



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo e sperimentazione di sorbenti- catalizzatori per processi SEWGS da correnti gassose multicomponente

Umberto Pasqual Laverdura, Katia Gallucci,
Andrea Romano, Ilaria Aloisi, Pier Ugo Foscolo



SVILUPPO E SPERIMENTAZIONE DI SORBENTI-CATALIZZATORI PER PROCESSI SEWGS DA CORRENTI GASSOSE MULTICOMPONENTE

U. P. Laverdura, K.Gallucci, A. Romano, I. Aloisi, P. U. Foscolo (Università degli Studi dell'Aquila)

Settembre2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico. ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo di sistemi di upgrading dei biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studio sperimentale di sorbenti-catalizzatori per processi SEWGS da correnti gassose multicomponente"

Responsabile scientifico ENEA: Giuseppe Canneto

Responsabile scientifico Università: Pier Ugo Foscolo

Si ringrazia la sig.ra Fabiola Ferrante per le analisi BET-BJH, XRF e FTIR

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
1.1 STATO DELL'ARTE.....	5
1.1.1 <i>Cambiamento climatico e attuali soluzioni</i>	5
1.1.2 <i>Adsorbimento</i>	6
1.1.3 <i>Cattura della CO₂ con il processo di Calcium-looping</i>	7
1.1.4 <i>Sorption enhanced water gas shift (SEWGS)</i>	8
2 LE IDROTALCITI.....	11
2.1 SORBENTI PER LA CATTURA DELLA CO ₂	11
2.2 LE IDROTALCITI E I COMPOSTI IDROTALCITICI.....	12
2.3 METODI DI PREPARAZIONE DELLE IDROTALCITI.....	13
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	16
3.1 SINTESI DELLE IDROTALCITI.....	16
3.2 DESCRIZIONE DELL'APPARATO SPERIMENTALE.....	20
3.2.1 <i>Condizioni operative</i>	21
3.2.2 <i>Sezione di alimentazione</i>	21
3.2.3 <i>Portata d'acqua</i>	23
3.2.4 <i>Microreattore</i>	24
3.2.5 <i>Evaporatore</i>	26
3.2.6 <i>Forno</i>	27
3.2.7 <i>Condensatore e raccoglitore di condensa</i>	27
3.2.8 <i>Riduttore/controllore di pressione e mass flow meter</i>	29
3.2.9 <i>Analizzatore</i>	29
3.2.10 <i>Preparazione di un test con sorbenti</i>	30
3.3 MODELLO DI CATTURA DELLA CO ₂	31
3.4 CARATTERIZZAZIONE.....	32
3.4.1 <i>XRF fluorescenza</i>	32
3.4.2 <i>Analisi FTIR</i>	32
3.4.3 <i>Analisi XRD</i>	34
3.4.4 <i>Porosimetria BET e BJH</i>	35
3.4.5 <i>Scanning electron microscopy (SEM)</i>	35
3.5 DISCUSSIONE DEI RISULTATI.....	37
3.5.1 <i>Caratterizzazione post sintesi</i>	37
3.5.2 <i>Risultati test di cattura della CO₂</i>	44
3.5.3 <i>Caratterizzazione post test</i>	57
4 SIMULAZIONI IN CHEMCAD.....	66
5 CONCLUSIONI.....	69
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	70

Sommario

Una strada perseguibile per produrre metano da fonte rinnovabile, in sostituzione di quello fossile, è attraverso i processi termochimici di gassificazione della biomassa lignocellulosica e successiva metanazione del gas prodotto. Tale gas è noto comunemente come gas naturale sintetico (SNG *Synthetic Natural Gas*), e la sua produzione è stata inclusa nelle linee di attività del Piano Triennale della Ricerca e Sviluppo 2012-2014 contenute nell'accordo di programma tra Ministero dello Sviluppo Economico (MSE) ed ENEA sui temi di Interesse Generale per il Sistema Elettrico Nazionale.

Tra gli aspetti di maggior rilievo in un processo di produzione del SNG da gassificazione di biomassa, vi è il corretto rapporto H_2/CO e la riduzione del contenuto di CO_2 .

Partendo dal lavoro di ricerca delle precedenti annualità è stato rinnovato l'accordo di programma MSE-ENEA con l'Università dell'Aquila e in tale si è proposto di condotto uno studio sperimentale sulla sintesi e la caratterizzazione dei tre sorbenti di natura idrotalcitica a base di Mg-Al, Ca-Al e Mg-Ca-Al con e senza impregnazione con K_2CO_3 , e di valutare il loro comportamento sia nell'ambito della cattura della CO_2 che nell'applicabilità nei processi di Sorption Enhanced Water-Gas Shift (SEWGS), migliorando le performance dei sorbenti precedentemente testati, in vista di un passaggio da scala di laboratorio ad impianto pilota.

I sorbenti sintetizzati sono stati testati con una corrente umida contenente sola CO_2 , il gas con cui sono in grado di interagire promuovendo contemporaneamente la reazione di WGS: in questo modo si cerca di avvicinarsi il più possibile alle condizioni operative di pressione parziale tipiche della WGS, cioè 300-400 °C e 5-30 bar.

Dai risultati emerge che HT2 ha un incremento nella capacità sorbente di oltre il 30-40% a 350 °C, e testato a temperature maggiori arriva ad assorbire 5 mmol/g_{sorbente}. ed esibisce un comportamento ottimale, anche dopo diversi cicli di rigenerazione in TSA con una diminuzione della capacità sorbente minore del 2%.

HT3, il sorbente misto a base di Mg, Ca e Al, ha dimostrato di poter catturare una quantità di CO_2 intermedia tra i risultati di HT1K e HT2, mediamente 2-3 mmol/g_{sorbente} a 600 °C.

Sulla base dei risultati ottenuti, i sorbenti saranno testati all'ENEA di Trisaia con gas reale prodotto da un gassificatore di biomasse a letto fluidizzato a ricircolo interno (ICFBF *Internally Circulating Bubbling Fluidized Bed*).

Al fine di poter avere una più completa descrizione della fenomenologia dei processi di cattura in esame, sui campioni di questi sorbenti sono state eseguite le necessarie caratterizzazioni chimico-fisiche e morfologiche pre e post test: XRF, XRD, BET, SEM-EDX ed FTIR.

1 Introduzione

1.1 Stato dell'arte

1.1.1 Cambiamento climatico e attuali soluzioni

Attualmente, i combustibili fossili coprono ancora la maggior parte della produzione di energia elettrica in Europa, come indicato in Figura 1.1 dall'ENTSO-E(Entso-E 2012), sebbene ci sia stato un effettivo progresso nell'utilizzo delle fonti energetiche rinnovabili per quanto riguarda le tecnologie e l'efficienza di questi sistemi.

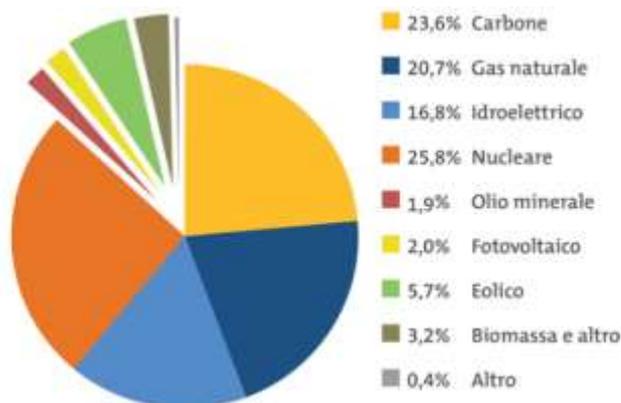


Figura1. Produzione elettrica europea, mix elettrico europeo 2012, fonte (Entso-E 2012) (European Network for Transmission System Operators for Electricity).

Alla combustione di fonti fossili è attribuibile, secondo l'Intergovernmental Panel on Climate Change (Ipcc 2007), circa tre quarti dell'aumento di concentrazione di CO₂ in atmosfera. Inoltre, come è ormai dimostrato da più di uno studio (Manabe and Wetherald 1980)(Cramer et al. 2001)(Norby and Luo 2004)(Scheffer et al. 2006)(Shakun et al. 2012), l'aumento di gas serra in atmosfera è la principale causa del riscaldamento globale. Tra i vari gas serra la CO₂ è responsabile di circa il 60% di questo fenomeno, sebbene a parità di massa con altri GHG(greenhouse gases) non ha lo stesso potenziale di riscaldamento globale.

A livello mondiale è previsto un aumento della richiesta di energia pari al 57%, dovuto allo sviluppo delle nuove nazioni industrializzate (Energy Information Administration 2008), le quali in larga parte utilizzano fonti energetiche di origine fossile, spesso molto inquinanti. L'aumento della richiesta di energia porterà quindi ad un aumento della CO₂ prodotta. Ciò, sempre secondo le proiezioni del report 2012 dell'IPCC, porterà entro il 2100 ad una concentrazione in atmosfera di 570 ppmv di GHG con conseguente aumento della temperatura media globale di circa 1,9 °C; l'International Energy Agency impone, per contenere l'aumento delle temperature, di stabilizzare la concentrazione di GHG intorno a 450 ppmv; per fare ciò è necessaria una riduzione nella produzione di CO₂ di circa il 50% (Chao e Gundersen 2012) nei prossimi cinquanta anni.

Il passaggio alle fonti rinnovabili non può prescindere dallo sviluppo di tecnologie CCS (Carbon Capture and Storage), che hanno un ruolo chiave nella riduzione della produzione di CO₂ negli impianti di potenza. Con CCS si intendono tutte quelle tecnologie che riguardano la cattura della CO₂ da impianti per la produzione di energia, o più in generale da impianti industriali che hanno come loro sottoprodotto CO₂, prima della sua emissione in atmosfera.

L'utilizzo di queste nuove tecnologie non costituisce solo un costo aggiuntivo ma rappresenta una sfida tecnica e scientifica non indifferente. Attualmente la ricerca si basa sulla riduzione del costo dell'impiego del combustibile dovuto al basso rendimento nella rimozione di CO₂ e nell'elevato costo di impianto associato alle apparecchiature per la cattura della CO₂.

1.1.2 Adsorbimento

La CO_2 può essere allontanata da una corrente di gas attraverso l'adsorbimento selettivo su di un sorbente solido con elevata area superficiale. Solitamente sono impiegati sorbenti con elevata area superficiale come zeoliti o carboni attivi.

L'adsorbimento è legato alla combinazione di tre differenti meccanismi (Li et al. 2009)(Ruthven 2011):

1. Equilibrio termodinamico: interazioni adsorbato-superficie del solido all'equilibrio;
2. Ingombro sterico: differenza nella forma o nella dimensione delle molecole rispetto ai pori del materiale sorbente, con esclusione delle molecole con diametro critico;
3. Meccanismo cinetico: differenze nella velocità di diffusione delle molecole attraverso i pori.

Il gas è fatto passare attraverso un letto di materiale sorbente selettivo per la CO_2 che permette agli altri gas di attraversarlo senza problemi. Quando il letto sarà esausto, cioè avrà raggiunto il limite per quanto riguarda la quantità di CO_2 consentita per l'adsorbimento, l'alimentazione sarà fatta passare attraverso un letto "fresco" di materiale sorbente e il primo sarà rigenerato così da rimuovere la CO_2 .

La rigenerazione del letto, anche chiamata desorbimento, può essere effettuata sfruttando la differente capacità sorbente del letto a temperature diverse (temperature swing adsorption, TSA) o a pressioni differenti (pressure swing adsorption, PSA) oppure attraverso l'applicazione di una corrente a basso voltaggio (electro swing adsorption, ESA)(An et al. 2011)(Grande and Rodrigues 2008). Processi che usano PSA e TSA sono di uso comune nella separazione di gas, nella produzione di H_2 e nella rimozione della CO_2 dal gas naturale, come nello schema in Figura 2, con impianti a più letti controllati da più valvole.

Nel processo TSA il materiale è rigenerato a temperature elevate rispetto a quelle comunemente utilizzate nella fase di adsorbimento, e comunque sia compatibili con il materiale stesso. La temperatura del letto può essere aumentata inviando una corrente di gas inerte caldo, attraverso serpentine di riscaldamento direttamente immerse nel letto o attraverso una fornace esterna che circonda il letto. Una volta che è stato eseguito il desorbimento si riporta la temperatura del letto al valore di set point per il processo di adsorbimento, e si può cominciare un nuovo ciclo. Lo svantaggio principale di questa tecnica è rappresentato dai lunghi tempi morti dovuti al riscaldamento ed al raffreddamento del sistema. Per rendere economicamente vantaggioso il processo in TSA si devono utilizzare grandi quantità di sorbente (Poliandri 2013).

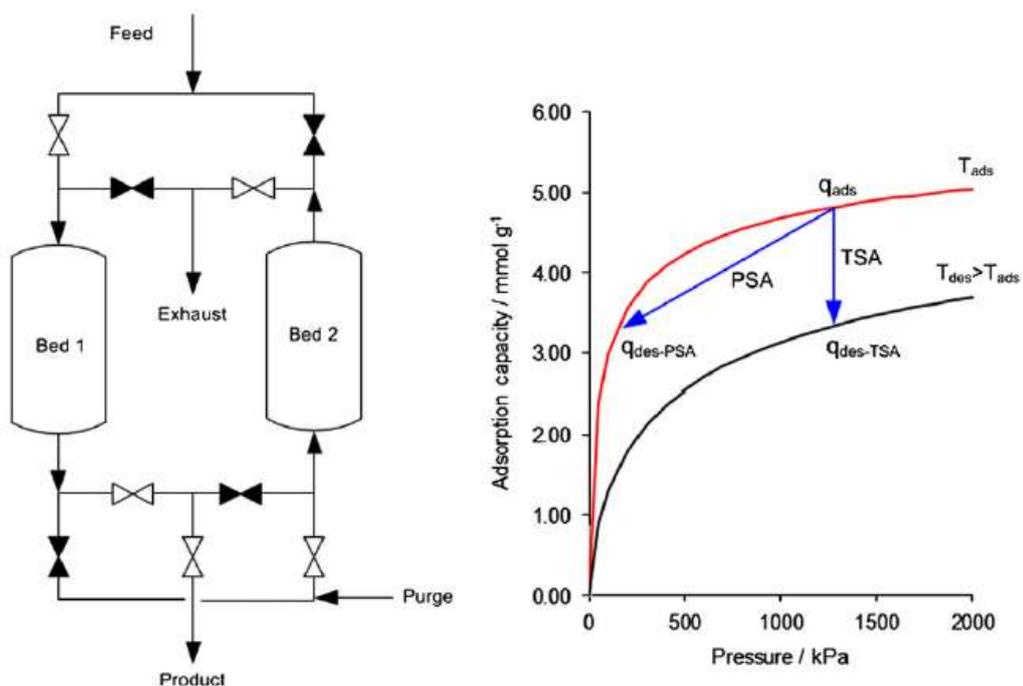


Figura2. Rappresentazione schematica di un processo di adsorbimento con cicli in PSA o TSA (a sinistra), isoterme di adsorbimento per carbone(Rufford et al. 2012).

Se invece si sfrutta la PSA, la fase di adsorbimento è fatta avvenire a pressioni dell'ordine di 400-2000 kPa (4-20 bar) e la fase di desorbimento a pressione atmosferica (Seader and Ernest 2013). Il vantaggio principale della tecnica, rispetto alla TSA, sono i tempi per le fasi di desorbimento notevolmente minori, nell'ordine dei minuti o dei secondi, dato che il letto può essere messo in pressione e depressurizzato velocemente; conseguentemente sono minori le quantità di sorbente necessarie per il processo, rispetto a quelle necessarie per la TSA. Gli impianti PSA più moderni posseggono tre o più letti di adsorbimento a più strati per la rimozione di più composti e pretrattamenti per eliminare specie chimiche che si possono adsorbire più facilmente sul letto impedendo l'adsorbimento della specie che si vuole separare (Cavenati et al. 2006).

La durata dei cicli di adsorbimento e desorbimento influenza la purezza e la portata del gas ottenuto; attualmente si sta lavorando su cicli brevi di adsorbimento e rigenerazione lavorando su apparecchiature ottimizzate per cicli brevi, valvole innovative e sorbenti strutturati. Lo svantaggio di cicli in PSA brevi consiste nelle maggiori frizioni meccaniche a cui sono soggette le particelle, il che comporta una non uniforme resa del letto di sorbente, maggiori perdite di carico nel letto e il danneggiamento delle valvole dovuto al particolato. Una valutazione economica del ciclo in PSA riporta come risultato che la richiesta energetica di impianti in PSA è di circa 170 kWh/tonn_{CO2} contro le 335 kWh/tonn_{CO2} di un impianto di scrubbing con ammine, ciò comporta anche un minore impatto ambientale dei processi innovativi a PSA rispetto ai processi attualmente più utilizzati (Khoo and Tan 2006).

A partire dalle tecnologie già sfruttate l'UE ha sviluppato modelli e processi sperimentali nell'ambito del progetto CAESAR, basato sul lavoro di ricerca dell'FP6 IP.CACHET (CACHET II 2010), alla fine del progetto sono stati individuati quattro processi che potrebbero essere interessanti per la cattura della CO₂: *advanced steam gas reforming* (HyGenSys), tecnologie redox (*chemical looping*), processo a membrane e il processo che prende il nome di *sorption enhanced water gas-shift* (SEWGS). In questo lavoro sono interessanti in particolare il *chemical looping* e i processi SEWGS.

1.1.3 Cattura della CO₂ con il processo di Calcium-looping.

Questo processo sfrutta la reazione reversibile che si instaura tra CaO e CO₂ che forma carbonato di calcio in quello che è chiamato calcium-looping cycle (Yang et al. 2008)(Blamey et al. 2010)(Abanades et al. 2011).

L'utilizzo dell'ossido di calcio è alla base di buona parte di tutti i processi che lavorano a temperature elevate, superiori a 600°C, per la cattura di CO₂ in impianti a emissioni zero. Sono due le reazioni che hanno luogo in questo sistema: in primo luogo avvengono la combustione nel reattore e la carbonatazione, dove la CO₂ prodotta reagisce con CaO per dare il carbonato, il tutto si ha nello stesso reattore così da avere la cattura in-situ dell'anidride carbonica. La reazione che ha luogo è la seguente:



Il range di temperatura ottimale a cui avviene la reazione è tra 650-700°C e dipende dalla pressione parziale della CO₂ nel sistema. Per rigenerare l'ossido che funge da materiale sorbente non si fa altro che aumentare la temperatura finché non è più stabile il carbonato (Figura 3). Il calore per il riscaldamento del solido può essere ottenuto ad esempio bruciando un combustibile secondario come del coke di petrolio.

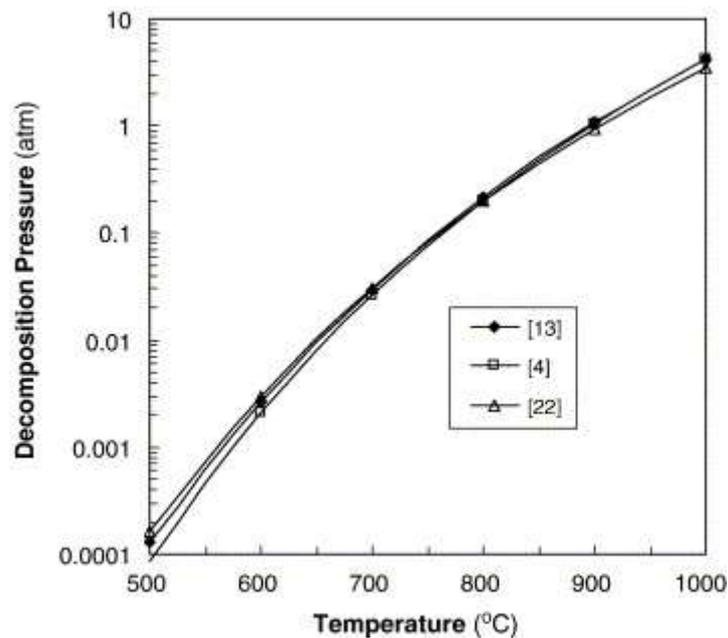


Figura3. Curve di calcinazione del CaCO_3 (B.R. Stanmore and Gilot 2005).



In accordo alla Figura 3 si vede che, a seconda della pressione parziale della CO_2 , la temperatura deve essere aumentata fino ad arrivare a 900°C . La CO_2 così ottenuta nel secondo reattore è stoccata per successivi utilizzi. La reazione di carbonatazione può avvenire sia in-situ che ex-situ e il calore che si ha dalla reazione esotermica (temperatura ottimale $650\text{-}700^\circ\text{C}$) può essere utilizzato per la produzione di vapore. Ci sono dei vantaggi intrinseci nell'utilizzare questo ciclo di carbonatazione-calcinazione, il più importante dei quali è che lavorando ad elevata temperatura, ci sono basse perdite di efficienza ed inoltre questo sistema può essere integrato in un impianto di generazione di energia elettrica con elevato successo.

1.1.4 Sorption enhanced water gas shift (SEWGS)

Una versione particolare della tecnica di cattura in pre-combustione che funziona ad un livello intermedio tra il processo di scrubbing con solventi chimici e il processo calcium-looping ($200\text{-}400^\circ\text{C}$) e che necessita di condizioni di pressure swing per la rigenerazione del letto è chiamato *sorption enhanced water gas shift* (SEWGS), nel quale lo step di conversione del combustibile, solitamente il carbone, e la separazione della CO_2 sono collegati.

Nel processo SEWGS, la reazione di water-gas shift è accoppiata con la reazione di adsorbimento della CO_2 :



Questa tecnica combina la rimozione della CO_2 dal syngas, utilizzando un letto di materiale sorbente ad una temperatura relativamente elevata, con la conversione del monossido di carbonio CO a CO_2 e H_2 utilizzando vapore.

Il syngas a cui è applicata è prodotto da processi di reforming o di gassificazione o da reattori di WGS ad elevata temperatura che alimentano un'unità di SEWGS. Il syngas caldo attraversa il letto sorbente che selettivamente rimuove la CO_2 . L'equilibrio termodinamico della reazione di water-gas shift è quindi spostato verso la produzione di H_2 in accordo al principio di Le Chatelier (Poliandri et al. 2013).

Dopo che l'assorbimento è avvenuto e il materiale smette di assorbire la CO_2 , il letto deve essere rigenerato pulendo con vapore a bassa pressione alimentato in controcorrente (Allam et al. 2005) e da una TSA (Lee et

al. 2008) o una PSA (van Dijk 2012). Si preferisce utilizzare il vapore rispetto ad altri gas inerti in quanto è facilmente separabile attraverso condensazione dello stesso.

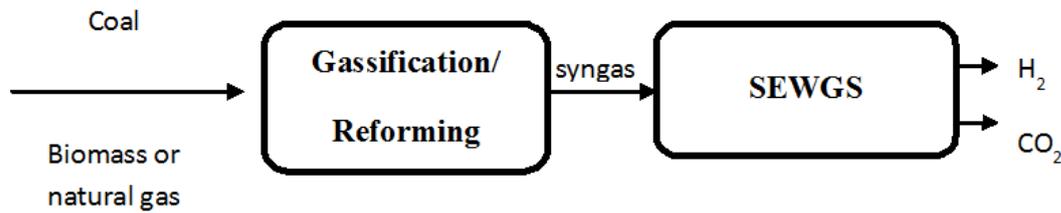


Figura4. Schema a blocchi del processo SEWGS (CAESAR).

La chiave del successo del processo SEWGS è la quantità del vapore necessario a spurgare e pulire il materiale. Wright et al. (2011) mostrano che il processo SEWGS è una tecnologia utilizzabile quando l'alimentazione è costituita da gas naturale e studiano come possa essere applicata ad altri combustibili come il carbone integrando un ciclo di gassificazione(IGCC). Una composizione tipica di syngas alimentato ad un'unità di SEWGS, successiva ad un reattore di WGSR, è mostrata in Tabella 1. Dalla tabella si può dedurre che la composizione del syngas derivato da queste due alimentazioni (gas naturale e carbone) è differente, e dipende sia dalla differente tecnologia che dalla composizione iniziale del combustibile. In particolare la differenza più evidente tra le due composizioni è il più alto contenuto di CO₂ e di umidità residua nel syngas prodotto da carbone, e un minore contenuto di H₂.

Tabella 1. Composizione di ingresso all'unità di SEWGS al variare del combustibile di partenza (Allam et al. 2005).

		Natural gas	Bituminous coal
CO ₂	mol %	12	24
CO	mol %	5	6
H ₂	mol %	42	35
H ₂ O	mol %	8	31
Others (N ₂ , Ar, CH ₄ , H ₂ S)	mol %	33	4

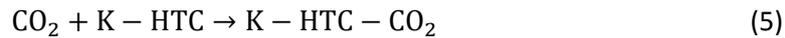
Entrambi i lavori mostrano incoraggianti risultati sia per il gas naturale che per il carbone. La temperatura ottimale per minimizzare il consumo di vapore durante la fase di rigenerazione varia tra 20 e 30 bar. Il rapporto ottimale steam-to-carbon richiesto per rigenerare e pulire il materiale è posto uguale a 2 per essere economicamente vantaggiosa.

I costi di investimento per un impianto che utilizza il processo SEWGS sono, nel caso si volesse utilizzare carbone, due volte più alti rispetto ad un sistema che sfrutta gas naturale come combustibile, soprattutto per le maggiori quantità di CO₂ presenti nel syngas che costituisce l'alimentazione.

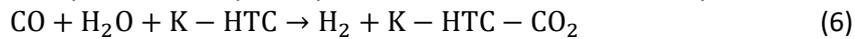
Si stanno studiando nuovi sorbenti per il processo SEWGS; in particolare Bakken ed altri hanno sviluppato in totale 432 nuovi sorbenti e più della metà sono stati testati in condizioni reali in tre cicli di adsorbimento/desorbimento (Bakken et al. 2011). Il sorbente che è stato più studiato è un'idrotalcite promossa con potassio, per mezzo di impregnazione. Nel processo sono impiegati un mix di sorbente e catalizzatori per WGS posti in un letto fisso.

Le prove sperimentali sono state portate avanti in condizioni di pressione di 30 bar e di temperatura compresa tra 350 e 500 °C. L'alimentazione utilizzata è idrogeno ricco in CO e CO₂, è aggiunto vapore per far avvenire la reazione di WGS per spingere sulla produzione di idrogeno, in accordo all'equilibrio di reazione (3).

Nello stesso tempo la CO₂ interagisce con il sorbente, anche se l'esatta natura di questa interazione richiede ulteriori sperimentazioni.



La reazione globale sposta comunque l'equilibrio verso la formazione del prodotto, l'idrogeno:



dove K-HTC, che è l'idrotalcite impregnata con il potassio, mostra delle performance cicliche stabili alle condizioni operative indagate, dall'articolo risulta chiaro che si debbano necessariamente migliorare la capacità di assorbimento del sorbente e la stabilità chimico-fisica dei pellet.

Il sorbente che mostra le migliori performance è un'idrotalcite con magnesio impregnata con carbonato di potassio in condizioni *incipient wetness impregnation* (uno dei sorbenti che verranno testati nel seguente lavoro presenta una composizione simile).

Il gruppo di ricerca dell'ECN, al fine di ottimizzare sorbenti idrotalcitici arricchiti con potassio (van Selow et al. 2011) (Walspurger et al. 2008), hanno confrontato sorbenti con livelli più o meno alti di magnesio, scoprendo che idrotalciti con un contenuto più basso di magnesio sono preferibili, perché negli altri casi la formazione di carbonato di magnesio porta alla degradazione meccanica del materiale, che, anche se rigenerato, mostra una rapida perdita di capacità di assorbimento ciclo dopo ciclo.

I processi SEWGS che operano a temperature elevate sono preferibili a processi che invece hanno bisogno di basse temperature, in quanto non necessitano del raffreddamento del gas da cui si vuole separare la CO₂. Più in generale altri processi che rimuovono la CO₂ spostando un equilibrio di reazione sono chiamati processi SERP, ovvero sia *sorption-enhanced reaction process*.

L'informazione che risulta più interessante per questo lavoro è data dal fatto che la capacità di assorbimento dell'idrotalcite diminuisce all'aumentare delle temperature al di sopra di 400°C. Se ne può vedere l'andamento in Figura 5.

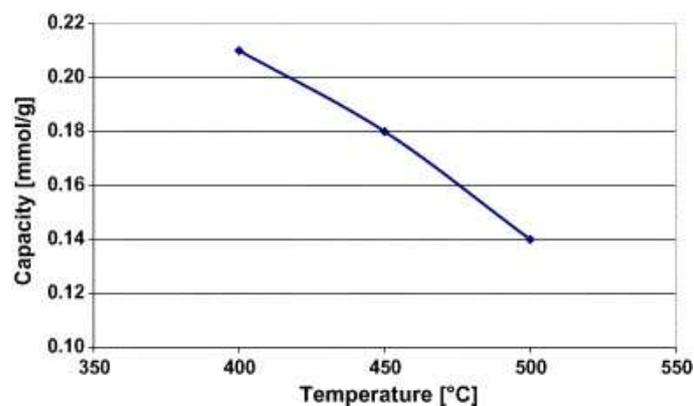


Figura 5. Capacità di assorbimento della CO₂ di un composto idrotalcitico al variare della temperatura del sistema. Portata=100 mL/min, P=1bar, 3g di sorbente, CO₂5%, H₂O 30% in N₂(Cobden et al. 2007).

Lo scopo di questo lavoro è proprio quello di sintetizzare e studiare il comportamento di alcuni sorbenti idrotalcitici, per la cattura della CO₂ da utilizzare poi all'interno di processi per il condizionamento e la pulizia di syngas provenienti da carbone e biomasse. Verranno valutate diverse condizioni di temperatura e pressione per ogni materiale che sarà trattato.

2 Le idrotalciti

Verranno qui analizzati i sorbenti sintetizzati e le metodologie di analisi per le prove di cattura della CO₂ effettuate, mettendo in luce le differenze con le esperienze pregresse e sottolineando le scelte per cui si è optato.

2.1 Sorbenti per la cattura della CO₂

Un passo importante nello sviluppo di processi di assorbimento della CO₂ ad alta temperatura consiste nel trovare sorbenti che siano compatibili con le condizioni di processo tipiche di un sistema SEWGS.

In particolare, affinché un sorbente possa essere preso in considerazione, quale sorbente per processi SEWGS, deve avere alcune proprietà (Rufford et al. 2012):

- deve avere un'elevata selettività verso la CO₂ rispetto ad altri gas che si trovano in miscela con essa;
- un'elevata capacità di assorbire la CO₂;
- cinetiche di adsorbimento/desorbimento veloci;
- stabilità nella capacità di adsorbimento anche dopo diversi cicli ripetuti;
- stabilità chimico-fisica dopo cicli ripetuti;
- rigenerabilità del sorbente non in condizioni estreme di temperatura e pressione;
- una resistenza meccanica delle particelle di sorbente anche dopo diversi cicli di reazione;
- tolleranza all'acqua ed altre impurità.

Molti dei sorbenti investigati che si trovano in letteratura possiedono una o più di queste proprietà. Questi possono essere raggruppati nelle seguenti classi:

- materiali organici ed inorganici, con nano- e meso- pori quali zeoliti, gel di silice (Sircar 2008), carboni attivi ed allumina (Sánchez-Biezma et al. 2011);
- ossidi di metalli alcalini quali dolomite e CaO (Wright et al. 2011);
- ossidi metallici come lo zirconato di litio (LZC) o il tetralitio ortosilicato (LOS);
- materiali composti da strati di idrossidi e/o idrotalciti (Abanades et al. 2004)(Liu et al. 2009).

La prima classe di materiali mostra una più alta capacità di adsorbimento a livelli di temperatura bassi. L'adsorbimento è reversibile in quanto sono bassi i valori del calore isosterico di adsorbimento. La complicazione maggiore con questi sorbenti è che a temperature maggiori di 250°C la capacità di adsorbimento è praticamente nulla. Inoltre, sorbenti polari di questa categoria come il gel di silice, le zeoliti e l'allumina hanno una maggiore propensione a catturare gas polari; sono più selettivi all'adsorbimento dell'H₂O che alla CO₂(Rege et al. 2000).

Come si è già visto in precedenza l'ossido di calcio ha un'elevata affinità nei confronti della CO₂, ad una temperatura superiore ai 500°C. La reazione (2) è quella che avviene tra le due molecole, ad essa è associato un calore di reazione pari a:

$$\Delta H_{298K, carbonatazione} = -183,4 \text{ kJ/mol} \quad (7)$$

con una capacità di adsorbimento, in condizioni di pressione di 1 bar, pari a 11,6 mol/g.

Lo svantaggio principale dell'utilizzo di questo sorbente, è che la capacità operativa di questo sorbente è molto minore di quella stechiometrica, se il sorbente non è portato a temperature maggiori di 900°C. Ciò accade perché la reazione di decomposizione non è termodinamicamente favorita.

Altri svantaggi del CaO sono:

- basse cinetiche di adsorbimento/desorbimento alle temperature di interesse per la WGS;
- la stabilità ciclica del CaO relativa alla cattura della CO₂ è significativamente ridotta dalla formazione di CaCO₃;
- sinterizzazione della superficie attiva di CaO durante la fase di rigenerazione.

Per quanto riguarda LZC e LOS negli ultimi anni sono stati ampiamente studiati in quanto possono chemisorbire la CO₂ ad elevate temperature (Halabi et al. 2011). Questo anche se le temperature di rigenerazione sono piuttosto elevate, 900°C per LZC e 700°C per LOS, sempre a causa delle cinetiche di reazione lente e dell'elevato calore di reazione.



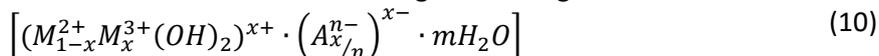
Tra tutta questa varietà di sorbenti sembra che i materiali a base di idrotalciti siano i più promettenti, perché:

- cinetiche di adsorbimento/desorbimento adeguate;
- capacità di adsorbimento della CO₂ stabile dopo diversi cicli;
- la temperatura ottimale di adsorbimento è intorno alla temperatura ottimale per la reazione di WGS (200-400°C);
- buona resistenza meccanica ad alte temperature.

2.2 Le idrotalciti e i composti idrotalcitici

Le idrotalciti e i composti idrotalcitici, più in generale noti come *hydrotalcites-like compounds* HTlcs, appartengono alla classe delle argille anioniche basiche anche conosciute come *mixed-metal layered hydroxides* e *double layered hydroxides* (LDHs).

LDHs sono noti ormai da lungo tempo nel campo scientifico, sin dalla scoperta dell'idrotalcite minerale. La formula (11) rappresenta la formula stechiometrica generale degli HTlcs.



dove:

- M^{2+} è uno ione bivalente che può essere Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , etc.;
- M^{3+} è uno ione trivalente che può essere Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , etc.;
- A^{n-} è lo ione di inter-layer di valenza n , che solitamente può essere CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , OH^- , etc.;
- x è normalmente compreso tra 0,17 e 0,33, anche se sembra non ci siano limitazioni.

Infatti questi composti sono caratterizzati da una struttura a *double layer* (doppio strato), come quella rappresentata in Figura 6. La struttura è neutra e costituita da: strati di brucite, ovvero sia composta da cationi M^{2+} coordinati ottaedricamente con anioni OH⁻, o composti simili caricati positivamente che convivono con interstrati caricati negativamente. La prima struttura è dovuta ai cationi trivalenti che sostituiscono alcuni cationi della brucite, mentre gli *interlayer* negativi sono formati da anioni contenenti acqua che si trovano localizzati tra due strati di brucite e fondamentalmente servono a bilanciare la carica positiva degli strati.

HTlcs sono generalmente utilizzati solo dopo un trattamento termico che induce la deidratazione, deidrossilazione e la perdita degli anioni di compensazione, facendo sì che si ottengano i rispettivi ossidi che presentano delle interessanti proprietà come: elevata area superficiale, proprietà basiche sui siti attivi, capacità di formare mix di ossidi misti con dimensione dei cristalli molto piccole ed effetto memoria.

Un HTlcs che ha subito un trattamento termico può essere impiegato come precursore, supporto per catalizzatori, catalizzatore o sorbente per la CO₂, stabilizzatore per polimeri, come setaccio molecolare, ritardanti di fiamma, anticorrosivo, ha applicazioni in campo medico, materiale conduttore in elettrodi (Zhenissova et al. 2014), e per la cosmesi (Perioli et al. 2008).

L'impiego di un'idrotalcite, che risulta essere più interessante ai fini di questo lavoro, è come sorbente per la CO₂ a causa della forte basicità dei siti attivi disposti sulla sua superficie, che promuovono la reazione con la CO₂, che per definizione è un "gas acido", in accordo alla teoria acido/base di Lewis.

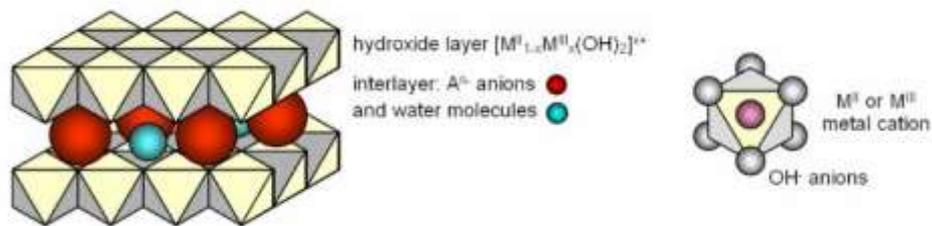
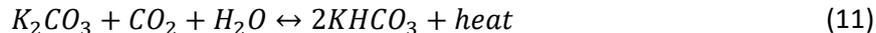


Figura 6. Struttura schematica di un'idrotalcite.

Tra le idrotalciti naturali la più interessante sembra essere l'idrotalcite a base di Mg/Al che presenta un'elevata selettività alla cattura della CO_2 ad elevate temperature. Questo permette di utilizzarle con i gas ricchi di CO_2 senza raffreddare quest'ultimo nei processi di SEWGS e di SERP. L'HTlcs naturale che presenta la maggiore capacità sorbente sembra essere l'idrotalcite con un rapporto Mg/Al pari a 2 (Yang and Kim 2006), per valori superiori essa diminuisce.

Quando un'idrotalcite è calcinata all'aria o in N_2 , a partire da $200\text{ }^\circ\text{C}$ si comincia ad osservare il rilascio di H_2O . In un range di temperature che varia tra $200\text{ }^\circ\text{C}$ e $500\text{ }^\circ\text{C}$, si cominciano ad osservare le reazioni di decarbonatazione e di deidrossilazione, che portano ad un aumento della superficie specifica del solido dovuta alla formazione di una struttura composta dagli ossidi di Mg e Al, struttura che ha una stabilità termica a temperature moderatamente elevate. Quando il materiale non è più riscaldato, può essere ricondotto alla condizione iniziale ponendolo a contatto con una soluzione acquosa contenente carbonato. Questa proprietà è chiamata effetto memoria e può essere sfruttata per far operare il sorbente in condizioni cicliche, come cicli di adsorbimento/desorbimento. Hoffman and Pennline (2001) riportano che la capacità sorbente delle idrotalciti può essere aumentata attraverso l'impregnazione con carbonato di potassio K_2CO_3 , in rispetto alla reazione:



una reazione reversibile, che permette la rigenerazione del sorbente. L'incremento di basicità del sorbente, causato dall'impregnazione con carbonato di potassio sembra avere anche un effetto positivo sulla capacità di assorbimento della CO_2 del sorbente.

2.3 Metodi di preparazione delle idrotalciti

La composizione chimica (natura e quantità di cationi ed anioni) è il parametro fondamentale per determinare la basicità di un'idrotalcite, e quindi la sua capacità di adsorbimento della CO_2 . Tuttavia per arrivare ad una precisa composizione chimica è fondamentale il processo di sintesi. L'insieme di tutti gli step e di tutte le condizioni di reazione dei precursori, influenzano il sorbente finale che si ottiene (Climent 2004). Per sintetizzare un'idrotalcite solitamente si procede attraverso la coprecipitazione, nella quale si utilizza una soluzione contenente i cationi M^{2+} e M^{3+} e le varie specie anioniche che si vogliono disperdere all'interno del sorbente. Il rapporto M^{2+}/M^{3+} può essere variato a piacimento solo per alcune tipologie di composti, per le altre deve essere mantenuto in un range ristretto. La flessibilità di questo parametro incide anche sulle proprietà di tutto il sorbente, in quanto al variare del rapporto si può avere un aumento o una diminuzione della distanza tra gli strati.

Il vantaggio principale nell'utilizzare la coprecipitazione è che si possono disperdere una grande varietà di specie anioniche all'interno della struttura a strati. Affinché si abbia la contemporanea precipitazione delle specie anioniche di interesse per la sintesi è necessario operare in condizioni di sovrassaturazione; ciò si realizza controllando il pH della soluzione che si sta preparando. Si deve, in genere, mantenere il pH della soluzione ad un valore maggiore o uguale a quello in corrispondenza del quale precipita l'ossido più solubile tra quelli presi in considerazione (Cavani et al. 1991). Una volta eseguita la coprecipitazione possono seguire trattamenti di invecchiamento atti ad aumentare la cristallinità all'interno del sorbente.

In genere la coprecipitazione può essere eseguita con due modalità differenti: la *precipitazione a basso grado di sovrassaturazione* e la *precipitazione ad alto grado di sovrassaturazione*.

– **Precipitazione a basso grado di sovrassaturazione.**

Si realizza mediante la lenta aggiunta di una miscela contenente gli ioni metallici M^{2+} e M^{3+} in un reattore contenente una soluzione che contiene gli anioni che si vogliono disperdere all'interno della struttura dell'idrotalcite. Una seconda soluzione basica viene aggiunta per mantenere il pH in condizioni tali da avere sovrassaturazione degli anioni che dovranno essere inseriti nella struttura. Essi devono essere in eccesso altrimenti si avrà una sostituzione nella struttura degli anioni di interesse con gli anioni della soluzione acida. In genere come precursori si utilizzano nitrati o sali di cloro, in quanto l'idrotalcite ha una bassa affinità con questi anioni; essa risulta invece molto affine allo ione carbonato.

Un vantaggio di tale tecnica è quello di permettere uno stretto controllo della densità di carica della struttura (rapporto M^{2+}/M^{3+}) a seguito del controllo del pH della soluzione. Inoltre il basso grado di sovrassaturazione permette di ottenere composti più cristallini di quelli che si possono ottenere con l'altra tecnica, in quanto nell'altro caso la nucleazione è maggiore della velocità di crescita dei cristalli.

In letteratura si possono trovare riferimenti di idrotalciti preparate utilizzando questa tecnica come ad esempio in Velu et al. (1998) dove è preparato un catalizzatore per l'idrossilazione selettiva del fenolo a base di idrotalcite con aggiunta di Zr^{4+} , oppure Prinetto et al. (2000) che riportano la preparazione di idrotalciti Mg/Al e Ni/Al.

– **Precipitazione ad alto grado di sovrassaturazione.**

Questo metodo richiede l'aggiunta di una soluzione acida contenente gli ioni bivalenti e trivalenti ad una soluzione alcalina contenente gli anioni desiderati. Una preparazione come questa porta alla formazione di materiali amorfi o poco cristallini, dato l'elevato numero di siti di nucleazione. Inoltre a causa dell'instabilità del pH durante la sintesi possono formarsi impurità che cambiano il rapporto M^{2+}/M^{3+} rendendolo diverso da quello desiderato. Sono pertanto necessari trattamenti termici di invecchiamento per aumentare la cristallinità del composto.

Questa tecnica è stata la prima ad essere utilizzata nella preparazione di precursori catalitici a base di idrotalcite. Idrotalciti a base di Mg/Al- CO_3 , Ni/Al- CO_3 , Co/Mg/Al- CO_3 , Co/Mg/Al/Mn- CO_3 e Ni/Cr/Al- CO_3 sono state sintetizzate utilizzando una soluzione contenente $NaHCO_3$.

Recentemente sono state preparate idrotalciti per la cattura di CO_2 a temperatura elevata (300 - 500 °C) "rinforzate" con metalli (Othman e Fernando 2011): nitrato di magnesio e di alluminio in rapporto molare Mg/Al pari a 3, sono stati collocati in un becher con carbonato di potassio e di saccarosio, glucosio, fruttosio o glicina. La miscela è stata riscaldata ad 80°C per 5 minuti. Dopo diversi step di lavorazione si è ottenuta una pasta che è stata trasferita in un crogiuolo e cotta in forno a 450 °C per poco più di 5 minuti, per produrre la miscela di ossidi. Il campione è stato macinato e posto in un becher a cui si è aggiunta una miscela 0,1M di K_2CO_3 . Il prodotto è stato agitato per 5 minuti filtrato e lavato con acqua deionizzata per poi essere essiccato a 120 °C per 20 minuti per produrre un campione ricristallizzato di idrotalcite, che è messo a contatto con carbonato di sodio. Gli autori hanno osservato che utilizzando la giusta combinazione di K e Na per riattivare l'idrotalcite si hanno effetti positivi sulla sua capacità sorbente.

Sempre impregnando con K_2CO_3 , tre tipi di idrotalciti commerciali (MG30, MG50 e MG70 della Sasol Germany GmbH), sono state impiegate dopo calcinazione in aria statica a 550°C per sei ore (Lee et al. 2010). Le idrotalciti sono impregnate con una soluzione di carbonato e successivamente essiccate sotto vuoto a 110 °C, la procedura è ripetuta diverse volte per facilitare la distribuzione del carbonato sulla superficie dell'idrotalcite. Infine i campioni sono stati ricalcinati all'aria a 550 °C per sei ore. Le idrotalciti così preparate non hanno assorbito in modo evidente la CO_2 .

Meis et al. (2009), nella preparazione di idrotalciti non supportate, sono partiti da una soluzione acquosa contenente NaOH e Na_2CO_3 . Aggiungendo questa goccia a goccia ad una soluzione acquosa di $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e di $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ si ottiene una sospensione bianca che è stata lasciata maturare, sotto forte agitazione, a 25°C per 24h. Successivamente la sospensione è stata filtrata e lavata a lungo con acqua demineralizzata. Il campione è stato essiccato per 24 ore a 120 °C. Per aumentare la dimensione dei cristalliti, la maturazione è stata fatta anche a 40, 60 e 80 °C. Anche la temperatura di invecchiamento è stata variata tra 100, 120, 140 e 160 °C in autoclave. La miscela di sintesi è stata agitata per un'ora a temperatura ambiente e il precipitato

è stato versato in un supporto di Teflon, posto in un'autoclave di acciaio inossidabile rotante, dove è stato invecchiato per altre 16 ore alla temperatura desiderata. Il campione, infine, è stato nuovamente filtrato, lavato a lungo con acqua demineralizzata ed essiccato per 24 ore a 120°C. Una preparazione alternativa delle idrocalciti, sviluppata da Ogawa and Kaiho (2002), fa uso di una soluzione 0,1 moli di $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0,05 moli di $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e 0,75 moli di urea. Essa è vigorosamente agitata e riscaldata a 90 °C, e mantenuta a questa temperatura per 24 ore. Il pH è aumentato da 3,0 a circa 9,0 alla fine della reazione. La sospensione bianca risultante è quindi filtrata, lavata ed essiccata a 120 °C per 24 ore.

Diversi campioni di idrocalciti sono stati sintetizzati mediante precipitazione convenzionale e coprecipitazione da Sharma et al. (2008) con tre rapporti molari tra i cationi: 1,7:1, 2:1 e 3:1 partendo da due soluzioni, una chiamata A con diverse concentrazioni molari di Mg e Al. La soluzione che è aggiunta contiene carbonato di sodio Na_2CO_3 (in rapporto 1:1 con il nitrato di magnesio), disciolto in 100 mL di NaOH (2,2 M). L'aggiunta della soluzione A alla soluzione B è fatta con uno dei metodi di seguito descritti.

– **Precipitazione a pH variabile.**

La soluzione A è lentamente aggiunta alla soluzione B alla velocità di flusso di 0,5- 1,0 mL/min. Il metodo è detto a pH variabile perché il pH cambia nel tempo quando la soluzione acida viene aggiunta alla basica.

– **Coprecipitazione o precipitazione a pH costante.**

Entrambe le soluzioni sono aggiunte contemporaneamente in un contenitore, in cui è già presente un battente di acqua deionizzata, ad una portata di 8-10 mL/min. È detto a pH costante perché la soluzione acida e quella basica, aventi analoghe molarità, sono aggiunte simultaneamente in modo tale che il pH della soluzione sia stabile durante il processo. Nello studio dell'effetto delle dimensioni delle particelle sulla diffusione della CO_2 , Dadwhal et al. (2008) hanno ottenuto idrocalciti con il metodo proposto da Yang et al. (2005). In questo metodo, 140 mL di una soluzione contenente 0,7 mol di NaOH e 0,18 mol di Na_2CO_3 sono stati aggiunti tutti in una volta ad una seconda soluzione contenente 0,115 mol di $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (90 mL) e 0,04 mol di $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (90 mL) (corrispondenti ad un rapporto Mg/Al pari a 2,87), sotto vigorosa agitazione. Il gel denso ottenuto è stato invecchiato per 24 ore a 60 °C, filtrato e lavato con acqua distillata ed è stato poi essiccato a 60 °C. L'analisi ICP MS del materiale risultante indicherebbe che il rapporto molare Mg/Al è ~2,9 ed è prossimo al rapporto Mg/Al dei sali iniziali.

Ram Reddy et al. (2008) hanno utilizzato un'altra tecnica di coprecipitazione impiegando soluzioni 1 M di $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e di $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, mescolate insieme nel rapporto molare di interesse e poi 200 mL della soluzione ottenuta è stata aggiunta a una soluzione contenente NaOH e Na_2CO_3 . L'impasto liquido risultante è stato invecchiato per 24 ore a 80 °C con agitazione continua. Le idrocalciti sono state ricavate per centrifugazione, e la torta risultante è stata lavata per eliminare i sali di sodio, che diminuiscono la capacità del sorbente, e infine è stata essiccata in stufa a 100°C per una notte. Altre tecniche simili sono elencate nel Report Rds/2013/179 relativo a questo progetto (Parabello et al. 2013).

– **Precipitazione Sol-Gel e altre tecniche di preparazione.**

Nella preparazione dell'idrocalcite con la tecnica sol-gel, il butossido di alluminio e l'etanolo sono stati aggiunti ad acqua deionizzata calda a 90 °C per 1 ora. Il rapporto molare dell'alcoossido con acqua è $Al^{3+}:H_2O=1:100$ (XiaoRong Huang et al. 1997). La soluzione con idrocalcite è stata mescolata vigorosamente a 90 °C per 30 min. Si è aggiunto acido cloridrico e la soluzione è stata agitata per circa 30 min, riscaldata a 90 °C per circa 16 ore in condizioni di riflusso per agevolare la formazione del sol. Il sol è stato essiccato durante la notte per formare gel. Altre tipologie di sintesi sol-gel sono descritte in altri articoli (Valente et al. 2007)(Yanshan et al. 2013).

Esistono altre metodologie di preparazione delle idrocalciti come la sintesi idrotermica, la tecnica di scambio anionico, metodi elettrochimici, reazioni di idrolisi e la ricostruzione strutturale descritti da Zhenissova et al. (2014).

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

3.1 Sintesi delle Idrotalciti

Nel perseguire gli scopi di questa attività, sono stati sintetizzati nuovi sorbenti con e senza impregnazione con K_2CO_3 , prestando particolare attenzione al controllo del pH e della temperatura durante tutte le fasi di sintesi e di maturazione.

Sono state in particolare preparate tre tipologie di sorbenti: la prima è un'idrotalcite a base Mg/Al in rapporto tra loro 2:1, un sorbente a base di Ca e Al sempre in rapporto 2:1, sorbente di natura idrocalumitica, ed infine un'idrotalcite con struttura mista Mg/Ca/Al in rapporto 1:1:1, cioè in cui i cationi bivalenti sono in rapporto 2:1 con quelli trivalenti ($M^{2+}/M^{3+}=2$).

La procedura di preparazione seguita è descritta in letteratura da Narayanan and Krishna (1998). È stato preferito il metodo low-supersaturation rispetto all'high supersaturation perché da luogo a precipitati maggiormente cristallini.

Mentre si sta agitando ad una velocità di 350 rpm (rotazioni per minuto) un battente di acqua deionizzata, 300mL, riscaldato da una piastra riscaldante a 60 °C, le due soluzioni, le cui specifiche si trovano in Tabella 2, sono aggiunte separatamente goccia a goccia grazie all'utilizzo di imbuto percolatori posti al di sopra dell'acqua deionizzata. Il pH è controllato attraverso un pH-metro immerso nella sospensione, che si va formando nel becher, e deve essere mantenuto nel range tra 9 e 10 di pH. L'apparato di sintesi si può vedere in Figura 7. La soluzione che si ottiene, di un bianco lattiginoso, deve essere fatta maturare per 18 ore a 60 °C con agitazione costante pari a quella utilizzata durante la sintesi. Questo passaggio serve a permettere l'accrescimento della sospensione che sarà poi più facile da filtrare e lavare.

Tabella 2. Nome e descrizione delle diverse idrotalciti sintetizzate

	Soluzione A	Soluzione B
HT1	64 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 46,75 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 500 mL di acqua deionizzata	40 g NaOH 21,2 g Na_2CO_3 500 mL di acqua deionizzata
HT2	59 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 46,75 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 500 mL di acqua deionizzata	40 g NaOH 21,2 g Na_2CO_3 500 mL di acqua deionizzata
HT3	32 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 29,51 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 46,75 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 500 mL di acqua deionizzata	40 g NaOH 21,2 g Na_2CO_3 500 mL di acqua deionizzata



Figura 7. Sintesi di idrotalcite a pH costante

Successivamente si procede a filtrare e lavare l'idrotalcite sintetizzata fino ad arrivare a pH neutro nel caso di HT1 o di pH stabile nel caso di HT2 e HT3. Per spingere la filtrazione è utilizzata una pompa per il vuoto (Figura 8). Per il lavaggio, rispetto a quanto si è fatto nelle esperienze precedenti (RdS/2013/179), sono stati misurati, attraverso l'analisi XRF per liquidi (un'analisi solo semiquantitativa), le concentrazioni degli elementi presenti nella soluzione dopo il lavaggio, ciò è stato fatto per controllare che la procedura, soprattutto nel caso di HT2 e HT3, non dilavasse eccessivamente il Ca presente sul sorbente.



Figura 8. Filtrazione dell'idrotalcite



Figura 9. Idrotalcite durante lo step di filtrazione nell'imbuto ceramico per filtrazione

Dopo la sintesi e il lavaggio, il sorbente è essiccato in stufa per 24 ore a 120 °C così da eliminare completamente l'acqua contenuta al suo interno. Successivamente sono trattati termicamente per ottenere i rispettivi ossidi misti. In particolare sono state scelte le temperature riportate in Tabella 3.

Tabella 3. Temperature di calcinazione per i diversi materiali sintetizzati

	Temperatura calcinazione [°C]	Temperature calcinazione Gallucci et al. (2015)
HT1 test a 350 °C, 3 e 6 bar	500°C	700 °C
HT1 test a 600°C, P 3 e 6 bar	800 °C	700 °C
HT2 e HT3 test a 350 °C e 600 °C, 3 e 6 bar	800 °C	700 °C
HT1K test a 350 °C, 3 e 6 bar	500°C	700 °C
HT1K test a 600°C, 3 e 6 bar	800 °C	700 °C
HT2K e HT3K test a 350 °C e 600 °C, 3 e 6 bar	800 °C	700 °C

Sono state scelte temperature diverse per i trattamenti termici per capire come questi ultimi possano influenzare la capacità di assorbimento della CO₂ dei materiali. In particolare si voleva evidenziare se ci fossero fondamentali differenze rispetto alle prove già fatte. Le temperature sono state scelte comunque in rispetto alle curve di equilibrio di calcinazione in modo tale che per ogni materiale fosse completa la trasformazione da idrossidi e carbonati ai relativi ossidi.

In Figura 10 sono riportate le curve degli equilibri per le reazioni di calcinazione del carbonato di magnesio e di calcio; come si può osservare alle temperature scelte si ha la completa decomposizione dei carbonati, e ragionevolmente anche la decomposizione degli idrossidi corrispondenti. Inoltre avendo scelto una temperatura di calcinazione maggiore si vuole osservare la presenza di fasi diverse e il loro effetto globale sull'assorbimento della CO₂.

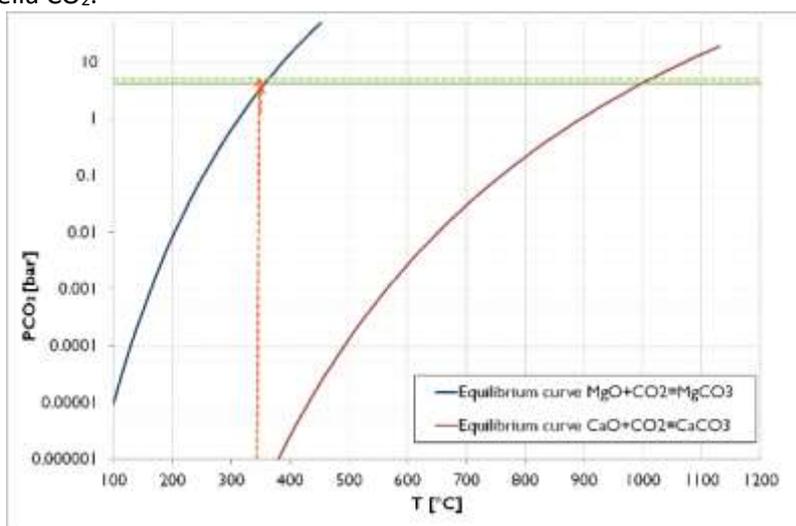


Figura 10. Curve di calcinazione per i carbonati di calcio e di magnesio (Micheli 2015)

Dopo il trattamento termico si è proceduto alla macinatura e alla setacciatura del materiale prodotto. Non tutte le frazioni sono state prese per effettuare i test di assorbimento e le frazioni con una granulometria compresa tra 1000 µm e 2000 µm sono state inviate all'ENEA di Trisaia per i test di cattura con gas di composizione reale. Rimangono comunque da determinare le dimensioni medie delle particelle. Infatti, particelle di diametro medio inferiore a 355 µm esibiranno meno limitazioni diffusive, ma causeranno nell'impianto maggiori perdite di carico.

Per arrivare ai valori di diametro medio che si vogliono raggiungere, il materiale è stato frantumato in un mortaio, e setacciato in un setacciatore meccanico (Figura 11).

Il diametro medio è calcolato come diametro di Sauter d_s secondo la seguente formula:

$$d_s = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{d_i}} \quad (12)$$

dove

- x_i è la frazione in peso del sorbente sull'i-esimo setaccio;
- d_i è la dimensione media certificata del setaccio.

Ad esempio la media calcolata per HT1K è pari a 457 μm .



Figura 11. Setacciatore meccanico

Una parte della frazione setacciata è stata impregnata con K_2CO_3 al 20% in peso, utilizzando un metodo di impregnazione diverso da quello usato in precedenza; infatti non è stata usata l'*incipient wetness impregnation*, che non permetteva la bagnabilità completa di tutto il materiale da impregnare con una soluzione satura di carbonato di potassio, ma è stata invece usata la tecnica di *wet impregnation* che, sebbene utilizzi una soluzione diluita di carbonato, permette l'intimo contatto con tutta la polvere. La reazione che avviene è la (12).

La quantità ottimale di carbonato di potassio è il 20% sul peso del sorbente calcinato.

Il campione calcinato è poi essiccato e soggetto ai trattamenti termici sopra descritti. In Tabella 4 sono riportati il nome e la descrizione delle idrotalciti e dei composti idrotalcitici testati nel corso dell'attività oggetto del presente rapporto.

Tabella 4. Nome e descrizione delle differenti idrotalciti testate

Idrotalcite	Descrizione
HT1	Idrotalcite basata su Mg e Al (2:1)
HT1K	Idrotalcite HT1 impregnata con K_2CO_3 al 20% w/w
HT2	Idrotalcite basata su Ca e Al (2:1)
HT2K	Idrotalcite HT2 impregnata con K_2CO_3 al 20% w/w
HT3	Idrotalcite basata su Mg, Ca e Al (1:1:1)
HT3K	Idrotalcite HT3 impregnata con K_2CO_3 al 20% w/w

Nel prossimo paragrafo sarà descritta la procedura sperimentale utilizzata per effettuare test di cattura della CO_2 con le idrotalciti sintetizzate, e la metodologia sperimentale per calcolare la quantità di CO_2 assorbita.

3.2 Descrizione dell'apparato sperimentale

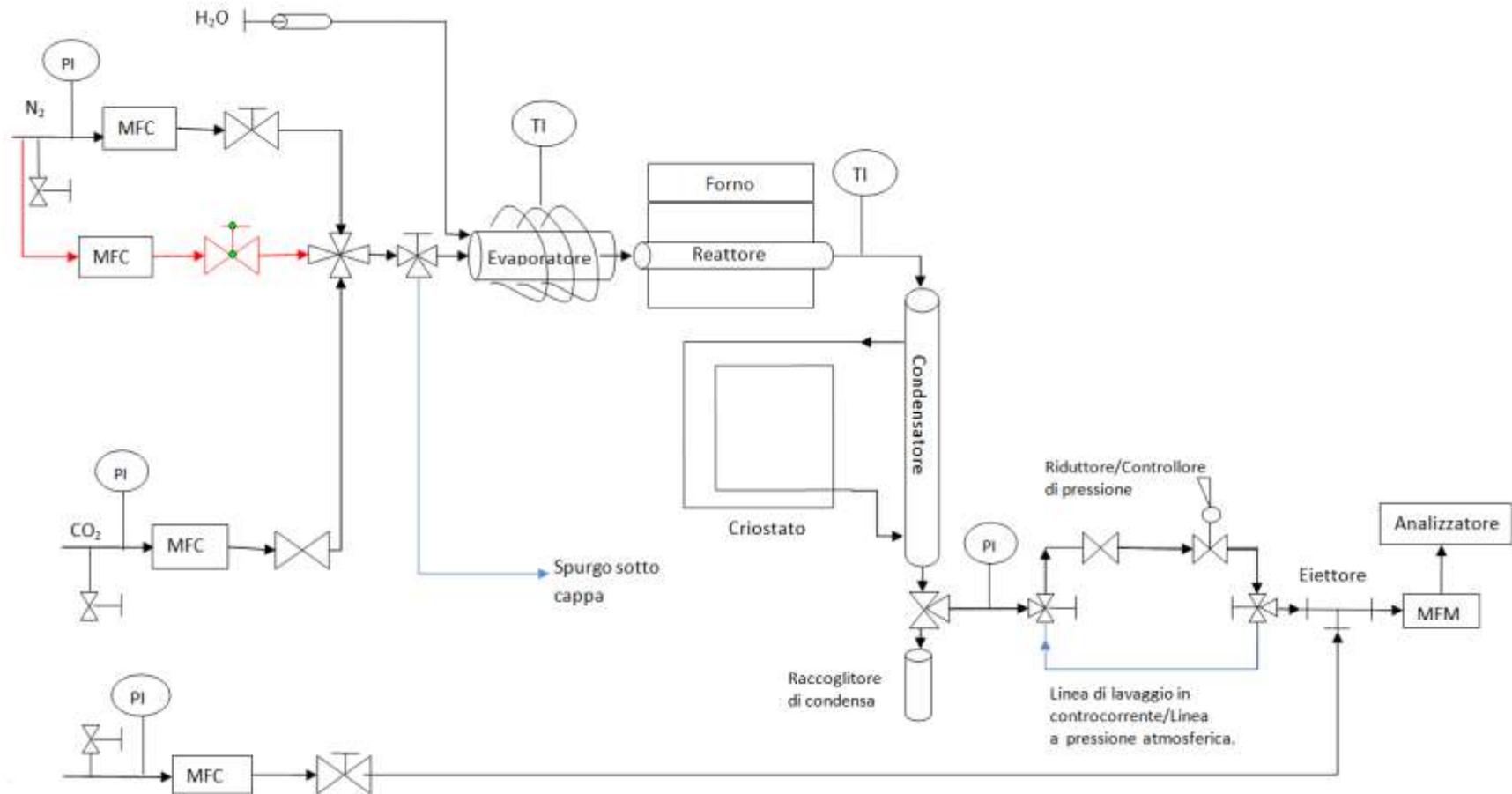


Figura 12. Schema dell'impianto sperimentale per la cattura della CO₂ in pressione (linea blu desorbimento, linea rossa portate in pressione).

In Figura 12 è rappresentato lo schema strumentato dell'impianto sperimentale messo a punto per poter svolgere le sperimentazioni di interesse. Il processo descritto in questa attività, come già è stato detto, è un processo di assorbimento della CO₂ con rigenerazione in PSA (anche se per un campione si è utilizzato un trattamento in temperatura per rigenerarlo), con la presenza di H₂O.

L'impianto utilizzato è stato minimamente modificato rispetto a quello delineato nel Report RdS/PAR2013/245. Di seguito è riportata la descrizione dettagliata del sistema in esame.

3.2.1 Condizioni operative.

Il test è effettuato inviando un gradino di CO₂ pura che è fatta passare in un evaporatore in cui vaporizza dell'acqua alimentata da una pompa a siringa.

I test sono effettuati in presenza di acqua in concentrazione del 25% in volume, sono indagate due condizioni di pressione totale 3 e 6 bar; sono stati scelti 6 bar al 25% di vapore, valore nei limiti sperimentati come descritto da Maroño et al. (2014), in particolare sebbene la pressione parziale della CO₂ sia simile a quella utilizzata nel precedente lavoro, teoricamente la maggiore concentrazione di vapore dovrebbe favorire l'adsorbimento andando a riformare la struttura idrotalcitica, almeno per HT-1 e HT-1K. Il livello di pressione di 3 bar è stato identificato per fornire un confronto sui livelli di pressione.

Una volta che gas e vapore si sono intimamente miscelati attraversano un reattore a letto fisso, che è riscaldato da un forno a resistenza elettrica. Per quanto riguarda la temperatura, i livelli di temperatura sono 350 °C che corrisponde alla temperatura a cui tipicamente avviene la reazione di WGS, e 600 °C temperatura associata all'uscita di un reattore per la gassificazione di biomassa o di carbone.

L'acqua che è prima fatta evaporare in circuito chiuso è poi condensata da un condensatore in acciaio e raccolta in un raccogliatore di condensa.

L'analizzatore utilizzato per i test è un ABB Uras 14 alimentato con portata media di circa 20 NL/h. A questa portata corrisponde una frazione volumetrica di CO₂, quando è arrivata al plateau di 6,5% valore che deve essere raggiunto in ogni prova prima di poter arrestare la prova stessa, ed effettuare il desorbimento attraverso uno spurgo.

A monte del reattore è stato inserito uno spurgo sotto cappa che quando è aperto fa diminuire la pressione fino al valore ambiente. Durante questa fase viene isolato il riduttore di pressione attraverso le due valvole a tre vie poste sulla linea, ed è chiusa la valvola a monte del MFM, così facendo si invia in controcorrente l'azoto di diluizione che funge così da azoto di lavaggio per il sistema. Dopo diverse prove si è scelto di lavare in questo modo almeno per 6-8 minuti al fine di spurgare completamente la linea dalla CO₂ (nello schema tutte queste operazioni sono rappresentate dalla linea blu).

Nello schema la linea rossa rappresenta la linea per la rapida messa in pressione dell'impianto, che fondamentalmente serve a ridurre i tempi di un ciclo di assorbimento e successivo desorbimento.

3.2.2 Sezione di alimentazione.

L'impianto è alimentato da cinque linee (Figura 12) di cui quattro sono linee di gas e una d'acqua, le linee di gas sono regolate da MFC (Mass Flow Meter) mentre la linea del liquido, di cui deve essere calcolata la portata, è alimentata in continuo da una siringa in acciaio inox da 8 mL. Le linee di alimentazione del gas sono controllate da tre Bronkhost EI-Flow series, mass flow controllers:

- Azoto di linea, alla pressione di 6,2 bar con apertura della valvola del MFC di 50,7% su fondo scala di 100 NmL/min del MFC della Bronkhost;
- Azoto di linea utilizzato per mettere in pressione il sistema stesso valore della pressione in ingresso ma cambia il MFC che è tarato su un 5 NL/min di azoto, l'apertura imposta è pari a 20%;
- Azoto di diluizione con pressione di 3 bar e regolato del 5,7% su un fondo scala di 15 NL/min;
- CO₂, alimentato alla pressione di 6,2 bar con apertura della valvola di 60,4% su un fondo scala di 100 NmL/min di CO₂.

In Figura 13 si vedono le linee di alimentazione dei gas, la Figura 14 è un dettaglio della stessa linea di alimentazione, si può vedere come, a partire da sinistra, la tubazione 1 e la 3 (corrispondenti alle due linee

dell'azoto di linea sullo schema in Figura 12) sono connesse ad un'unica tubazione allacciata alla rete del laboratorio; la tubazione 2 corrisponde all'azoto di diluizione allacciato all'azoto tecnico e la 4 è la CO₂.



Figura 13. Linee di alimentazione dei gas



Figura 14. Dettaglio linea di alimentazione gas

La pressione è controllata attraverso due manometri di Bourdon con fondo scala pari a 6 bar. L'acqua è alimentata da una pompa a siringa KDS Legato 100 110, con una siringa da 8 mL in acciaio inox (Figura 15).



Figura 15. Pompa a siringa KDS Legato 110

3.2.3 Portata d'acqua.

Si deve conoscere la portata di H₂O da inviare nel reattore noto che nel gas che passa nel reattore al 25% deve esserci vapor d'acqua.

Nota la portata di CO₂ pari a 68 NmL/min che deve essere il 75% della portata nel reattore si ha:

$$\frac{68 \text{ NmL}/\text{min} * 0,25}{0,75} = 26,6969 \text{ NmL}/\text{min} \text{ di H}_2\text{O} \quad (13)$$

che riportati in mmol/min:

$$\frac{26,6969 \text{ NmL}/\text{min}}{0,0821 \text{ mL} \cdot \text{bar}/\text{mmol} \cdot K \cdot 273,15K} = 1,19 \text{ mmol}/\text{min} \quad (14)$$

che alle condizioni di pressione e temperatura del sistema in cui è iniettata sono pari a:

$$1,19 \text{ mmol}/\text{min} * 0,018065 \text{ mL}/\text{mmol} = 0,02149 \text{ mL}/\text{min} \quad (15)$$

che è la portata di acqua da inviare nel reattore.

Deve essere verificata la velocità del liquido nei tubi. Lo spessore di un tubo da 1/2" è pari a 1,1 mm, la sezione interna sarà quindi pari a:

$$S = \pi \frac{ID^2}{4} = \pi \frac{0,9^2}{4} = 0,6358 \text{ cm}^2 \quad (16)$$

Quindi la velocità nei tubi è pari a:

$$v = \frac{Q}{S} = \frac{0,02149}{60 \cdot 0,6358} = 5,63 \cdot 10^{-4} \text{ m}/\text{s} \quad (17)$$

valore che è ben al di sotto del valore limite di 5 m/s.

3.2.4 Microreattore.

Il microreattore a letto fisso realizzato in laboratorio consiste di un tubo dritto di diametro esterno pari a 1/2", in acciaio 316 L (Figura 16).



Figura 16. Dettaglio raccordo microreattore termocoppia resa passante

Per ottenere il volume di reattore disponibile per la cattura della CO₂, sono effettuati i seguenti calcoli di progetto. La frazione di vuoto nel letto ϵ è assunta pari a 0,4 mentre per essere conservativi si è scelta una densità del materiale pari a 1000 kg/m³. La massa di solido caricata nel reattore è pari a 4g circa. Il volume del letto è quindi:

$$V = \frac{M}{\rho} = \pi \frac{D^2}{4} L(1 - \epsilon) \quad (18)$$

Dove

- V è il volume di materiale caricato nel letto, nel caso specifico considerando che si è messo un materiale inerte come il Carborundum per disperdere meglio il materiale, è pari a circa 15 mL;
- D è il diametro;
- L la lunghezza del letto

La lunghezza del reattore può così essere calcolata, ma è necessario prima fare delle considerazioni sullo spessore del reattore.

Il diametro di D del letto è pari al diametro interno del tubo, siccome è stato utilizzato un microreattore realizzato in acciaio inox 316 L del diametro esterno di 1/2" le specifiche sono riportate sul pezzo: diametro esterno 1/2" pari a 1,25 cm, diametro interno 0,9 cm. Per verificare che lo spessore sia compatibile con le pressioni in gioco si è utilizzata la formula di Mariotte:

$$s = \frac{P \cdot ID}{2\sigma \cdot z} \quad (19)$$

dove:

- P è la pressione operativa pari a, nel caso peggiore 6 bar=0,6MPa
- z è il coefficiente di saldatura preso pari a 0,85;
- σ è la *tensile strenght* che per un acciaio 316 o 316L può essere presa pari a 105 MPa.

Lo spessore minimo è quindi uguale a:

$$s = \frac{0,6 \text{ MPa} \cdot 0,9 \text{ cm}}{2 \cdot 105 \text{ MPa} \cdot 0,85} = 3,03 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \quad (20)$$

Il valore ottenuto permette di utilizzare il tubo scelto per entrambi i valori di pressione scelti, dalle specifiche di design del tubo si può vedere che l'effetto della temperatura combinato con quello della pressione non rendono impossibile utilizzare il tubo a disposizione, in quanto non si verificano effetti di creep nel materiale degni di nota. I raccordi utilizzati di Swagelok in acciaio inox 316SS sono stati controllati e sono certificati per arrivare fino a 6 bar di pressione, anche a temperature superiori a quelle di processo.

Si può quindi calcolare la lunghezza del letto invertendo la formula precedente ed è pari, prendendo un fattore di sicurezza pari a 20%, a circa 20 cm.

Per una questione di praticità è difficile caricare e scaricare un letto lungo 20 cm inserito in un forno come quello impiegato lungo all'incirca 30 cm. Si preferisce avere raccordi e connessioni all'esterno del forno e pertanto si utilizza un tubo lungo 55 cm che viene caricato alle estremità con 16,5 cm di zirconia di diametro nominale medio pari a 2149 μm , in modo tale da avere al centro del forno la zona caricata con il materiale. Si è deciso di utilizzare la zirconia per diminuire le perdite di carico.

Per valutare le perdite di carico si utilizza la formula di Ergun:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150\mu(1 - \varepsilon)^2 u}{\varepsilon^3 d_p^2} + \frac{1.75(1 - \varepsilon)\rho u^2}{\varepsilon^3 d_p} \quad (21)$$

dove:

- ΔP sono le perdite di carico in Pa;
- L è la lunghezza del reattore in m;
- μ è la viscosità del fluido;
- ε è il grado di vuoto supposto pari a 0,4;
- u è la velocità superficiale del gas;
- d_p è il diametro medio di una sabbia di diametro 155 μm ;
- ρ è la densità del gas.

Il microreattore è supposto impaccato con una sabbia, questa ipotesi è giustificata in quanto è una situazione sicuramente peggiore a quella che si potrebbe avere utilizzando il riempimento utilizzato, in quanto d_p è al denominatore dell'equazione e ciò comporta che le perdite di carico diminuiscono. In Figura 17 sono riportate le perdite di carico in funzione della pressione. Le perdite di carico calcolate a 5 bar e 350 °C sono inferiori a 500 mbar. Considerando che le dimensioni dei solidi sono al minimo di 355 μm , dimensione del setaccio con le maglie più strette, sono il doppio di quelle considerate in questi calcoli e che il materiale inerte utilizzato come riempimento delle estremità ha un diametro medio superiore a 2149 μm , ragionevolmente le perdite di carico saranno molto minori di quelle qui riportate.

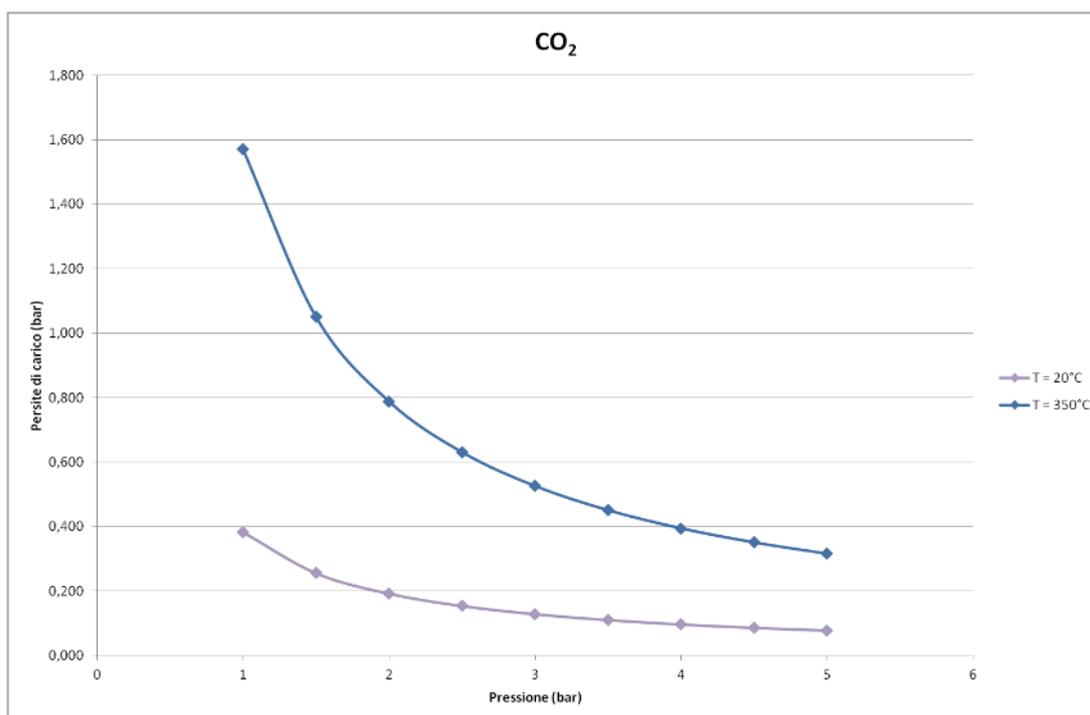


Figura 17. Perdite di carico nel microreattore (Poliandri 2014)

3.2.5 Evaporatore

Per essere sicuri che l'acqua entri come vapore all'interno del reattore è inserito un evaporatore. L'evaporatore è un cilindro di acciaio inox 316L di diametro 3,3 cm e di 5 cm di lunghezza, che è riscaldato per mezzo di una fascia riscaldante della Isopad Hideber che circonda il cilindro mantenendo la temperatura a 217 °C. La temperatura della fascia riscaldante è regolata da un controllore PID della Falcon Instruments (Figura 18).



Figura 18. Dettaglio dei due controllori PID delle fascette riscaldanti

Alle condizioni di temperatura nell'evaporatore si ha la completa vaporizzazione dell'H₂O che entra nell'evaporatore. In Figura 19 si può vedere una fotografia dell'evaporatore.



Figura 19. Immagine dell'evaporatore prima della messa in funzione (Poliandri 2014)

L'evaporatore presenta su una base tre ingressi: uno da 1/16" per l'ingresso dell'acqua, uno da 6 mm connesso all'ingresso del gas dove passano N₂ e CO₂ e un ingresso per un idrocarburo in fase liquida, dal diametro esterno anch'esso di 1/16", che nel caso in esame è stato tappato. Sull'altra base si ha una sola uscita che deve essere connessa al reattore e in cui passa la miscela di gas.

3.2.6 Forno.

Un forno tubolare a resistenza da 3 kW della Carbolite fornisce il calore necessario a mantenere il reattore alla temperatura voluta; la regolazione della temperatura del reattore avviene per mezzo di una termocoppia inserita nel letto, la termocoppia è resa passante per fare in modo che mantenga la pressione evitando che ci sia una fuoriuscita di gas.

Nei test preliminari si è inserita una termocoppia anche al di fuori del letto in caso si fossero presentate delle perdite su quella interna. La differenza tra la termocoppia interna e quella esterna è circa di 10 °C, varia a seconda del materiale caricato nel letto. La termocoppia esterna non si è resa necessaria ed è stata eliminata nei test successivi.

Le termocoppie sono connesse ad un sistema PicoLog per la registrazione dei dati.

Il forno è portato a 350 °C e 600 °C con una rampa di 30 °C/min impostando la potenza del forno al 70%. In Figura 20 una foto del forno in cui il reattore è inserito.



Figura 20. Forno Carbolite

3.2.7 Condensatore e raccoglitore di condensa.

Per poter ricondensare tutta l'acqua inviata, che non può entrare nell'analizzatore, è stato utilizzato un condensatore a doppio tubo (Figura 21); nel tubo interno dal ID di 0,9 cm è inviata la miscela di gas che

contiene l'acqua, mentre nel tubo esterno è alimentato in controcorrente del Paraflu che è raffreddato in un criostato a 1 °C.



Figura 21. Condensatore a doppio tubo

La superficie di scambio è sufficiente a raffreddare il gas al di sotto di 111,31 °C temperatura alla quale si ha la condensazione dell'acqua infatti applicando la legge di Dalton e l'equazione di Antoine per l'acqua possiamo trovare la temperatura di condensazione.

$$P_{H_2O} = P \cdot x_{H_2O} = 6 \cdot 0,25 = 1,5 \text{ bar} \quad (22)$$

La legge di Antoine ci dà la pressione di saturazione di un vapore come una funzione della temperatura per componenti puri, per l'acqua si può scrivere:

$$\log P^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (23)$$

conoscendo le tre costanti: A=8,07131, B=1730,73 e C=233,426.

La temperatura di condensazione sarà uguale a:

$$T^{sat} = \frac{B}{A - \log P_{sat}} - C = 111,31 \text{ °C} \quad (24)$$

Il condensato deve essere poi raccolto in un raccoglitore di condensa, per semplificare il progetto si è scelto di utilizzare un raccoglitore di condensa senza una valvola di scarico per ridurre le perdite di carico. Il volume di questo raccoglitore di condensa deve essere al minimo pari al volume di acqua che si può mandare con la siringa; pertanto il volume del raccoglitore di condensa al minimo deve essere di 8 mL, per mantenerci in condizioni di sicurezza si è scelto di utilizzare un volume tre volte più grande pari a 24 mL (24 cm³). Il raccoglitore di condensa non è altro che un tubo dello stesso materiale del condensatore e del reattore con un tappo in fondo, connesso al condensatore attraverso una tee-union, delle cui due uscite una è per il gas e una per l'acqua che per gravità si raccoglie nel raccoglitore di condensa (Figura 22).

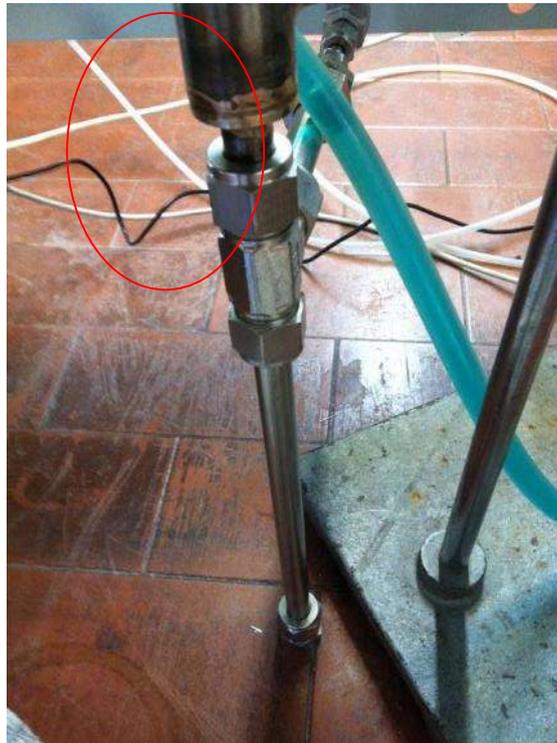


Figura 22. Raccogliatore di condensa connesso al condensatore con una tee-union (cerchiata in rosso)

3.2.8 *Riduttore/controllore di pressione e mass flow meter*

Sulla linea per poter mantenere la pressione stabile nel reattore, fissa al valore prescelto, è stato messo un riduttore di pressione. Il riduttore è preceduto da un filtro che non permette ad eventuali trascinamenti di solidi di potersi incastrare nella valvola del riduttore. Il riduttore essenzialmente regola la pressione aprendo e chiudendo una valvola, cioè facendo scorrere una portata più o meno grande, queste oscillazioni fanno variare la portata e come detto in precedenza hanno un'influenza sul valore della concentrazione, a ciò non è stato possibile ovviare. Le variazioni di pressione si pensa siano dovute a:

- fenomeno di espansione e ricondensazione del liquido che produce un vero e proprio effetto di "respiro" del sistema provocando delle piccole onde di pressione;
- formazione di tappi o accumuli di gas;
- normale funzionamento del riduttore che cerca sempre di inseguire il valore di set point, ma la cui azione provoca un disturbo che, sommato agli altri effetti, fa variare il valore della portata

La pressione e la portata sono controllate attraverso i software forniti dalla casa produttrice la Bronkhost, FlowView e FlowPlot.

3.2.9 *Analizzatore*

Una volta che il gas è passato attraverso il MFM è inviato all'analizzatore che è un ABB Uras 14 con accoppiato in serie un analizzatore, sempre della ABB, ABB Caldos per la misura dell'idrogeno. I dati provenienti dall'analizzatore sono acquisiti da un software realizzato con LabView della National Instruments, con una frequenza di campionamento di un valore ogni 5 secondi, compatibile con la frequenza di campionamento delle altre strumentazioni, il PicoLog e il MFM.

3.2.10 Preparazione di un test con sorbenti

È fondamentale, per ottenere dei risultati che siano confrontabili tra loro, preparare in maniera adeguata il microreattore da laboratorio. I passi seguenti sono necessari per avere il reattore nella zona centrale della fornace:

1. va chiusa un'estremità del reattore con lana di quarzo;
2. si introducono tra i 25 e i 28 grammi di zirconia in sferette che corrispondono con il reattore considerato a circa 16,5 cm di lunghezza;
3. la zirconia viene impaccata con il setacciatore metallico;
4. si introduce il materiale nel letto in modo tale che il letto sia lungo tra i 16 e i 20 cm a seconda della densità del sorbente che si sta utilizzando. Per fare ciò non basta inserire il sorbente ma deve essere inserito anche un materiale disperdente; è stata fatta la scelta di utilizzare un materiale inerte come fase disperdente in modo tale che si avesse una dispersione ottimale del flusso su tutto il letto. Si è deciso di utilizzare carborundum perché: è inerte nei confronti della CO_2 , può essere facilmente rimosso nelle fasi successive dato il suo colore diverso e non ha trasformazioni alle temperature considerate. Si usa carborundum in ragione del 30% v/v rispetto al sorbente;



Figura 23. Materiale sorbente e carborundum al 30% prima del test



Figura 24. Sorbente e carborundum sono mischiati prima di essere messi all'interno del reattore

5. il letto viene vibrato così da avere impaccamento del letto;
6. si introducono tra i 25 e i 28 grammi di zirconia in sferette che corrispondono con il reattore considerato a circa 16,5 cm di lunghezza a valle del materiale sorbente;
7. si chiude l'altra estremità del letto con lana di quarzo.

All'inizio della sperimentazione sono stati effettuati dei bianchi con materiali diversi:

- sabbia naturale con dimensione comparabile al sorbente;
- carborundum;
- zirconia con bassa area superficiale, minore di $6 \text{ m}^2/\text{g}$.

Questi bianchi sono stati fatti per individuare se i tre materiali considerati assorbissero l'anidride carbonica o fossero inerti nei suoi confronti e per vedere se la differente dimensione della zirconia possa influenzare sensibilmente le condizioni di diffusione.

3.3 Modello di cattura della CO₂.

Il metodo di analisi dei dati per la cattura della CO₂ utilizzato è quello proposto da Di Felice et al. (2011). Il modello descrive la dinamica del processo mettendo a confronto un test in bianco, effettuato con materiale che non assorbe, con il materiale sorbente.

L'utilizzo principale del test in bianco è quello di consentire di calcolare l'hold up della fase gas H_G, hold up del sistema quando non c'è assorbimento, come prodotto della portata molare di CO₂ inviata e l'area racchiusa tra la retta y=1 e la curva normalizzata di risposta del test.

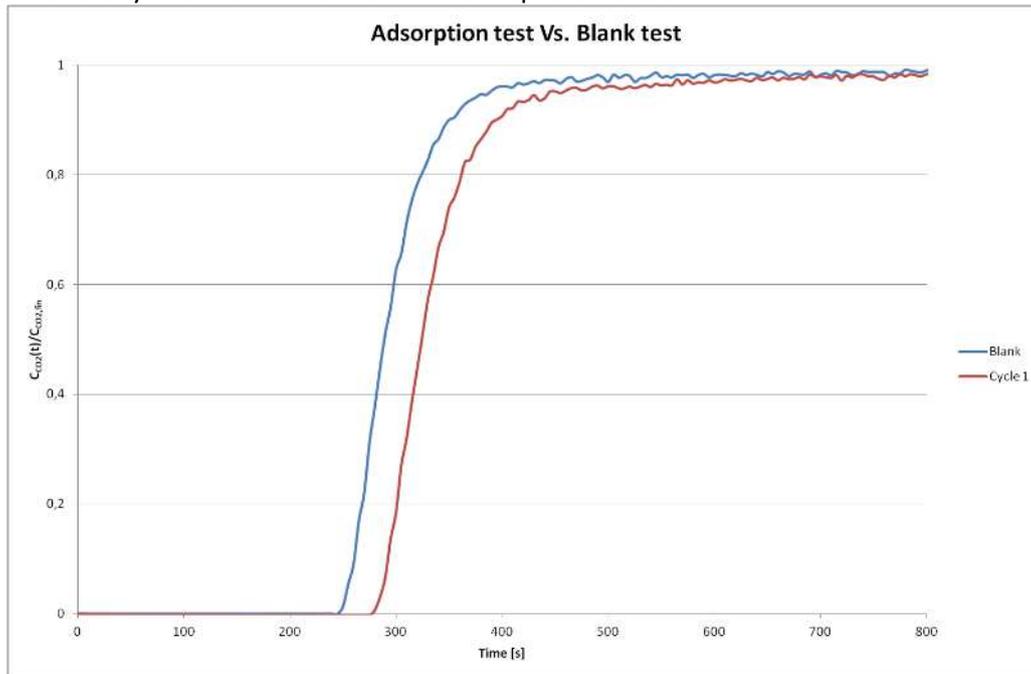


Figura 25. Confronto tra test in bianco e test di adsorbimento

In Figura 25 è mostrato un tipico confronto tra test in bianco ed un ciclo di adsorbimento della CO₂. La curva di risposta globale della fase gas del sistema in esame può essere descritto mediante la combinazione in serie di un volume morto e di un volume a mescolamento perfetto. La differenza tra le due curve è da attribuire al solo processo di adsorbimento e la quantità di CO₂ presente all'interno del sistema in funzione del tempo è calcolabile come:

$$H_T(t) = q_{CO_2} \int_0^t \left(1 - \frac{C_{CO_2}(t_1)}{C_{CO_2,fin}} \right) dt_1 \quad (25)$$

dove q_{CO_2} è la portata molare di CO₂, $C_{CO_2}(t_1)$ è la composizione puntuale della CO₂ letta dall'analizzatore e $C_{CO_2,fin}$ è la composizione del plateau una volta che si è arrivati al plateau. L'hold-up H_S della fase solida sarà pari all'hold-up totale (H_T) meno l'hold-up della fase gas H_G dell'intero sistema.

$$H_S(t) = H_T(t) - H_G(t) \quad (26)$$

con H_G calcolato assumendo che il trasferimento di CO₂ avvenga dopo un tempo $t > t_{morto}$. Dopo tale tempo, in cui l'input a gradino positivo della CO₂ serve univocamente a riempire la regione associata al tempo morto con un hold-up pari a:

$$q_{CO_2} \cdot t_d \quad (27)$$

la CO₂ inizia ad accumularsi nella regione di perfetto mescolamento, nella quale si trasferisce sul sorbente e lascia il sistema, successivamente la CO₂ passa oltre con la concentrazione misurata dall'analizzatore ABB URAS 14. L'holdup di CO₂ nella regione a mescolamento perfetto nel tempo sarà, pertanto, pari a:

$$C(t) \cdot V_{\text{mix}} \quad (28)$$

dove:

- V_{mix} è il volume della zona a miscelamento perfetto, calcolato come differenza tra il volume totale e il volume morto;
- V_d è dato dal prodotto del tempo morto e dalla portata volumetrica del gas.

$$\begin{aligned} H_G(t) &= q_{\text{CO}_2} \cdot t & 0 < t < t_d \\ H_G(t) &= q_{\text{CO}_2} \cdot t_d + V_{\text{mix}} \cdot C(t) & t > t_d \end{aligned} \quad (29)$$

3.4 Caratterizzazione

La caratterizzazione dei sorbenti è stata effettuata dopo la sintesi e dopo i test di cattura. L'analisi XRF è stata usata per verificare il rapporto nominale Mg/Al o Ca/Al, l'FT-IR è stata usata per identificare i legami molecolari, gli spettri XRD per identificare le fasi cristalline presenti nei campioni, l'analisi BET-BJH per determinazione della porosità dei materiali, le micrografie al SEM-EDX per lo studio della morfologia dei campioni.

3.4.1 XRF fluorescenza.

La spettrofotometria XRF (*X-RayFluorescence*) è una tecnica di spettroscopia in emissione di raggi X che permette l'identificazione degli elementi chimici che sono presenti, o compongono, il campione esaminato. Lo studio della radiazione di fluorescenza permette di stabilire la presenza di un determinato elemento e, utilizzando un'appropriata metodologia di misura e di analisi dei dati, di stabilirne la concentrazione nel campione.

