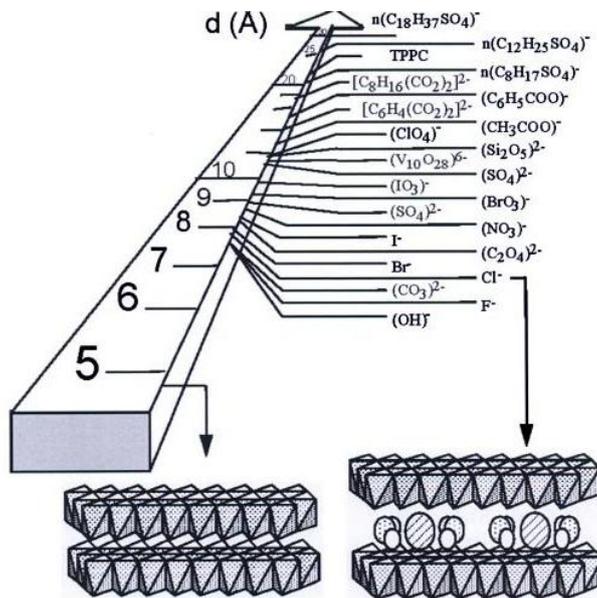


Fig.4: Variazione dispacing al variare degli anioni (Besse et al.: Double layered hydroxide synthesis and post synthesis modification)[25]

La figura 5 mostra la variazione dei parametri di cella  $a$  e  $c$  in funzione del rapporto tra i cationi metallici  $x=Al^{3+}/(Al^{3+}+Mg^{2+})$ . Il limite superiore del rapporto  $x$  è attribuito alla repulsione elettrostatica tra i vicini cationi metallici trivalenti negli strati, che è inevitabile per valori di  $x > 1/3$ , e anche alla repulsione tra le cariche di bilanciamento anionico delle specie interlamellari.

Quando si supera questo limite può avvenire formazione di una fase amorfa di idrossido di Al.

Il limite inferiore comporta una distanza principale troppo alta tra questi anioni e porta ad un collasso della struttura del dominio interlamellare. Una densità alta di ottaedri di Mg, inoltre, negli strati di tipo brucite, agisce da nuclei per la formazione di  $Mg(OH)_2$ , allontanandosi dalla struttura dell'idrotalcite.

Diversi autori riportano i parametri di cella  $a$  e  $c$  in funzione del rapporto  $x$ : entrambi decrescono all'aumentare di tale rapporto e per un intervallo compreso di  $x$  compreso tra 0,2 e 0,4 si ha formazione dell'Idrotalcite pura.

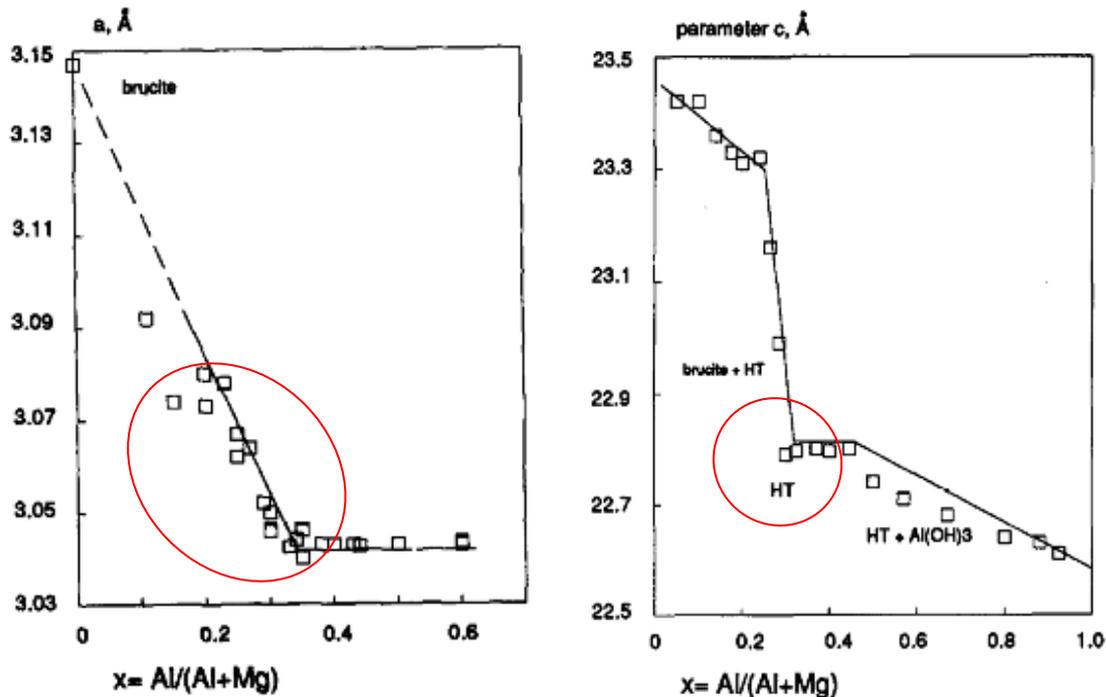


Fig 5: Parametri di cella HT in funzione del rapporto  $x = Al^{3+}/(Al^{3+}+Mg^{2+})$ . (Vaccari et al.)

## MATERIALI E METODI

### Sintesi delle idrotalciti

Sono state sintetizzate diverse idrotalciti attraverso il metodo di supersaturazione descritto in letteratura [26].

Durante la coprecipitazione in un singolo processo, non solo le fasi chimiche, ma anche la dispersione, e conseguentemente, l'area superficiale della fase attiva sono venute a crearsi e, attraverso il controllo dell'agglomerazione delle unità primarie e secondarie, si è ottenuta la struttura porosa, la forma e la dimensione delle particelle. Queste caratteristiche dipendono fortemente da condizioni di processo, come la natura ed il la concentrazioni delle soluzioni, il miscelamento, condizioni che devono essere accuratamente controllate durante tutto il processo di coprecipitazione.

Piuttosto adatti sono precursori metallici inorganici altamente solubili come nitrati metallici, cloruri, solfati, e reagenti basici altamente solubili come il carbonato di sodio e l'idrossido o loro soluzioni.

Precursori organici come gli acetati possano essere adatti ma spesso sono meno solubili rispetto al corrispondente sale inorganico.

I risultanti idrossidi o idrocarbonati hanno tipicamente aree superficiali di centinaia di  $m^2/g$ .

L'HT viene preparata aggiungendo una soluzione A ad una soluzione B goccia a goccia per 4-5 h e cristallizzata a  $T=333$  K per 18 h, con le apparecchiature riportate in fig.6.

La soluzione A è stata preparata dissolvendo 256 g di  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e 185,7 g di  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  in  $700$   $cm^3$  di acqua distillata e la soluzione B dissolvendo 140 g NaOH e 100 g of  $Na_2CO_3$  in  $1000$   $cm^3$  di acqua distillata. I cristalli precipitati sono stati filtrati, lavati diverse volte con  $H_2O$  distillata e poi asciugati a  $100$  °C per 24 h.

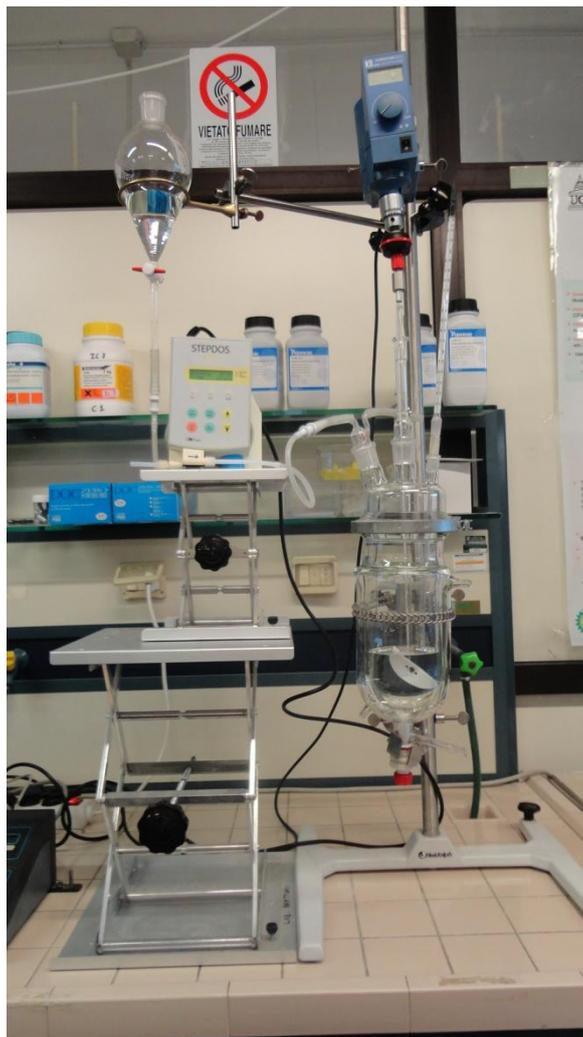


Fig.6: Reattore CSTR, micro pompa per la fase di miscelamento e di cristallizzazione

Dopo l'essiccazione i campioni sono stati calcinati in aria a 450 °C per 18 h, quindi verrà eseguita l'impregnazione, secondo il "wet impregnation method", con il 20% di  $K_2CO_3$  al fine di aumentare la basicità dell'idrotalcite per l'adsorbimento di  $CO_2$

I campioni impregnati sono stati poi essiccati in forno a 100°C per 8 h. Il composto  $K_2CO_3$ /Idrotalcite di nuovo calcinato a 450 °C per 8 h.

Gli ossidi misti impregnati derivanti dai trattamenti termici sono stati frazionati e setacciati fino ad ottenere frazioni comprese tra 150  $\mu m$ -1400  $\mu m$ .

## Caratterizzazioni idrotalciti

### XRD

E' stata effettuata un'analisi XRD quantitativa preliminare su un'idrotalcite commerciale fornita dalla sigma-Aldrich,  $\text{CH}_{16}\text{Al}_2\text{Mg}_6\text{O}_{19}$  tetraidrata, utilizzata come materiale di riferimento per il confronto nelle prove di cattura cicliche

La struttura caratteristica dell'idrotalcite è stata verificata dopo la sintesi attraverso un'analisi XRD.

Lo spettro riportato in figura 7 mostra l'idrotalcite prima del trattamento termico, la linea tratteggiata l'idrotalcite dopo la calcinazione.

Quando l'idrotalcite è calcinata, la sua struttura originaria collassa, diventando una struttura mista di ossidi. Nella fig. 7 A è ben visibile lo spettro dell'ossido di magnesio formatosi; l'alluminio è invece presente in una fase amorfa organica [27].

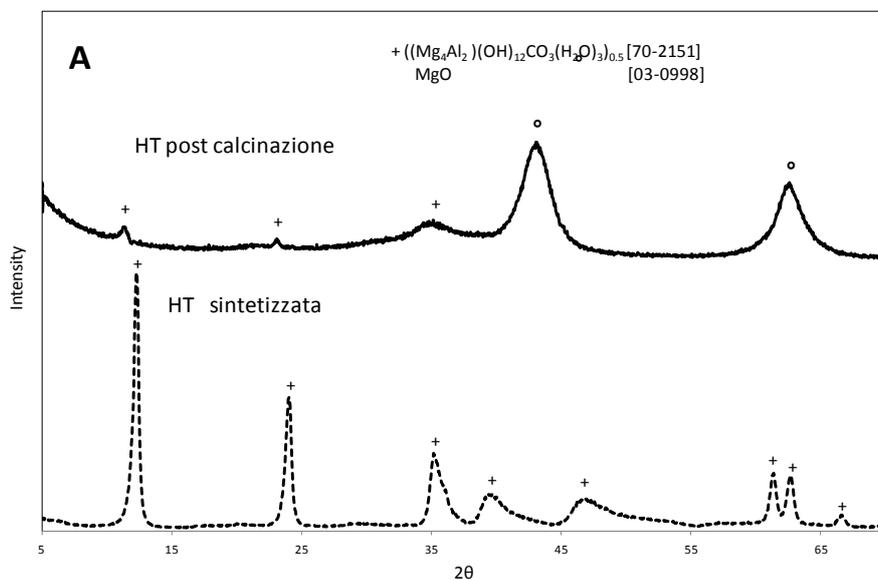


Fig.7 A: XRD dell'idrotalcite sintetizzata prima e dopo la calcinazione

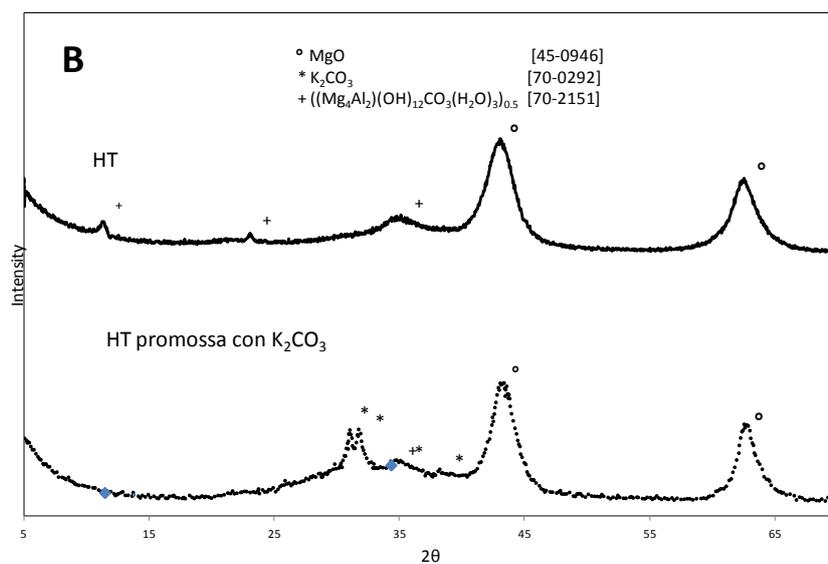


Fig.7 B: XRD idrotalcite impregnata e non con  $\text{K}_2\text{CO}_3$

Dopo l'impregnazione con il  $K_2CO_3$  ed il trattamento termico rimangono ben visibili i picchi dell'ossido di magnesio formatosi e due piccoli picchi che indicano la presenza del carbonato nella struttura, come mostrato nella fig. 7 B nella linea punteggiata.

Dopo i test di adsorbimento della  $CO_2$  lo spettro mostrato dall'analisi di diffrazione ai raggi X non presenta sostanziali variazioni, indicando che presumibilmente si tratta una reazione di fisi-sorbimento.

**SEM : Microscopia a scansione elettronica**

La morfologia dei campioni sintetizzati e testati al micro reattore sono stati osservati al microscopio a scansione elettronica, in fig.8 A e B sono riportate le analisi SEM dell'HT sintetizzata e di quella promossa con il  $K_2CO_3$ , prima del test e dopo il trattamento termico. Per le altre analisi si rimanda all'appendice.

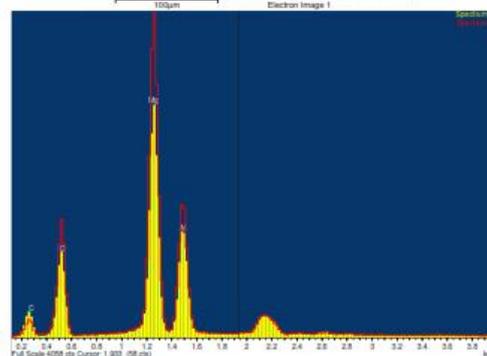
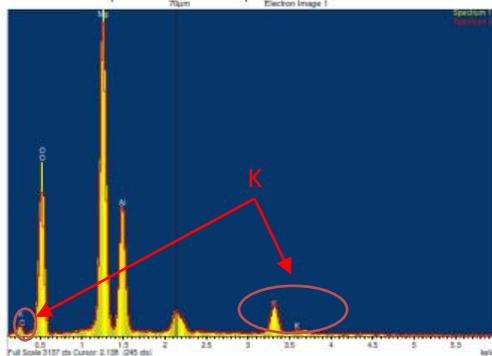
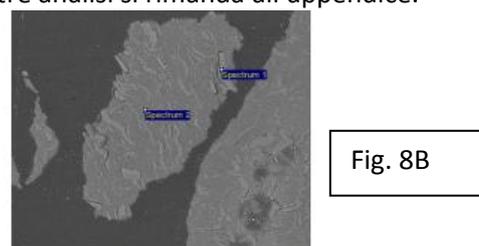
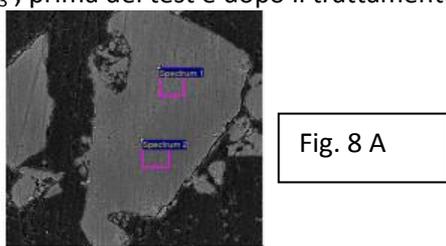
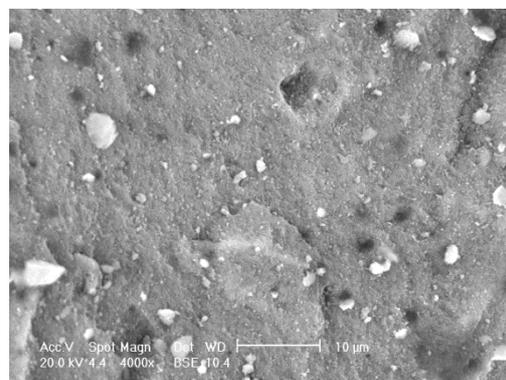
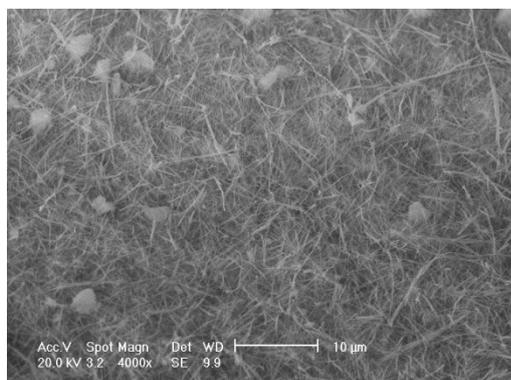


Fig.8A: Idrotalcite promossa con potassio

Fig 8.B: Idrotalcite non promossa

Per la valutazione della composizione dei campioni in funzione delle variazioni morfologiche osservate al SEM viene effettuata un'analisi EDX. Confrontando i due campioni, dalle microanalisi è possibile identificare chiaramente la presenza del potassio attraverso i picchi caratteristici presenti nello spettro dell'idrotalcite promossa, assente nel campione non impregnato. La fig. 8B riporta la sezione dell' HT non promossa: le due diverse gradazioni di grigio nella matrice sono caratterizzate da una diversa composizione interna del campione: il Mg più leggero sarà presente nelle zone più scure, viceversa per l'Al. La sezione dell'idrotalcite promossa, fig 8 A appare invece omogenea.

In fig. 9 A e B, sono riportate le analisi SEM delle superfici esterne dei due campioni.



Le fig.9A e B mostrano rispettivamente l'HT promossa e quella non promossa. La superficie esterna della non promossa è piuttosto regolare con piccoli crateri.

Nel caso dell'idrotalcite promossa la superficie esterna diventa scabra, sono visibili filamenti, probabilmente di  $K_2CO_3$  che forma degli aggregati dispersi sulla superficie dell'idrotalcite, rintracciati anche da Oliveira et. al che li definiscono di "tipo-aghetti" e attribuisce la presenza di queste strutture principalmente al carbonato di potassio, strutture che scompaiono dopo il test in presenza di vapore [21].

### BET, BJH, t-JURA: Area superficiale e dimensione dei pori

Sono state misurate le aree superficiali e i diametri medi dei pori secondo il metodo Brunauer-Emmett-Teller (BET). Il volume cumulativo dei pori corrispondente a macropori di diametro compreso tra i 170 e 30000 nm è stato determinato usando un metodo della famiglia Barrett-Joyner-Halenda (BJH), infine il volume dei micropori utilizzando il metodo t Harkins e Jura

Le aree superficiali ed il volume dei pori, sono stati calcolati attraverso la misura di isoterme d'adsorbimento/desorbimento in flusso d'azoto a 77,150 K. riportate in fig. 10.

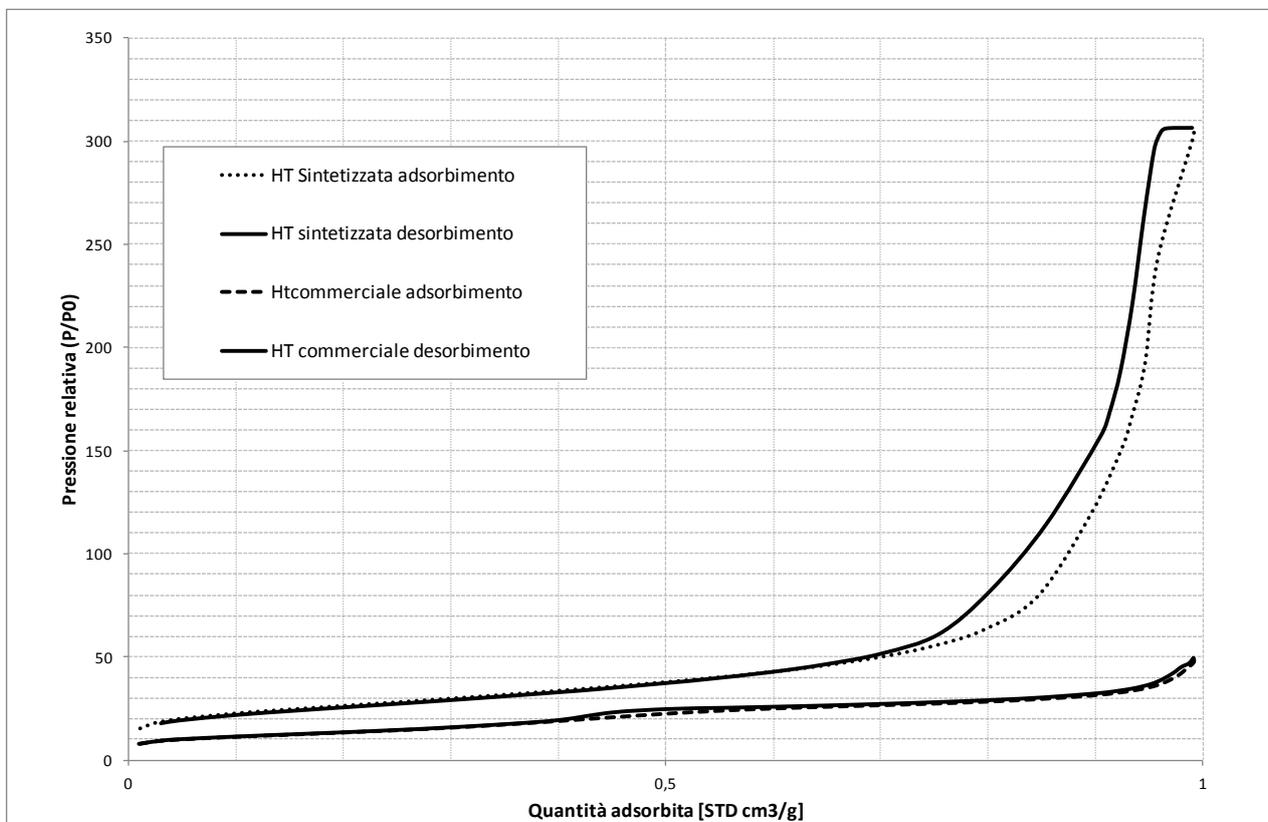


Fig.10: Valori delle isoterme d'adsorbimento area superficiale, volume dei pori, diametro medio

Come visibile dal grafico in fig.10 l'isoterma di adsorbimento e quella di desorbimento dell'idrotalcite sintetizzata presenta un isteresi ed è classificabile in una isoterma del IV tipo, mentre la curva dell'HT commerciale risulta più simile ad una isoterma del III, e non presenta fenomeni di isteresi.