Per l'analisi XRF dei campioni si è deciso di utilizzare i campioni post essiccati dopo la fase di lavaggio in quanto le altre operazioni non modificano la composizione chimica del sorbente, ma solo le fasi presenti.

Si è usato lo strumento *Spectro Xepos I*, basato sul metodo di dispersione a lunghezza d'onda, grazie al quale è possibile studiare campioni sia solidi sia liquidi; in particolare per i campioni in polvere e per i liquidi si può condurre un'analisi qualitativa-semiquantitativa in cui, pur individuando gli elementi presenti, se ne ottiene solo una stima delle loro concentrazioni, mentre per i campioni inseriti sotto forma di pastiglie è possibile ottenere un'analisi quantitativa. Ai fini della prova eseguita si è proceduto con una pastigliatura dei campioni con le quantità di polveri inferiori ai 4-5 g necessari ad effettuare un'analisi quantitativa, è stata pertanto utilizzata la metodologia semiquantitativa.

Lo strumento è costituito da un rilevatore che non rileva la presenza di elementi più leggeri del magnesio.

3.4.2 Analisi FTIR

L'analisi IR è una tecnica spettroscopica basata sull'assorbimento, caratteristico di ogni sostanza, di una radiazione con lunghezza d'onda λ variabile tra 0,8 e 100 μm fornisce informazioni sui gruppi funzionali presenti. La tecnica fornisce, pertanto, informazioni sui gruppi funzionali presenti nella molecola, attraverso l'acquisizione di segnali dovuti all'oscillazione interatomiche, funzione delle masse degli atomi e delle distanze e angoli di legame.

In generale, la radiazione IR si trova tra la luce visibile e le microonde. Di solito lo spettro è diviso in tre regioni: vicino ($\lambda=0,8-2,5 \mu\text{m}$), intermedio ($\lambda= 2,5-25 \mu\text{m}$) e lontano ($\lambda= 25-100 \mu\text{m}$) infrarossi, rispetto allo spettro visibile.

La regione che tipicamente viene adottata per l'acquisizione degli spettri IR dei composti è quella compresa nell'intervallo di lunghezze d'onda 2,5-15 μm (4000-650 cm^{-1}). L'intervallo compreso tra 2,5 e 8 μm è la zona ad alta frequenza dove solitamente cadono i segnali di assorbimento della maggior parte dei gruppi funzionali di una molecola, mentre la restante parte è solitamente indicata come regione delle *fingerprint*, poiché in questa regione di λ lo spettro è particolarmente influenzato dalla specifica struttura della molecola.

In un tipico spettro infrarosso, le frequenze, espresse come numero d'onda ν o lunghezze d'onda λ , sono in ascissa e la percentuale di trasmissione è in asse y. La frequenza teorica di assorbimento è data dalla seguente espressione:

$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (30)$$

dove

- k è la costante elastica del legame;
- c è la velocità della luce;
- μ è la massa ridotta di un sistema biatomico.

Ciò implica che minore è la massa e maggiore è la costante elastica del legame, maggiore è la frequenza di assorbimento. Tuttavia, questo valore teorico può essere modificato da fattori chimici quali i legami a idrogeno intramolecolari, gli effetti induttivi, gli effetti di risonanza, effetti sterici e di deformazione. La Figura 26 mostra le regioni di interesse del medio infrarosso.

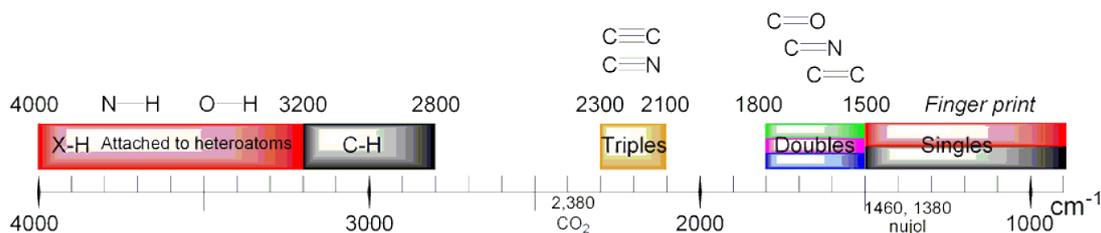


Figura 26. Bande caratteristiche del medio infrarosso in funzione del numero d'onda in cm^{-1}

Nelle analisi è stato utilizzato un FT-IT Nexus 870 ThermoNicolet, con sorgente ad incandescenza Global a luce bianca (lampada al Tungsteno) per l'emissione dello spettro continuo di radiazioni IR e laser classe II a di 2mW HeNe per l'emissione del raggio di riferimento interno.

A differenza dei tradizionali spettrofotometri a dispersione, uno spettrofotometro a trasformata di Fourier impiega un interferometro Michelson: i raggi della luce infrarossa policromatica della sorgente, anche se sono stati riuniti dallo specchio semi-riflettente, seguono un percorso ottico differente, determinando a seconda del ritardo δ , interferenze distruttive o costruttive. Un interferogramma è un'onda sinusoidale, ottenuta come somma di ogni singola radiazione monocromatica di luce della sorgente.

L'intensità della radiazione I , che raggiunge il rivelatore, è funzione del ritardo δ

$$I(\delta) = B(\nu) \cos(2\pi\delta\nu) \quad (31)$$

dove

- $B(\nu)$ è l'intensità della luce della sorgente in funzione della frequenza;
- ν è la frequenza di una singola radiazione monocromatica.

L'interferogramma viene poi trasformato in uno spettro tradizionale a infrarossi tramite la trasformata di Fourier.

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\delta\nu) d\delta \quad (32)$$

In pratica, lo spettro del campione viene ottenuto in primo luogo dalla registrazione dell'interferogramma sorgente e poi trasformandolo nello spettro di emissione corrispondente. Il rivelatore è un dispositivo che trasforma la radiazione IR in un segnale elettrico che viene poi inviato al computer; a questo scopo sono impiegati cristalli piroelettrici di DTGS (solfato di triglicina deuterato) veloci e affidabili.

Preparazione del campione: pastiglia di KBr

I campioni solidi vengono dapprima macinati in un mortaio di agata con pestello e mescolati con bromuro di potassio. Questa miscela di polveri è pressata in una pressa meccanica per formare una pastiglia traslucida. Il campione e il KBr devono essere perfettamente asciutti (Cozzi et al., 1997).

3.4.3 Analisi XRD

La diffrazione ai raggi X (XRD) permette di identificare e quantificare le fasi cristalline presenti in campioni solidi/in polvere.

Quando un fascio di raggi X monocromatici, con lunghezza d'onda paragonabile alla distanza tipica interatomica (~Å), colpisce il materiale, la radiazione viene diffusa in tutte le direzioni. A determinate angolazioni, la radiazione incidente sulla superficie del materiale è rafforzata in intensità, dando picchi di diffrazione per via di fenomeni di interferenza costruttiva tra le onde diffuse dai diversi atomi e piani cristallini. I caratteristici picchi di diffrazione sono direttamente collegati alla struttura dei cristalli di materiale. La condizione per avere interferenza costruttiva della radiazione proveniente dal materiale lungo la direzione di riflessione è data dalla legge di Bragg: la differenza di cammino ottico fra raggi incidenti sul campione e quelli in uscita deve essere uguale ad un numero intero di lunghezze d'onda. Matematicamente è

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda \tag{33}$$

dove

ϑ è l'angolo di incidenza della radiazione X sul materiale;

λ è la lunghezza d'onda della radiazione X;

d_{hkl} è la distanza interplanare di una particolare famiglia di piani del materiale;

hkl sono indici di Miller;

n è un numero intero.

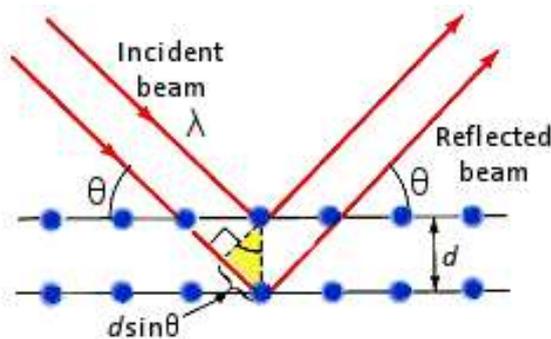


Figura 27. Legge di Bragg's (ChemViews, 2012)

Ogni fase cristallina è correlata a diversi picchi di Bragg, che sono riconosciuti dal confronto con un database di riferimento internazionale, l'*Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*.



Figura 28. Diffrattometro PANalytical X'Pert PRO

La rilevazione dei raggi X diffratti è condotta con un diffrattometro PANalytical X'Pert PRO (Figura 28) a geometria Bragg-Brentano, gestito dal software X'Pert Data.

Il campione viene ridotto in polvere (<125 nm), in modo da ottenere un orientamento casuale e quindi continuo dei cristalli rispetto al fascio di raggi X, e depositato sul porta campioni, un monocristallo di silicio a zero background. Per far aderire le polveri, è stato utilizzato etanolo, sostanza altamente volatile e non interagente con i campioni in esame.

3.4.4 Porosimetria BET e BJH

Il porosimetro utilizzato per esaminare i campioni è il modello "Micromeritics ASAP 2000" che consta di una sezione di degasaggio e una di analisi.

L'analisi BET (il cui nome deriva dai suoi ideatori Brunauer-Emmet-Teller) è la tecnica più importante per misurare l'area superficiale totale di un solido, il volume dei pori e la loro distribuzione con opportuni metodi e algoritmi: è un'analisi non distruttiva del campione e si basa sul fenomeno del fisisorbimento (o adsorbimento fisico) di un gas inerte, in genere azoto.

Mediante la misura sperimentale delle isoterme di fisisorbimento di N₂, alla temperatura di ebollizione dell'N₂ stesso (77 K), è possibile determinare quando si è raggiunto un monostrato "statistico", cioè quando nell'isoterma la quantità di gas adsorbita equivale al ricoprimento completo di un solo strato.

Conoscendo allora il numero di molecole di gas necessarie a coprire la superficie del solido con un monostrato e nota l'area occupata da una singola molecola (per l'azoto 16.2 Å²) è possibile calcolare l'area superficiale del solido in esame.

Le isoterme di adsorbimento si ottengono riportando, in un riferimento cartesiano, il volume di N₂ adsorbito a una certa temperatura in funzione della pressione di adsorbimento, espressa come pressione relativa P/P₀ in cui P₀ è la pressione del vapore saturo del gas alla temperatura di lavoro.

Il volume specifico di azoto adsorbito permette la determinazione dell'area superficiale specifica (tecnica BET), del volume specifico e del diametro dei pori con il metodo BJH (Barrett-Joiner-Halenda).

3.4.5 Scanning electron microscopy (SEM).

La scanning electron microscopy (SEM) è una tecnica piuttosto comune, non distruttiva e rapida per gli studi sulle superfici. Si basa sulla scansione di un campione con un raggio concentrato di elettroni di energia pari ad alcuni kilovolt. Il segnale amplificato modula l'intensità del fascio di elettroni prodotto da un tubo catodico, il quale si muove insieme al rilevatore, e forma l'immagine relativa alle interazioni prodotte.

Per mezzo di una serie di lenti magnetiche, il raggio è concentrato sul campione e, grazie ad una bobina di deflessione, è spostato fino a che non ha scannerizzato l'intera superficie del campione. È possibile sia spostare il campione che spostare il raggio, ciò permette di avere diversi gradi di zoom, necessari per analisi di superfici che hanno un elevato numero di variazioni nella topografia. Le immagini danno informazioni sul numero atomico medio, il potenziale superficiale e l'orientamento dei cristalli. I campioni, per poter essere analizzati con questa tecnica, devono essere conduttori o devono essere resi tali attraverso la deposizione di un sottile strato di metallo sulla loro superficie.

L'intensità di corrente è di circa 10^{-12} - 10^{-7} A con un'energia associata di 5-50 keV. La profondità di penetrazione degli elettroni è dell'ordine del micrometro e il diametro del raggio di 10-100 nm (Cahn e Lifshitz 2013).

Con l'ausilio di tecniche ulteriori è possibile generare immagini di elevata risoluzione della forma dei materiali analizzati, ed è possibile vedere variazioni spaziali nella composizione chimica del campione (Clark 1960). È possibile:

- l'identificazione delle fasi di un materiale, attraverso l'utilizzo di una tecnica qualitativa che identifica gli atomi e/o le strutture cristalline, questa tecnica prende il nome di Energy dispersive spectroscopy (EDS o EDX) capace di rappresentare le mappe degli elementi su una superficie esterna o su una sezione, su una linea oppure puntualmente.

Ciò avviene se l'energia degli elettroni incidenti è sufficiente a far avvenire la ionizzazione dei livelli elettronici più interni del materiale che poi riemettono questa energia sotto forma di un fotone. Come nell'analisi XRF la radiazione X riemessa è caratteristica dell'atomo di cui è composto il materiale, e quindi si possono avere informazioni sulla composizione chimica elementare del campione. Si può ottenere uno spettro attraverso un trasduttore che individua i raggi X. Dallo spettro si possono identificare gli atomi presenti, l'intensità dei picchi è relativa alla concentrazione della singola specie. Si possono fare anche delle analisi quantitative se si ha a disposizione un campione di riferimento ed utilizzando la curva di calibrazione dello strumento;

- Back scattered electron image (BSE) può essere utilizzata per individuare una fase tra le diverse fasi in un campione multifase andando a vedere il numero atomico medio. Infatti, interagendo con il campione alcuni elettroni possono essere riflessi dallo stesso, ciò dipende dalla densità elettronica degli atomi presenti sul campione. L'intensità degli elettroni riflessi indietro è correlata al numero atomico degli atomi e, quindi, può dare informazioni qualitative sulla composizione elementare di una zona del campione.

Le analisi al SEM sono considerate non distruttive in quanto le radiazioni prodotte dalla interazione campione-raggio non portano a perdite in massa del campione stesso; è così possibile analizzare nuovamente lo stesso campione più e più volte.

Le analisi al SEM sono state effettuate con lo strumento Philips XL30 CP.

3.5 *Discussione dei risultati*

3.5.1 *Caratterizzazione post sintesi*

XRF

Come analisi preliminare a tutte le altre è stata effettuata un XRF con tecnica semiquantitativa sui campioni essiccati e su campioni delle acque di lavaggio dei sorbenti. Dalla prima analisi si voleva capire se i composti idrotalcitici sintetizzati avevano i rapporti Mg/Al, Ca/Al e Mg/Ca/Al voluti.

L'analisi XRF semiquantitativa dà la composizione dei campioni in termini dei rispettivi ossidi, pertanto conoscendo il peso del campione, il peso molare dell'ossido e la formula dell'ossido si possono ottenere il peso relativo delle diverse fasi.

L'elemento più leggero che l'allestimento dello SpectroLab consente di rintracciare è il magnesio, mentre per i campioni liquidi è il sodio.

Dalle analisi possiamo vedere che: per i campioni di sorbente post essiccato il rapporto molare dei rispettivi cationi 2:1 è rispettato in tutti i casi tranne nel caso di HT2 in cui il rapporto è più basso circa 1,5:1. Questo può essere dovuto alla maggiore solubilità del calcio, 2,7 g/l contro $2,7 \cdot 10^{-7}$ dell'idrossido di alluminio e al conseguente dilavamento nella fase di filtraggio. Dalle immagini al SEM-EDX che sono state effettuate si nota che in effetti il calcio si trova in un rapporto simile a quello trovato con l'XRF, sebbene l'analisi EDX dia solo informazioni locali e non quantitative.

Dall'analisi dei campioni liquidi gli elementi rintracciabili sono quelli presenti nei sorbenti in piccola concentrazione e il sodio, che costituisce la percentuale maggiore tra gli atomi presenti. Solo nel caso delle acque di lavaggio di HT2 si può riscontrare una concentrazione maggiore di Ca, dovuta alla solubilizzazione dello stesso. Questa analisi, in particolare, ci permette di vedere come il lavaggio fino a pH costante sia necessario per eliminare completamente il sodio, che ritroviamo nella fase liquida, che se presente diminuirebbe la capacità sorbente.

Ricapitolando, l'analisi XRF sui sorbenti solidi serve a verificare se si è riuscito a mantenere il rapporto molare nominale, l'analisi sulle acque di lavaggio è, invece, interessante per avere una stima di quanto Ca e Mg sono passati in soluzione.

In Appendice B si possono ritrovare tutti i risultati degli XRF effettuati, per semplicità nella presentazione sono stati rimossi tutti gli elementi con peso atomico superiore allo zinco, che sono comunque presenti in concentrazioni minori dello 0,0001% e pertanto trascurabili rispetto agli elementi effettivamente presenti nel sorbente o nel liquido di lavaggio.

XRD

Sono di seguito riportati i risultati considerati più interessanti ai nostri scopi, degli spettri ottenuti si rimanda all'Appendice A.

Campioni impregnati

In HT1 il pattern dopo la sintesi e l'essiccazione a 120 °C (Figura 29), mostra una singola fase cristallina costituita dall'idrotalcite, ciò corrisponde a quanto si osserva nel pattern ottenuto nel RdS/2013/179, e la differente idratazione può essere dovuta a un'acquisizione di umidità da parte del campione o da una differente tecnica utilizzata dall'operatore, in particolare si usa l'etanolo per preparare il campione per l'XRD.

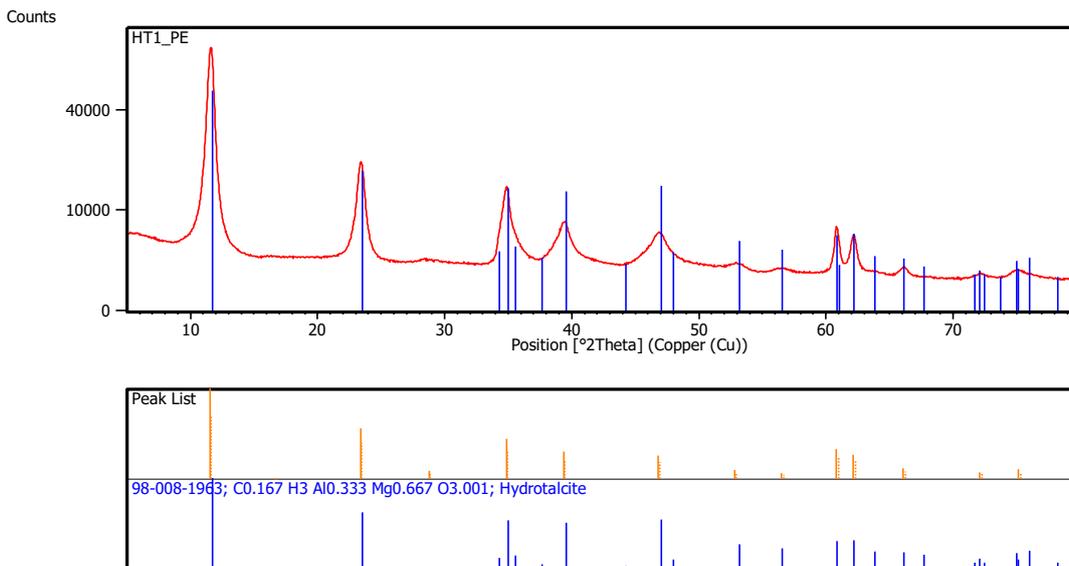


Figura 29. XRD Pattern del HT1 essiccato per 24 h a 120 °C

Dopo il trattamento a 500 °C si osserva (Figura 30), la decomposizione dell'idrotalcite e la formazione degli ossidi corrispondenti ai metalli bi e trivalenti.

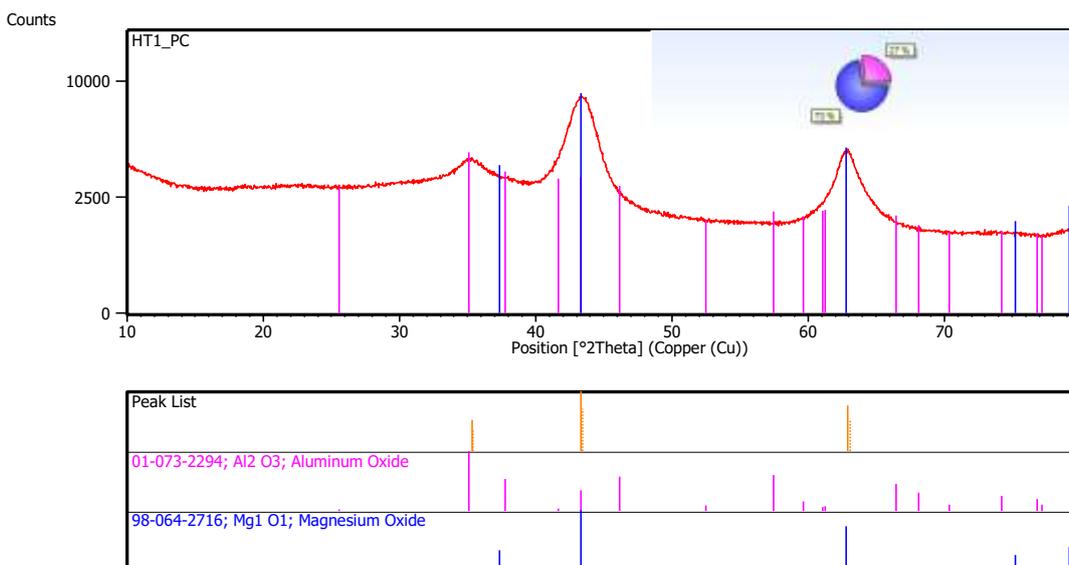


Figura 30. XRD Pattern del HT1 calcinato a 500 °C

Si può vedere che la calcinazione a 500 °C per 8 h dei rispettivi idrossidi, che costituiscono l'idrotalcite, può essere descritta dalle reazioni:



Il campione dopo calcinazione non è perfettamente cristallino come si vede dalla larghezza dei picchi e dal fondo molto alto, ciò probabilmente è dovuto alla temperatura di calcinazione non troppo elevata e alla modalità di liberazione di acqua e CO₂ dal solido che rompono la struttura a doppio strato dell'idrotalcite. Ciò si nota confrontando con il pattern ottenuto in precedenza (Parabello et al. 2013)(Poliandri 2014) per HT1 calcinato a 700 °C.

La particolarità che si ha, invece, con HT2 è che, in accordo alle curve di calcinazione già precedentemente riportate (B.R. Stanmore and Gilot 2005)(Zhenissova et al. 2014), una temperatura inferiore a 700-750 °C non è sufficiente a calcinare e convertire il carbonato di calcio presente subito dopo la sintesi e l'essiccazione per 24 h a 120 °C (si veda l'XRD Pattern in Appendice A). Durante la sintesi si ha la formazione della Gibbsite che è dovuta alla sostituzione del Ca^{2+} al posto del Mg^{2+} (Figura 31).

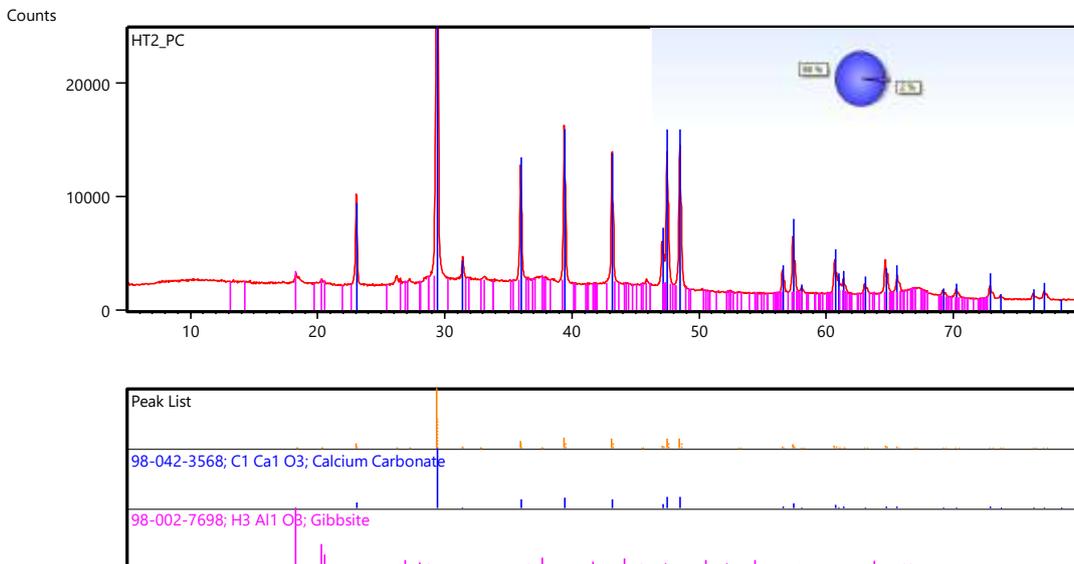


Figura 31. XRD Pattern per HT2 calcinato a 500 °C

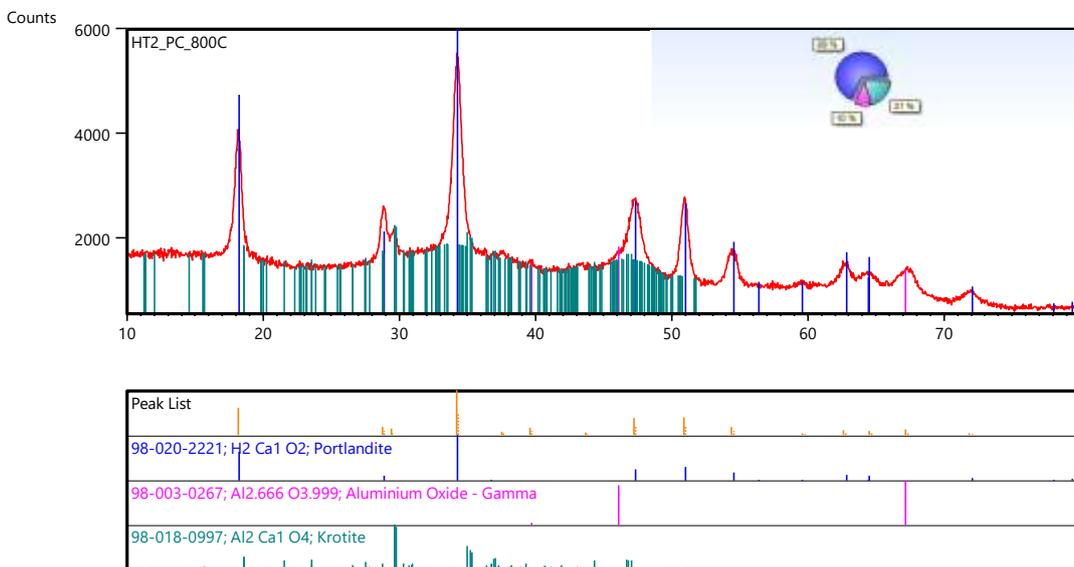


Figura 32. XRD Pattern per HT2 calcinato a 800 °C

Con la presenza di Ca non si ha la formazione della struttura a strati idrotalcitica, e la temperatura elevata favorisce la completa decomposizione del carbonato (Figura 32), a 800 °C rispetto a 500 °C, e la formazione di un ossido misto di Ca e Al che non si ha a più basse temperature.

Il campione HT3 dopo la sintesi e la fase di essiccazione in stufa presenta i picchi relativi alla calcite, all'idrotalcite e all'idrossido di alluminio (Figura 33).

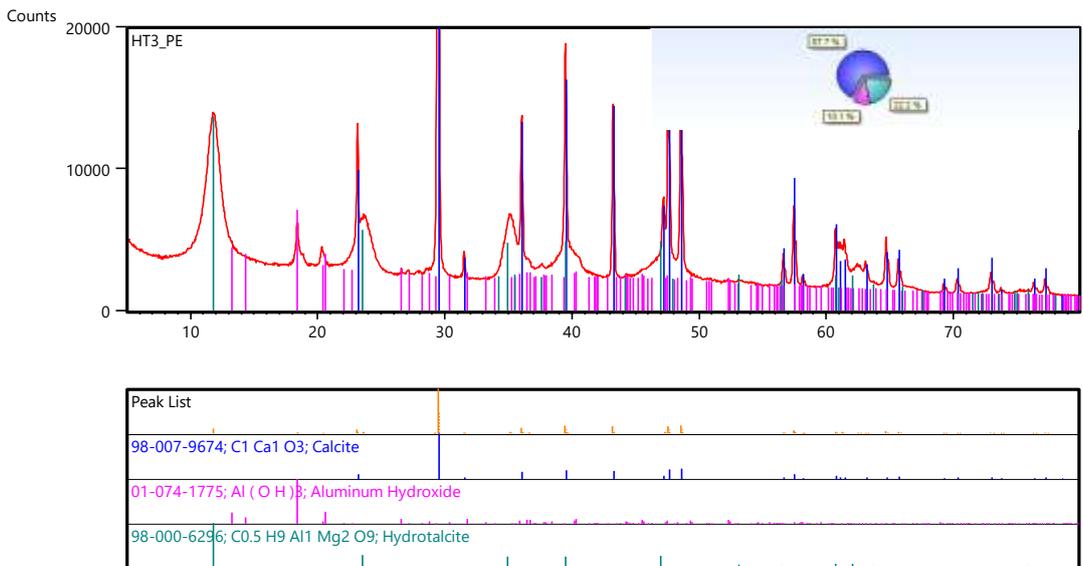


Figura 33. XRD Pattern per HT3 essiccato per 24 h a 120 °C

L'effetto della calcinazione porta alla formazione di ossidi cristallini, l'idrossido di calcio osservato è dovuto probabilmente all'effetto dell'umidità atmosferica (Figura 34). Per HT3 anche nel campione calcinato si osserva del carbonato di calcio residuo probabilmente dovuto ad un controllo non ottimale della temperatura e ad eventuali disomogeneità nel bulk del materiale inserito nel forno a muffola. La particolarità del trattamento di calcinazione è imputabile alla formazione di spinello di Al e Mg. Questa probabilmente è legata alla reazione descritta da Cherepanova et al. (2015), che avviene per le idrotalciti a temperature comprese tra 600 °C e 1000 °C, anche se generalmente favorita a temperature sopra i 900 °C. Lo spinello è una fase molto stabile che si osserva anche nei campioni post test (Appendice A). La reazione coinvolta è la seguente:

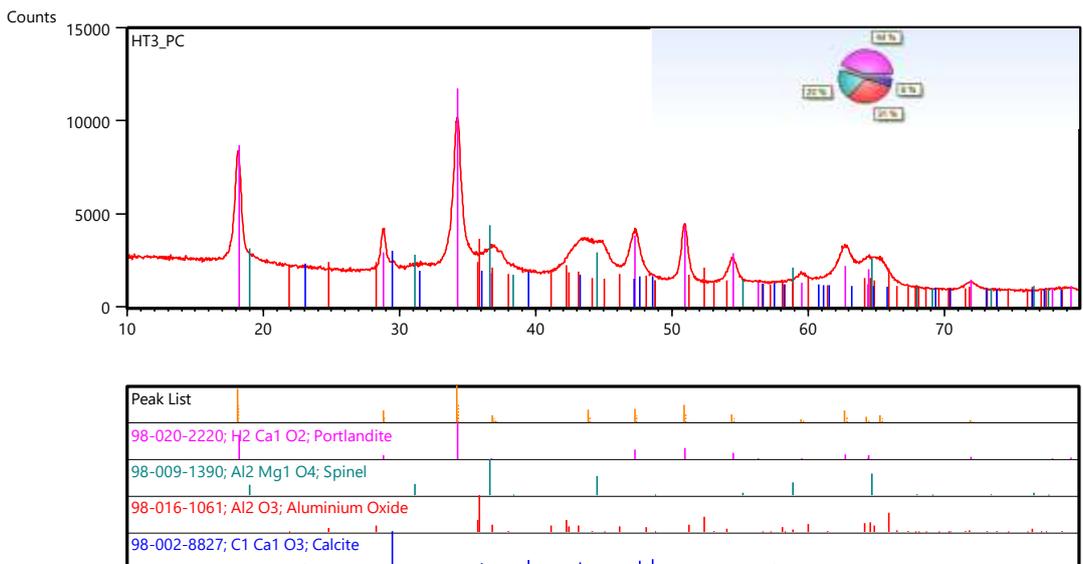


Figura 34. XRD Pattern per HT3 calcinato a 800 °C per 8 h

Campioni impregnati

L'impregnazione è effettuata con carbonato di potassio al 20% in peso, sul peso del campione calcinato. Per HT1 la presenza del potassio nell'impregnazione nella fase post essiccazione non comporta nessuna modifica alla struttura, il carbonato forma una fase separata rispetto all'idrotalcite (Figura A.4 Appendice A). Dopo la fase di calcinazione a 500 °C si può osservare la formazione di una fase mista tra alluminio e potassio la dawsonite potassica (Figura 35), la formazione di ossido di magnesio e la riformazione della struttura idrotalcitica, probabilmente dovuta alla presenza di umidità.

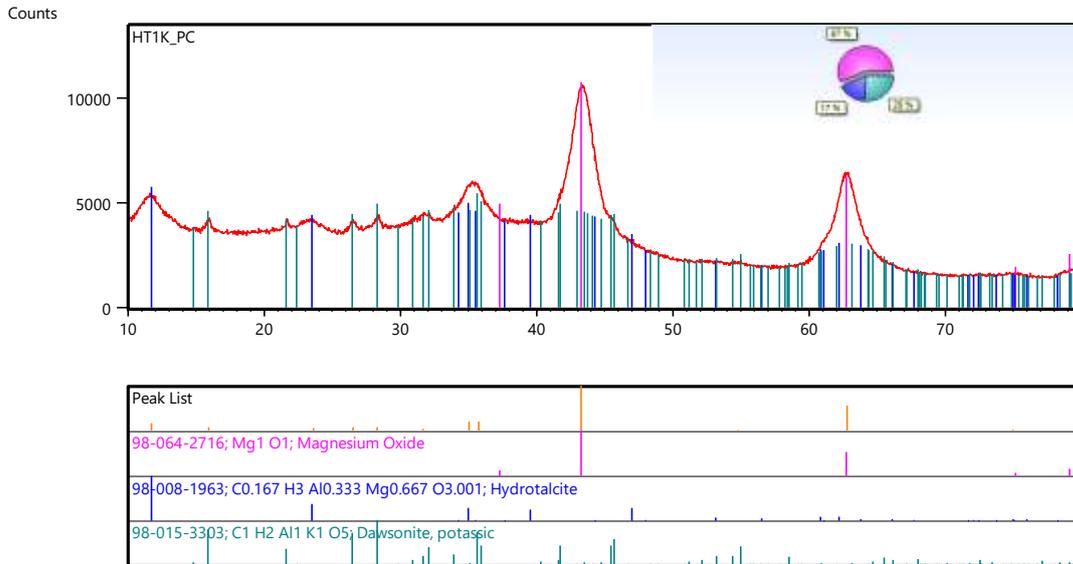


Figura 35. XRD Pattern di HT1K dopo la calcinazione a 500 °C.

Nell'HT2K (Figura A. 17) post essiccato si formano le fasi che avevamo anche nell'HT2 con l'aggiunta del potassio idrato, e di due forme dello stesso idrossido di alluminio.

In HT2K (Figura 36) post calcinato è più interessante notare come la presenza del carbonato di potassio promuova la formazione della mayenite a scapito dell'ossido di calcio più tipico. Si ha inoltre una fase mista calcio alluminio e la fase che probabilmente assorbe la CO₂ è la fase mista di potassio e calcio carbonati.

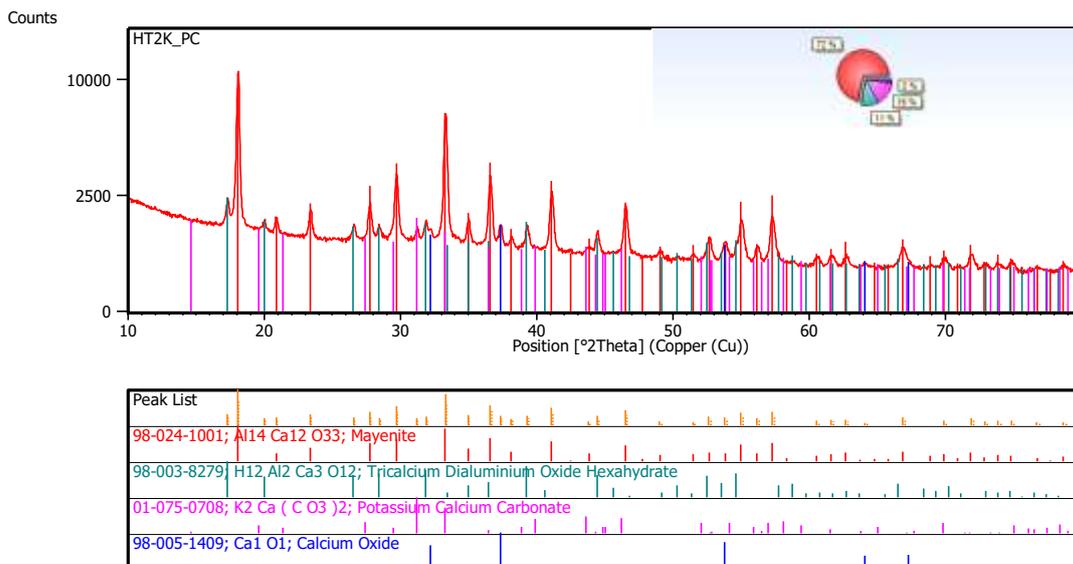


Figura 36. XRD Pattern dell'HT2K post calcinato a 800 °C

Infine in HT3K (Figura 37) si trovano le fasi che erano presenti anche in HT1K e HT2K, questo ci dà evidenza di come questo materiale, come l'HT3 di partenza, sia effettivamente intermedio, ed è ancora più interessante verificare che effettivamente la presenza del potassio favorisca la formazione della mayenite.

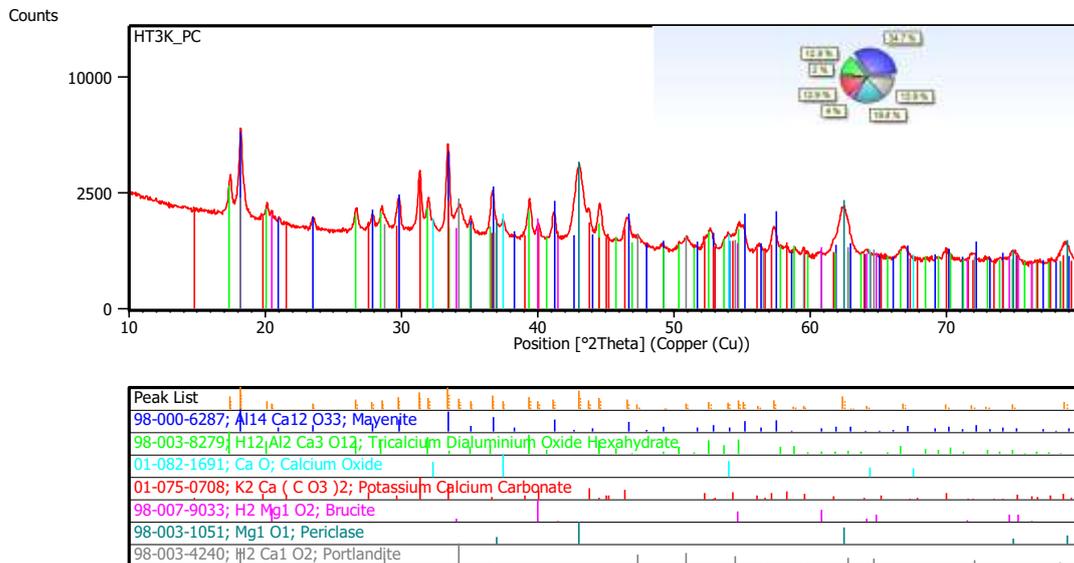


Figura 37. XRD Pattern HT3K calcinato a 800 °C

BET-BJH

Sui campioni calcinati è stata fatta un'analisi BET-BJH, questa analisi ha dimostrato, le curve di assorbimento e desorbimento isoterma e la curva del diametro medio dei pori sono riportate in Figura 38 e in Figura 39 per il campione HT1.

Si è scelto di analizzare direttamente i campioni calcinati da inserire all'interno del reattore per la prova di cattura.

Gli stessi grafici sono riportati per gli altri campioni in Appendice D. La medesima analisi è stata effettuata anche sui campioni post test al fine di valutare se conseguentemente alla cattura della CO₂ si è avuta una diminuzione dell'area superficiale.

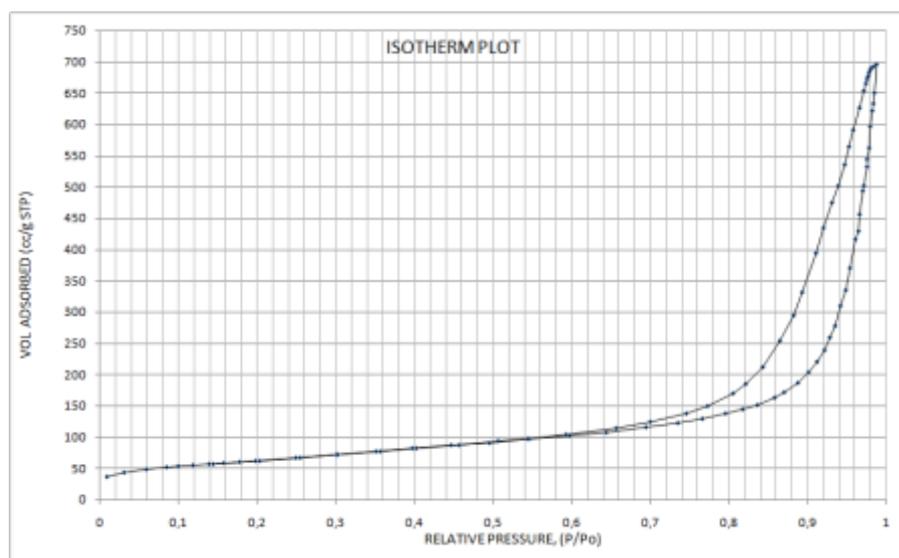


Figura 38. Curva isoterma di assorbimento/desorbimento del campione HT1 dopo trattamento termico a 500 °C per 8 h

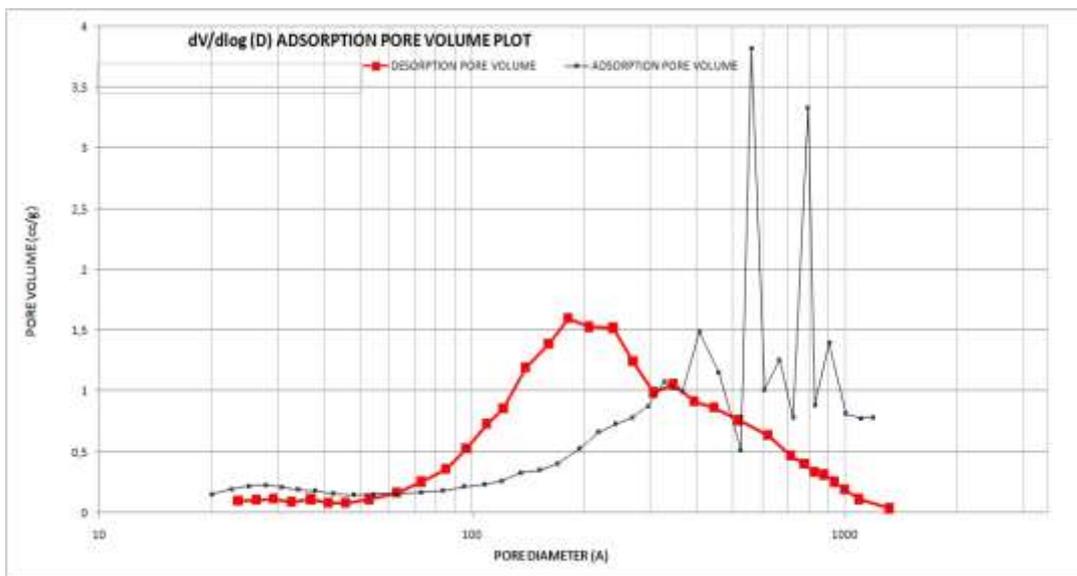


Figura 39. Distribuzione del volume dei pori del campione HT1 dopo trattamento termico a 500 °C per 8 h

I risultati di queste analisi sono riportati nella Tabella 5.

Tabella 5. Risultati BET-BJH per i campioni non impregnati.

	HT1	HT2 calcinata a 500°C	HT2	HT3
AREA	m ² /g			
Area superficiale (BET):	224	67,5	66,9	118
Assorbimento cumulativo (BJH)	235	69,5	70,9	141
Desorbimento cumulativo (BJH)	264	74,3	77,7	169
VOLUME	cm ³ /g			
Assorbimento cumulativo (BJH)	1,02	0,30	0,30	0,67
Desorbimento cumulativo (BJH)	1,31		0,42	0,85
DEMENSIONE DEI PORI	Å			
Diametro medio dei pori (4V/A BET)	155	152	185	211
Assorbimento cumulativo (4V/A BJH)	173	170	222	189
Desorbimento cumulativo (4V/A BJH)	164	172	243	163

Rispetto ai risultati precedentemente ottenuti (Parabello et al. 2013) si può osservare che avendo calcinato il campione HT1 ad una temperatura minore si ha una maggiore area superficiale, ma conseguentemente il diametro dei pori risulta minore e il volume dei pori più basso. La stessa cosa si vede anche in HT2 ma, visto che il carbonato è molto compatto e anche l'ossido lo è, si ha poca differenza, se non nei volumi dei pori.

Questi risultati evidenziano il fatto che questi materiali possono essere utilizzati come substrato attivo per catalizzatori da impiegare nei processi SERP e SEWGS, utilizzando materiali che hanno entrambe le proprietà di catalizzatore e sorbente.

Sono state effettuate anche le BET-BJH per i sorbenti impregnati i risultati sono mostrati in Tabella 6.

Tabella 6. Risultati delle BET-BJH per i campioni impregnati con carbonato di potassio

	HT1K	HT2K	HT3K
AREA	m ² /g		
Area superficiale (BET):	76,5	9,09	12,1
Assorbimento cumulativo (BJH)	81,5	8,69	11,9
Desorbimento cumulativo (BJH)	92,2	9,10	12,7
VOLUME	cm ³ /g		
Assorbimento cumulativo (BJH)	0,38	0,05	0,06
Desorbimento cumulativo (BJH)	0,42	0,05	0,08
DIMENSIONE DEI PORI	Å		
Diametro medio dei pori (4V/A BET)	171	141	151
Assorbimento cumulativo (4V/A BJH)	187	215	210
Desorbimento cumulativo (4V/A BJH)	184	211	243

Dopo l'impregnazione, come ci si aspettava, si ha la diminuzione dell'area superficiale dei tre composti, ciò è dovuto alla presenza del carbonato che nel caso di HT2K si lega con il calcio a formare il carbonato misto già visto con le XRD (Figura 36), inoltre, si ha l'alluminato che è una struttura abbastanza compatta rispetto all'ossido che naturalmente presenta maggiori cavità. Nel caso di HT1K si osserva una diminuzione della porosità dovuta ad un effetto di ricoprimento del sorbente da parte del K₂CO₃ che va ad otturare i pori, sebbene si abbia una parziale penetrazione nella struttura idrotalcitica che si è modificata per effetto della calcinazione. HT3K presenta un comportamento intermedio tra HT1K e HT2K.

3.5.2 Risultati test di cattura della CO₂.

I test di cattura sono stati ripetuti più volte ciclicamente, arrestandosi in caso di assorbimento nullo o dopo 5-6 test di cattura consecutivi. In particolare, nel caso di HT2 si è proceduto con rigenerazione sia in condizioni di PSA che di TSA. I materiali testati sono sei: HT1, HT1K, HT2, HT2K, HT3, HT3K.

Tabella 7. Composti idrotalcitici e condizioni testate

Nome	Composizione	Quantità [g]				Diametro di Sauter d _s [µm]
		T 350 °C		T 600°C		
		P 3 bar	P 6 bar	P 3 bar	P 6 bar	
HT1	Mg/Al	3,8	3,8	4,2	4,2	355-1000
HT1K	Mg/Al imp K	4,4	4,4	4,4	4,4	
HT2	Ca/Al	4,8	4,8	4,8	4,7	
HT2K	Ca/Al imp K	5,2	4,6	4,6	4,6	
HT3	Mg/Ca/Al	4,6	4,6	4,6	4,6	
HT3K	Mg/Ca/Al imp K	5,2	7,2	6,9	7,0	

In Tabella 7 sono riportati i composti sperimentati, le condizioni operative, le quantità per ogni prova e i diametri particellari impiegati.

All'inizio di ogni ciclo si porta il materiale alle condizioni di prova, pressurizzando e controllando la temperatura. A fine test, si effettua la depressurizzazione e un lavaggio in controcorrente finché la concentrazione della CO₂ è inferiore a 0,05%.

Di seguito sono analizzati i risultati più significativi, in Appendice F sono invece riportati tutti i risultati delle prove in maniera esaustiva.

Confronto test di cattura a 350°C

HT1 da esperienze passate (Poliandri 2014) aveva mostrato un comportamento migliore a 350 °C e a 5 bar di pressione.

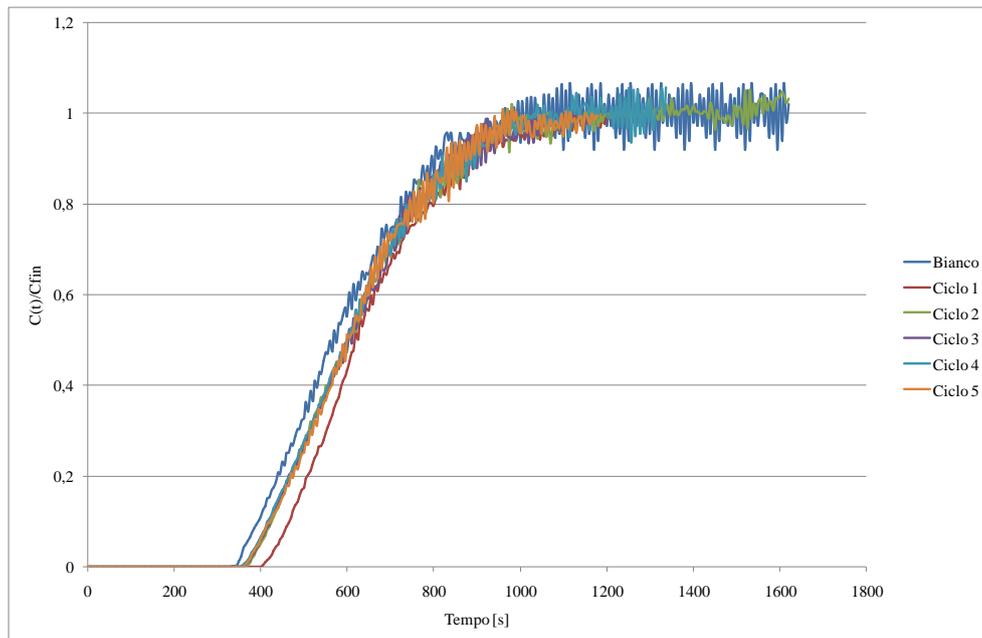


Figura 40. Curva di assorbimento della CO₂ per HT1 a T350 a 3 bar (P3)

In Figura 40 si può vedere la curva della concentrazione normalizzata nel tempo. Si vede subito come il materiale dopo il primo ciclo, in cui assorbe la CO₂, mostra una minore capacità sorbente nei cicli successivi. Il meccanismo di assorbimento della CO₂ come descritto da (Parabello et al. 2013) non è propriamente un fisorbimento, ma un chemisorbimento con la formazione di una debole interazione chimica tra sorbente e anidride carbonica.

Aumentando la pressione, (curva della concentrazione normalizzata in Appendice F), ci si aspetta un incremento della quantità di CO₂ catturata (Poliandri 2014)(Champagne et al. 2013), in contraddizione con i risultati dei test riportati in Figura 41 e in Tabella 8.

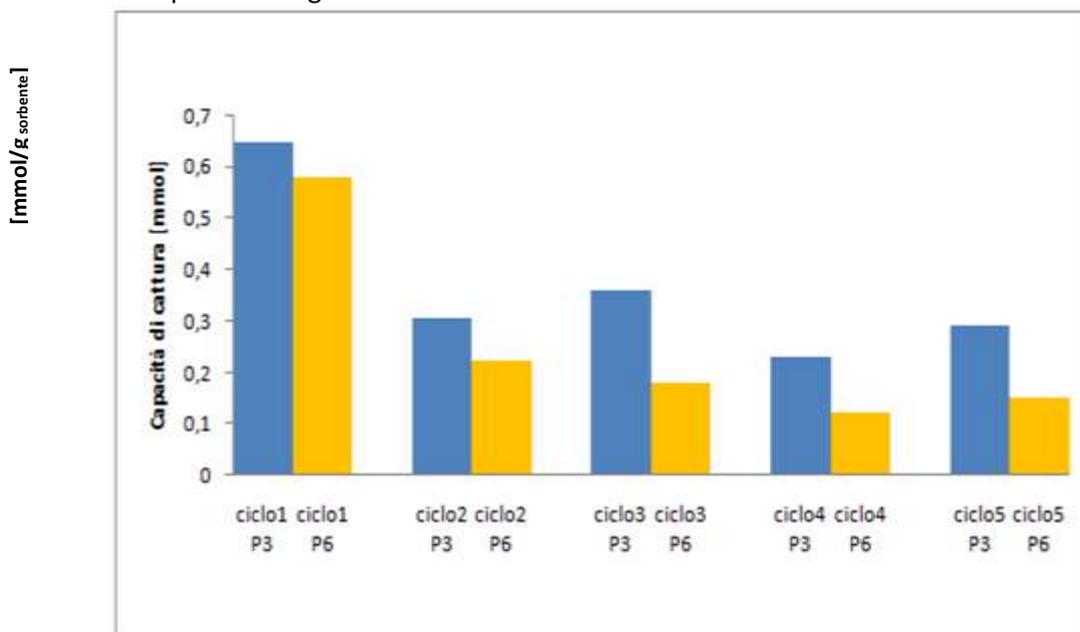


Figura 41. Capacità di cattura della CO₂ per HT1 a T350 a 3 (P3) e 6 (P6) bar, confronto tra i cicli

Anche l'andamento ciclico sembra confermare che l'aumento di pressione non produca miglioramenti della performance per questo materiale.

Tabella 8. Capacità di cattura di HT1 a T350 °C per i due livelli di pressione

	Capacità sorbente di HT1 [mmol/g _{sorbente}]				
	Ciclo1	Ciclo2	Ciclo3	Ciclo4	Ciclo5
P 3 bar	0,6482	0,3064	0,3596	0,2318	0,2913
P 6 bar	0,5807	0,2217	0,1785	0,1236	0,1523

Questo andamento decrescente con la pressione può essere ritrovato anche nei test di cattura con HT1K, HT2, e HT3.

Per HT2, il composto con calcio e alluminio, la curva di equilibrio di calcinazione presentata da Stanmore e Gilot (2005) evidenzia come, nelle condizioni di prova, si abbia la carbonatazione degli ossidi presenti e la formazione del carbonato di calcio.

Dopo il primo ciclo in cui si ha la carbonatazione della maggior parte dell'ossido di calcio, nei cicli successivi sembra che ci sia una residua capacità di assorbimento da parte del materiale sorbente, non dovuto ad una rigenerazione in PSA del materiale, in quanto la reazione di formazione del carbonato dà luogo ad un composto stabile alle condizioni di temperatura e pressione atmosferica. La capacità di assorbimento residua, in virtù di una ulteriore diffusione della CO₂ nel materiale, è comunque inferiore di un ordine di grandezza, rispetto a quella del primo ciclo. Questo materiale è più adatto per una rigenerazione effettuata in TSA piuttosto che in PSA, e la temperatura ottimale per la reazione di calcinazione è individuabile in un range tra 750 - 850 °C. Temperature maggiori potrebbero provocare sinterizzazioni e conseguente disattivazione del materiale, temperature inferiori non consentirebbero la completa rigenerazione.

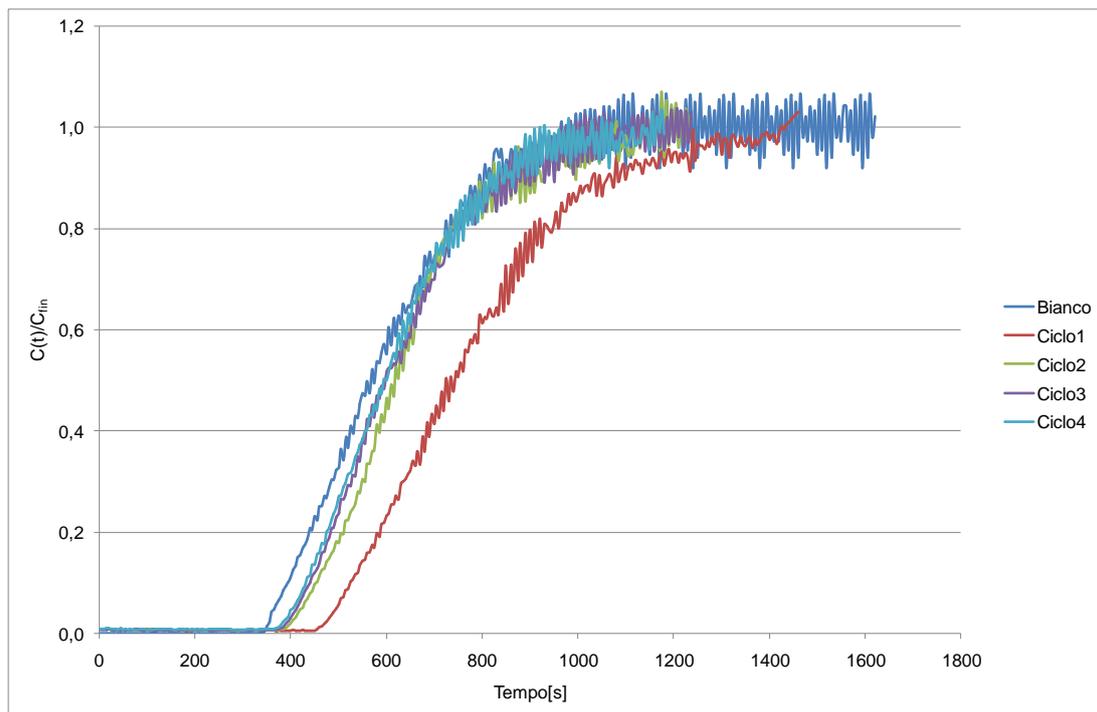


Figura 42. Curva di assorbimento della CO₂ per HT2 a T 350 °C e P3 bar

A 6 bar si osserva una diminuzione della capacità sorbente di HT2 (Figura 43 e Tabella 9) come già avveniva in HT1 (Figura 41 e Tabella 8).

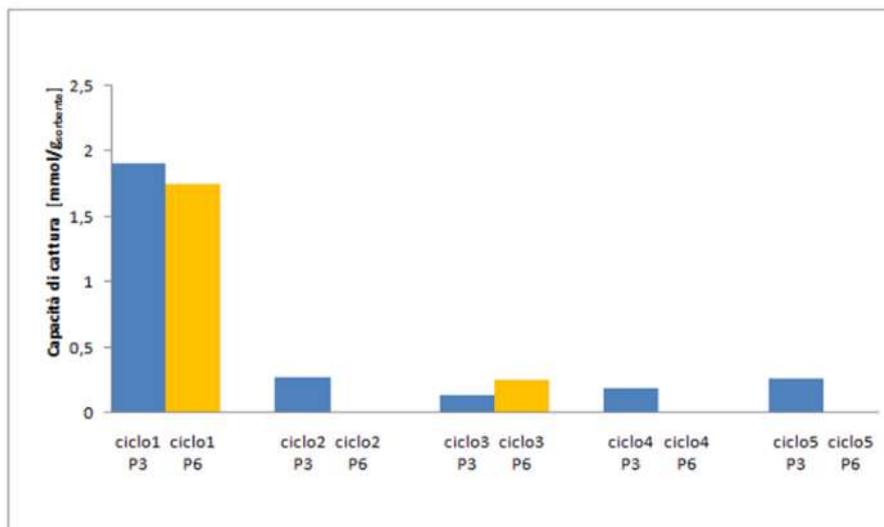


Figura 43. Capacità di cattura della CO₂ per HT2 a T 350 °C a 3 (P3) e 6 (P6) bar, confronto tra i cicli

In Tabella 9 sono riportati i risultati dei test in termini di CO₂ catturata per HT2 in mmol/g_{sorbente} .

Tabella 9. Capacità di cattura di HT2 a T350 °C per i due livelli di pressione

	Capacità sorbente di HT2 [mmol/g _{sorbente}]				
	Ciclo1	Ciclo2	Ciclo3	Ciclo4	Ciclo5
P 3 bar	1,908	0,27	0,129	0,181	0,257
P 6 bar	1,752	0,00029	0,247	0,0053	0,00012

HT3, il campione formato da ossidi misti di magnesio, calcio e alluminio, mostra una buona capacità di assorbimento della CO₂ prossima a quella di HT2, ma dopo il primo ciclo non si ha ulteriore capacità sorbente. Ciò probabilmente è dovuto alla formazione del carbonato non rigenerabile in PSA. In particolare, sembra che rispetto ad HT2 si abbia una maggiore conversione del calcio disponibile, sebbene questo sia stato parzialmente dilavato (vedi XRF, appendice B). In questo caso il magnesio rende CaO presente più accessibile alla CO₂ fin dal primo ciclo.

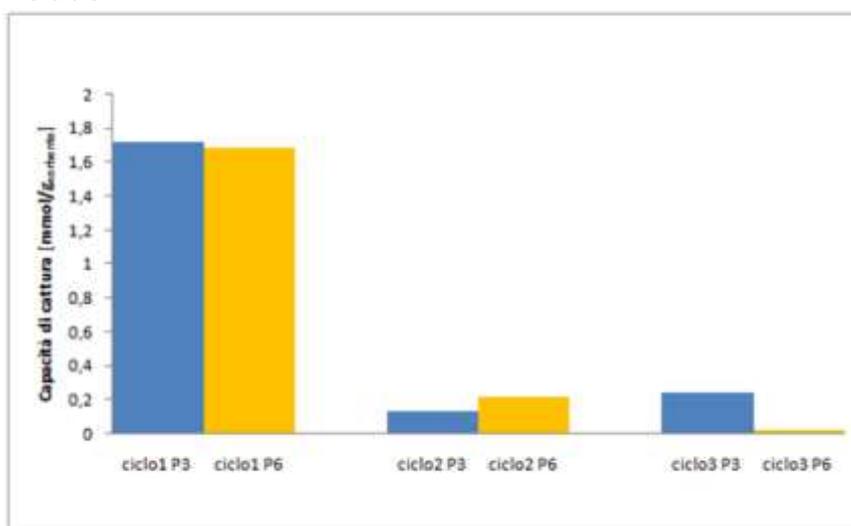


Figura 44. Capacità di cattura della CO₂ per HT3 a T 350 °C a 3 (P3) e 6 (P6) bar, confronto tra i cicli

Inoltre, in HT2, oltre ad esserci la solubilizzazione nell'operazione di lavaggio, parte del Ca si trova in forma di mayenite e non è quindi completamente disponibile a reagire. In HT3 non abbiamo questo composto e calcio e alluminio non formano composti intermedi, rendendo più disponibile il Ca presente.

Per quanto riguarda HT1K ci si aspettava che aumentando la quantità di acqua aumentasse anche la quantità di CO₂ assorbita come descritto da Maroño et al. (2014), dai dati sperimentali ottenuti a T 350 °C non si è avuto questo riscontro.

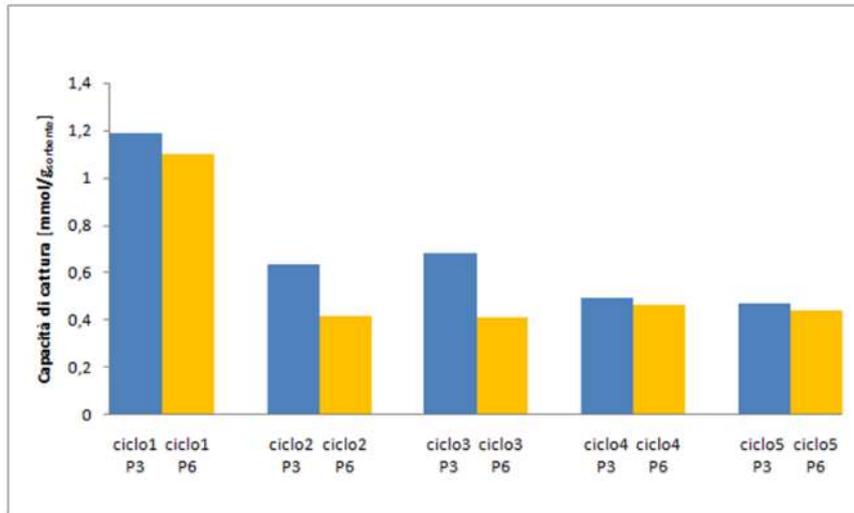


Figura 45. Capacità di cattura della CO₂ per HT1K a T 350 °C a 3 (P3) e 6 (P6) bar, confronto tra i cicli

Dall'evidenza dei dati si vede che a 6 bar non si ha quasi per nulla cattura di CO₂, fatto evidenziato anche dalle curve di cattura della CO₂, in Figura 46 si possono vedere le curve.

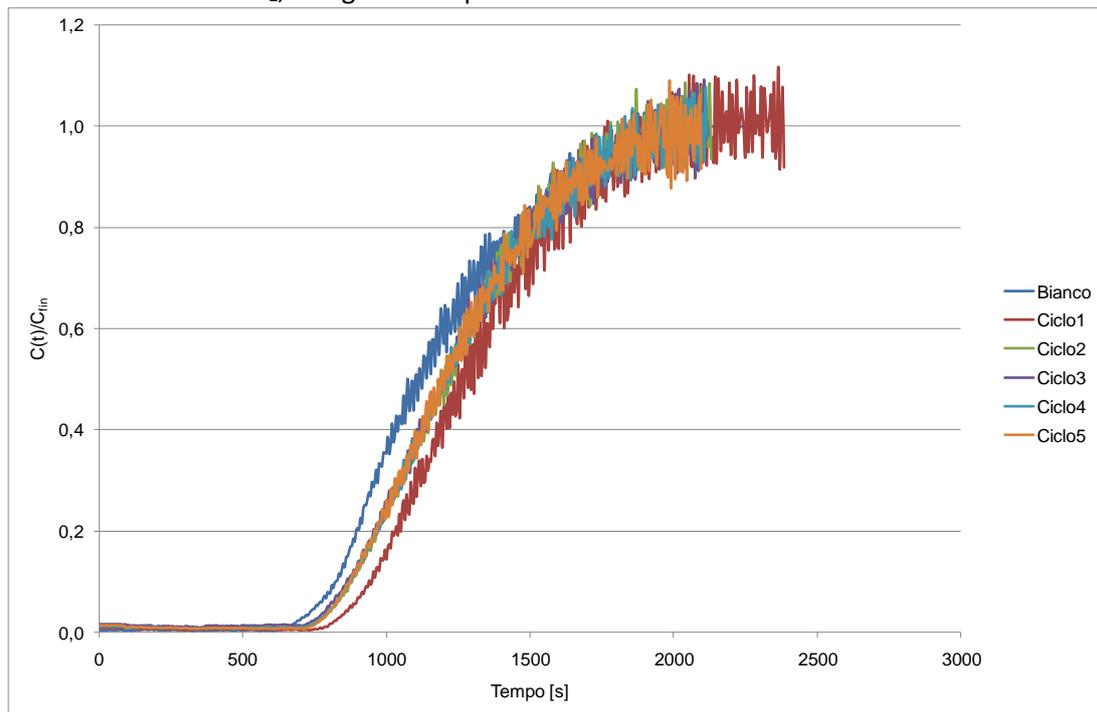


Figura 46. Curva di assorbimento della CO₂ per HT1K a T 350 °C e P 6 bar

I risultati sono riportati in Tabella 10:

Tabella 10. Capacità di cattura di HT1K a T350 °C per i due livelli di pressione

	Capacità sorbente di HT1K [mmol/g _{sorbente}]				
	Ciclo1	Ciclo2	Ciclo3	Ciclo4	Ciclo5
P 3 bar	1,189	0,636	0,683	0,493	0,471
P 6 bar	1,099	0,419	0,413	0,463	0,443

Sebbene HT1K ha una capacità sorbente per la CO₂ a 6 bar minore di quella prevista, risulta comunque il migliore tra i sorbenti a pressione 3 bar e 350 °C per quanto riguarda la rigenerazione in Pressure Swing Adsorption (PSA). La minore capacità sorbente a 6 bar probabilmente è dovuta alla diversa temperatura di calcinazione, che è stata scelta per ottenere una migliore cristallinità nel campione, infatti si ha una dimensione dei pori del materiale che non è molto elevata e l'area superficiale rispetto a HT1 è più che dimezzata per effetto dell'impregnazione con K₂CO₃.

I sorbenti HT2K e HT3K, in queste condizioni di prova hanno un comportamento diverso rispetto a quello finora descritto infatti aumenta la quantità di CO₂ assorbita dal sorbente all'aumentare della pressione. In Tabella 11 e in Tabella 12 è riportata la capacità di cattura della CO₂ per HT2K e HT3K.

Tabella 11. Capacità di cattura di HT2K a T 350 °C per i due livelli di pressione

	Capacità sorbente di HT2K [mmol/g _{sorbente}]				
	Ciclo1	Ciclo2	Ciclo3	Ciclo4	Ciclo5
P 3 bar	1,195	0,185	0,221	0,0769	0
P 6 bar	1,624	0,438	0,015	0	0

Tabella 12. Capacità di cattura di HT3K a T 350 °C per i due livelli di pressione

	Capacità sorbente di HT3K [mmol/g _{sorbente}]				
	Ciclo1	Ciclo2	Ciclo3	Ciclo4	Ciclo5
P 3 bar	1,169	0,0059	0,01	0,015	0,004
P 6 bar	2,599	0,153	0,015	0	0

Per quanto riguarda HT2K la curva di assorbimento mostra un andamento inusuale quando le condizioni di prova sono intorno ai 350 °C. Infatti si ha un cambiamento di pendenza nella curva di *breakthrough* che è dovuto ad un rilascio di CO₂ dal sorbente che a sua volta può essere dovuto alla formazione e alla rottura di un'ostruzione nel letto di materiale sorbente oppure al rilascio di CO₂ per effetto di una decomposizione chimica che avviene nel materiale. Non si è riusciti ad individuare quale delle due ipotesi possa essere quella corretta in quanto, non avendo simultaneamente registrato la pressione, non si può escludere un picco legato alla formazione all'ostruzione nel letto.

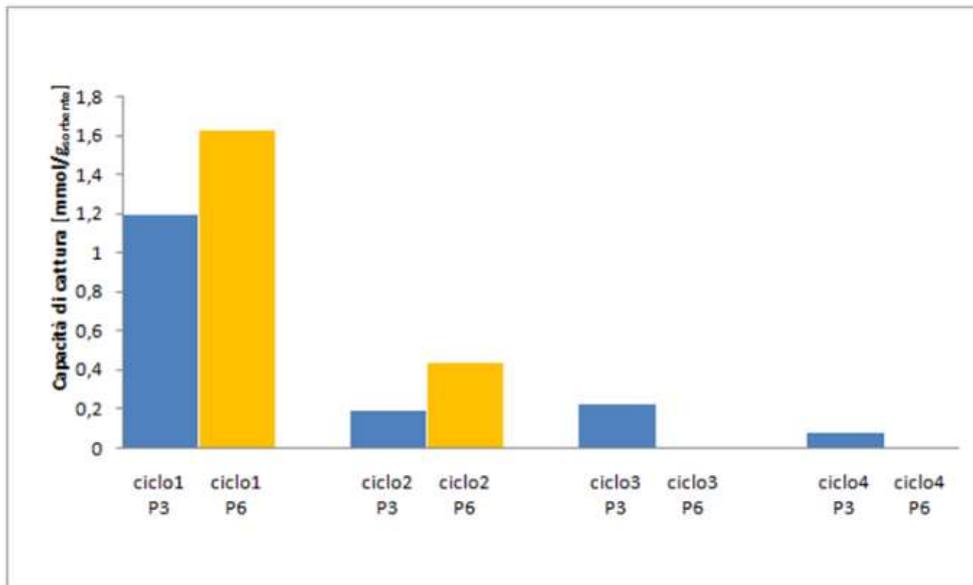


Figura 47. Capacità di cattura della CO₂ per HT2K a T 350 °C a 3 e 6 bar, confronto tra i cicli

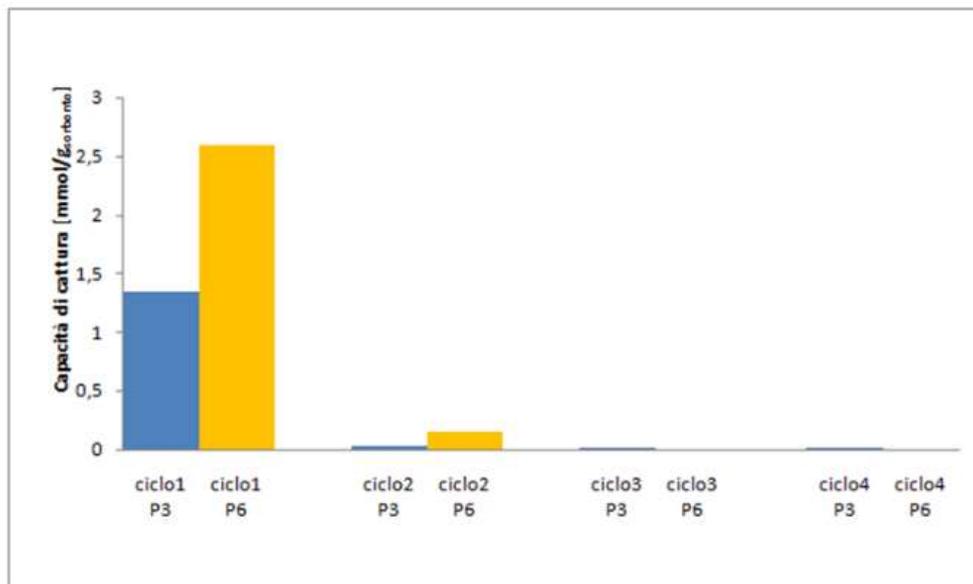


Figura 48. Capacità di cattura della CO₂ per HT3K a T 350 °C a 3 e 6 bar, confronto tra i cicli

La quantità di CO₂ catturata dopo il primo ciclo comincia a diminuire o è quasi nulla o trascurabile rispetto alle quantità catturate nel primo ciclo. La CO₂ catturata ragionevolmente è quindi eliminata per effetto della reazione tra i composti contenenti ossidi o alluminati di calcio, in misura minore, e l'anidride carbonica. Per quanto riguarda HT3K, le curve di assorbimento sono peculiari. L'elevata quantità di CO₂ è dovuta, anche in questo caso, a una forma non consueta della curva rispetto ad HT3. Come riferito anche più sopra si può imputare il fenomeno o a variazioni locali della pressione seguito alla formazione di tappi oppure per l'effetto di decomposizione/reazioni chimiche o riarrangiamento delle fasi che compongono il sorbente. In Figura 49 si può vedere l'andamento di una di queste curve.

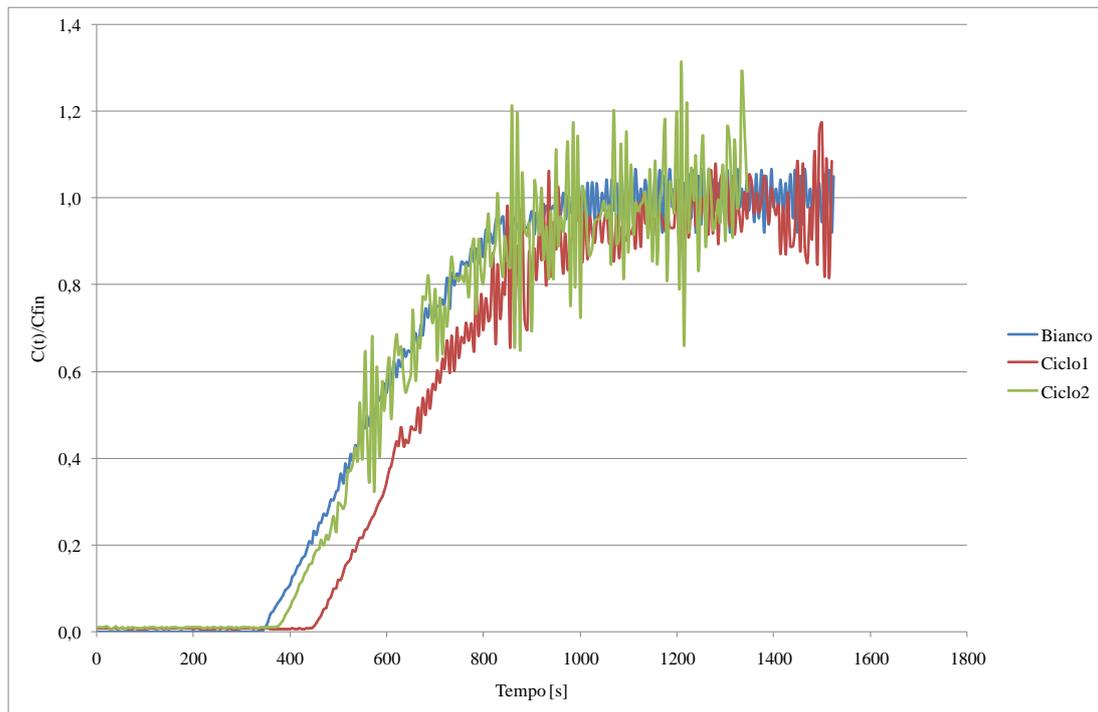


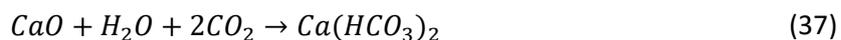
Figura 49. Curva di assorbimento della CO₂ per HT3K a T 350 °C e P3 bar

Per HT3K e HT2K la forma della curva ha una grande rilevanza, dato che da essa dipende direttamente la quantità di CO₂ catturata che si calcola con il modello proposto (Di Felice et al. 2011). Lo stesso modello non prevede ad esempio che la curva abbia più di un flesso, cosa che influisce sulla valutazione dei risultati. In generale per HT2K e HT3K si può ragionare dicendo che probabilmente dove si ha un rilascio di CO₂ durante la cattura, cambio di concavità della curva con un secondo flesso, lo si può presumibilmente associare alla decomposizione di qualche composto presente nel sorbente. Inoltre questo cambiamento nella concavità si ha all'incirca sempre intorno allo stesso valore nel tempo, ciò sembra comportare che sia legato ad una sorta di cinetica uniforme per ogni campione. Laddove invece si evidenziano oscillazioni molto elevate nella concentrazione, nell'ordine del 3-4% che si ripetono durante tutta la prova, si può pensare ad un effetto di oscillazione della pressione legata al sistema di controllo della pressione e ai fenomeni di evaporazione e condensazione dell'acqua. Quando questi campioni sono scaricati dal reattore, mostrano la maggior formazione di fini rispetto a tutti gli altri campioni presi in considerazione, a conferma di un diverso comportamento. Sicuramente questi due sorbenti non sono molto stabili e la quantità di CO₂ catturata calcolata con il modello potrebbe essere sovrastimata.

Nel paragrafo 3.5.3 si vedranno le fasi che si formano in seguito alle reazioni.

Confronto test di cattura a T 600 °C.

A T 600 °C è cineticamente favorita la formazione del carbonato di calcio e anche la presenza di acqua dovrebbe favorire la reazione attraverso un passaggio intermedio a bicarbonato di calcio secondo la reazione:



Per quanto riguarda HT1 e HT1K la capacità di assorbire la CO₂ a queste temperature e la possibilità di rigenerare con un ciclo in PSA risultano notevolmente diminuite; la struttura a strati dell'idrotalcite, se l'effetto memoria è la tipologia di assorbimento che questi materiali seguono, viene inibito non si forma perché si opera ad una temperatura maggiore di quella di decomposizione. L'aumento di pressione comporta uno stress nel materiale e alla conseguente più rapida degradazione. In Tabella 13 e in Tabella 14 vengono riportati i risultati dei test.

Tabella 13. Capacità di cattura di HT1 a T600 °C per i due livelli di pressione 3 e 6 bar

	Capacità sorbente di HT1 [mmol/g _{sorbente}]				
	Ciclo1	Ciclo2	Ciclo3	Ciclo4	Ciclo5
P 3 bar	0,439	0,456	0,266	0,325	0,0013
P 6 bar	0,697	0,125	0,136	0,096	0,0074

Tabella 14. Capacità di cattura di HT1K a T600 °C per i due livelli di pressione

	Capacità sorbente di HT1K [mmol/g _{sorbente}]				
	Ciclo1	Ciclo2	Ciclo3	Ciclo4	Ciclo5
P 3 bar	0,991	0,54	0,414	0,454	0,351
P 6 bar	0,881	0,328	0	0,0012	0

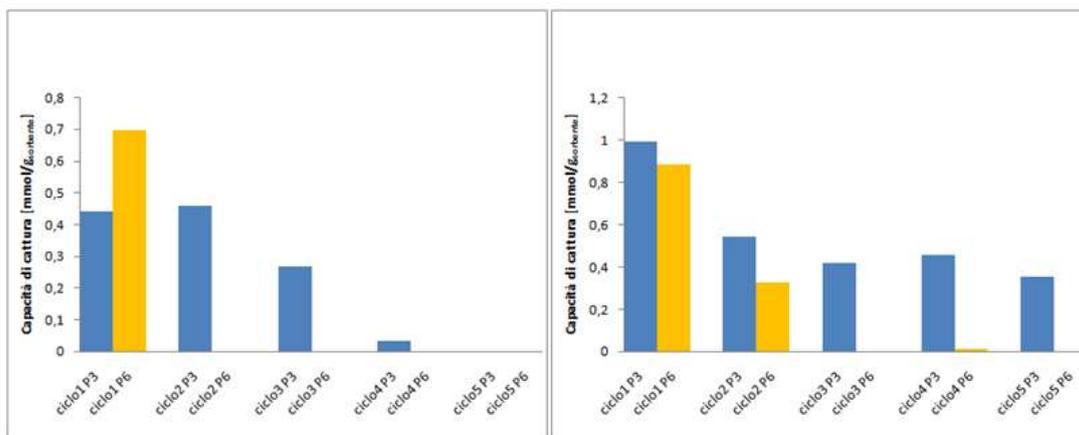


Figura 50. Capacità di cattura della CO₂ per HT1 e HT1K a T 600 °C a 3 (P3) e 6 (P6) bar, confronto tra i cicli

I sorbenti HT3, HT2K e HT3K mostrano dei risultati intermedi tra quelli di HT1 e HT1K e quelli di HT2. In particolare, dato che HT3 presenta una netta separazione tra le fasi cristalline, questa caratteristica ne fa il materiale con le migliori prestazioni. I risultati di HT2K e HT3K sono inficiati dalle stesse problematiche, che si sono riscontrate nei test su HT2K e HT3K a 350°C, relative alla decomposizione di componenti del sorbente e alla formazione di tappi nel letto del materiale; di seguito riportiamo i risultati per i tre sorbenti.

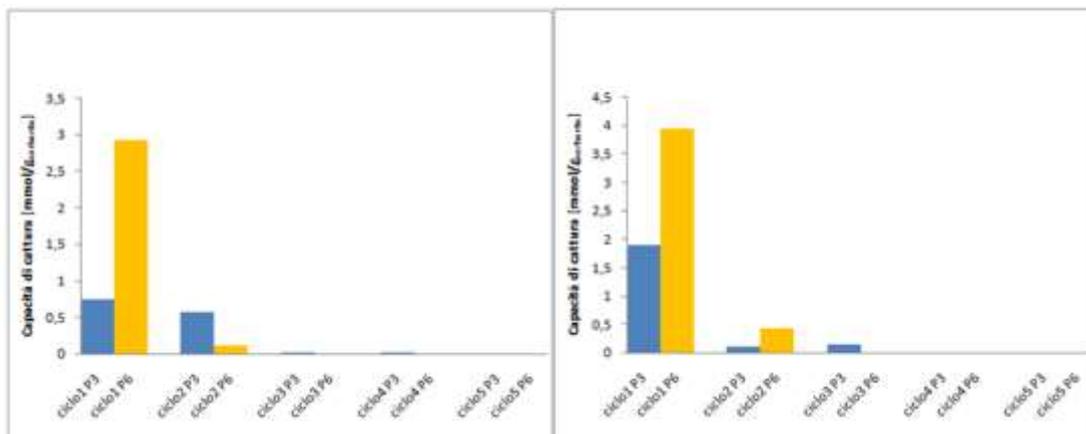


Figura 51. Capacità di cattura della CO₂ per HT2K e HT3K a T 600 °C a 3 e 6 bar, confronto tra i cicli

Tabella 15. Capacità di cattura di HT2K a T 600 °C per i due livelli di pressione

	Capacità sorbente di HT2K [mmol/g _{sorbente}]				
	Ciclo1	Ciclo2	Ciclo3	Ciclo4	Ciclo5
P 3 bar	0,739	0,569	0,0015	0,0012	0
P 6 bar	2,92	0,119	0,0009	0	0

Tabella 16. Capacità di cattura di HT3K a T600 °C per i due livelli di pressione

	Capacità sorbente di HT3K [mmol/g _{sorbente}]				
	Ciclo1	Ciclo2	Ciclo3	Ciclo4	Ciclo5
P 3 bar	1,887	0,103	0,44	0	0
P 6 bar	3,937	0,328	0,012	0	0

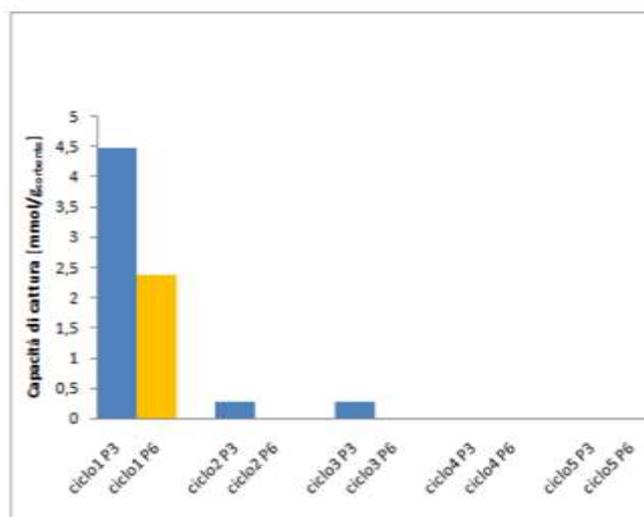


Figura 52. Capacità di cattura della CO₂ per HT3 a T 600 °C a 3 e 6 bar, confronto tra i cicli

Il sorbente presenta lo stesso comportamento che mostrava in precedenza. Dove anche se il ciclo a 3 bar (Figura F. 20 e F. 21) sembra catturare una quantità maggiore di CO₂ del ciclo a 6 bar. Dato che il meccanismo di cattura è legato alle fasi con l'ossido di calcio e all'accessibilità di questa fase, probabilmente questa diminuzione nella capacità sorbente è legata alla presenza di acqua e alla pressione, che probabilmente dà luogo ad un'ostruzione del materiale da verificare con le BET post test.

Infine, per il campione HT2 quello che si osserva è un netto aumento rispetto ai cicli a T 350 °C anche se si ha comunque una diminuzione della capacità all'aumentare della pressione. Inoltre HT2, sebbene non contenga il quantitativo nominale di Ca che si voleva ottenere, presenta la migliore capacità sorbente. Se il quantitativo di calcio fosse stato uguale a quello nominale si avrebbe una capacità massima di assorbimento pari a 9,1 mmol/g_{sorbente}, a 3 bar si arriva a 5,03 mmol/g_{sorbente} ossia pari al 55%. Data l'elevata capacità sorbente di HT2 a 600 °C e 3 bar, si è scelto per effettuare test di cattura ciclici in TSA, ottenendo ottimi risultati in termini di rigenerabilità del materiale. Infatti, la perdita di efficienza tra due cicli è minore del 2%. Lo step di rigenerazione in TSA che è stato effettuato per un'ora a 800 °C, pari alla temperatura di calcinazione del sorbente e in atmosfera di azoto: grazie all'analisi continua della composizione si è riusciti ad osservare la decomposizione del sorbente e a registrare la concentrazione di CO₂ rilasciata. Dopo un'ora il materiale risultava completamente rigenerato.

Al contrario, la rigenerazione in PSA non sortisce effetto ed i cicli successivi al primo mostrano una quantità di CO₂ prossima allo zero. In Figura 53 viene mostrata la curva di assorbimento nel caso di rigenerazione in PSA o in TSA e in Figura 54 le quantità assorbite.

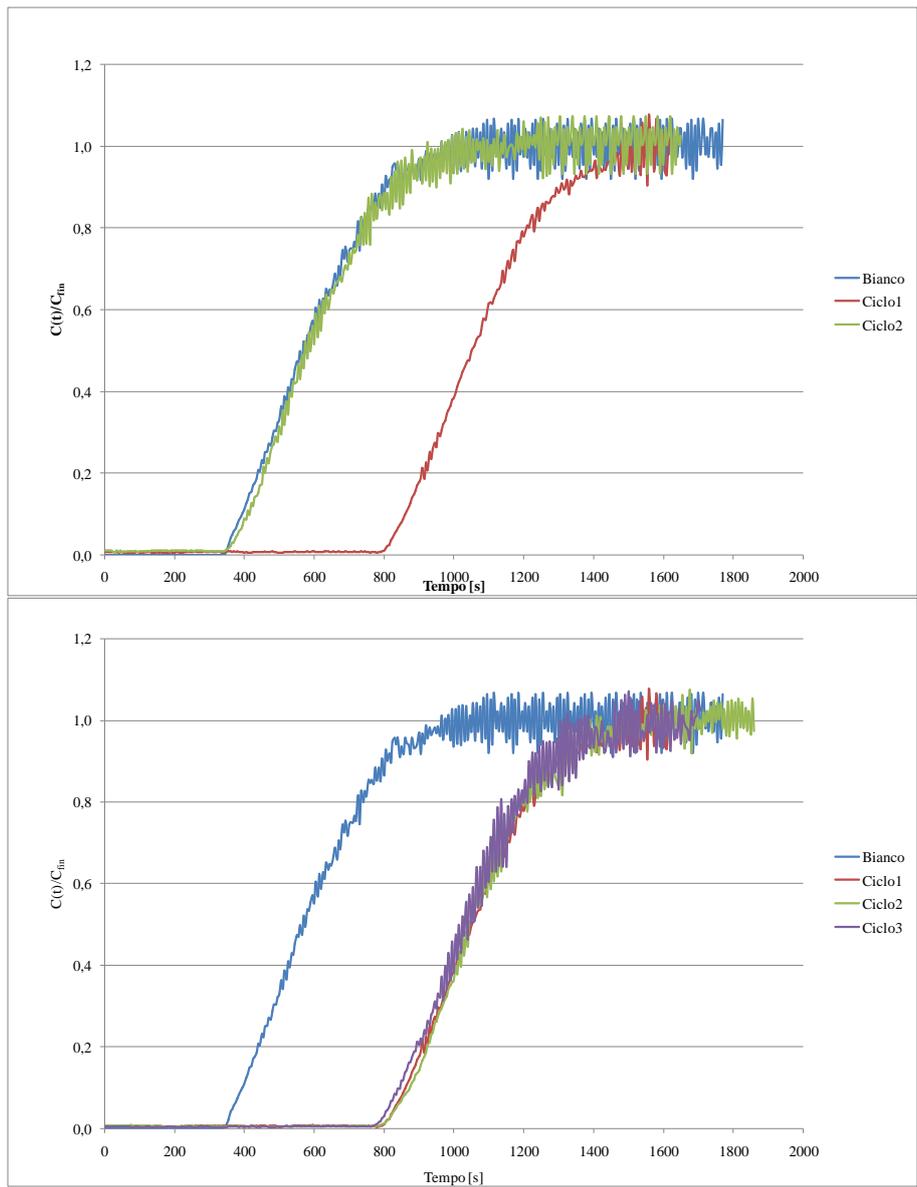


Figura 53. Curve di assorbimento della CO₂ per HT2 a T 600 °C e P 3 bar, sopra rigenerazione in PSA sotto rigenerazione con ciclo in TSA

In Tabella 17 è riportata la capacità di cattura di HT2.

Tabella 17. Capacità di cattura di HT2 a T600 °C per i due livelli di pressione tra parentesi è indicato il tipo di rigenerazione

	Capacità sorbente di HT2 [mmol/g _{sorbente}]				
	Ciclo1	Ciclo2	Ciclo3	Ciclo4	Ciclo5
P 3 bar	5,03	0,229 (PSA)	4,91 (TSA)	4,88 (TSA)	0 (PSA)
P 6 bar	3,22	0 (PSA)	0,012 (PSA)	0 (PSA)	0 (PSA)

Per avere un quadro generale di tutti i test di ogni singolo materiale in Appendice F è riportato l'andamento della quantità di CO₂ catturata come in Figura 54, in modo tale da aver un quadro generale di quanto detto finora.

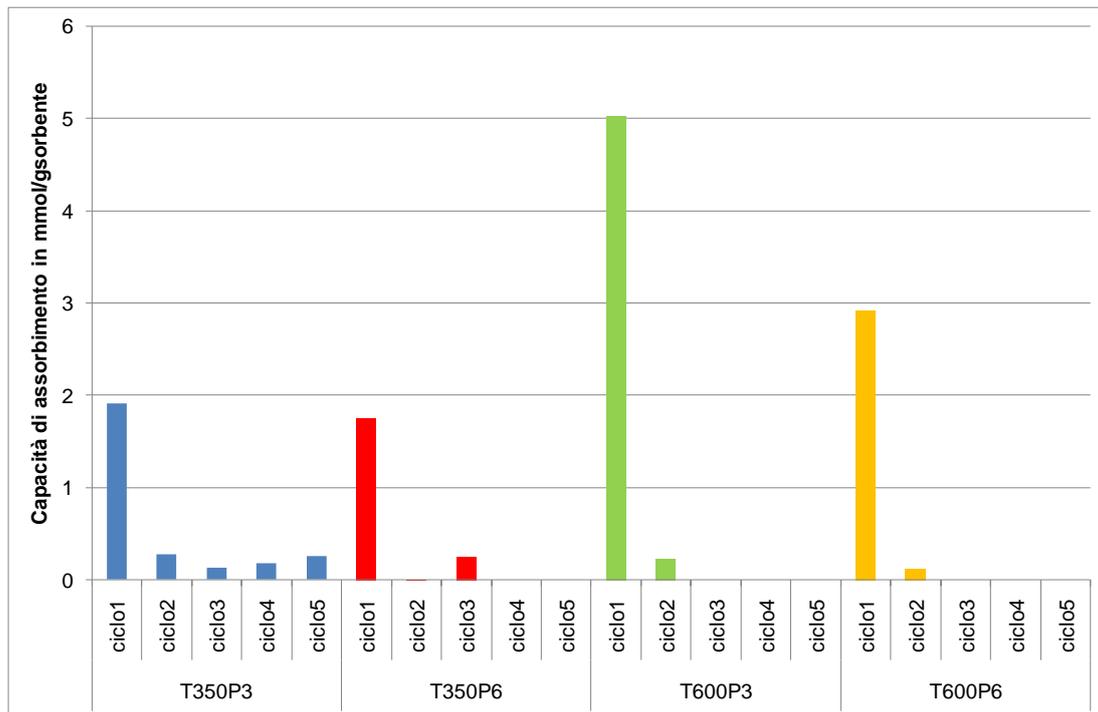


Figura 54. CO₂ catturata al variare delle condizioni di temperatura e pressione

Confronto con i test di cattura precedenti (Poliandri, 2014)

I materiali testati in laboratorio erano stati già preparati in altre condizioni e già testati in laboratorio da Poliandri (2014), con un sistema leggermente diverso e in condizioni operative differenti a quelle qui presentate. Confrontare questi tre set di dati può essere di interesse per verificare e capire i meccanismi di cattura e l'effetto dei parametri quali pressione, temperatura, concentrazione del vapore.

Innanzitutto i campioni erano stati testati in condizioni dry e wet, si era così verificato un aumento della capacità sorbente se si immetteva dell'acqua in fase vapore. I test venivano effettuati alla temperatura di 350 °C, confrontabili con le temperature utilizzate nel presente lavoro, e in pressione a 5 bar, la percentuale di H₂O usata era del 15% vol, in accordo con quanto stabilito da Champagne et al. (2013), un po' più bassa rispetto al 25% usato in questo studio sperimentale. Pertanto si può pensare che i risultati ottenuti da Poliandri (2014) siano in qualche modo intermedi, rispetto a ciò che finora è stato descritto, sebbene si possano riscontrare scelte diverse nella temperatura di calcinazione dei materiali sintetizzati e nella tecnica di impregnazione del K₂CO₃.

Per quanto riguarda HT1, Poliandri nel suo lavoro di tesi non riscontrava un aumento della capacità sorbente del materiale in presenza di acqua; il confronto con i dati ottenuti si trova in Figura 55.

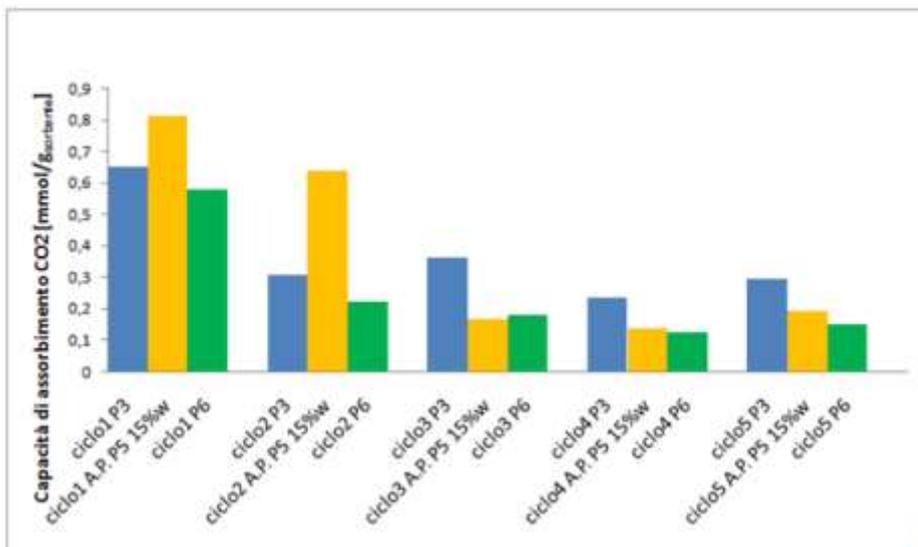


Figura 55. Confronto test di cattura con i risultati Poliandri (2014) a T350 °C

In questo caso la differenza riscontrata non è molto significativa, se non per il secondo ciclo del materiale di HT1P (si userà la notazione HTP per indicare i campioni testati in(Poliandri, 2014)). Si riportano i risultati relativi a HT1K in Figura 56.

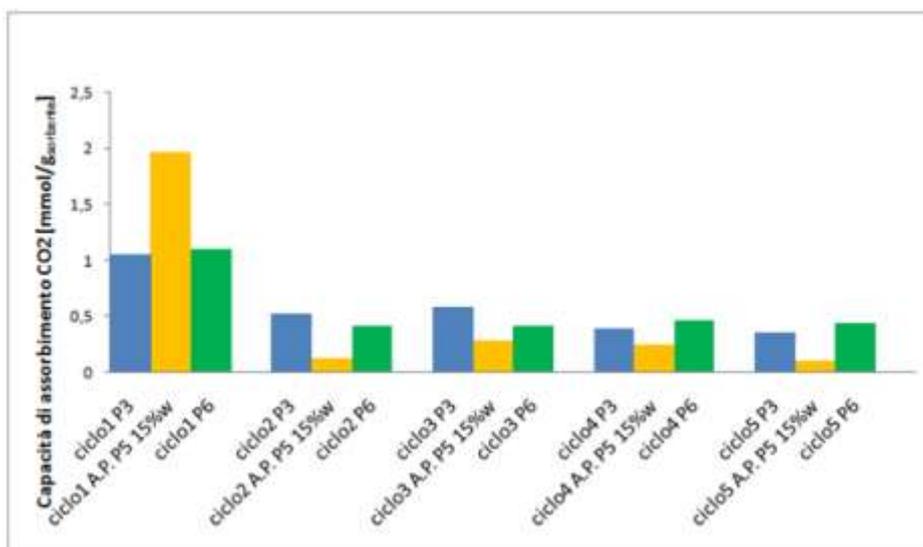


Figura 56. Confronto test di cattura a T350 °C con i campioni HT1K calcinati a 700°C (Poliandri, 2014)

Per HT1K si vede che la capacità del sorbente sintetizzato è minore rispetto a HT1KP, ciò, anche in relazione ai risultati delle BET-BJH, può essere collegato alla minore larghezza dei pori che dipende dalla temperatura di calcinazione impiegata. In particolare dai risultati di Poliandri (2014) si può pensare che aumentando la temperatura di calcinazione e portandola a 700 °C si ha una maggiore capacità del sorbente di assorbire la CO₂, ma crolla la capacità di rigenerazione dello stesso. La maggiore temperatura nella fase di decomposizione permette di ottenere un diametro medio dei pori maggiore rispetto ad una temperatura più bassa (vedi risultati BET-BJH Tabella 19). D'altro canto, anche se la capacità di assorbimento è minore, i campioni calcinati da Poliandri (2014) a temperatura più bassa mostrano comunque una capacità sorbente che è costante nel tempo, in linea con i risultati presentati in questo lavoro (Figura 57).

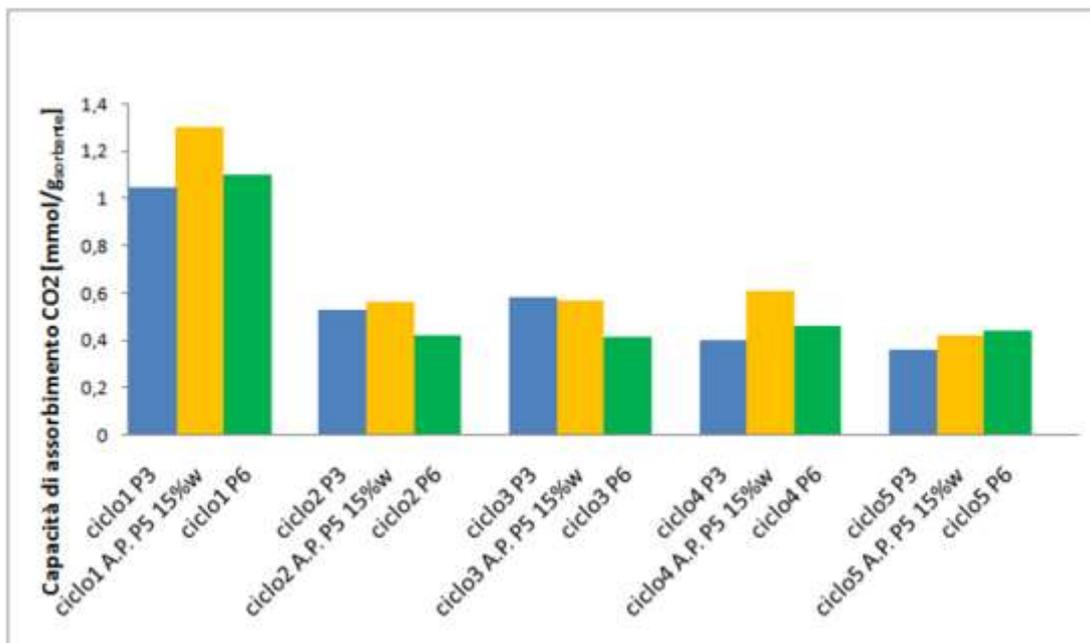


Figura 57. Confronto test di cattura a T350 °C con campioni HT1K calcinati a 450°C(Poliandri, 2014)

Per HT2 e HT3, invece, si osserva un aumento della capacità sorbente rispetto ai risultati mostrati da Poliandri (2014). Probabilmente ciò è dovuto all'aumento della temperatura di calcinazione, il che porta alla formazione di mayenite, la quale agisce da supporto nella struttura di questi composti e ne aumenta la dimensione dei pori, come mostrato dai risultati delle BET (Tabella 18 e Tabella 19).

HT2K e HT3K non mostrano comportamenti anomali, nelle condizioni sperimentate da Poliandri (2014), rispetto ai risultati sperimentali ottenuti. Si rimanda all'Appendice F per informazioni esaustive e analisi di Poliandri(2014), Parabello et al. (2013).

In generale sembra che aumentare la temperatura di calcinazione abbia un effetto positivo per la dimensione dei pori, che, a sua volta, ha un effetto positivo utilizzando pressioni maggiori e maggiori concentrazioni di vapore nell'alimentazione.

3.5.3 Caratterizzazione post test.

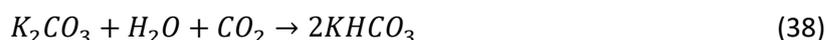
Le analisi effettuate sui campioni utilizzati nei test di cattura della CO₂ servono ad avere ulteriori informazioni utili ad interpretare il comportamento dei materiali che hanno mostrato migliori performance.

XRD post test

La temperatura di calcinazione, come si è visto, ha un effetto anche sulle fasi presenti prima del test, questo a sua volta in alcuni campioni influenzerà anche le fasi presenti nel post test. In Appendice A sono riportati tutti gli spettri XRD di tutti i campioni post test analizzati.

In particolare, in Figura A.3, il campione HT1 mostra dopo il test le stesse fasi che si avevano nel campione pre-test: l'alluminio in particolare non è molto visibile, probabilmente partecipa alla fase amorfa del sorbente. Il carburo di silicio è presente in quanto non è facile separare il carborundum dal materiale con il setaccio, avendo entrambi una granulometria confrontabile. Riottenendo gli ossidi post test si può supporre che l'idrotalcite non perda del tutto la propria capacità sorbente lavorando in condizioni cicliche.

HT1K mostra lo stesso comportamento: l'alluminio e il magnesio si trovano come i rispettivi ossidi, il potassio, invece, che era presente come dawsonite potassica ha reagito ed si è riformato il K₂CO₃. In Figura 58 è mostrato un esempio di questo comportamento, gli altri spettri di diffrazione sono riportati in Appendice A. La formazione del carbonato di potassio comporta è prevista in quanto la reazione che dovrebbe avvenire è la seguente:



La perdita di rigenerabilità è imputabile ad altre reazioni non facilmente reversibili con un ciclo PSA. Spettri simili si sono ottenuti anche con i campioni analizzati all'XRD in precedenza (Parabello et al. 2013).

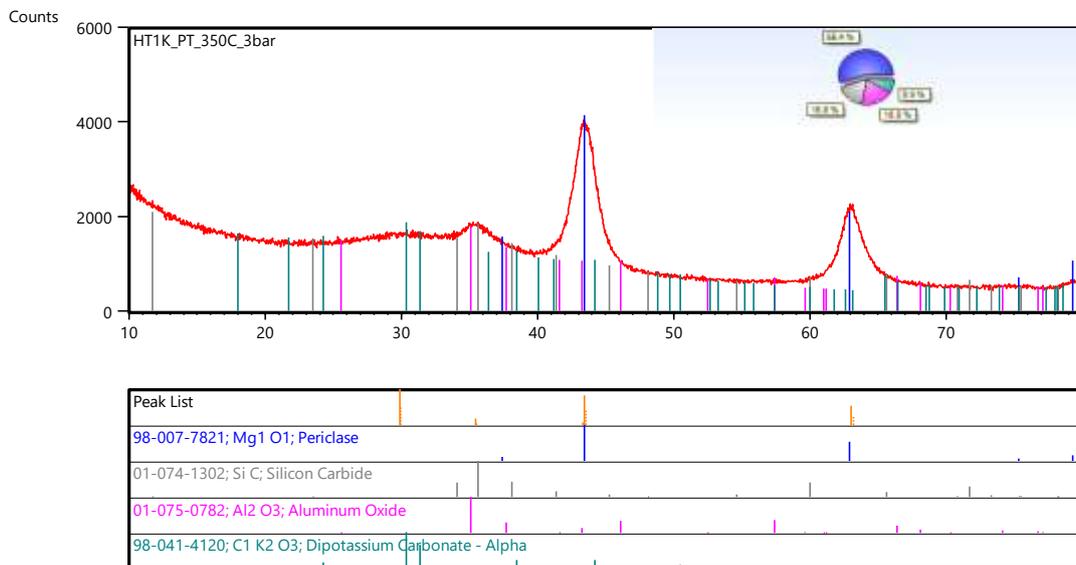


Figura 58. XRD pattern di HT1K post test a temperatura 350 °C e 3 bar.

HT2 mostra a 350 °C una netta divisione tra fasi contenenti calcio e fasi contenenti alluminio, quest'ultimo forma l'ossido e si ritrova anche nella fase amorfa. La maggior parte del calcio forma il carbonato, che a questa temperatura non è cineticamente favorito, mentre altro calcio si trova come portlandite cioè l'idrossido di calcio, dovuto all'idratazione del campione o alla preparazione con etanolo. In Figura 59 è mostrato lo spettro a 350 °C.

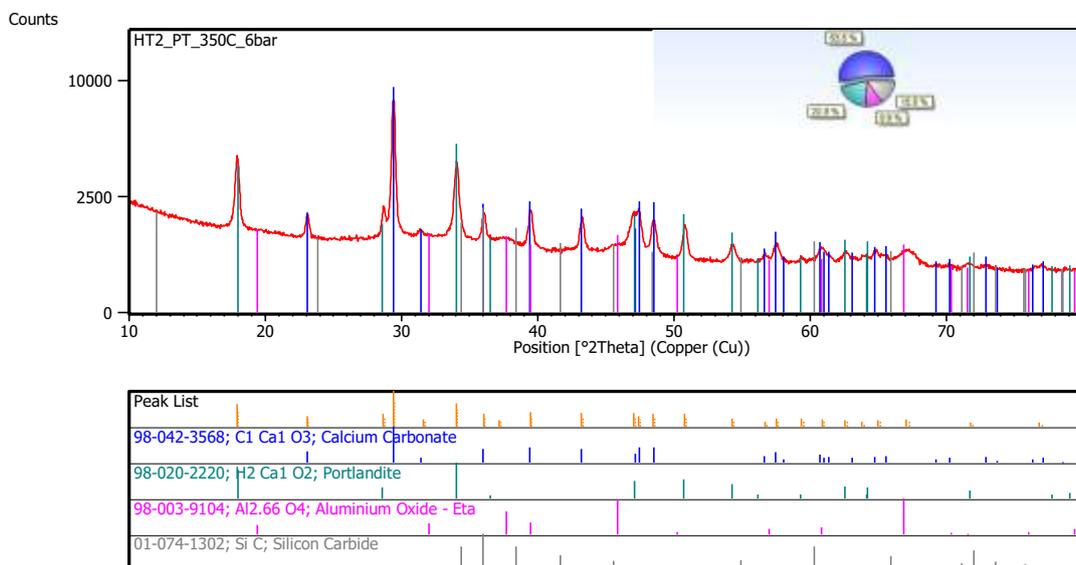


Figura 59. XRD pattern di HT2 post test a temperatura 350 °C e 6 bar

A 600 °C le fasi osservabili sono, guardando la loro composizione semiquantitativa, il carbonato di calcio e una forma particolare di ossido di alluminio diversa dall'allumina, un residuo di ossido di calcio non reagito e della portlandite. La mayenite che si era formata dalla calcinazione a 800 °C rimane praticamente invariata.

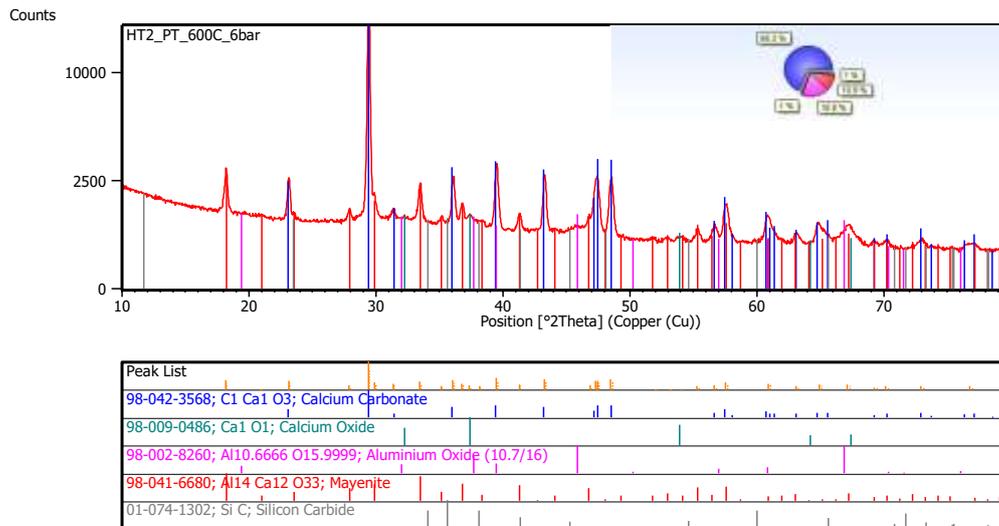


Figura 60. XRD pattern di HT2 post test a temperatura 600 °C e 6 bar

HT3 mostra ancora una volta come il suo comportamento sia intermedio tra HT1 e HT2 in quanto sia a 350 °C che a 600 °C contiene sia fasi miste di alluminio, calcio e magnesio come lo spinello e la mayenite, sia il carbonato come fase a sé stante (Figura 61).

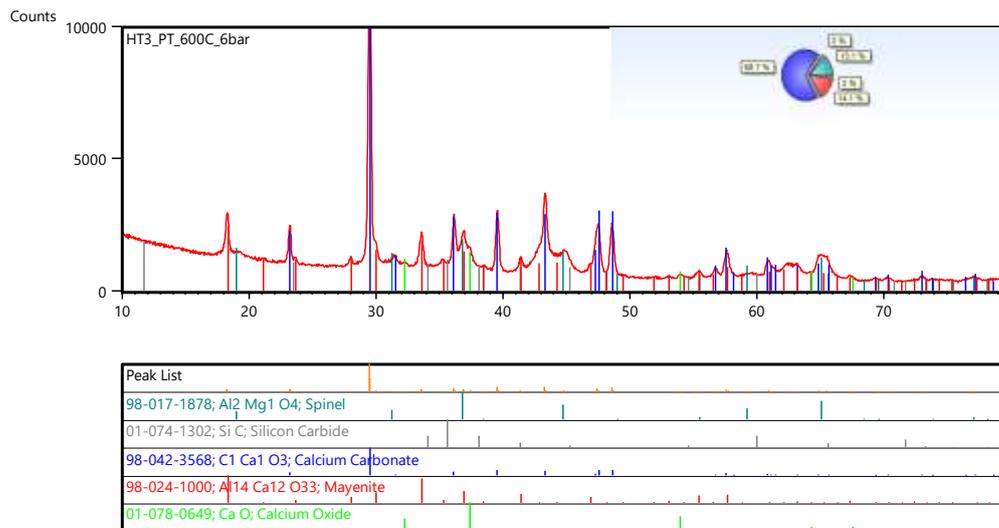


Figura 61. XRD pattern di HT3 post test a temperatura 600 °C e 6 bar

Lo spinello, in particolare, si forma a seguito della reazione (37)(Cherepanova et al. 2015) che avviene per effetto dell'elevata temperatura di calcinazione. HT3K mostra uno spettro simile ad HT3 con la differenza che si formano dei carbonati misti di magnesio e potassio o di calcio e potassio, i quali, rispetto al carbonato di calcio e potassio rintracciabile in HT3K calcinato, contengono una maggiore quantità di CO₂ (Figura A. 29 e Figura A. 30).

Per HT2K si osserva lo stesso spettro di HT2 con l'aggiunta del carbonato misto di calcio e magnesio (Figure A.18-20).

Per gli spettri XRD di HT2K e HT3K post test si rimanda all'Appendice A.

FT-IR post test

Si è deciso di effettuare un'analisi con la tecnica ad infrarossi per cercare di individuare meglio la composizione del materiale ed eventuali chemisorbimenti di CO₂ sulla fase amorfa del materiale diversi da quelli che compongono la frazione cristallina.

In Figura 62 sono stati messi a confronto gli spettri di HT1K calcinato a 450 °C, HT1K testato a 355 °C e 5 bar (Poliandri et al. 2013) ed HT1K testato a 350 °C a 3 e 6 bar.

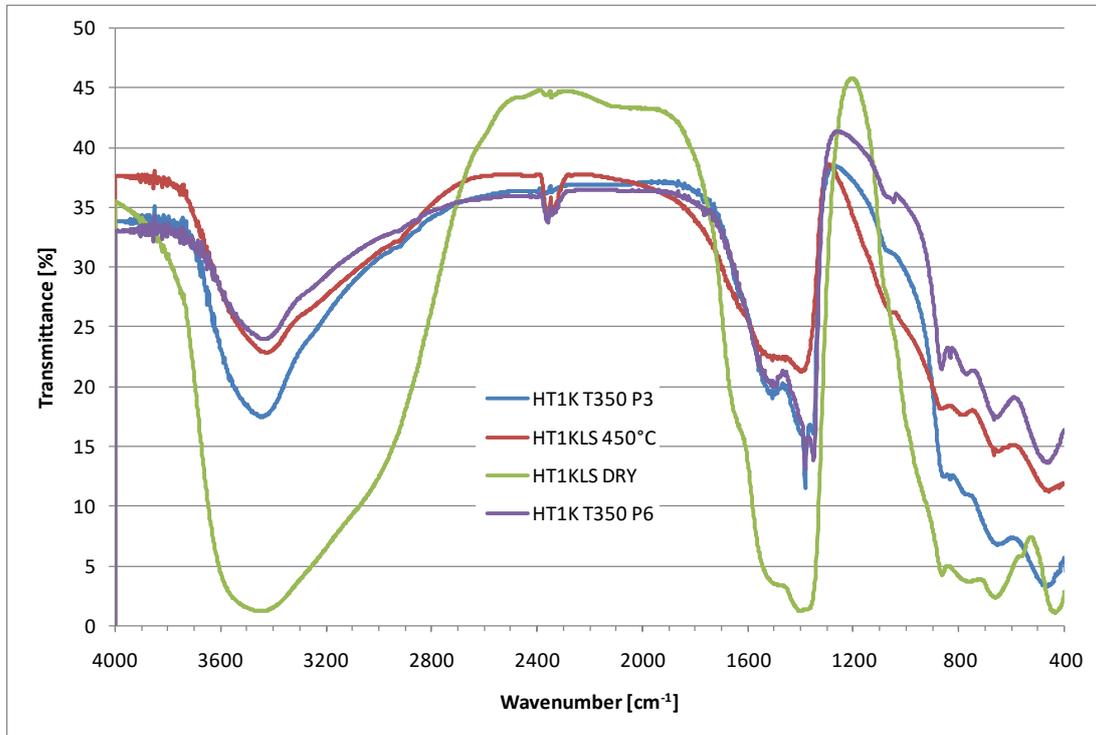


Figura 62. Confronto spettri FTIR HT1K essiccato, HT1K calcinato a 450 °C testato per 5 cicli a 355 °C e 5 bar in wet condition e HT1K testati a 350 °C a 3 e 6 bar

L'analisi del campione essiccato mostra una prima zona tra 4000 e 2700 cm⁻¹ che rappresenta la zona di imposizione dei modi di vibrare dell'acqua adsorbita fisicamente, la vibrazione dei gruppi strutturali OH⁻, e vibrazioni caratteristiche OH-OH e/o CO₃²⁻-OH presenti nei campioni che contengono idrotalcite.

Tabella 18. Picchi identificati per HT1K

Numero d'onda per il campione [cm ⁻¹]	Numero d'onda di riferimento [cm ⁻¹]	Letteratura
444		
550		
650	640-680 Mg-OH bending (divalent bending) 667v2 O=C=O	(Stuart, 2004)
904	800-950 Al-OH bending(trivalent bending)	
752-760		
1353	1355 v1 O=C=O 1329-1367 O=C=O	(Hernandez-Moreno et al., 1985) (Ishihara et al., 2013)
2408	2349 v3 O=C=O	
3200-3800	Stretching O-H Presenza di H ₂ O nella struttura	

Il campione essiccato inoltre presenta una zona che solitamente è associata all'adsorbimento della CO₂ intorno a 1600-1400 cm⁻¹ che è associata al bending asimmetrico dei gruppi carbonato. Quando il campione viene calcinato si ha una diminuzione di questa zona che fa intendere ci sia stato un rilascio di CO₂. La fingerprint region, tipica dell'idrotalcite, scompare una volta che il campione è stato calcinato e si ha anche una diminuzione della zona legata allo stretching del gruppo OH, indice di un rilascio di CO₂.

Le informazioni ottenute confermano la presenza dei gruppi che si riteneva fossero presenti nei campioni. Altri spettri FTIR sono riportati in Appendice C.

BET-BJH post test

Sono state effettuate le BET- BJH solo sui campioni che hanno mostrato le migliori capacità come sorbenti per la CO₂: HT1K, HT2 e HT3 di maggiore interesse per le applicazioni SEWGS-SERP.

In particolare, su HT1K si è deciso di effettuare le analisi BET per i campioni testati a 350 °C sia a 3 che a 6 bar, per via dell'insolito comportamento all'aumentare della pressione.

In Tabella 19 si possono vedere i risultati delle analisi di HT1K in confronto con i risultati delle BET pre-test. Dai risultati è evidente come dopo il test di cattura si abbia una diminuzione dell'area superficiale, ciò probabilmente è dovuto alla formazione di composti non rigenerabili all'interno dei pori e sulla superficie del materiale dove con la CO₂ si è avuta una vera e propria reazione chimica. Tale considerazione è confortata anche dalla diminuzione del volume dei pori. L'aumento della dimensione dei pori probabilmente è legato ad una ostruzione dei pori di dimensioni minori (Figura 63).

Tabella 19. Risultati analisi BET-BJH campioni pre e post test di cattura del campione HT1K.

	HT1K pre-test	HT1K T350 P3	HT1K T350 P6
AREA	m ² /g		
Area superficiale (BET):	76,5	21,3	20,4
Assorbimento cumulativo (BJH)	81,5	22,1	22,2
Desorbimento cumulativo (BJH)	92,2	26,7	32,0
VOLUME	cm ³ /g		
Assorbimento cumulativo (BJH)	0,38	0,15	0,14
Desorbimento cumulativo (BJH)	0,42	0,17	0,15
DEMENSIONE DEI PORI	Å		
Diametro medio dei pori (4V/A BET)	171	228	251
Assorbimento cumulativo (4V/A BJH)	187	273	257
Desorbimento cumulativo (4V/A BJH)	184	260	187

Aumentando la pressione la diminuzione di tutti i parametri è proporzionale, ma si ha una netta diminuzione del diametro dei pori, ciò probabilmente è dovuto ad un aumento dell'effetto diffusivo per l'incremento di pressione. Questo comporta una più rapida saturazione del materiale e degradazione della capacità di cattura del sorbente. La riduzione del diametro dei pori è causata sia dall'impregnazione con K₂CO₃ che dai ripetuti cicli di rigenerazione in PSA, che nel tempo rovinano la residua struttura idrotalcitica (Boon et al. 2014) e diminuiscono l'effetto memoria del sorbente (Cavani et al. 1991).

In HT2 l'effetto dell'aumento della pressione è la diminuzione della capacità sorbente del materiale a 600 °C. Ciò può essere dovuto ad un'ostruzione rapida dei pori presenti sulla superficie esterna, che, attraverso la formazione di un guscio di carbonato, non permette un ulteriore avanzamento della reazione, impedendo la diffusione della CO₂ all'interno della particella. Tutto ciò si rispecchia in una più bassa cattura all'aumentare della pressione. Ragionevolmente accade lo stesso anche ad una temperatura più bassa, e la pressione sfavorisce l'assorbimento. Si dovrebbe cercare di aumentare il volume dei pori per evitare ostruzioni all'interno del sorbente o disperdere la fase assorbente rispetto ad una che funga da spacer.

L'effetto sulla cattura è più evidente in HT2 che in HT1K, in quanto la quantità di materiale che reagisce a formare composti non rigenerabili in PSA è molto maggiore rispetto a quanto accade in HT1K.

Per HT3 i risultati delle BET-BJH sembrano confermare quanto era risultato anche dai test di cattura, ovvero il sorbente misto, come anche HT2, perde capacità sorbente all'aumentare della pressione; ciò è dovuto alla più rapida formazione del carbonato per effetti diffusivi. Nel campione testato a 6 bar si ha una

maggiore area superficiale, e un volume dei pori più elevato, il diametro dei pori risulta leggermente più basso presumibilmente per una parziale occlusione.

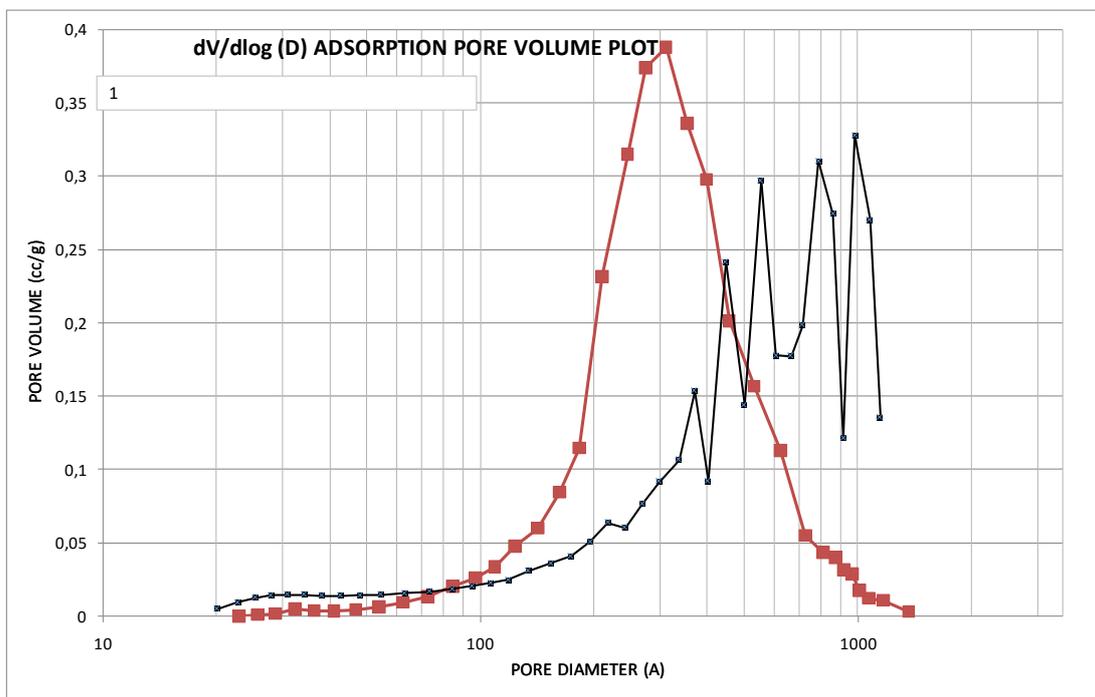


Figura 63. Volume dei pori in adsorbimento/desorbimento per HT1K post test a 350 °C e 3 bar

Tabella 20. Risultati analisi BET-BJH campioni post test di cattura per il campione HT3

	HT3 T600 P3	HT3 T600 P6
AREA	m ² /g	
Area superficiale (BET):	29,9	50,1
Assorbimento cumulativo (BJH)	34,3	58,4
Desorbimento cumulativo (BJH)	41,2	69,4
VOLUME	cm ³ /g	
Assorbimento cumulativo (BJH)	0,31	0,20
Desorbimento cumulativo (BJH)	0,21	0,32
DEMENSIONE DEI PORI	Å	
Diametro medio dei pori (4V/A BET)	263	239
Assorbimento cumulativo (4V/A BJH)	238	215
Desorbimento cumulativo (4V/A BJH)	199	186

SEM-EDX

A seguito delle analisi porosimentriche sono stati preparati dei campioni ed è stata fatta un'analisi morfologica superficiale al microscopio elettronico a scansione (SEM). I campioni analizzati sono relativi ai materiali HT1K, HT2 e HT3 e in concomitanza con le immagini SEM è stata eseguita un'analisi EDX locale del campione per verificarne la composizione. Oltre ai campioni post test per confronto è stata eseguita un'analisi anche sui campioni pre test calcinati per evidenziare possibili variazioni morfologiche sulla superficie del materiale in seguito al test di cattura. È stata usata la tecnica di retrodiffusione con gli elettroni secondari per ottenere immagini più nitide.

Il primo campione analizzato è HT1K post calcinazione a 500 °C. Si nota dalla Figura 64 che ad un ingrandimento fino a 5 µm si possono vedere delle strutture aghiformi che si sono formate sulla superficie del materiale. Queste formazioni si cominciano a notare fin da 20 µm e sono nell'ordine di 1-2 µm di grandezza. Questo tipo di forme erano già state registrate in passato e le relative immagini sono riportate in Parabello et al.(2013).

Rispetto all'HT1K sintetizzato in precedenza questo campione sembra avere una maggiore disomogeneità con una concentrazione di queste strutture in alcune zone superficiali. Inoltre le strutture sono meno sviluppate, ciò è dovuto alla temperatura di calcinazione più bassa che è stata utilizzata durante la sintesi.

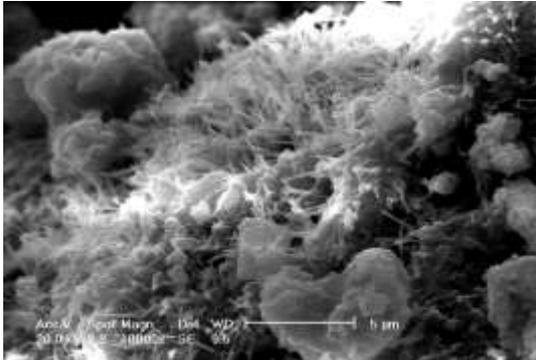


Figura 64. Immagine al SEM ingrandimento 10000x HT1K post calcinazione

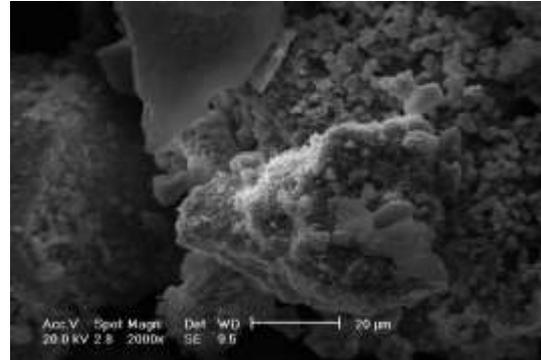


Figura 65. Immagine al SEM ingrandimento 2000x HT1K post calcinazione

Dopo il test si osserva una generale scomparsa di questa struttura a 6 bar (Figure 66 e 67), la struttura rimane più compatta, questo è dovuto all'effetto combinato di pressione e temperatura, a 3 bar invece gli aghi si riducono di dimensioni, anche se sono ancora visibili (Figura 68).

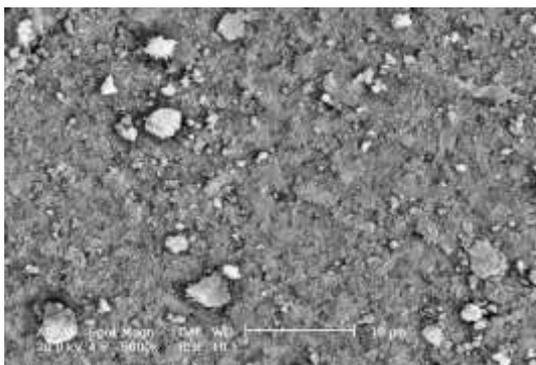


Figura 66. Immagine al SEM ingrandimento 5000x HT1K post test a 350 °C e 6 bar

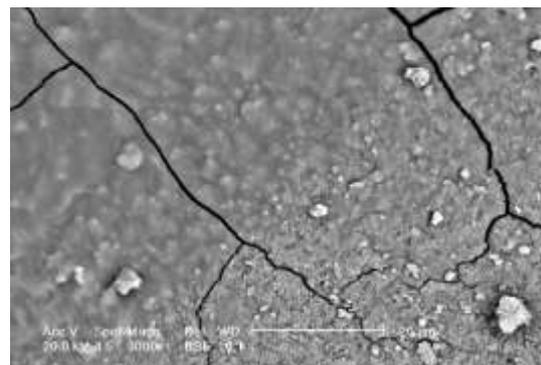


Figura 67. Immagine al SEM ingrandimento 3000x HT1K post test a 350 °C e 6 bar

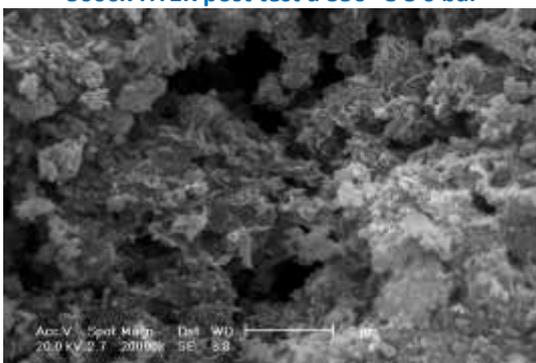


Figura 68. Immagine al SEM ingrandimento 20000x HT1K post test a 350 °C e 3 bar

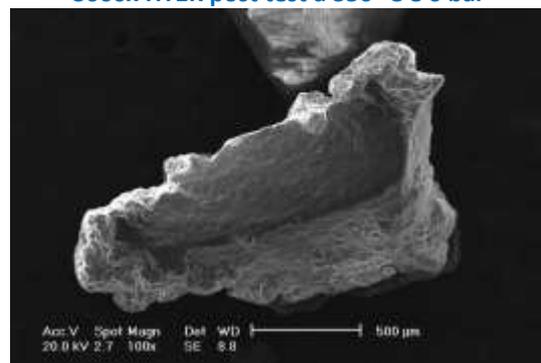


Figura 69. Immagine al SEM ingrandimento 100x HT1K post test a 350 °C e 3 bar

HT2 calcinato a 800 °C mostra una certa porosità macroscopica con il calcio concentrato nelle zone più chiare e l'alluminio che è distribuito su tutta la matrice (Figure 70 e 71).

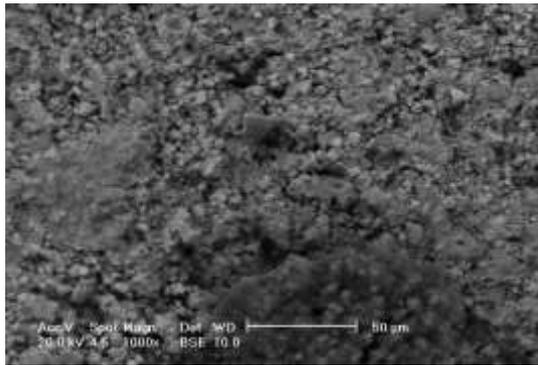


Figura 70. Immagine al SEM ingrandimento 1000x HT2 post calcinazione a 800 °C

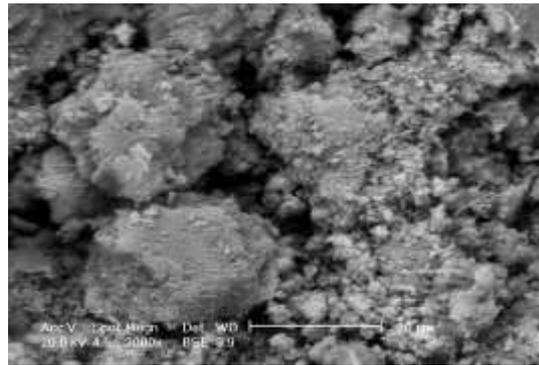


Figura 71. Immagine al SEM ingrandimento 3000x HT2 post calcinazione 800 °C

In seguito alla cattura della CO₂ a 600 °C sia a 3 che a 6 bar, l'alluminio si ritrova nella matrice in combinazione con il calcio, mentre alcuni cristalli ben sviluppati di carbonato di calcio a struttura ottaedrica si trovano sulla superficie (Figure 72-75). Le strutture composte di carbonato cristalline sono visibili anche a 6 bar, ma hanno dimensioni minori al di sotto del μm e sono più disperse. Questo perché la reazione, per motivazioni di diffusione nella particella, si arresta e il cristallo di carbonato così smette di crescere. In altre parole la pressione velocizza inizialmente la reazione del processo, ma contemporaneamente forma un guscio di carbonato nel quale difficilmente diffonde altra CO₂.

A 600 °C e 6 bar (Figura 75) si nota un'altra struttura a foglie composta principalmente da Al, Ca e O con poco C; potrebbe essere una formazione che contiene vari tipi di composti misti tra cui anche gli alluminati di calcio e magnesio. Questo tipo di formazione non è presente in superficie sulla polvere che è stata testata a 3 bar. Infine, le ultime immagini al SEM sono quelle di HT3 pre e post test (Figure 76-79). Il campione post calcinato presenta delle inclusioni piatte che sono principalmente composte di Ca, forse data la morfologia, in forma di ossido o di idrossido, una serie di formazioni spugnose anch'esse composte di Ca (più chiaro perché di numero atomico maggiore) fuoriescono da una matrice amorfa composta principalmente di alluminio.

Per HT3 post test si ha la formazione di composti di composizione simile al carbonato, questo risultato lo si è ottenuto attraverso un'analisi EDX. Queste strutture sono incluse nella matrice amorfa ed hanno forme simili a quelle ottaedriche presenti in HT2, ma non così ben sviluppate. La matrice sottostante è piuttosto uniforme e omogenea.

Si può dire che le particelle studiate al SEM sembrano assomigliare più a conglomerati di polveri fini che a vere e proprie particelle di un unico materiale.

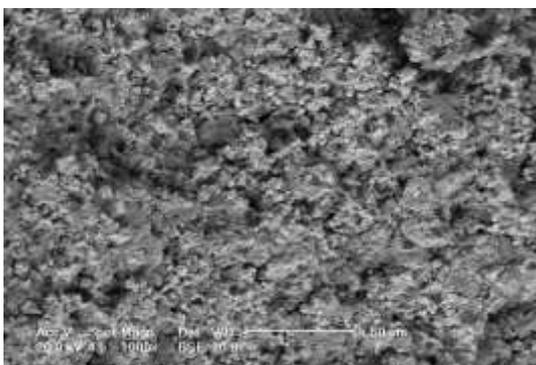


Figura 72. Immagine al SEM ingrandimento 1000x HT2 post test 600 °C 3 bar

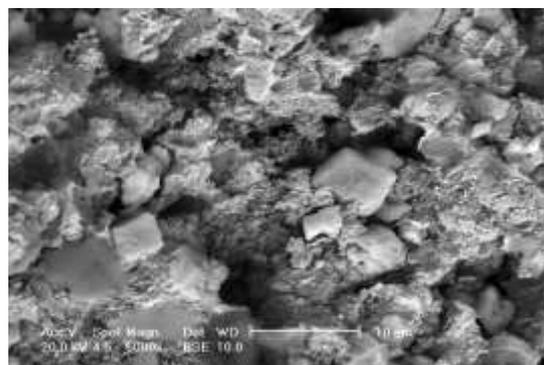


Figura 73. Immagine al SEM ingrandimento 5000x HT2 post test 600 °C 3 bar

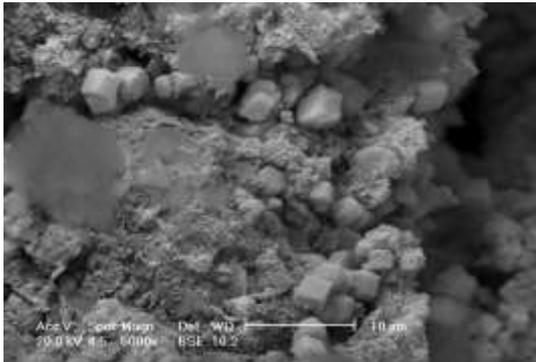


Figura 74. Immagine al SEM ingrandimento 5000x HT2 post test 600 °C 6 bar

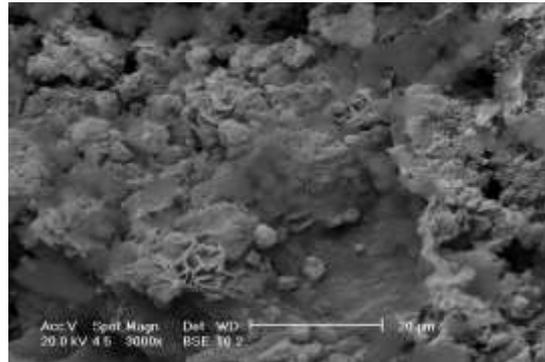


Figura 75. Immagine al SEM ingrandimento 3000x HT2 post test 600 °C 6 bar

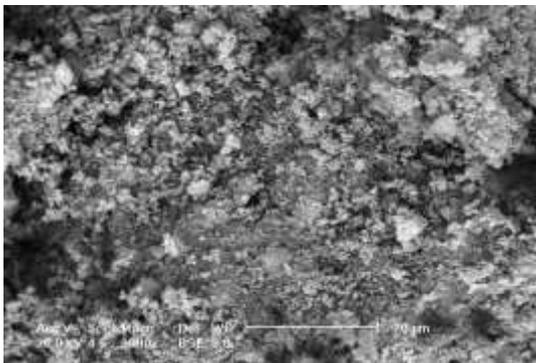


Figura 76. Immagine al SEM ingrandimento 3000x HT3 calcinato a 800 °C

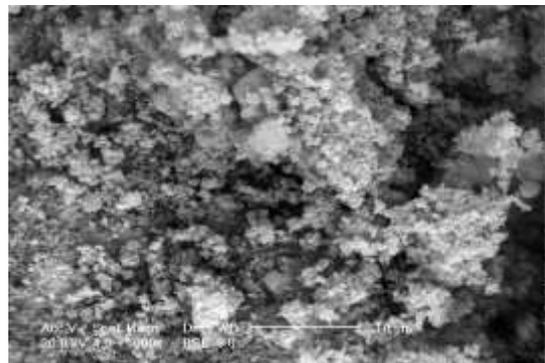


Figura 77. Immagine al SEM ingrandimento 5000x HT3 calcinato a 800 °C

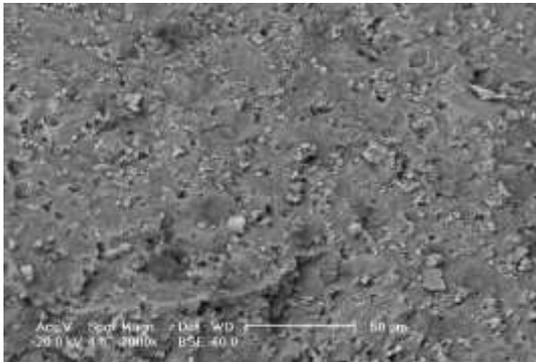


Figura 78. Immagine al SEM ingrandimento 1000x HT3 post test 600 °C 3 bar

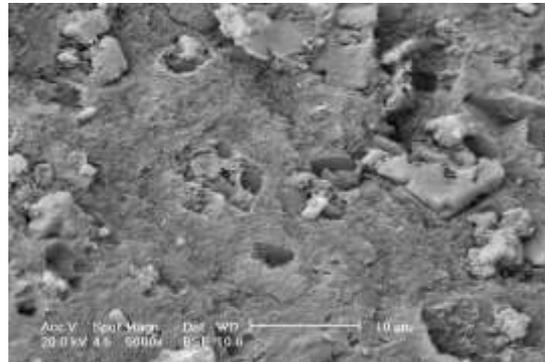


Figura 79. Immagine al SEM ingrandimento 5000x HT3 post test 600 °C 3 bar

4 Simulazioni in CHEMCAD

Per lo svolgimento della simulazione di processo, sono state prese in considerazione le condizioni operative tipiche della reazione di WGS in reattori a letto fisso, allo scopo di ottimizzare il rapporto H_2/C entrante nella sezione di metanazione.

Alla luce dei risultati ottenuti presso il centro di ricerca ENEA Trisaia, si evince come i materiali testati producano una reazione SEWGS, catturando completamente la CO_2 prima della loro disattivazione e spostando la reazione verso la formazione di H_2 puro.

Pertanto, per la definizione dei parametri di processo è stato utilizzato come strumento di simulazione il software CHEMCAD secondo lo schema riportato in Figura 80, in cui l'ipotesi principale è quella di splittare la corrente proveniente dal gassificatore ed inviarne una certa quota ad un reattore di cattura della CO_2 (apparecchiatura SEWGS Reactor) e di utilizzare la relativa corrente ricca in H_2 per aggiustare il rapporto H_2/CO e H_2/CO_2 della restante parte di gas dal reattore, allo scopo di massimizzare la resa in metano.

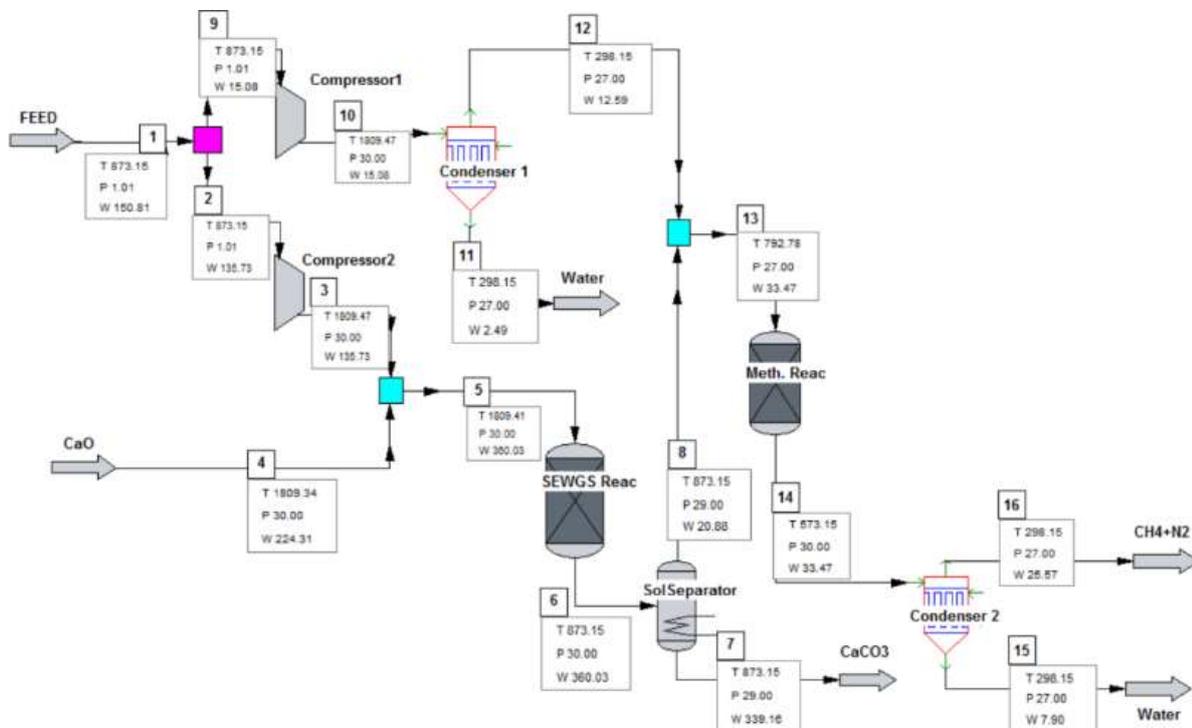


Figura 80. Schema di processo in CHEMCAD

A titolo esemplificativo, i dati di input delle singole correnti e gli output delle singole apparecchiature vengono riportati nel cartiglio di Figura 81.

Stream No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Name	FEED		2	CaO			CaCO3				Water	
-- Overall --												
Molar flow kmol/h	6.9700	5.2275	5.2275	2.1800	7.4075	5.0307	2.1800	2.8507	1.7425	1.7425	0.3456	1.3969
Mass flow kg/h	150.8062	113.1047	113.1047	122.2479	235.3525	235.3535	217.8458	17.5077	37.7016	37.7016	6.2256	31.4759
Temp K	873.1500	873.1500	1809.4685	1809.3420	1809.4257	873.1500	873.1500	873.1500	873.1500	1809.3420	298.1500	298.1500
Pres bar	1.0132	1.0132	30.0000	30.0000	30.0000	30.0000	29.0000	29.0000	1.0132	30.0000	27.0000	27.0000
Vapor mole fraction	1.000	1.000	1.000	0.0000	1.000	1.000	0.0000	1.000	1.000	1.000	0.0000	1.000
Enth MJ/h	-957.36	-718.02	-500.69	-1207.7	-1708.4	-2476.5	-2491.7	15.204	-239.34	-166.91	-98.844	-192.22
Actual vol m3/h	499.4445	374.5833	26.3393	0.0371	26.3757	7.0350	0.0813	7.1916	124.8611	8.7792	0.0062	1.2624
Std liq m3/h	0.2446	0.1835	0.1835	0.0371	0.2205	0.1762	0.0802	0.0960	0.0612	0.0612	0.0062	0.0549
Std vap @ C m3/h	156.2231	117.1673	117.1673	48.8618	166.0291	112.7560	48.8617	63.8942	39.0558	39.0558	7.7457	31.3101
Stream No.	13	14	15	16								
Name		Water		CH4+N2								
-- Overall --												
Molar flow kmol/h	4.2476	2.7547	1.0697	1.6850								
Mass flow kg/h	48.9836	48.9838	19.2698	29.7140								
Temp K	684.9680	573.1500	298.1500	298.1500								
Pres bar	27.0000	30.0000	27.0000	27.0000								
Vapor mole fraction	1.000	1.000	0.0000	1.000								
Enth MJ/h	-177.02	-343.98	-305.94	-114.16								
Actual vol m3/h	9.0403	4.3160	0.0193	1.4920								
Std liq m3/h	0.1509	0.1043	0.0193	0.0850								
Std vap @ C m3/h	95.2043	61.7429	23.9748	37.7680								

Figura 81. Dati di input/output delle correnti e delle apparecchiature

Sulla base dello schema implementato sono stati simulati studi di analisi di sensitività al variare della pressione e della temperatura e i risultati ottenuti sono mostrati nelle Figure 82 e 83. Da questo studio è emerso che nelle condizioni tipiche della WGS (300-400°C e P=30 bar) si ottiene, da un punto di vista prettamente termodinamico, una corrente all'86% di metano e al 14% di azoto (proveniente direttamente dal syngas).

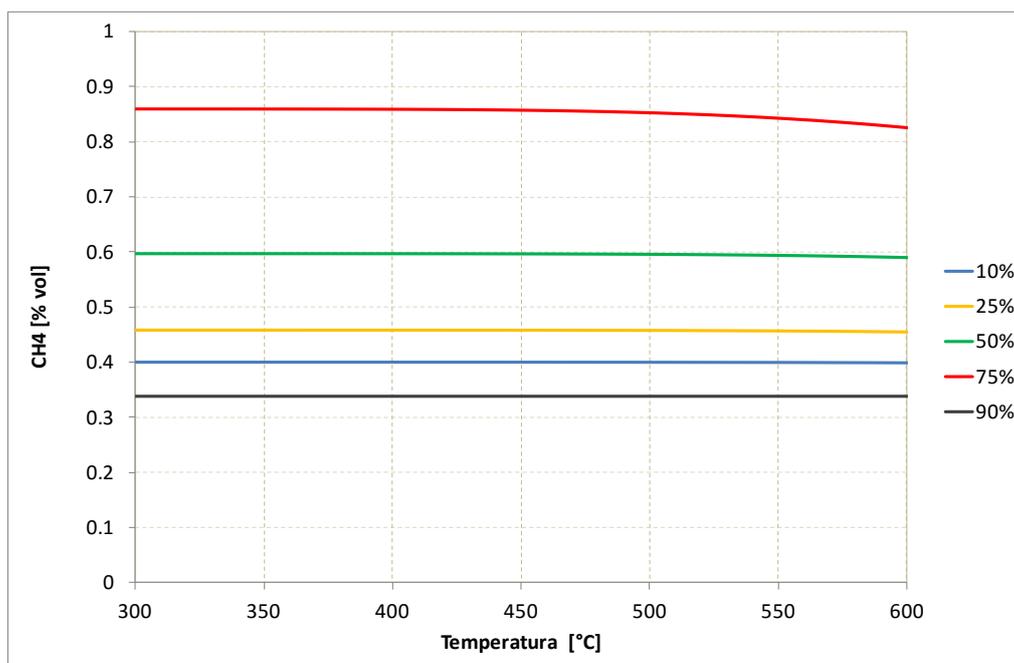


Figura 82. Analisi di sensitività della percentuale volumetrica del metano al variare della temperatura per le diverse quote di corrente splittate (P=30bar)

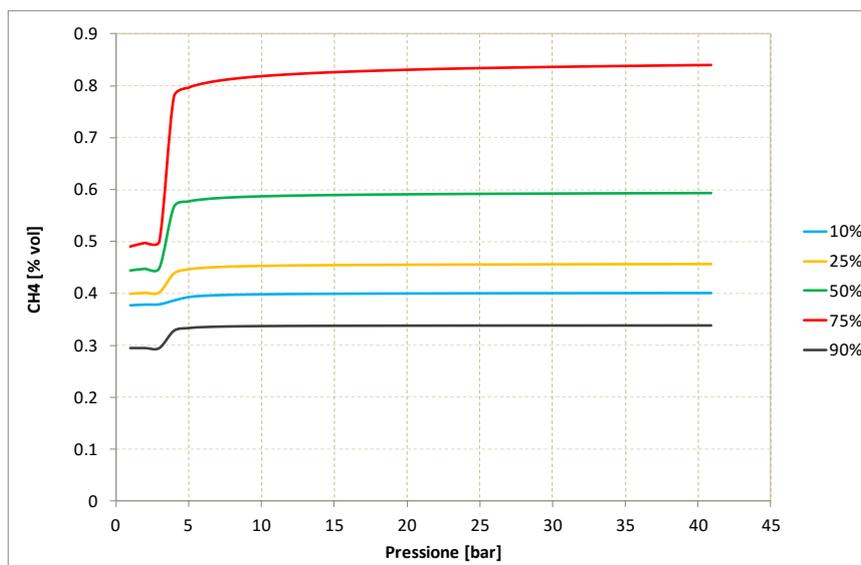


Figura 83. Analisi di sensitività della percentuale volumetrica del metano al variare della pressione per le diverse quote di corrente splittate (T=350 °C)

5 Conclusioni

Lo scopo di questa attività era quello di testare la capacità di cattura della CO₂ da parte di composti idrotalcitici in un microreattore in condizioni di temperatura di 350 °C o di 600 °C e di pressione totale di 3 o 6 bar, con una concentrazione di H₂O pari al 25%v/v.

I sorbenti sono stati sintetizzati, analizzati con XRD, FTIR, BET-BJH, XRF, SEM-EDX per verificare che avessero la composizione e la struttura previste. Le analisi sono state ripetute in seguito ai test per una corretta interpretazione dei risultati dei test di cattura.

Dai risultati, in generale, si trae l'informazione che HT1K, avente un rapporto atomico Mg/Al pari a 3 e il 20% in peso di K₂CO₃, rispetto ad un lavoro precedente (Poliandri 2014) ha perso circa il 15% della capacità sorbente. Ciò è dovuto agli effetti diffusivi nel materiale dovuti ad un'impregnazione non omogenea e alla bassa temperatura di calcinazione che non ha permesso la crescita delle strutture di carbonato di potassio. Sembra, quindi, che le temperature di calcinazione debbano essere incrementate per questo sorbente in modo tale da incrementarne la capacità di cattura della CO₂. Rispetto ad HT1 non impregnato HT1K ha catturato circa il doppio della CO₂.

D'altro canto, il sorbente HT2 ha mostrato un incremento nella capacità sorbente di oltre il 30-40% a 350 °C, e testato a temperature maggiori arriva ad assorbire 5 mmol/g_{sorbente}. Questo materiale, a base di Ca e Al, presenta però una perdita di capacità sorbente all'aumentare della pressione dovuta alla formazione del carbonato che va ad occludere i pori del materiale e non permette l'ulteriore carbonatazione dell'ossido di calcio. Inoltre, mentre HT1K può lavorare in maniera ciclica, mostrando comportamento pressoché identico a quello dei precedenti risultati, HT2 non può essere rigenerato in PSA (pressure swing adsorption), ma necessita di una rigenerazione con TSA (temperature swing adsorption). HT2 esibisce comunque un comportamento ottimale, anche dopo diversi cicli di rigenerazione in TSA con una diminuzione della capacità sorbente minore del 2%.

HT3, il sorbente misto a base di Mg, Ca e Al, ha dimostrato di poter catturare una quantità di CO₂ intermedia tra i risultati di HT1K e HT2, mediamente 2-3 mmol/g_{sorbente} a 600 °C. Dato che la componente attiva rispetto alla CO₂ sembra essere l'ossido di calcio, HT3 difficilmente è rigenerato in PSA e la rigenerazione in TSA non è altrettanto ottimale come per HT2. A 350 °C il comportamento resta simile a quello di HT2, la CO₂ catturata è nell'ordine delle 1,2-2 mmol/g_{sorbente}.

HT2K e HT3K, i sorbenti ottenuti per impregnazione di HT2 e HT3 con K₂CO₃ al 20% in peso, hanno proprietà sorbenti minori in quanto le componenti attive per la cattura della CO₂ sono in parte legate al potassio, formando dei composti che non interagiscono con la CO₂. Le quantità di CO₂ catturate sono quindi inferiori rispetto ai rispettivi composti non impregnati.

Alla luce dei risultati ottenuti, si possono prospettare futuri sviluppi di questo lavoro attraverso la sperimentazione di questi sorbenti in un letto fluidizzato in pressione con del gas reale proveniente da un gassificatore, spingendo l'adsorbimento anche a maggiori valori di pressione parziale di CO₂. Ciò permetterebbe di capire se migliorando l'intimo mescolamento tra le fasi solida e gassosa possa avere un effettivo aumento della capacità sorbente.

Ulteriori sviluppi andrebbero indirizzati verso lo studio di questi sorbenti in un impianto pilota, anche in base ai risultati delle simulazioni in CHEMCAD dalle quali si evince che con un opportuno rapporto di splittaggio tra corrente di syngas tal quale e corrente sottoposta a cattura della CO₂, si potrebbe ottenere un gas all'86% di metano e 14% di azoto (proveniente dal syngas), adatto, ad esempio, per autotrazione.

Questo comunque necessiterebbe, da una parte, dello scale-up del processo di sintesi, in quanto le quantità al momento sintetizzate in scala di laboratorio sono dell'ordine dei 30 g di sorbente per tipologia di sintesi e, dalla altra, dello studio dei recuperi termici per la rigenerazione dei sorbenti.

6 Riferimenti bibliografici

- Abanades, J. C., M. Alonso, and N. Rodriguez. 2011. "Experimental Validation of in Situ CO₂ Capture with CaO during the Low Temperature Combustion of Biomass in a Fluidized Bed Reactor." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5(3):512–20.
- Abanades, Juan C., Edward S. Rubin, and Edward J. Anthony. 2004. "Sorbent Cost and Performance in CO₂ Capture Systems." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43(13):3462–66.
- Allam, J. Rodney, Robert Chiang, Jeffrey R. Hufton, I. Edward Waist, and Vince White. 2005. *Development of the Sorption Enhanced Water Gas Process, Capitolo 13 Di: Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations - Results from the CO₂ Capture Project: Vol 1 - Capture and Separation of Carbon Dioxide from Combustion, Vol 2 - Geolog.*
- An, Hui, Bo Feng, and Shi Su. 2011. "CO₂ Capture by Electrothermal Swing Adsorption with Activated Carbon Fibre Materials." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5(1):16–25.
- Andersen, F. A., and Brecevic, L.. 1991. "Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate." *Acta. Chem. Scand.(45):* 1018-1024.
- Anon. n.d. "European Commission : CORDIS : Publications : Final Report - CACHET II (Carbon Dioxide Capture and Hydrogen Production with Membranes).
- Bakken, E., Cobden, P. D., Henriksen, P. P., Hakonsen, S. F., and Spjelkavik, A. I. 2011. "Development of CO₂ Sorbents for the SEWGS Process Using High Throughput Techniques." *ScienceDirectEnergy Procedia* 4:1104–9.
- Blamey, J., Anthony, E. J., Wang, J., and Fennell, P. S.. 2010. "The Calcium Looping Cycle for Large-Scale CO₂ Capture." *Progress in Energy and Combustion Science* 36(2):260–79.
- Boon, J., Cobden, P. D., Van Dijk, H. A. J., Hoogland, C., Van Selow, E. R., and Van SintAnnaland, M. 2014. "Isotherm Model for High-Temperature, High-Pressure Adsorption of CO₂ and H₂O on K-Promoted Hydrotalcite." *Chemical Engineering Journal* 248:406–14.
- Cahn, R. W. and Lifshitz, E. M.. 2013. *Concise Encyclopedia of Materials Characterization.*
- Capture, Carbon Dioxide. 2009. "Carbon Dioxide Capture and Hydrogen Production from Gaseous Fuels." Project no. 019972:1–21.
- Cavani, F., Trifirò, F. , and Vaccari, A.. 1991. "Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications." *Catalysis Today* 11(2):173–301.
- Cavenati, S., Grande, C. A., and Rodrigues, A. E.. 2006. "Separation of Mixtures by Layered Pressure Swing Adsorption for Upgrade of Natural Gas." *Chemical Engineering Science* 61(12):3893–3906.
- Champagne, S., Lu, D. Y., Macchi, A., Symonds, R. T., and Anthony, E. J.. 2013. "Influence of Steam Injection during Calcination on the Reactivity of CaO-Based Sorbent for Carbon Capture." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52(6):2241–46.
- Cherepanova, S. V., Leont'eva, N. N., Arbuzov, A. B., Drozdov, V. A., Belskaya, O. B., and Antonicheva, N. V. 2015. "Structure of Oxides Prepared by Decomposition of Layered Double Mg–Al and Ni–Al Hydroxides." *Journal of Solid State Chemistry* 225:417–26.
- Clark, G. L. 1960. *The Encyclopedia of Spectroscopy.*
- Climent, M.J., Corma, A., Iborra, S., Epping, K., and Velty, A. 2004. "Increasing the Basicity and Catalytic Activity of Hydrotalcites by Different Synthesis Procedures." *Journal of Catalysis* 225(2):316–26.
- Cobden, P. D., Van Beurden, P., Reijers, H. Th. J., Elzinga, G. D., Kluiters, S. C. A., Dijkstra, J. W., Jansen, D., and Van den Brink, R. W. 2007. "Sorption-Enhanced Hydrogen Production for Pre-Combustion CO₂

- Capture: Thermodynamic Analysis and Experimental Results." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1(2):170–79.
- Cozzi, R., Protti, P., and Ruaro, T. (1997). "Analisi Chimica Strumentale B. Metodi ottici". (2nd ed.). Zanichelli Editore.
- Cramer, W., Bondeau, A., Woodward, F. I., Prentice, I. C., Betts, R. A., Brovkin, V., Cox, P. M., Fisher, V., Foley, J. A., Friend, A. D., Kucharik, C., Lomas, M. R., Ramankutty, N., Sitch, S., Smith, B., White, A. and Young-Molling, C. 2001. "Global Response of Terrestrial Ecosystem Structure and Function to CO₂ and Climate Change: Results from Six Dynamic Global Vegetation Models." *Global Change Biology* 7(4):357–73.
- Dadwhal, M., Kim, T. W., Sahimi, M., and Tsotsis, T. T.. 2008. "Study of CO₂ Diffusion and Adsorption on Calcined Layered Double Hydroxides: The Effect of Particle Size." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47(16):6150–57.
- Van Dijk, H. a. J. 2012. "Tail Gas Treatment of Sour- SEWGS CO₂ Product."
- Ebenezer, Salako Abiodun. 2005. "Removal Of Carbon Dioxide From Natural Gas For LNG Production" Trondheim.
- Energy Information Administration. 2008. *International Energy Outlook*.
- Entso-E. 2012. *Ten-Year Network Development Plan 2012*.
- Di Felice, L., Foscolo, P. U., and Gibilaro, L.. 2011. "CO₂ Capture by Calcined Dolomite in a Fluidized Bed: Experimental Data and Numerical Simulations."
- Chao, F., and Gundersen, T.. 2012. "Carbon Capture and Storage in the Power Industry: Challenges and Opportunities." *Energy Procedia* 16:1806–12.
- Yanshan, G., Zhang, Z., Wu, J., Yi, X., Zheng, A., Umar, A., O'Hare, D., and Wang, Q. 2013. "Comprehensive Investigation of CO₂ Adsorption on Mg–Al–CO₃ LDH-Derived Mixed Metal Oxides." *Journal of Materials Chemistry A* 1(41):12782-90.
- Gallucci K., Micheli F., Poliandri A., Rossi L., Foscolo PU, 2015. "CO₂ Sorption by Hydrotalcite-Like Compounds in Dry and Wet Conditions" *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. ISSN (Online) 1542-6580, ISSN (Print) 2194-5748, DOI: 10.1515/ijcre-2014-0167.
- Grande, C.A., and Rodrigues, A. E., 2008. "Electric Swing Adsorption for CO₂ Removal from Flue Gases." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2(2):194–202.
- Halabi, M. H., de Croon, M. H. J. M., van der Schaaf, J, Cobden, P. D., and Schouten, J. C.. 2011. "Reactor Modeling of Sorption-Enhanced Autothermal Reforming of Methane. Part I: Performance Study of Hydrotalcite and Lithium Zirconate-Based Processes." *Chemical Engineering Journal* 168(2):872–82.
- Hernandez-Moreno, M. J., Ulibarra, M. A., Rendon, J. L., and Serna, C. J..(1985). "IR Characteristics of Hydrotalcite-like Compounds". *Physics Chemistry of Minerals*(12):34-38.
- Hoffman, J. S., and Pennline, H. W.. 2001. "Study of Regenerable Sorbents for CO₂ Capture." *Proceedings of the First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC* 3(1):1–11.
- Ippc. 2007. *Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability: Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel*.
- Ishihara, S., Sahoo, P., Deguchi, K, Ohki, S., Tansho, M., Shimizu, T., Labuta, J., Hill, J. P., Arigat, K., Watanabe, K., Yamauchi, Y., Suehara, S., and Iyi, N.(2013). "Dynamic Breathing of CO₂ by Hydrotalcite". *Journal of the American Chemical Society* 135(48):18040-43.
- Khoo, H. H., and Tan, R. B. H.. 2006. "Environmental Impact Evaluation of Conventional Fossil Fuel Production (Oil and Natural Gas) and Enhanced Resource Recovery with Potential CO₂ Sequestration." *Energy & Fuels* 20(5):1914–24.

- Lee, J.M., Min, Y. J., Lee, K. B., Jeon, S. G., Na, J. G., and Ryu, H. J. 2010. "Enhancement of CO₂ Sorption Uptake on Hydrotalcite by Impregnation with K₂CO₃." *Langmuir* 26(24):18788–97.
- Lee, K. B., Beaver, M. G., Caram, H. S., and Sircar, S.. 2008. "Effect of Reaction Temperature on the Performance of Thermal Swing Sorption-Enhanced Reaction Process for Simultaneous Production of Fuel-Cell-Grade H₂ and Compressed CO₂ from Synthesis Gas." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47(17):6759–64.
- Li, J., Kuppler, R. J., and Zhou, H.. 2009. "Selective Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks." *Chemical Society reviews* 38(5):1477–1504.
- Liu, W., King, D., Liu, J., Johnson, B., Wang, Y., and Yang, Z. 2009. "Critical Material and Process Issues for CO₂ Separation from Coal-Powered Plants." *JOM* 61(4):36–44.
- Manabe, S., and Wetherald, R. T.. 1980. "On the Distribution of Climate Change Resulting from an Increase in CO₂ Content of the Atmosphere." *Journal of the Atmospheric Sciences* 37(1):99–118.
- Maroño, M., Torreiro, Y., Montenegro, L., and Sánchez, J.. 2014. "Lab-Scale Tests of Different Materials for the Selection of Suitable Sorbents for CO₂ Capture with H₂ Production in IGCC Processes." *Fuel*(116):861–70.
- Meis, N. N. A. H., Bitter, J. H., and de Jong, K. P. . 2010. "Support and Size Effects of Activated Hydrotalcites for Precombustion CO₂ Capture." *Ind. Eng. Chem. Res.*49(3):1229:1235.
- Narayanan, S. , and Krishna, K.. 1998. "Hydrotalcite-Supported Palladium Catalysts: Part I: Preparation, Characterization of Hydrotalcites and Palladium on Uncalcined Hydrotalcites for CO Chemisorption and Phenol Hydrogenation." *Appl. Catal., A* 174(1-2):221–29.
- Norby, R. J. and Luo, Y.. 2004. "Evaluating Ecosystem Responses to Rising Atmospheric CO₂ and Global Warming in a Multi-Factor World." *New Phytologist* 162(2):281–93.
- Ogawa, M., and Kaiho, H.. 2002. "Homogeneous Precipitation of Uniform Hydrotalcite Particles." *Langmuir* 18(11):4240–42.
- Martunus, Othman, M. R. and Fernando, W. J. N.. 2011. "Elevated Temperature Carbon Dioxide Capture via Reinforced Metal Hydrotalcite." *Microporous and Mesoporous Materials* 138(1-3):110–17.
- Micheli, F., Gallucci, K., Foscolo, P.U., 2014 "Progettazione di un impianto scala laboratorio per la sperimentazione della cattura di CO₂ da correnti di processo in pressione" Report RdS/PAR2013/245
- Parabello, L. 2014. "CO₂ Sorption by Hydrotalcite like Compounds at Different Temperature Levels." Tesi magistrale- Università degli Studi dell'Aquila.
- Parabello, L., Micheli, F., Gallucci, K., Rossi, L., and Foscolo, P. U.. 2013. "Studio e sperimentazione sulla cattura della CO₂ da miscele gassose tramite sorbenti." Report RdS/2013/179
- Perioli, L., Nocchetti, M., Ambrogio, V., Latterini, L., Rossi, C., and Costantino, U.2008. "Sunscreen Immobilization on ZnAl-Hydrotalcite for New Cosmetic Formulations." *Microporous and Mesoporous Materials* 107(1-2):180–89.
- Poliandri, A. 2014 "CO₂ Sorption by Hydrotalcite-like Compounds in Dry and Wet Conditions." Tesi magistrale- Università degli Studi dell'Aquila.
- Prinetto, F., Ghiotti, G., Graffin, P., and Tichit, D.. 2000. "Synthesis and Characterization of Sol-gel Mg/Al and Ni/Al Layered Double Hydroxides and Comparison with Co-Precipitated Samples." *Microporous and Mesoporous Materials* 39(1-2):229–47.
- Ram Reddy, M. K., Xu, Z. P., Lu, G. Q., and J. C. Diniz da Costa. 2008. "Influence of Water on High-Temperature CO₂ Capture Using Layered Double Hydroxide Derivatives." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47(8):2630–35.

- Rege, S. U., Yang, R. T., and Buzanowski, M. A.. 2000. "Sorbents for Air Prepurification in Air Separation." *Chemical Engineering Science* 55(21):4827–38.
- Rochelle, Gary T. 2012. "Thermal Degradation of Amines for CO₂ Capture." *Current Opinion in Chemical Engineering* 1(2):183–90.
- Rufford, T. E., Smart, S., Watson, G. C. Y., Graham, B. F., Boxall, J., Diniz da Costa, J. C., and May, E. F. 2012. "The Removal of CO₂ and N₂ from Natural Gas: A Review of Conventional and Emerging Process Technologies." *Journal of Petroleum Science and Engineering* 94-95:123–54.
- Ruthven, Douglas M. 2011. "Molecular Sieve Separations." *Chemie Ingenieur Technik* 83(1-2):44–52.
- Sánchez-Biezma, A., Ballesteros, J. C., Diaz, L., de Zàrraga, E., Alvarez, F. J., Lopez, J., Arias, B., Grasa, G., and Abanades, J. C. 2011. "Postcombustion CO₂ Capture with CaO. Status of the Technology and next Steps towards Large Scale Demonstration." *Energy Procedia* 4:852–59.
- Scheffer, M., Brovkin, V., and Cox, P. M.. 2006. "Positive Feedback between Global Warming and Atmospheric CO₂ Concentration Inferred from Past Climate Change." *Geophysical Research Letters* 33(10).
- Seader, J. D. and J. Ernest. 2013. *Separation Process Principles*. Wiley 3ed.
- Stuart, B. H. (2004). "*Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*". Wiley.
- Van Selow, E. R., Cobden, P. D., Wright, A. D., van den Brink, R. W., and D. Jansen. 2011. "Improved Sorbent for the Sorption-Enhanced Water-Gas Shift Process." *Energy Procedia* 4:1090–95.
- Shakun, J. D., Clark, P. U., He, F., Marcott, S. A., Mix, A. C., Liu, Z., Otto-Bliesner, B., Schmittner, A., and Bard, E. 2012. "Global Warming Preceded by Increasing Carbon Dioxide Concentrations during the Last Deglaciation." *Nature* 484(7392):49–54.
- Sharma, U., Tyagi, B., and Jasra, R. V.. 2008. "Synthesis and Characterization of Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxide for CO₂ Adsorption." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47(23):9588–95.
- Sircar, Shivaji. 2008. *Adsorption by Carbons*. Elsevier.
- Stanmore, B. R. and Gilot, P. 2005. "Review-Calcination and Carbonation of Limestone during Thermal Cycling for CO₂ Sequestration." *Fuel Processing Technology* 86(16):1707–43.
- Stuart, B. H. 2004. "*Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*." Wiley.
- Umbreit, M. H., and Jedrasiewicz, A.. 2000. "Application of infrared spectrophotometry to the identification of inorganic substances in dosage forms of Antacida group". *Acta Poloniae Pharmaceutica*. 57(2): 83-91.
- Valente, J. S., Cantù, M.S., Cortez, J. G. H., Montiel, R., Bokhimi, X., and Lòpez-Salinas, E. 2007. "Preparation and Characterization of Sol-Gel MgAl Hydrotalcites with Nanocapsular Morphology." *The Journal of Physical Chemistry C* 111(2):642–51.
- Velu, S., A. Ramani, Veda Ramaswamy, Bhanu M. Chanda, and S. Sivasanker. 1998. *Preparation of Catalysts VII, Proceedings of the 7th International Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*. Elsevier.
- Walspurger, S., Boels, L., Cobden, P. D., Elzinga, G. D., Haije, W. G. H., and Van den Brink, R. W. 2008. "The Crucial Role of the K⁺-Aluminium Oxide Interaction in K⁺-Promoted Alumina- and Hydrotalcite-Based Materials for CO₂ Sorption at High Temperatures." *ChemSusChem* 1(7):643–50.
- Wright, A. D., White, V., Hufton, J. R., Quinn, R., Cobden, P. D., and Van Selow, E. R. 2011. "CAESAR: Development of a SEWGS Model for IGCC." *Energy Procedia* 4:1147–54.
- Huang, X, Meng, G., Huang, Z., and Geng, J.. 1997. "Preparation of Unsupported Alumina Membrane by Sol-Gel Techniques." *Journal of Membrane Science* 133(2):145–50.

- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., and Wright, I. 2008. "Progress in Carbon Dioxide Separation and Capture: A Review." *Journal of Environmental Sciences* 20(1):14–27.
- Yang, Jung-Il and Jong-Nam Kim. 2006. "Hydrotalcites for Adsorption of CO₂ at High Temperature." *Korean Journal of Chemical Engineering* 23(1):77–80.
- Yang, L., Shahrivari, Z., Liu, P. K. T., Sahimi, M., and Tsotsis, T. T.. 2005. "Removal of Trace Levels of Arsenic and Selenium from Aqueous Solutions by Calcined and Uncalcined Layered Double Hydroxides (LDH)." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44(17):6804–15.
- Zhenissova, A., Micheli, F., Rossi, L., Stendardo, S., Foscolo, P. U., and Gallucci, K.2014. "Experimental Evaluation of Mg- and Ca-Based Synthetic Sorbents for CO₂ Capture." *Chemical Engineering Research and Design* 92(4):727–40.

Sommario Appendici

Appendice A: XRD Pattern.....	2
Appendice B: Analisi XRF	17
Appendice C: FTIR Pattern.....	22
Appendice D: Analisi BET-BJH	24
Appendice E: SEM-EDX.....	37
Appendice F: Risultati test di cattura	47
Appendice G: microanalisi (EDX).....	63

Appendice A: XRD Pattern

A.1 XRD Pre-test post-essiccati.

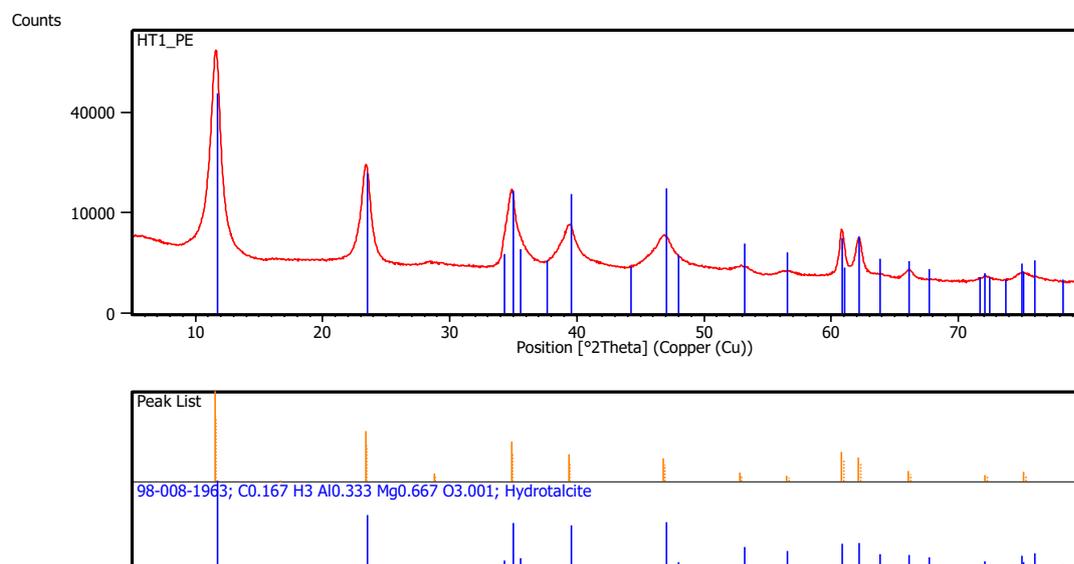


Figura A. 1 XRD Pattern HT1 essiccato a 120 °C per 24 h.

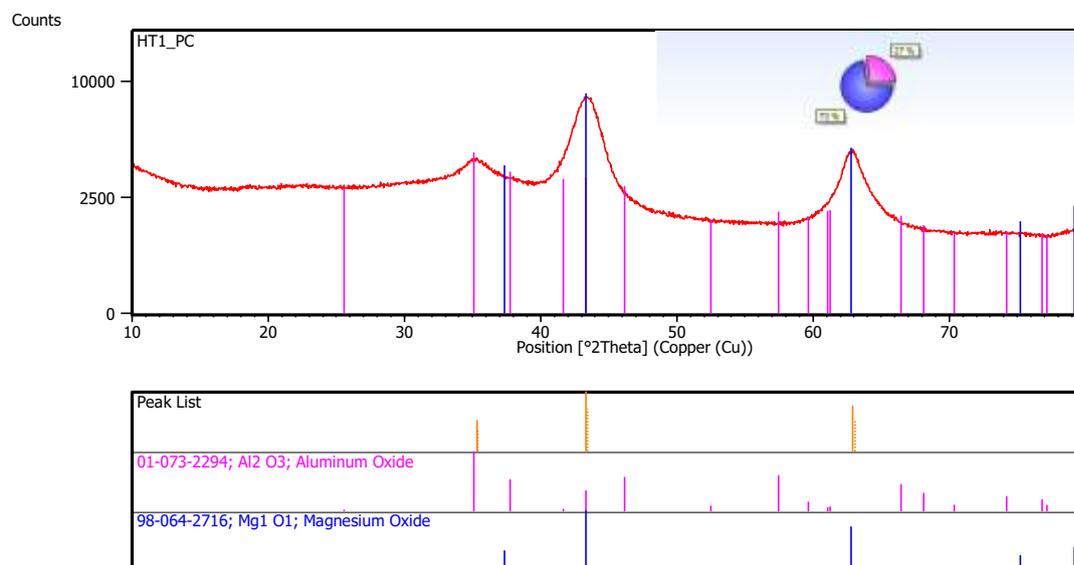


Figura A. 2 XRD Pattern HT1 calcinato a 500 °C per 8 h.

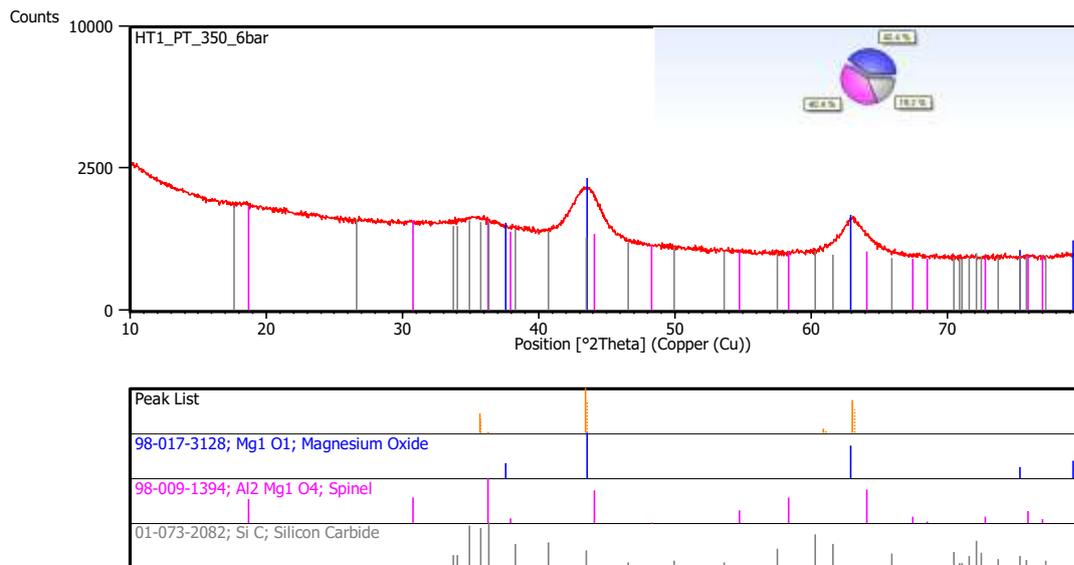


Figura A. 3 XRD Pattern HT1 post test a 350 °C 6 bar.

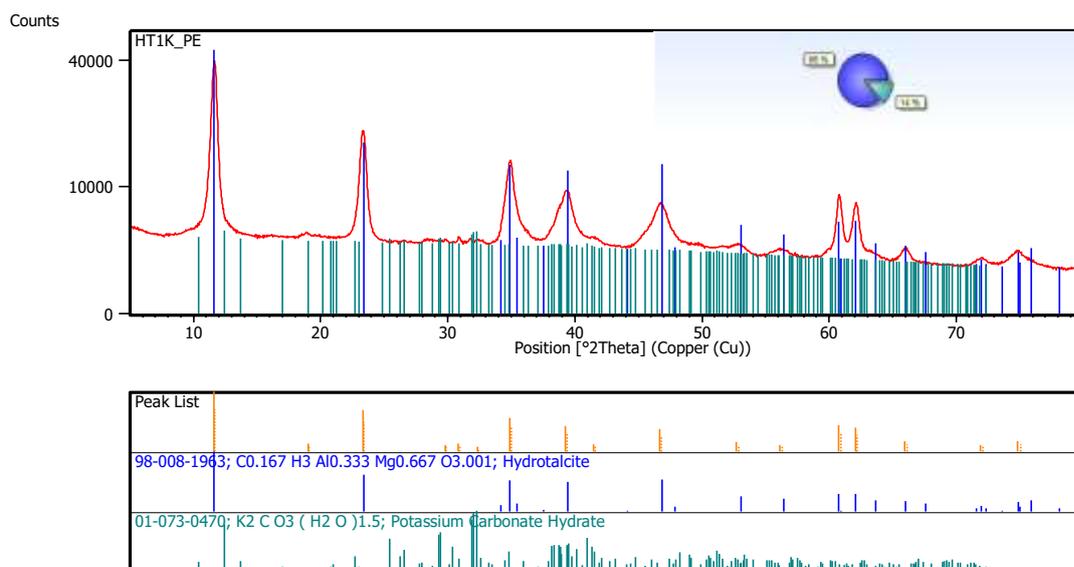


Figura A. 4 XRD Pattern HT1K post essiccato a 120 °C per 24 h.

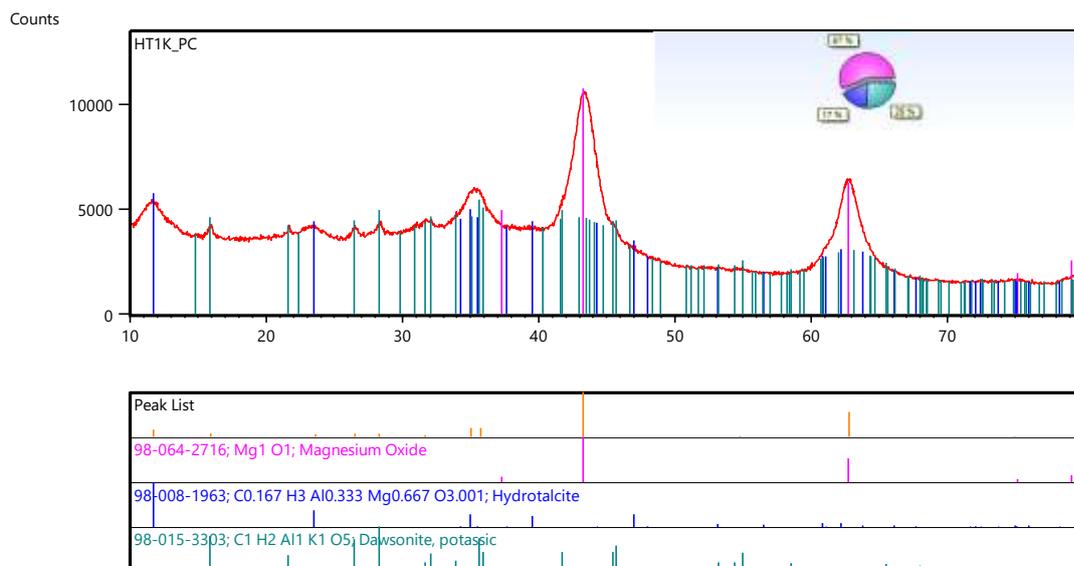


Figura A. 5 XRD Pattern HT1K calcinato a 500 °C per 8 h.