In tabella 3 sono riportati i valori delle aree superficiali per grammo di sorbente ed i volumi dei pori.

Dai valori ricavati l'idrotalcite sintetizzata rispetto a quella commerciale risulta avere la più grande superficie disponibile all'adsorbimento, con un volume microporoso quasi 2,5 volte quello dell'HT commerciale.

Tab.3: Area superficiale e volume dei pori delle isoterme d'adsorbimento

CAMPIONE	SynHT	SynHT20k	ComHT
BET: Area superficiale:[ m <sup>2</sup> /g]	92,9123	9,8279	48,5773
BJH: Area superficiale cumulative dei pori di diametro 17.000 Å -3.000.000 Å [ m <sup>2</sup> /g]	97,9468	9,6569	50,3117
t-Jura volume micropori:[ cm <sup>3</sup> /g]	0,001240	0,000210	0,000514
BJH diametro medio (4V/A):[ Å]	191.036	273.	58.175

E' interessante notare come sia l'area superficiale che il volume dei micropori nel campione SynHT20k diminuiscano e aumenti invece il diametro medio dei pori.

Il trattamento termico causa la diminuzione della microporosità, a causa del fenomeno di coalescenza infatti i micropori formano pori di dimensioni maggiori, portando ad una diminuzione della area superficiale. Diminuzione dovuta anche all'impregnazione con il carbonato di potassio che chiude alcune delle bocche dei pori, fenomeno noto come pore blocking.

## TEST D'ADSORBIMENTO

### Reattore

Pe testare le idrotalciticommerciale e sintetizzata nelle condizioni più vicine di WGS (200-400 °C ed elevate pressioni) si è dimensionato un micro-reattore funzionante a P=5 bar.

La velocità di reazione è basata sulla massa del sorbente solido M piuttosto che sul volume del reattore, come per i reattori catalitici.[28]

Dall'ampia analisi di letteratura riportata, diversi sono i valori delle capacità di adsorbimento dell'idrotalcite, indipendentemente dalle condizioni operative e soprattutto dai diversi metodi di sintesi e trattamenti termici, come riportato in tab. 1 un valore medio che può essere utilizzato risulta pari a 1 mmol/g [29].

Assumendo un grado di vuoto del letto  $\epsilon=0,4$  una densità del materiale  $\rho_{materiale}$  in maniera del tutto conservativa pari a 1000 kg/m<sup>3</sup>, volendo caricare nel reattore una massa di materiale M pari ad 1 g, si ricava facilmente il volume del letto, e da questo poi la sua lunghezza:

$$V_{materiale} = M/\rho_{materiale} = (\pi D^2/4)*L*(1- \epsilon)$$

$$V_{materiale} = 1 \text{ cm}^3 \quad \text{e} \quad L=13,26 \text{ cm}$$

L'altezza L del letto viene valutata scegliendo di lavorare con un tubo in acciaio inossidabile, AISI 304 di ID=0,4 cm e OD=6 cm, dopo aver verificato lo spessore con la formula di Mariotte:

$$s_{min} = P*ID/(2*\sigma_{amm}-P)*z$$

dove P è la pressione operativa e z il coefficiente di saldatura, generalmente pari a 0,85.

Lo spessore minimo è stato calcolato per due tipi di acciai: AISI 304 e AISI 316 e per pressioni fino a 30 bar, in tab.4 sono riportati i dati geometrici utilizzati per il calcolo e gli spessori calcolati.

Tab.4: Spessori minimi acciai AISI 304 e 316 , T=500°C, P=5 e 30 bar

Dati geometrici	
Di [mm]	4
s [mm]	1
Sigma ammissibile AISI 304 (T=1000 °F) [Mpa]	95
Sigma ammissibile AISI 316 (T=1000 °F) [Mpa]	105
P=5 atm	
s minimo AISI 304 [mm]	0,127
s minimo AISI 316 [mm]	0,115
P=30 atm	
s minimo AISI 304 [mm]	0,882
s minimo AISI 316 [mm]	0,784

Da un bilancio di materia effettuato su un letto impaccato è possibile calcolare la portata di ingresso al reattore, sotto le ipotesi di completa saturazione del materiale (  $F_{CO_2,out}=0$  ) supponendo una velocità di reazione pari a  $r_{CO_2} = 1 \text{ mmol g} * \text{min}$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dM} = r_{CO_2}$$

La portata di CO<sub>2</sub> di lavoro sarà pari a 0,04 NL/min, che genererà una miscela di composizione 2% CO<sub>2</sub> e 98% N<sub>2</sub>. In fig.11 è riportato il micro-reattore realizzato

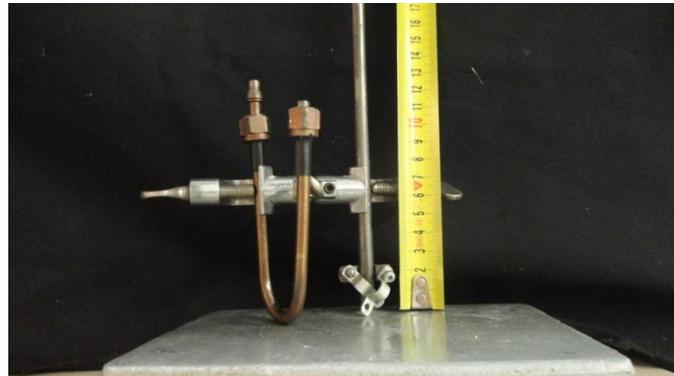


Fig.11: Micro-reattore

Le perdite di carico sono calcolate attraverso la relazione di Ergun:

$$\Delta P = 150 * \frac{\mu f * L * u_s}{dp^2} * \frac{1 - \epsilon^2}{\epsilon^3} + 1,75 * \frac{\rho f * L * u_s^2}{dp} * \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon^3}$$

nella quale i valori di densità e viscosità del fluido sono stati ricavati considerando la miscela al 2 % di CO<sub>2</sub> come uno pseudo-componente.

Tramite le regole di mescolamento di Kay si calcolano i valori critici dello pseudo componente; attraverso il teorema degli stati corrispondenti il fattore di compressibilità che permette il calcolo della densità, quindi della viscosità del fluido

In tab.5 sono riportati i valori delle perdite di carico calcolati alla temperatura di 500°C e a 5 bar, in funzione del diametro delle particelle.

Tab.5: Perdite di carico lungo il letto del micro-reattore in funzione del diametro delle particelle

$d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\Delta P$ [atm]
150	0,392
300	0,103
355	0,075
500	0,034
600	0,028
700	0,021
800	0,016
900	0,014
1000	0,011
1500	0,006

### Impianto

L’impianto in scala di laboratorio per la cattura di  $\text{CO}_2$  con il micro-reattore e la strumentazione di controllo sono riportati in Fig.12.

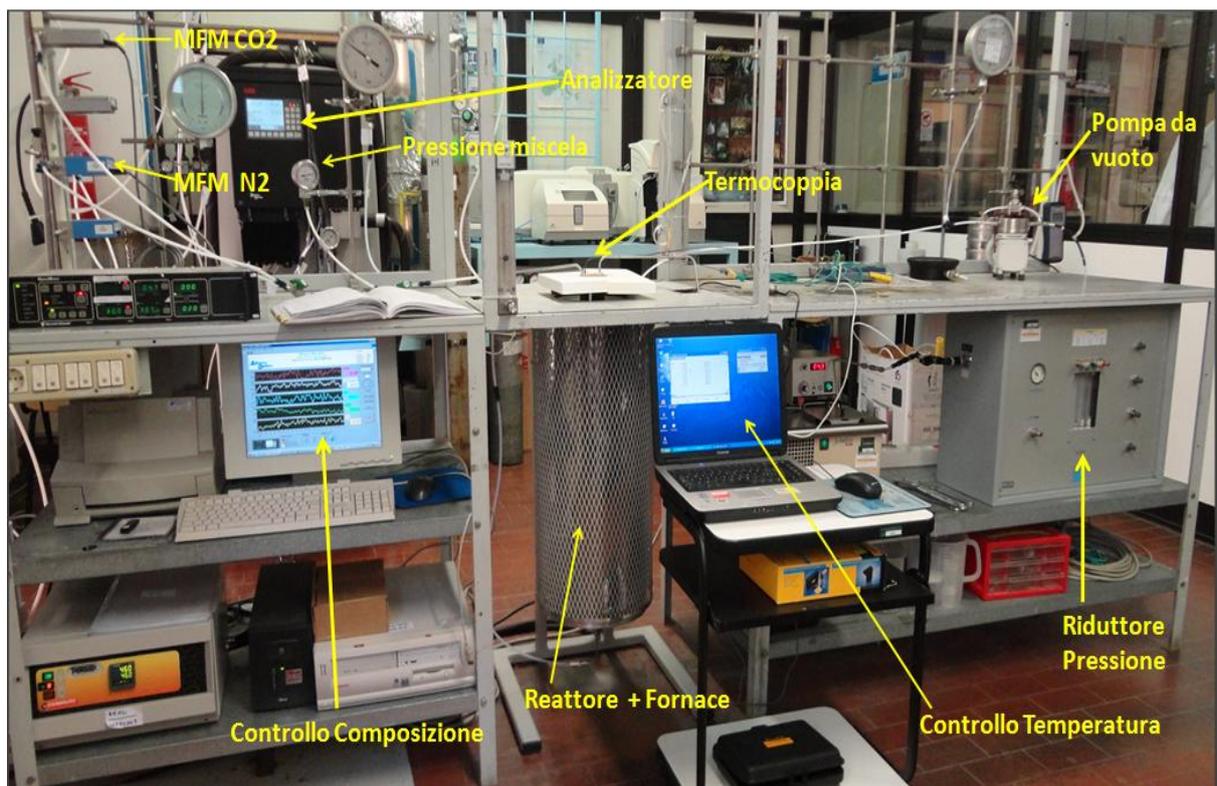


Fig.12: Impianto in scala di laboratorio per la cattura della  $\text{CO}_2$  con micro-reattore

Il micro-reattore è inserito in un letto fluidizzato di sabbia al fine di mantenere costantemente omogenea la temperatura. Il letto fluidizzato, che garantisce l’omogeneità della temperatura è a sua volta inserita in un forno elettrico Carbolite. Per la misura delle temperature di prova è stata inserita una termocoppia di tipo k all’interno del letto fluidizzato, corrispondentemente del centro della “u” del micro-letto fisso.