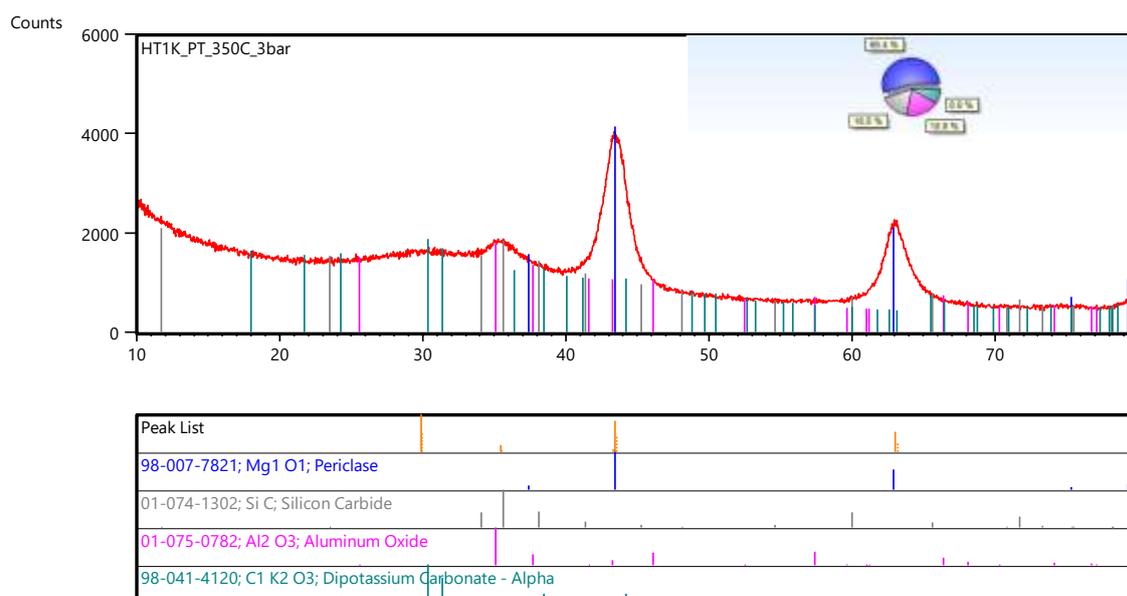


Figura A. 6 XRD Pattern HT1K post test a 350 °C 3 bar.

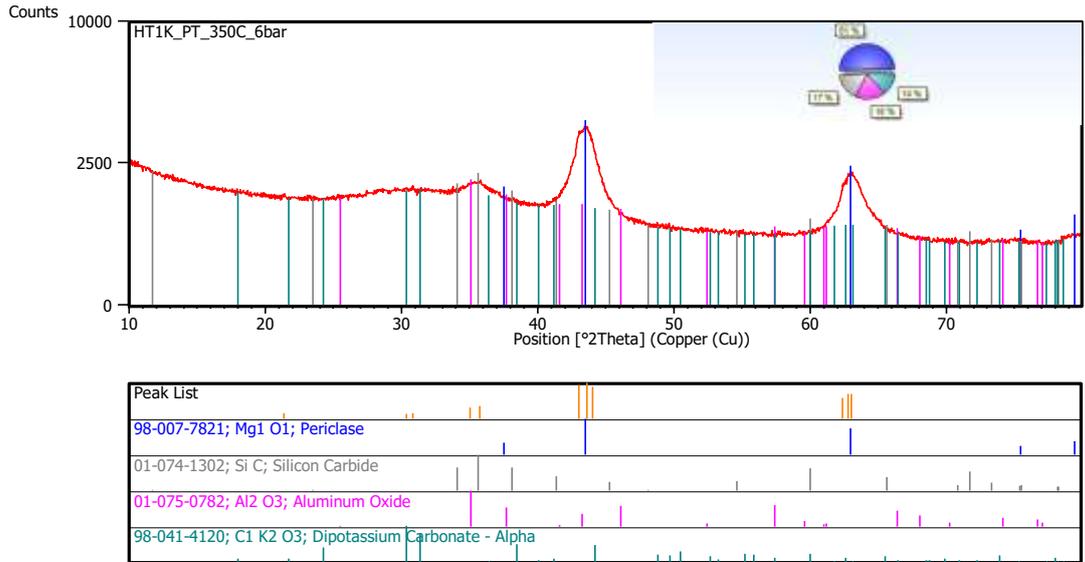


Figura A. 7 XRD Pattern HT1K post test a 350 °C 6 bar.

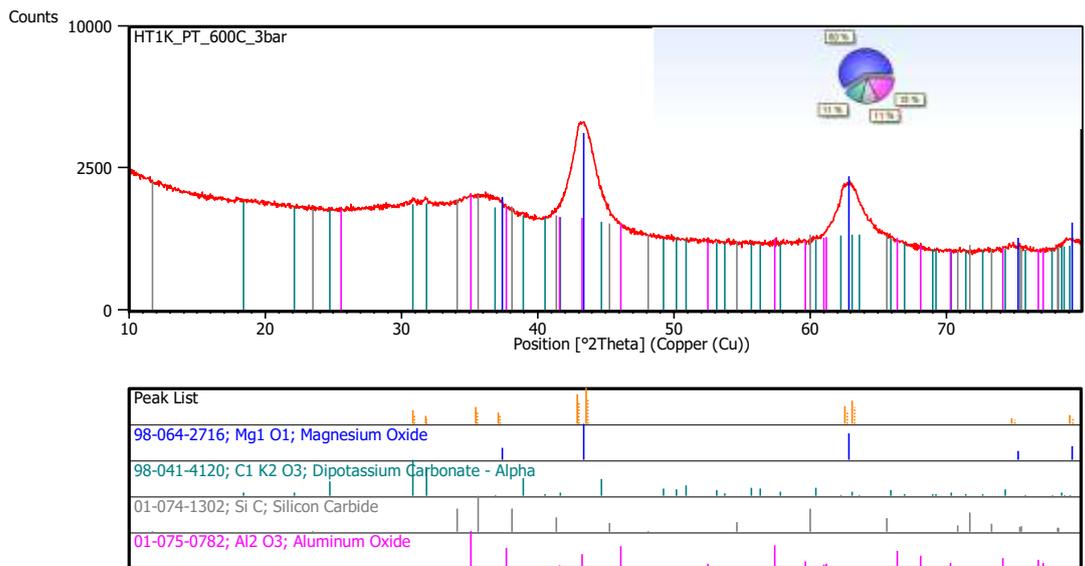


Figura A. 8 XRD Pattern HT1K post test a 600 °C 3 bar.

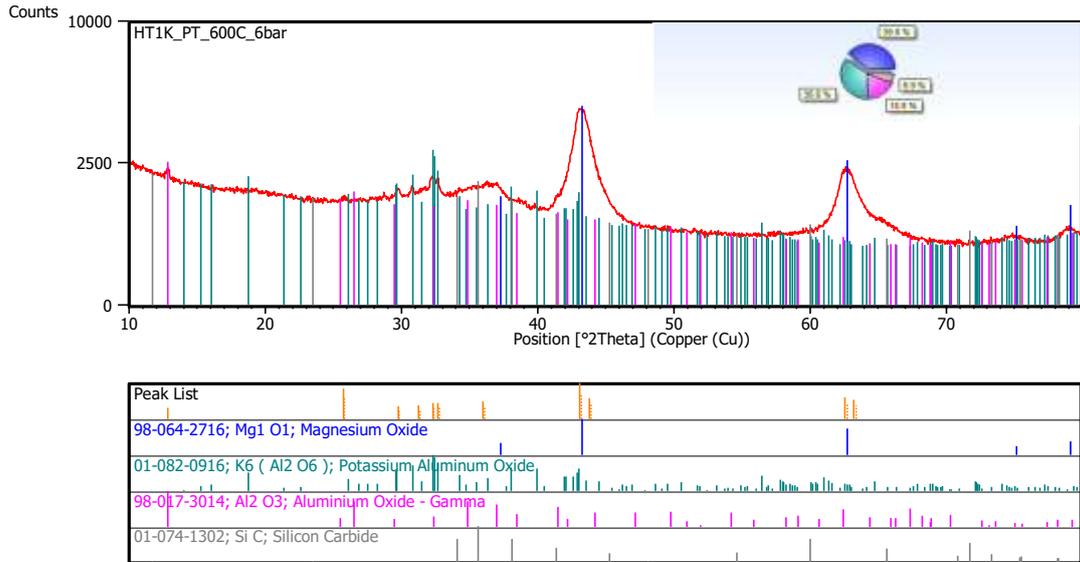


Figura A. 9 XRD Pattern HT1K post test a 600 °C 6 bar.

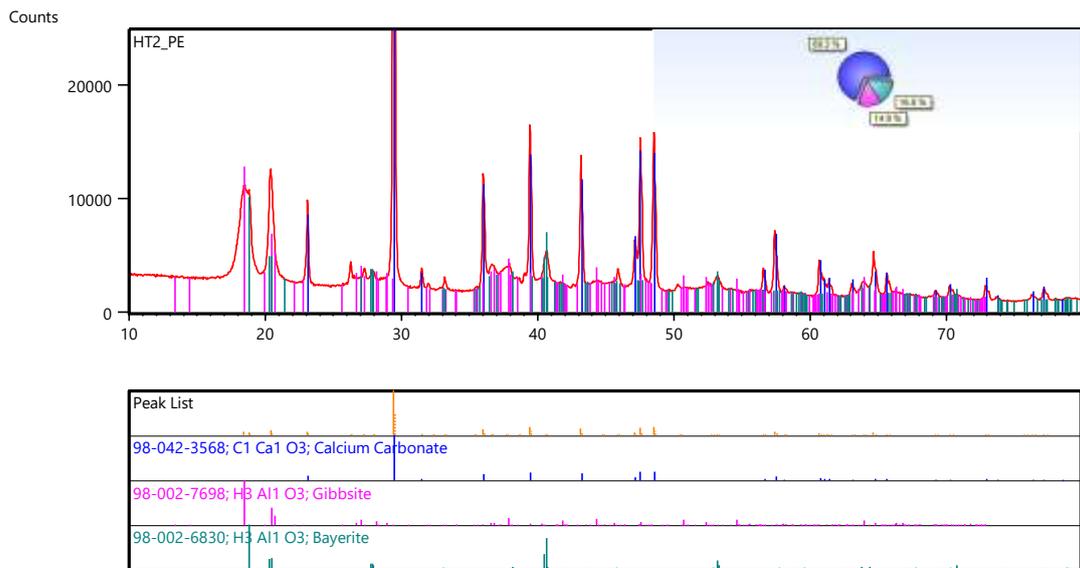


Figura A. 10 Pattern HT2 post essiccato a 120 °C per 24h.

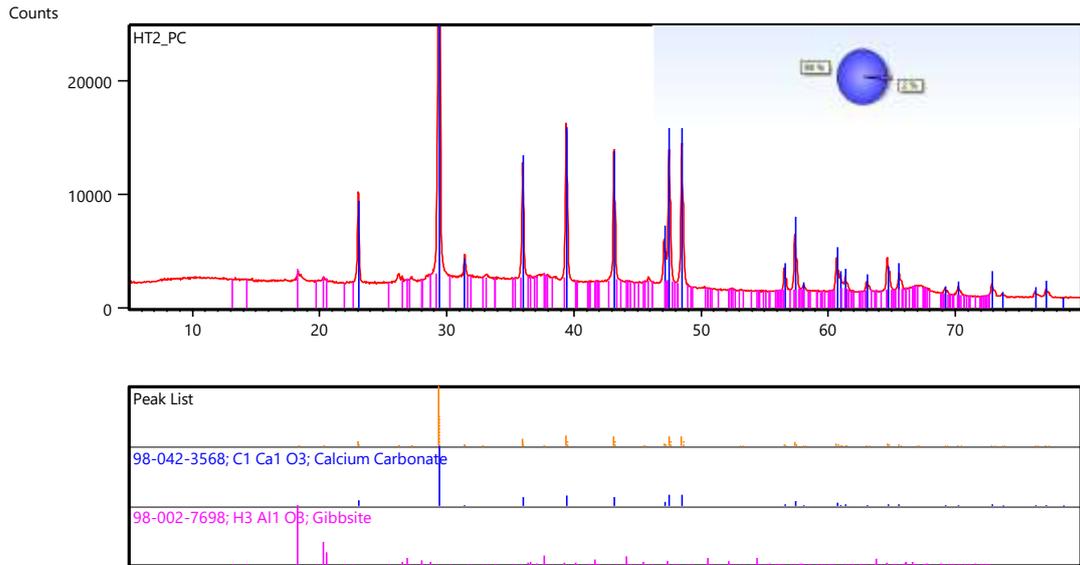


Figura A. 11 XRD Pattern HT2 calcinato a 500 °C per 8 h.

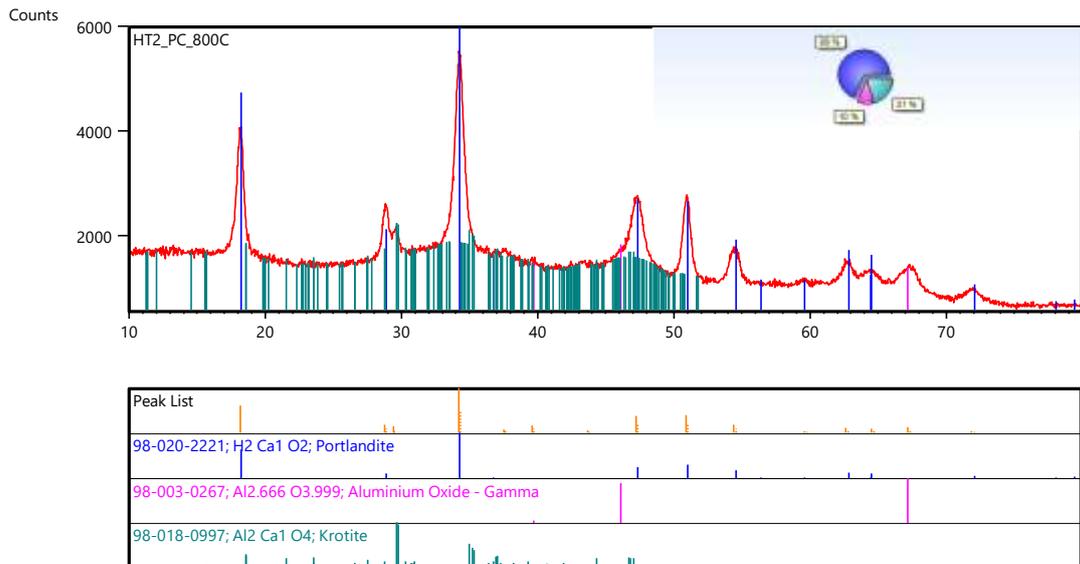


Figura A. 12 XRD Pattern HT2 calcinato a 800 °C per 8 h.

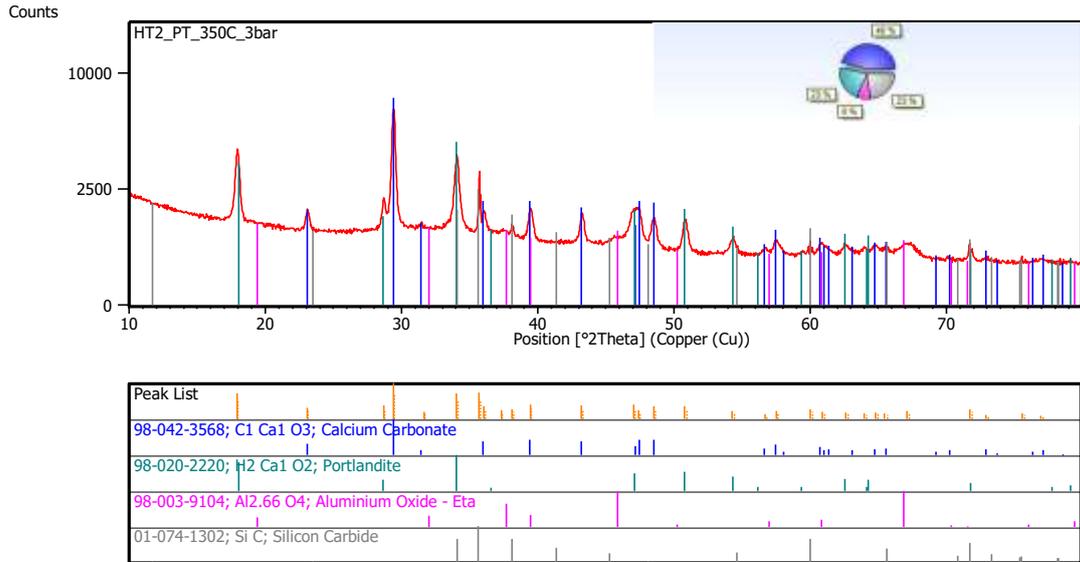


Figura A. 13 XRD Pattern HT2 post test a 350 °C 3 bar.

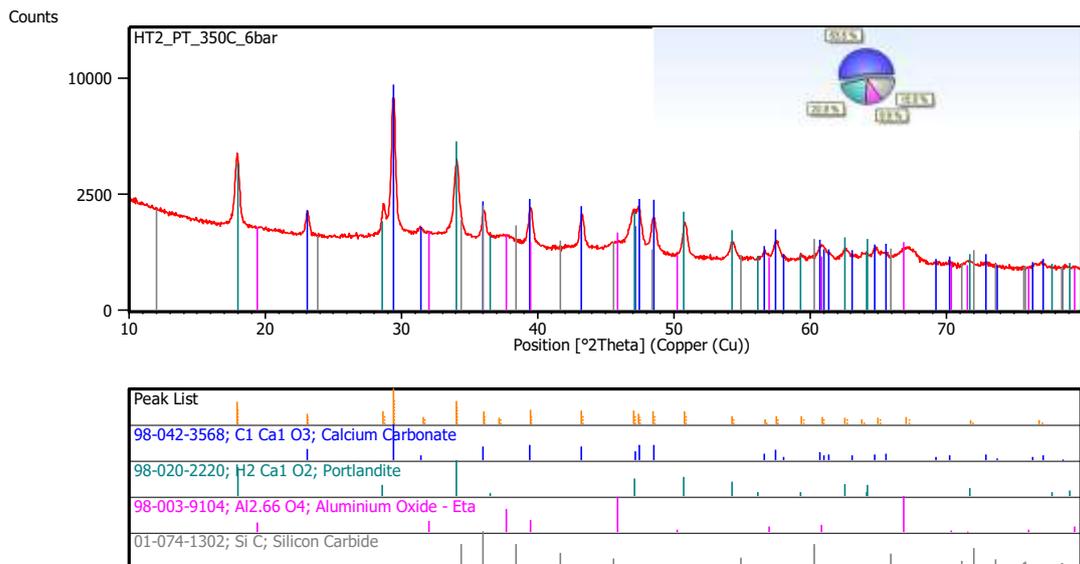


Figura A. 14 XRD Pattern HT2 post test a 350 °C 6 bar.

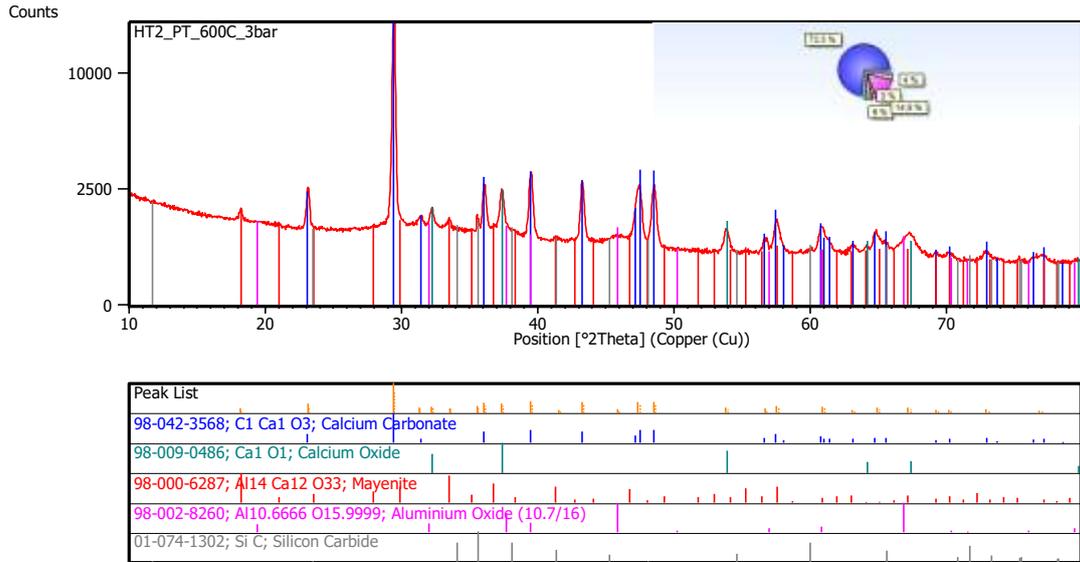


Figura A. 15 XRD Pattern HT2 post test a 600 °C 3 bar

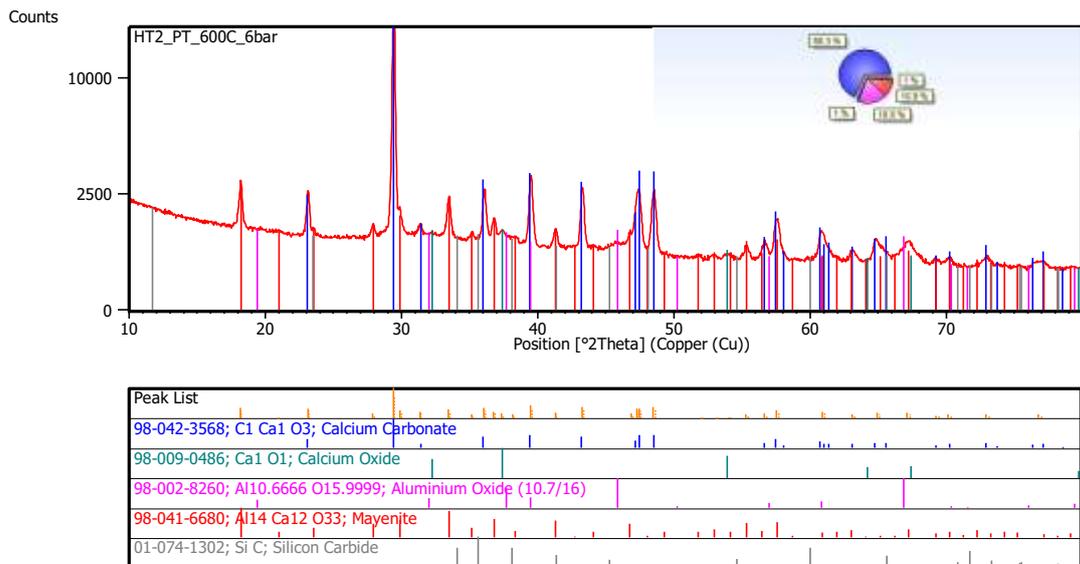


Figura A. 16 XRD Pattern HT2 post test a 600 °C 6 bar

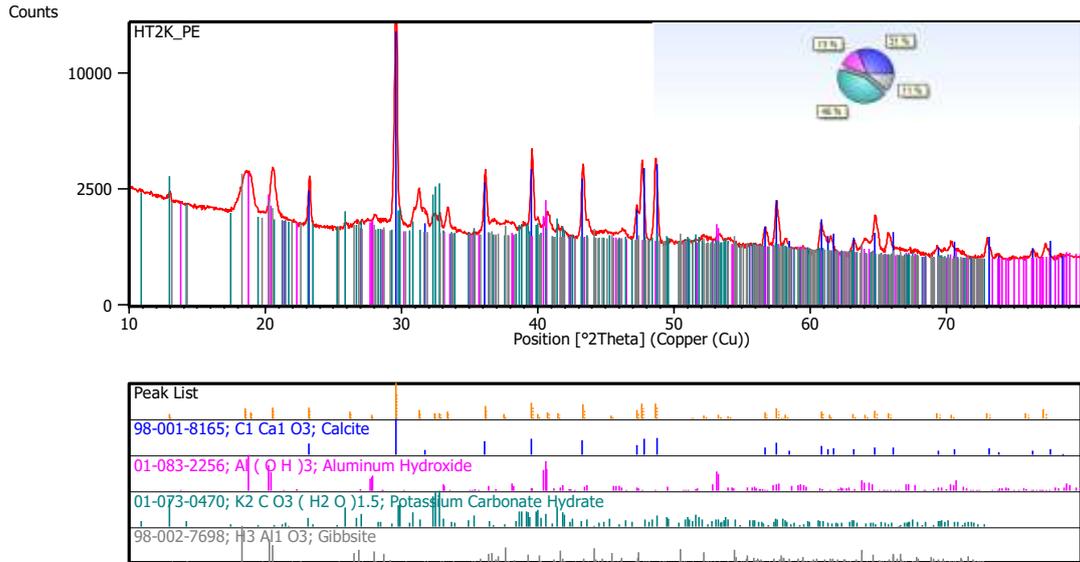


Figura A. 17 XRD Pattern HT2K essiccato a 120 °C per 24h.

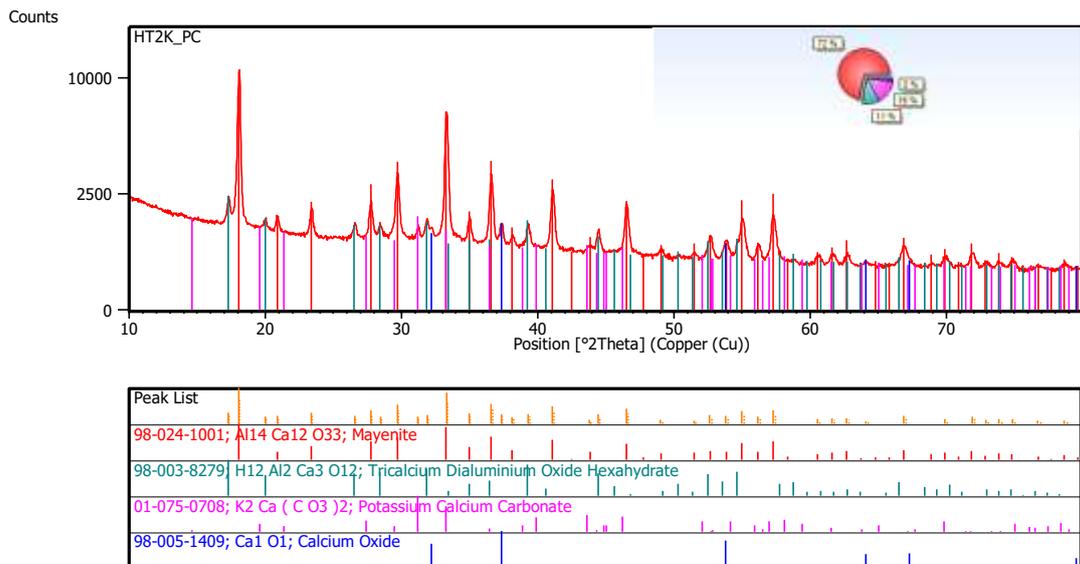


Figura A. 18 XRD Pattern HT2K calcinato a 800 °C per 8h.

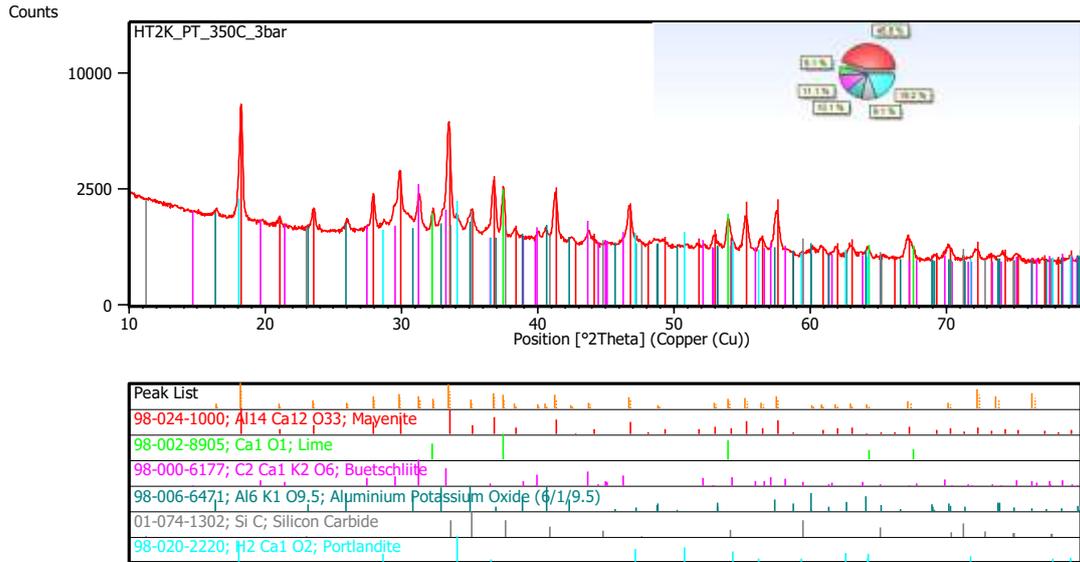


Figura A. 19 XRD Pattern HT2K post test 350 °C 3 bar.

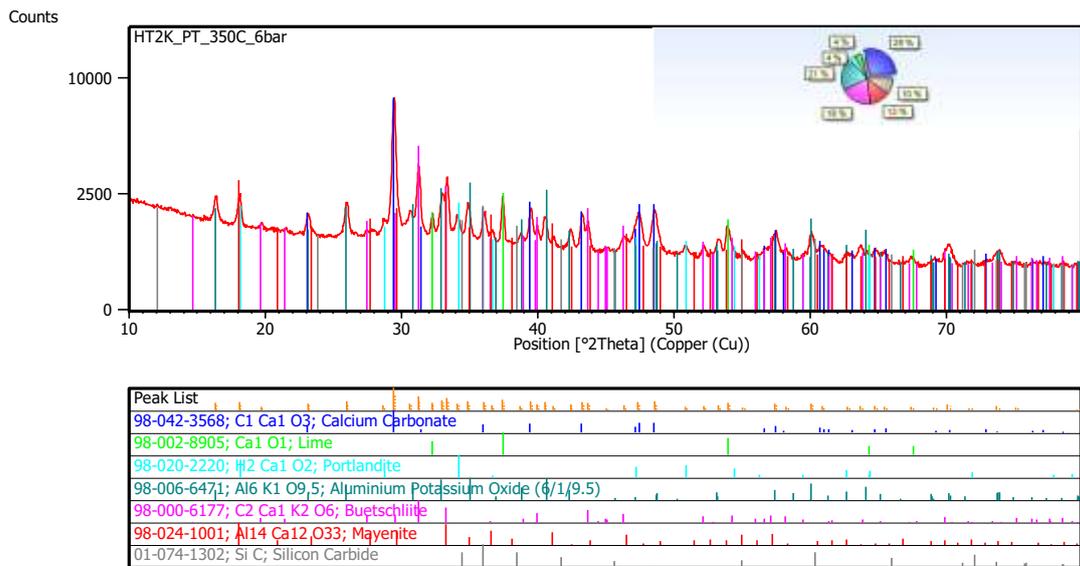


Figura A. 20 XRD Pattern HT2K post test 350 °C 6 bar.

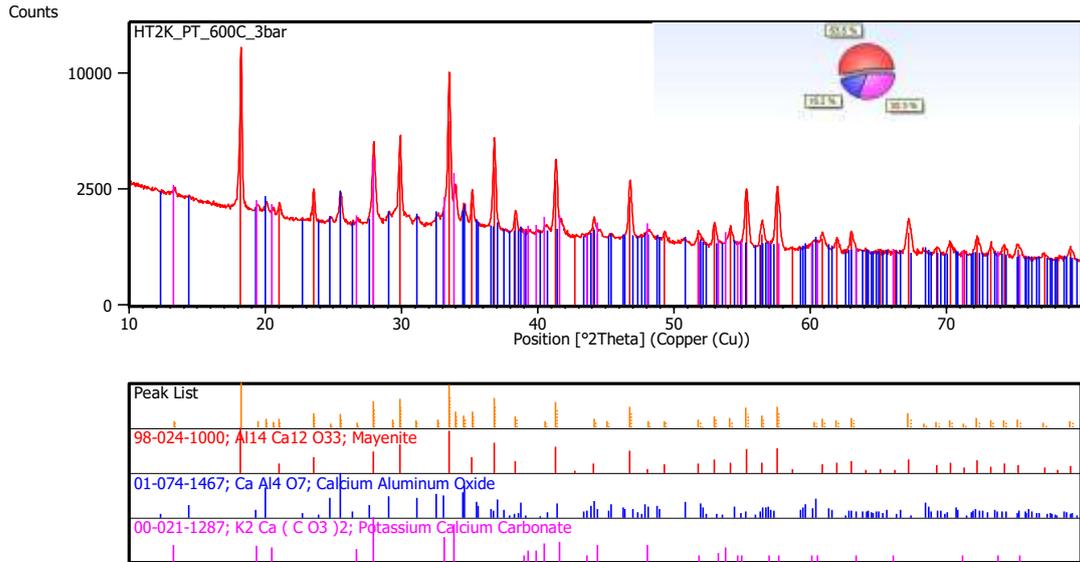


Figura A. 21 XRD Pattern HT2K post test 600 °C 3 bar.

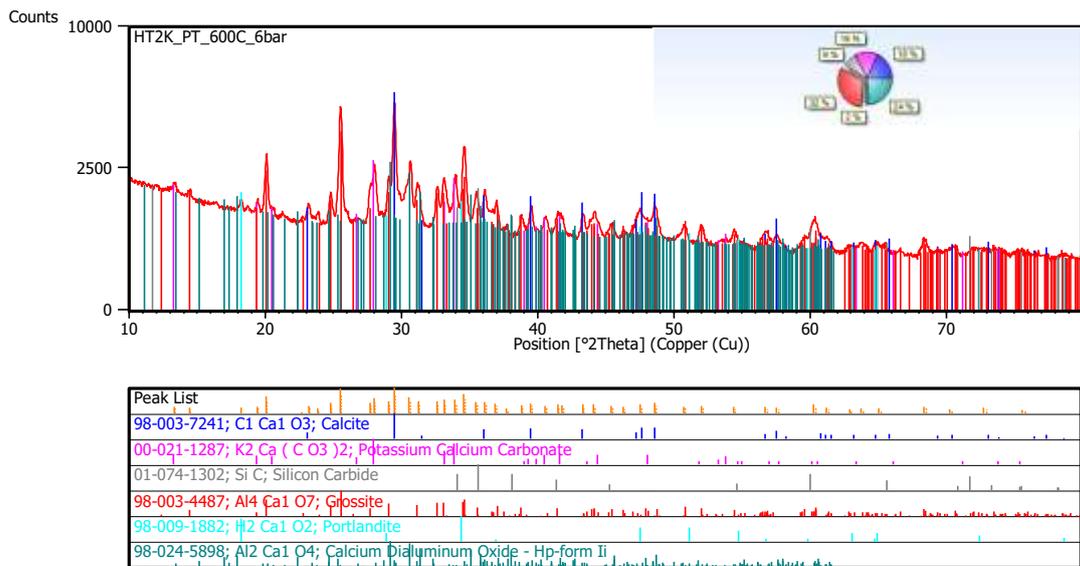


Figura A. 22 XRD Pattern HT2K post test 600 °C 6 bar.

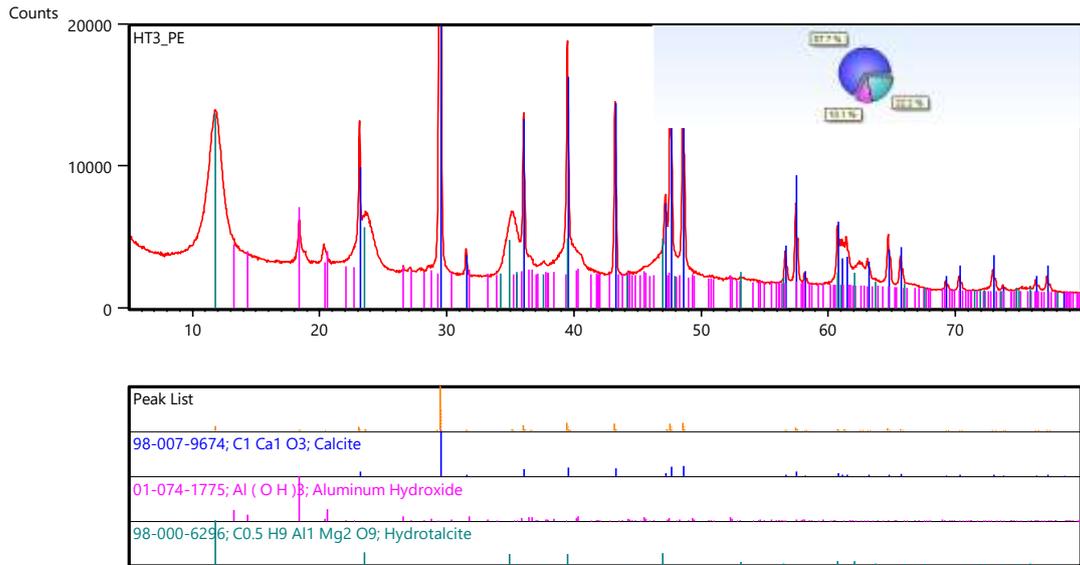


Figura A. 23 XRD Pattern HT3 essiccato a 120 °C per 24h.

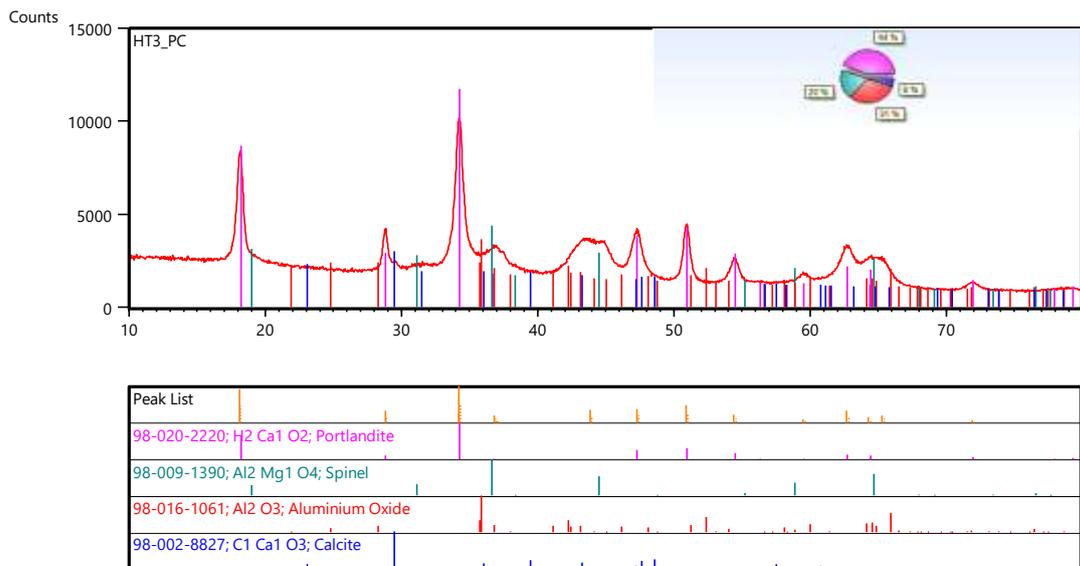


Figura A. 24 XRD Pattern HT3 calcinato a 800 °C per 8h.

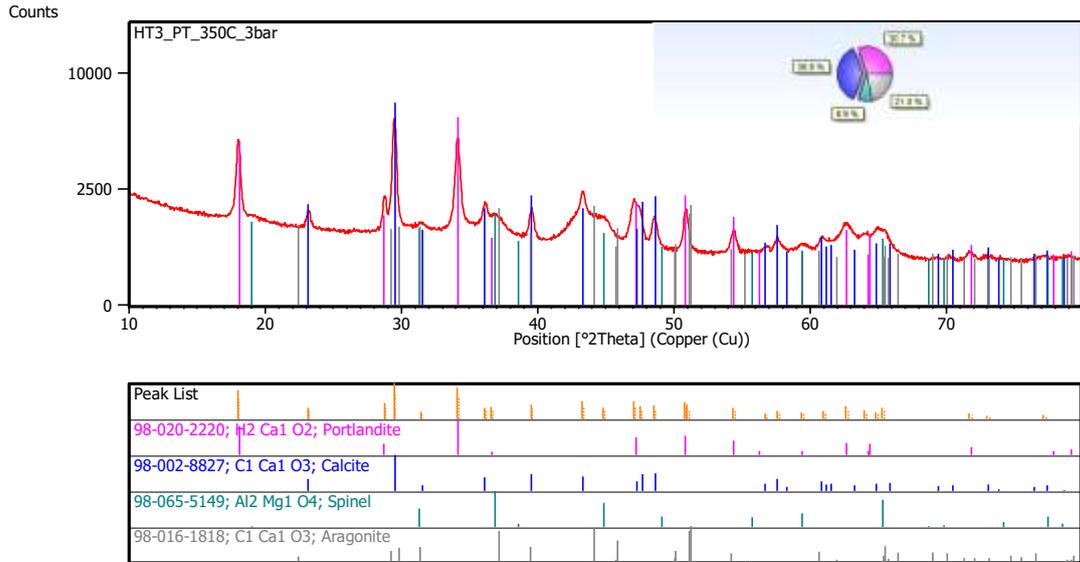


Figura A. 25 XRD Pattern HT3 post test 350 °C 3 bar.

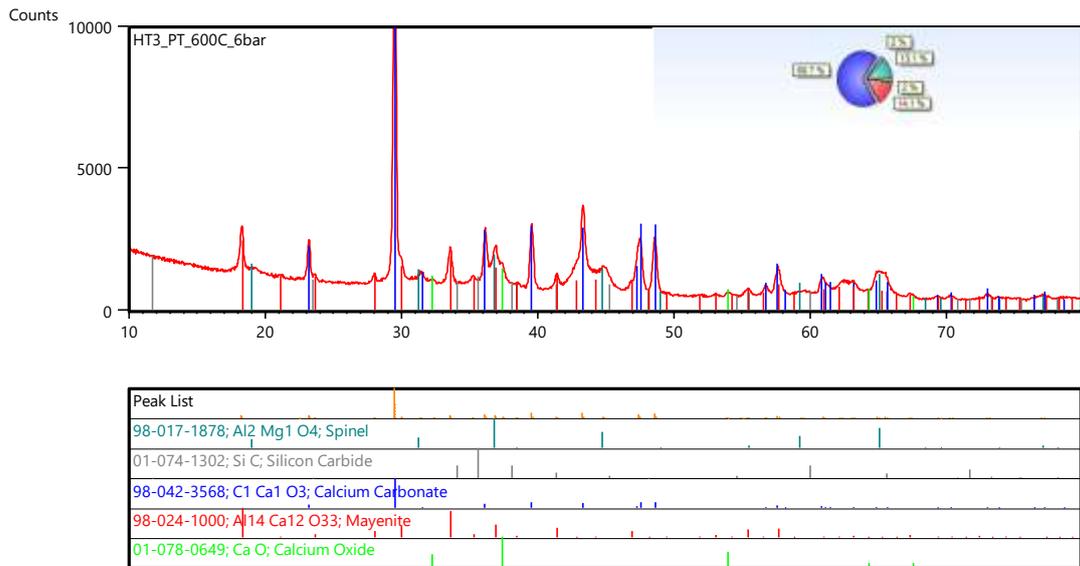


Figura A. 26 XRD Pattern HT3 post test 600 °C 6 bar.

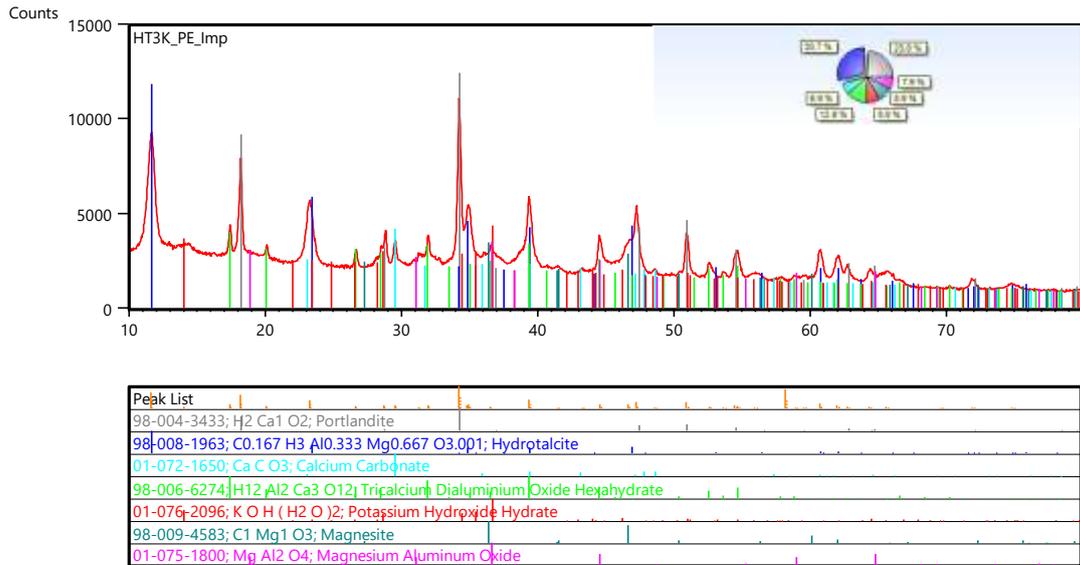


Figura A. 27 XRD Pattern HT3K essiccato a 120 °C per 24h.

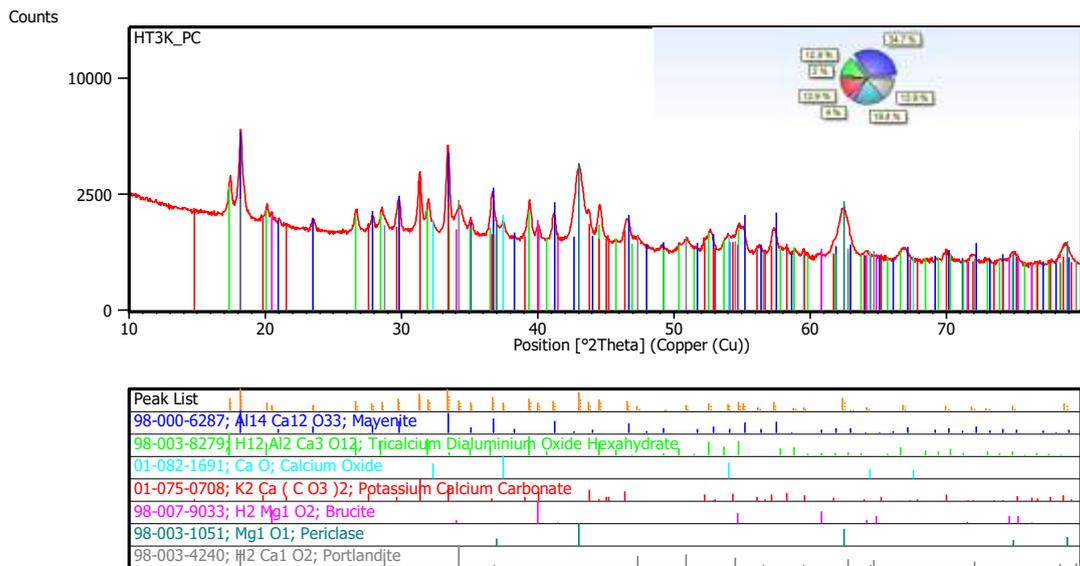


Figura A. 28 XRD Pattern HT3K calcinato a 800 °C per 8h.

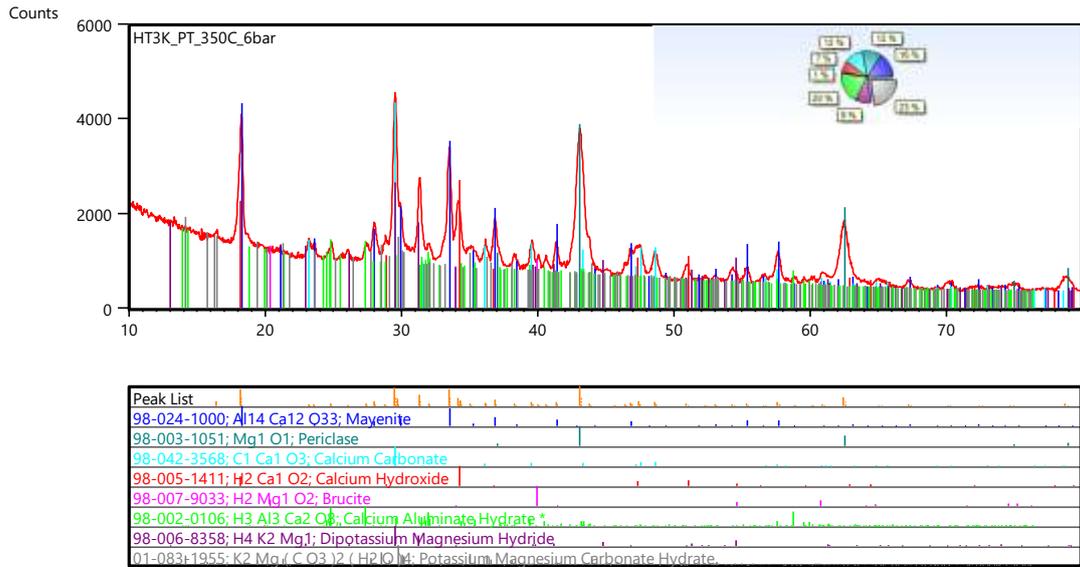


Figura A. 29 XRD Pattern HT3K post test a 350 °C 6bar.

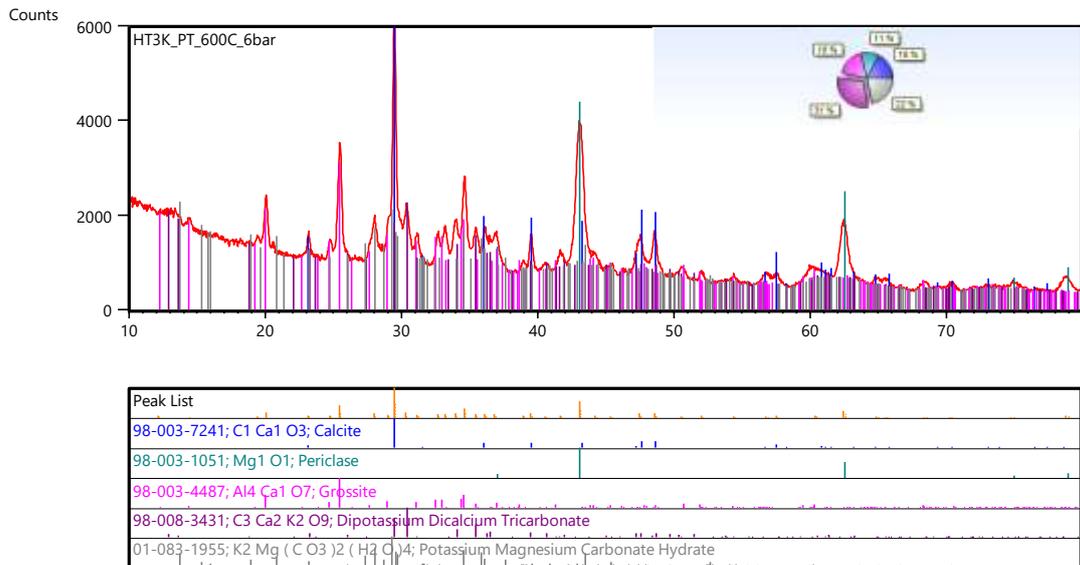


Figura A. 30 XRD Pattern HT3K post test a 600 °C 6 bar.

Appendice B: Analisi XRF

B.1 XRF Solidi.

– Preset Sample Data

Sample Name	1	Dilution Material	
Description	UMBERTO	Sample Mass (g)	1.1586
Method	FP-Powder	Dilution Mass (g)	0.0000
Job Number	Foscolo	Dilution Factor	1.0000
Sample Type	Powder, 24 mm	Sample rotation	Yes
Sample State	Powder	Date of Receipt	05/05/2015
Sample Status	A X X A X X A A	Date of Evaluation	05/05/2015

– Results

The error is the statistical error with 1 sigma confidence interval

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
12	Mg	Magnesium	3312.7531	32.41 %	0.03 %
13	Al	Aluminum	4288.3314	13.69 %	0.01 %
14	Si	Silicon	17.6286	0.02315 %	0.00041 %
15	P	Phosphorus	5.8650	0.00300 %	0.00013 %
16	S	Sulfur	15.2261	< 0.00020 %	(0.0) %
17	Cl	Chlorine	254.9233	0.02385 %	0.00007 %
19	K	Potassium	1.5233	0.00181 %	0.00014 %
20	Ca	Calcium	34.6464	< 0.0010 %	(0.0) %
22	Ti	Titanium	2.2340	0.00068 %	0.00004 %
23	V	Vanadium	1.5832	< 0.00006 %	(0.00003) %
24	Cr	Chromium	11.6801	0.00109 %	0.00003 %
25	Mn	Manganese	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
26	Fe	Iron	58.6169	0.00246 %	0.00003 %
27	Co	Cobalt	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
28	Ni	Nickel	19.9417	0.00115 %	0.00003 %
29	Cu	Copper	0.0000	< 0.00005 %	(0.0) %
30	Zn	Zinc	28.7442	0.00098 %	0.00002 %

Figura B. 1 Risultati analisi XRF HT1.

– Preset Sample Data

Sample Name	2	Dilution Material	
Description	UMBERTO	Sample Mass (g)	1.5702
Method	FP-Powder	Dilution Mass (g)	0.0000
Job Number	Foscolo	Dilution Factor	1.0000
Sample Type	Powder, 24 mm	Sample rotation	Yes
Sample State	Powder	Date of Receipt	05/05/2015
Sample Status	A X X A X X A A	Date of Evaluation	05/05/2015

– Results

The error is the statistical error with 1 sigma confidence interval

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
12	Mg	Magnesium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
13	Al	Aluminum	9715.5603	23.57 %	0.02 %
14	Si	Silicon	19.3525	0.02043 %	0.00052 %
15	P	Phosphorus	19.3786	0.00794 %	0.00022 %
16	S	Sulfur	28.4820	< 0.00020 %	(0.0) %
17	Cl	Chlorine	1003.9696	0.08921 %	0.00014 %
19	K	Potassium	0.0000	< 0.0010 %	(0.0) %
20	Ca	Calcium	25961.5229	19.28 %	0.01 %
22	Ti	Titanium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
23	V	Vanadium	1.0966	< 0.00010 %	(0.0) %
24	Cr	Chromium	7.2841	0.00119 %	0.00004 %
25	Mn	Manganese	5.9290	0.00102 %	0.00004 %
26	Fe	Iron	45.8054	0.00094 %	0.00001 %
27	Co	Cobalt	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
28	Ni	Nickel	9.2838	0.00094 %	0.00005 %
29	Cu	Copper	1.6562	0.00016 %	0.00005 %
30	Zn	Zinc	17.2257	0.00114 %	0.00003 %

Figura B. 2 Risultati analisi XRF per HT2.

— Preset Sample Data

Sample Name	4	Dilution Material	
Description	UMBERTO	Sample Mass (g)	1.3521
Method	FP-Powder	Dilution Mass (g)	0.0000
Job Number	Foscolo	Dilution Factor	1.0000
Sample Type	Powder, 24 mm	Sample rotation	Yes
Sample State	Powder	Date of Receipt	05/05/2015
Sample Status	A X X A X X A A	Date of Evaluation	05/05/2015

— Results

The error is the statistical error with 1 sigma confidence interval

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
12	Mg	Magnesium	2025.7965	22.58 %	0.03 %
13	Al	Aluminum	5864.5445	19.43 %	0.01 %
14	Si	Silicon	28.0125	0.03728 %	0.00058 %
15	P	Phosphorus	15.5593	0.00806 %	0.00023 %
16	S	Sulfur	23.6967	< 0.00020 %	(0.0) %
17	Cl	Chlorine	67.3903	0.00198 %	0.00002 %
19	K	Potassium	0.0000	< 0.0010 %	(0.0) %
20	Ca	Calcium	20351.6868	18.37 %	0.01 %
22	Ti	Titanium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
23	V	Vanadium	1.4808	< 0.00012 %	(0.0) %
24	Cr	Chromium	8.5870	0.00157 %	0.00005 %
25	Mn	Manganese	3.0421	0.00056 %	0.00006 %
26	Fe	Iron	42.8083	< 0.00023 %	(0.00005) %
27	Co	Cobalt	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
28	Ni	Nickel	9.7627	0.00108 %	0.00006 %
29	Cu	Copper	1.9169	0.00020 %	0.00006 %
30	Zn	Zinc	13.0576	0.00098 %	0.00004 %

Figura B. 3 Risultati analisi XRF per HT3.

— Preset Sample Data

Sample Name	6	Dilution Material	
Description	UMBERTO	Sample Mass (g)	1.8291
Method	FP-Powder	Dilution Mass (g)	0.0000
Job Number	Foscolo	Dilution Factor	1.0000
Sample Type	Powder, 24 mm	Sample rotation	Yes
Sample State	Powder	Date of Receipt	05/05/2015
Sample Status	A X X A X X A A	Date of Evaluation	05/05/2015

— Results

The error is the statistical error with 1 sigma confidence interval

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
12	Mg	Magnesium	3154.6739	31.45 %	0.03 %
13	Al	Aluminum	4001.2877	12.30 %	0.01 %
14	Si	Silicon	37.2375	0.04775 %	0.00049 %
15	P	Phosphorus	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
16	S	Sulfur	36.3614	0.00025 %	0.00001 %
17	Cl	Chlorine	116.8550	0.00754 %	0.00004 %
19	K	Potassium	4177.3655	4.977 %	0.005 %
20	Ca	Calcium	57.1022	0.00881 %	0.00025 %
22	Ti	Titanium	2.3311	0.00085 %	0.00005 %
23	V	Vanadium	1.2991	< 0.00010 %	(0.0) %
24	Cr	Chromium	9.6024	0.00106 %	0.00003 %
25	Mn	Manganese	0.0000	< 0.00010 %	(0.0) %
26	Fe	Iron	57.1303	0.00274 %	0.00004 %
27	Co	Cobalt	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
28	Ni	Nickel	16.5647	0.00116 %	0.00004 %
29	Cu	Copper	3.5706	0.00022 %	0.00004 %
30	Zn	Zinc	24.9893	0.00107 %	0.00003 %

Figura B. 4 Risultati analisi XRF per HT1K.

— Preset Sample Data —

Sample Name	7	Dilution Material	
Description	UMBERTO	Sample Mass (g)	1.1146
Method	FP-Powder	Dilution Mass (g)	0.0000
Job Number	Foscolo	Dilution Factor	1.0000
Sample Type	Powder, 24 mm	Sample rotation	Yes
Sample State	Powder	Date of Receipt	05/05/2015
Sample Status	A X X A X X A A	Date of Evaluation	05/05/2015

— Results —

The error is the statistical error with 1 sigma confidence interval

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
12	Mg	Magnesium	0.0000	< 0.0020 %	(0.0) %
13	Al	Aluminum	11547.1342	29.89 %	0.02 %
14	Si	Silicon	99.1061	0.1155 %	0.0008 %
15	P	Phosphorus	26.9300	0.01219 %	0.00026 %
16	S	Sulfur	59.6353	0.00536 %	0.00005 %
17	Cl	Chlorine	278.3817	0.02329 %	0.00008 %
19	K	Potassium	2914.8454	3.342 %	0.005 %
20	Ca	Calcium	29087.7361	27.98 %	0.02 %
22	Ti	Titanium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
23	V	Vanadium	1.6530	< 0.00014 %	(0.00004) %
24	Cr	Chromium	7.1862	0.00155 %	0.00006 %
25	Mn	Manganese	4.0586	0.00092 %	0.00007 %
26	Fe	Iron	53.1697	0.00423 %	0.00005 %
27	Co	Cobalt	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
28	Ni	Nickel	17.0502	0.00258 %	0.00008 %
29	Cu	Copper	5.6530	0.00074 %	0.00006 %
30	Zn	Zinc	16.5840	0.00146 %	0.00004 %

Figura B. 5 Risultati analisi XRF per HT2K.

— Preset Sample Data —

Sample Name	8	Dilution Material	
Description	UMBERTO	Sample Mass (g)	1.3063
Method	FP-Powder	Dilution Mass (g)	0.0000
Job Number	Foscolo	Dilution Factor	1.0000
Sample Type	Powder, 24 mm	Sample rotation	Yes
Sample State	Powder	Date of Receipt	05/05/2015
Sample Status	A X X A X X A A	Date of Evaluation	05/05/2015

— Results —

The error is the statistical error with 1 sigma confidence interval

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
12	Mg	Magnesium	1416.8817	15.92 %	0.02 %
13	Al	Aluminum	4926.9574	13.76 %	0.01 %
14	Si	Silicon	38.9471	0.04374 %	0.00053 %
15	P	Phosphorus	15.1757	0.00661 %	0.00019 %
16	S	Sulfur	18.4568	< 0.00020 %	(0.0) %
17	Cl	Chlorine	67.2805	0.00165 %	0.00001 %
19	K	Potassium	4847.0499	5.270 %	0.006 %
20	Ca	Calcium	17549.9874	16.38 %	0.01 %
22	Ti	Titanium	0.0000	< 0.00020 %	(0.0) %
23	V	Vanadium	1.2328	< 0.00010 %	(0.0) %
24	Cr	Chromium	7.2015	0.00126 %	0.00004 %
25	Mn	Manganese	5.5781	0.00103 %	0.00005 %
26	Fe	Iron	43.6335	0.00032 %	0.00001 %
27	Co	Cobalt	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
28	Ni	Nickel	12.3148	0.00142 %	0.00006 %
29	Cu	Copper	3.5586	0.00037 %	0.00005 %
30	Zn	Zinc	13.0925	0.00093 %	0.00003 %

Figura B. 6 Risultati analisi XRF per HT3K.

B.2 XRF Liquidi.

- Preset Sample Data					
Sample Name	1 L	Dilution Material			
Description	UMBERTO	Sample Mass (g)	4.9382		
Method	FP-Water	Dilution Mass (g)	0.0000		
Job Number	Foscolo	Dilution Factor	1.0000		
Sample Type	Liquid, 24 mm	Sample rotation	No		
Sample State	Liquid	Date of Receipt	04/05/2015		
Sample Status	A X X A X X A A	Date of Evaluation	04/05/2015		
- Results					
The error is the statistical error with 1 sigma confidence interval					
Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na	Sodium	11.9462	0.1944 %	0.0061 %
12	Mg	Magnesium	48.7177	0.4262 %	0.0035 %
13	Al	Aluminum	96.9590	0.1565 %	0.0008 %
14	Si	Silicon	8.0039	< 0.00051 %	(0.0) %
15	P	Phosphorus	0.6745	0.00014 %	0.00006 %
16	S	Sulfur	13.7479	0.00126 %	0.00003 %
17	Cl	Chlorine	95.3388	< 0.00020 %	(0.0) %
19	K	Potassium	2.0625	< 0.0010 %	(0.00088) %
20	Ca	Calcium	9.4984	0.00240 %	0.00006 %
22	Ti	Titanium	1.3543	0.00011 %	0.00002 %
23	V	Vanadium	1.9530	0.00004 %	0.00001 %
24	Cr	Chromium	9.4765	0.00021 %	0.00001 %
25	Mn	Manganese	5.8370	0.00016 %	0.00001 %

Figura B. 7 Risultati analisi XRF per H₂O di lavaggio HT1.

- Preset Sample Data					
Sample Name	6L	Dilution Material			
Description	UMBERTO	Sample Mass (g)	4.0788		
Method	FP-Water	Dilution Mass (g)	0.0000		
Job Number	Foscolo	Dilution Factor	1.0000		
Sample Type	Liquid, 24 mm	Sample rotation	No		
Sample State	Liquid	Date of Receipt	04/05/2015		
Sample Status	A X X A X X A A	Date of Evaluation	04/05/2015		
- Results					
The error is the statistical error with 1 sigma confidence interval					
Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na	Sodium	48.3858	0.7873 %	0.0076 %
12	Mg	Magnesium	0.0000	< 0.010 %	(0.0) %
13	Al	Aluminum	46.2554	0.06313 %	0.00054 %
14	Si	Silicon	0.0000	< 0.00051 %	(0.0) %
15	P	Phosphorus	2.9934	0.00064 %	0.00006 %
16	S	Sulfur	17.1010	0.00157 %	0.00003 %
17	Cl	Chlorine	63.3341	< 0.00020 %	(0.0) %
19	K	Potassium	2.1196	0.00090 %	0.00015 %
20	Ca	Calcium	2296.8858	0.6460 %	0.0009 %
22	Ti	Titanium	0.9363	0.00007 %	0.00001 %
23	V	Vanadium	2.1196	0.00005 %	0.00001 %
24	Cr	Chromium	9.4518	0.00023 %	0.00001 %
25	Mn	Manganese	2.1639	0.00004 %	0.00001 %

Figura B. 8 Risultati analisi XRF per H₂O di lavaggio HT2.

– Preset Sample Data

Sample Name	4L	Dilution Material	
Description	UMBERTO	Sample Mass (g)	4.0889
Method	FP-Water	Dilution Mass (g)	0.0000
Job Number	Foscolo	Dilution Factor	1.0000
Sample Type	Liquid, 24 mm	Sample rotation	No
Sample State	Liquid	Date of Receipt	04/05/2015
Sample Status	A X X A X X A A	Date of Evaluation	04/05/2015

– Results

The error is the statistical error with 1 sigma confidence interval

Z	Symbol	Element	Norm. Int.	Concentration	Abs. Error
11	Na	Sodium	15.8982	0.2591 %	0.0065 %
12	Mg	Magnesium	9.5953	0.0707 %	0.0022 %
13	Al	Aluminum	127.5470	0.2117 %	0.0009 %
14	Si	Silicon	4.5313	< 0.00051 %	(0.0) %
15	P	Phosphorus	0.0000	< 0.00030 %	(0.0) %
16	S	Sulfur	15.8982	0.00145 %	0.00003 %
17	Cl	Chlorine	67.3388	< 0.00020 %	(0.0) %
19	K	Potassium	2.1395	0.00091 %	0.00009 %
20	Ca	Calcium	463.2237	0.1282 %	0.0004 %
22	Ti	Titanium	1.9055	0.00017 %	0.00002 %
23	V	Vanadium	3.2111	0.00012 %	0.00001 %
24	Cr	Chromium	11.2243	0.00030 %	0.00001 %
25	Mn	Manganese	5.7603	0.00016 %	0.00001 %

Figura B. 9 Risultati analisi XRF per H₂O di lavaggio HT3.

Appendice C: FTIR Pattern

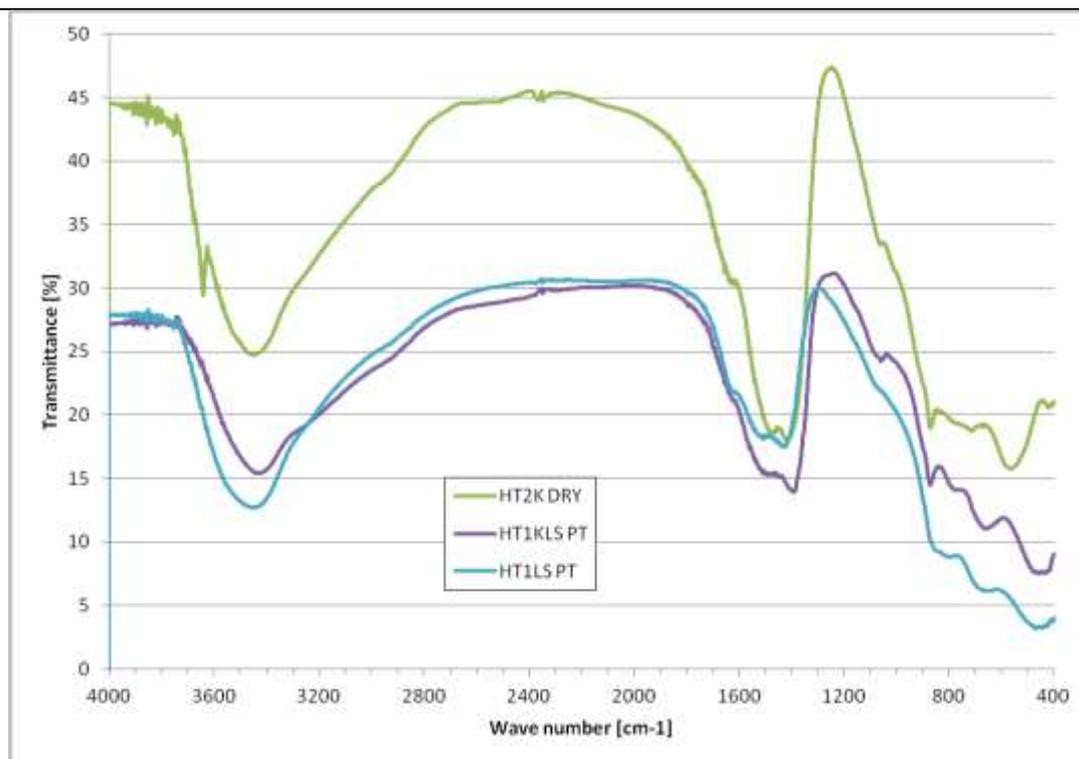


Figura C. 1 FT-IR spettri di HT2K essiccato, HT1K dopo il test, HT1 calcinato a 700°C post test

Table C. 1 – Picchi identificati di HT2

Numero d'onda[cm ⁻¹]	Numero d'onda di riferimento[cm ⁻¹]	Letteratura
711	713 v4 di CO ₃ ²⁻ possibile per calcite e aragonite	Andersen & Brecevic, 1991)
871	877 v2 di CO ₃ ²⁻ dalla calcite	
1014	Al catione trivalente in ottaedro	(Stuart, 2004)
2507	2510 v1 di CO ₃ ²⁻ dalla calcite	Andersen & Brecevic, 1991)
2867	Vibrazione del gruppo idrossido	(Umbreit & Jedrasiewicz, 2000)
3585	3580 Vibrazione dei gruppi idrossido	

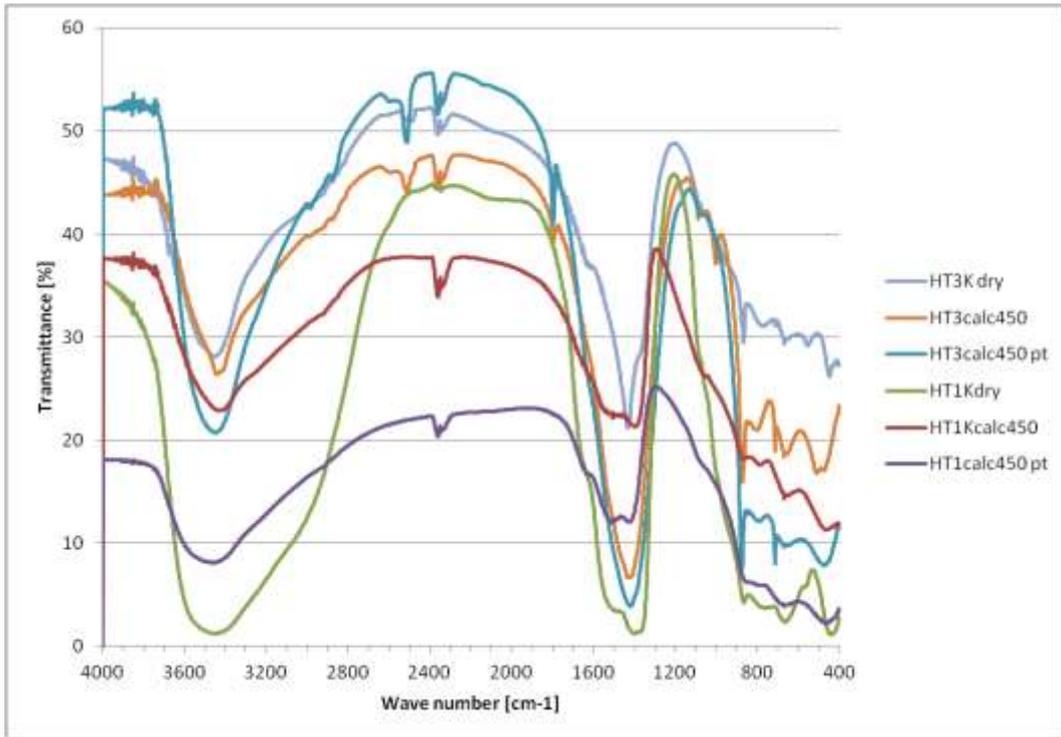


Figura C. 2 Spettri FT-IR HT3K essiccato, HT3 calcinato a 450°C, HT3 calcinato a 450°C post test, HT1 essiccato, HT1K calcinato a 450°C, HT1 calcinato a 450°C dopo test senza acqua.

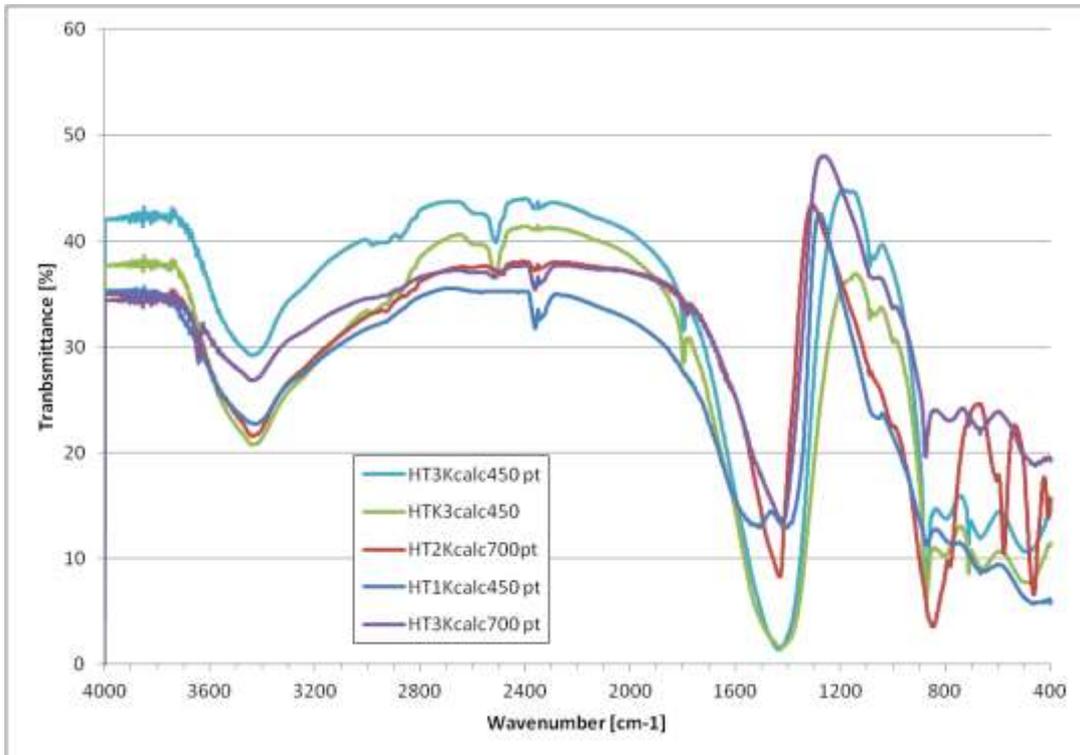


Figura C. 3 Spettri FT-IR di HT3K calcinato a 450°C post test, HT3K calcinato a 450°C, HT2K calcinato a 700°C post test, HT1calcinato a 450°C post test, HT3K calcinato a 700°C post test.

Appendice D: Analisi BET-BJH

D.1 BET-BJH pre test.

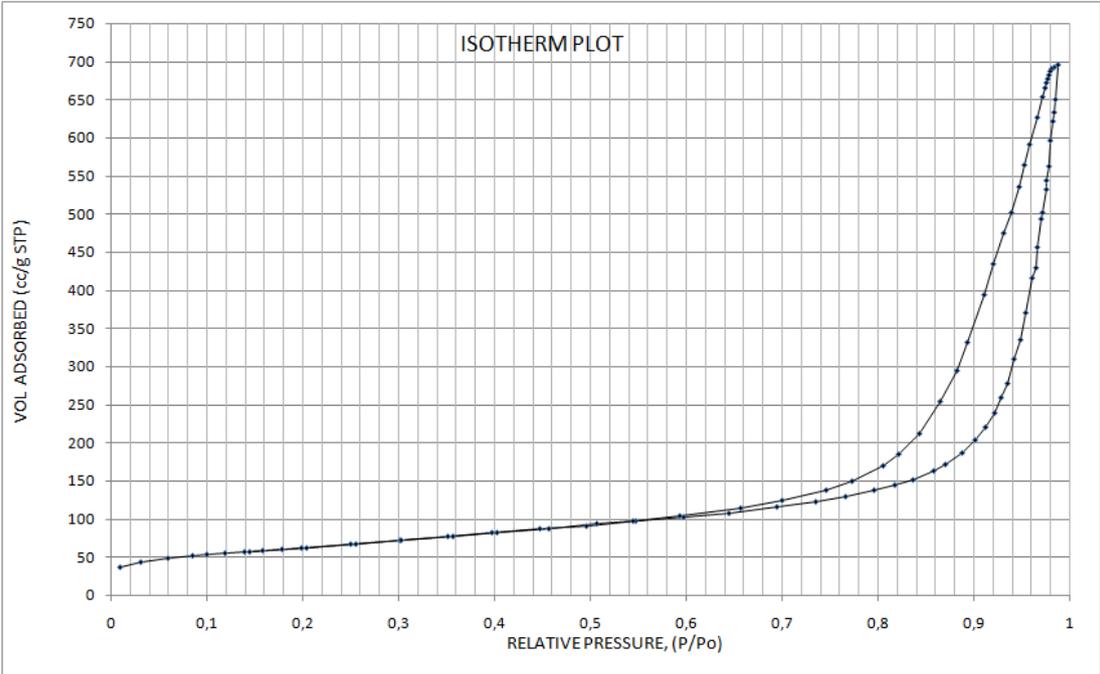


Figura D. 1 Isotherma di assorbimento/desorbimento HT1 calcinato a 500 °C

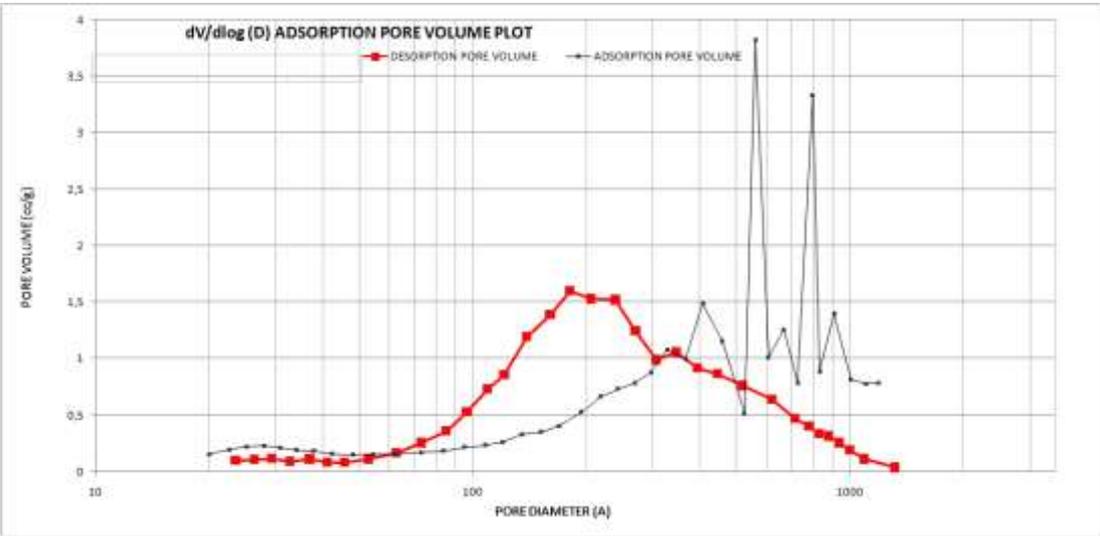


Figura D. 2 Volume dei pori di assorbimento/desorbimento HT1 calcinato a 500 °C

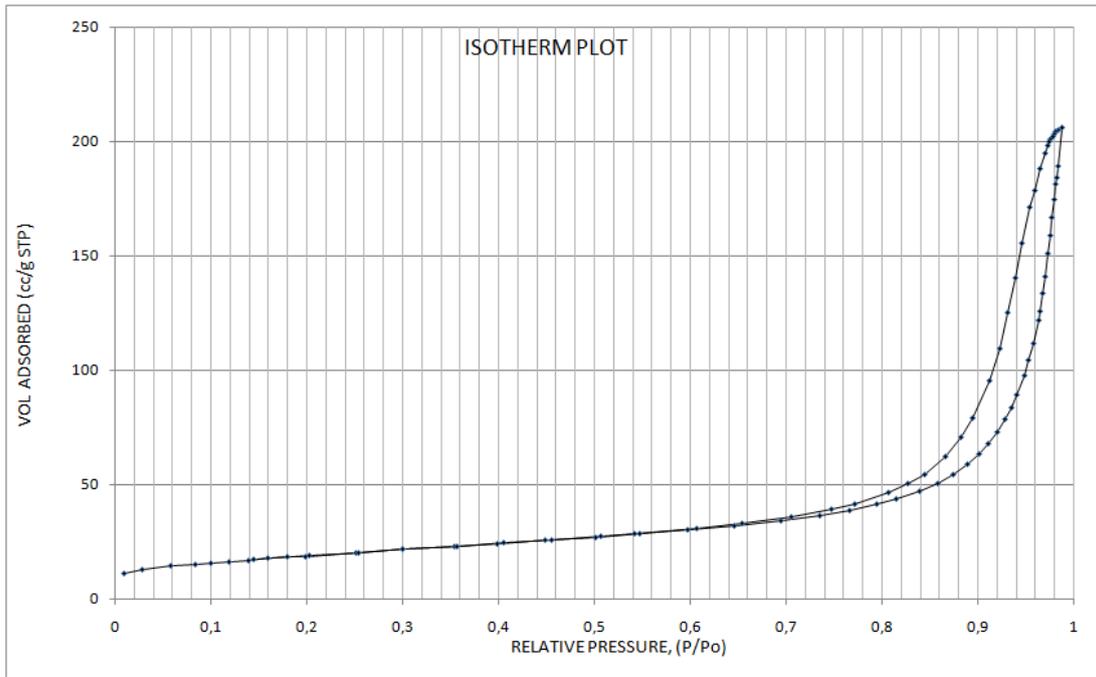


Figura D. 3 Isotherma di assorbimento/desorbimento HT2 calcinato a 500 °C

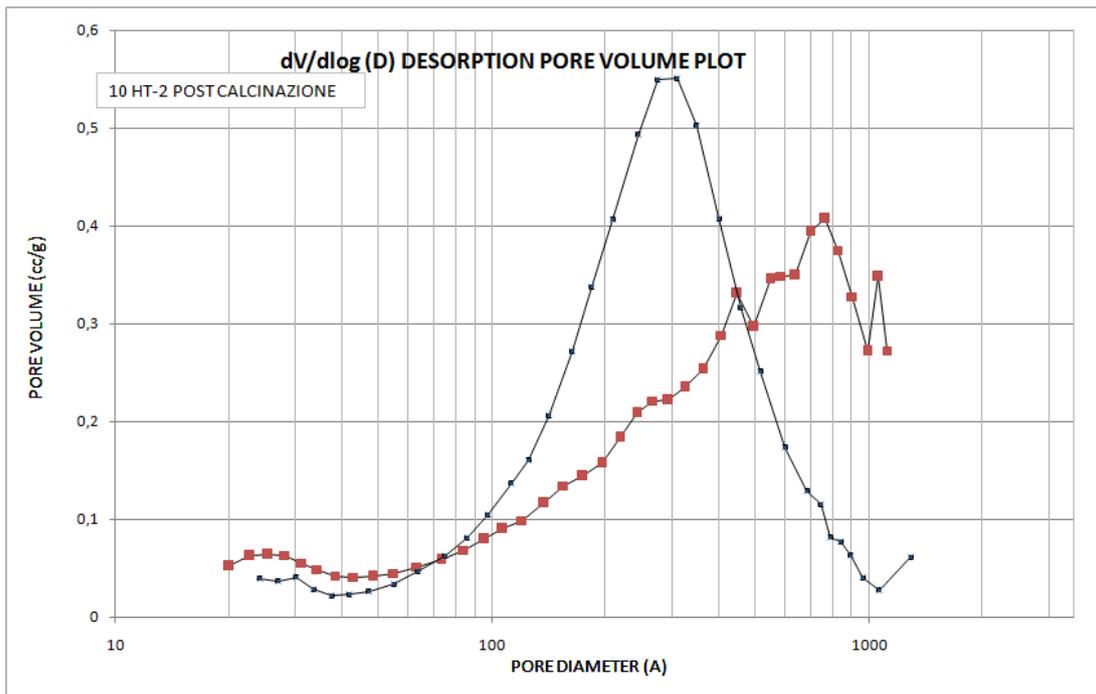


Figura D. 4 Volume dei pori di assorbimento/desorbimento HT2 calcinato a 500 °C

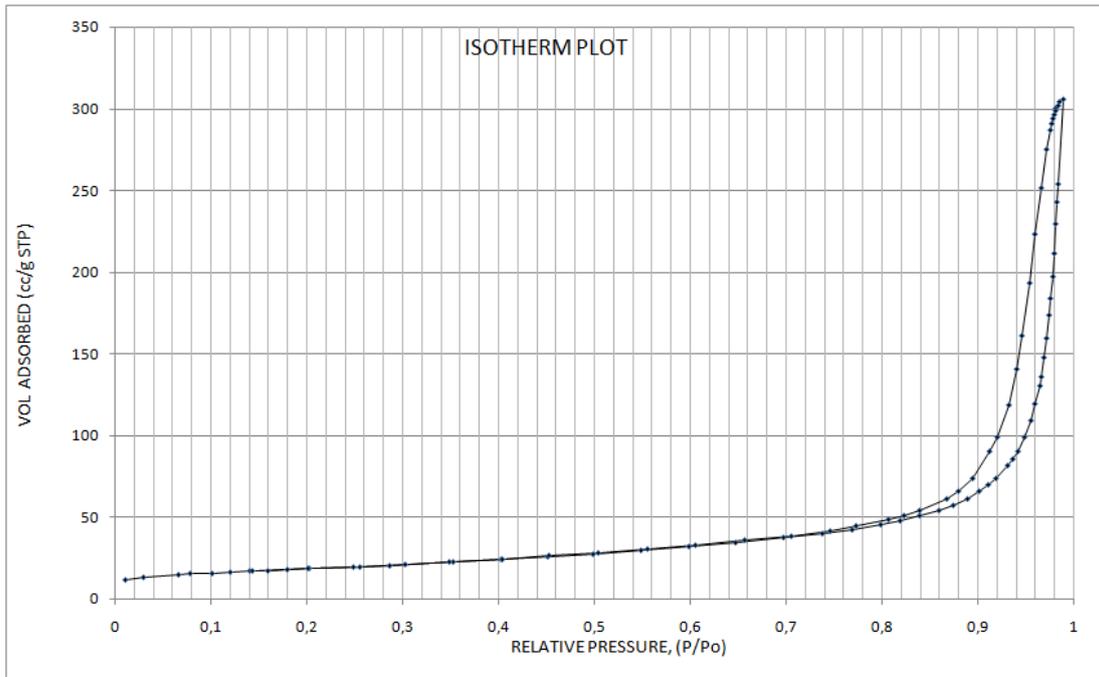


Figura D. 5 Isoterma di assorbimento/desorbimento HT2 calcinato a 800 °C

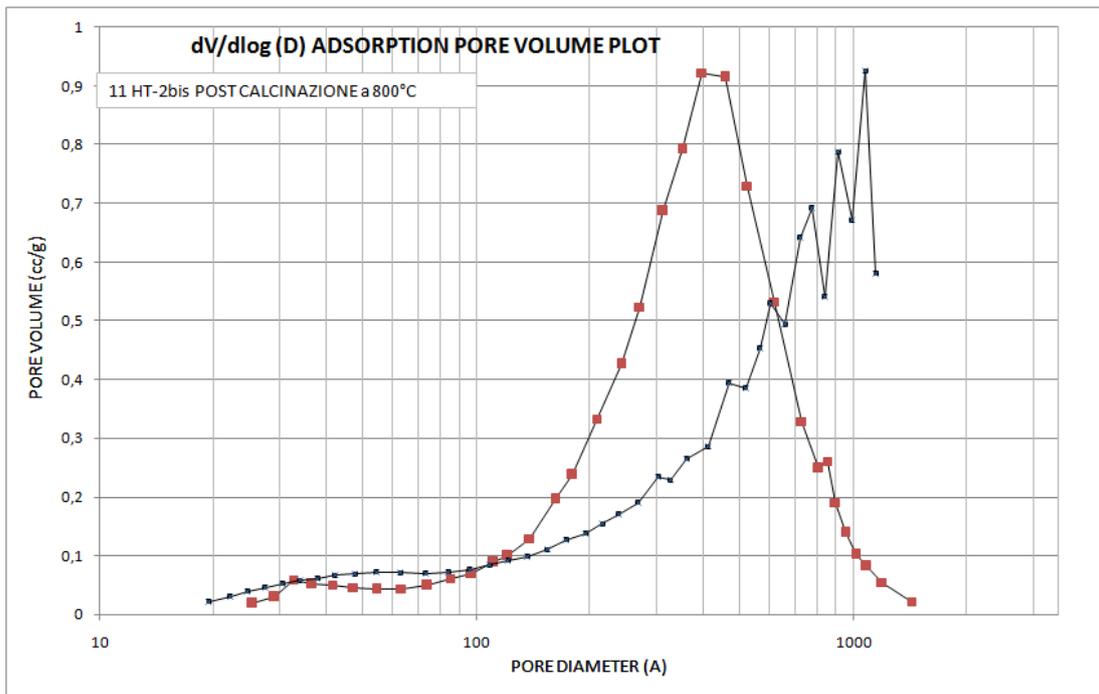


Figura D. 6 Volume dei pori di assorbimento/desorbimento HT2 calcinato a 800 °C

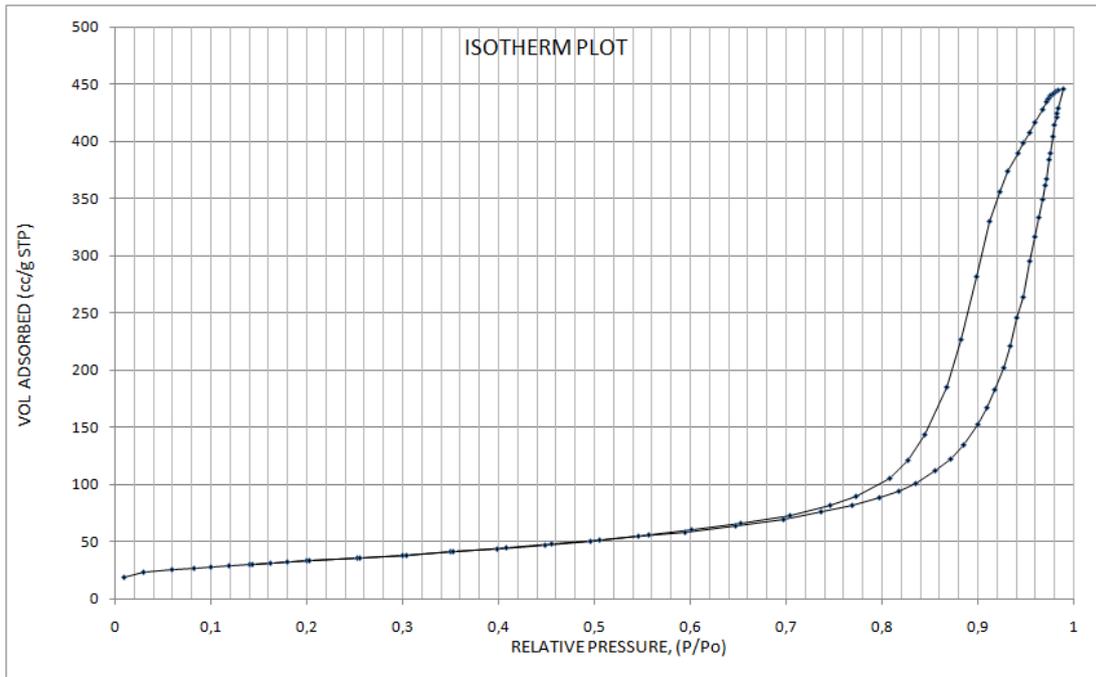


Figura D. 7 Isoterma di assorbimento/desorbimento HT3 calcinato a 800 °C

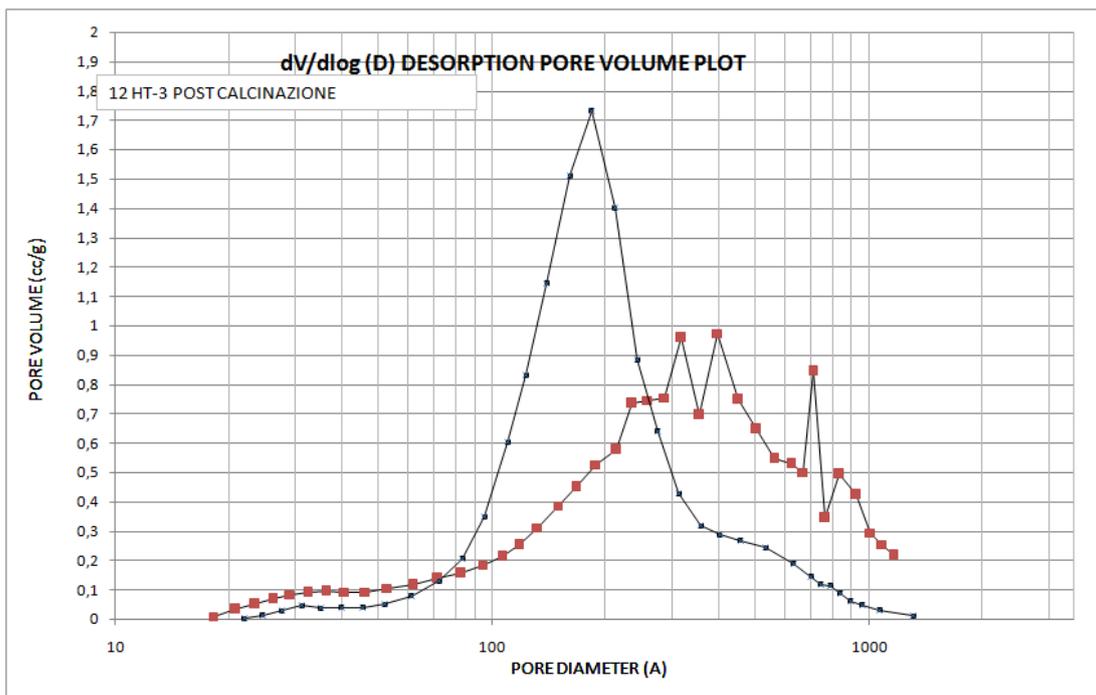


Figura D. 8 Volume dei pori di assorbimento/desorbimento HT3 calcinato a 800 °C

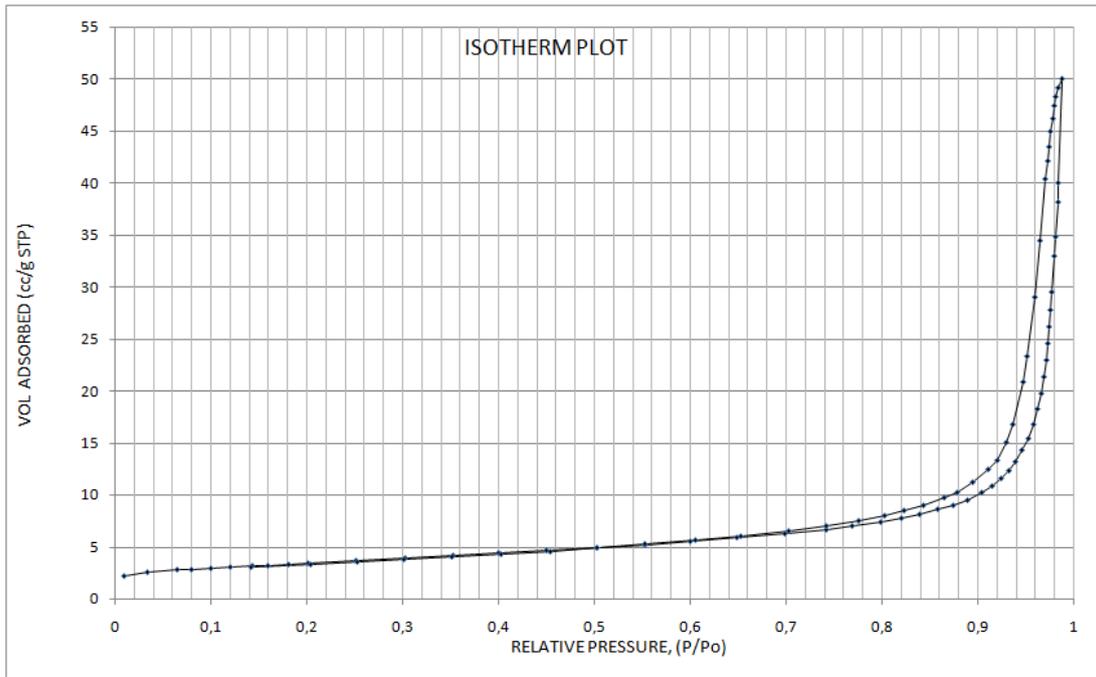


Figura D. 9 Isotherma di assorbimento/desorbimento di HT1K calcinato a 500 °C

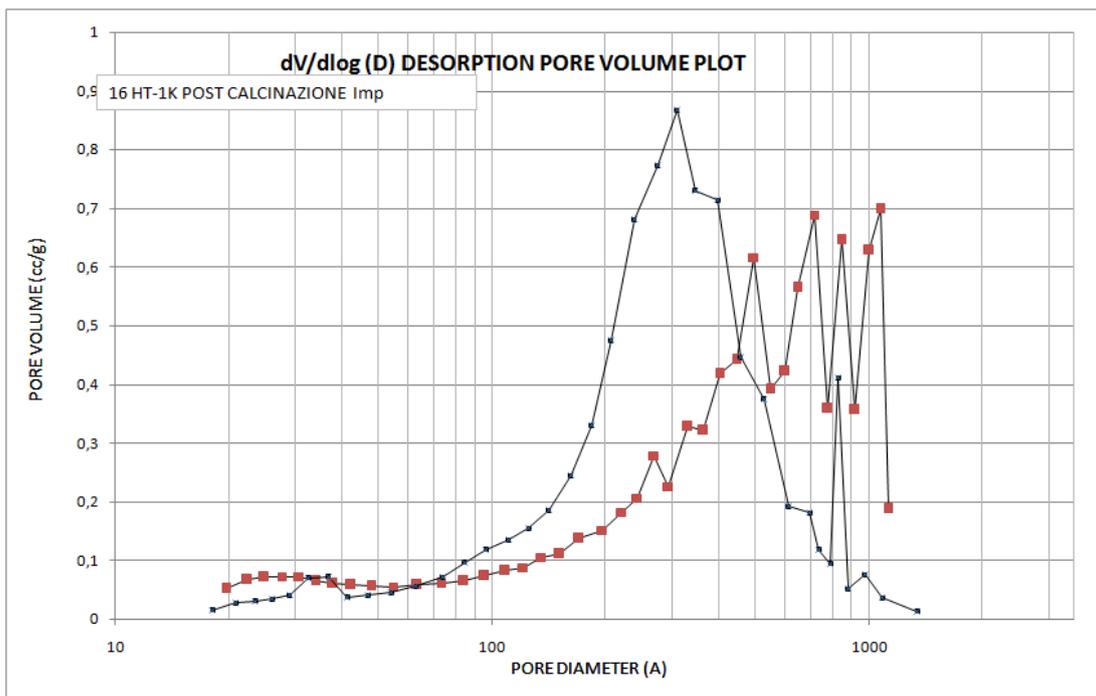


Figura D. 10 Volume dei pori di assorbimento/desorbimento di HT1K calcinato a 500 °C

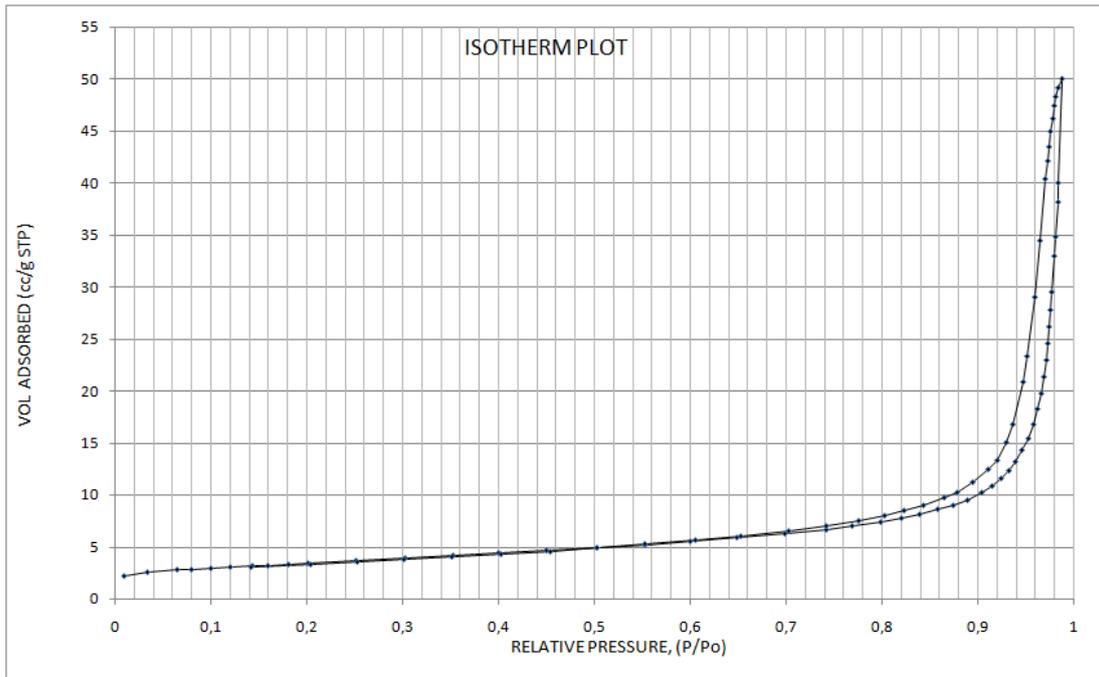


Figura D. 11 Isotherma di assorbimento/desorbimento di HT2K calcinato a 800 °C

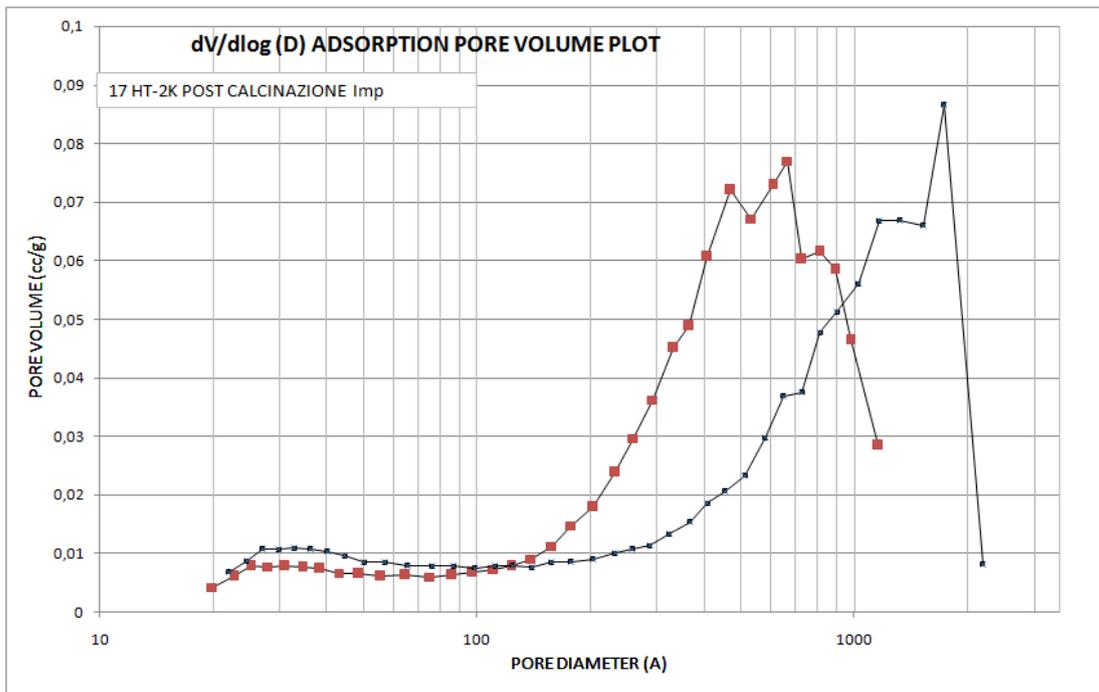


Figura D. 12 Volume dei pori di assorbimento/desorbimento di HT2K calcinato a 800 °C

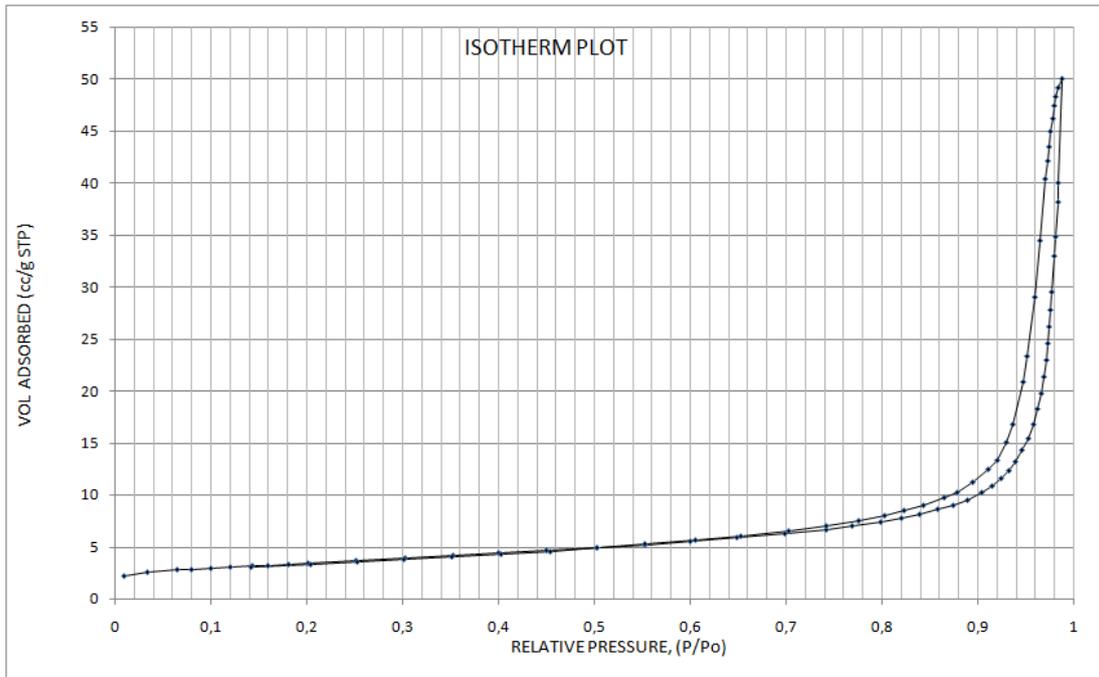


Figura D. 13 Isotherma di assorbimento/desorbimento di HT3K calcinato a 800 °C

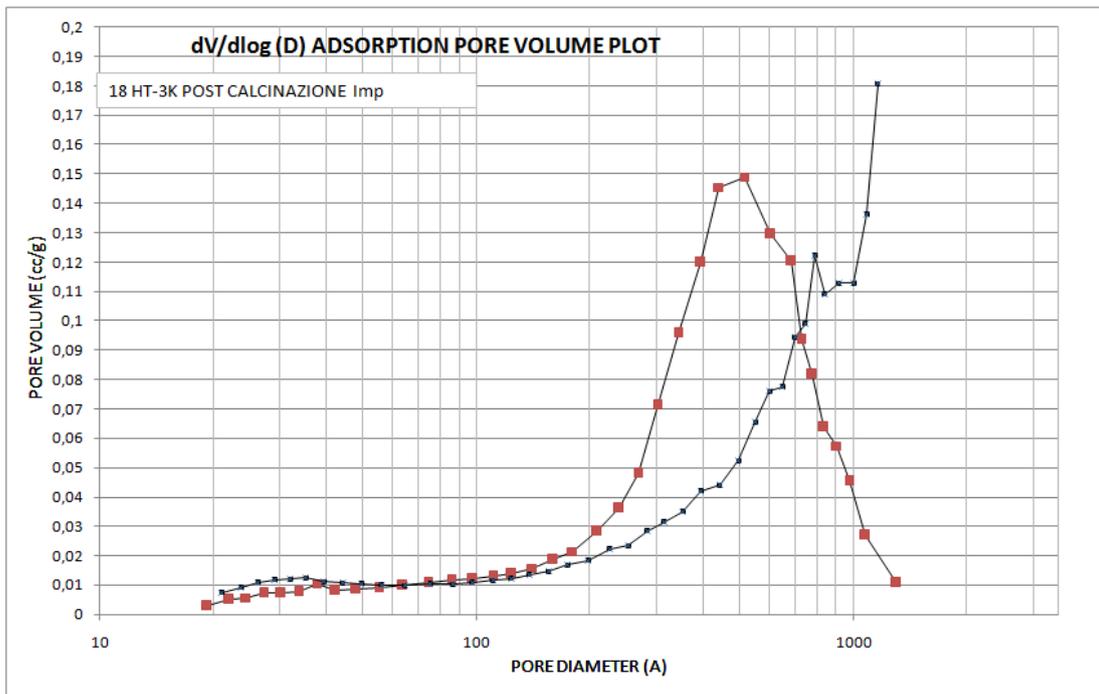


Figura D. 14 Volume dei pori di assorbimento/desorbimento di HT3K calcinato a 800 °C

D.2 BET-BJH post-test.

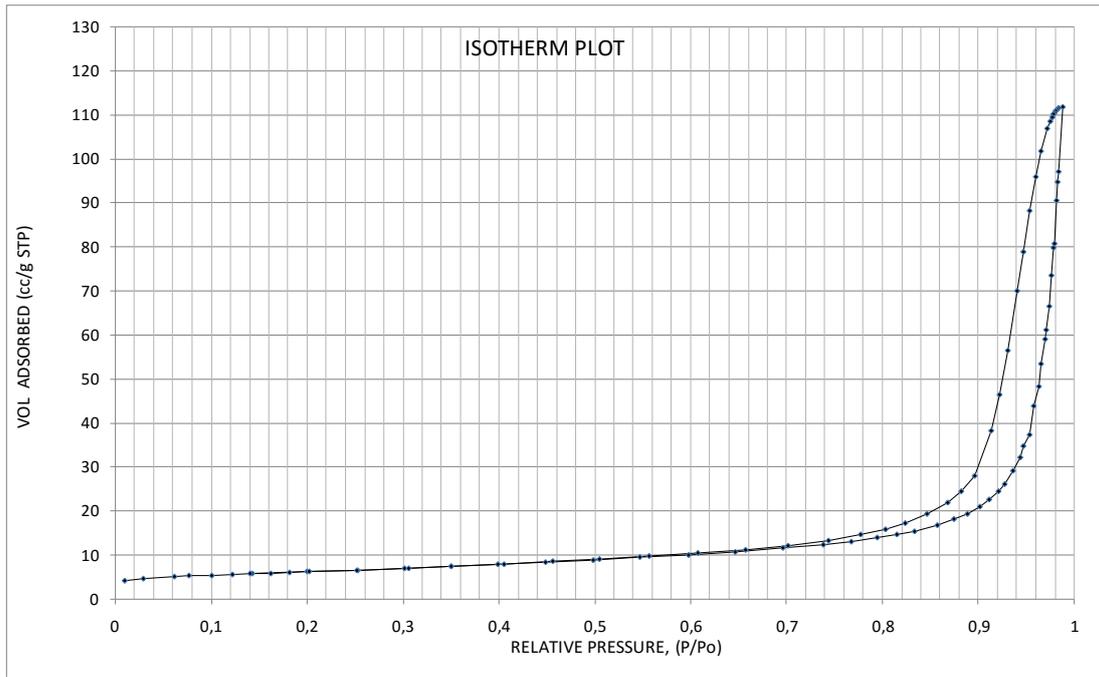


Figura D. 15 Isoterma di assorbimento/desorbimento di HT1K post test 350 °C 3bar.

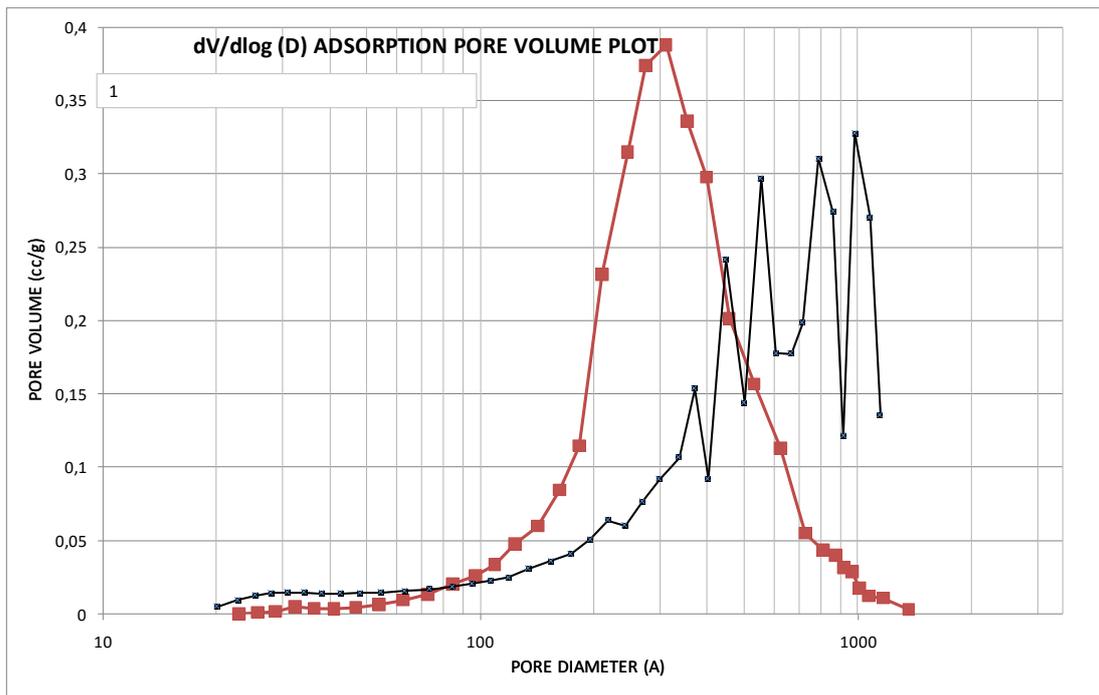


Figura D. 16 Volume dei pori di assorbimento/desorbimento di HT1K post test 350 °C 3bar.

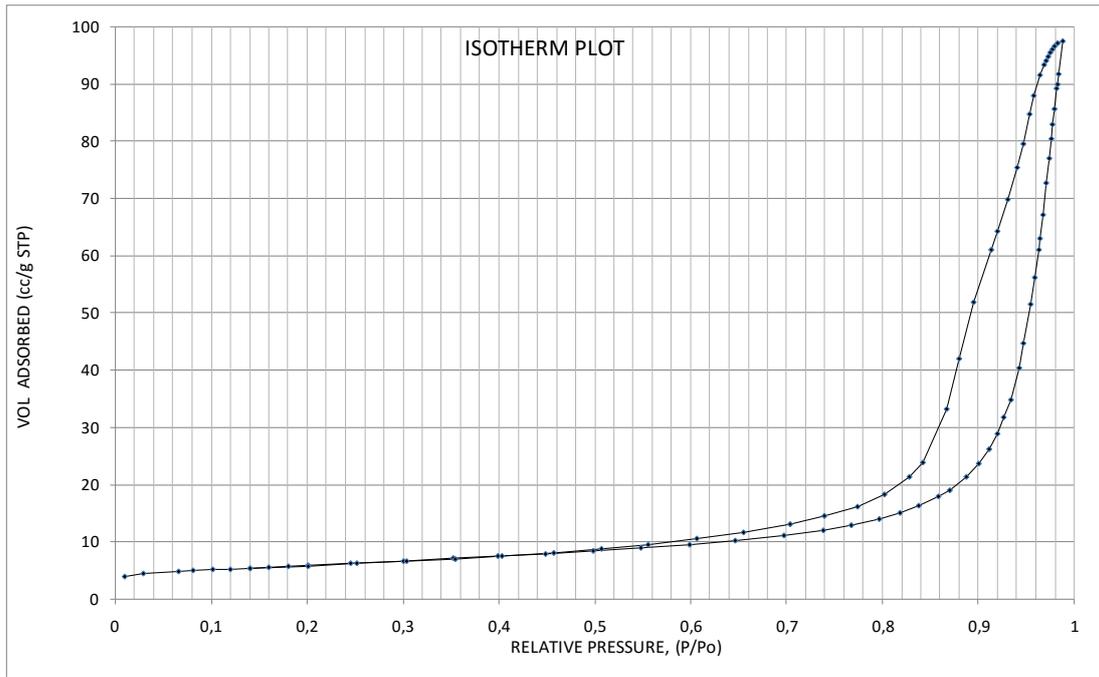


Figura D. 17 Isotherma di assorbimento/desorbimento di HT1K post test 350 °C 6 bar.

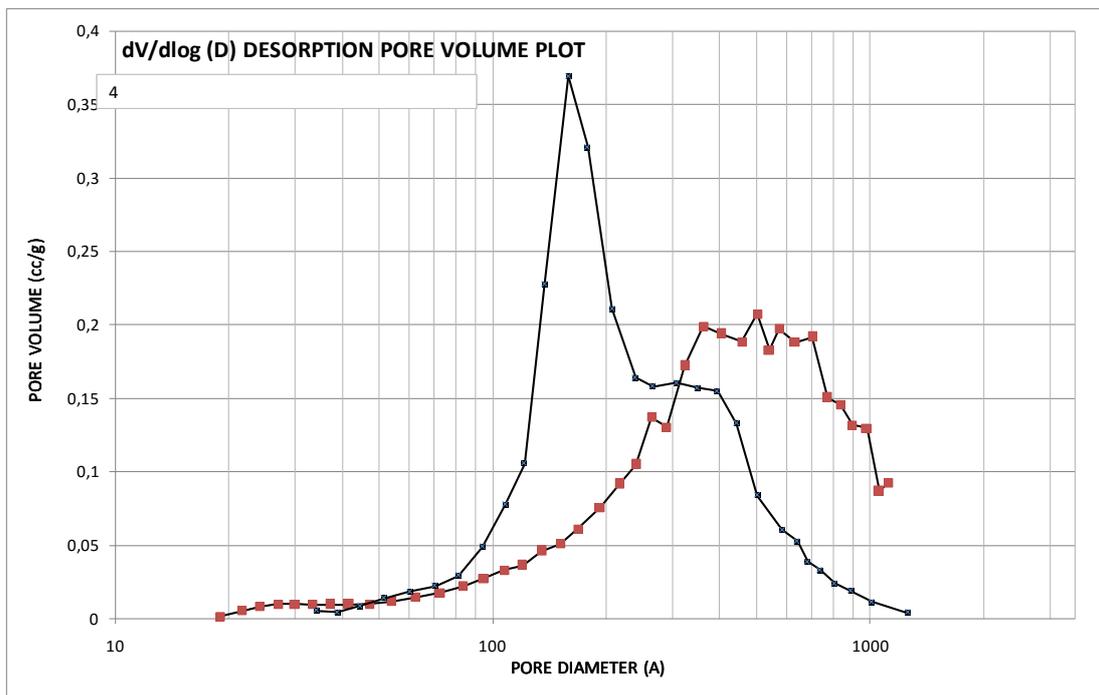


Figura D. 18 Volume dei pori di assorbimento/desorbimento di HT1K post test 350 °C 6bar.

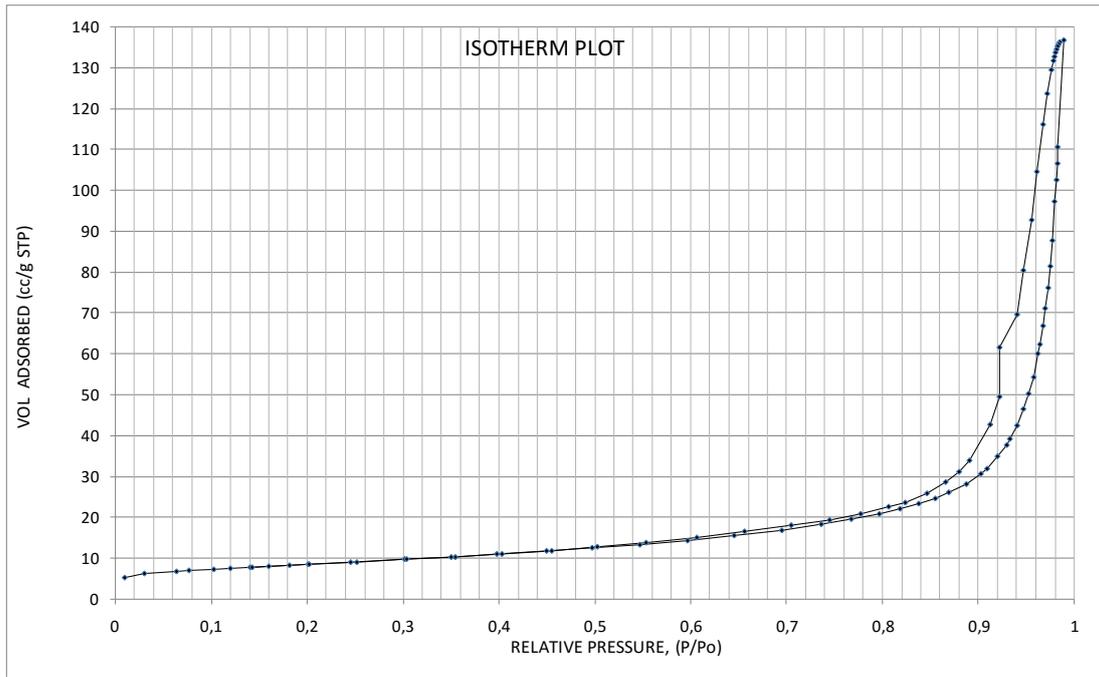


Figura D. 19 Isotherma di assorbimento/desorbimento di HT2 post test 600 °C 3 bar.

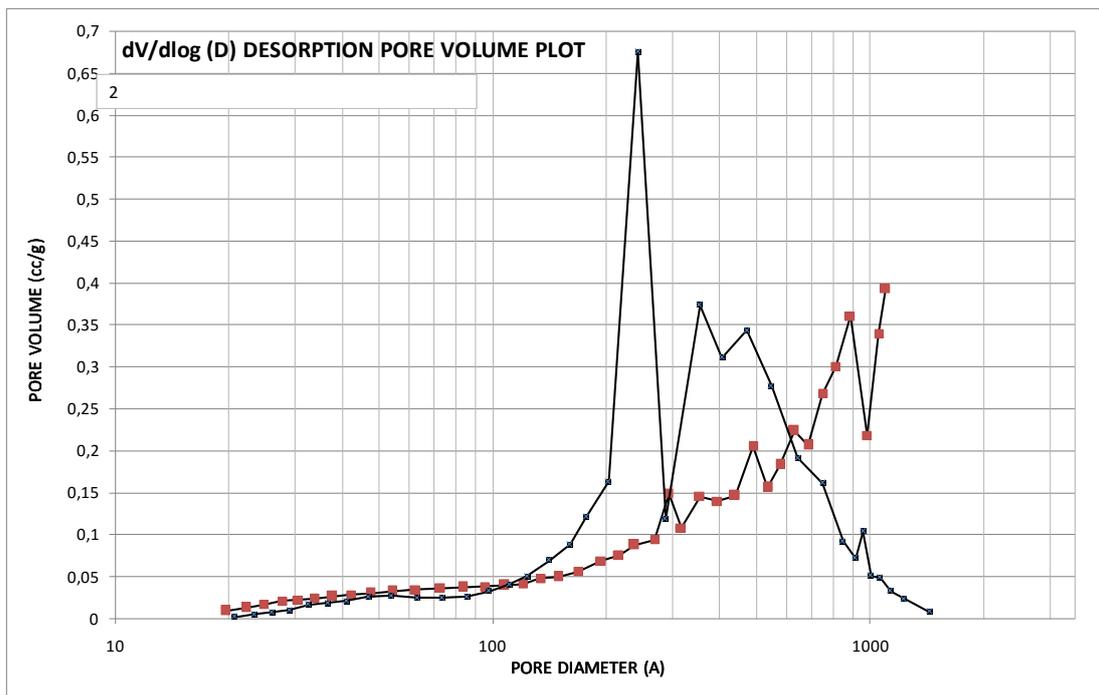


Figura D. 20 Volume dei pori di assorbimento/desorbimento di HT2 post test 600 °C 3 bar.

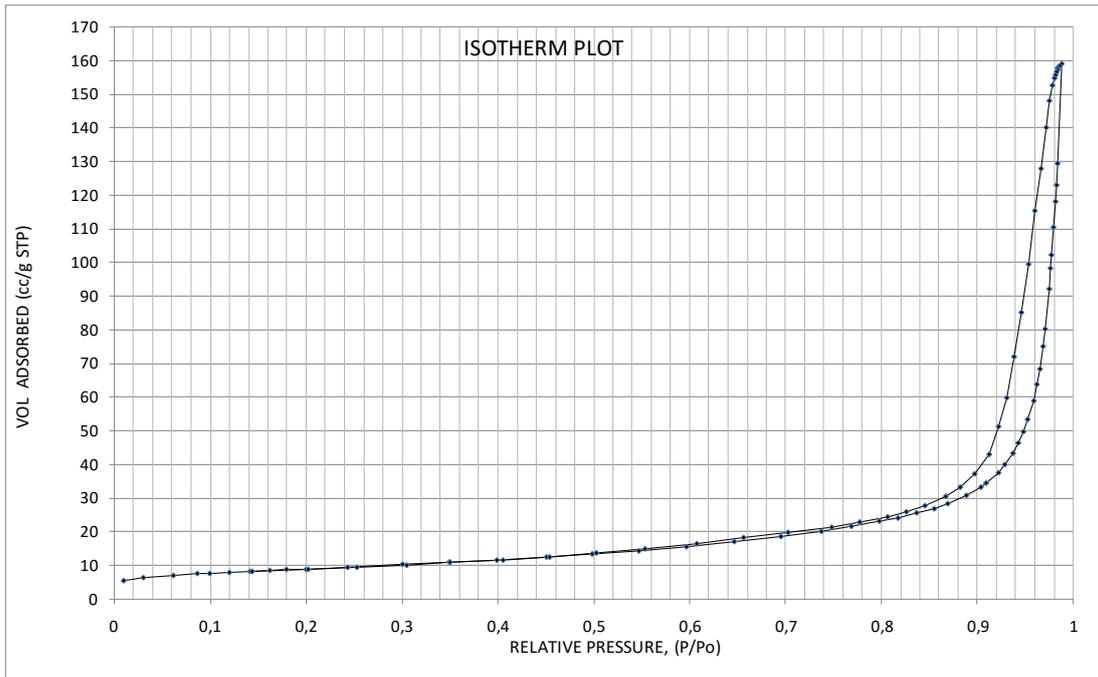


Figura D. 21 Isoterma di assorbimento/desorbimento di HT2 post test 600 °C 6 bar.

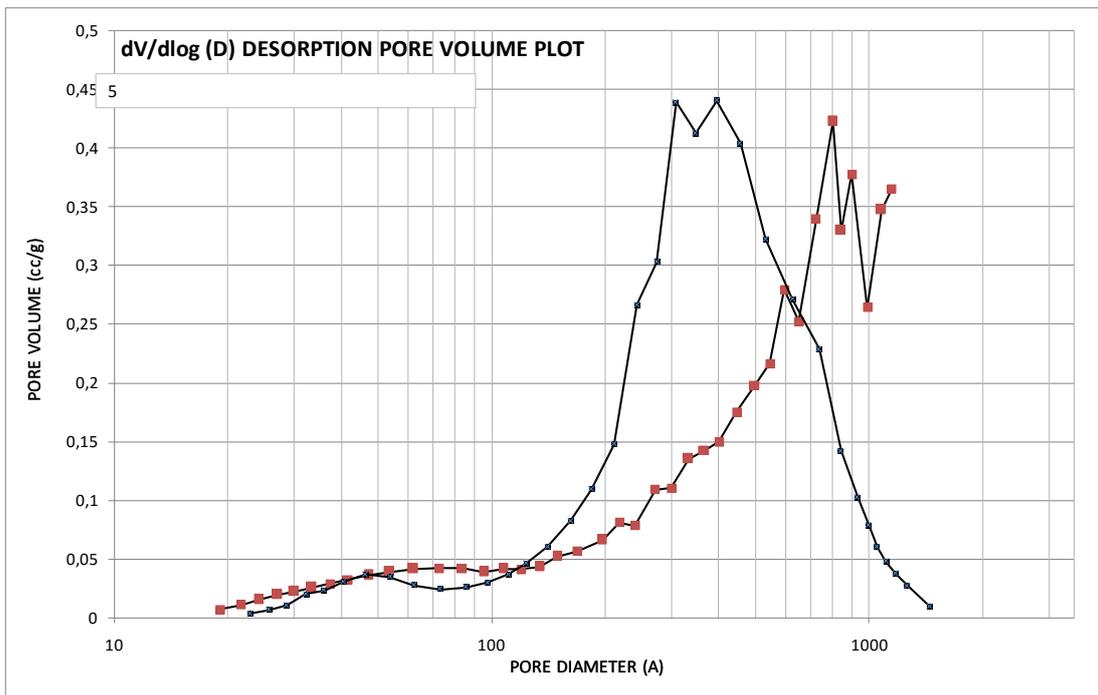


Figura D. 22 Volume dei pori di assorbimento/desorbimento di HT2 post test 600 °C 6 bar.

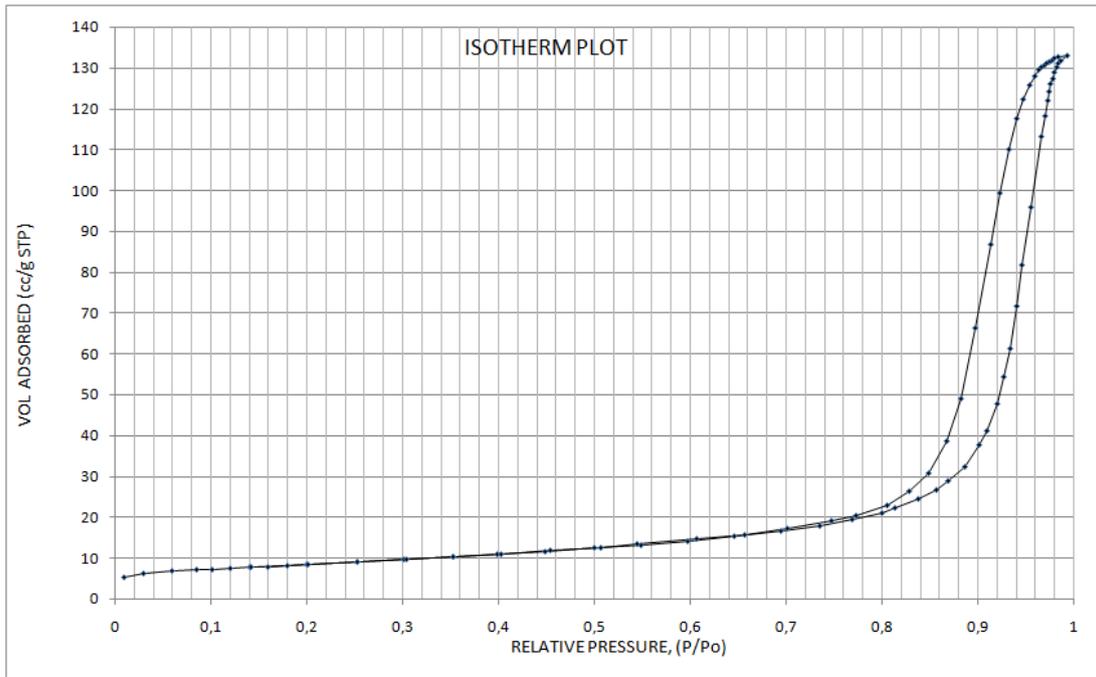


Figura D. 23 Isotherma di assorbimento/desorbimento di HT3 post test 600 °C 3 bar.

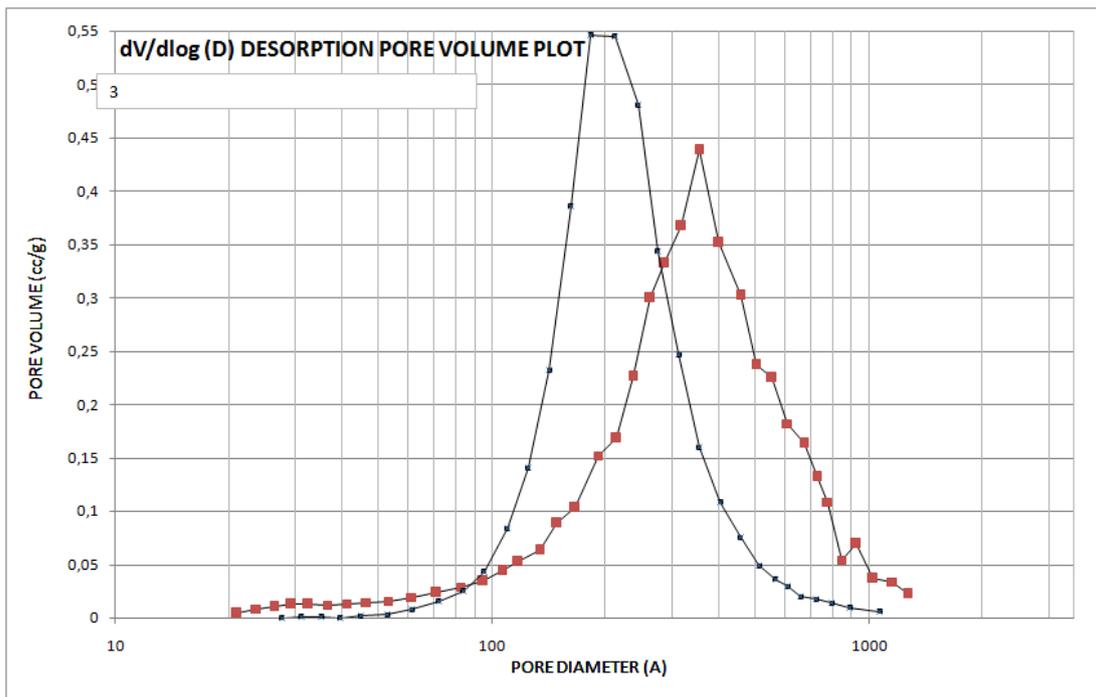


Figura D. 24 Volume dei pori di assorbimento/desorbimento di HT3 post test 600 °C 3 bar.

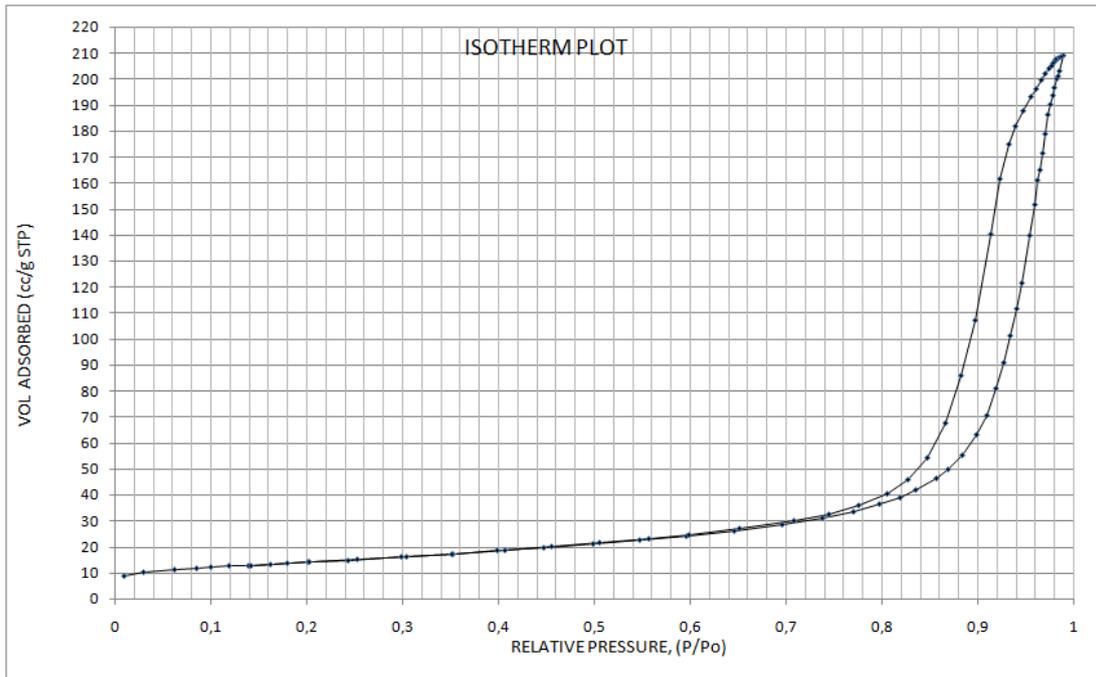


Figura D. 25 Isotherma di assorbimento/desorbimento di HT3 post test 600 °C 6 bar.

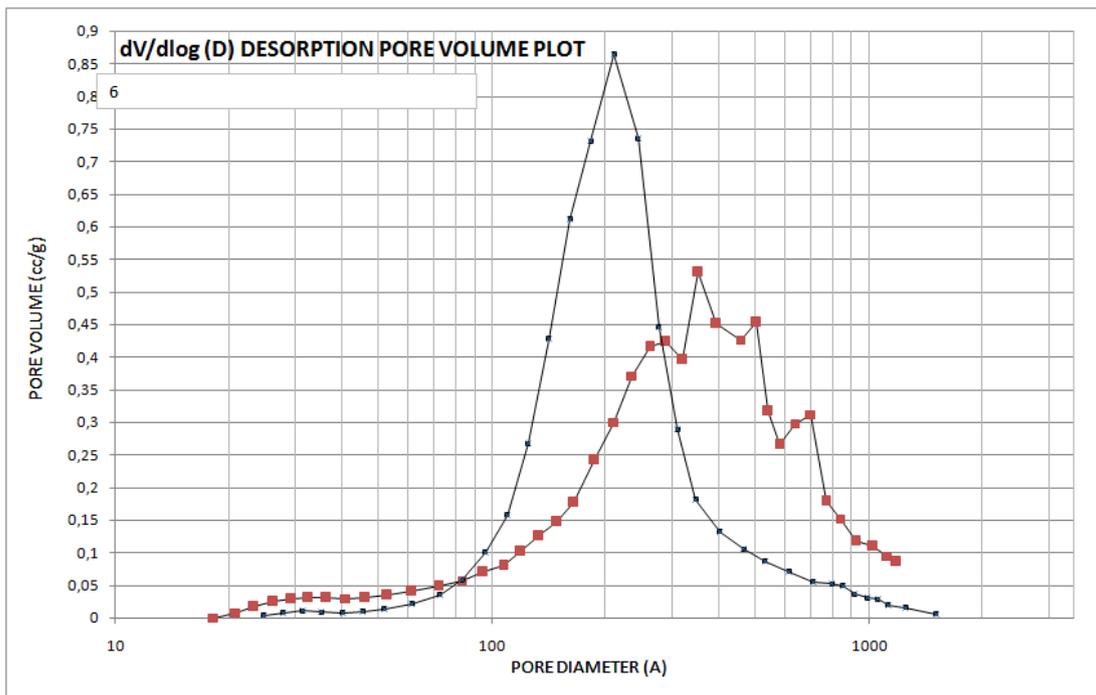


Figura D. 26 Volume dei pori di assorbimento/desorbimento di HT3 post test 600 °C 6 bar.

Appendice E: SEM-EDX

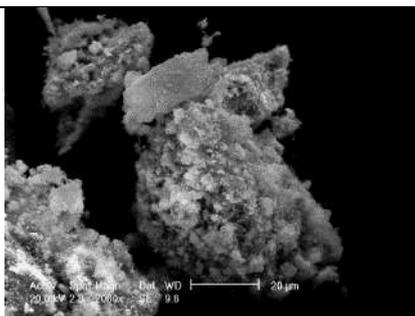


Figura E.1: Immagine SEM a grande ingrandimento (2000X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h

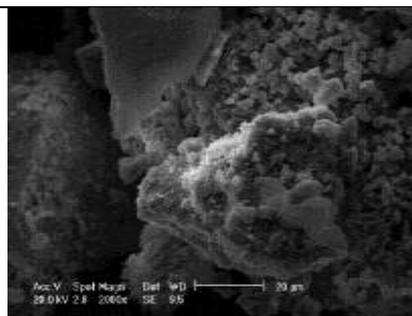


Figura E.2: Immagine SEM a grande ingrandimento (2000X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h

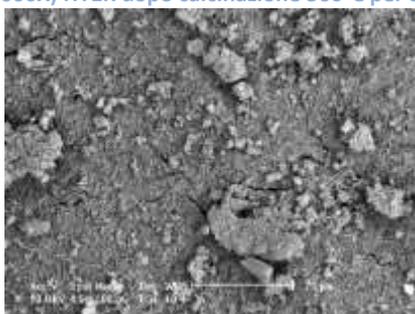


Figura E.3: Immagine SEM a grande ingrandimento (3000X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h

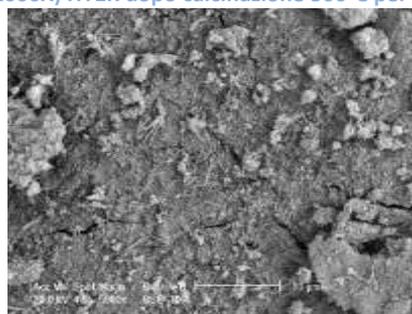


Figura E.4: Immagine SEM a grande ingrandimento (5000X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h

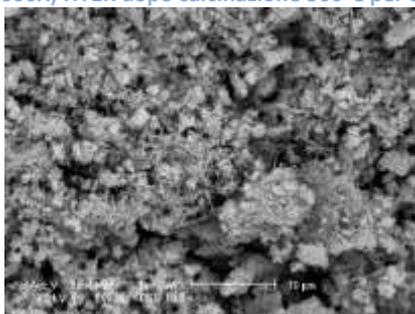


Figura E.5: Immagine SEM a grande ingrandimento (5000X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h

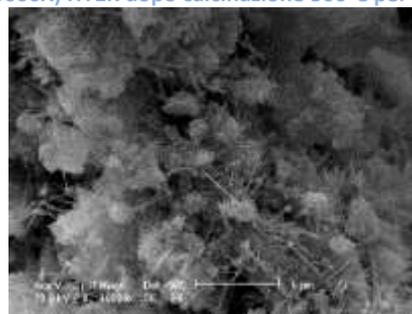


Figura E.6: Immagine SEM a grande ingrandimento (10000X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h

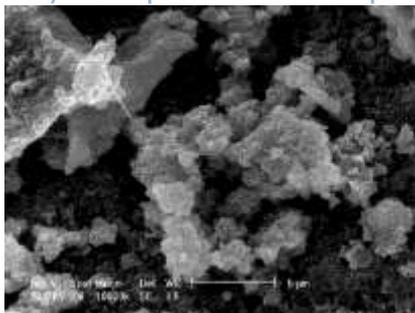


Figura E.7: Immagine SEM a grande ingrandimento (10000X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h

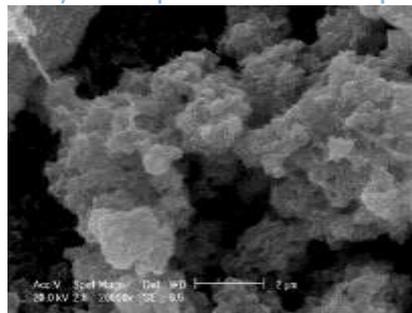


Figura E.8: Immagine SEM a grande ingrandimento (20000X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h

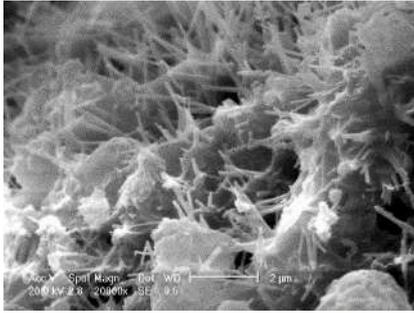


Figura E.9: Immagine SEM a grande ingrandimento (2000X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h

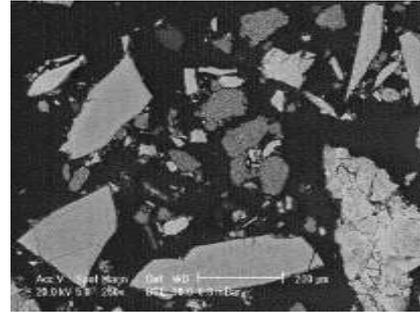


Figura E.10: Immagine SEM ingrandimento (250X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h lappato



Figura E.11: Immagine SEM ingrandimento (250X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h lappato

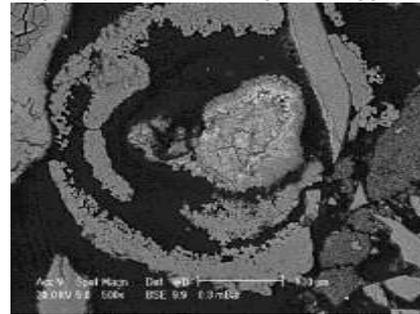


Figura E.12: Immagine SEM ingrandimento (500X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h lappato

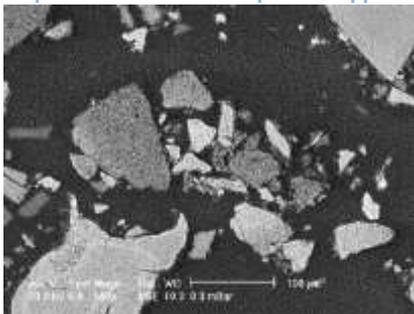


Figura E.13: Immagine SEM ingrandimento (500X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h lappato

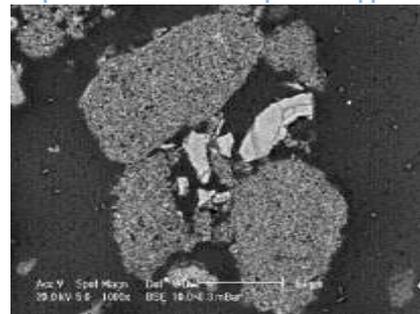


Figura E.14: Immagine SEM ingrandimento (1000X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h lappato

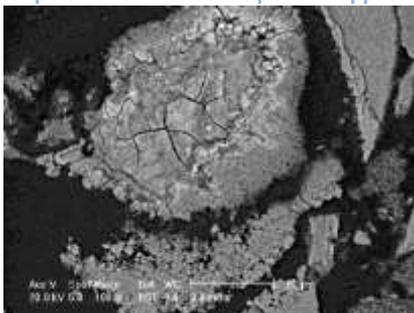


Figura E.15: Immagine SEM ingrandimento (1000X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h lappato

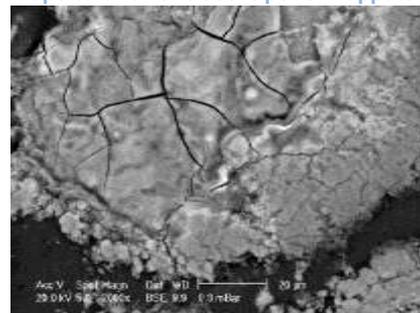


Figura E.16: Immagine SEM ingrandimento (2000X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h lappato

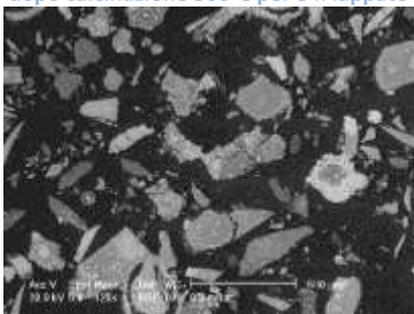


Figura E.17: Immagine SEM ingrandimento (125X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h lappato per 2 volte

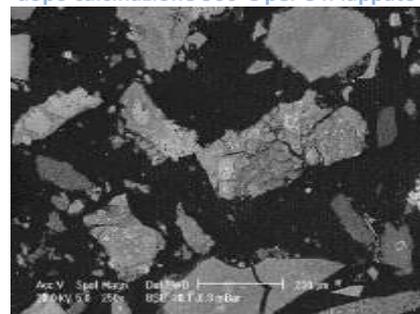


Figura E.18: Immagine SEM ingrandimento (250X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h lappato per 2 volte

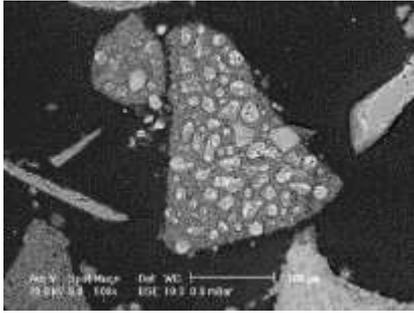


Figura E.19: Immagine SEM ingrandimento (500X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h lappato per 2 volte

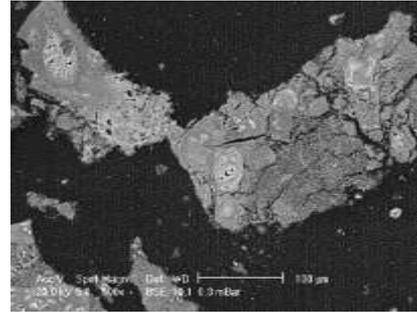


Figura E.20: Immagine SEM ingrandimento (500X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h lappato per 2 volte

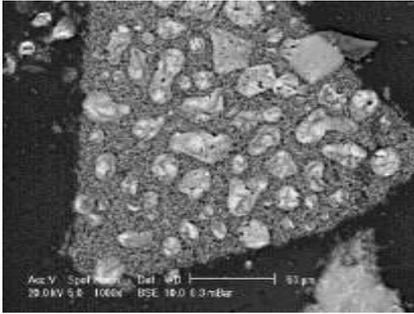


Figura E.21: Immagine SEM ingrandimento (1000X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h lappato per 2 volte

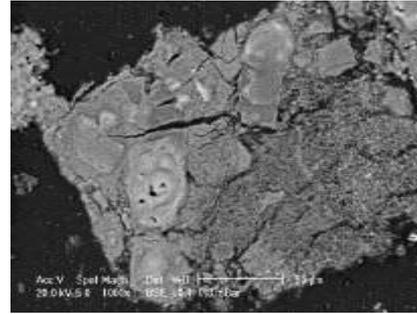


Figura E.22: Immagine SEM ingrandimento (1000X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h lappato per 2 volte

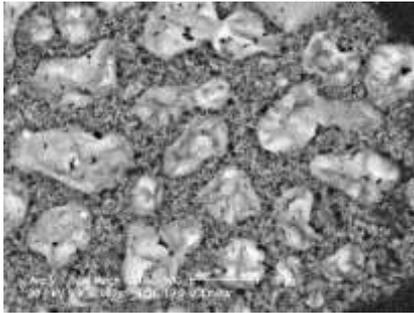


Figura E.23: Immagine SEM ingrandimento (2000X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h lappato per 2 volte

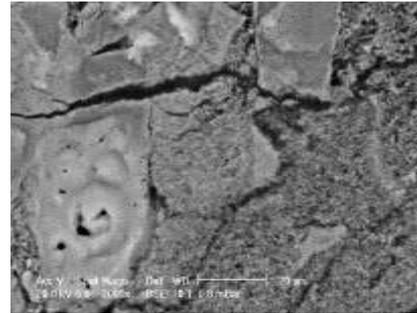


Figura E.24: Immagine SEM ingrandimento (2000X) HT1K dopo calcinazione 500°C per 8 h lappato per 2 volte

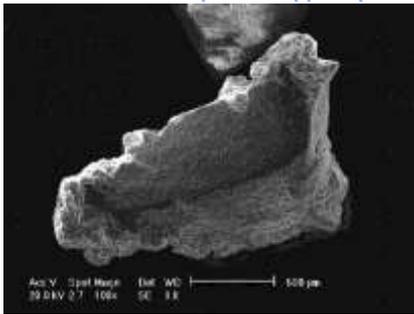


Figura E. 25: Immagine SEM ingrandimento (100X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=3 atm;

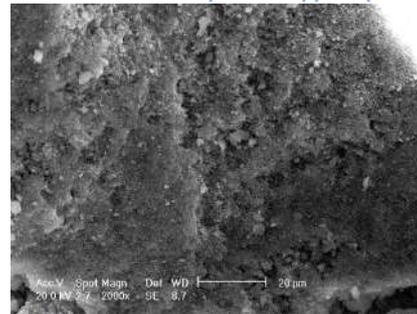


Figura E.26: Immagine SEM ingrandimento (2000X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=3 atm;

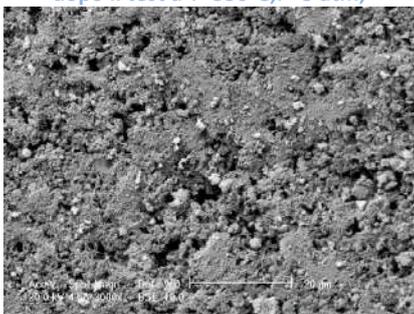


Figura E.27: Immagine SEM ingrandimento (3000X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=3 atm;

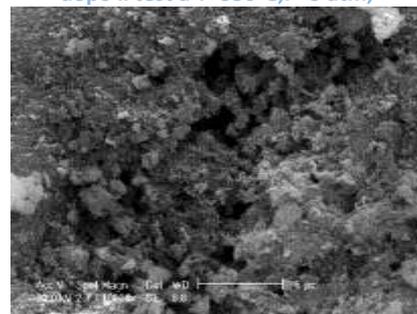


Figura E.28: Immagine SEM ingrandimento (10000X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=3 atm;

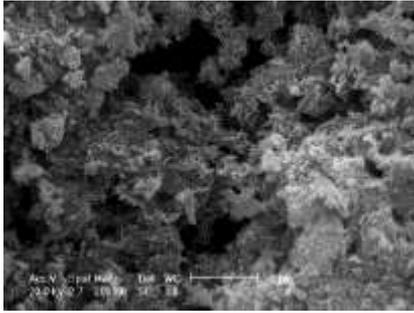


Figura E.29: Immagine SEM ingrandimento (20000X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=3 atm;

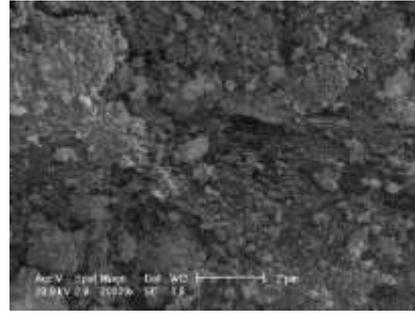


Figura E.30: Immagine SEM ingrandimento (20000X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=3 atm;

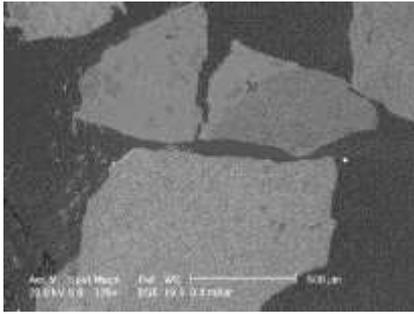


Figura E.31: Immagine SEM ingrandimento (125X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=3 atm lappato;

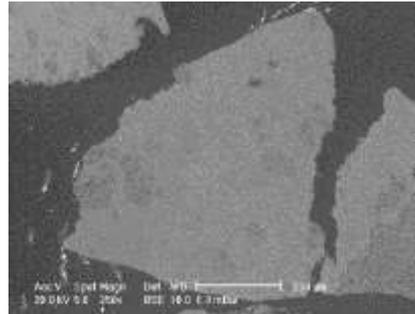


Figura E.32: Immagine SEM ingrandimento (250X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=3 atm lappato;

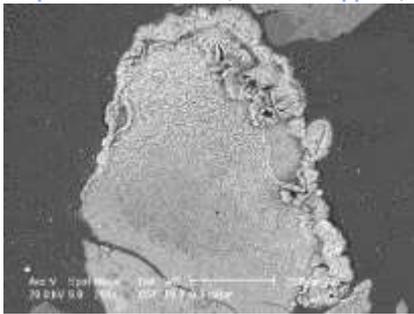


Figura E.33: Immagine SEM ingrandimento (250X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=3 atm lappato;

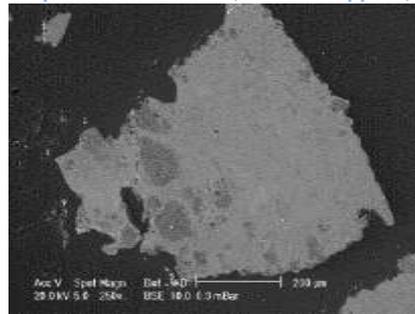


Figura E.34: Immagine SEM ingrandimento (250X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=3 atm lappato;

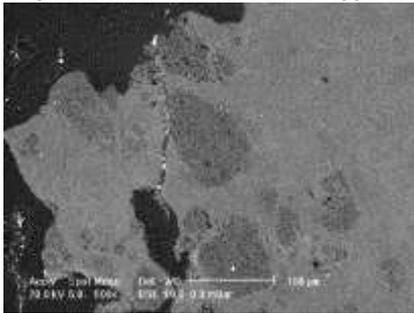


Figura E.35: Immagine SEM ingrandimento (500X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=3 atm lappato;

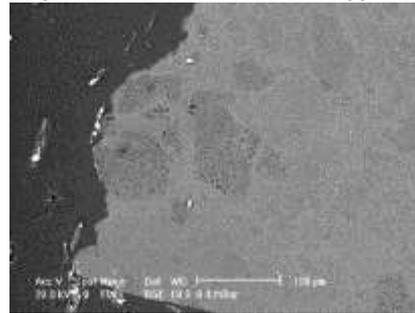


Figura E.36: Immagine SEM ingrandimento (500X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=3 atm lappato;

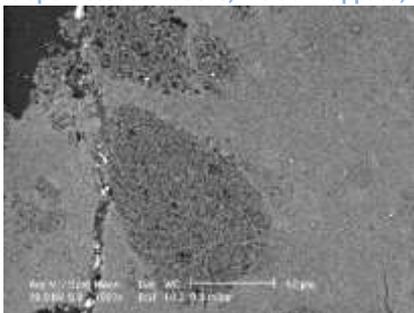


Figura E.37: Immagine SEM ingrandimento (1000X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=3 atm lappato;

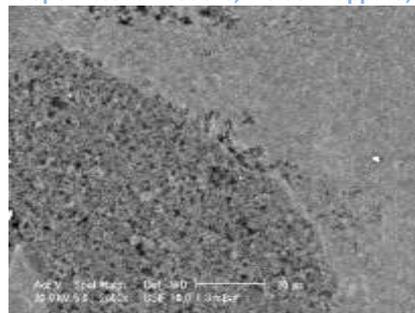


Figura E.38: Immagine SEM ingrandimento (2000X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=3 atm lappato;

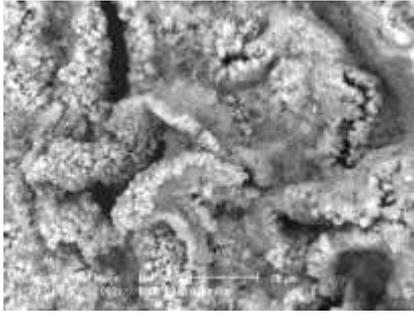


Figura E.39: Immagine SEM ingrandimento (2000X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=3 atm lappato;

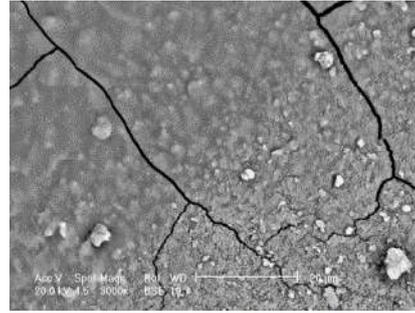


Figura E.40: Immagine SEM ingrandimento (3000X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=6 atm;

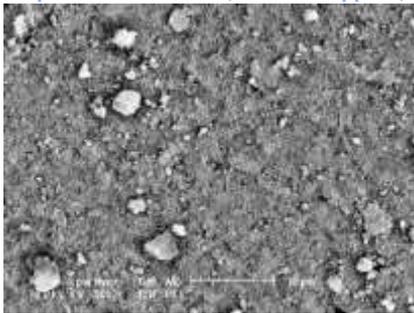


Figura E.41: Immagine SEM ingrandimento (5000X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=6 atm;

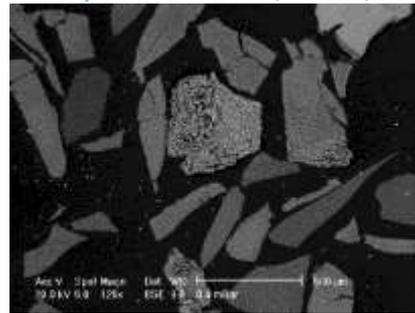


Figura E.42: Immagine SEM ingrandimento (125X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=6 atm lappato;

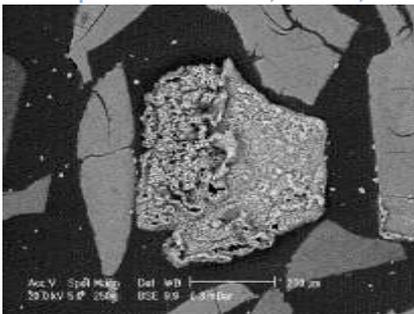


Figura E.43: Immagine SEM ingrandimento (250X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=6 atm lappato;

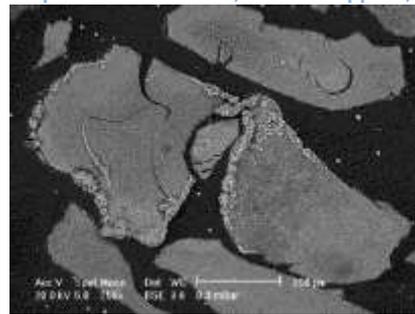


Figura E.44: Immagine SEM ingrandimento (250X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=6 atm lappato;

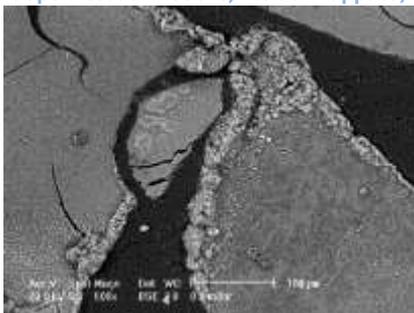


Figura E.45: Immagine SEM ingrandimento (500X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=6 atm lappato;

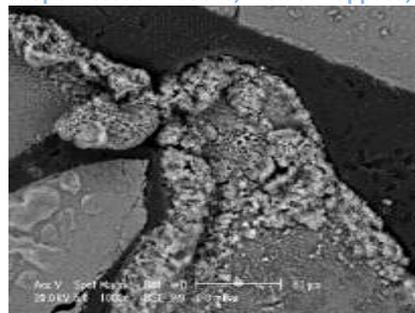


Figura E.46: Immagine SEM ingrandimento (1000X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=6 atm lappato;

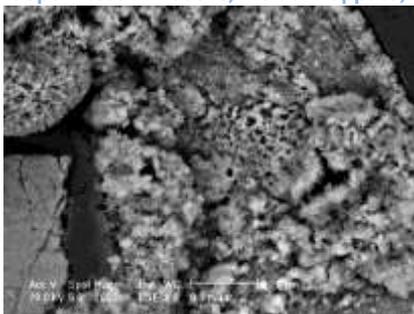


Figura E.47: Immagine SEM ingrandimento (2000X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=6 atm lappato;

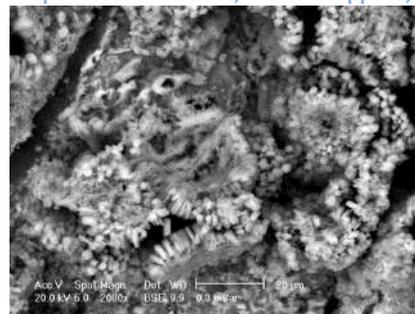


Figura E.48: Immagine SEM ingrandimento (2000X) HT1K dopo il test a T=350°C;P=6 atm lappato;

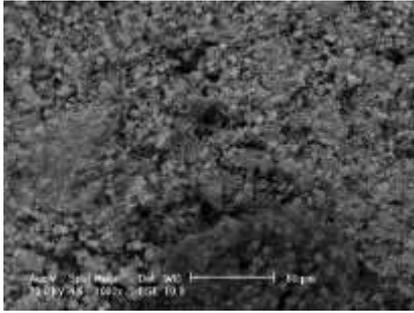


Figura E.49: Immagine SEM ingrandimento (1000X) HT2 dopo calcinazione 800°C per 8 h;

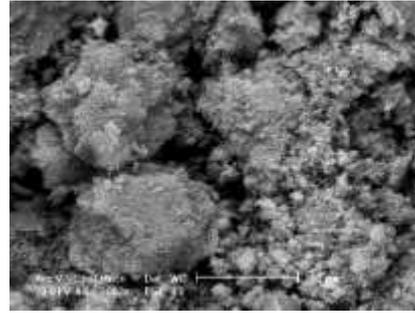


Figura E.50: Immagine SEM ingrandimento (3000X) HT2 dopo calcinazione 800°C per 8 h;

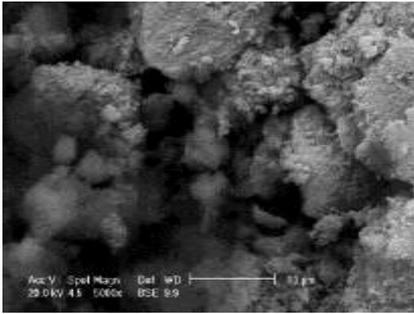


Figura E.51: Immagine SEM ingrandimento (5000X) HT2 dopo calcinazione 800°C per 8 h;

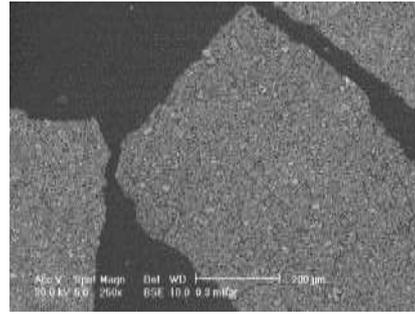


Figura E.52: Immagine SEM ingrandimento (250X) HT2 dopo calcinazione 800°C per 8 h lappato;

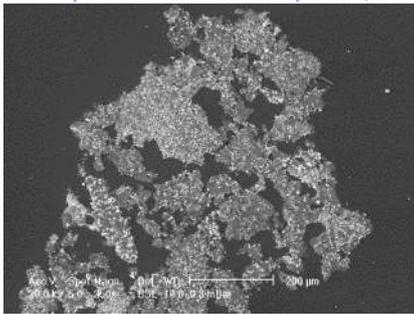


Figura E.53: Immagine SEM ingrandimento (250X) HT2 dopo calcinazione 800°C per 8 h lappato;

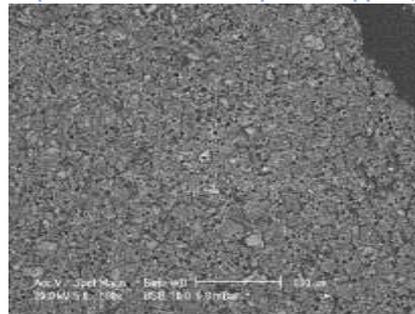


Figura E.54: Immagine SEM ingrandimento (500X) HT2 dopo calcinazione 800°C per 8 h lappato;

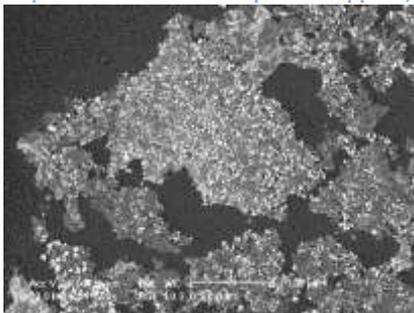


Figura E.55: Immagine SEM ingrandimento (500X) HT2 dopo calcinazione 800°C per 8 h lappato;

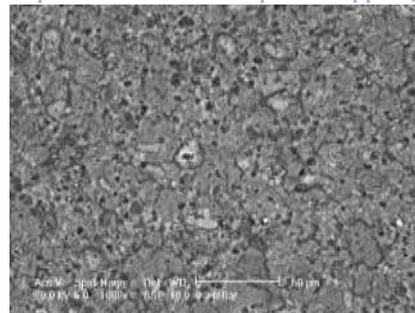


Figura E.56: Immagine SEM ingrandimento (1000X) HT2 dopo calcinazione 800°C per 8 h lappato;

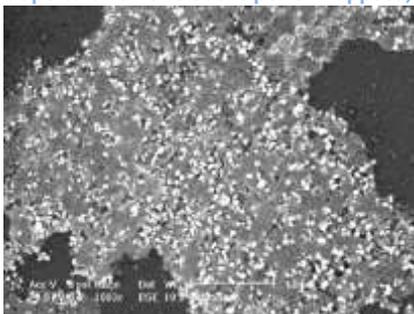


Figura E.57: Immagine SEM ingrandimento (1000X) HT2 dopo calcinazione 800°C per 8 h lappato;

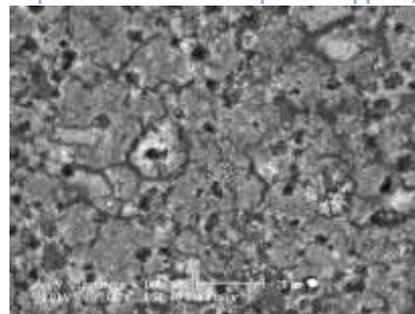


Figura E.58: Immagine SEM ingrandimento (2000X) HT2 dopo calcinazione 800°C per 8 h lappato;

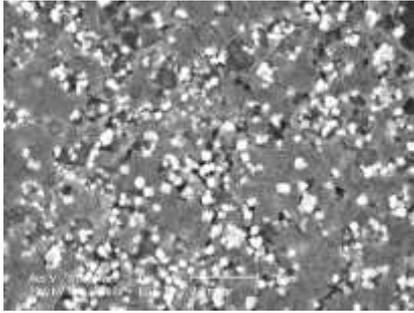


Figura E.59: Immagine SEM ingrandimento (2000X) HT2 dopo calcinazione 800°C per 8 h lappato;

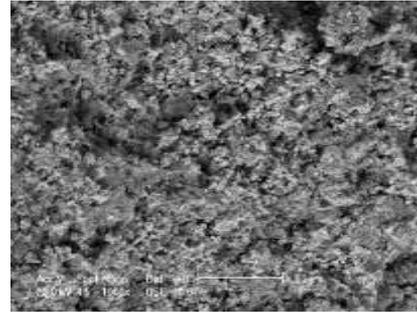


Figura E.60: Immagine SEM ingrandimento (1000X) HT2 dopo test T 600°C P 3 atm;

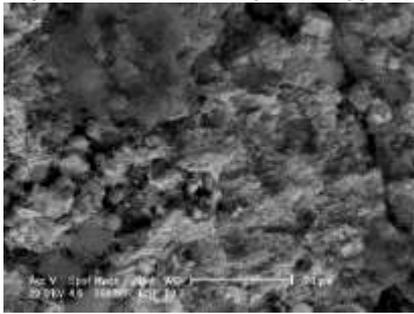


Figura E.61: Immagine SEM ingrandimento (3000X) HT2 dopo test T 600°C P 3 atm;

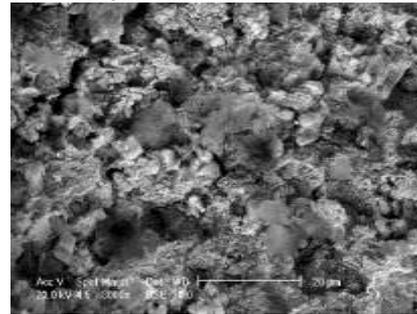


Figura E.62: Immagine SEM ingrandimento (3000X) HT2 dopo test T 600°C P 3 atm;

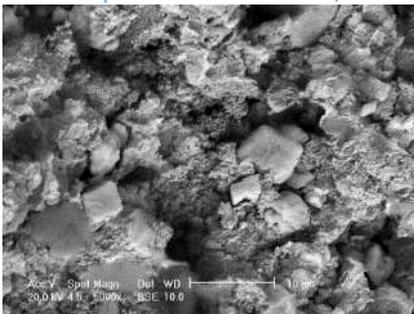


Figura E.63: Immagine SEM ingrandimento (5000X) HT2 dopo test T 600°C P 3 atm;

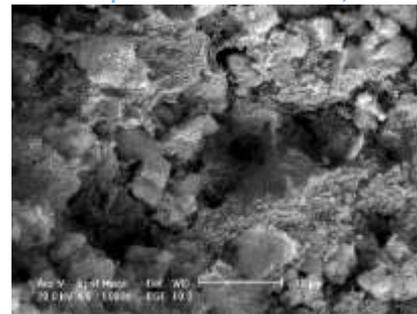


Figura E.64: Immagine SEM ingrandimento (5000X) HT2 dopo test T 600°C P 3 atm;

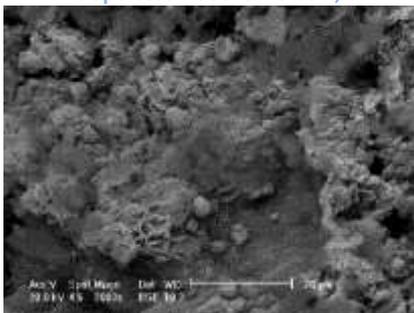


Figura E.65: Immagine SEM ingrandimento (3000X) HT2 dopo test T 600°C P 6 atm;



Figura E.66: Immagine SEM ingrandimento (5000X) HT2 dopo test T 600°C P 6 atm;

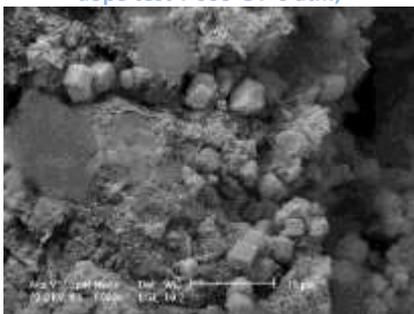


Figura E.67: Immagine SEM ingrandimento (5000X) HT2 dopo test T 600°C P 6 atm;

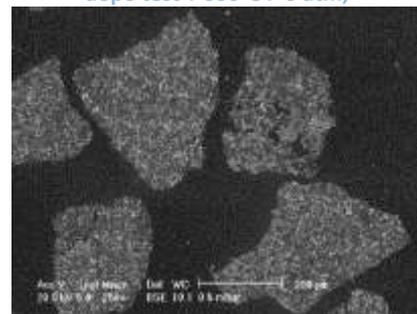


Figura E.68: Immagine SEM ingrandimento (250X) HT2 dopo test T 600°C P 6 atm lappato;

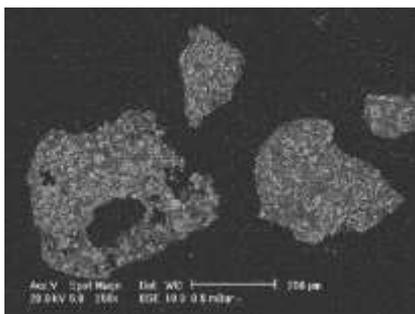


Figura E.69: Immagine SEM ingrandimento (250X) HT2 dopo test T 600°C P 6 atm lappato;

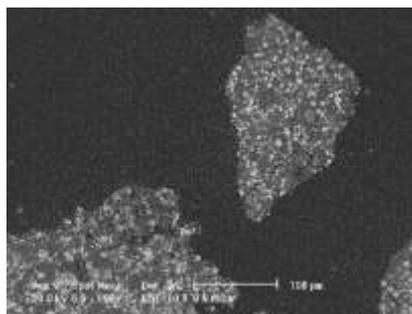


Figura E.70: Immagine SEM ingrandimento (500X) HT2 dopo test T 600°C P 6 atm lappato;

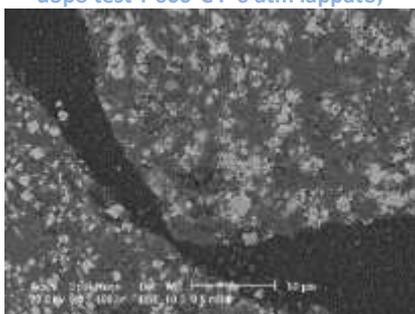


Figura E.71: Immagine SEM ingrandimento (1000X) HT2 dopo test T 600°C P 6 atm lappato;

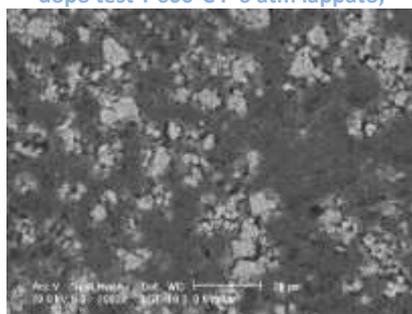


Figura E.72: Immagine SEM ingrandimento (2000X) HT2 dopo test T 600°C P 6 atm lappato;

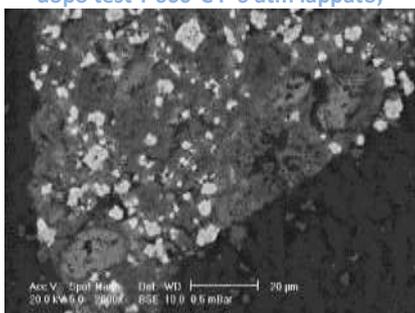


Figura E.73: Immagine SEM ingrandimento (2000X) HT2 dopo test T 600°C P 6 atm lappato;

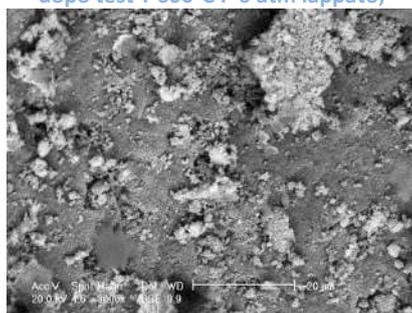


Figura E.74: Immagine SEM ingrandimento (3000X) HT3 dopo calcinazione 800 °C per 8 h;

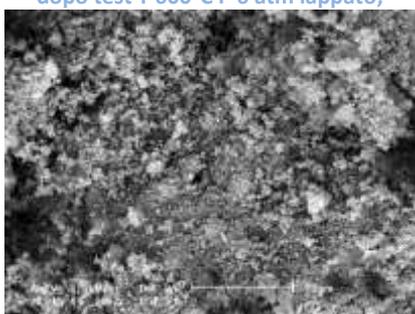


Figura E.75: Immagine SEM ingrandimento (3000X) HT3 dopo calcinazione 800 °C per 8 h;

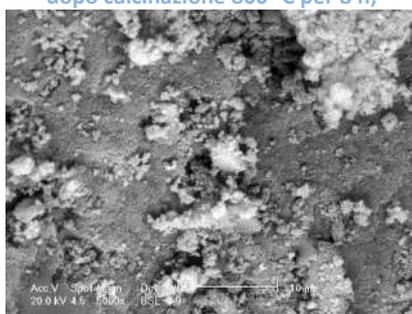


Figura E.76: Immagine SEM ingrandimento (5000X) HT3 dopo calcinazione 800 °C per 8 h;

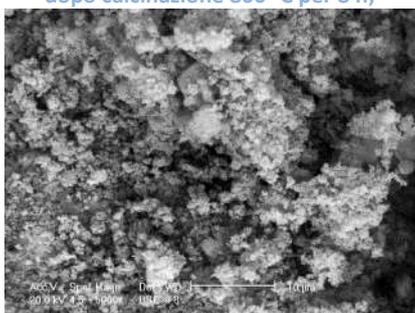


Figura E.77: Immagine SEM ingrandimento (5000X) HT3 dopo calcinazione 800 °C per 8 h;



Figura E.78: Immagine SEM ingrandimento (125X) HT3 dopo calcinazione 800 °C per 8 h lappato;



Figura E.79: Immagine SEM ingrandimento (250X) HT3 dopo calcinazione 800 °C per 8 h lappato;

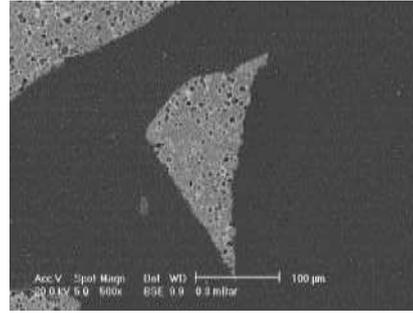


Figura E.80: Immagine SEM ingrandimento (500X) HT3 dopo calcinazione 800 °C per 8 h lappato;

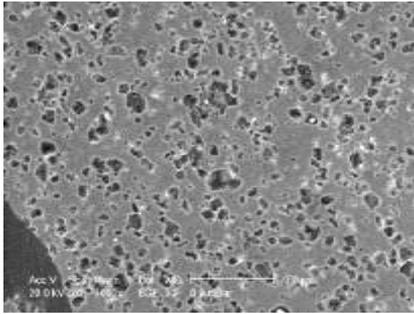


Figura E.81: Immagine SEM ingrandimento (1000X) HT3 dopo calcinazione 800 °C per 8 h lappato;

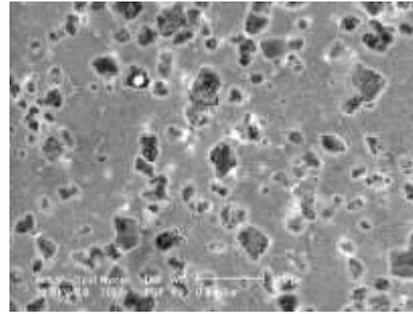


Figura E.82: Immagine SEM ingrandimento (2000X) HT3 dopo calcinazione 800 °C per 8 h lappato;

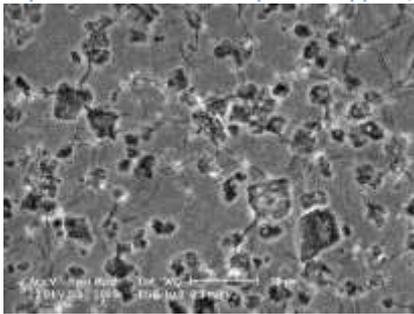


Figura E.83: Immagine SEM ingrandimento (2000X) HT3 dopo calcinazione 800 °C per 8 h lappato;

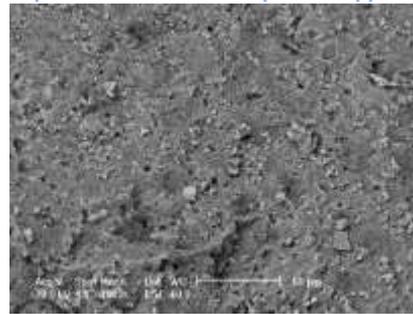


Figura E.84: Immagine SEM ingrandimento (1000X) HT3 dopo test T 600°C P 3 atm ;

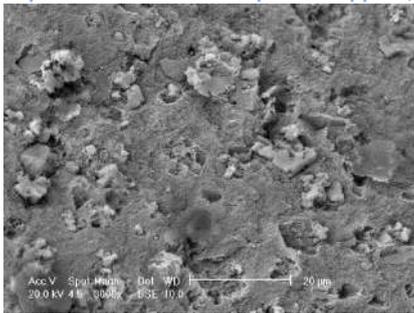


Figura E.85: Immagine SEM ingrandimento (3000X) HT3 dopo test T 600°C P 3 atm ;

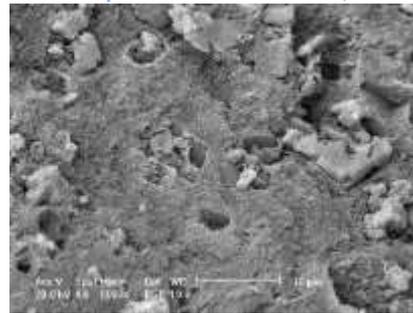


Figura E.86: Immagine SEM ingrandimento (5000X) HT3 dopo test T 600°C P 3 atm ;

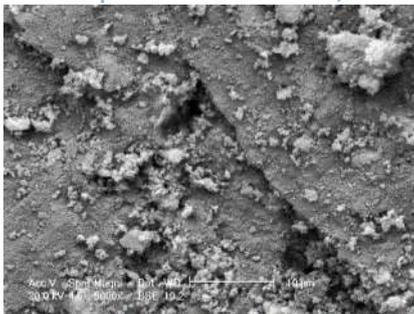


Figura E.87: Immagine SEM ingrandimento (5000X) HT3 dopo test T 600°C P 3 atm ;

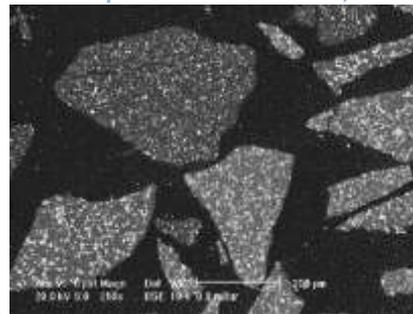


Figura E.88: Immagine SEM ingrandimento (250X) HT3 dopo test T 600°C P 3 atm lappato ;

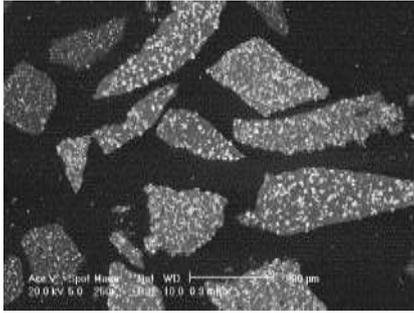


Figura E.89: Immagine SEM ingrandimento (250X) HT3 dopo test T 600°C P 3 atm lappato ;

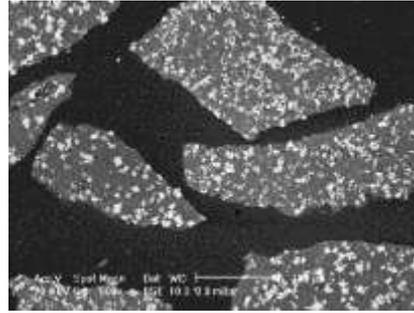


Figura E.90: Immagine SEM ingrandimento (500X) HT3 dopo test T 600°C P 3 atm lappato ;

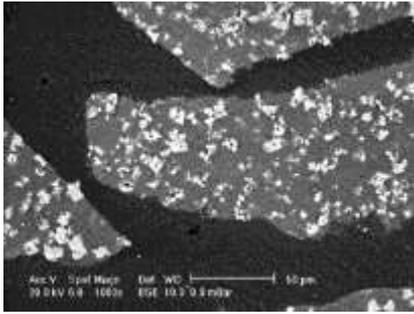


Figura E.91: Immagine SEM ingrandimento (1000X) HT3 dopo test T 600°C P 3 atm lappato ;

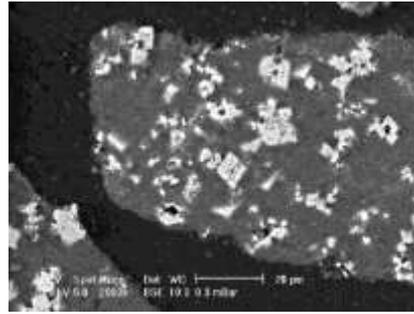


Figura E.92: Immagine SEM ingrandimento (2000X) HT3 dopo test T 600°C P 3 atm lappato ;

Appendice F: Risultati test di cattura.