I valori di temperatura sono registrati per mezzo di un programma di acquisizione data logger “Pico technology limited”.

La composizione da inviare al micro reattore è controllata da due mass flow controller posti sulle linee ingresso di  $\text{CO}_2$  e di  $\text{N}_2$  regolate alla pressione di 5 bar attraverso i rispettivi riduttori di pressione. I

manometri di Bourdon controllano la pressione nelle linee rispettivamente a valle e a monte del micro-reattore.

La corrente in uscita dal micro reattore attraversa un termostato che raffredda a temperatura standard il gas. La miscela a 25°C attraversa, quindi, il riduttore di pressione e viene inviata con l'ausilio di una pompa da vuoto all'analizzatore ABB, URAS IR, che rivela la concentrazione di metano, monossido di carbonio e anidride carbonica. Dopo la sezione di analisi, il flusso di gas insieme al flusso principale viene inviato allo scarico sotto cappa.

L'analizzatore ABB è collegato ad un computer e attraverso l'uso del software Labview si acquisiscono online in continuo i dati di concentrazione nel tempo.

## Materiali

I campioni presi in considerazione sono quattro tipi di idrotalciti a base di Mg e Al corrispettivamente: un idrotalcite sintetizzata, impregnata con carbonato di potassio e non ed una commerciale, promossa e non, una dolomite, ed un ossido/idrossido di Mg.

Tutti i campioni sono stati trattati termicamente: calcinati a 450°C per 18 ore fino a formare gli ossidi dei metalli corrispondenti.

I campioni impregnati con il carbonato di potassio, sono stati nuovamente trattati termicamente: essiccati a 100 °C per 8 ore e calcinati una seconda volta a 450°C ancora per 8 ore.

Nella tabella 6 sono riportati i campioni testati e la corrispondente denominazione che si utilizzeranno in seguito.

NOME CAMPIONE	DESCRIZIONE
ComHT20k	Idrotalcite commerciale +20% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
ComHT50k	Idrotalcite commerciale + 50% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
SynHT	Idrotalcite sintetizzata
SynHT20k	Idrotalcite sintetizzata + 20% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Mg30k	MgO/Mg(OH) <sub>2</sub> + 30% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
MgOCaCO3	Dolomite parzialmente calcinata

Tab.6:Campioni testati in micro-reattore

Le idrotalciti e gli altri sorbenti dopo esser stati caratterizzati, sono stati opportunamente macinati e setacciati, al fine di selezionare la frazione adatta al micro-reattore. Le dimensioni ottimali delle particelle di sorbente da utilizzare nel micro-reattore si aggirano intorno ai 400 µm. Nelle prove sperimentali: sono state eliminate le frazioni con dimensioni superiore ai 500 µm e inferiori ai 300 µm. Nella Tabella 7 è riportata la distribuzione granulometrica effettuata su un campione di idrotalcite preparato, macinato, setacciato e selezionato, per lo svolgimento delle prove sperimentali.

Il diametro medio del campione relativo alla granulometria riportata è calcolato come diametro di Sauter ( $d_s$ ) ed è pari a 395,1 µm, avendo usato le sole frazioni evidenziate in giallo.

La formula che definisce il diametro di Sauter è:

$$d_s = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{d_i}}$$

dove  $x_i$  rappresenta il sopravaglio sul setaccio  $i$ -esimo e  $d_i$  il diametro medio relativo alla frazione separata  $x_i$ .

Tab.7: Granulometria del campione di idrotalcite utilizzato nelle prove sperimentali.

Apertura setaccio [micrometri]	Peso sopravaglio [g]	Frazione sopravaglio xi
500	0,066	0,0058
425	1,9639	0,1742
355	1,6859	0,1495
300	1,2797	0,1135
250	1,0989	0,0975
212	0,7157	0,0635
180	0,5828	0,0517
150	0,4519	0,0400
125	0,5099	0,0452
106	0,2696	0,0239
90	0,3463	0,0307
75	0,391	0,0346
>75	1,9078	0,1692
TOTALE	11,2694	1

### Piano sperimentale

Per determinare la capacità sorbente dei diversi materiali riportati in tab. 6 sono state effettuati esperimenti a gradino positivo a T=350 °C e P=5 bar.

In corrente d'azoto si sono raggiunte le condizioni operative di temperatura e di pressione. Il test è iniziato contemporaneamente all'acquisizione dati di concentrazione, inviando una corrente di CO<sub>2</sub> pari a 0,040 NL/min, che corrisponde ad una concentrazione di CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> di  $8,92 \cdot 10^{-4}$  mol/NL.

La stessa procedura è stata ripetuta per il test in bianco, in cui è stato inserito all'interno del micro-reattore un materiale inerte avente un diametro particellare nello stesso range dimensionale. Attraverso i mass flow controller tali condizioni sono state fissate e mantenute durante le prove.

Quando la concentrazione di CO<sub>2</sub> ha raggiunto il valore asintotico costante pari al valore di concentrazione in ingresso il test di adsorbimento si può considerare concluso, l'alimentazione della CO<sub>2</sub> viene azzerata e ha inizio la fase di rigenerazione del sorbente.

La rigenerazione è effettuata in Pressure Swing Adsorption (PSA) con un flusso equicorrente di azoto.

Gli step che si sono seguiti durante le prove di adsorbimento/desorbimento sono i seguenti:

- 1) Il sistema è pressurizzato e portato alla temperatura operativa in flusso di N<sub>2</sub>
- 2) Reazione d'adsorbimento fino a saturazione del materiale adsorbente
- 3) Risciacquo in equicorrente in pressione d'azoto per eliminare la CO<sub>2</sub> ancora presente nell'intero sistema
- 4) Depressurizzazione in swing di pressione equicorrente.
- 5) Lavaggio equicorrente a bassa pressione in flusso di N<sub>2</sub> per rigenerare il sorbente.

Al termine del quinto step il sorbente ed il sistema sono pronti per essere nuovamente portati alle condizioni operative per un nuovo ciclo d'adsorbimento.

In fig.13 è riportato lo schema semplificato dell'impianto in scala laboratorio impiegato per testare sorbente per la cattura della CO<sub>2</sub> a medie pressione.

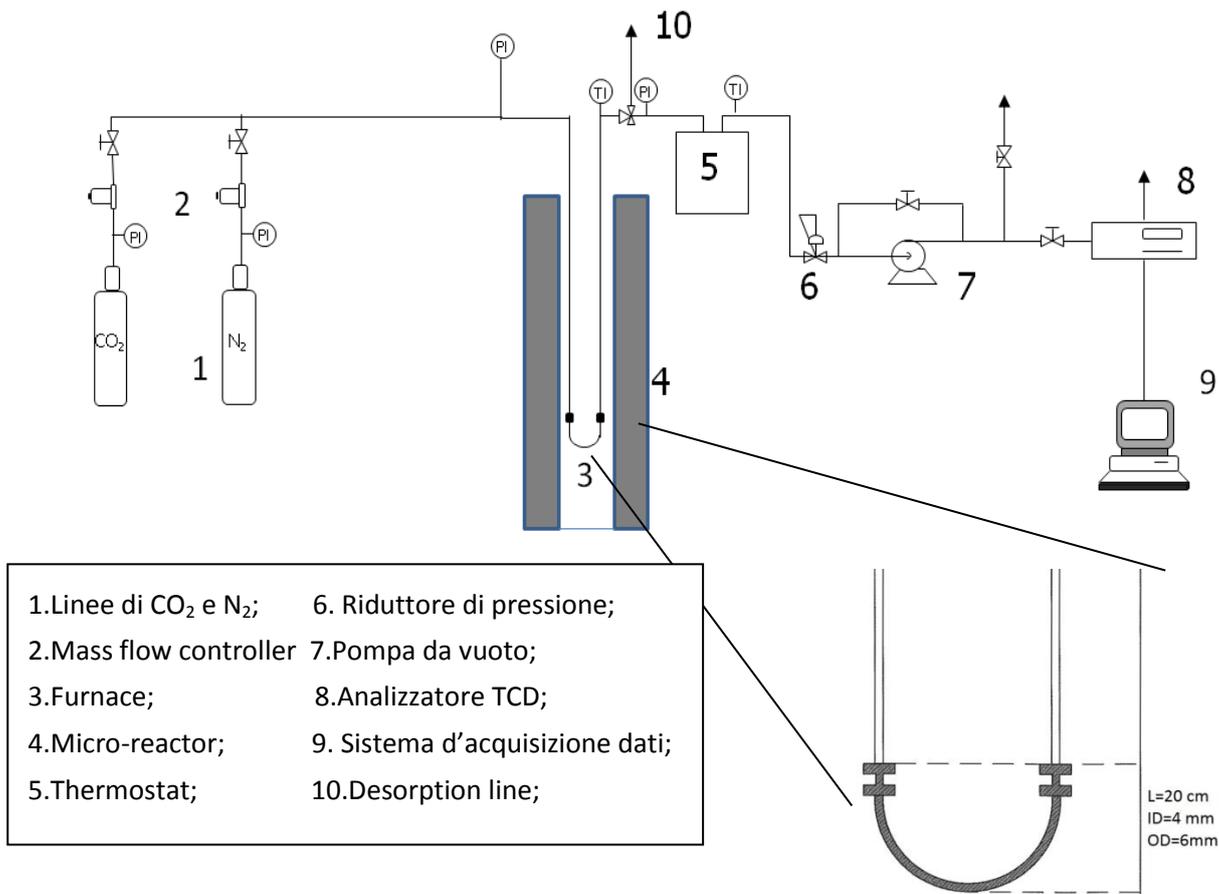


Fig. 13: Schema semplificato d'impianto di laboratorio di cattura della CO<sub>2</sub>

Il test in bianco è il mezzo tramite il quale riusciamo a relazionare la risposta della concentrazione in uscita della CO<sub>2</sub> con la sua cattura tramite il letto di materiale adsorbente.

Si è utilizzato un metodo di analisi dati per la cattura della CO<sub>2</sub> proposto da Di Felice et al [30]. Tale test, attraverso la formulazione di un semplice modello descrittivo per la fase gas dell'intero sistema, permette di estrarre una risposta della fase particelle del letto da una misura della risposta della fase gas dell'intero sistema nelle condizioni di adsorbimento.

La prova in bianco è stata effettuata inserendo un volume di materiale inerte all'interno del micro-reattore pari al volume dei diversi campioni caricato nel reattore prima dell'esecuzione della prova di adsorbimento.

Il primo utilizzo del test in bianco è quello che ci permette di calcolare l'hold-up della fase gas  $H_G$  come prodotto della portata molare di CO<sub>2</sub> inviata e l'area racchiusa tra la retta  $y=1$  e la curva di risposta del test.