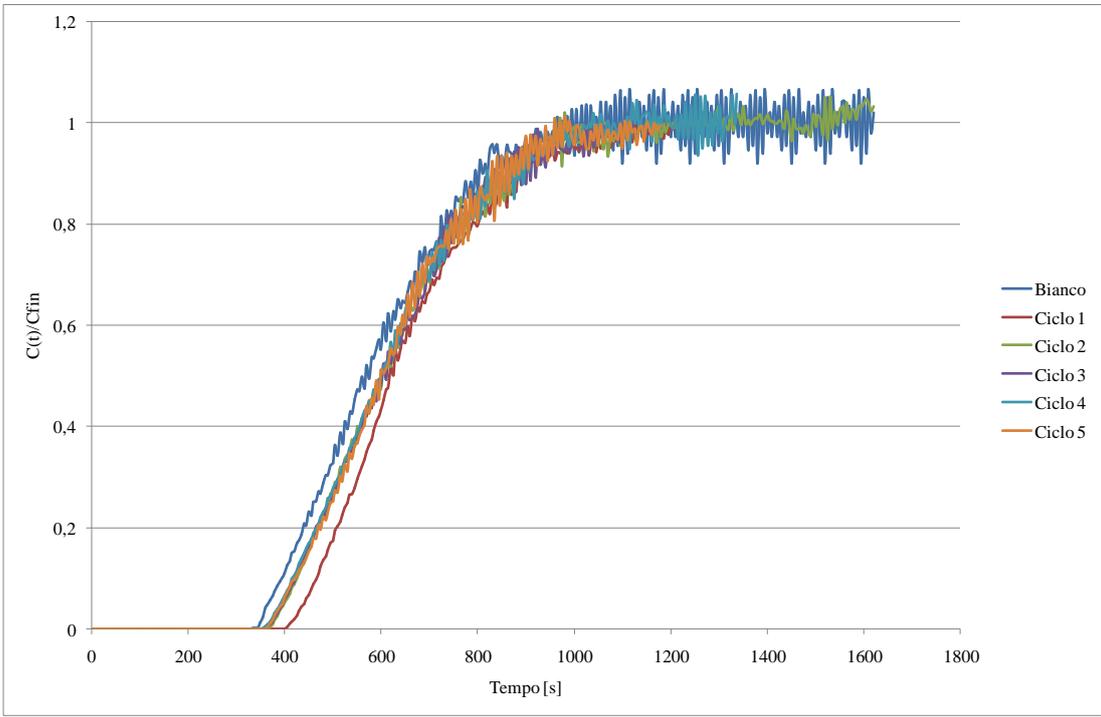


Figura F. 1 Curva di assorbimento della CO₂ HT1T350P3.

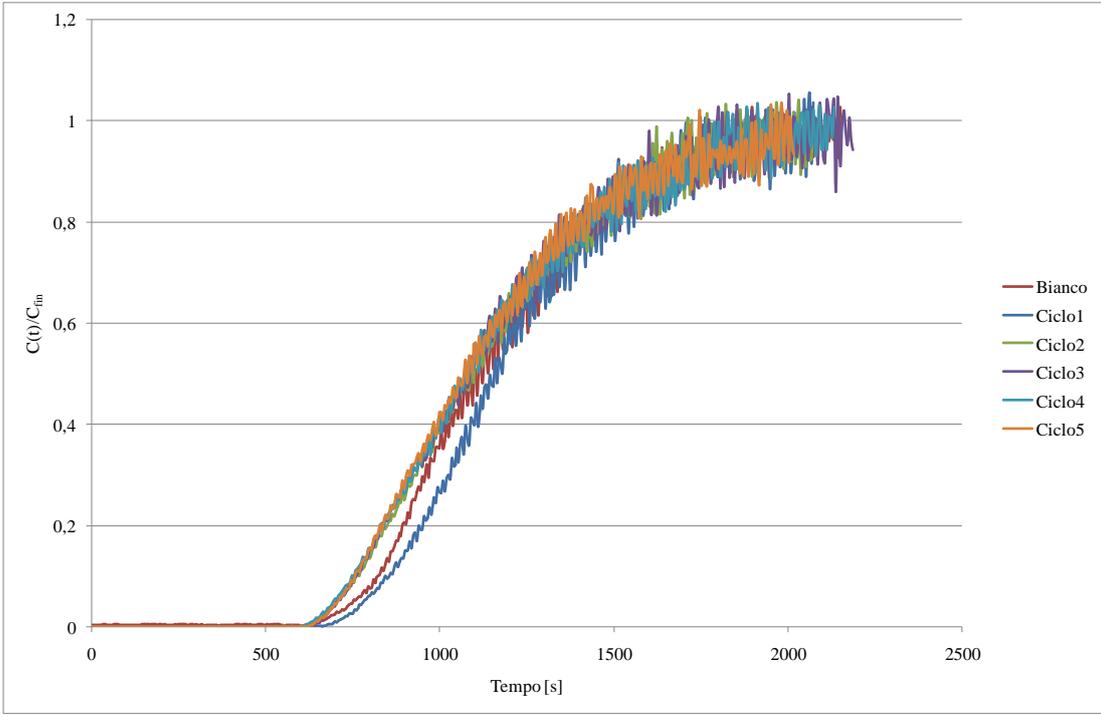


Figura F. 2 Curva di assorbimento della CO₂ HT1T350P6.

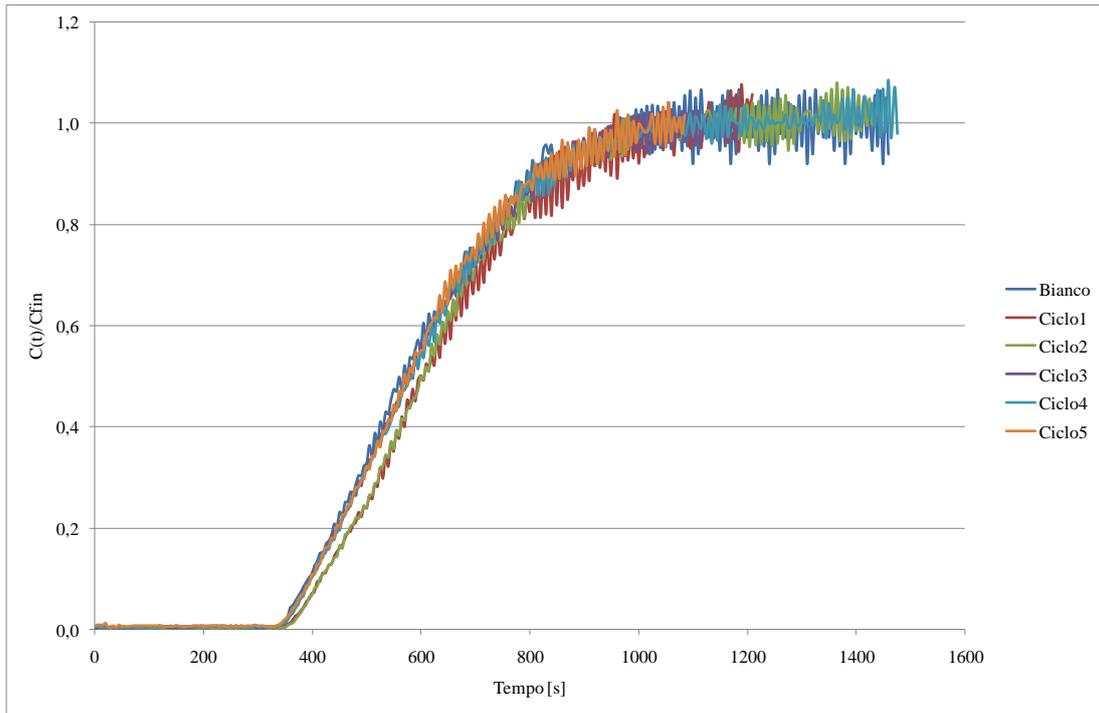


Figura F. 3 Curva di assorbimento della CO₂ HT1T600P3.

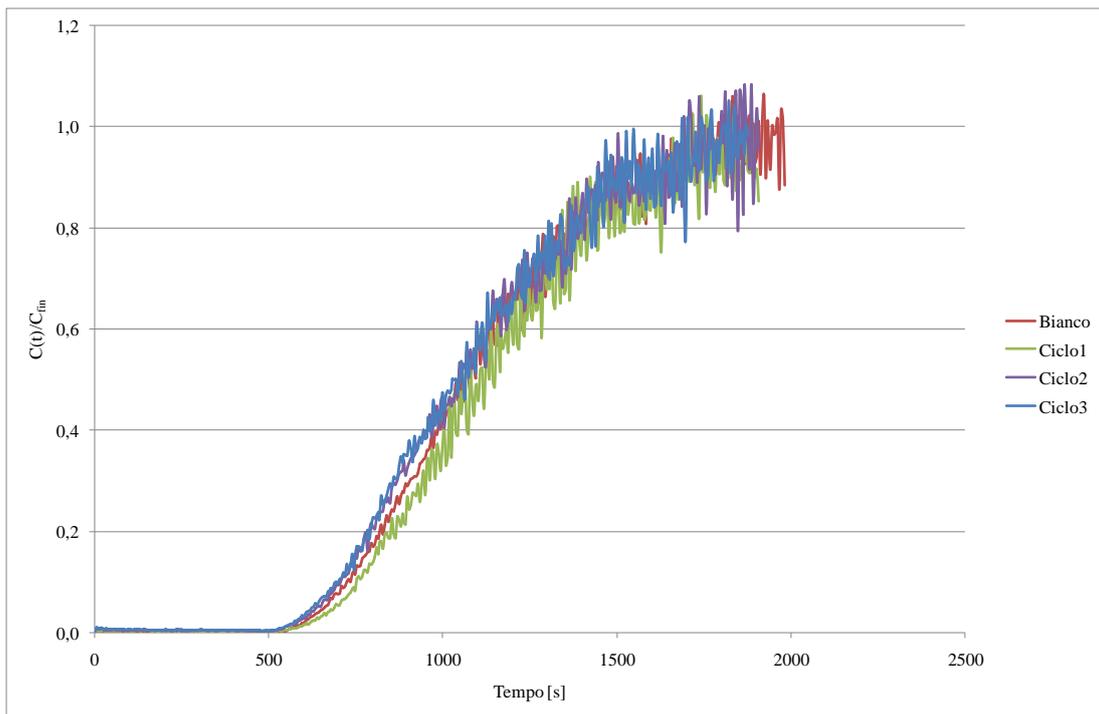


Figura F. 4 Curva di assorbimento della CO₂ HT1T600P6.

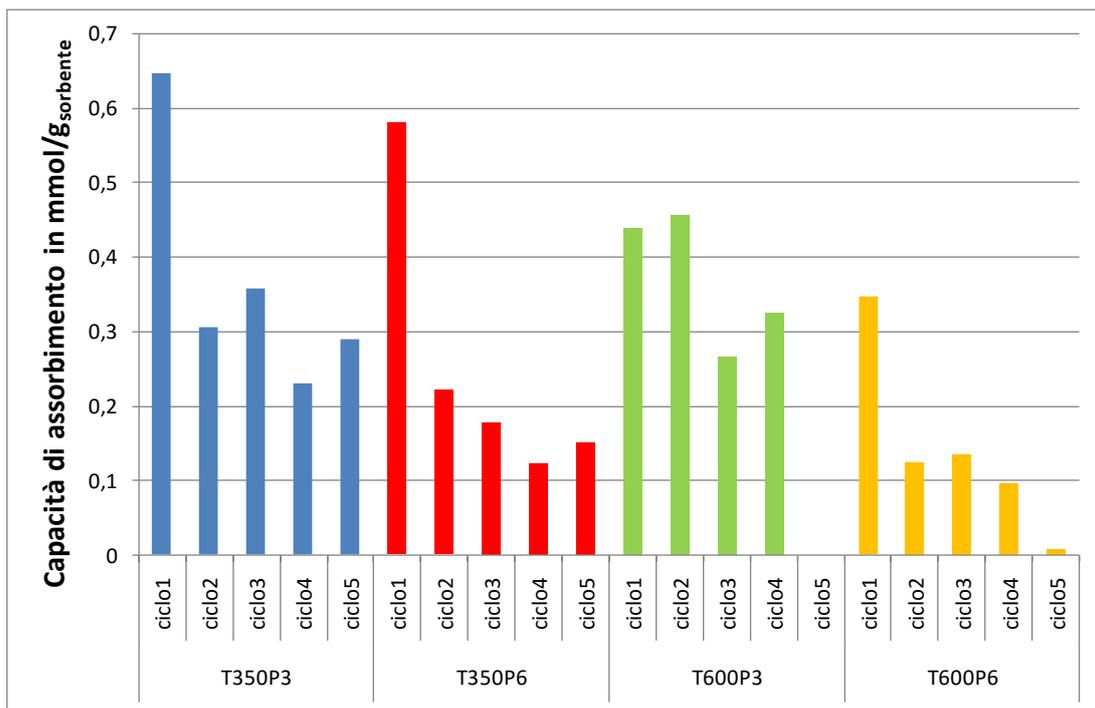


Figura F. 5 CO₂ catturata al variare delle condizioni per HT1.

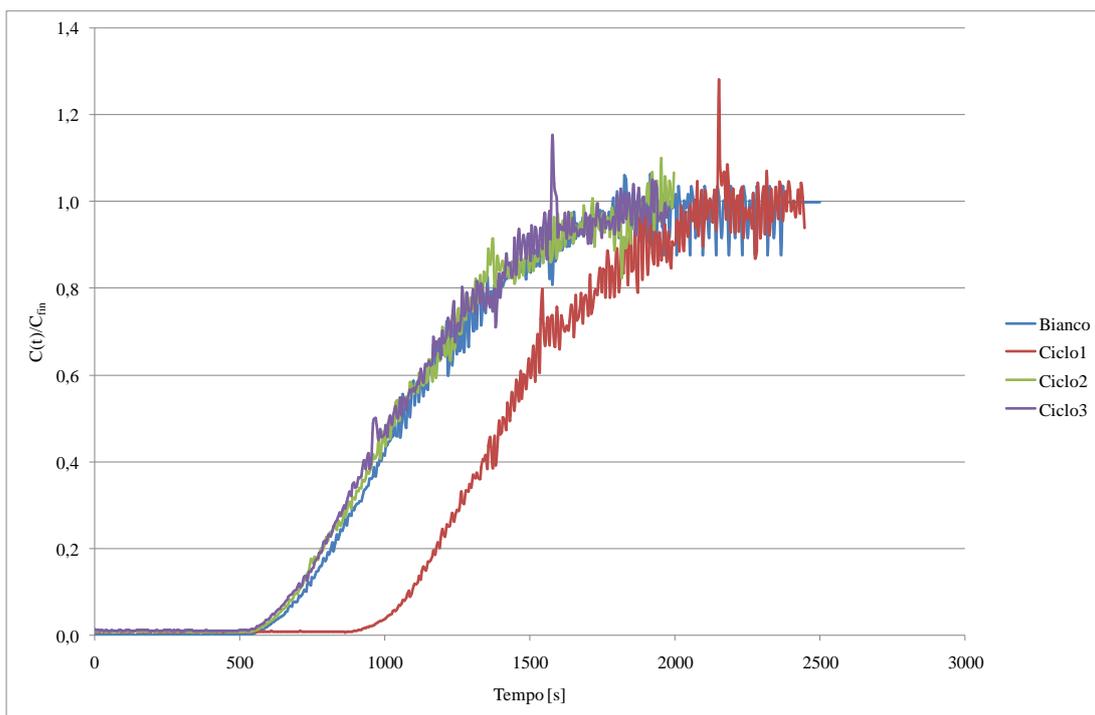


Figura F. 6 Curva di assorbimento CO₂ HT1KT350P3.

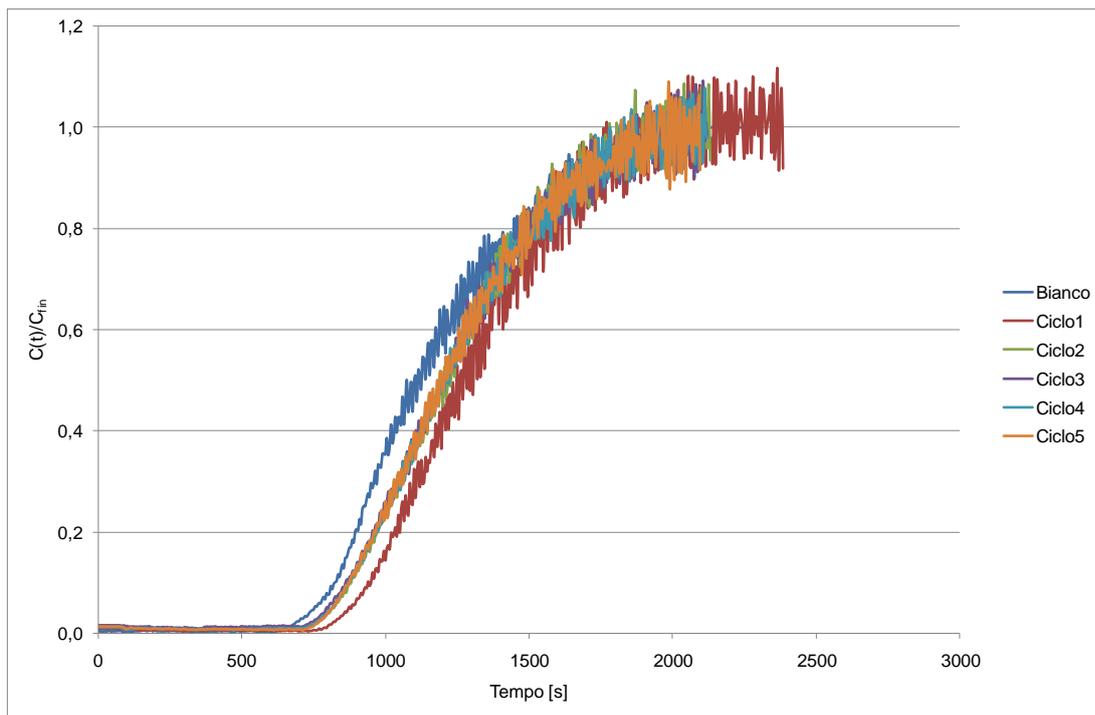


Figura F. 7 Curva di assorbimento CO₂ HT1KT350P6.

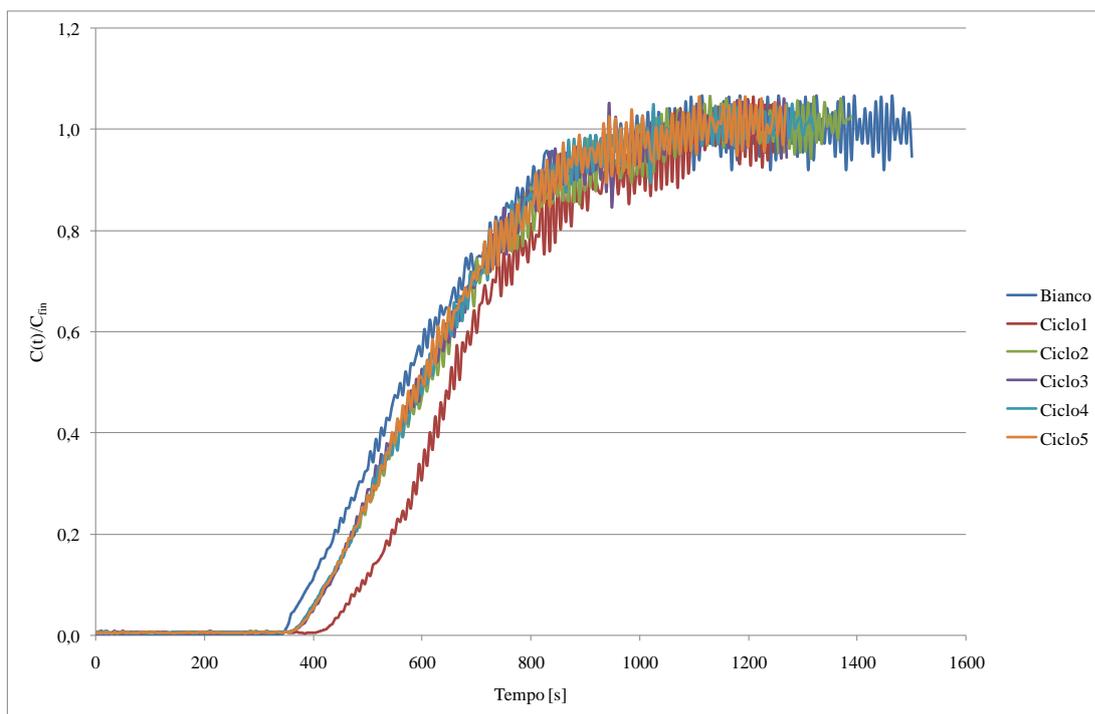


Figura F. 8 Curva di assorbimento CO₂ HT1KT600P3.

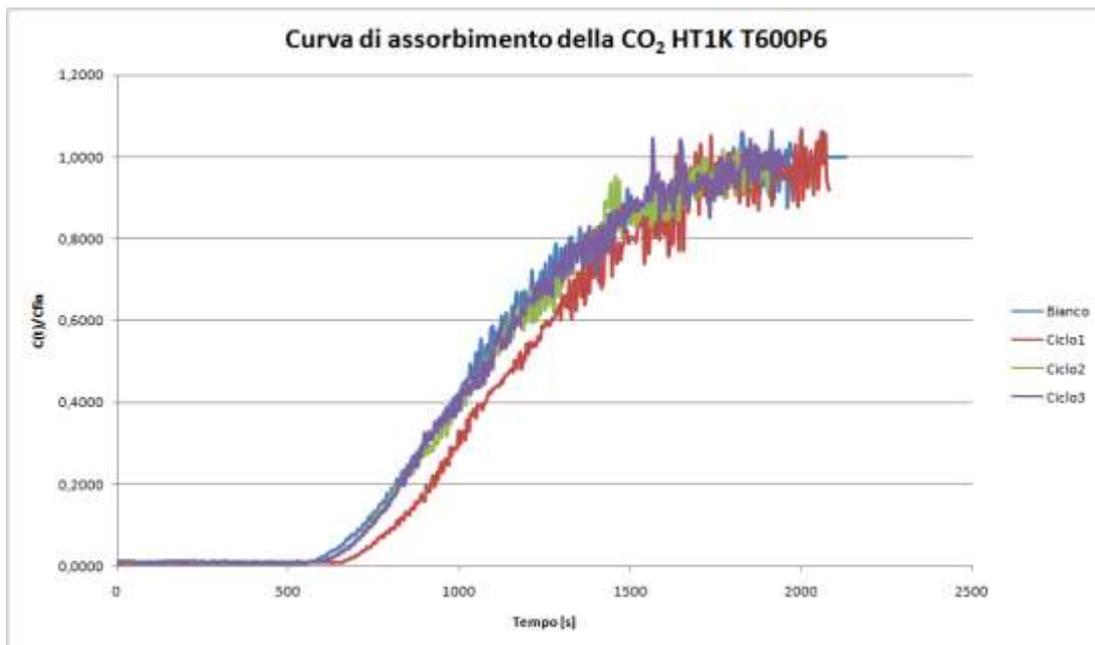


Figura F. 9 Curva di assorbimento CO₂ HT1KT600P6.

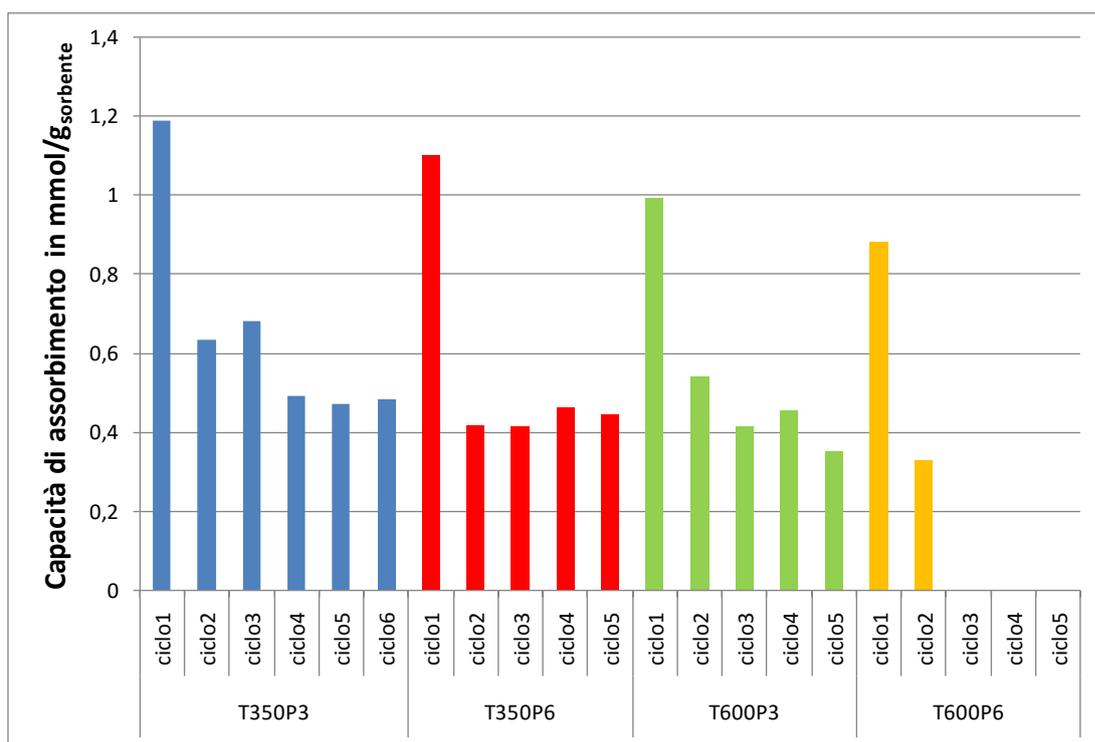


Figura F. 10 CO₂ catturata al variare delle condizioni per HT1K.

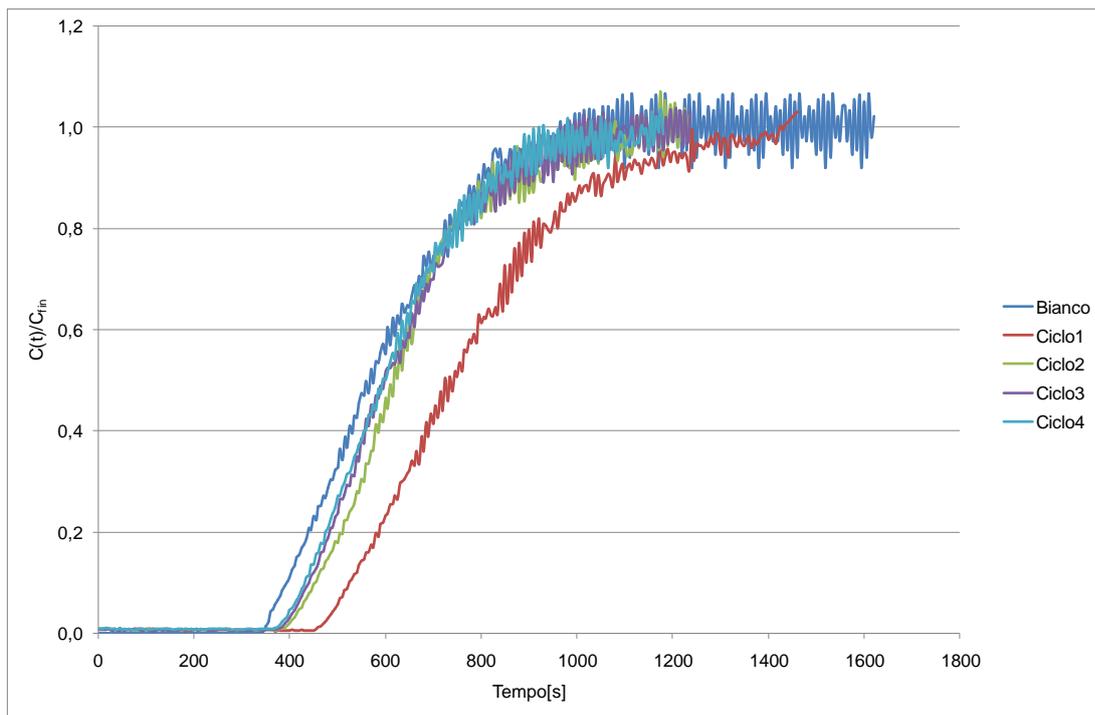


Figura F. 11 Curva di assorbimento della CO₂ per HT2 T350P3.

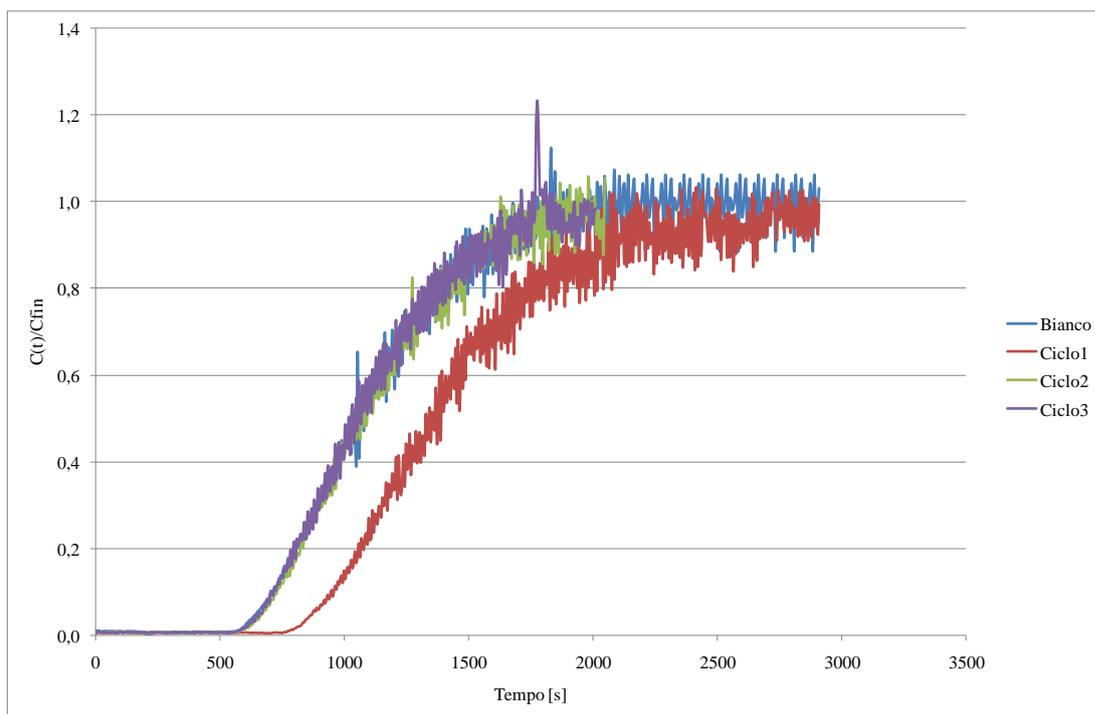


Figura F. 12 Curva di assorbimento della CO₂ per HT2 T350P6.

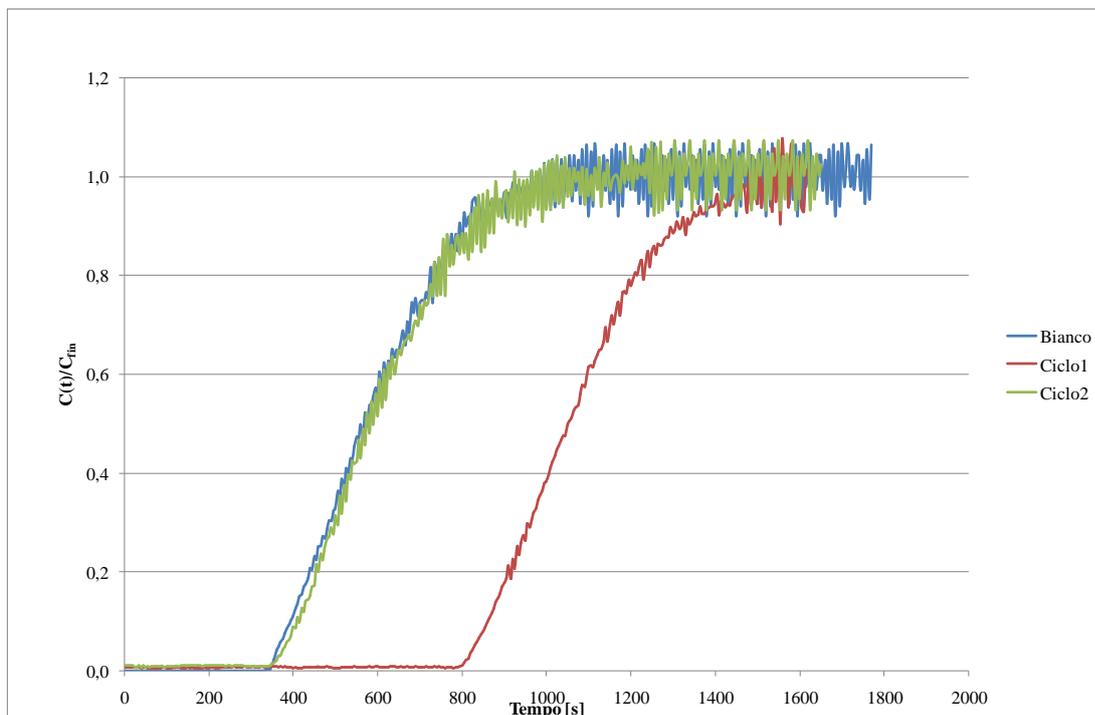


Figura F. 13 Curva di assorbimento della CO₂HT2T600P3, cicli in PSA.

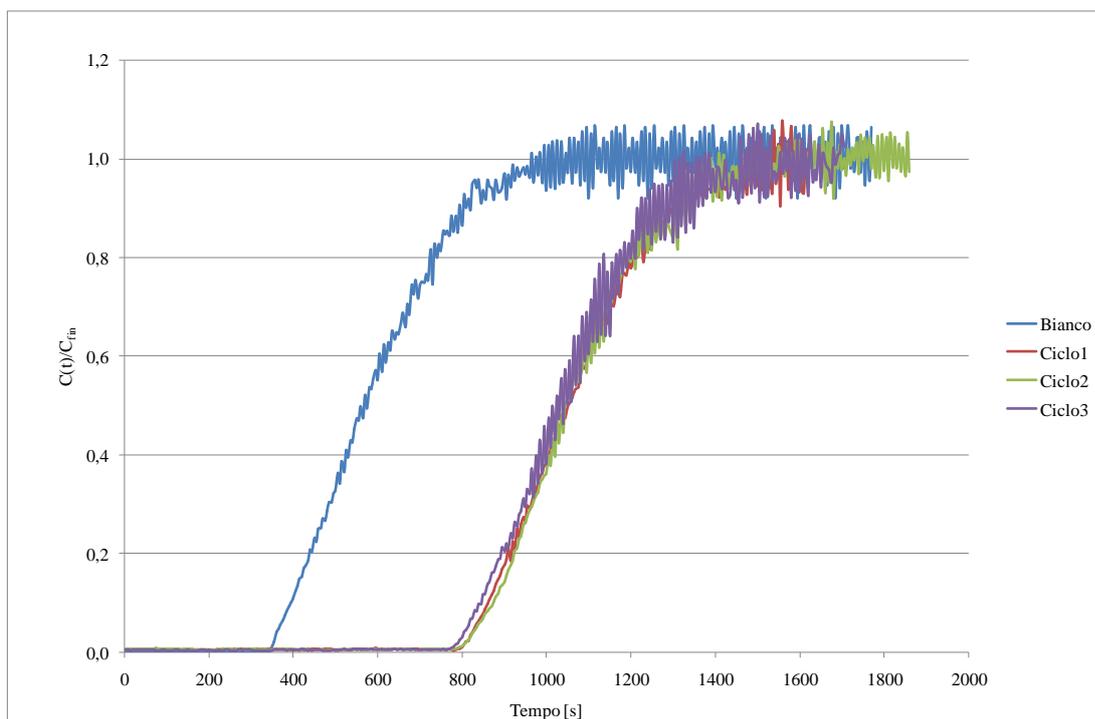


Figura F. 14 Curva di assorbimento della CO₂HT2T600P3, cicli in TSA.

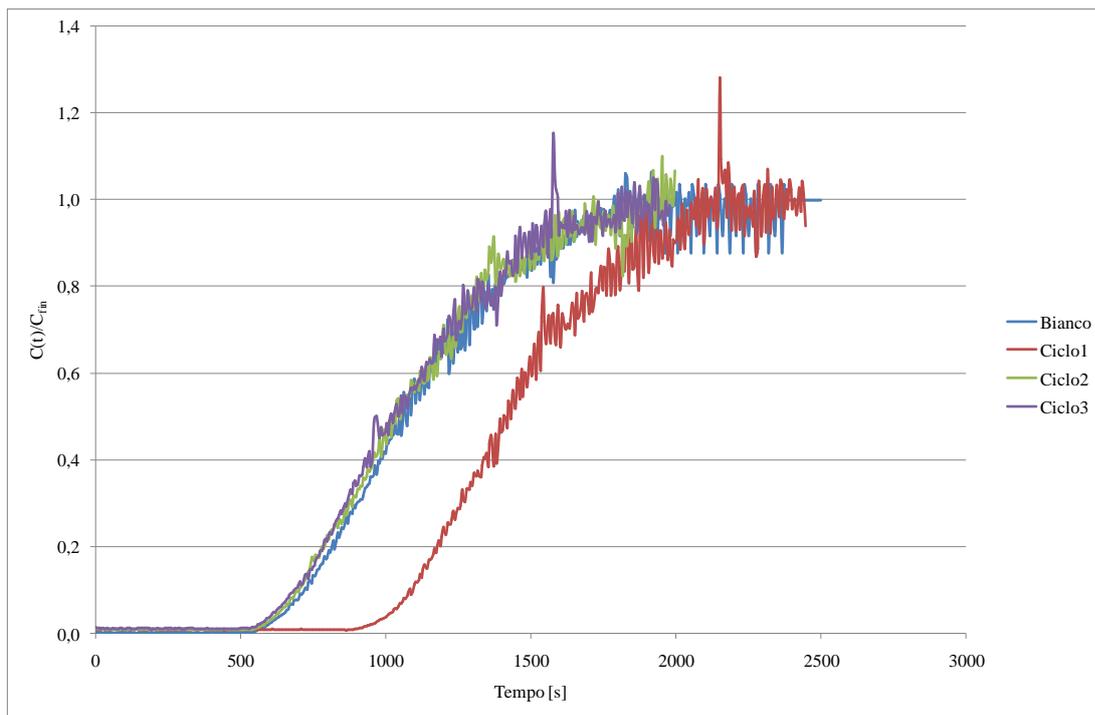


Figura F. 15 Curva di assorbimento della CO₂ su HT2T600P6.

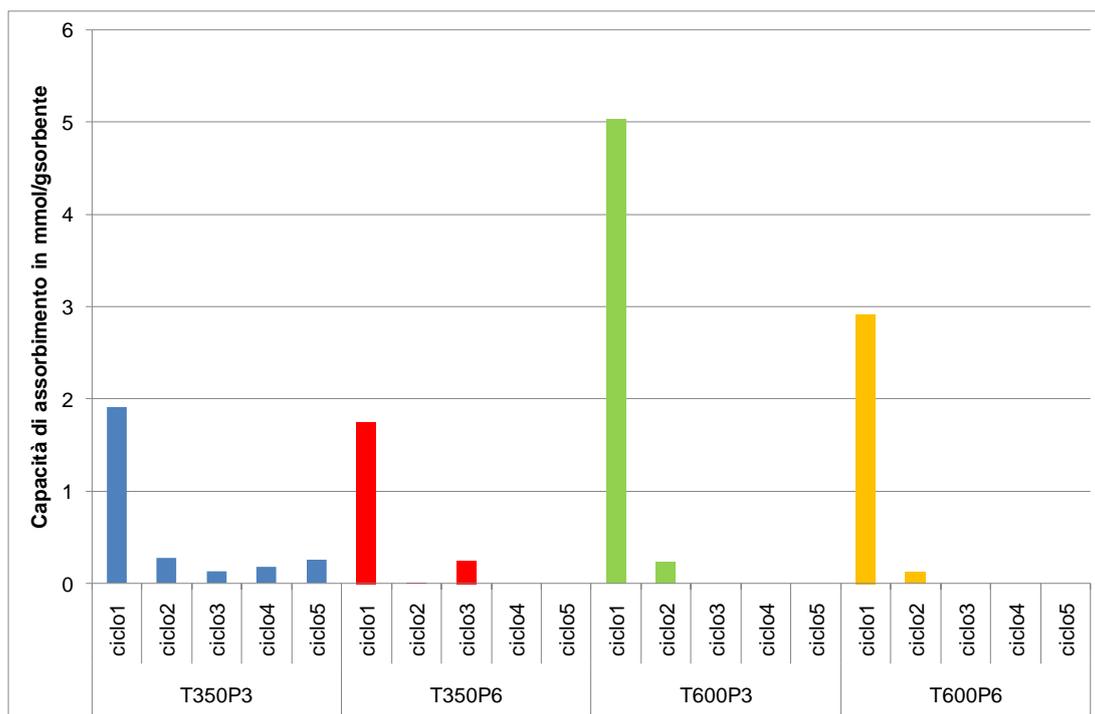


Figura F. 16 Capacità di assorbimento dell'HT2 a diverse condizioni di processo.

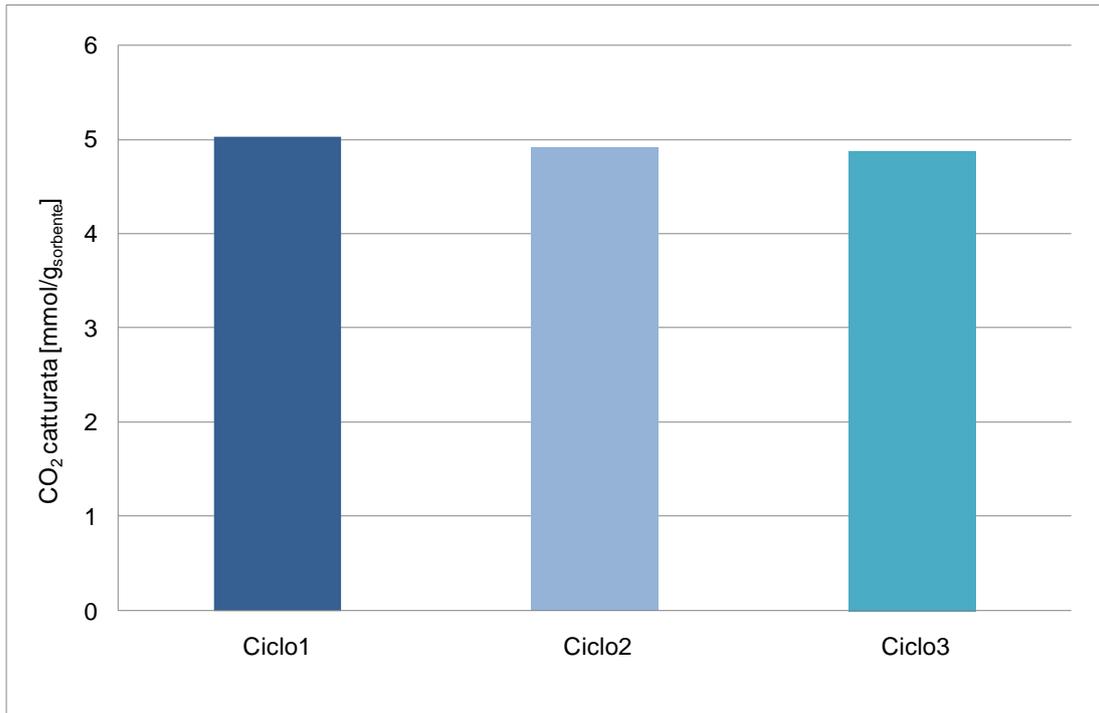


Figura F. 17 Capacità di assorbimento di HT2 a T600 °C e 3 bar dopo 3 cicli in TSA.

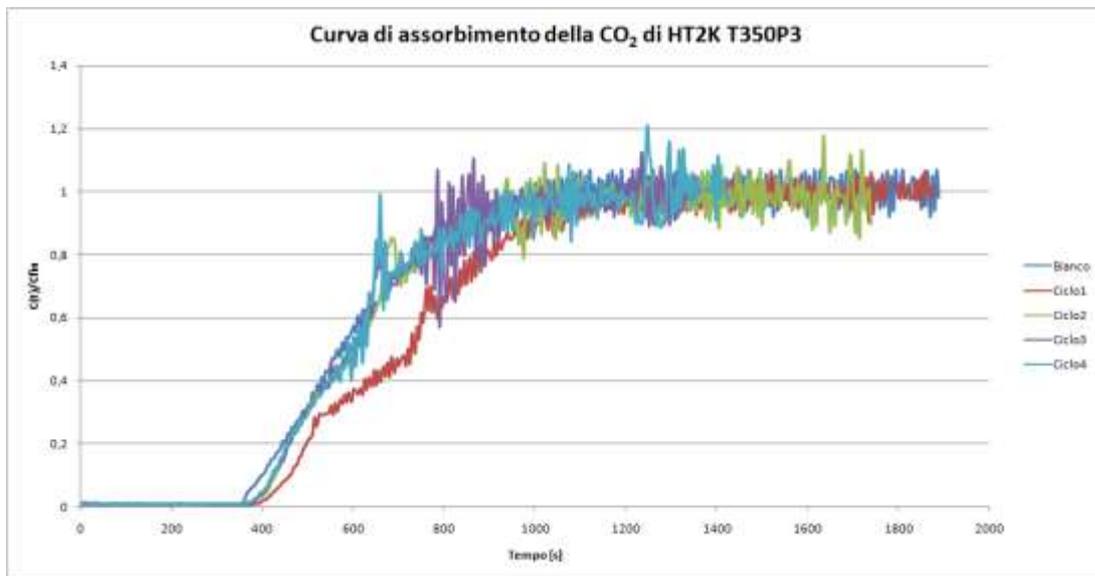


Figura F. 18 Curve di assorbimento di HT2KT350P3

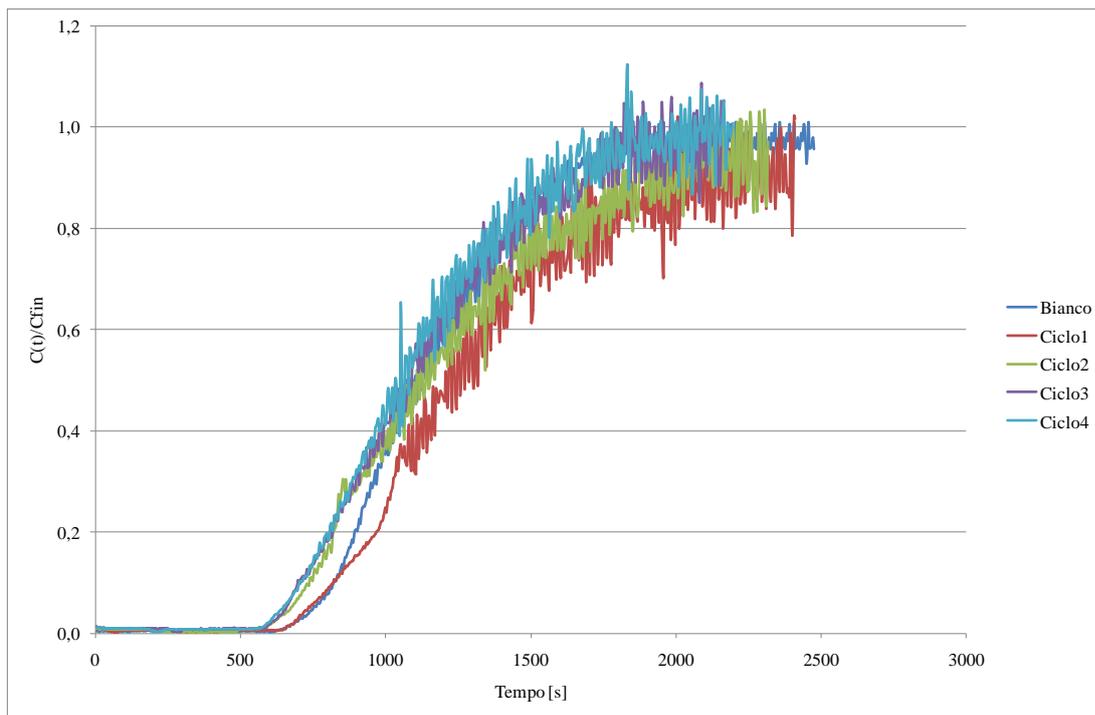


Figura F. 19 Curve di assorbimento di HT2 KT350P6

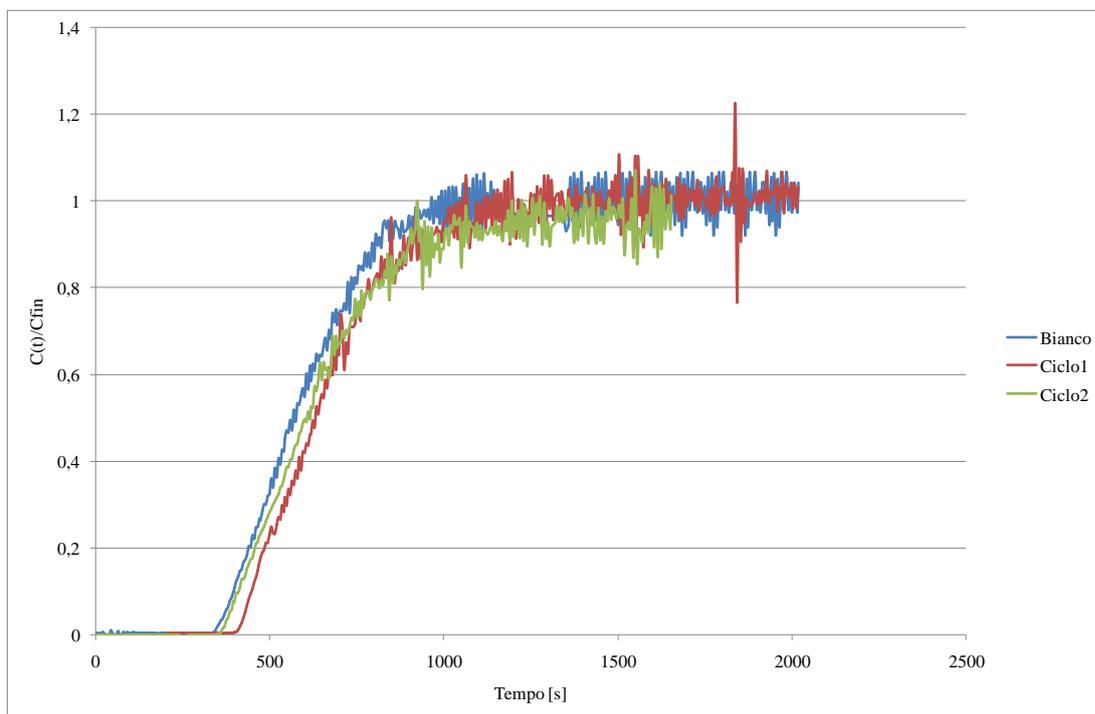


Figura F. 20 Curve di assorbimento di HT2 KT600P3

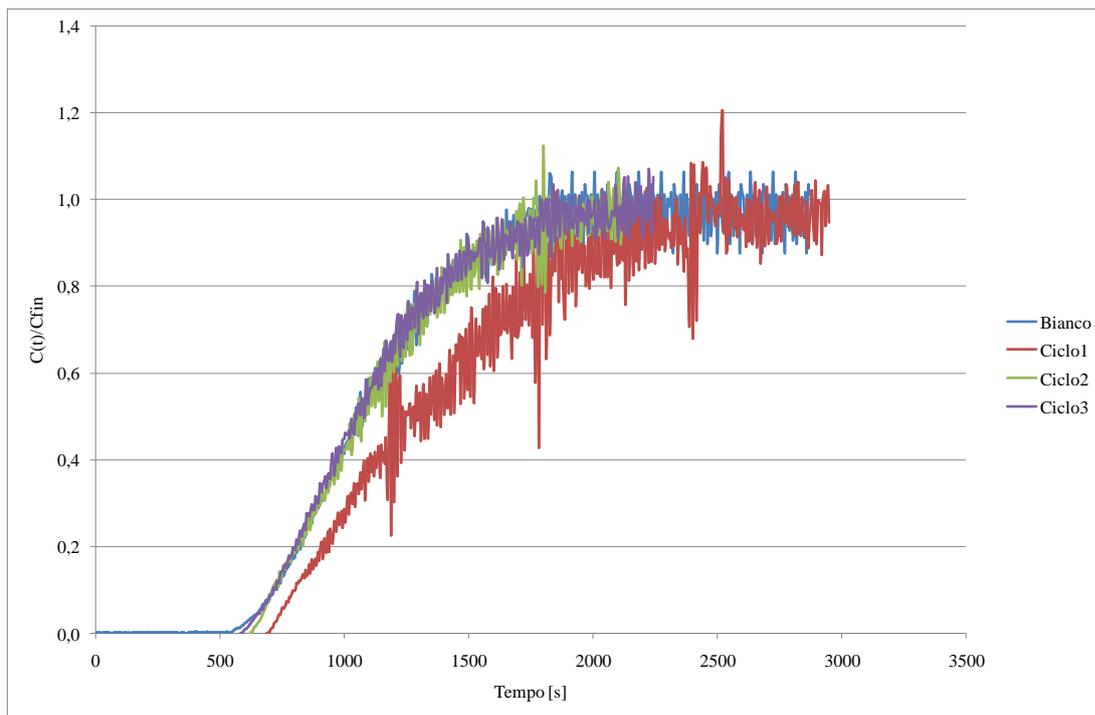


Figura F. 21 Curve di assorbimento di HT2 KT600P6

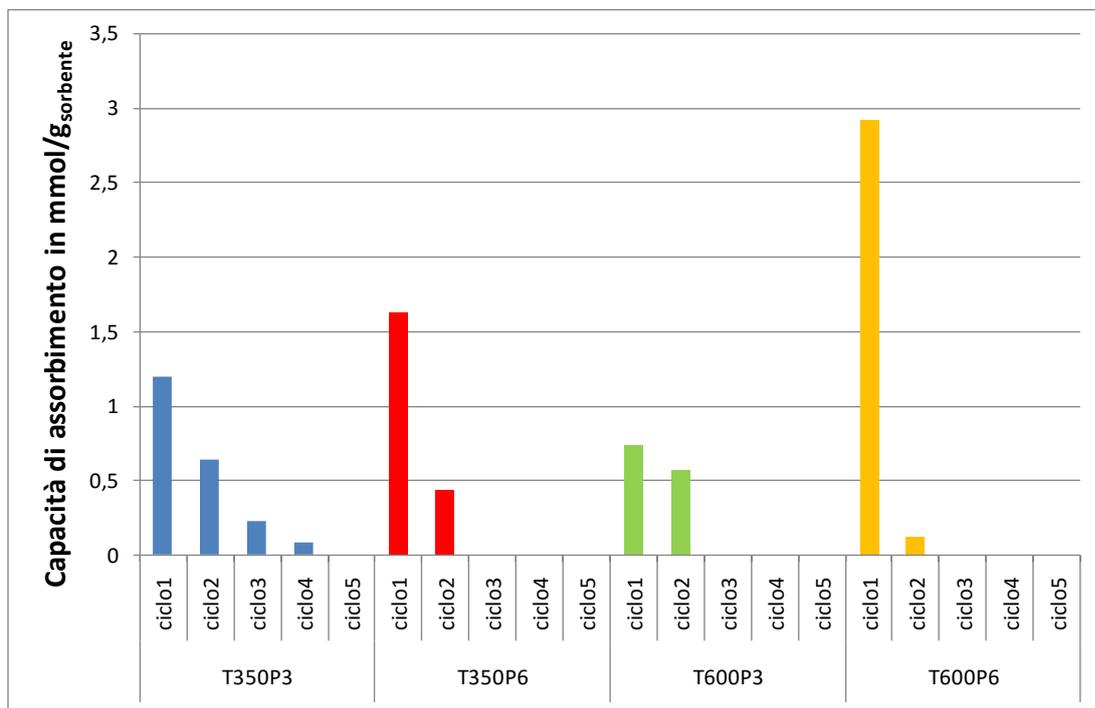


Figura F. 22 Capacità di assorbimento HT2K.

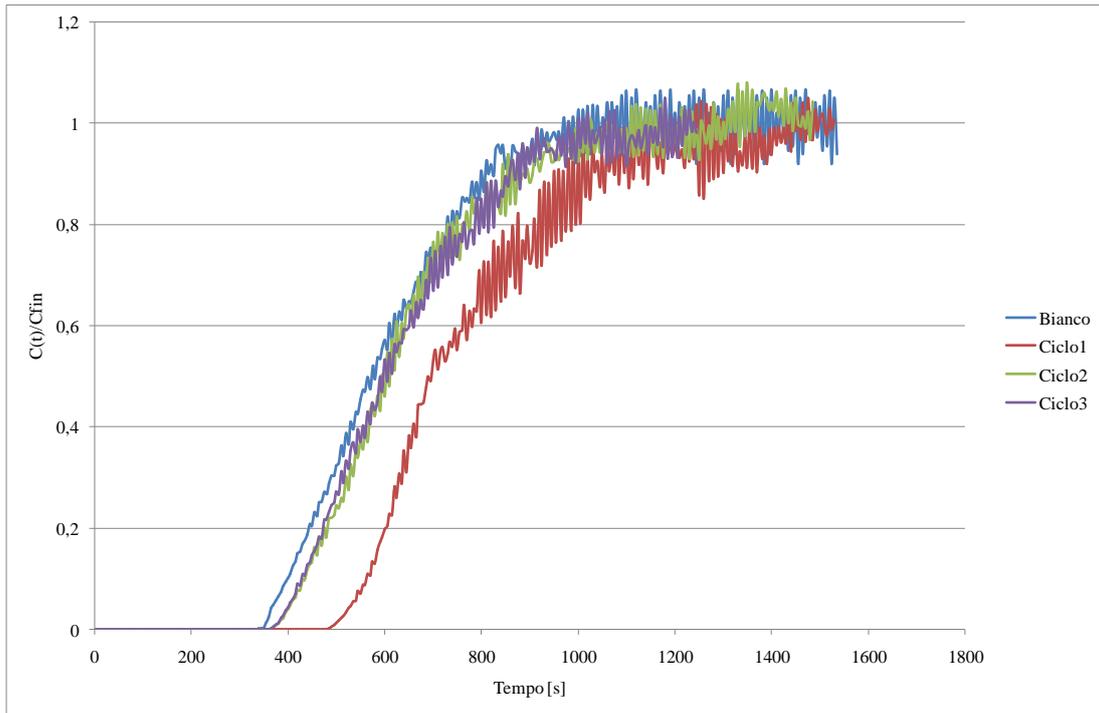


Figura F. 23 Curva di assorbimento della CO₂ per HT3 a T 350 °C e 3 bar.

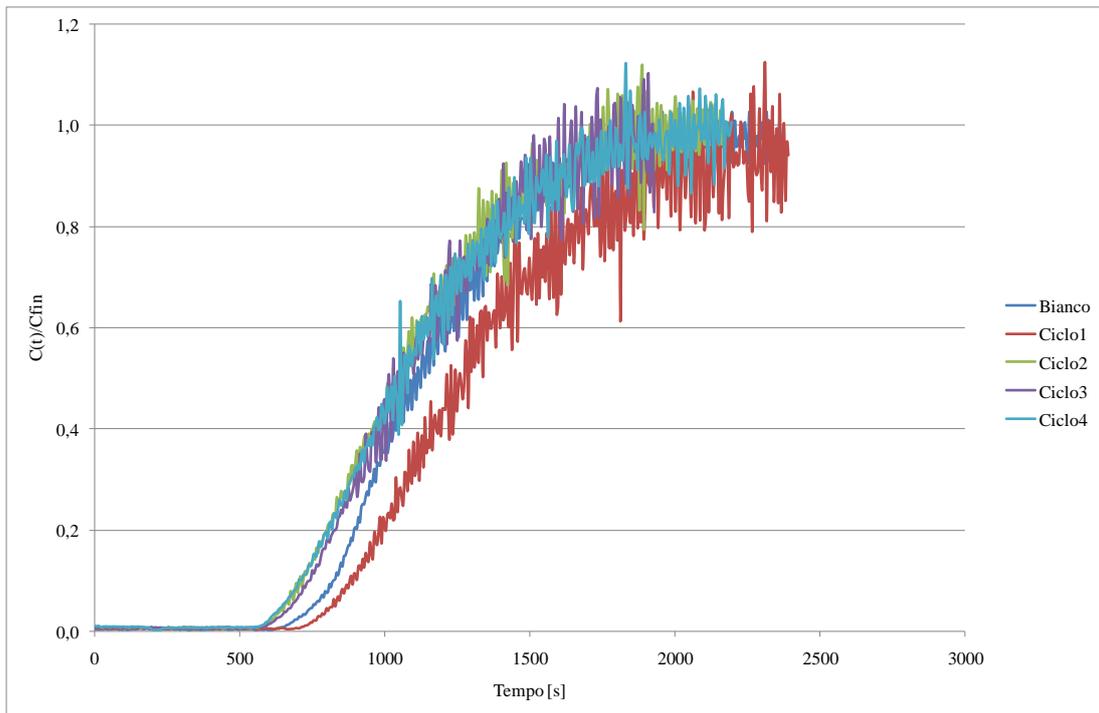


Figura F. 24 Curva di assorbimento della CO₂ per HT3 a T 350 °C e 6 bar.

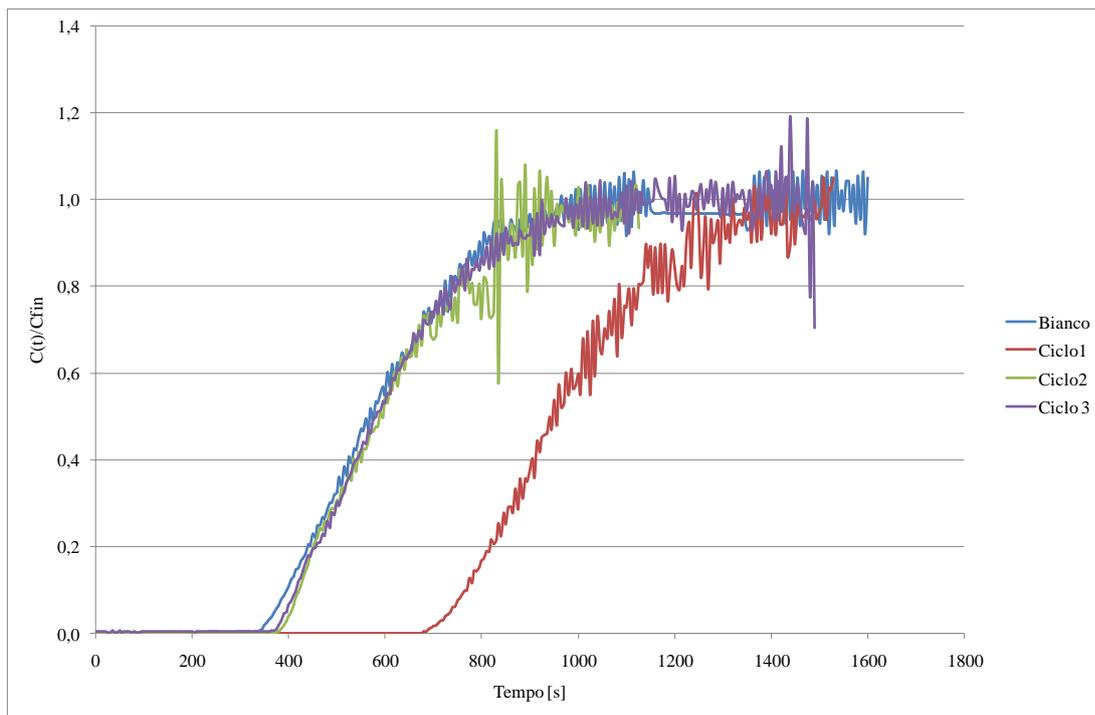


Figura F. 25 Curva di assorbimento della CO₂ per HT3 T600P3.

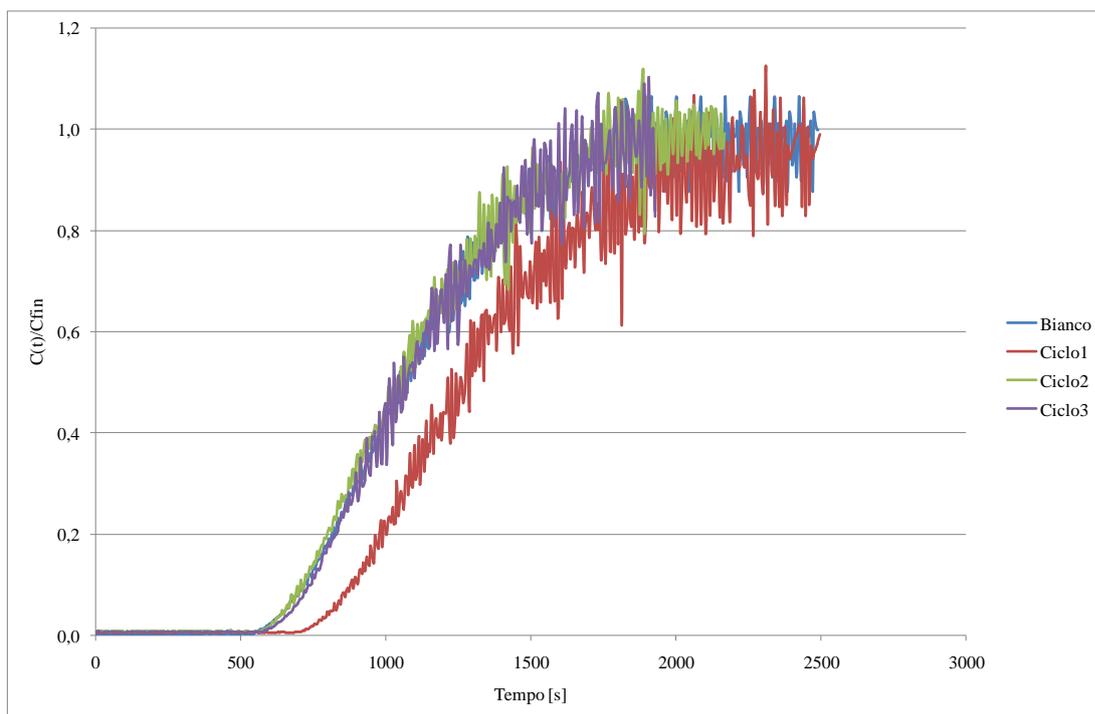


Figura F. 26 Curva di assorbimento della CO₂ per HT3 T600P6.

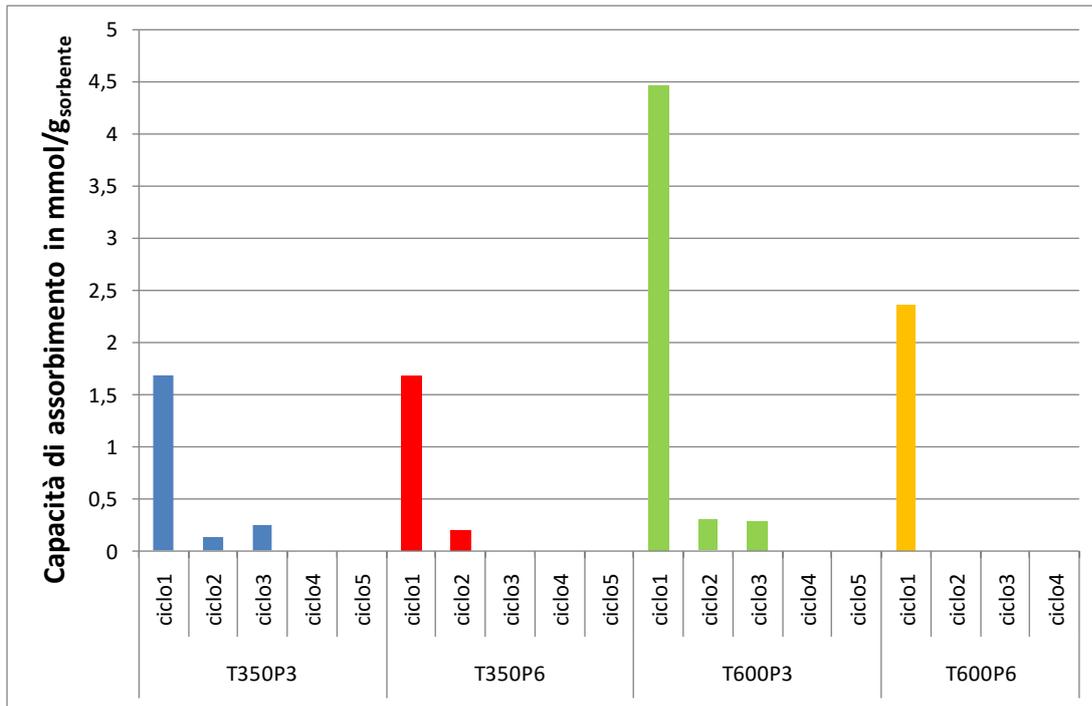


Figura F. 27 Capacità di assorbimento di HT3.

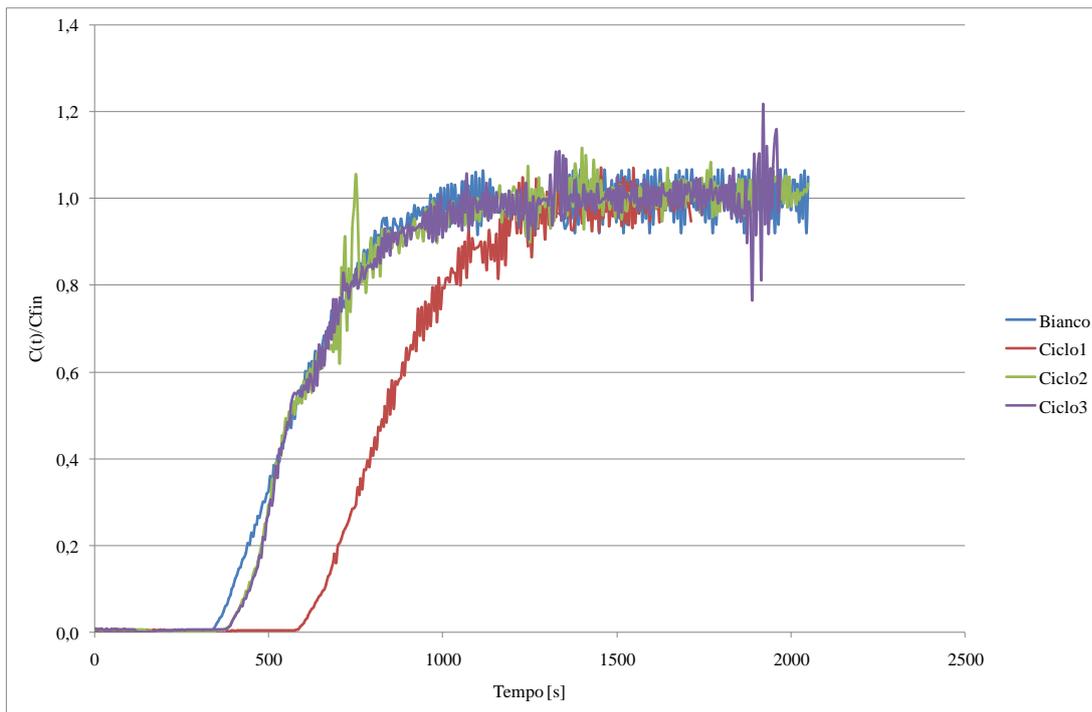


Figura F. 28 Curva di assorbimento della CO₂ per HT3KT600P3.

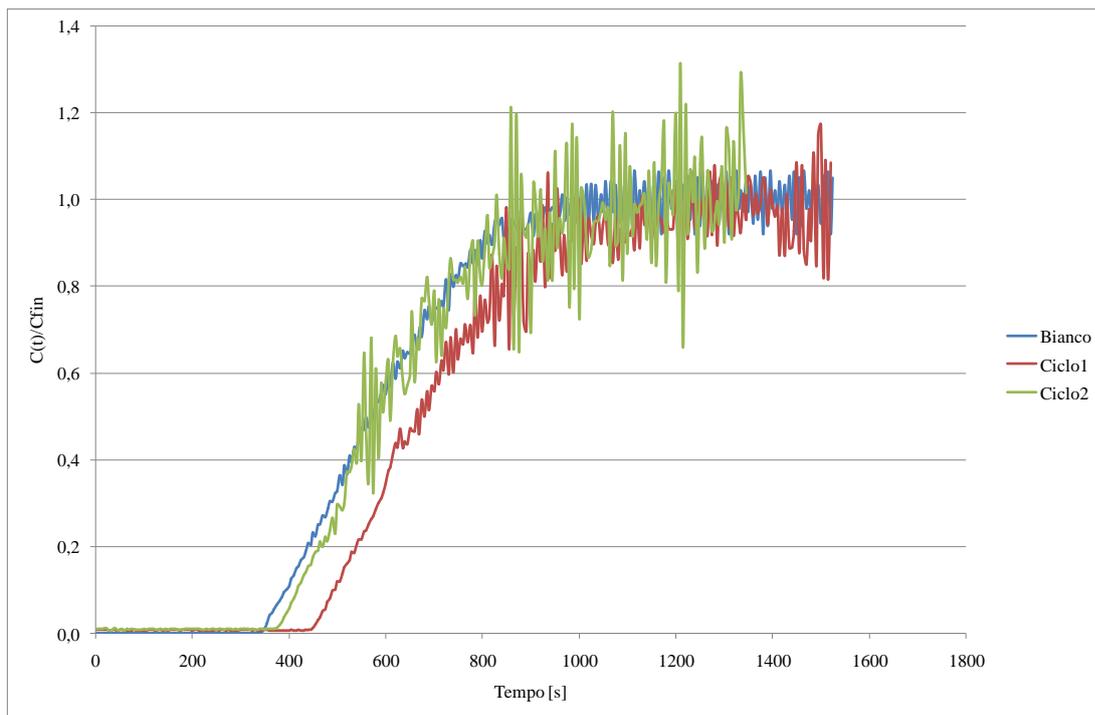


Figura F. 29 Curva di assorbimento della CO₂ per HT3KT350P3.

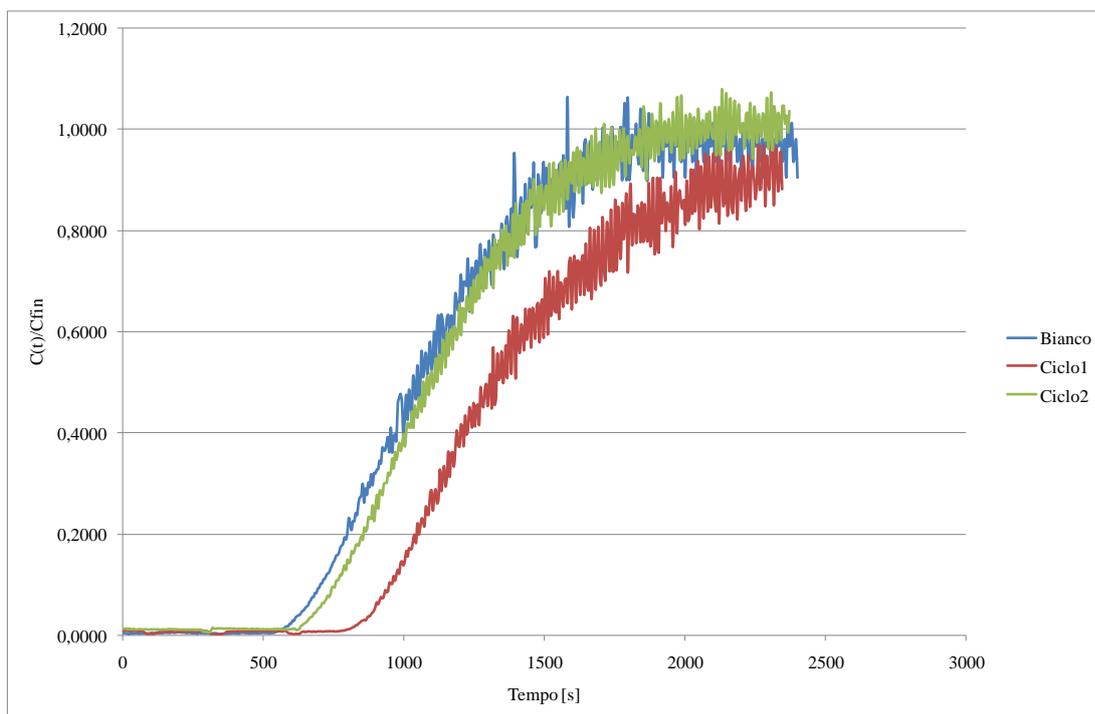


Figura F. 30 Curva di assorbimento della CO₂ per HT3K T350P6.

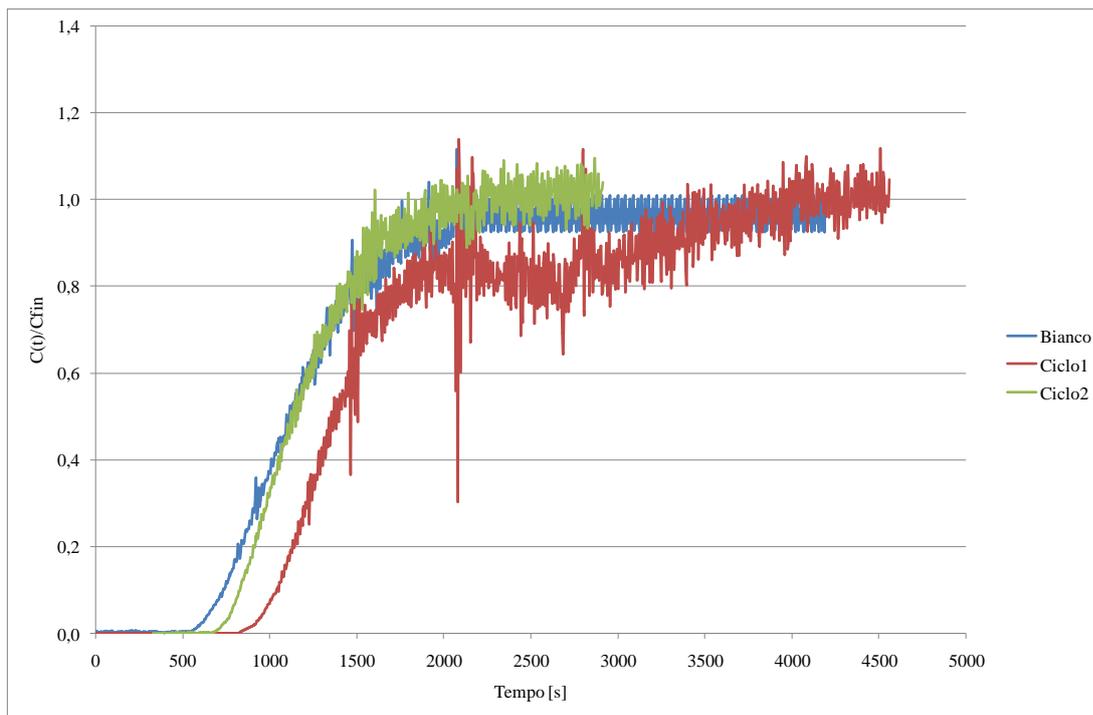


Figura F. 31 Curva di assorbimento della CO₂ per HT3KT600P6.

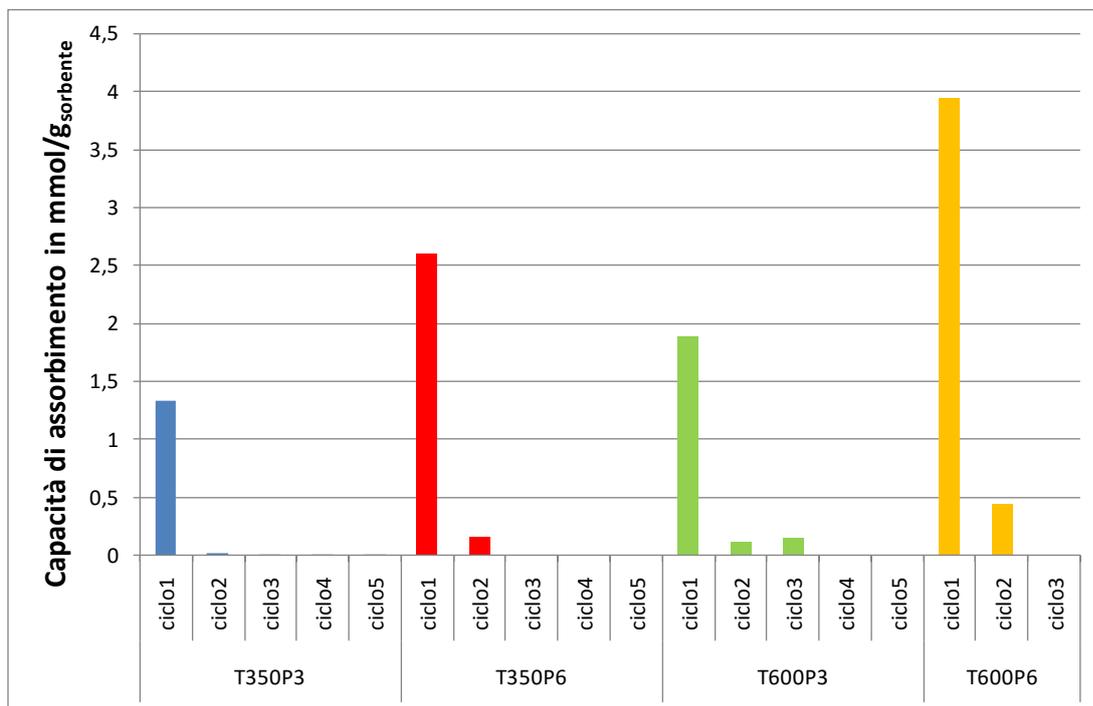


Figura F. 32 Capacità di assorbimento HT3K.

Appendice G: microanalisi (EDX)

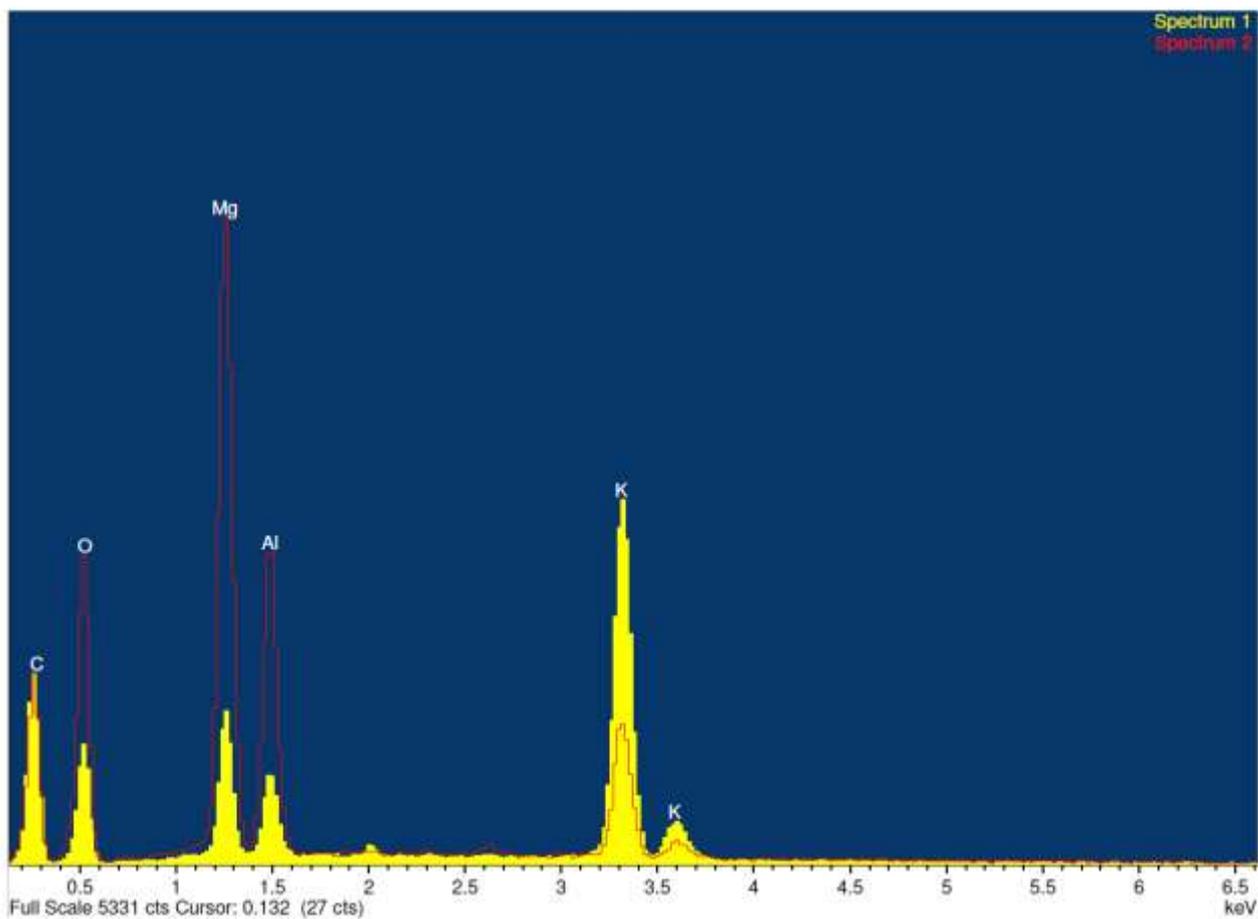
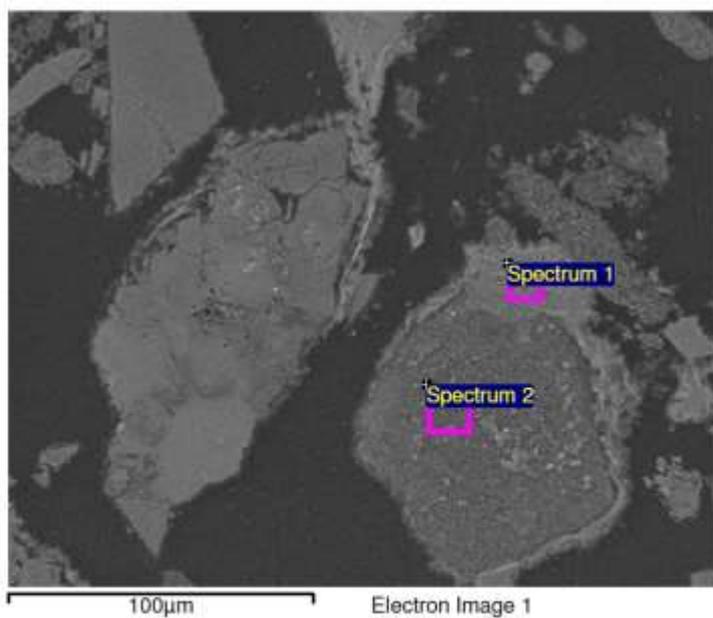


Figura G.1 Campione HT1K 500°C cross old_01

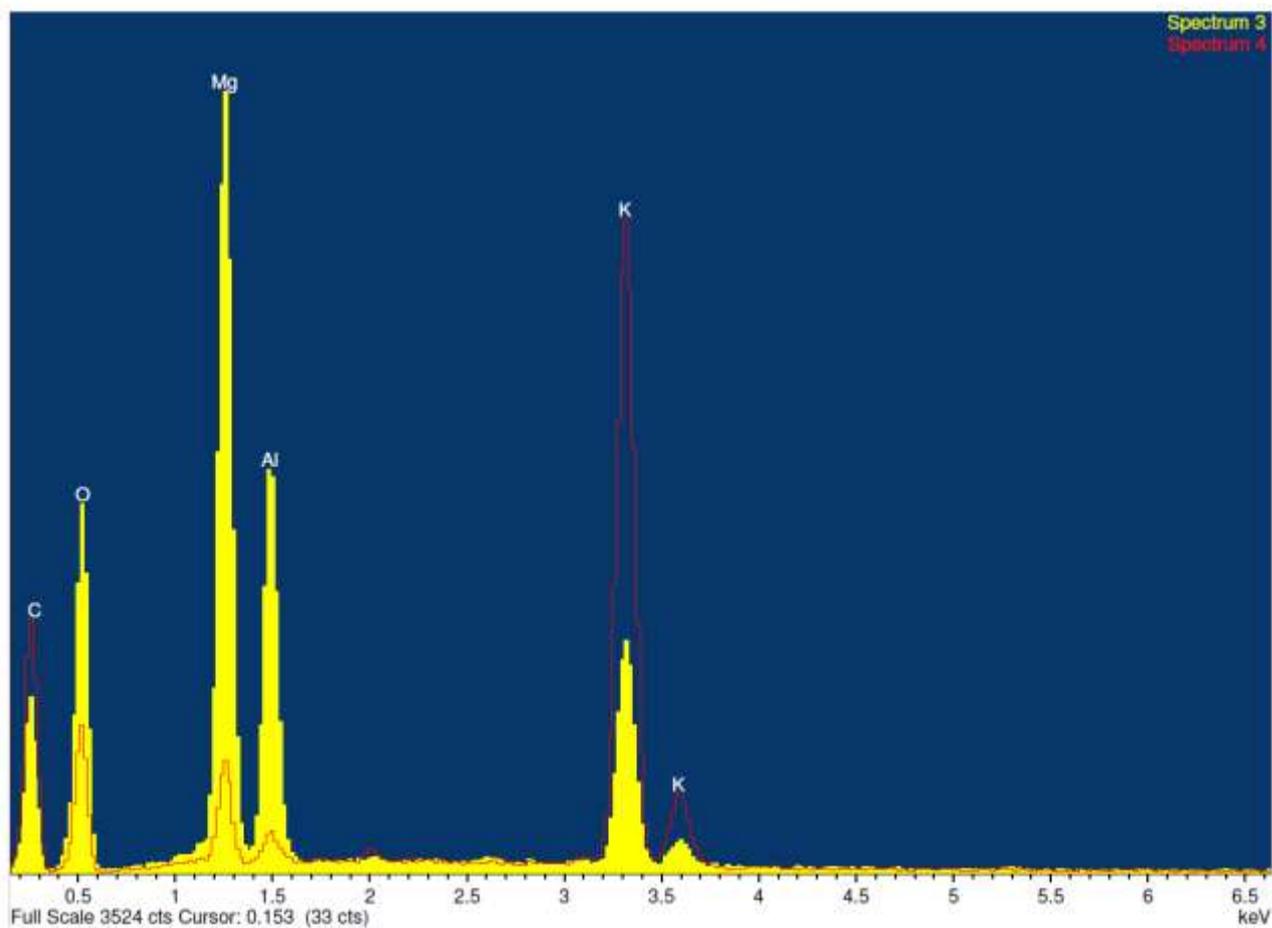
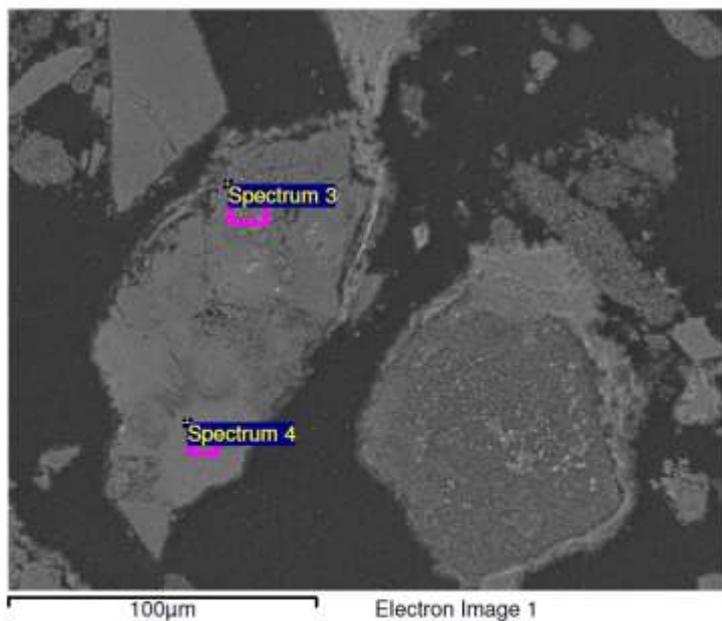


Figura G.2 Campione HT1K 500°C cross old_02

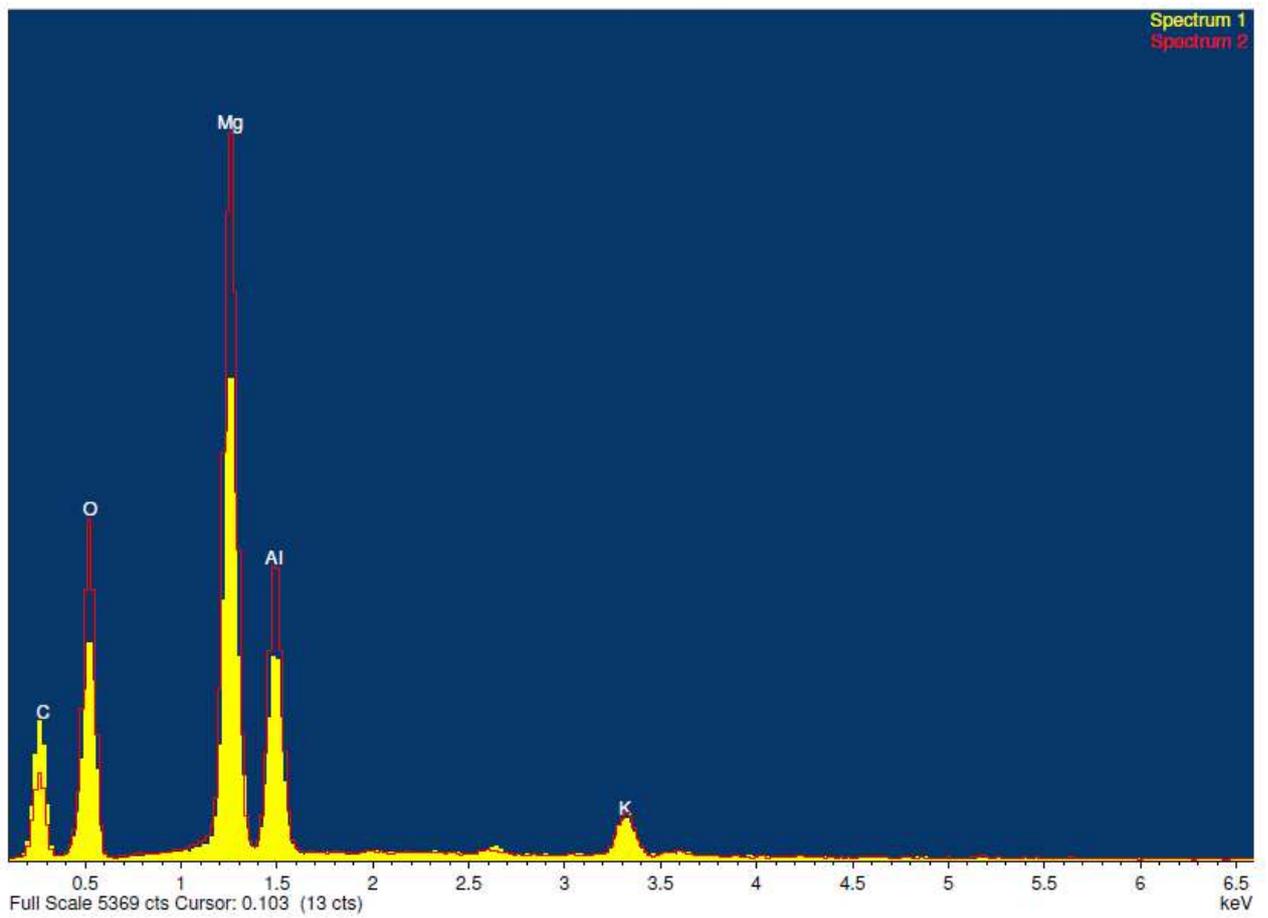
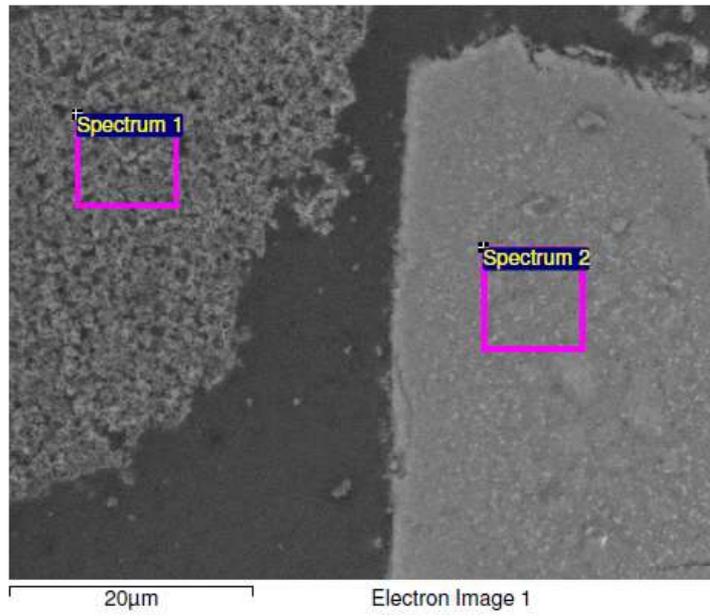


Figura G.3 Campione HT1K 500°C cross old_03

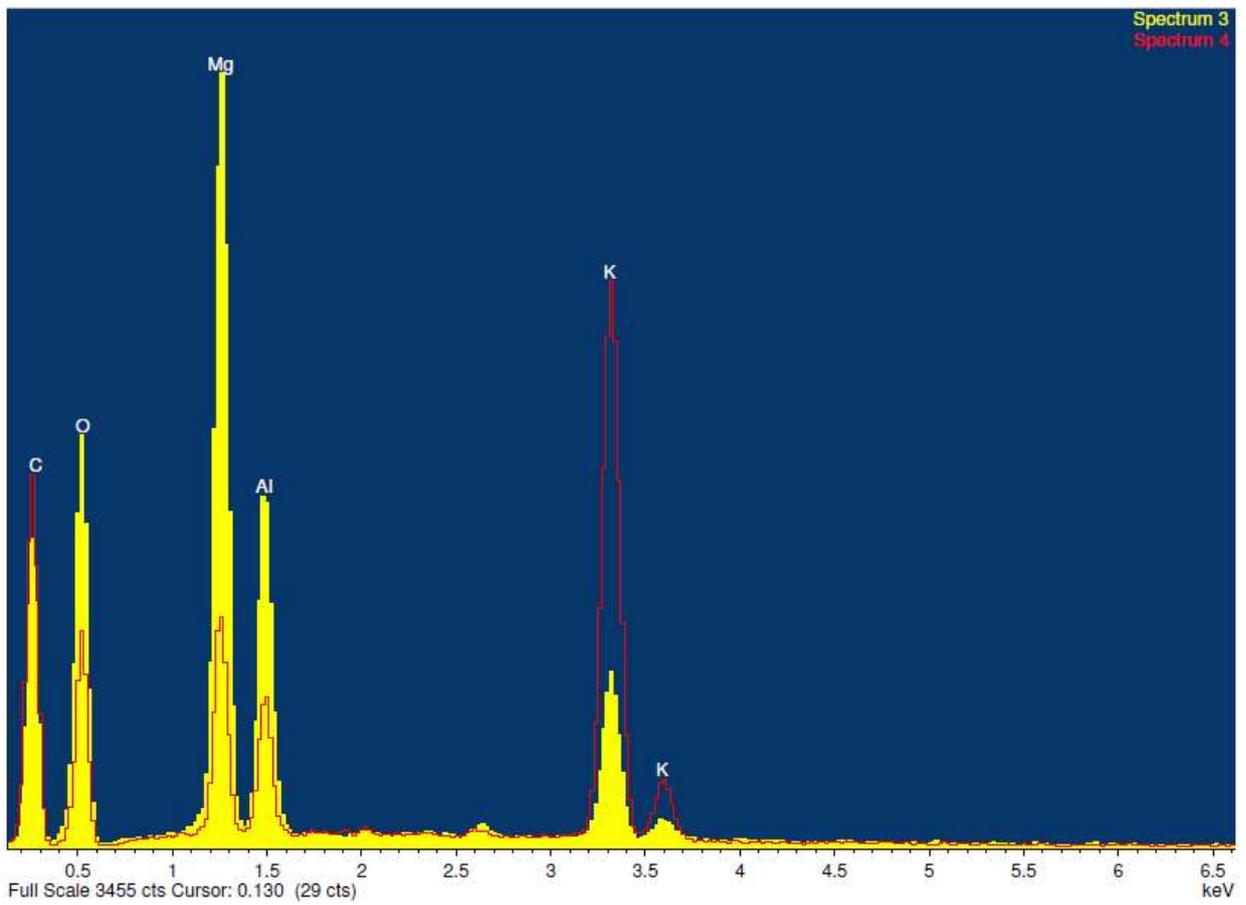
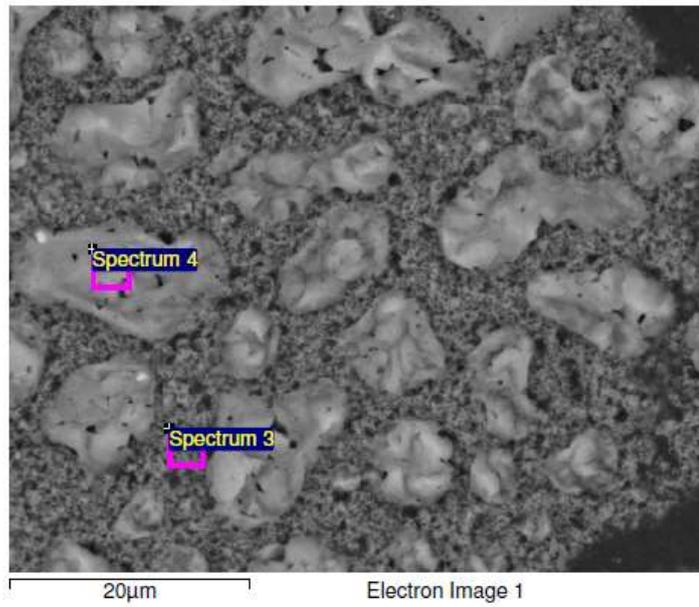


Figura G.4 Campione HT1K 500°C cross old_04

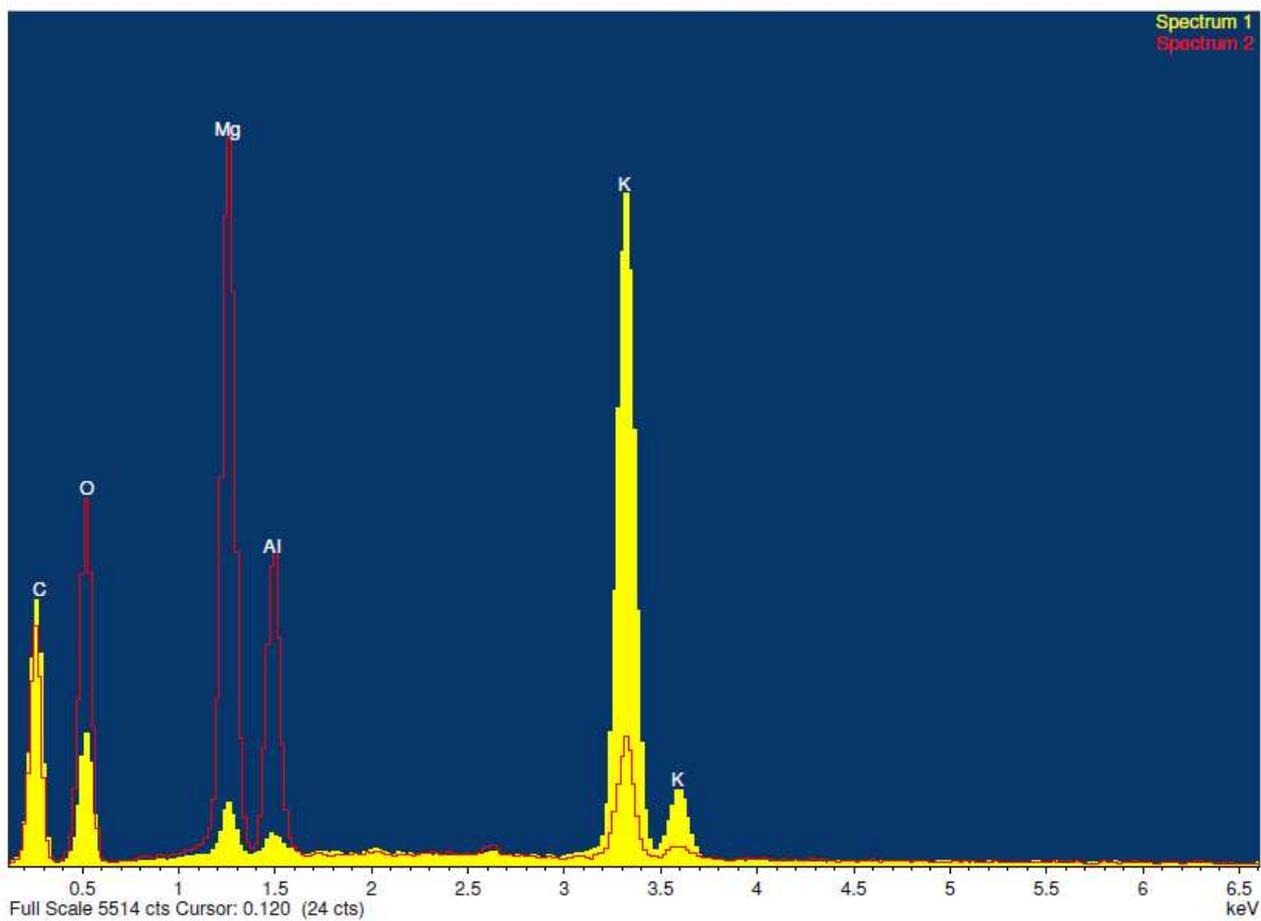
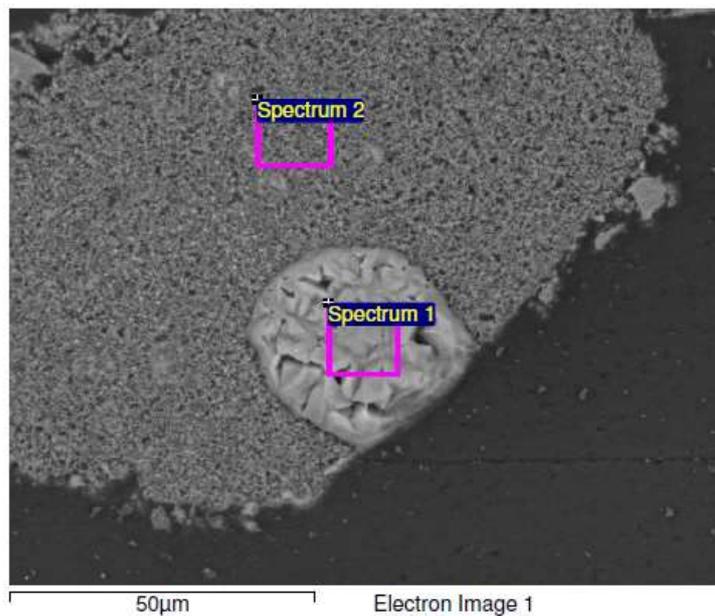


Figura G.5 Campione HT1K 500°C cross_05

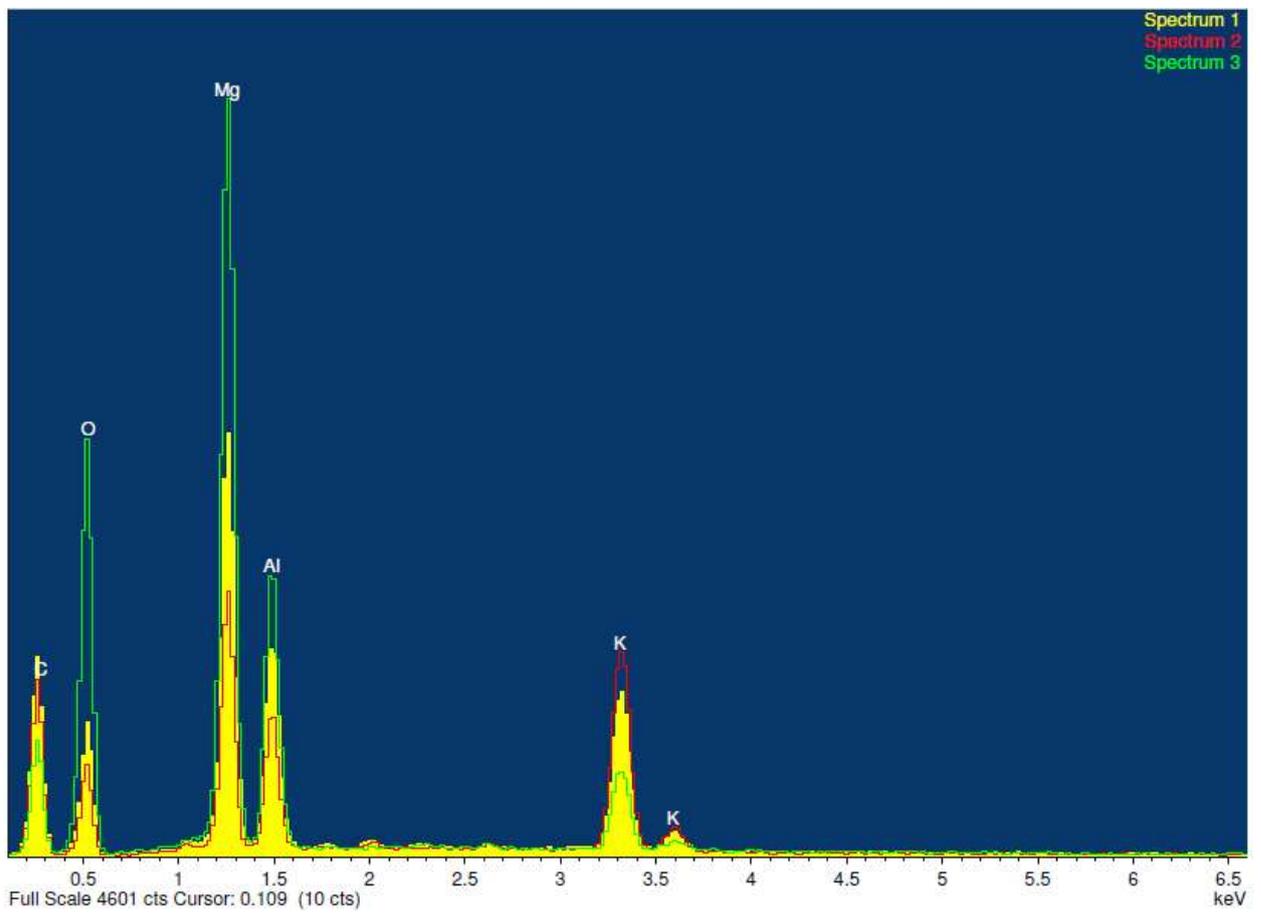
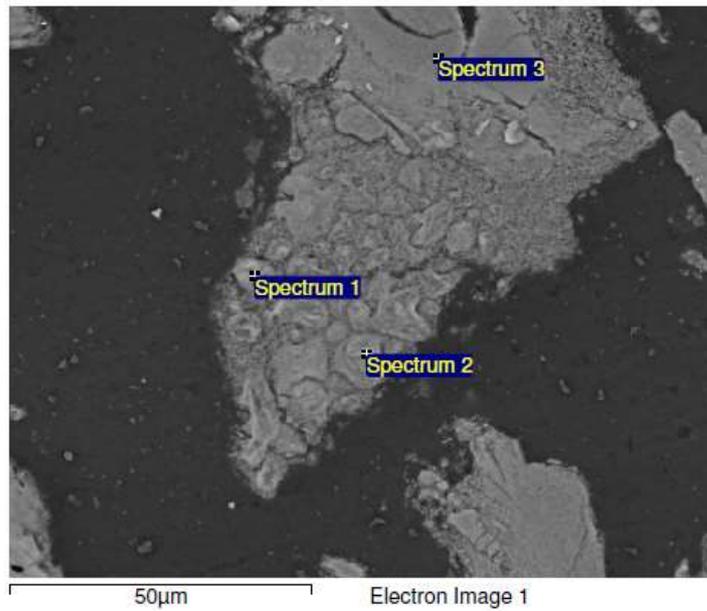


Figura G.6 Campione HT1K 500°C cross_06

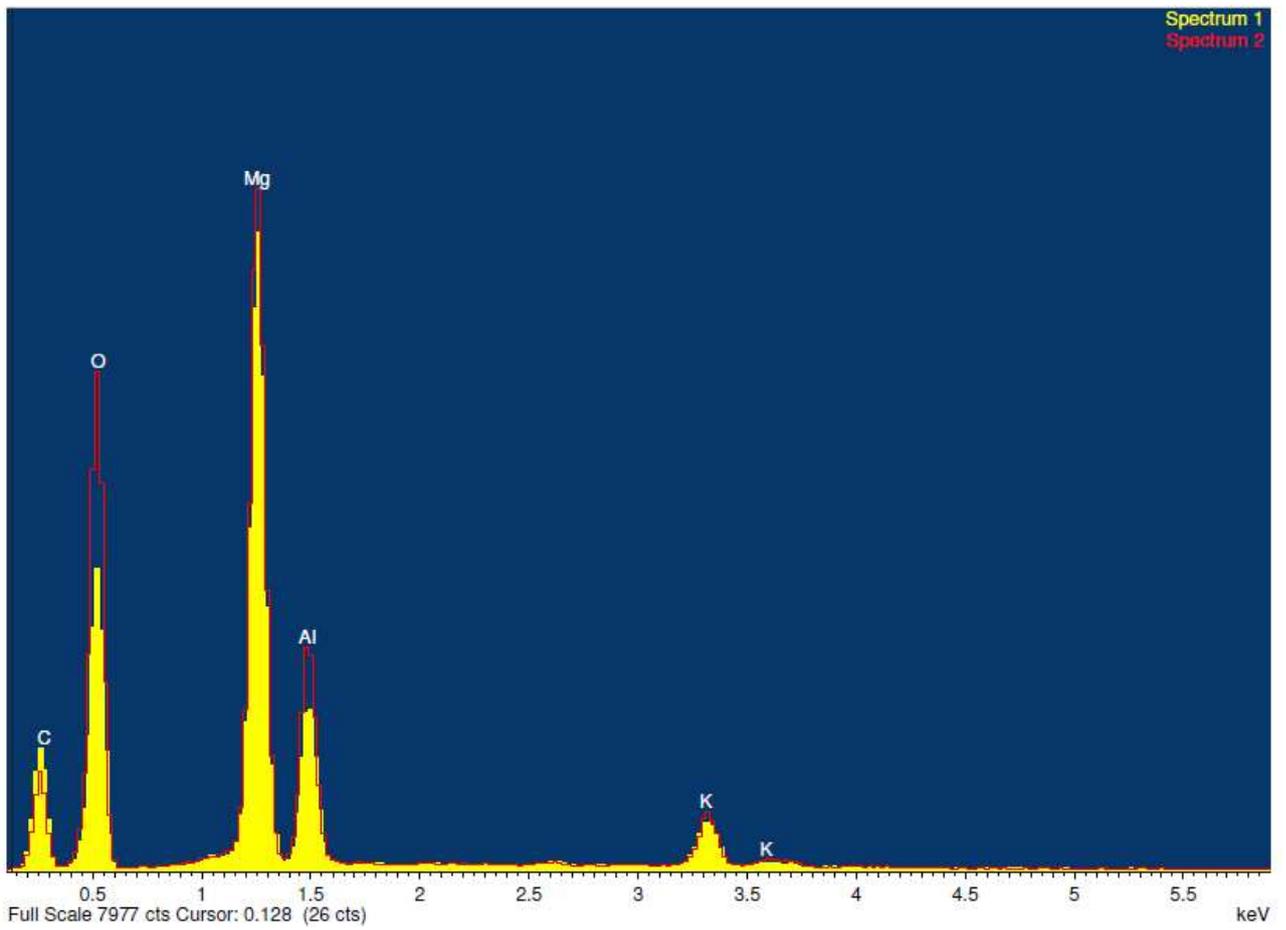
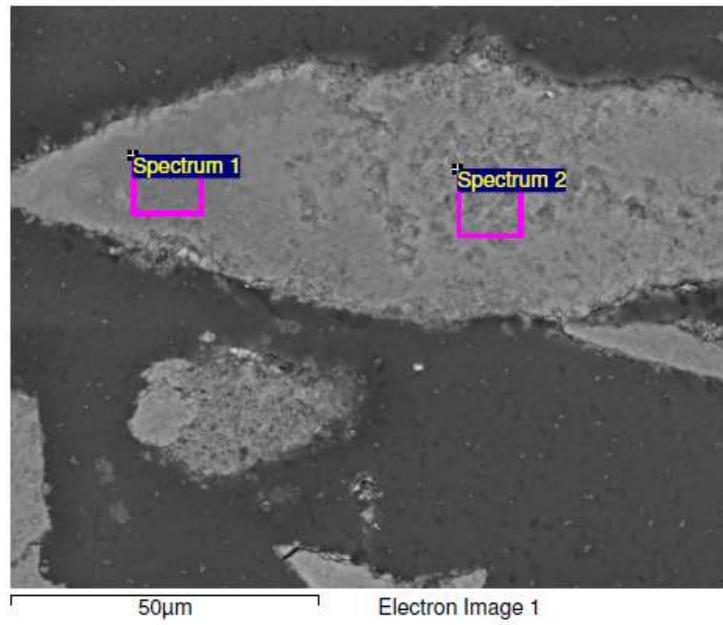


Figura G.7 Campione HT1K 500°C cross 2_01

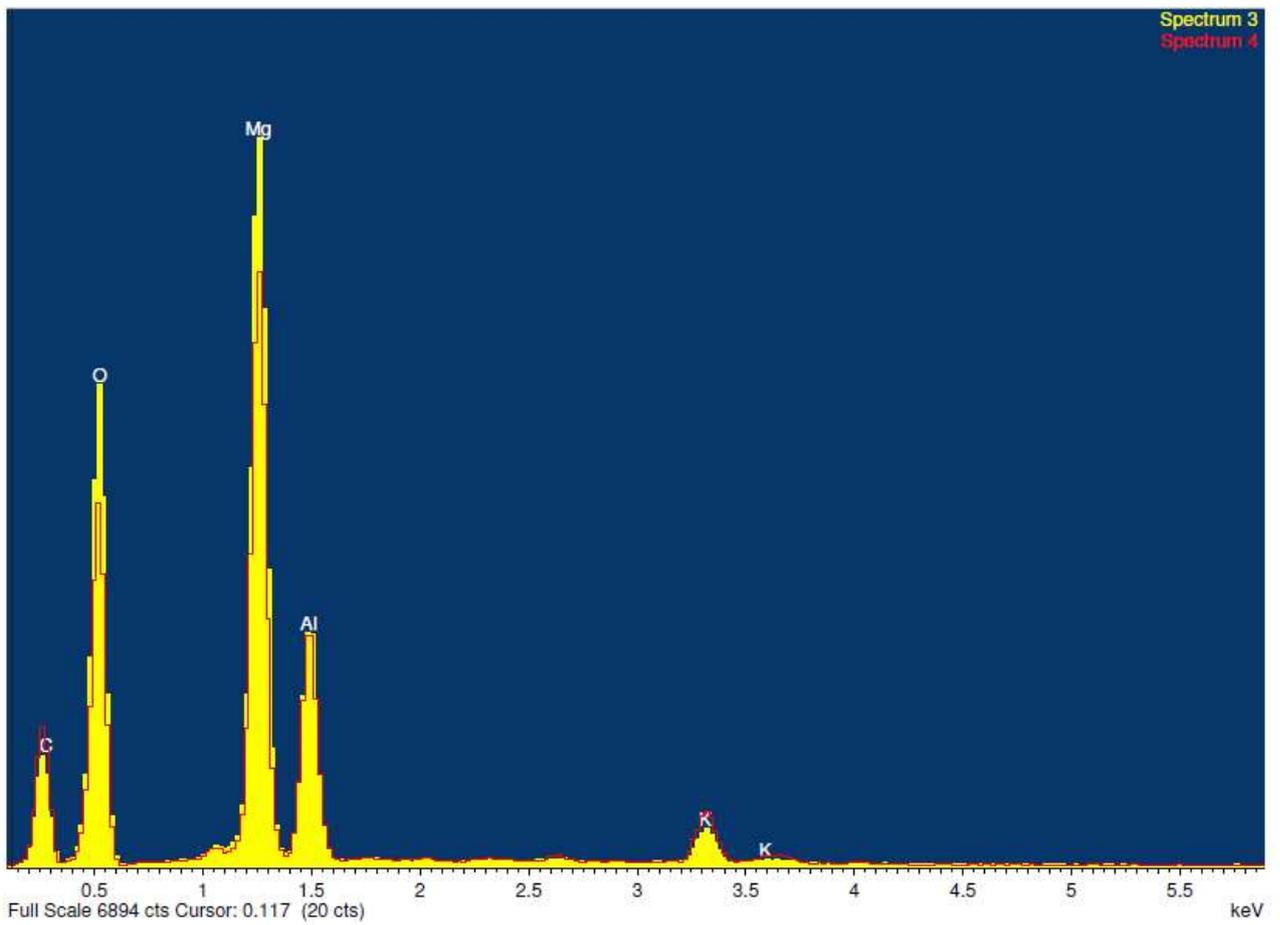
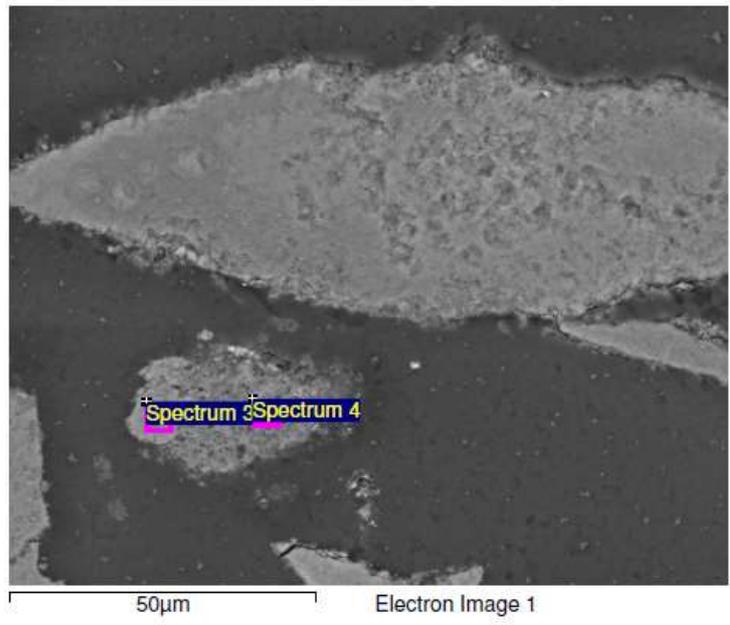


Figura G.8 Campione HT1K 500°C cross 2_02

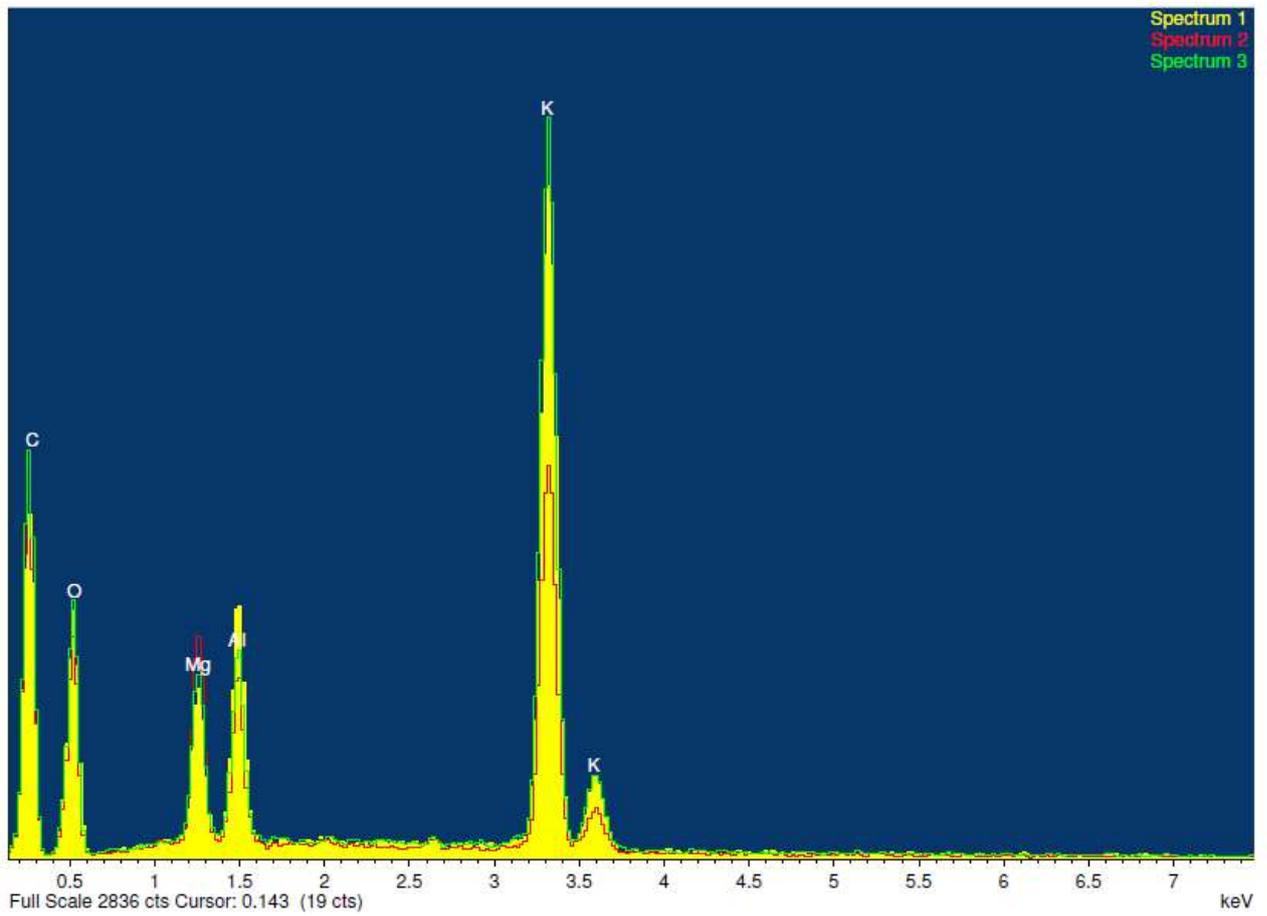
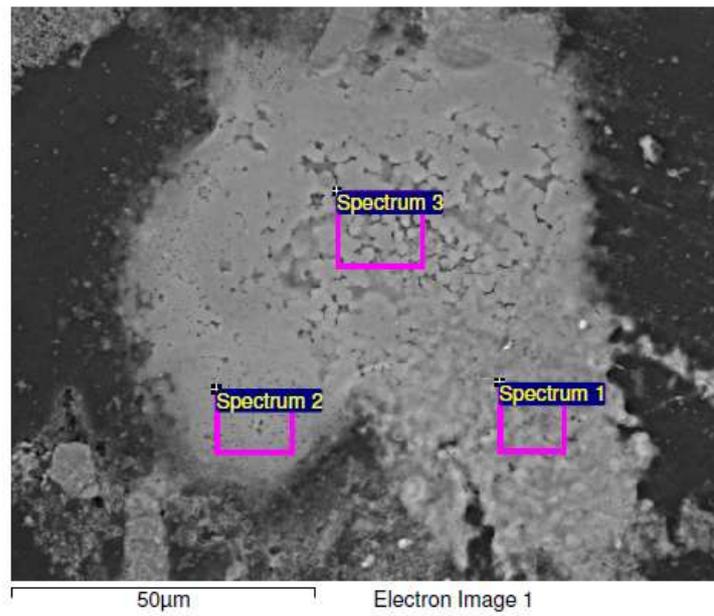


Figura G.9 Campione HT1K 500°C cross 2_03

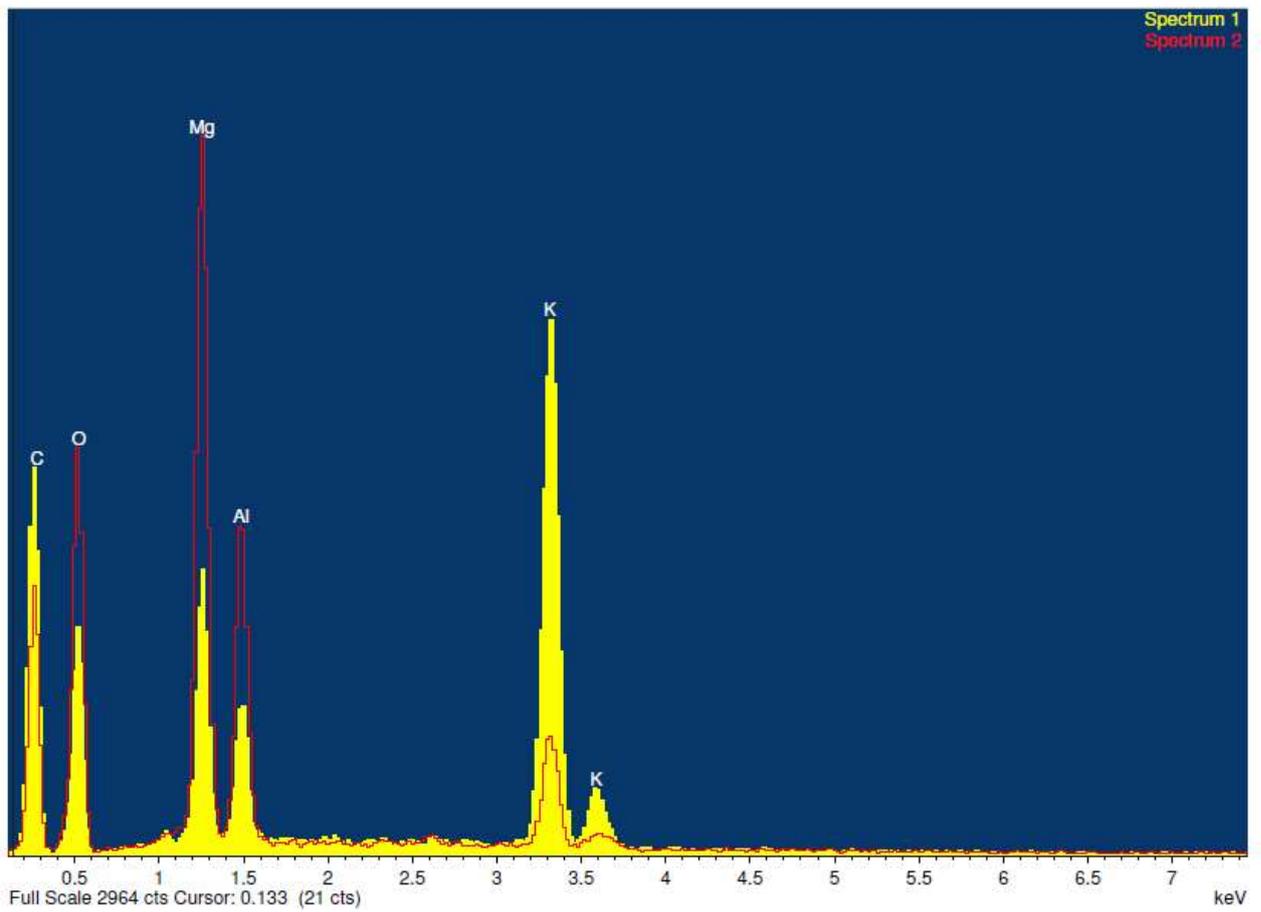
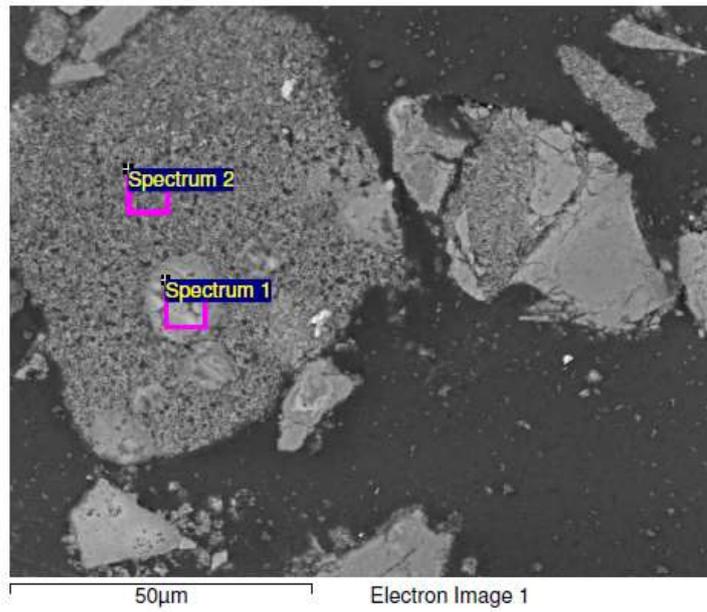


Figura G.10 Campione HT1K 500°C cross 2_04

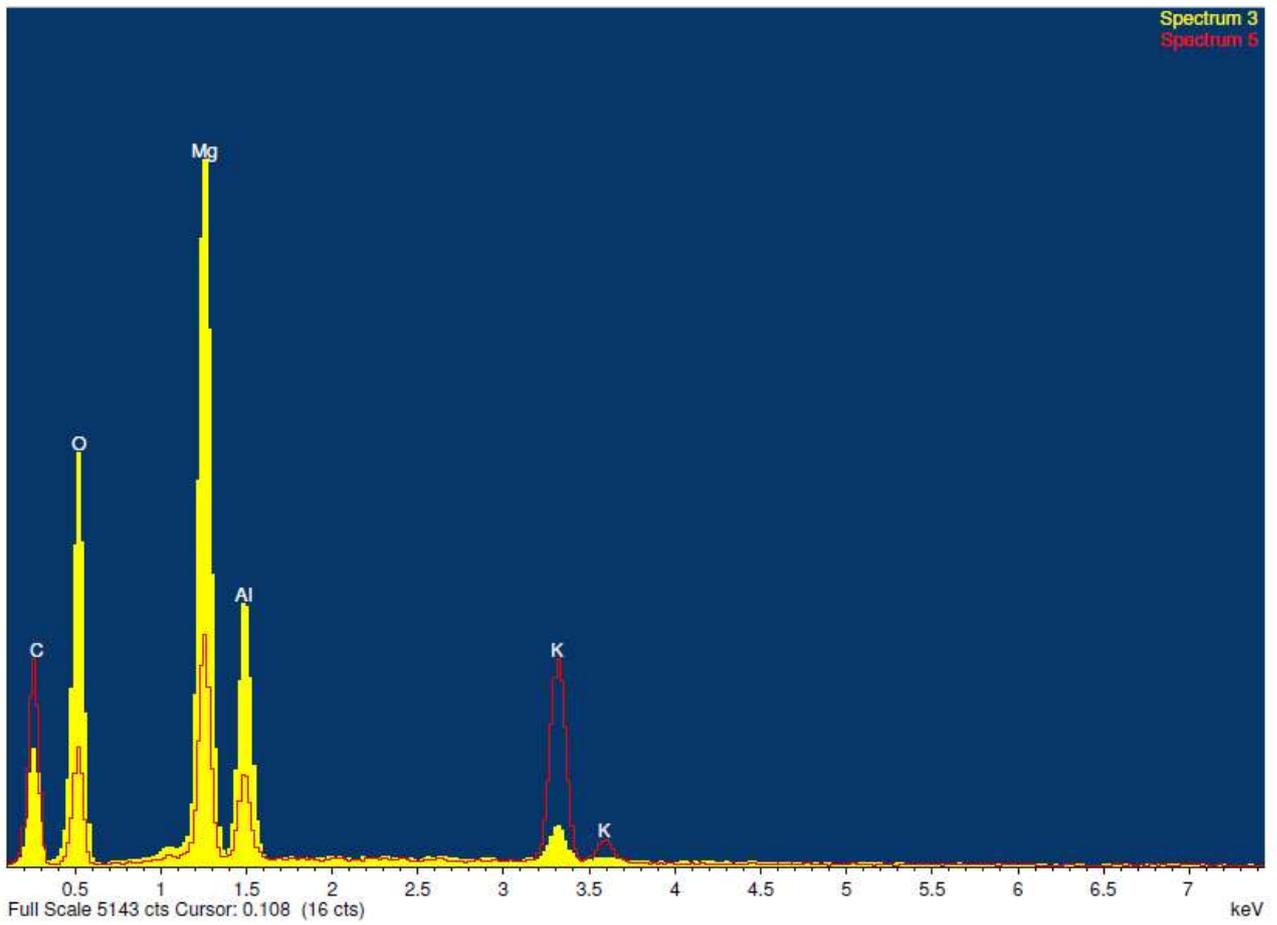
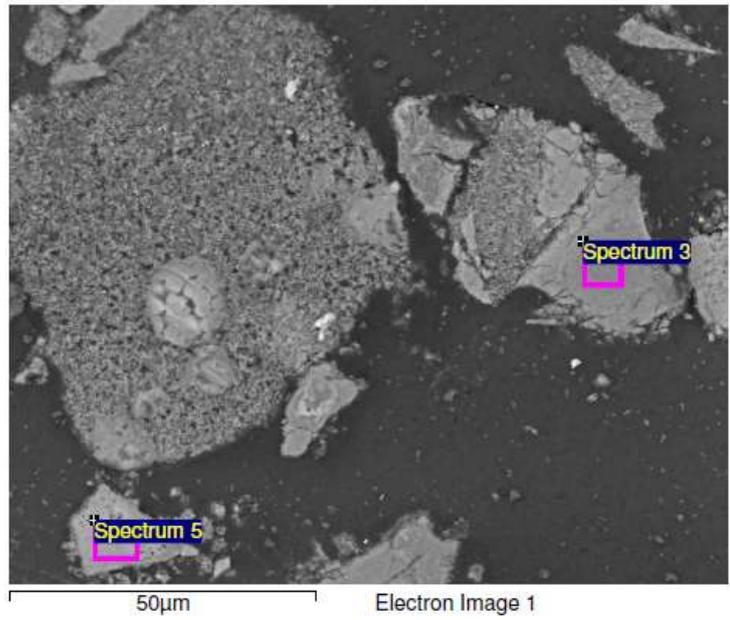


Figura G.11 Campione HT1K 500°C cross 2_05

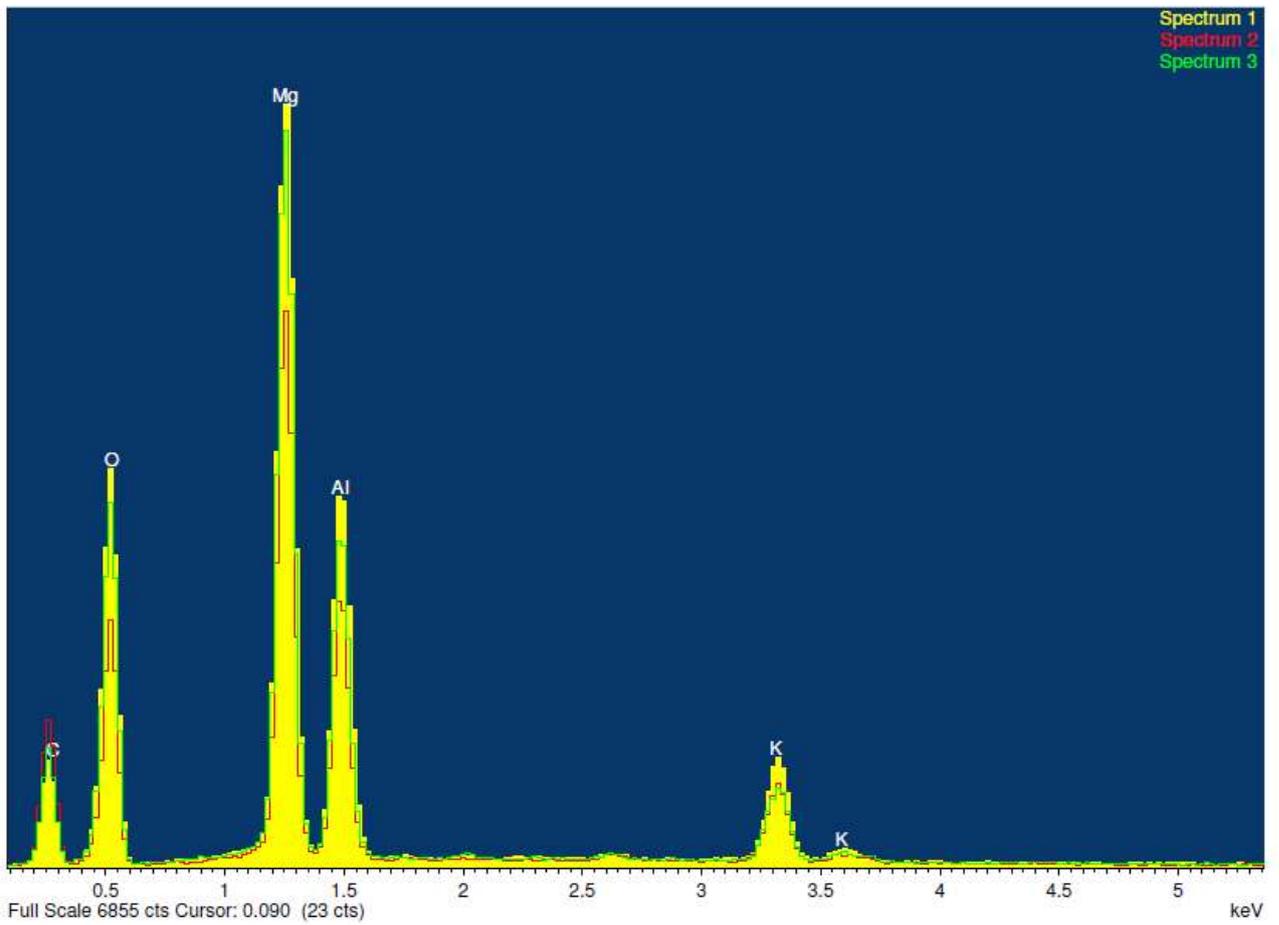
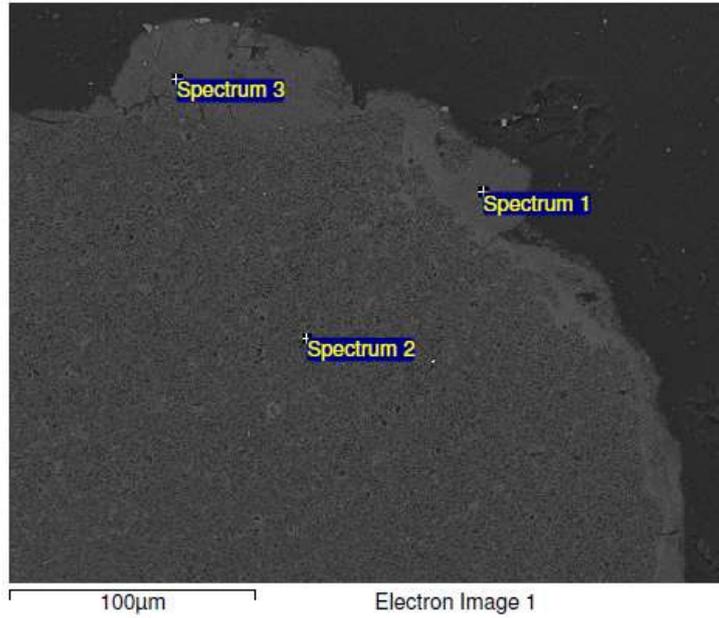


Figura G.12 Campione HT1K 350°C 3 bar cross old_01

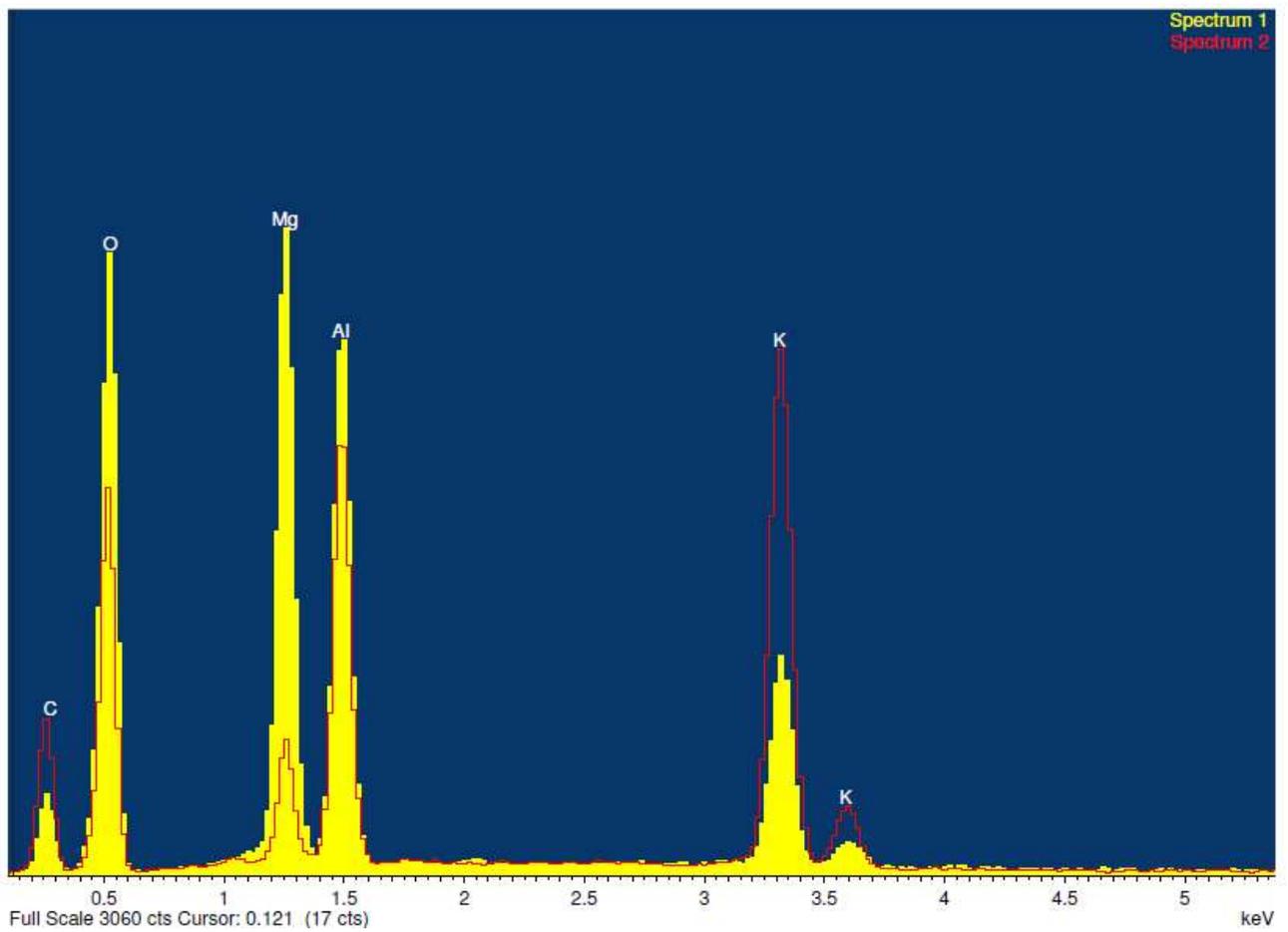
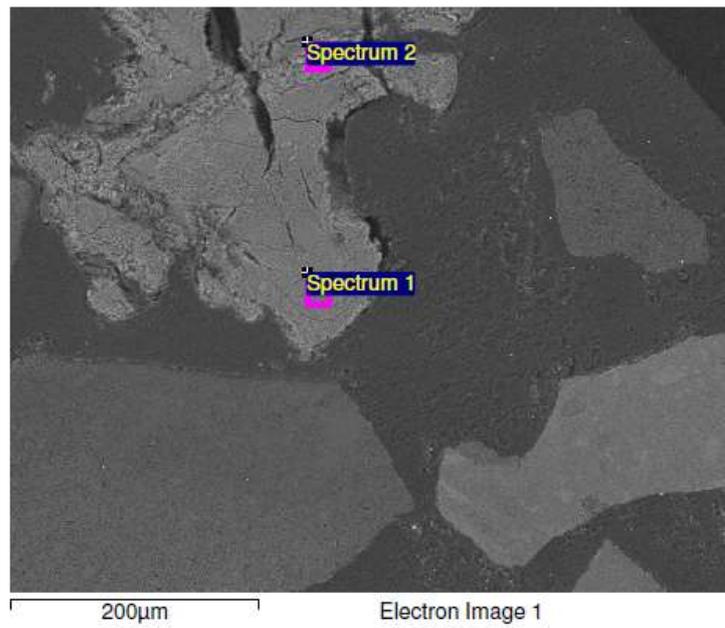


Figura G.13 Campione HT1K 350°C 3 bar cross old_02

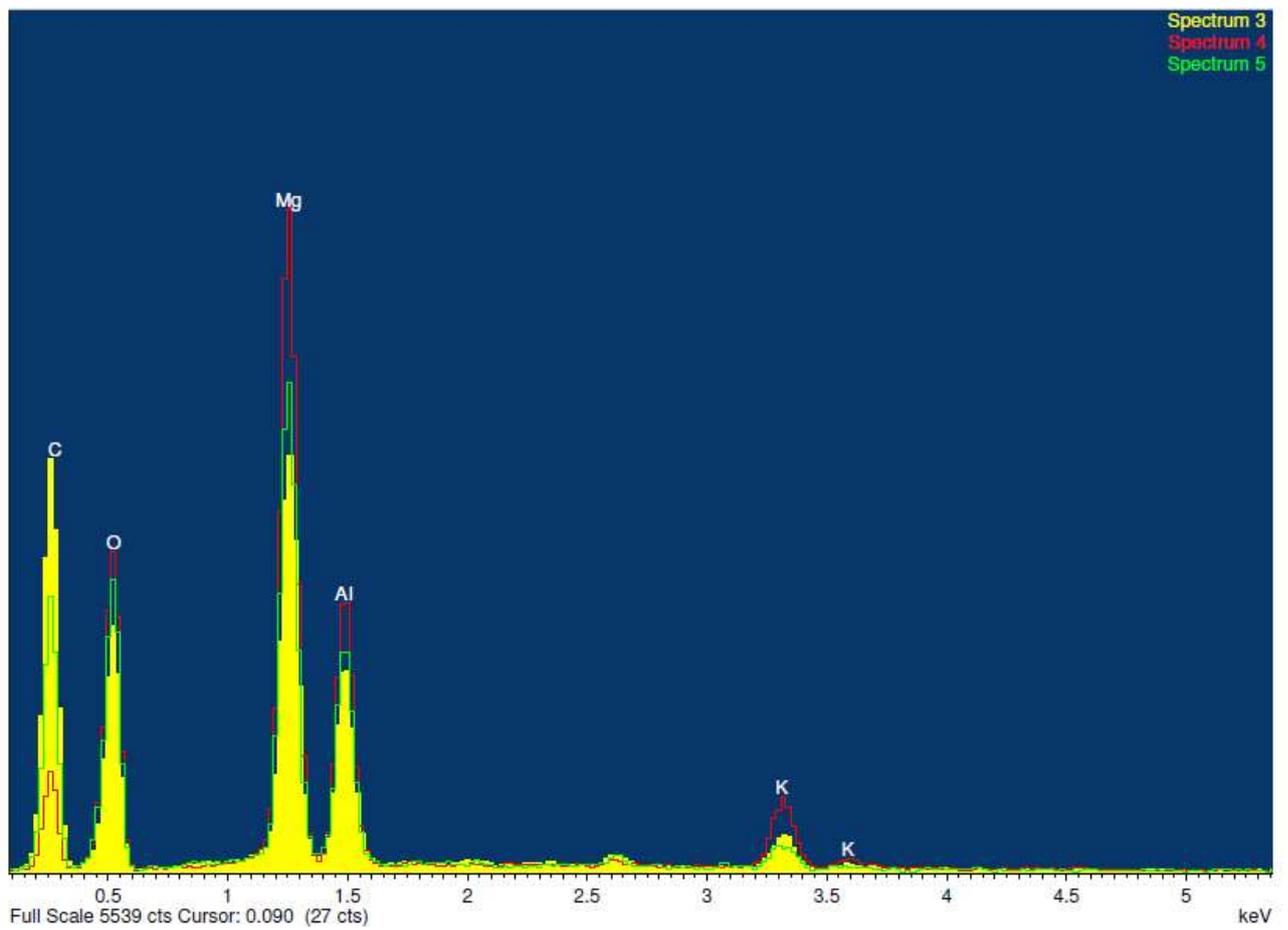
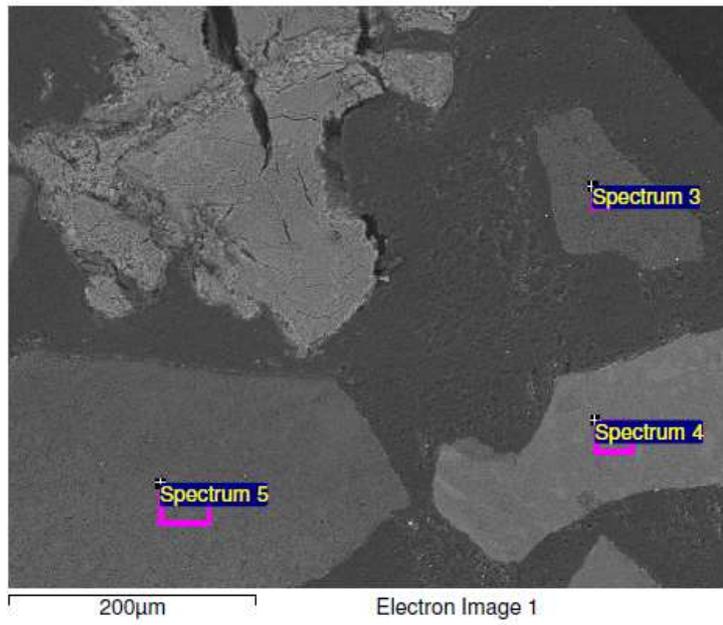


Figura G.14 Campione HT1K 350°C 3 bar cross old_03

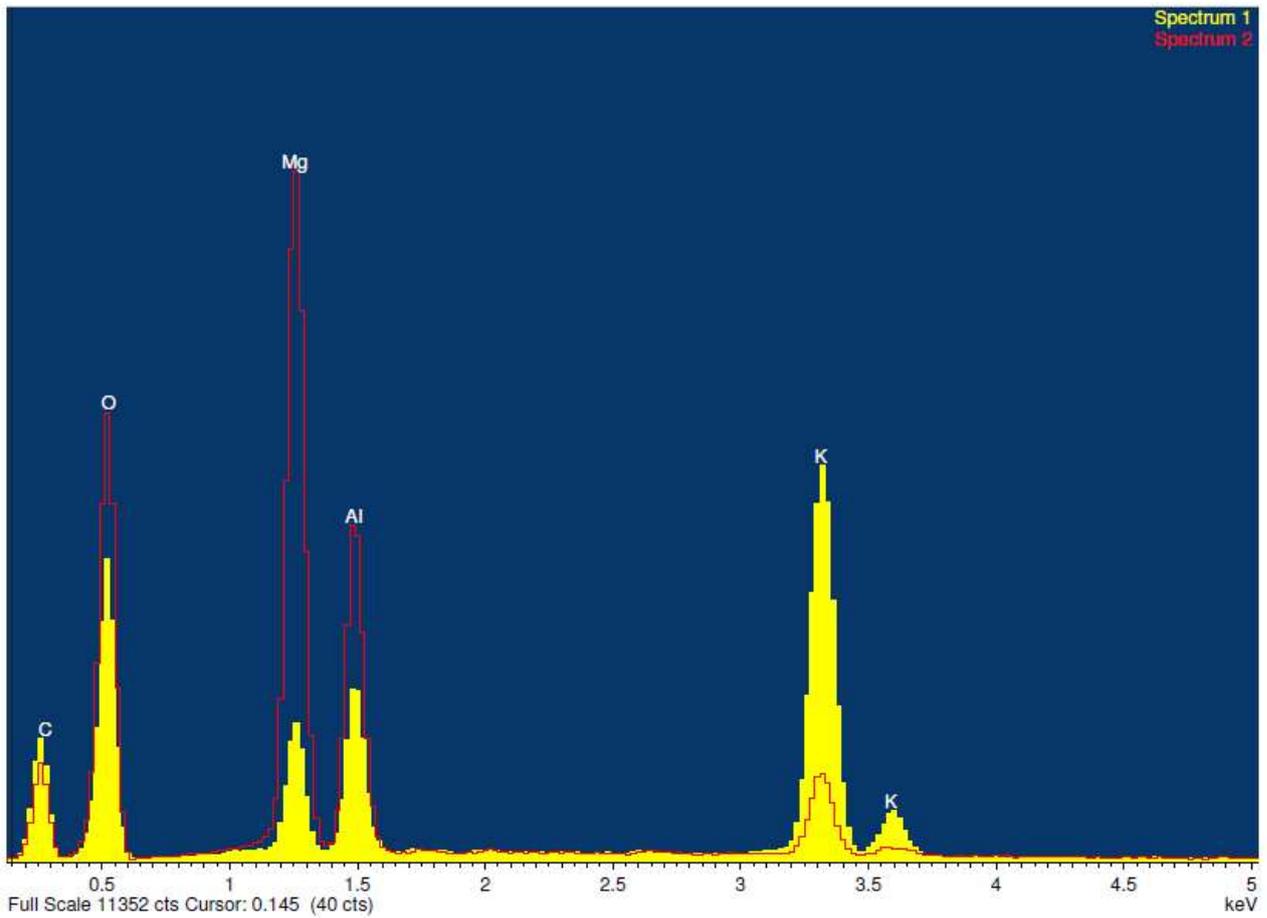
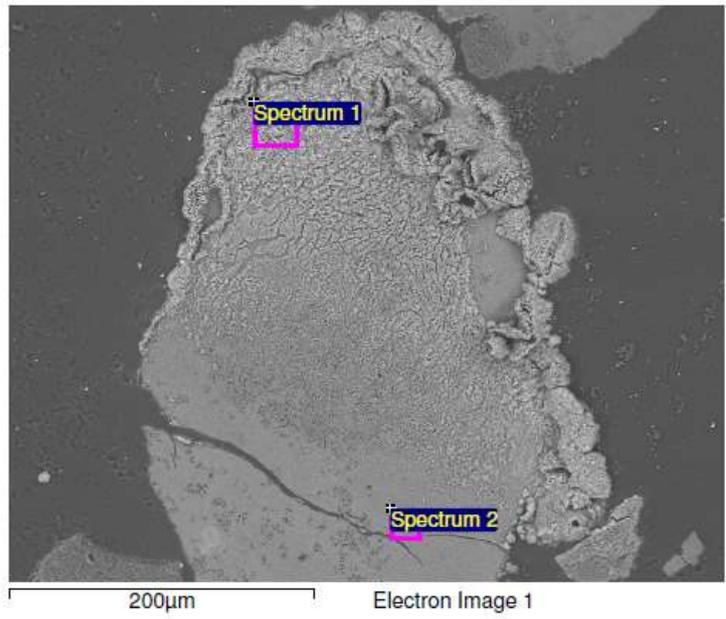


Figura G.15 Campione HT1K 350°C 3 bar cross_04

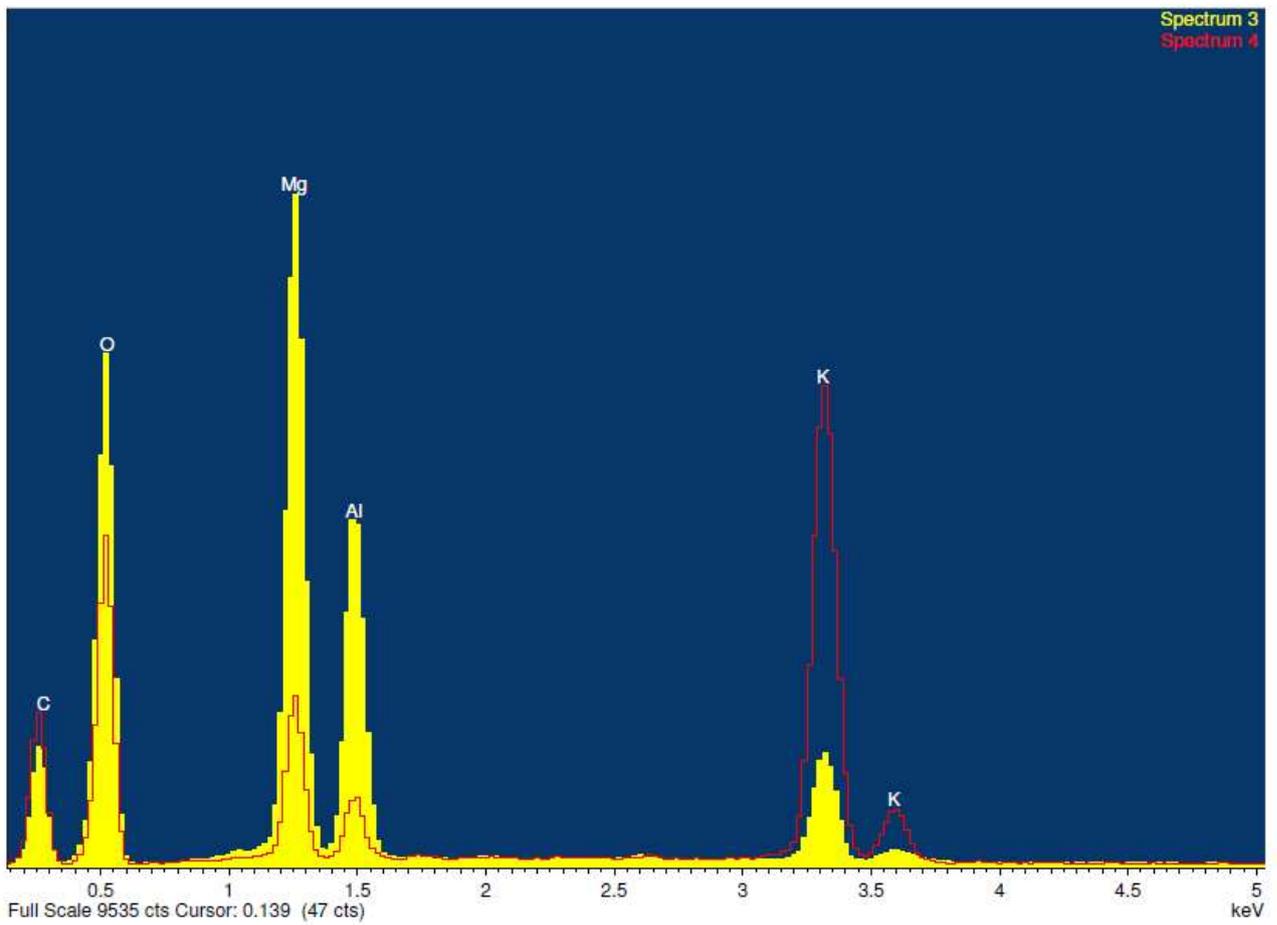
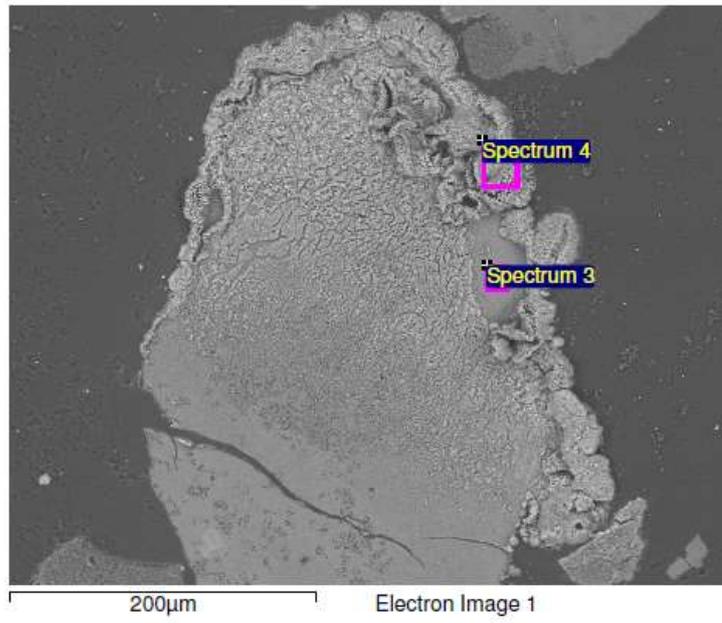


Figura G.16 Campione HT1K 350°C 3 bar cross_05

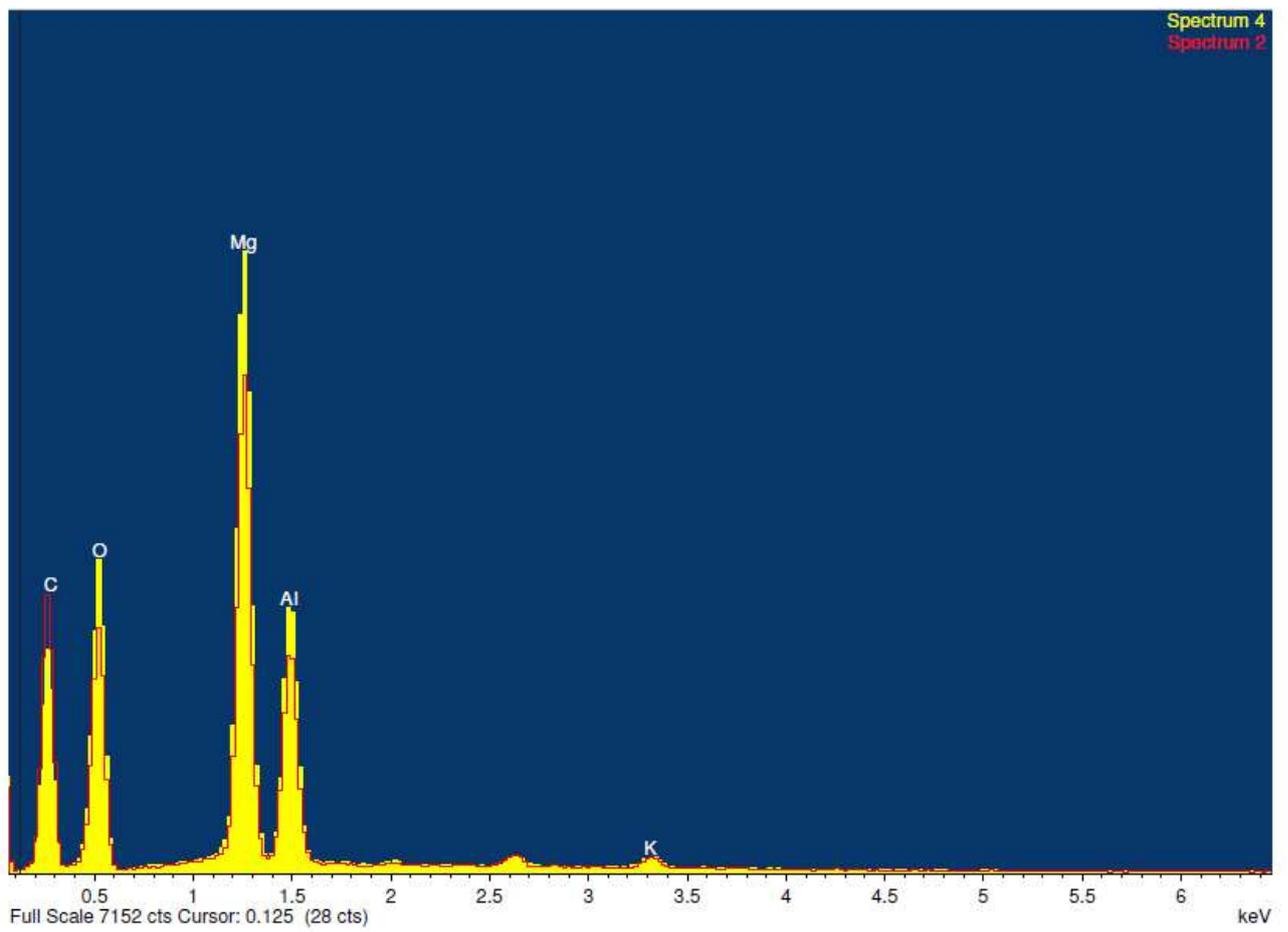
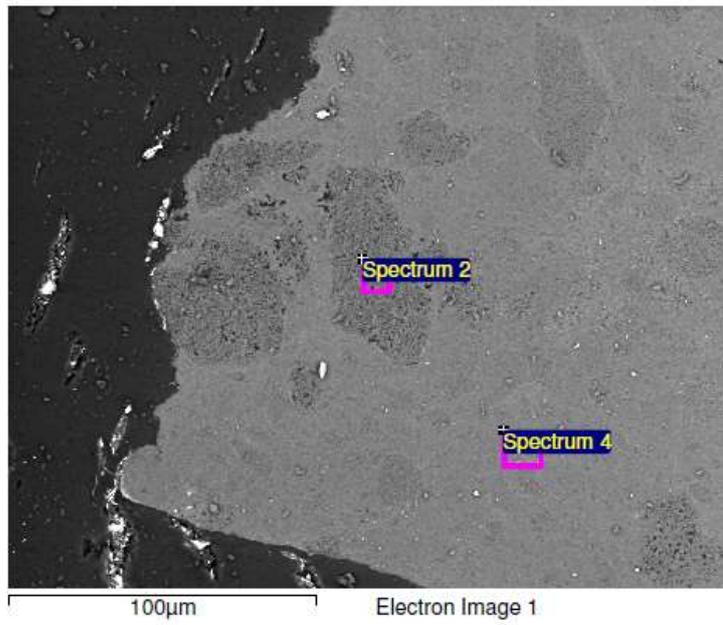


Figura G.17 Campione HT1K 350°C 3 bar cross_06

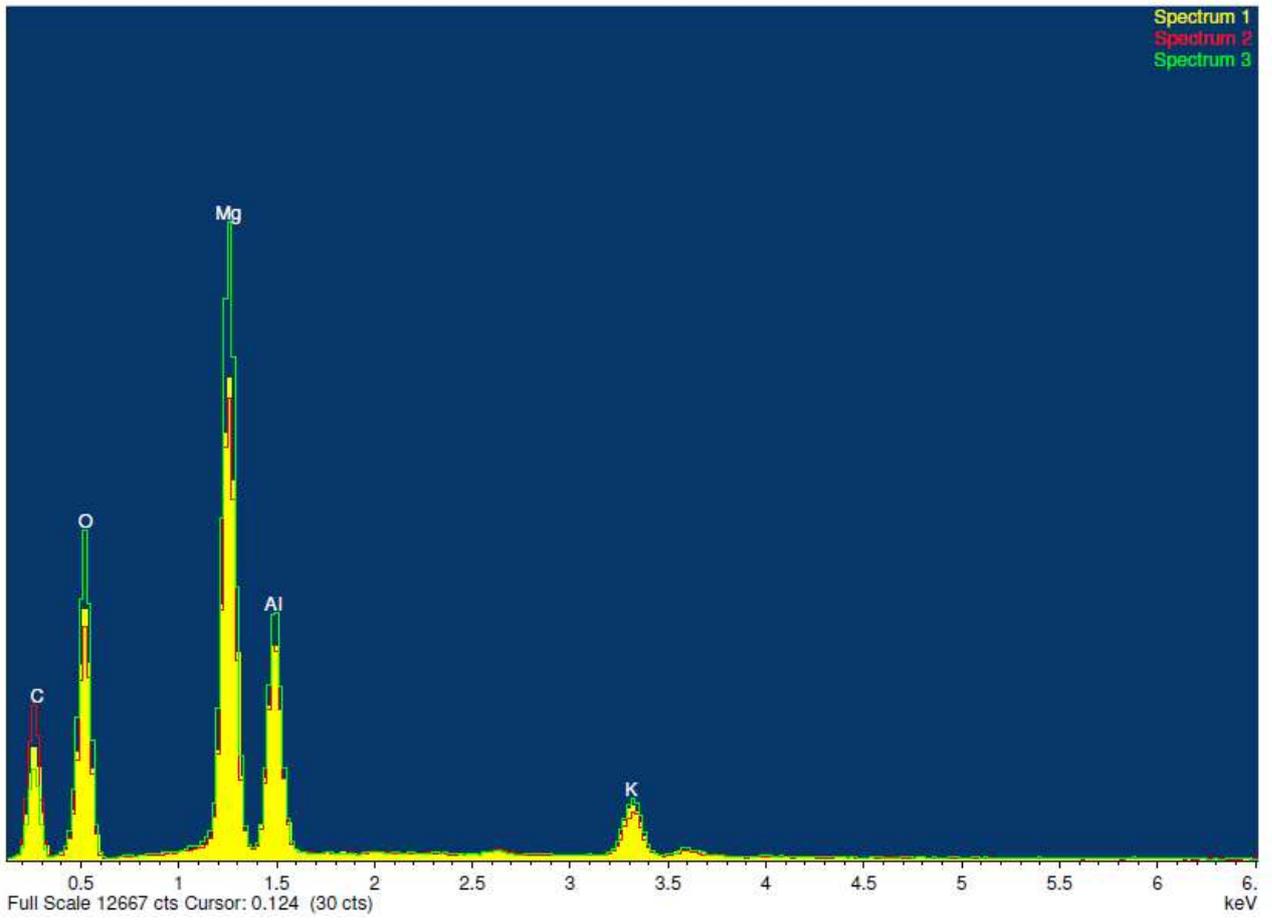
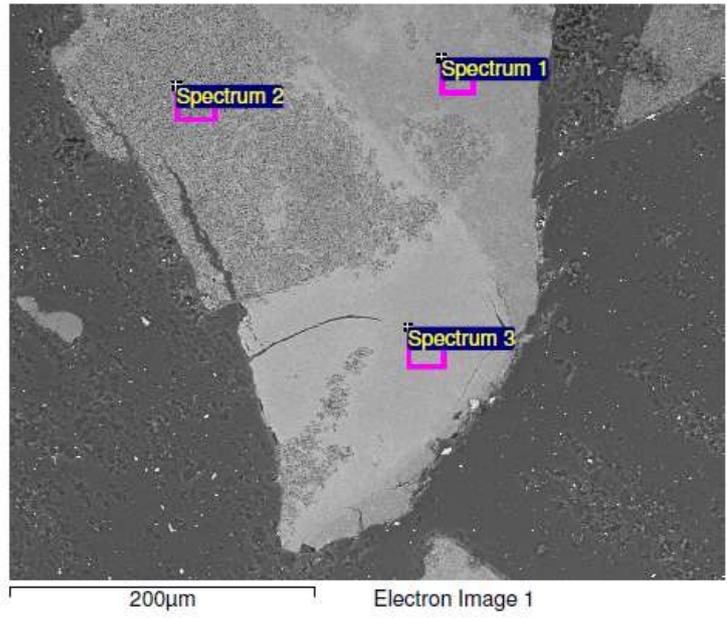


Figura G.18 Campione HT1K 350°C 3 bar cross_07

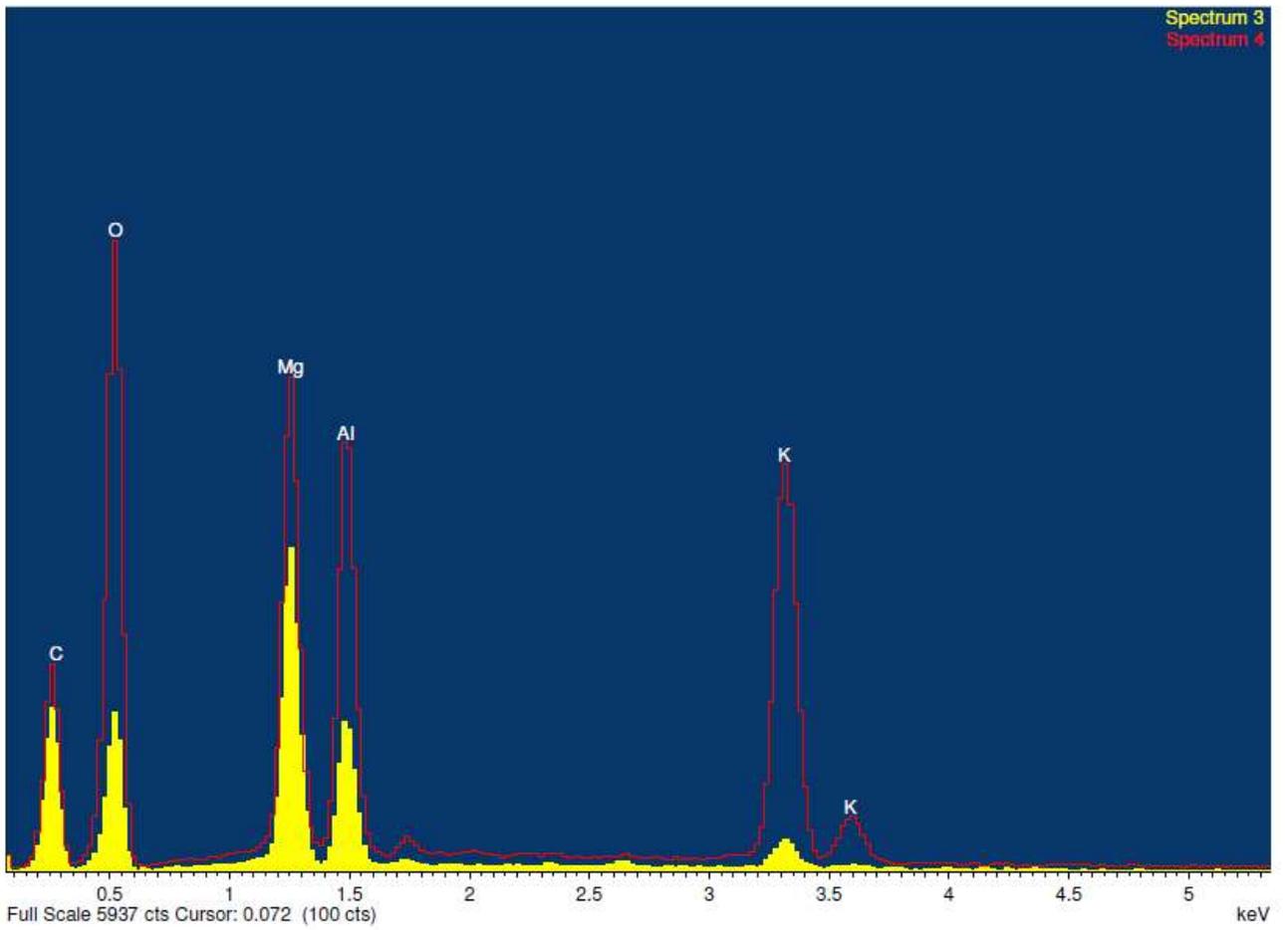
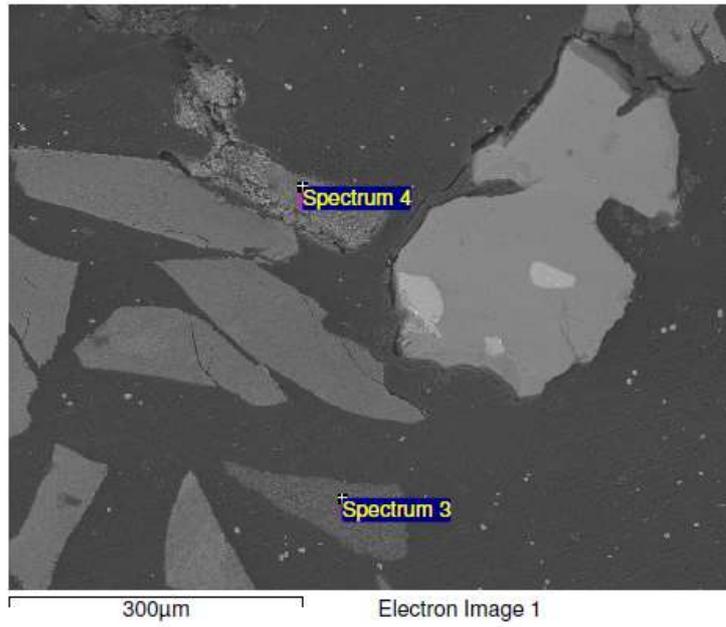


Figura G.19 Campione HT1K 350°C 6 bar cross old_01

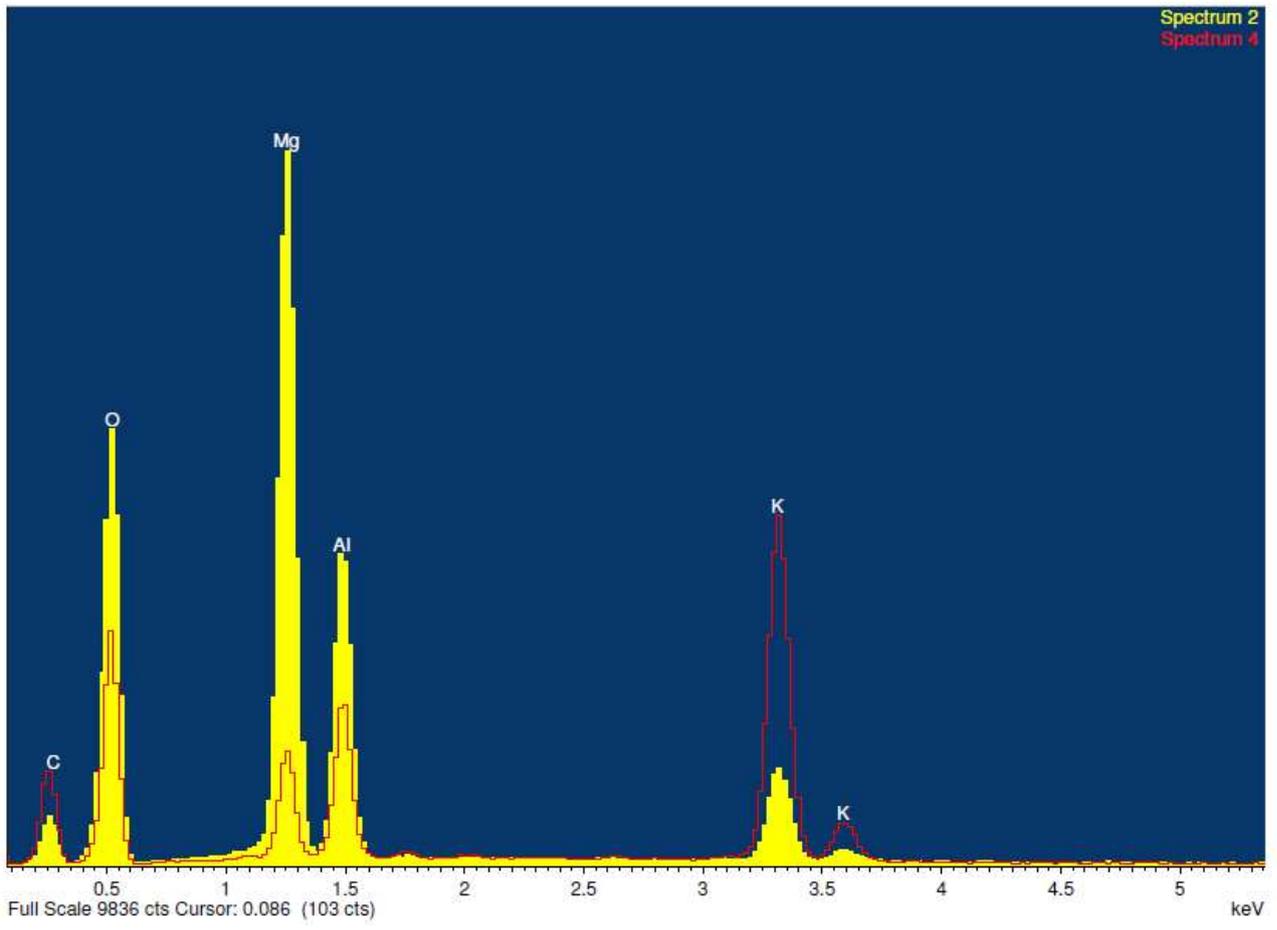
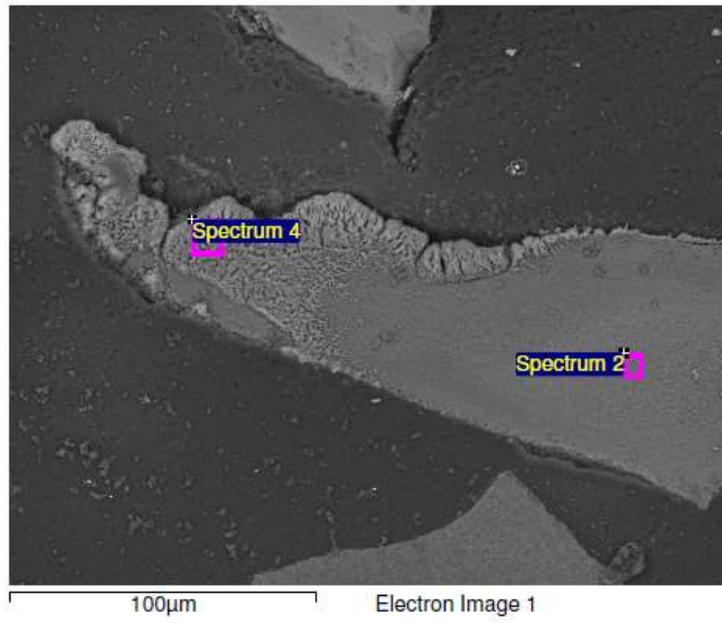