Il secondo utilizzo del test in bianco è quello di adattare un semplice modello di miscelamento fluidodinamico alla curva di risposta globale della fase gas: dalla forma della curva di risposta la combinazione in serie di un volume a perfetto mescolamento e di un tempo morto provvederebbe ad un'adeguata descrizione di un sistema di miscelamento del flusso.

Dalla prove di cattura della CO<sub>2</sub>, riportate in fig. 14, confrontata con la prova in bianco la sola differenza che si può vedere sarà imputabile all'adsorbimento.

Le curve di risposta in fig. 15 potranno essere utilizzate per valutare la quantità totale di CO<sub>2</sub> presente nell'intero sistema in funzione del tempo, pari alla differenza tra le moli entrate nel sistema al tempo  $t$  e quelle uscenti allo stesso tempo.

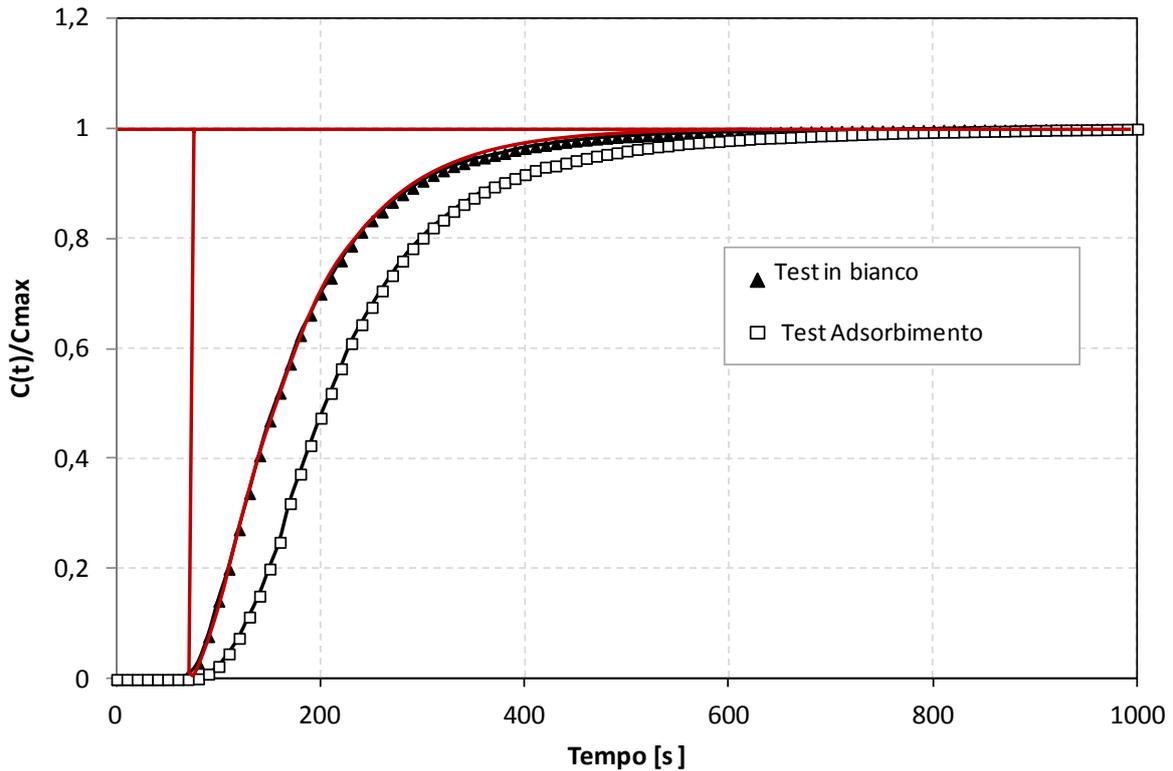


Fig.14: Confronto test in bianco e test d'adsorbimento

$$H_T(t) = q_{CO_2} \int_0^t (1 - C(t_1)/C) dt_1$$

con  $q_{CO_2}$  portata molare di  $CO_2$ .

L'hold-up della fase solida sarà pari all'hold-up totale meno l'hold-up della fase gas dell'intero sistema:

$$H_s(t) = H_T(t) - H_G(t)$$

dove  $H_G$  è calcolato assumendo che il trasferimento di  $CO_2$  avvenga dopo un tempo  $t > t_{morto}$  dopo tale tempo, in cui l'input a gradino positivo della  $CO_2$  serve univocamente a riempire la regione associata al tempo morto con un holdup pari a  $q_{CO_2}$  [mol/s] \*  $t_{morto}$ [s], la  $CO_2$  inizia ad accumularsi nella regione di perfetto mescolamento, nella quale si trasferisce sull'idrotalcite ( holdup solido) e la rimanente lascia il sistema con la concentrazione misurata dall'ABB (holdup gassoso).

L'holdup di  $CO_2$  nella regione a mescolamento perfetto nel tempo sarà pertanto pari a  $C(t) * V_{mix}$ , dove  $V_{mix}$  è il volume della regione a perfetto mescolamento trovato dalla prova in bianco e pari al volume totale meno il volume morto e  $C(t)$  la concentrazione misurata di  $CO_2$  che lascia il sistema durante le prove di sequestro.

$$\begin{aligned}
 H_G(t) &= q_{CO_2} * t & 0 < t < t_{morto} \\
 H_G(t) &= q_{CO_2} * t_{morto} + V_{mix} * C(t) & t > t_{morto}
 \end{aligned}$$

## Discussione dei risultati

In fig.15 sono riportate le curve di risposta degli esperimenti a gradino positivo effettuati sui vari sorbenti. Interessanti sono i risultati riportati dalle curve delle idrotalciti impregnate con il carbonato di potassio che mostrano una sostanziale differenza rispetto agli altri sorbenti.

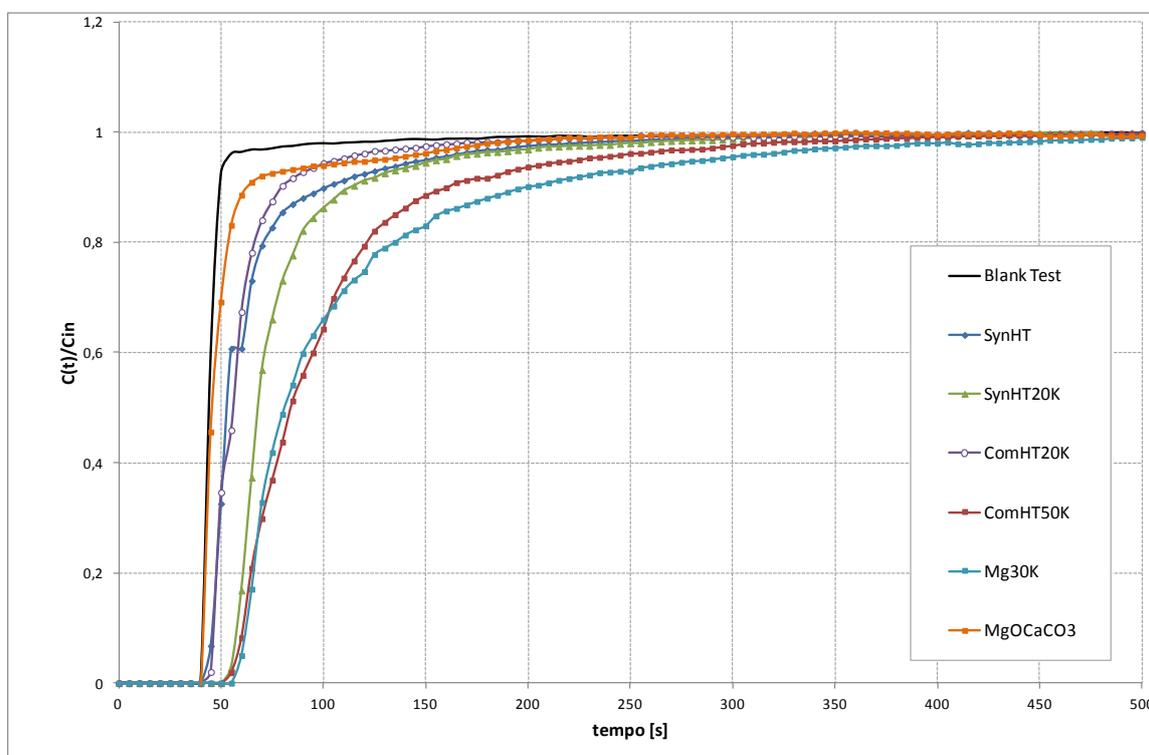


Fig.15: Curve di risposta test d'adsorbimento a gradino positivo  $T=350^{\circ}\text{C}$   $P_{\text{CO}_2}=0,1$  bar

In tab 8 sono riportati le capacità sorbenti del primo ciclo di adsorbimento/desorbimento dei composti testati, la massa di materiale caricato all'interno del micro-reattore, e la distribuzione dimensionale delle particelle testate, nelle condizioni di temperatura e  $P_{\text{CO}_2}$  pari a  $350^{\circ}\text{C}$  e  $0,1$  bar.

Tab.8 :Risultati capacità adsorbente I ciclo d'adsorbimento

SORBENTE	Capacità sorbente $\text{CO}_2$ [mmol/g]	$d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	Peso campione caricato micro-reattore[g]
ComHT20K	0,306	300-500	1,9
ComHT50 K	0,409	300-500	2,3
SynHT	0,284	300-500	1,9
SynHT20K	0,331	300-500	2,6
Mg30K	1,107	300-500	1,6
MgOCaCO3	0,0190	300-500	6,2

All'aumentare della percentuale di carbonato di potassio impregnato sull'idrotalcite aumenta la capacità adsorbente, così come riportato anche in letteratura [31].

Il campione Mg30k risulta avere una risposta molto buona. Attualmente, infatti, la carbonatazione della brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) in letto fluidizzato rappresenta uno dei processi più investigati nella CCS ( $\text{CO}_2$  capture and storage) [32].

La dolomite parzialmente calcinata non dimostra essere performante a causa delle condizioni operative, che rendono termodinamicamente sfavorita la reazione di carbonatazione dell'ossido di magnesio, attivato attraverso la parziale calcinazione della dolomite.

In fig. 16 è riportata la curva d'equilibrio di carbonatazione del MgO e le condizioni operative dei test di cattura della CO<sub>2</sub> effettuati in condizioni *dry* riportate in letteratura ed effettuate in questo studio (test Micro-reattore).

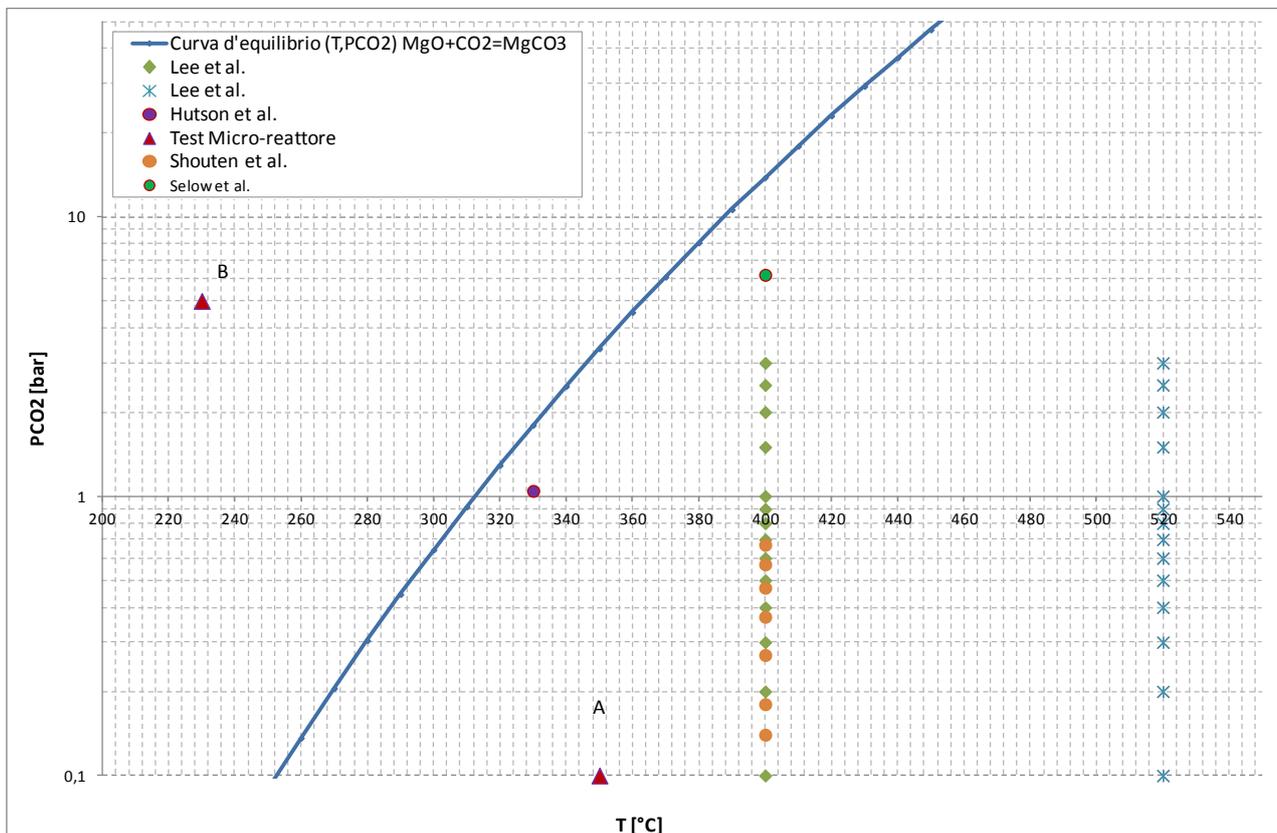


Fig. 16: Curva di equilibrio carbonatazione/calcinazione MgO, e condizioni operative dei tests effettuati in letteratura sulle idrotalciti

Tutte le condizioni operative delle sperimentazioni effettuate, a meno del punto B ( in fig. 16), si trovano al di sotto della curva d'equilibrio ( in blu), nella zona di calcinazione.

La tabella 1, che riporta le condizioni operative ed i valori delle capacità sorbenti delle HT riportate in letteratura, evidenzia come all'aumentare della pressione parziale della CO<sub>2</sub> la capacità sorbente aumenti.

Selow et al. riportano un valore pari a 1,4 mmol/g ad una P<sub>CO2</sub> = 6,2 bar e 400 °C in condizioni *dry*. [33]

Il punto B nella fig. 15 rappresenta le condizioni operative della prova effettuata al micro-reattore presso il laboratorio di reattori chimici dell'Università degli studi de L'Aquila, nella zona di carbonatazione dell'ossido di magnesio, a T=230 °C e P<sub>CO2</sub>=5 bar

Tale prova è stata effettuata sull'idrotalcite sintetizzata non impregnata ( SynHT), ed in fig. 17 A e 17 B si riportano le curve dei relativi test di adsorbimento e desorbimento.

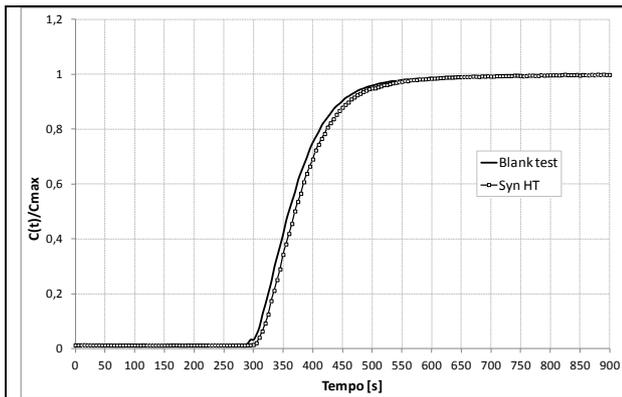


Fig. 17 A: Test adsorbimento SynHT  
( T = 230 °C, P<sub>CO2</sub> = 5 bar )

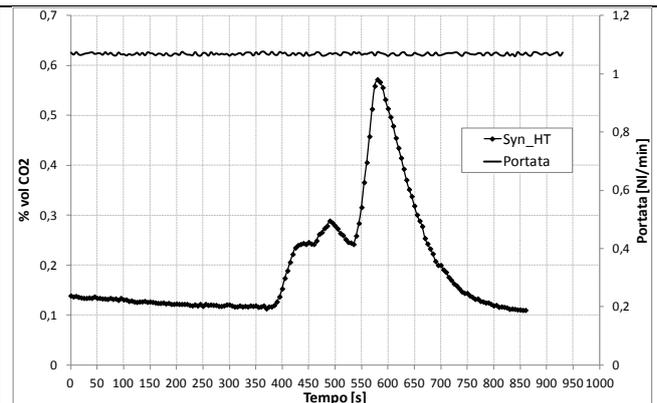


Fig. 17 B: Test desorbimento SynHT  
( T = 230 °C, P<sub>CO2</sub> = 0 bar )

La capacità sorbente risulta pari a 2,36 mmol/g, per un totale di 4,012 mmoli adsorbite ( massa caricata= 1,7 g), mentre la quantità desorbite durante il processo attraverso lo swing di pressione risulta pari a 0,947 mmoli.

Il grande aumento di capacità sorbente è presumibilmente legato alla parziale reazione di carbonatazione dell'ossido di magnesio presente nelle idrotalciti dopo il trattamento termico a 450°C, come visibile dall'analisi XRD riportato in fig. 7 A.

La differenza tra le moli adsorbite e quelle desorbite, come suggerito da Selow et al [34] è legato alla più lenta cinetica della reazione di carbonatazione/calcinazione dell'ossido di magnesio nonché alle condizioni di rigenerazione del sorbente poco termodinamicamente favorevoli alla calcinazione del carbonato di magnesio formatosi.

Ulteriori test di cattura ed analisi per la caratterizzazione del materiale in queste condizioni operative sono ancora in corso.

Dopo i risultati preliminari ottenuti, si sono scelti i sorbenti più performanti per la valutazione ciclica in PSA. In fig.18 sono riportati i risultati dei cicli effettuati a P<sub>CO2</sub>= 0,1 bar e T= 350 °C .

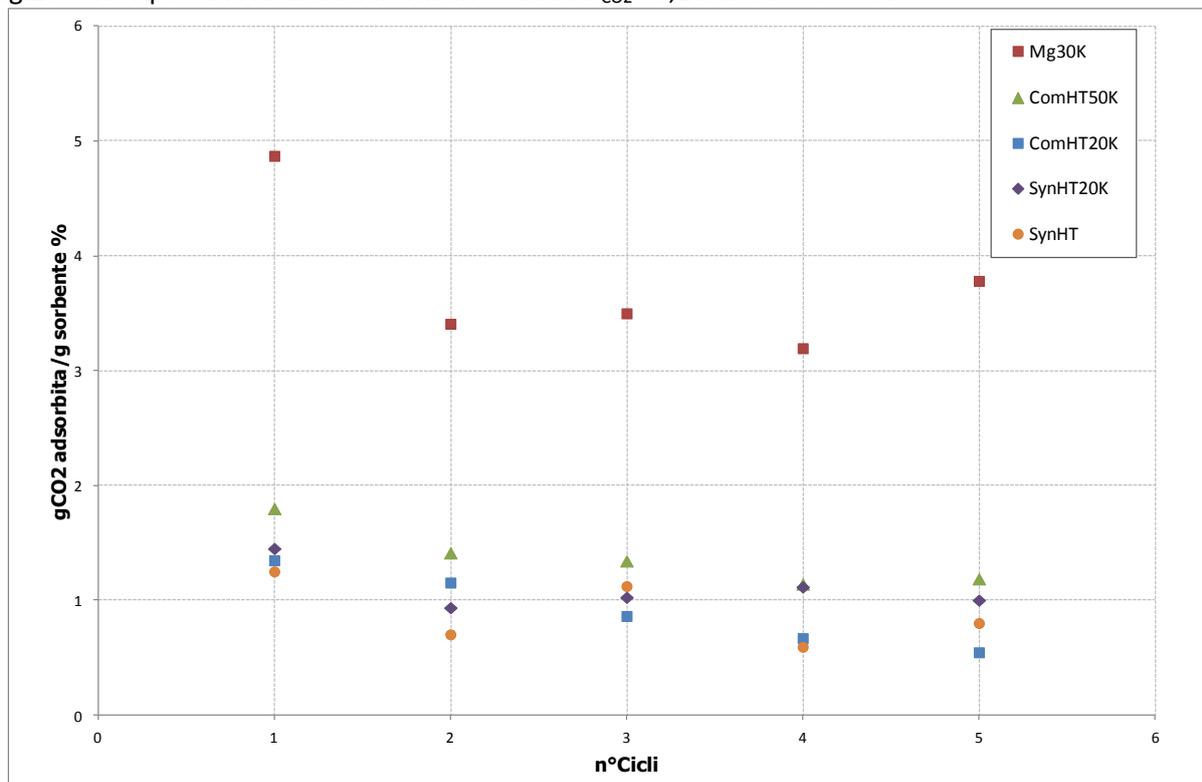


Fig.18: Cicli adsorbimento/desorbimento P=5 bar T=350 °C

Le prove di adsorbimento e desorbimento condotte al micro-reattore mostrano come le idrotalciti non impregnate ed impregnate con il 20 %  $K_2CO_3$  mantengano in cinque cicli una buona stabilità termica e meccanica, caratteristiche confermate dalle analisi al SEM, in fig. 19.

La superficie esterna delle particelle dei campioni SynHT e SynHT20k, analizzate, risulta infatti in entrambi i campioni compatta e non presenta fratture lungo la superficie.

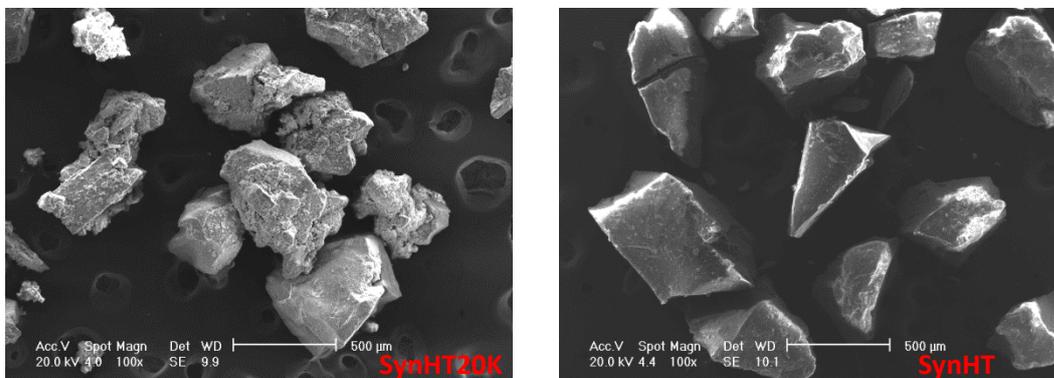


Fig.19: Idrotalciti sintetizzate dopo il test di cattura della  $CO_2$

## CONCLUSIONI

Nel laboratorio di reattori chimici della facoltà d'Ingegneria Industriale dell'Università degli studi de L'Aquila sono state sintetizzate, caratterizzate e testate Idrotalciti nell'interesse di individuare un sorbente che presenti un'alta capacità di cattura selettiva della  $CO_2$ , operante ciclicamente (assorbimento-rigenerazione) a moderate temperature e pressione.

Sono state effettuate prove sperimentali al micro-reattore, e le idrotalciti sono risultate grazie alla loro veloce cinetica di adsorbimento/desorbimento e resistenza meccanica il sorbente più vantaggioso da utilizzare contemporaneamente alla reazione di WGS nel processo di Sorption enhanced al fine di ottimizzare il rapporto  $CO/H_2$  per la reazione di metanazione.

Si è visto come le idrotalciti impregnate con il carbonato di potassio diventino più performanti e come la loro capacità sorbente aumenti linearmente con la percentuale di  $K_2CO_3$  usato durante l'impregnazione fino al 20% in peso, che come confermato dalla letteratura è risultato il valore che permette a questi composti una stabilità termica e meccanica.

Nelle analisi al micro-reattore i sorbenti dopo il primo ciclo vedono diminuire la loro capacità d'adsorbimento, che poi oscilla lungo un valore medio stabile nei cicli successivi.

La capacità sorbente è confrontabile con i valori di letteratura a parità di condizioni operative ed inoltre aumenta all'aumentare della pressione parziale della  $CO_2$

Il valore massimo riscontrato nelle prove condotte al micro reattore 0,409 mol/kg per la ComHT50k e 0,331 mol/kg per la SynHT20k ( $P_{CO_2} = 0,1$  bar,  $T = 350$  °C).

A parità di percentuale d'impregnazione, le Idrotalciti sintetizzata e commerciale mostrano una capacità sorbente confrontabile.

## BIBLIOGRAFIA

1. J.Davison et al., TECHNOLOGIES FOR CAPTURE OF CARBON DIOXIDE, <http://uregina.ca/ghgt7/PDF/papers/peer/597.pdf>
2. D.A. Barrett et al., Oil and Gas Journal, Nov.**1982**, pp.130136
3. J. Gibbins et al. Potential for improvement in power generation with post-combustion capture of CO<sub>2</sub>. In: Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, **2004**, Volume 1: Peer-Reviewed Papers and Plenary Presentations, Vancouver, BC, September 5-9,
4. J.Davison, K. Thambimuthu, An overview of technologies and costs of carbon dioxide capture in power generation, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy, **2009**, 223, 201-212
5. H.H. Khoo, R.B.H. Tan, Environ. Sci. Technol. **2006**, 40, 4016–4024
6. Richard Beavis Energy Procedia 4, **2011** 1074-1081
7. Progetto Cachet <http://www.cachet2.eu/>,
8. Progetto CAESAR <http://caesar.ecn.nl/the-sewgs-process/>
9. J. Hufton et al., Proceedings of 1999. U.S. DOE Hydrogen Program Review.].
10. Sircar S. Gas separation and storage by activated carbons. In: Bottani E, Tascon J, editors. Adsorption by carbons. New York: Elsevier; **2008**. p. 565e92 [chapter 22].
11. D. Alvarez and J. C. Abanades, Ind. Eng. Chem. Res., **2005**, 44,5608; S. K. Bhatia and D. D. Perlmutter, AIChE J.,**1983**, 29, 79
12. K. Nakagawa and T. Ohashi, J. Electrochem. Soc., **1998**, 145, 1344] e l'ortosilicato di Li (LOS)
13. J.C. Schouten et al. international journal of hydrogen energy 37, **2012**, 4516 e 4525
14. Rege SU, Yang RT, Buzanowski MA. Sorbents for air prepurification in air separation. Chem Eng Sci **2000**;55:4827e38
15. M. K. Ram Reddy, Z. P. Xu, G. Q. (Max) Lu and J. C. Diniz da Costa, Ind. Eng. Chem. Res.,**2008**, 47, 7357
16. J.Yang and J.Kim, Korean J. Chem.Eng.**2006**, 23(1), 77-80
17. Hoffman, J.S and Pennline, H. W., , Proc. of the 17th Annual International Pittsburgh Coal Conference, **2000**
18. Reijers HThJ, Boon J, Elzinga GD, Cobden PD, Haije WG, van den Brink RW. Modeling study of the sorption-enhanced reaction process for CO<sub>2</sub> capture. I. Model development and validation. Ind Eng Chem. Res **2009**;48:6966e74
19. Ding Y, Alpay E. Eluilbria and kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on hydrotalcite adsorbent. Chem Eng Sci **2000**;55:3461e74
20. Lee KB, Verdooren A, Caram HS, Sircar S. Chemisorption of carbon dioxide on potassium-carbonate-promoted hydrotalcite. J Colloid Interface Sci **2007**;308:309
21. E. L. G. Oliveira, C. A. Grande and A. E. Rodrigues, Sep. Purif. Technol., **2008**, 62, 13
22. Meis, PhD Thesis, Supported modified hydrotalcites assorbent for CO<sub>2</sub> capture, **2010**
23. H. Knozinger, J.Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Volume 3 Edited by G. Ertl
24. Vaccari et al, Hydrotalcite-tye anion clays: preparation, properties and application, Catalysis today, **1991**, 11, 173-301
25. Besse et al., Double layered hydroxide synthesis and post synthesis modification, Nova science publisher, **2006**, Edited by Vincent Rives 1-39.
26. Narayanan, S. and Krishna, K., "Hydrotalcite-supported palladium catalysts," Appl. Catal. A, **1998**, 174, 221
27. The Nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral, journal of catalysis , **1986**,101, 352-359.
28. Fogler, Elemento fChemical Reaction Engineering, 3<sup>rd</sup> edition, **1999** 15, 60.
29. S. Ordonez et al., Adsorption of CO<sub>2</sub> on Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides: Sorption Mechanisms and Consequences for Adsorption Irreversibility, Ind. Eng. Chem. Res. **2010**, 49, 3663–3671
30. L. Di Felice et al., International Journal of Chemical Reactor Engineering, **2011**, 9, Article A55

31. S. Walspurger et al., The Crucial Role of the K<sup>+</sup>-Aluminium Oxide Interaction in K-Promoted Alumina- and Hydrotalcite-Based Materials for CO<sub>2</sub> Sorption at High Temperatures, *ChemSusChem* **2008**, 1, 643–650
32. Zevenhoven et al., Production of Magnesium hydroxide from magnesium silicate for the purpose of CO<sub>2</sub> mineralization-Part 2 :Mg extraction modeling and application to different Mg silicate rocks, , *Mineral Engineering* 30, **2012**, 87-94
33. Selow (W, Van Den Brink) et al., Performance of SEWGS as a pre-combustion capture CO<sub>2</sub> technology, *REnergy procedia*, **2009**, 689-696
34. Selow et al, Improved sorbent for sorption –enhanced water gas shift process, , *Energy Procedia* 4, **2011**, 1090-1095

## Abbreviazioni ed acronimi

WGS: water gas shift

SERP *Sorption Enhanced reaction processes*

SER *sorption enhanced reforming*

SEWGS *sorption enhanced water gas shift*

NGCC Natural Gas Combustion cycle

CCS CO<sub>2</sub> capture and storage

SEM scanning electron microscope

EDX Energy Dispersive X-ray spectroscopy

XRD X-Ray Diffraction

BET Brunauer-Emmett-Teller

BJH Barrett-Joyner-Halenda

MEA monoetanolamina

DEA dietanolamina

MDEA metildietanolamina

SCR Selective Catalytic Reduction

PSA Pressure Swing Adsorption

ESA Electric Swing Adsorption

TSA Temperature Swing Adsorption

LOS Li oxides

LZC Li-zirconate

HT Hydrotalcite

ComHT20k commercial hydrotalcite+ 20% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

ComHT50k commercial hydrotalcite+ 50% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

SynHT synthesized hydrotalcite

SynHT20k synthesized hydrotalcite +20K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Mg30k MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> + 30% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

MgOCaCO<sub>3</sub> Dolomite parzialmente calcinata

H<sub>5</sub> Hold-up fase solida

H<sub>6</sub> Hold-up fase gassosa

H<sub>7</sub> Hold up totale

## Curriculum scientifico del gruppo di lavoro

**Pier Ugo Foscolo**

### Dati Personali

Nato a Roma il 24 novembre 1948

Sposato, due figli

Laurea con lode (1972) in Ingegneria Chimica all'Università "La Sapienza", Roma

Professore ordinario di Reattori Chimici

Preside della Facoltà di Ingegneria dell'Università dell'Aquila

### Esperienze Professionali

Professore Ordinario (1989 - ad oggi)

Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali dell'Università dell'Aquila

Professore Associato (1983 - 1989)

Università dell'Aquila

Research Associate (1980 - 1982)

Dipartimento di Ingegneria Chimica e Biochimica, University College London, UK

Ricercatore (1974 - 1979)

Università dell'Aquila

### Membro delle Società Professionali

- AIChE, American Institute of Chemical Engineers
- AIDIC, Associazione Italiana di Ingegneria Chimica

### Principali attività

- Coordinatore del Progetto Europeo UNifHY (2012-2015) dal titolo "UNIQUE gasifier for hydrogen production" (Proposal N. 299732), presentato nell'ambito del CIRPS (centro interuniversitario di ricerca per lo sviluppo sostenibile). Questo progetto, ammesso al finanziamento dalla Commissione Europea, è attualmente in fase di negoziazione. La proposta mira a sviluppare un processo di gassificazione della biomassa con vapore, integrato con la purificazione del gas di sintesi per la produzione di idrogeno puro. Esso si basa sull'utilizzo di componenti di impianto di comprovate prestazioni e affidabilità (sistema di gassificazione UNIQUE, accoppiato con depurazione dei gas caldi e condizionamento catalitico, reazione di shift del gas d'acqua, Pressure Swing Adsorption per la separazione dell'idrogeno puro).
- Coordinatore del Progetto Europeo UNIQUE 211517 (2007 - 2010) dal titolo "Integration of particulate abatement, removal of trace elements and tar reforming in one biomass steam gasification reactor yielding high purity syngas for efficient CHP and power plants". Questo progetto è stato finanziato dalla Commissione Europea come risultato del primo bando sul tema Energia del 7 programma quadro dell'UE, ottenendo 14.5/15 punti nella valutazione, il miglior punteggio tra migliaia di proposte che sono state presentate da tutta Europa. Il risultato principale delle ricerche è stato quello di sviluppare una versione compatta di un gassificatore, integrando la gassificazione con vapore della biomassa, la pulizia a caldo dei gas e il sistema di condizionamento catalitico in un unico reattore.
- Coordinatore del progetto finanziato dalla UE ENK3-CT2000-0314 (2001 - 2004) "Biomass-gasification and fuel-cell coupling via high-temperature gas clean-up for decentralised electricity generation with improved efficiency". L'impianto pilota (500 kWth) di gassificazione della biomassa in Trisaia (ENEA) è stato dotato di una sezione di pulizia del gas combustibile, che serve ad alimentare una cella a combustibile a carbonati fusi (MCFC). Inoltre, le attività di ricerca hanno riguardato ulteriori studi sulla reattività del catalizzatore, sulla simulazione del sistema integrato e modellazione CFD del gassificatore.
- Leader del gruppo di ricerca dell'Università degli Studi dell'Aquila nel progetto finanziato dalla UE JOR3-CT98-0196 (1998 - 2000) "Hydrogen-rich gas from biomass steam gasification". Un'unità pilota da 500kWth è stata realizzata, secondo la tipologia di un doppio reattore, a letto fluidizzato circolante internamente, in grado di produrre un gas combustibile con un elevato potere calorifico (tenore di azoto quasi trascurabile). L'impianto è situato nel centro di ricerca Trisaia dell'ENEA. Le prove di gassificazione

effettuate presso l'Università dell'Aquila hanno permesso di verificare le prestazioni di un nuovo catalizzatore a base di nichel sviluppato nel progetto, da utilizzare come materiale del letto nel gassificatore, per il cracking e il reforming del tar e per migliorare il contenuto di idrogeno nel gas prodotto.

- Coordinatore del progetto finanziato dalla UE JOR3-CT95-0037 (1995 - 1997) "Production of hydrogen-rich gas by biomass gasification: application to small-scale, fuel cell electricity generation in rural areas". Oltre al coordinamento di tutto il progetto, il gruppo di ricerca ha lavorato sulla fattibilità del sistema integrato e l'analisi dei costi.
- Coordinatore della Unità dell'Università dell'Aquila nel progetto Europeo TEMPUS IV "Chemical Engineering: Curriculum development and international recognition" (2009 -).
- Coordinatore del Progetto Tempus Tacis JEP-10096 in Ingegneria Chimica, che ha coinvolto Italia, Regno Unito e il Kazakistan (1995 - 1998); professore onorario presso la Kazakh National Technical University, Almaty.
- Coordinatore di progetti di ricerca finanziati da istituzioni pubbliche italiane e da industrie del settore, tra questi:
  1. MIUR (Ministero Istruzione Università e Ricerca). "Similitudine fluidodinamica in reattori a letto fluidizzato";
  2. LONZA S.p.A. "Fluidodinamica dei reattori a letto fluidizzato";
  3. EUROPEAN VINYL CORPORATION S.p.A. "Studi di modelli freddi di reattori a letto fluidizzato";
  4. ENTE NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE L'ENERGIA E L'AMBIENTE (ENEA) "Tecnologie di gassificazione a letto fluidizzato di rifiuti agro-industriali per la produzione di energia elettrica"; "Processi ad emissioni zero per la produzione di un gas ricco di idrogeno da gassificazione del carbone";
  5. PALL SCHUMACHER GmbH "Filtrazione di gas e filtrazione catalitica ad alta temperatura".
  6. ENI - centro ricerche energie non convenzionali "combinazione di gassificazione di biomasse con la produzione di idrocarburi con processo FT".
- Presidente del corso di laurea in Ingegneria Chimica presso l'Università dell'Aquila (2000 - 2003).
- Membro del consiglio di amministrazione dell'Università dell'Aquila (2004 - 2007).
- Preside della Facoltà di Ingegneria presso l'Università dell'Aquila (2007 - oggi).
- Membro del comitato scientifico di numerose conferenze internazionali, tra le quali la World Chemical Engineering Conference (Glasgow - UK - August 2007), e la Int. Conf. on Polygeneration Strategies (Vienna - Austria - September 2009).
- Chairman del comitato scientifico della Fluid-Particle Interaction Conference, Davos, Svizzera, Maggio 1993, organizzata da Engineering Foundation, New York.
- Visiting professor all'Università Louis Pasteur di Strasburgo (Giugno-Luglio 2008).
- Reviewer di: Chemical Engineering Science, AIChE Journal, International Journal of Multiphase Flow, Industrial and Engineering Chemistry Research, Powder Technology, International Journal of Hydrogen Energy, ecc.
- Autore di oltre un centinaio di articoli su riviste scientifiche internazionali e convegni.
- Nominato esperto dalla Commissione europea per la valutazione delle proposte di ricerca nel campo delle fonti energetiche rinnovabili.
- Relatore di numerosi progetti di dottorato di ricerca, tra questi, uno in cotutela con l'Università di Strasburgo sulla cattura di CO<sub>2</sub> per mezzo di un sorbente solido.

### **Katia Gallucci**

Laurea in Ingegneria Chimica presso l'Università degli Studi di L'Aquila nel 2000, votazione 110/110 e lode. Dottorato in Ingegneria e Modellistica Fisico Matematica nel 2004

### **ATTIVITÀ DI RICERCA**

Gennaio-Luglio 2002: Collaborazione presso la University College London in merito alla simulazione del "Particle Bed Model" utilizzando il software commerciale CFX-4 (Borsa di studio Erasmus)

2003-2005 Partecipazione al progetto PRIN2003 "Caratterizzazione sperimentale e modelli di simulazione per sistemi fluido-solido granulari nell'industria di processo"

Maggio-Ottobre 2004: Contratto di collaborazione tecnica-scientifica presso l'Università degli studi di L'Aquila "Studio sperimentale dei criteri per la valutazione della qualità della fluidizzazione"

Ottobre 2004-Ottobre 2005: Assegno di ricerca annuale nel settore scientifico-disciplinare: ING-IND/26 - Teoria dello Sviluppo dei Processi Chimici; ING-IND/24 - Principi di Ingegneria Chimica; ING-IND/25 - Impianti Chimici dal titolo: "Caratterizzazione Sperimentale e Modellistica di apparecchiature a letto fluidizzato"

Ottobre-Novembre 2005: Contratto di collaborazione occasionale presso l'Università degli studi di L'Aquila "Studio della fluidizzazione omogenea: collaborazione per la documentazione finale e presentazione dei risultati sperimentali"

2005-2007 Partecipazione al progetto PRIN2005 "Studi su meccanismi chiave del comportamento di letti fluidizzati e loro implementazione in strumenti di simulazione numerica per applicazioni nell'industria di processo".

Marzo-Giugno 2006: Contratto di collaborazione tecnica-scientifica presso l'Università degli studi di L'Aquila "Misura dell'onda dinamica in letti omogenei"

Febbraio-Maggio 2007: Contratto di collaborazione occasionale presso il Distretto Tecnologico IMAST Scarl (Portici, NA) sul progetto PIROS "Progettazione Integrata di componenti multifunzionali per applicazioni in sistemi del settore ferrotranviario e dei vettori di medie dimensioni, associata alla Realizzazione di Speciali "facilities" per prove e qualificazioni di materiali in condizioni di fiamma"

Giugno 2006-Giugno 2007: Assegno di ricerca annuale nel settore scientifico-disciplinare: ING-IND/26 - Teoria dello Sviluppo dei Processi Chimici; ING-IND/24 - Principi di Ingegneria Chimica; ING-IND/25 - Impianti Chimici dal titolo: "Idro-gassificazione del carbone e sequestrazione della anidride carbonica con ossido di calcio"

Agosto-Novembre 2007: Contratto di collaborazione tecnica-scientifica presso l'Università degli studi di L'Aquila "Ricerca sperimentale su vari aspetti della qualità della fluidizzazione".

Dicembre 2007-Novembre 2008: Assegno di ricerca annuale nel settore scientifico-disciplinare: ING-IND/26 - Teoria dello Sviluppo dei Processi Chimici dal titolo: "Studi su meccanismi chiave del comportamento di letti fluidizzati per applicazioni nell'industria di processo"

Dicembre 2008-Marzo 2012: Contratto di Ricercatore a tempo determinato (art.1 comma 14 L. 230/05), finanziato nell'ambito del Progetto di Ricerca Europeo UNIQUE: "Integration of particulate abatement, removal of trace elements and tar reforming in one biomass steam gasification reactor yielding high purity syngas for efficient CHP and power plants"

Aprile 2012: Ricercatore non confermato, Settore: ING-IND/27 Chimica Industriale e Tecnologica, Settore concorsuale: 09/D3.

Autrice di 49 pubblicazioni di cui 13 articoli su riviste internazionali, 4 contributi in volumi.

### **Francesca Micheli**

Dicembre 2011 Vincitrice borsa presso la scuola di dottorato di "Sistemi e metodi per il management delle energie elettrica e termica da fonti rinnovabili ed assimilate e per il costruire sostenibile."

Titolo: Clean Coal technologies: CO<sub>2</sub> capture

Laurea Specialistica 2011 in Ingegneria chimica di processo presso l'Università degli studi de L'Aquila, Titolo tesi: "valorizzazione della gassificazione di biomasse: studio di configurazioni impiantistiche per la produzione e la purificazione del metano"; Relatore: Pier Ugo Foscolo; Correlatore: Katia Gallucci.

Marzo-Agosto 2009 Progetto Leonardo Energie rinnovabili "Sky and Earth", Dublin, Ireland.

Laurea triennale 2008 in Ingegneria Chimica presso l'Università degli studi de L'Aquila, Titolo tesi: "Studi sperimentali con tracciante colorato di sistemi a miscelamento perfetto" Relatore: Prof.Lorenzo Gibilaro. Lavori presentati:

1. Zhenissova, F. Micheli, K. Gallucci, P.U. Foscolo, L. Rossi. Hydrotalcites activated for CO<sub>2</sub> sorption at high temperature (500-700 K). In: CONVEGNO GRICU 2012. 16-19 September 2012. Montesilvano (PE), Italy - key note speech

2. F. Micheli, A. Zhenissova, K. Gallucci, P.U. Foscolo (2012). Experimental testing of CO<sub>2</sub> sorption materials for pure hydrogen production. In: CONVEGNO GRICU 2012. 16-19 September 2012. Montesilvano (PE), Italy
3. F. Micheli, K. Gallucci, P.U. Foscolo (2012). Dal biogas al biometano: sistemi PSA. BIO-METHANE REGIONS IEE Seminario tecnico sul Biogas e Biometano, Aspetti Normativi , Tecnologie, Epplicazioni Pratiche ed Opportunità. 25 Giugno 2012, Pescara, Italy
4. Zhenissova, F. Micheli, K. Gallucci, P.U. Foscolo (2012). Preparation and characterization of hydrotalcites activated for CO<sub>2</sub> sorption and hydrogen production from syngas. In: XVIII National Congress of the Chemistry Division Industrial Italian Chemical Society "LE SFIDE DELLA CHIMICA". 11-14 June 2012. Florence, Italy
5. F. Micheli, A. Zhenissova, K. Gallucci (2012). CO<sub>2</sub> capture by commercial and synthesized hydrotalcites. In: XVIII National Congress of the Chemistry Division Industrial Italian Chemical Society "LE SFIDE DELLA CHIMICA". 11-14 June 2012. Florence, Italy.
6. F. Micheli Valorizzazione della gassificazione di biomasse: studio di configurazioni impiantistiche per la produzione e la purificazione del metano. (2011) Tavola rotonda Energia da Biomassa: Opportunità di sviluppi futuri tra l'innovazione tecnologica e l'economia locale 19.Ottobre.2011 L'Aquila, Italy.