Figura G.20 Campione HT1K 350°C 6 bar cross old_02

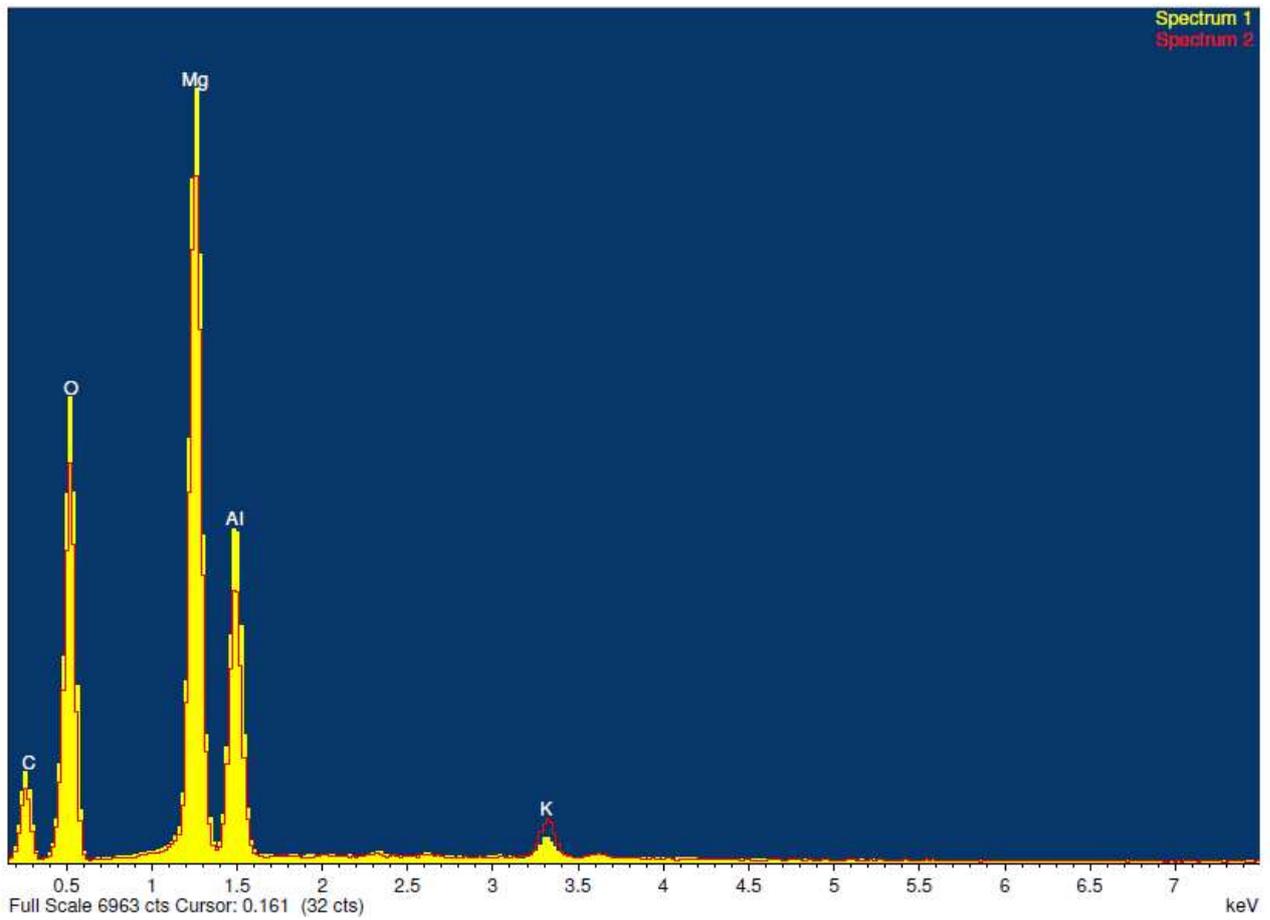
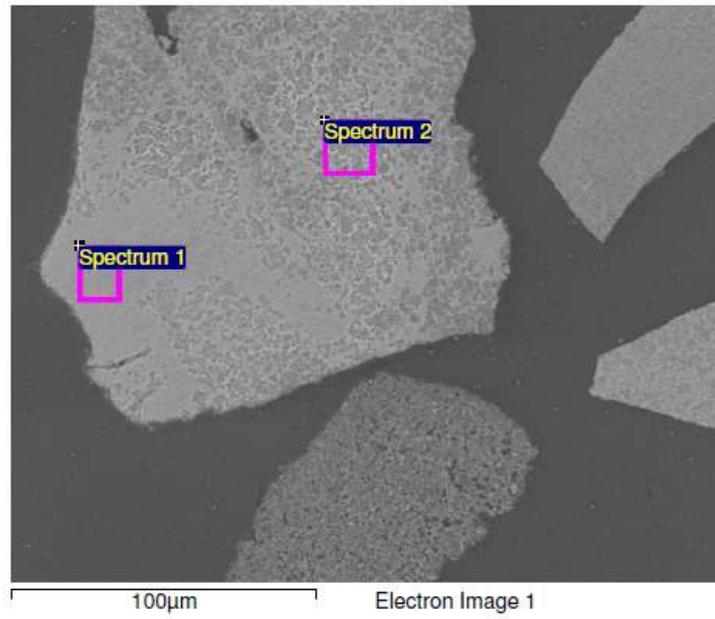


Figura G.21 Campione HT1K 350°C 6 bar cross bis_01

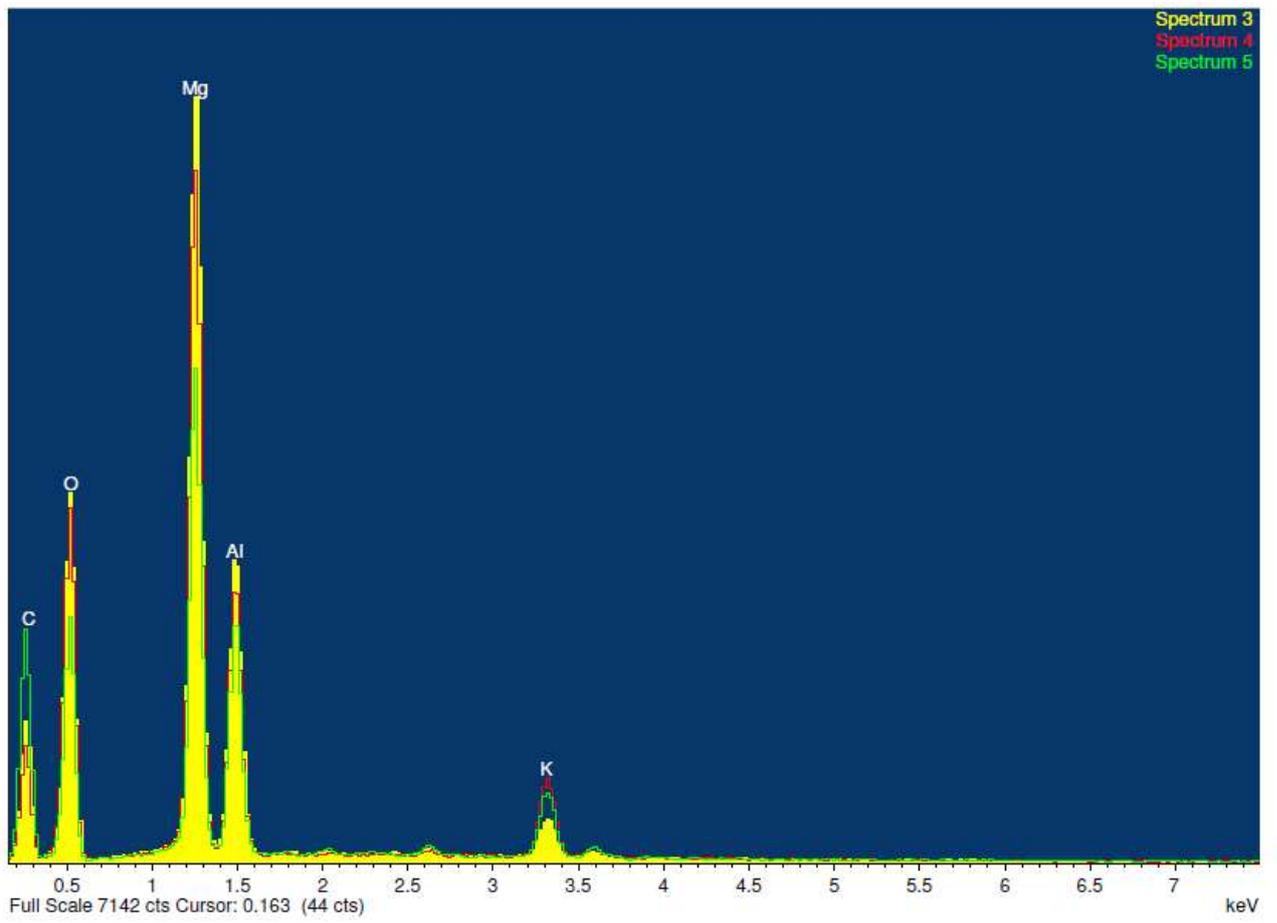
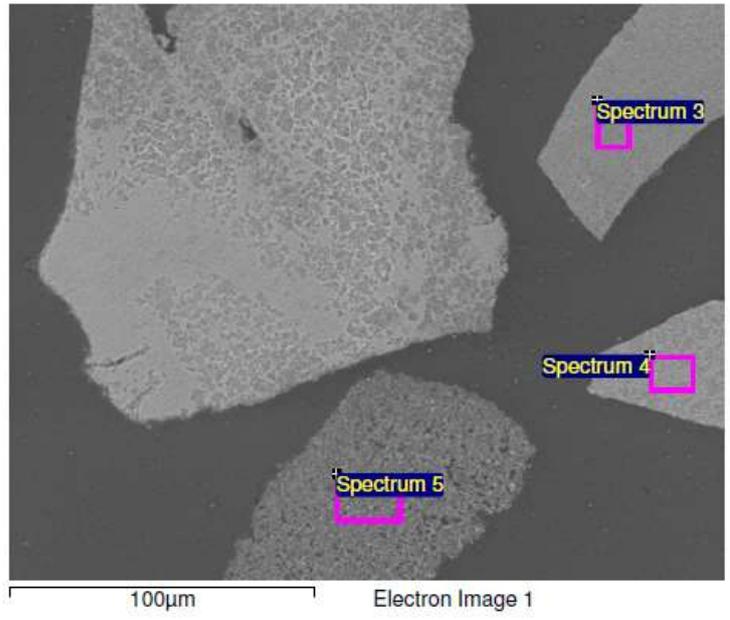


Figura G.22 Campione HT1K 350°C 6 bar cross bis_02

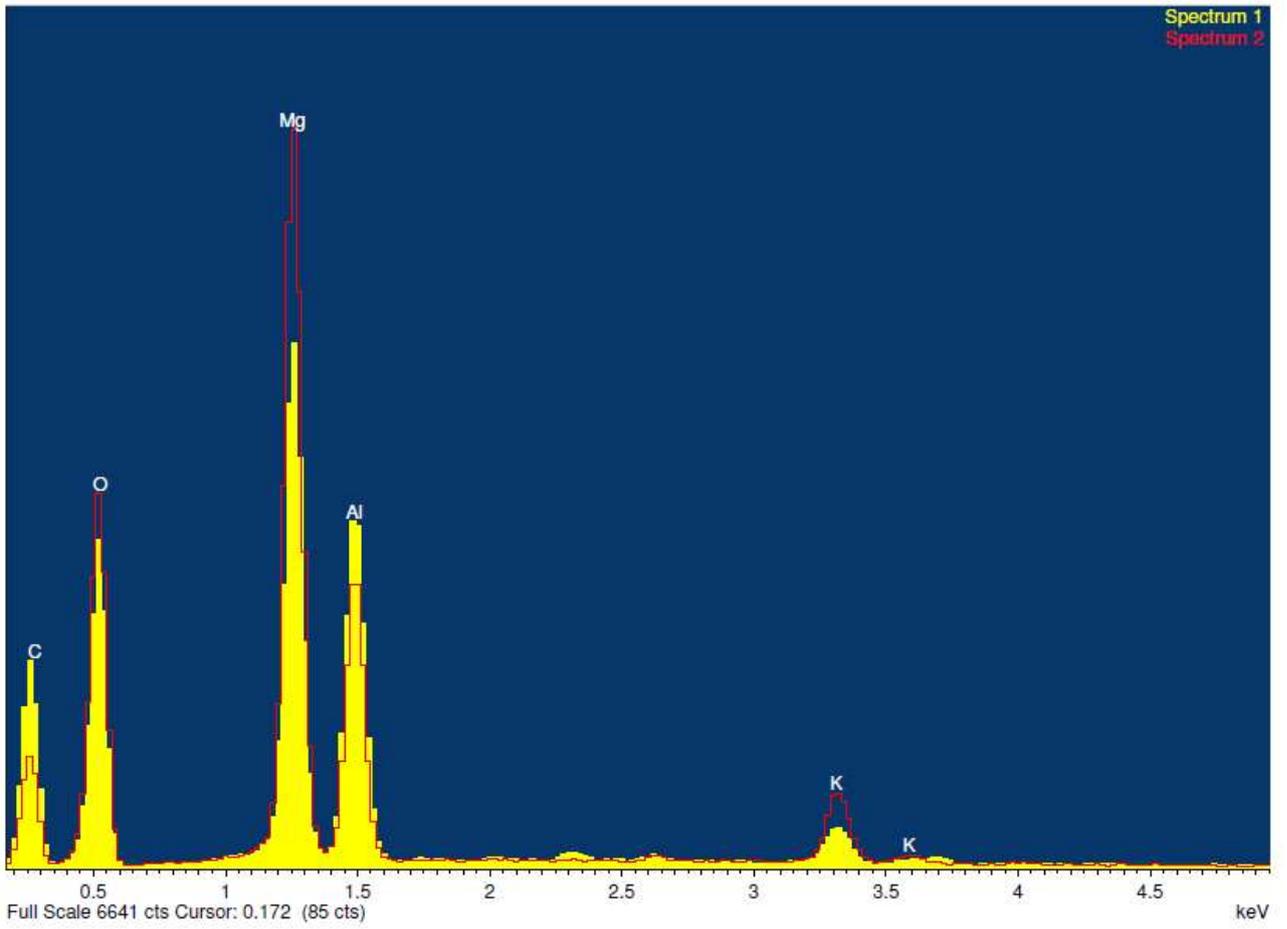
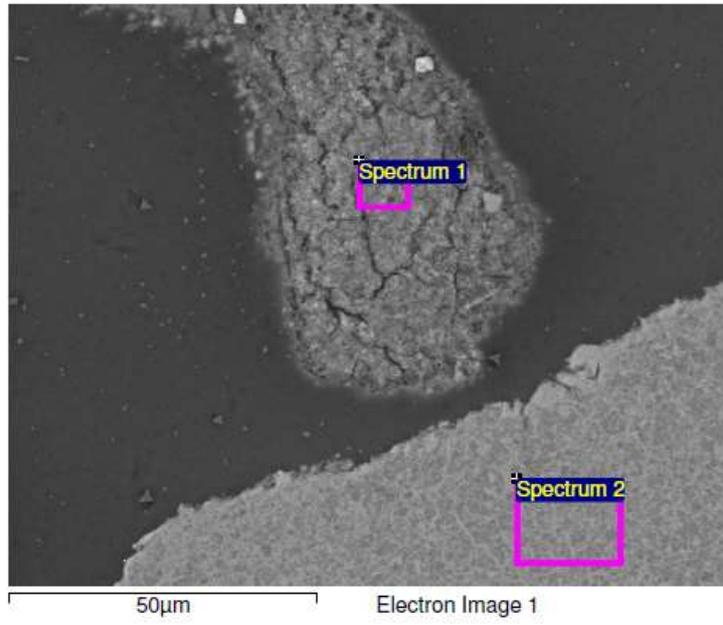


Figura G.23 Campione HT1K 350°C 6 bar cross bis_03

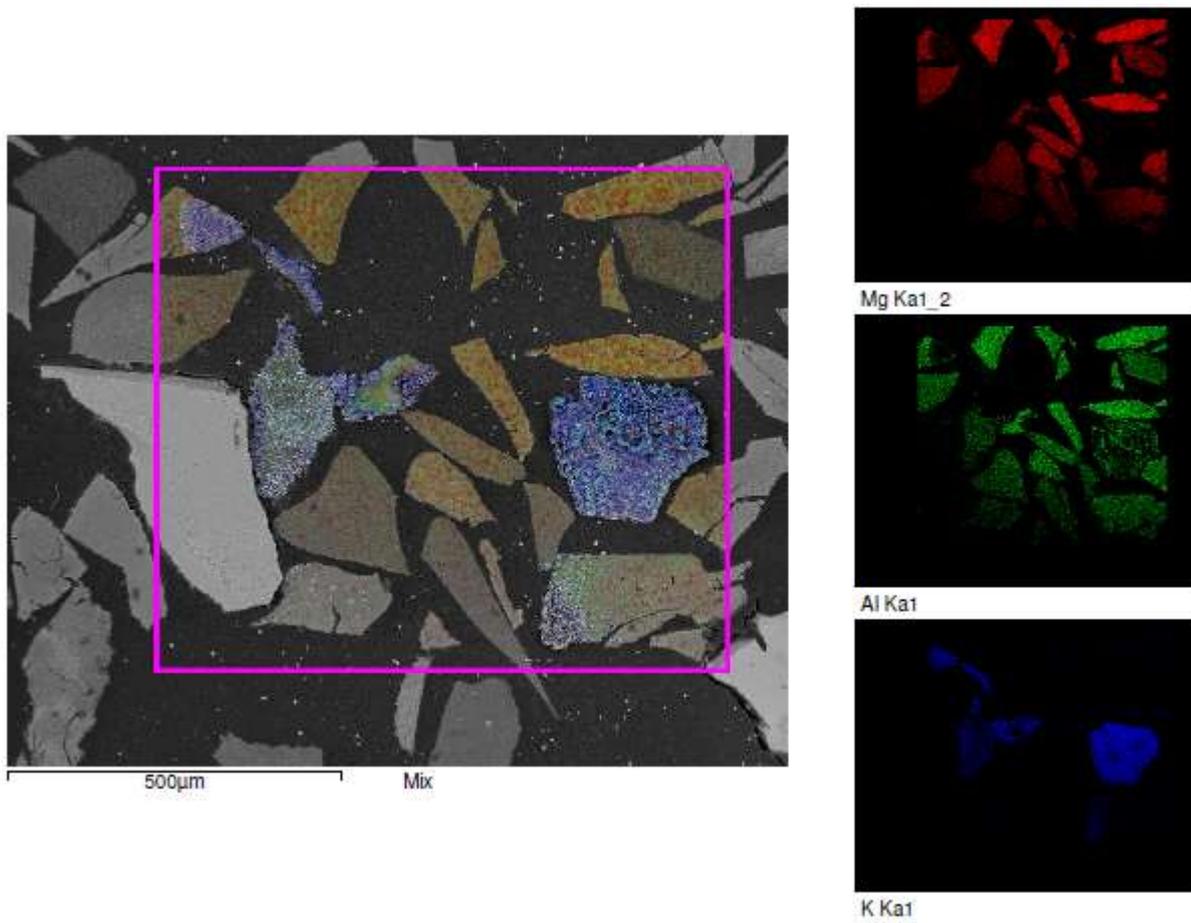


Figura G.24 Campione HT1K 350°C 6 bar maps_01

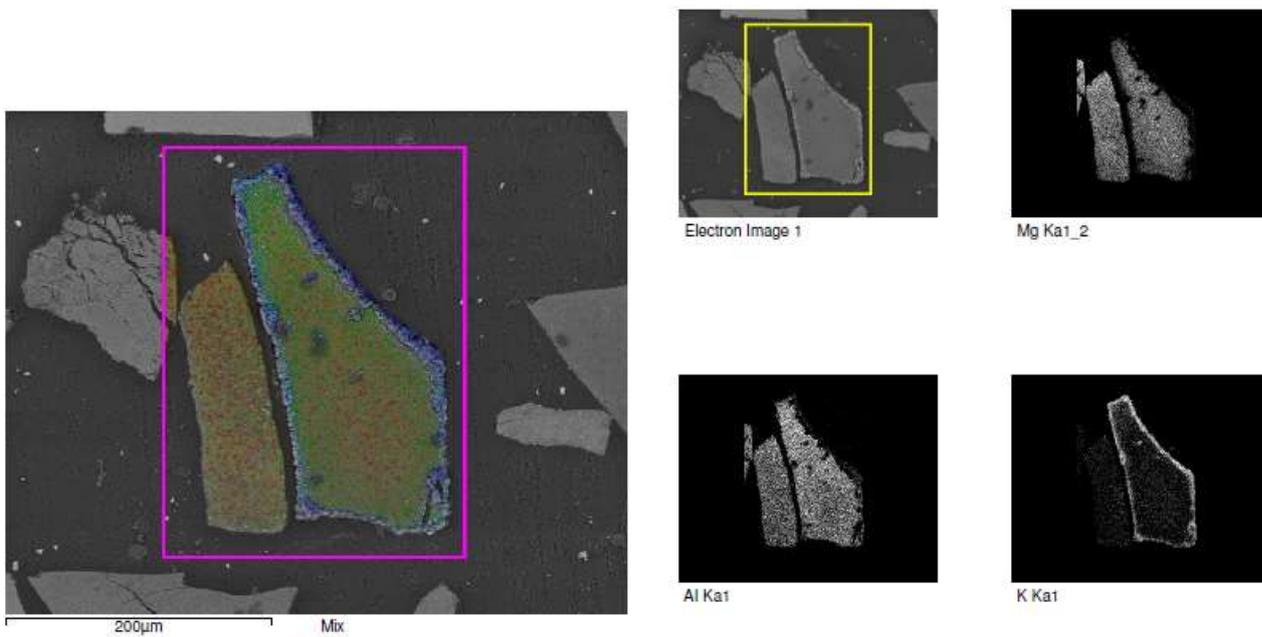


Figura G.25 Campione HT1K 350°C 6 bar maps_02

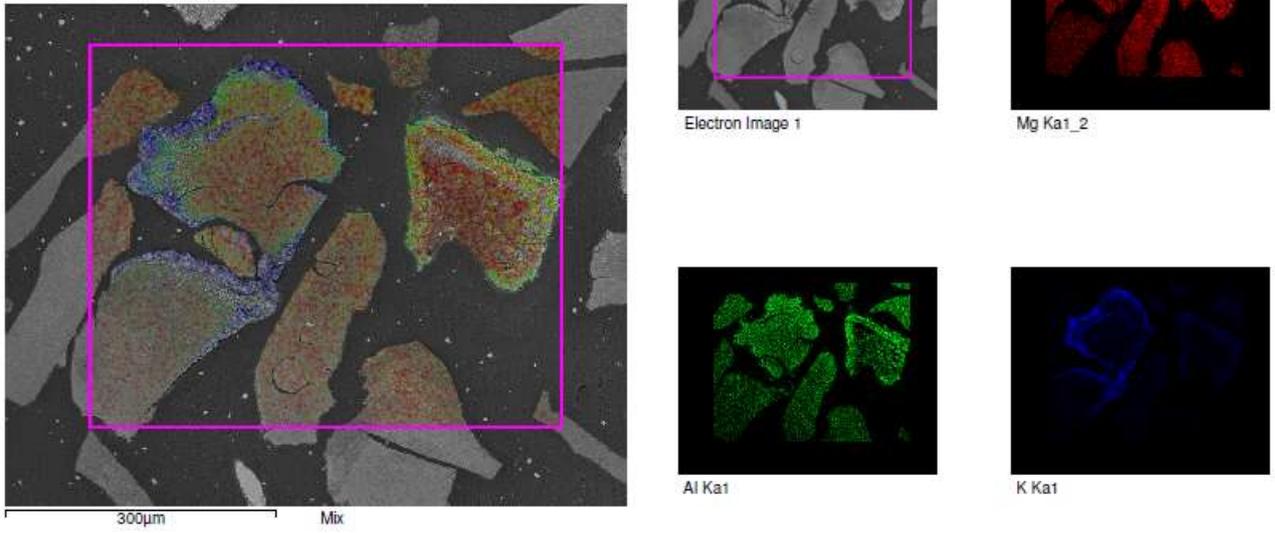


Figura G.26 Campione HT1K 350°C 6 bar maps_03

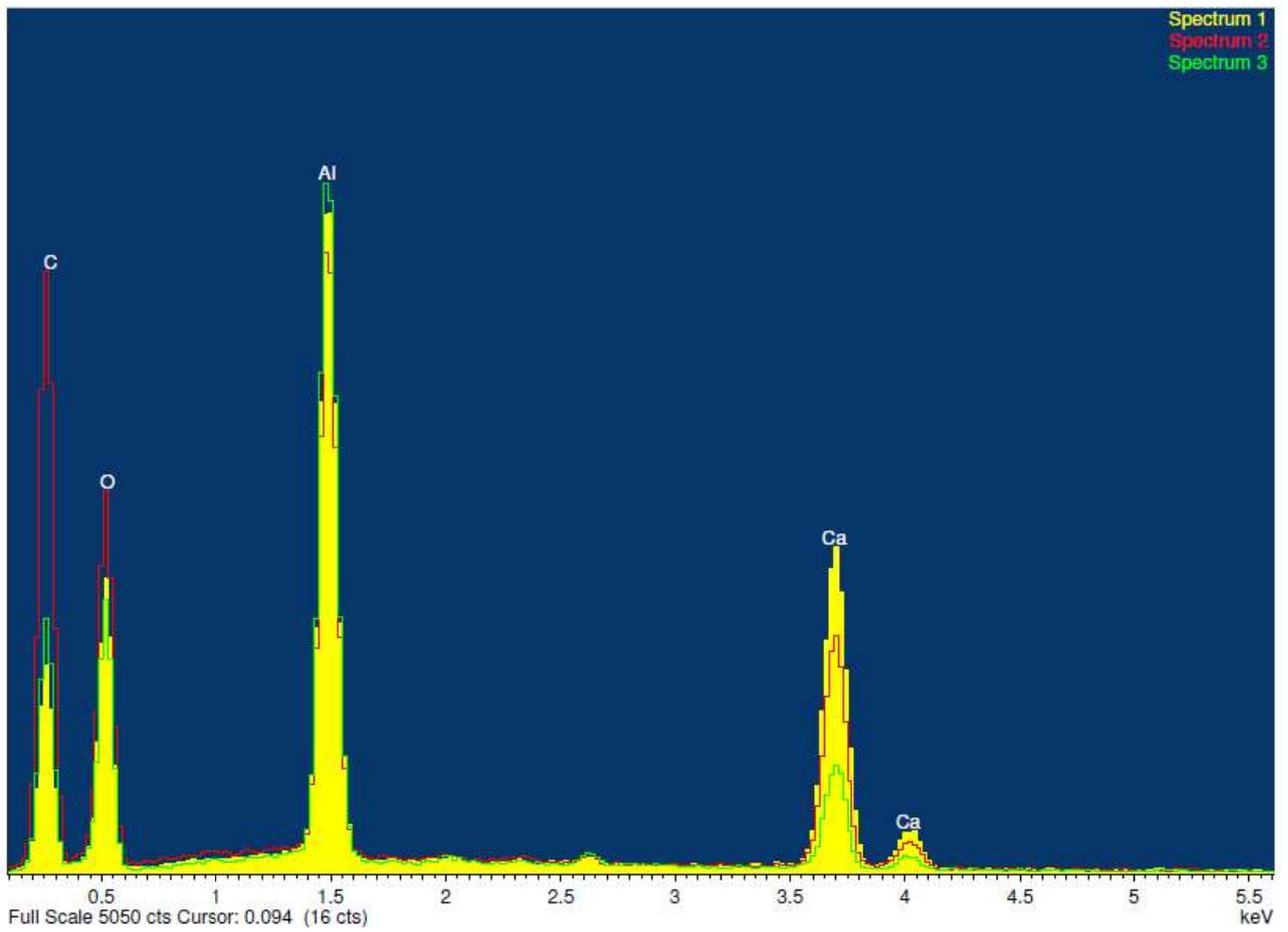
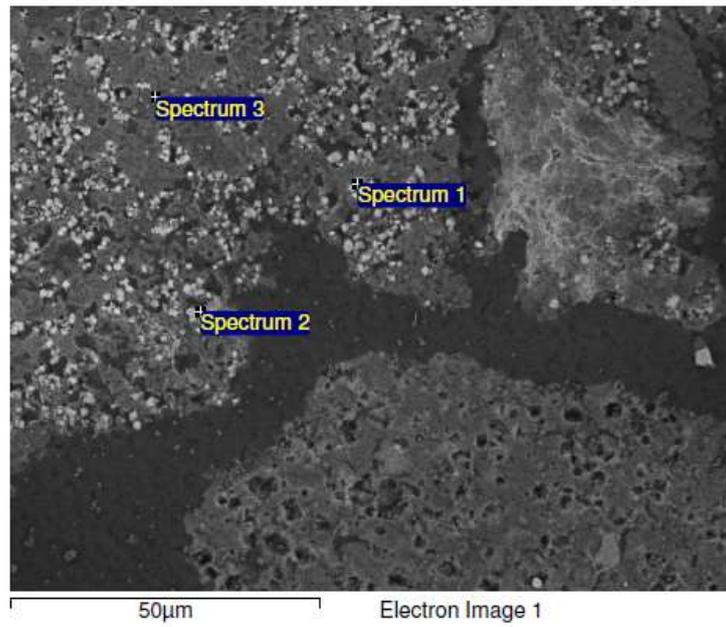


Figura G.27 Campione HT2 800°C cross old_01

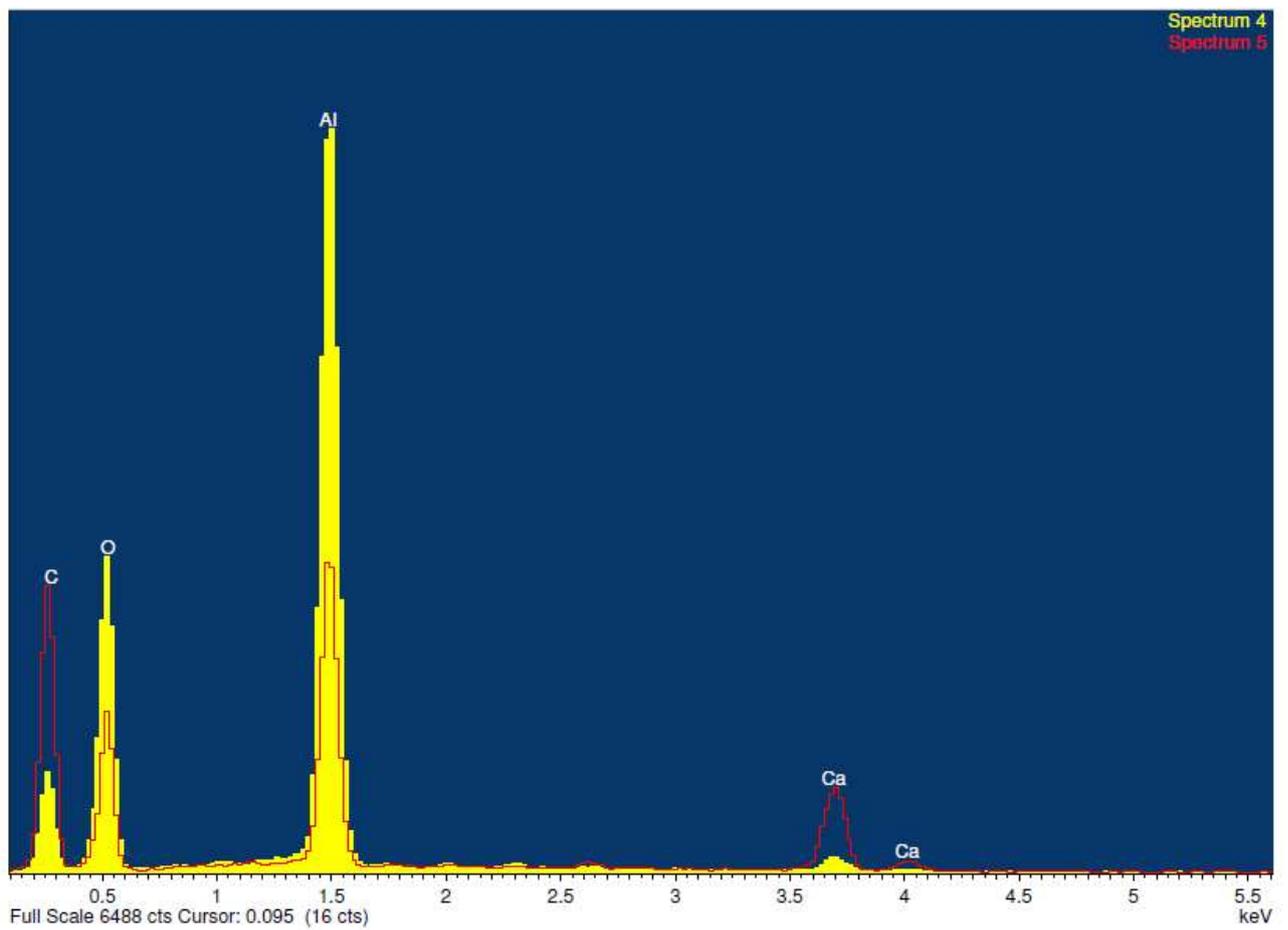
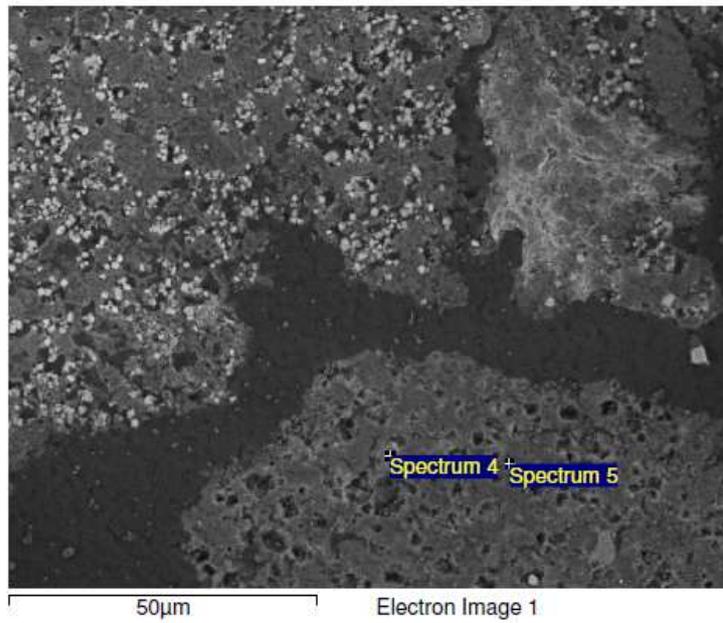


Figura G.28 Campione HT2 800°C cross old_02

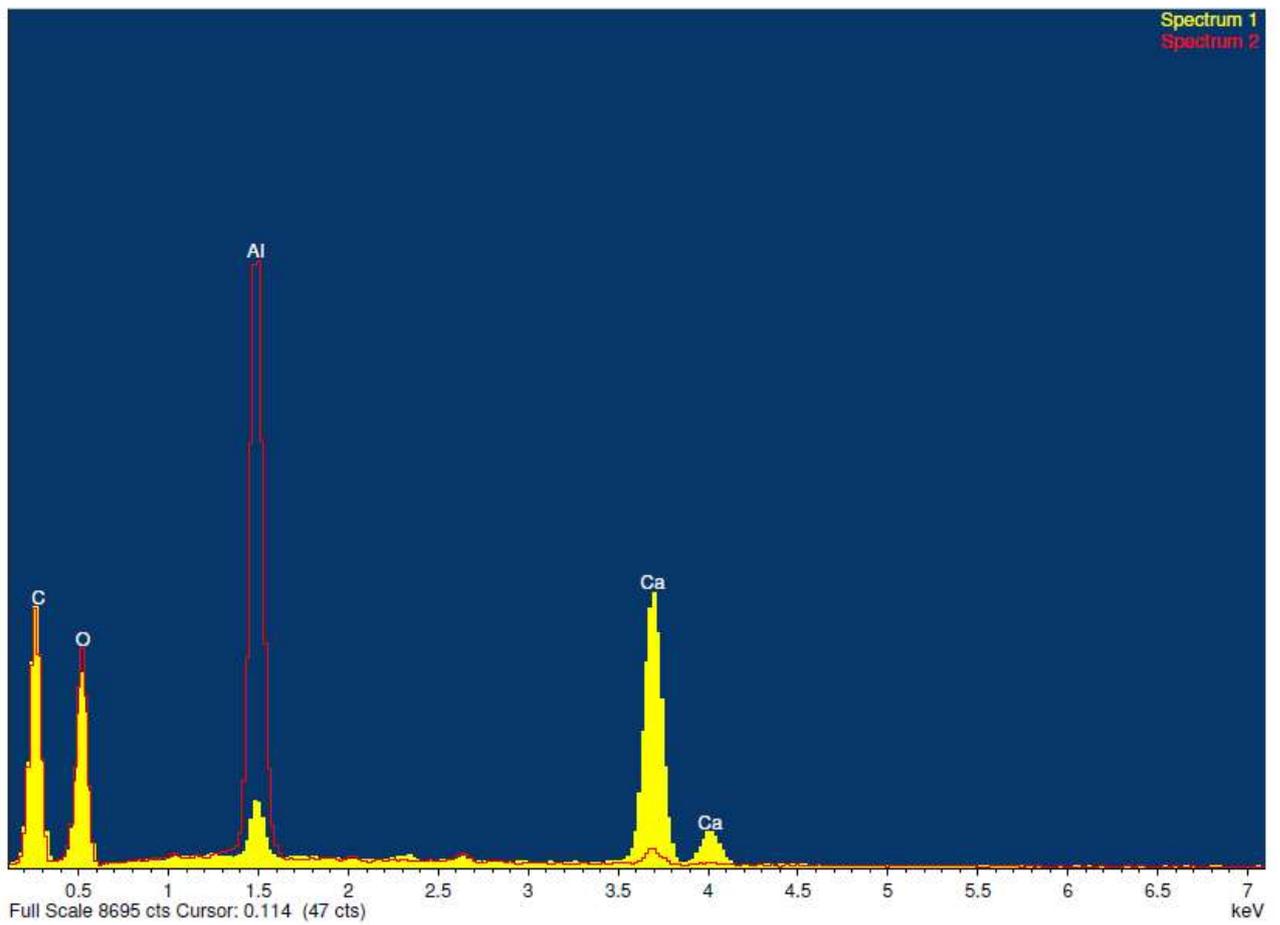
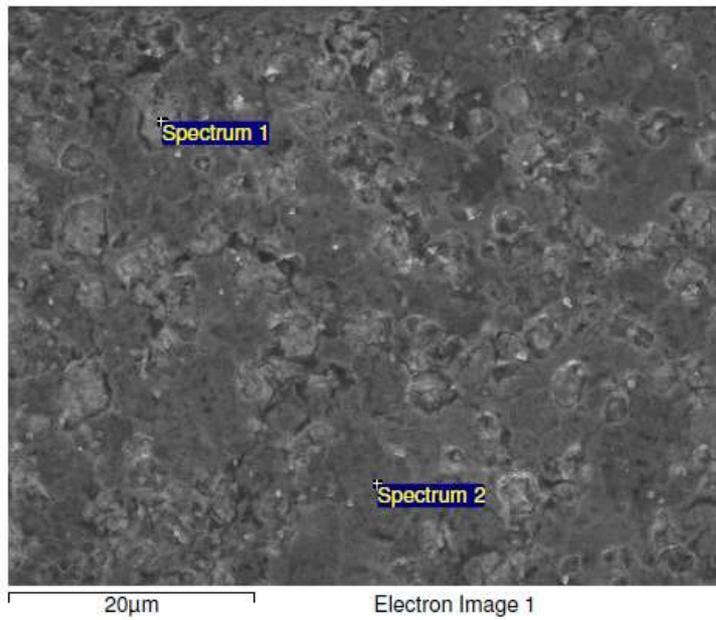


Figura G.29 Campione HT2 800°C cross old_03

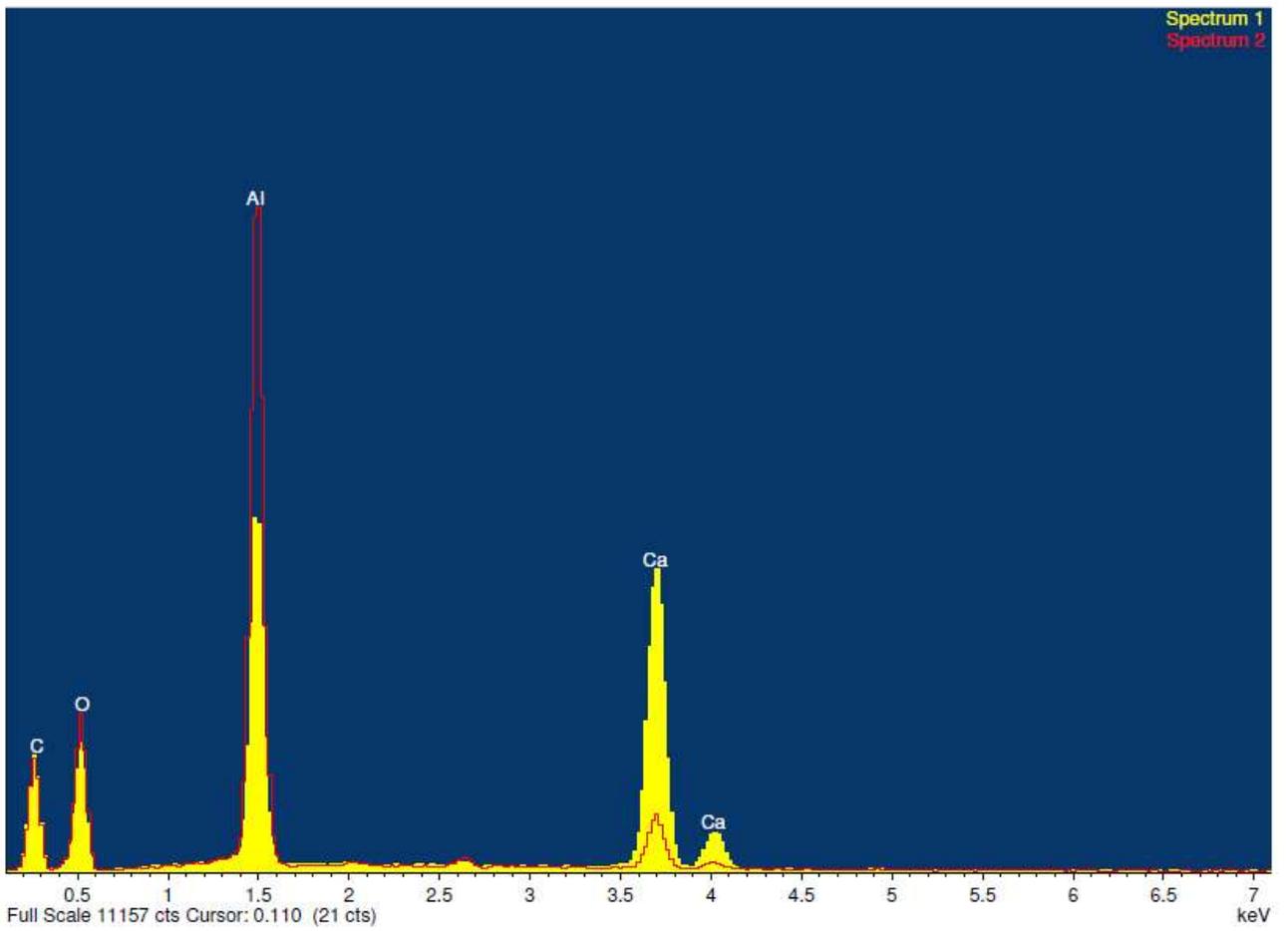
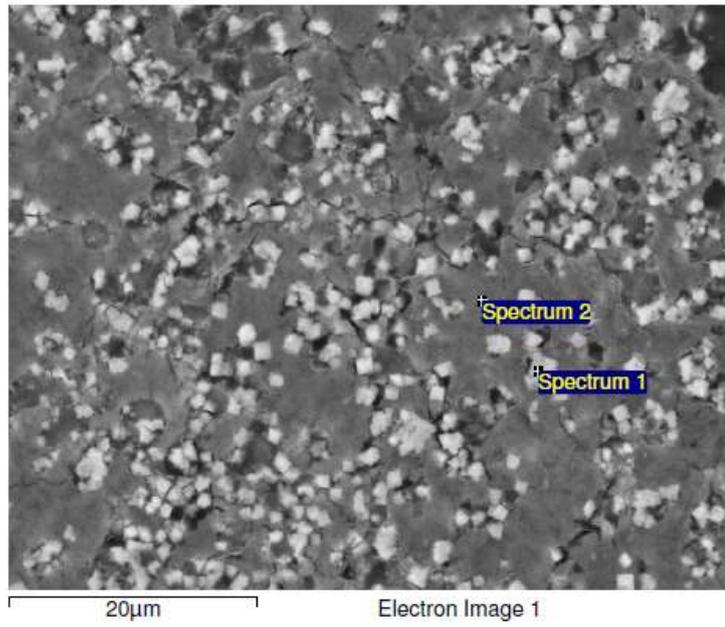


Figura G.30 Campione HT2 800°C cross_04

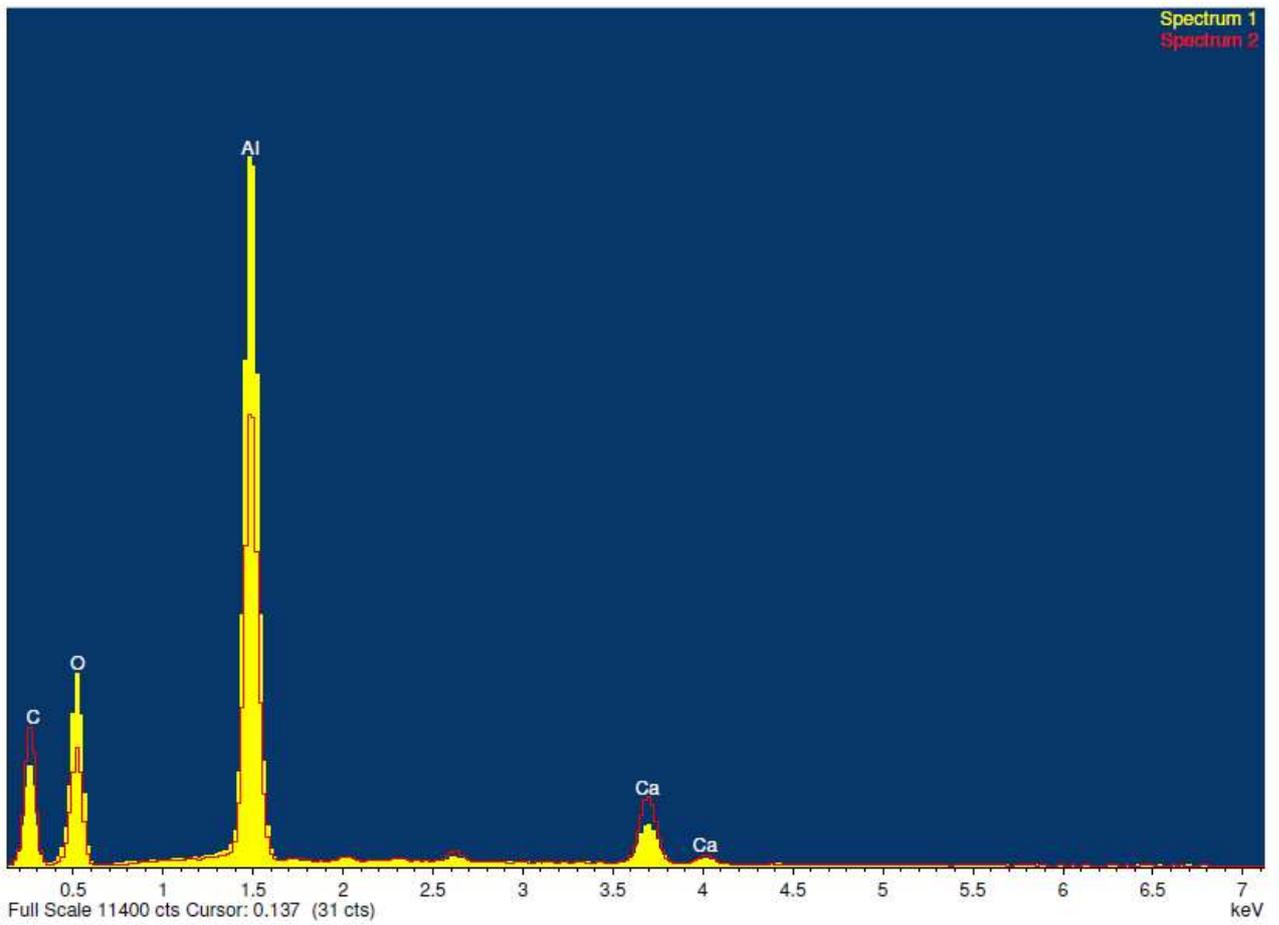
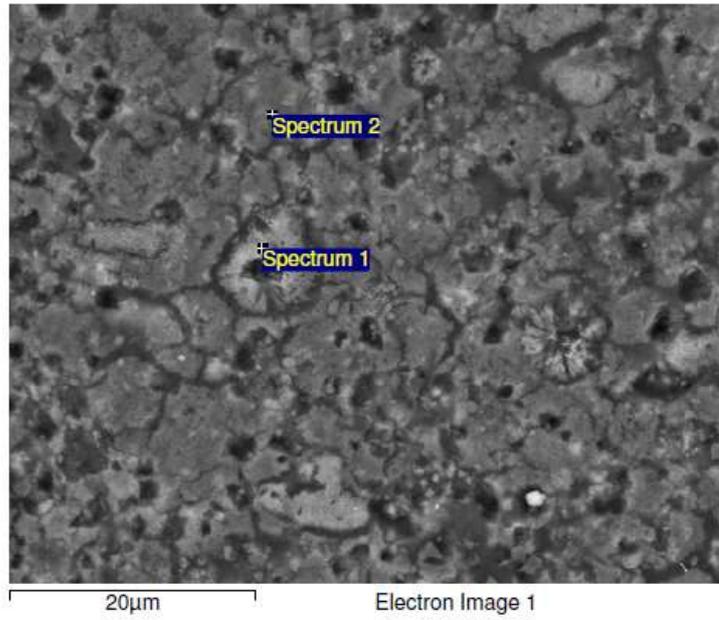


Figura G.31 Campione HT2 800°C cross_05

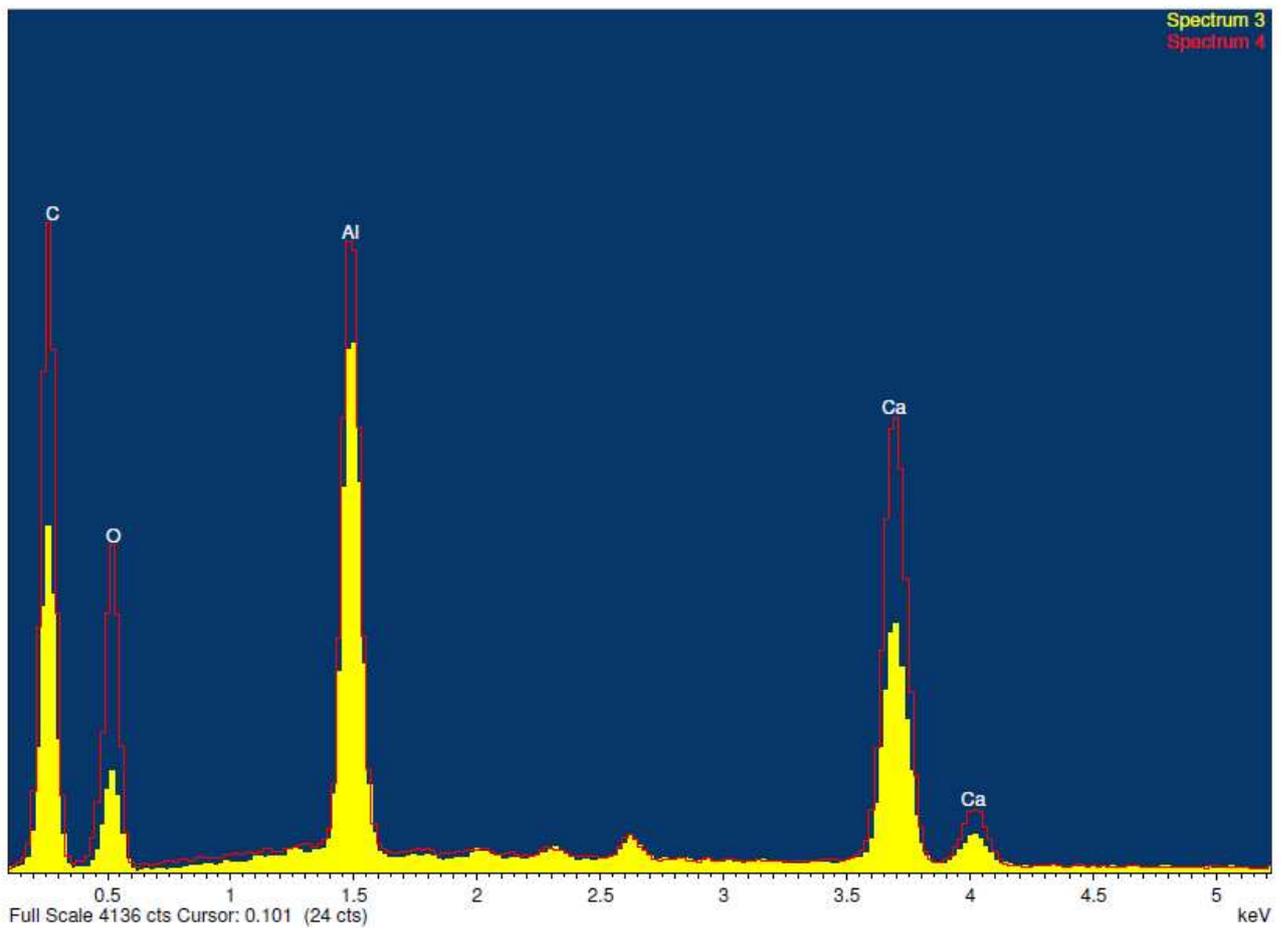
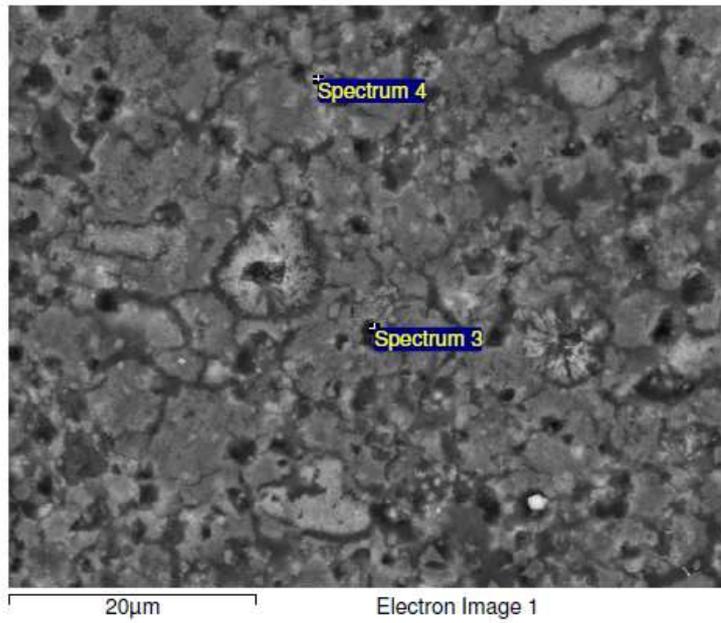


Figura G.32 Campione HT2 800°C cross_06

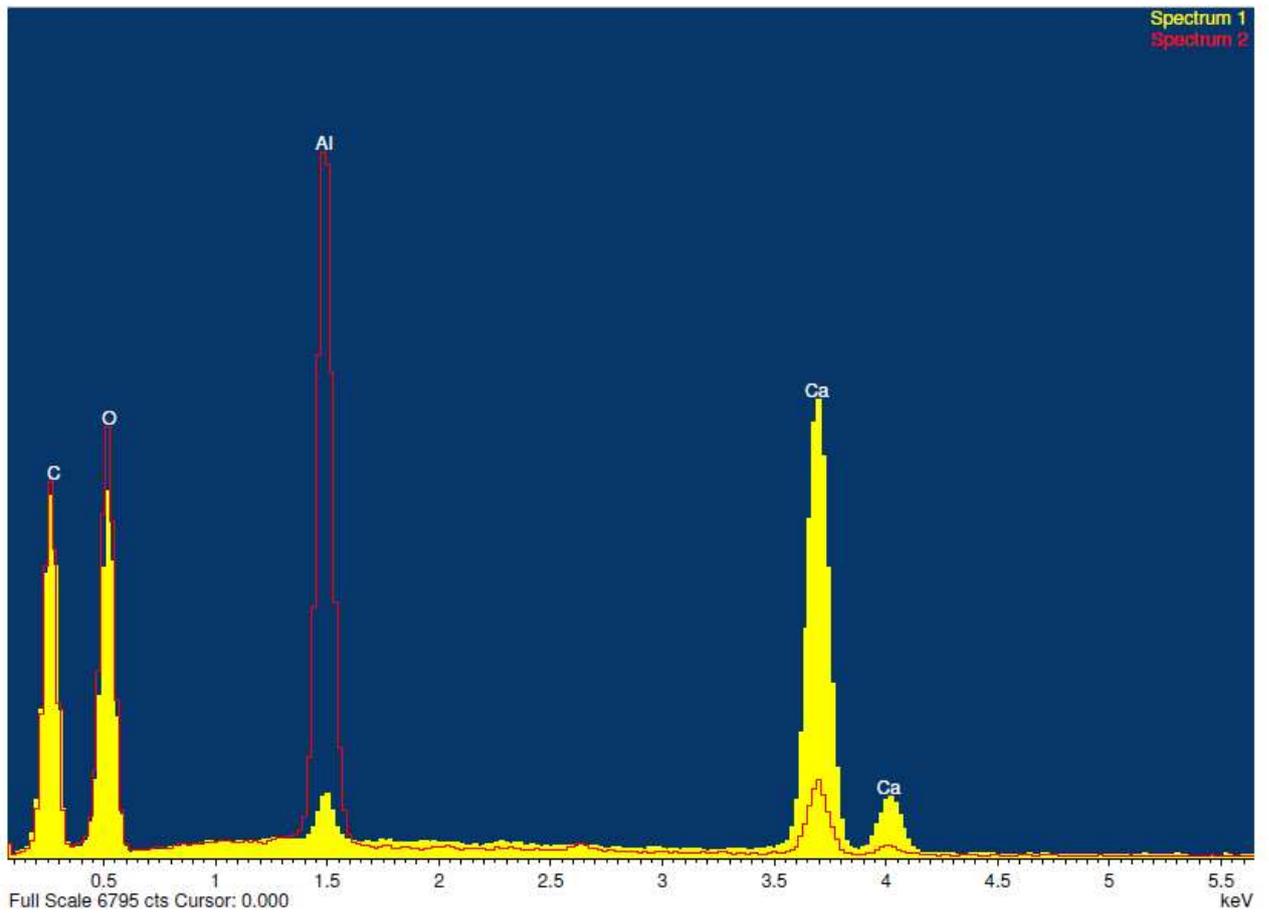
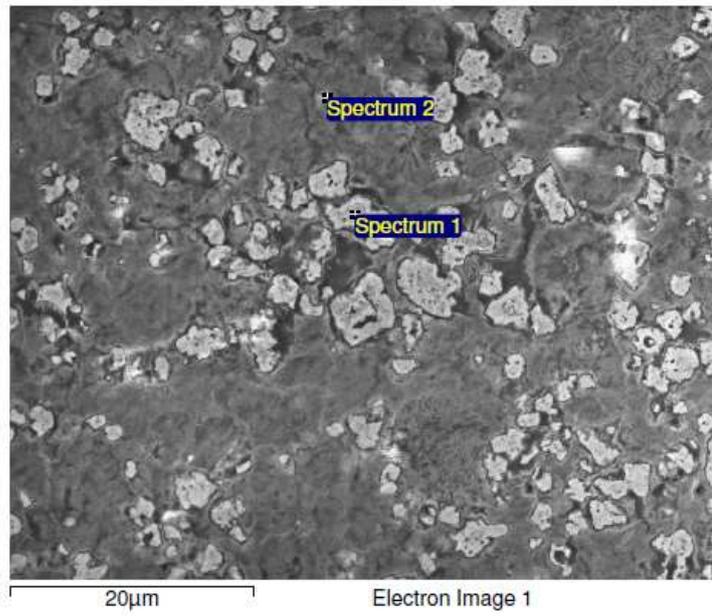


Figura G.33 Campione HT2 600°C 3 bar cross old_01

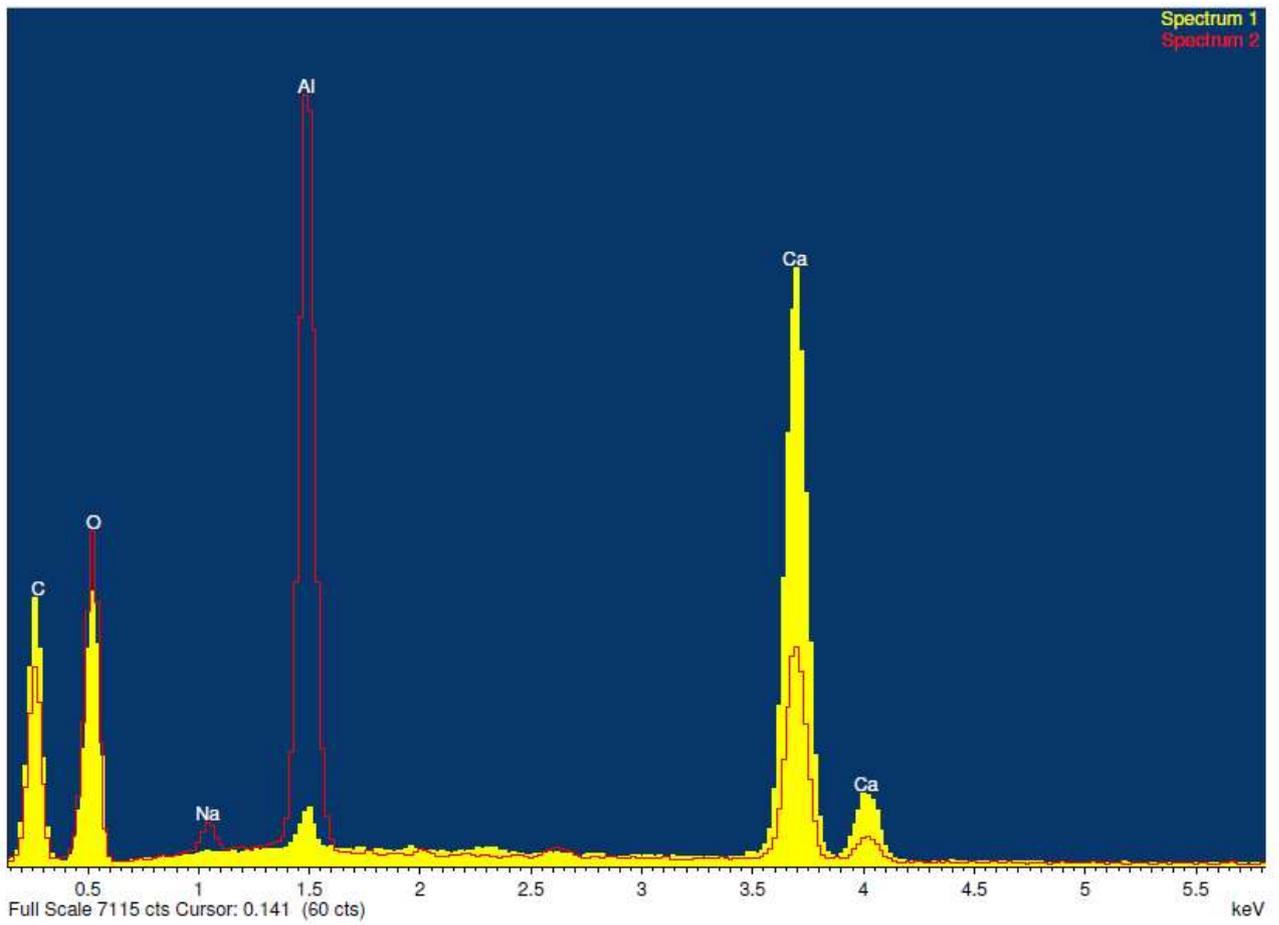
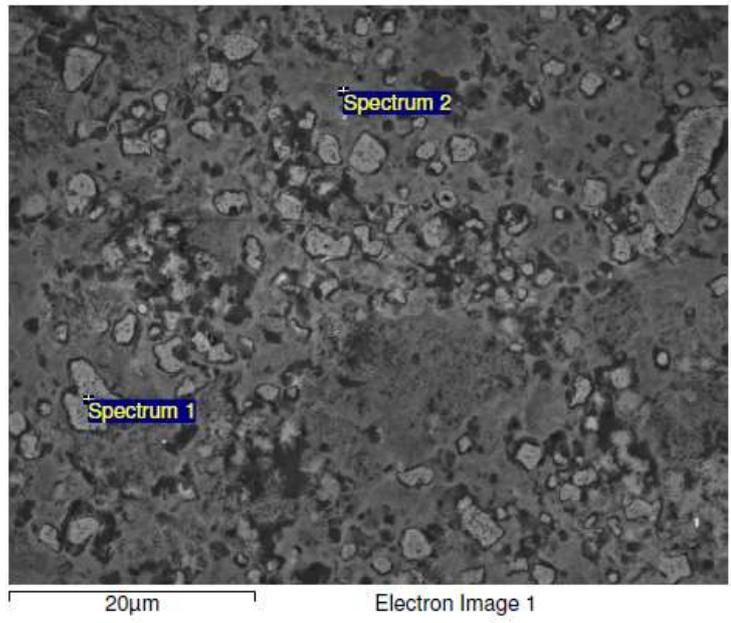


Figura G.34 Campione HT2 600°C 3 bar cross old_02

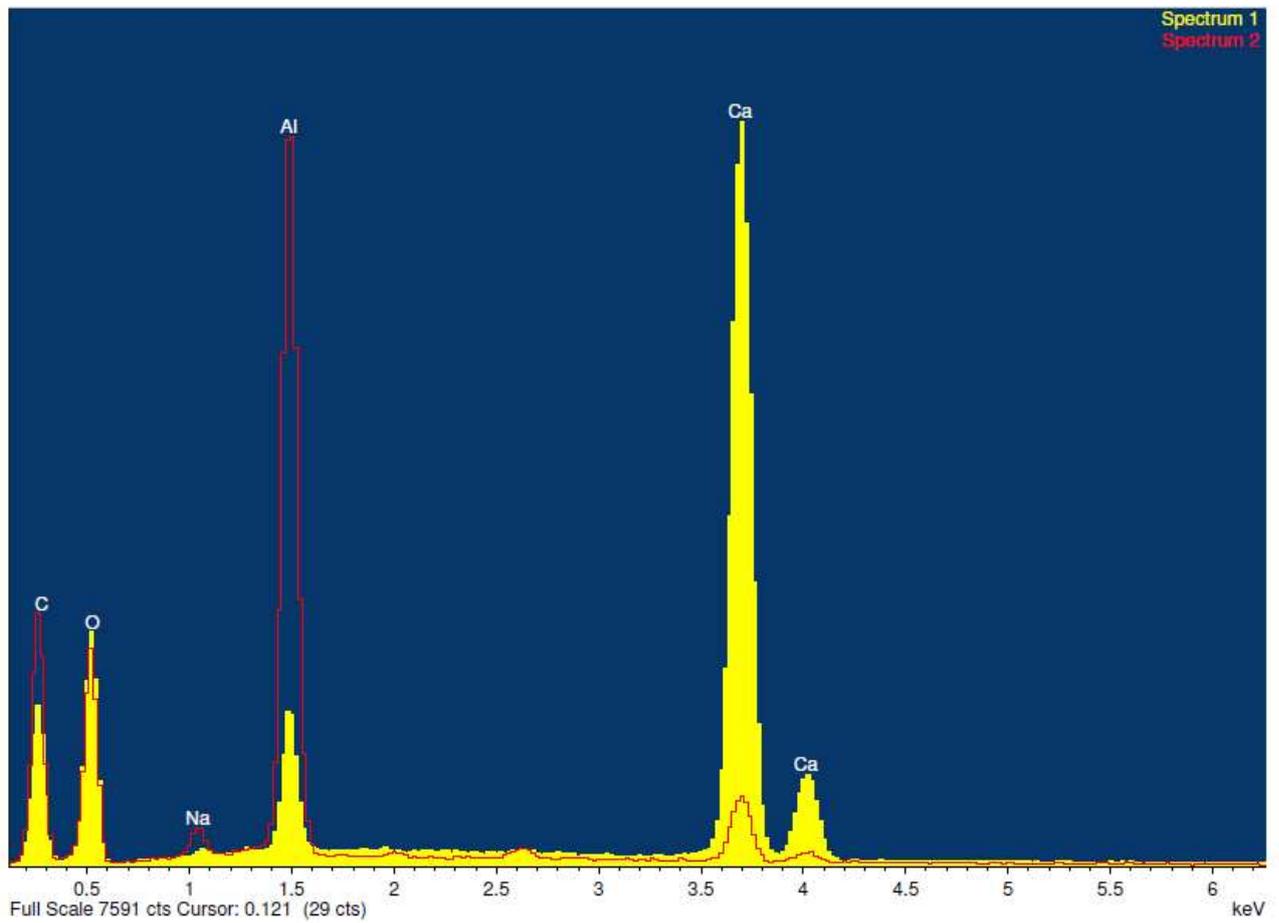
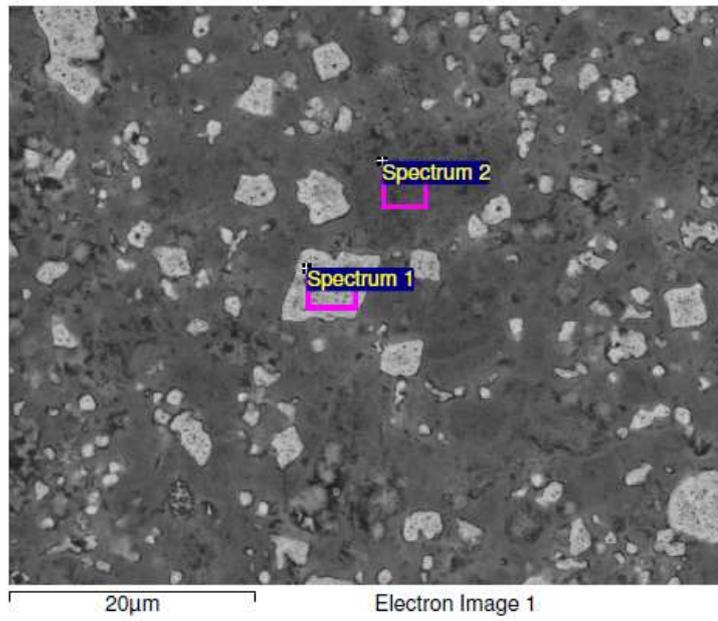


Figura G.35 Campione HT2 600°C 3 bar cross_03

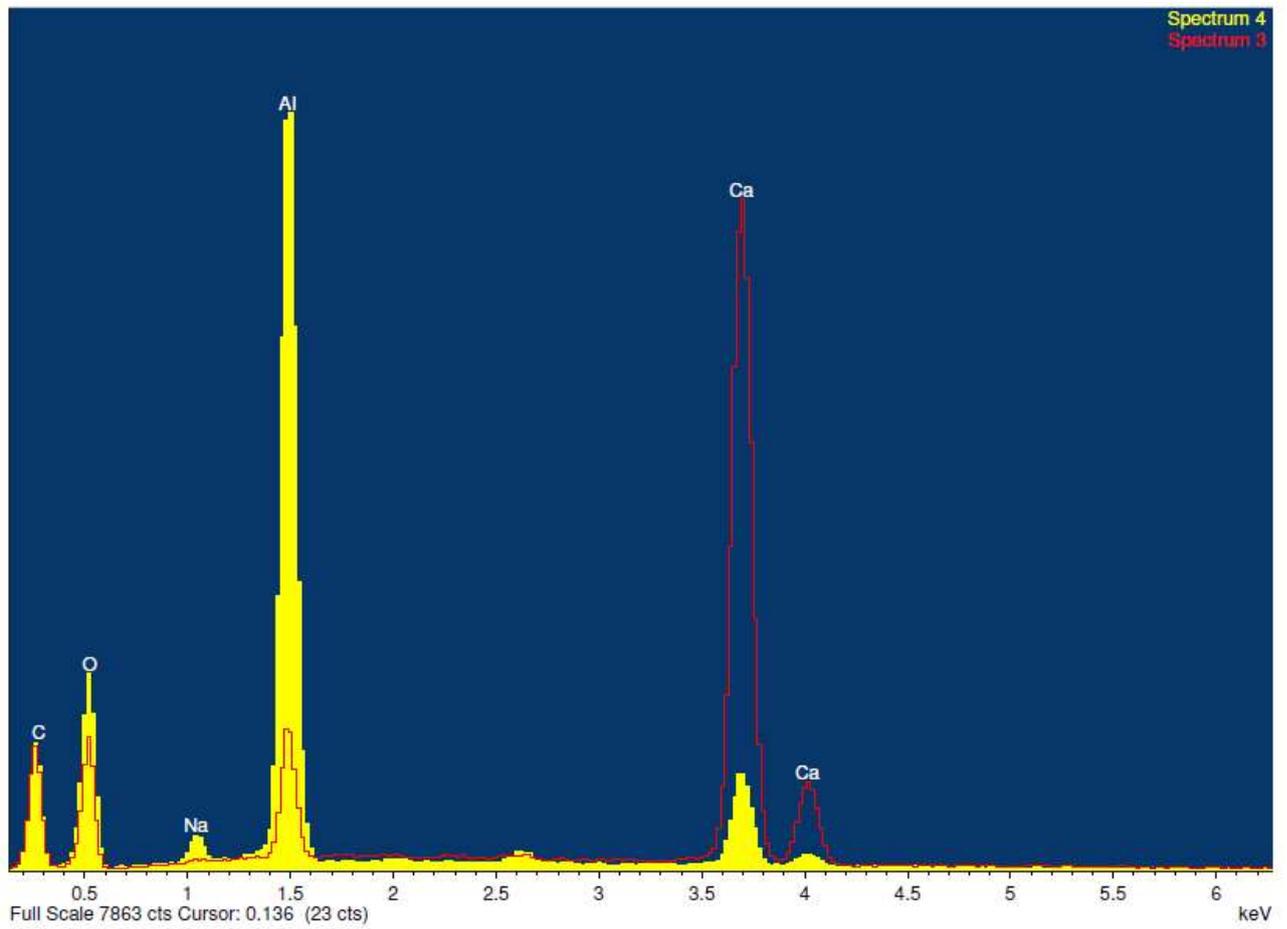
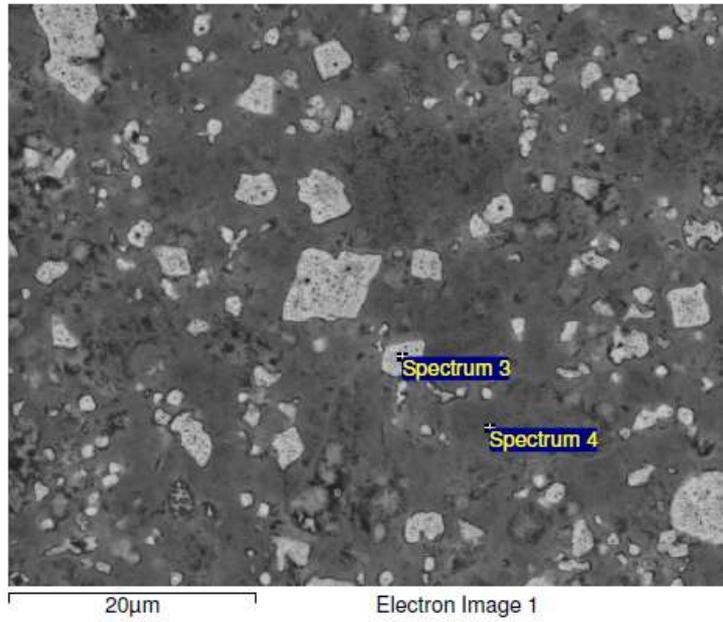


Figura G.36 Campione HT2 600°C 3 bar cross_04

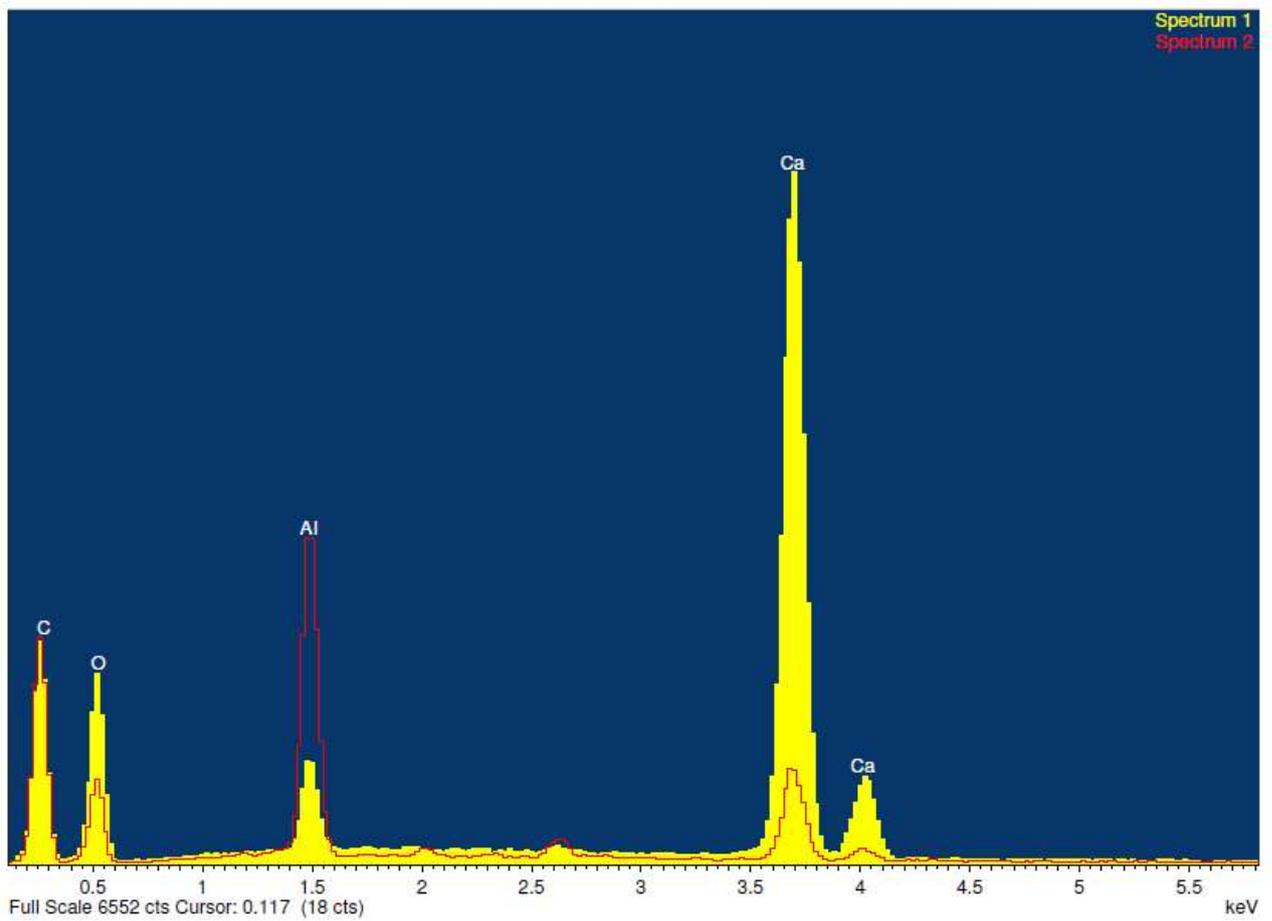
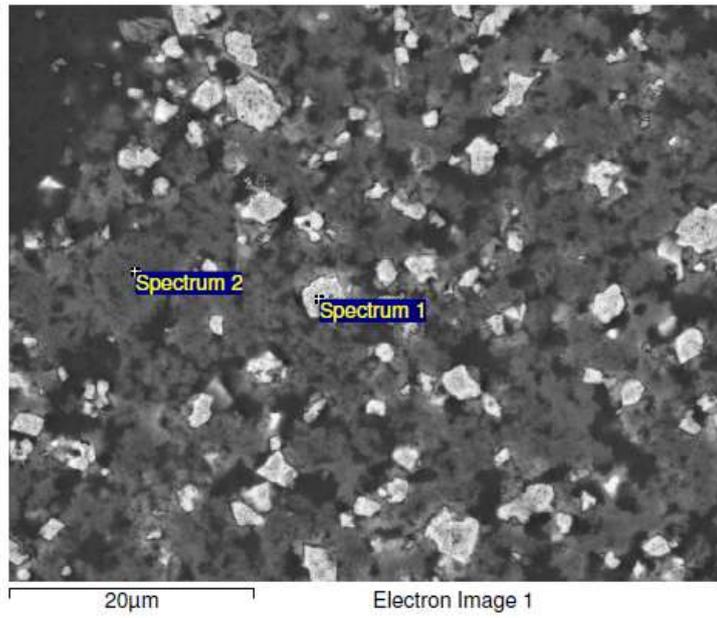


Figura G.37 Campione HT2 600°C 3 bar cross_05

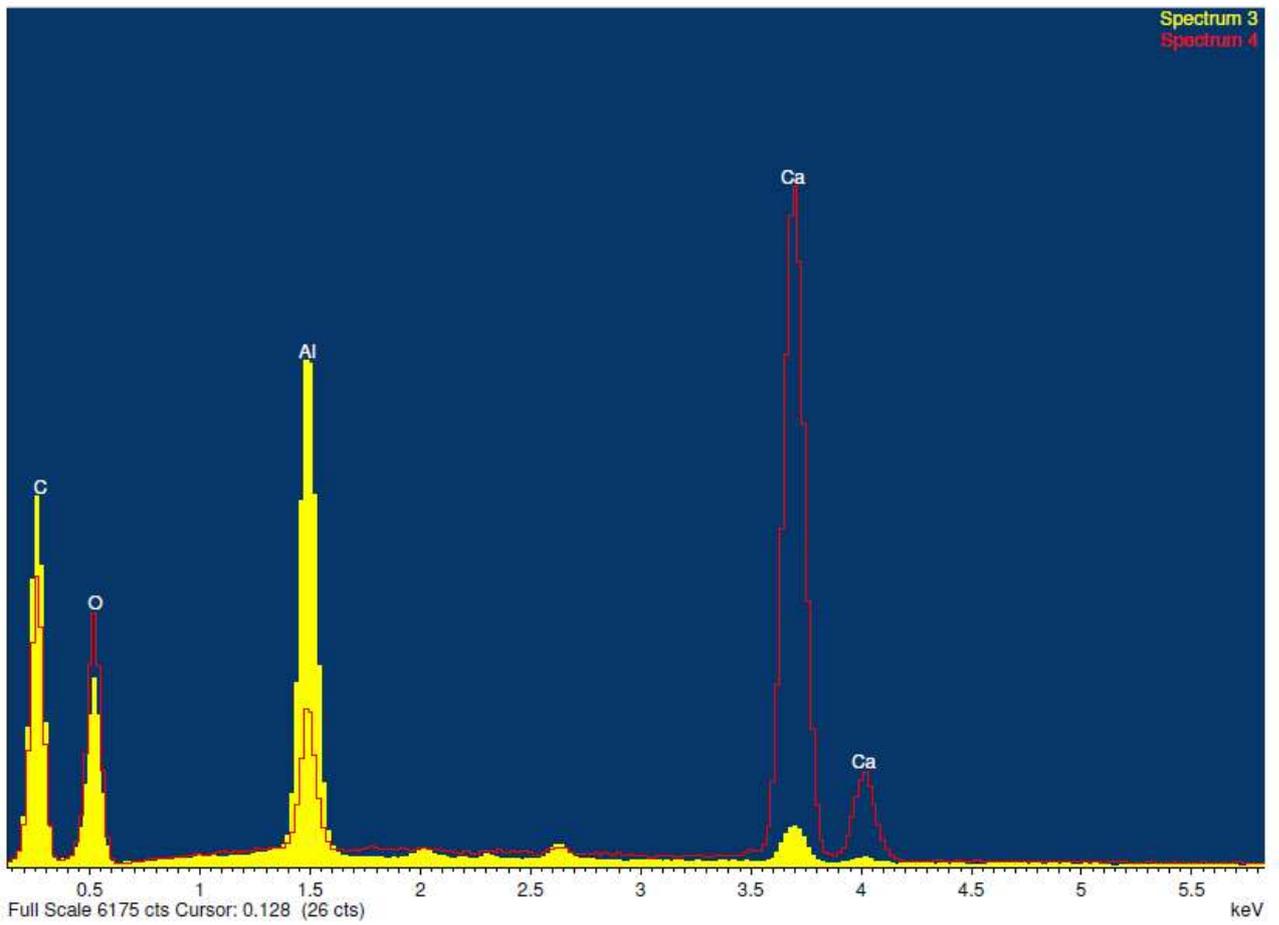
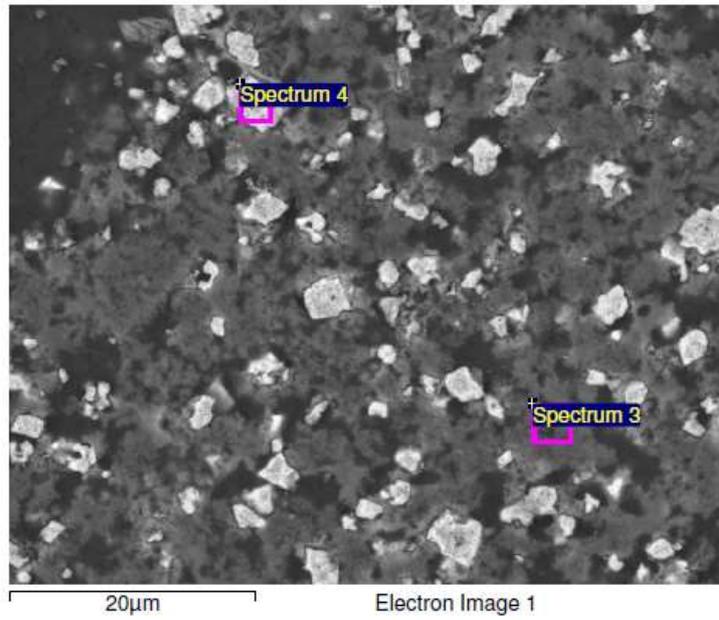


Figura G.38 Campione HT2 600°C 3 bar cross_06

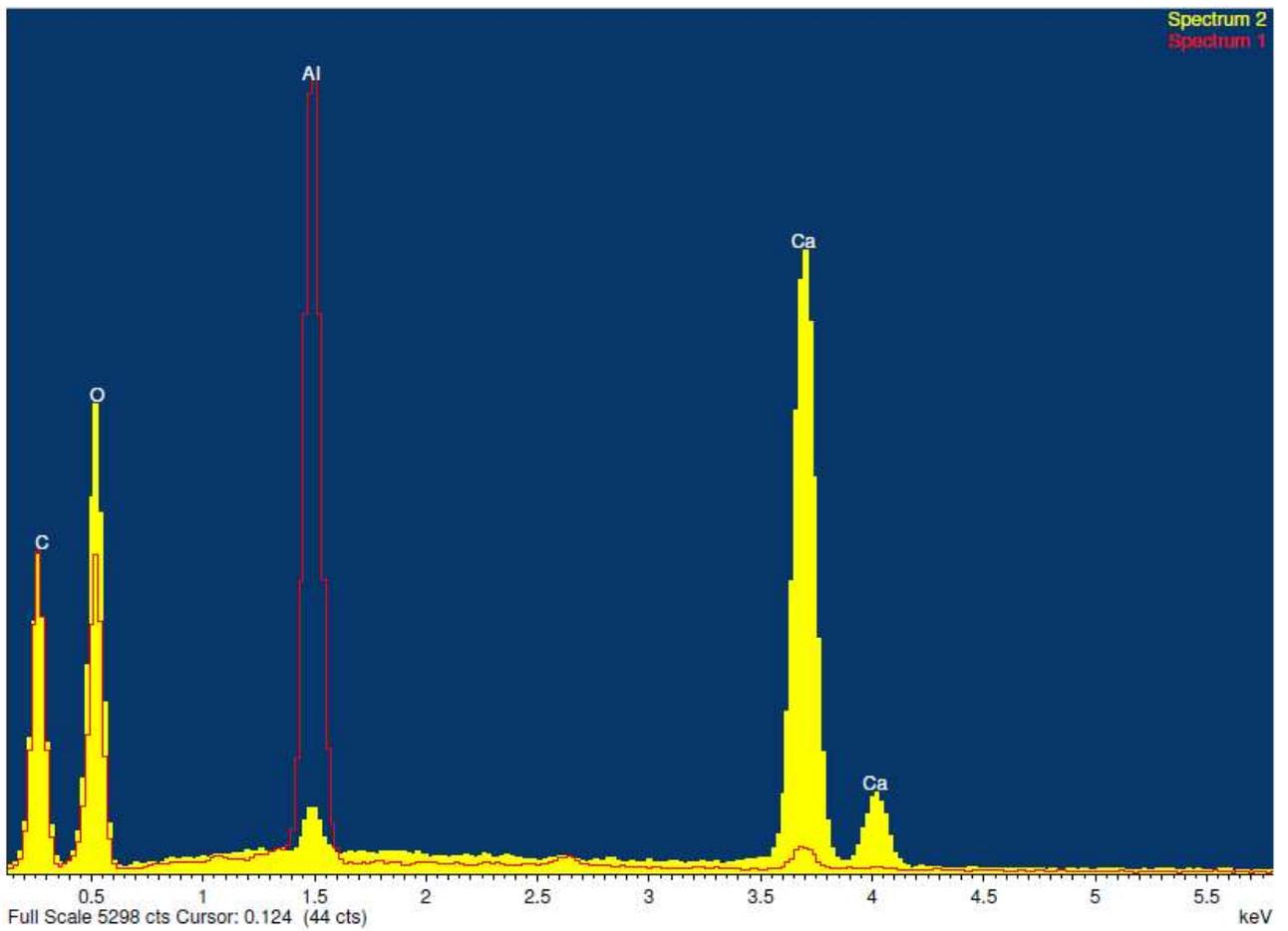
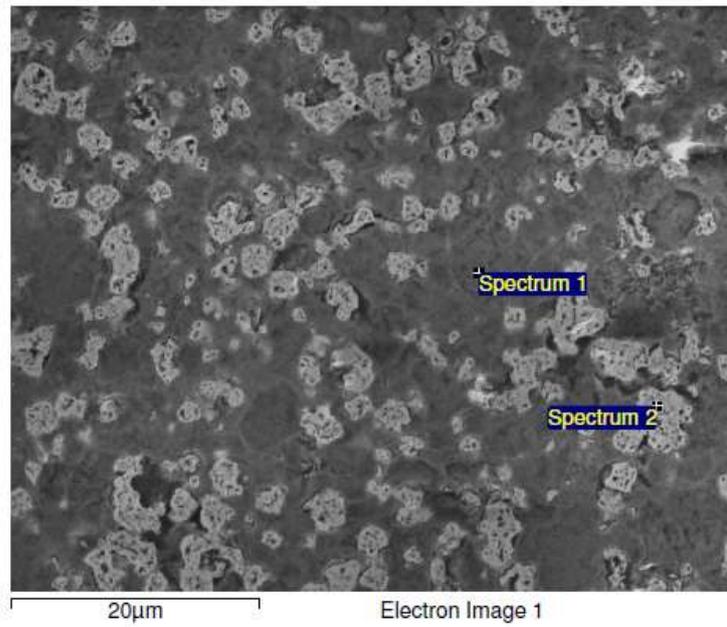


Figura G.39 Campione HT2 600°C 6 bar cross old_01

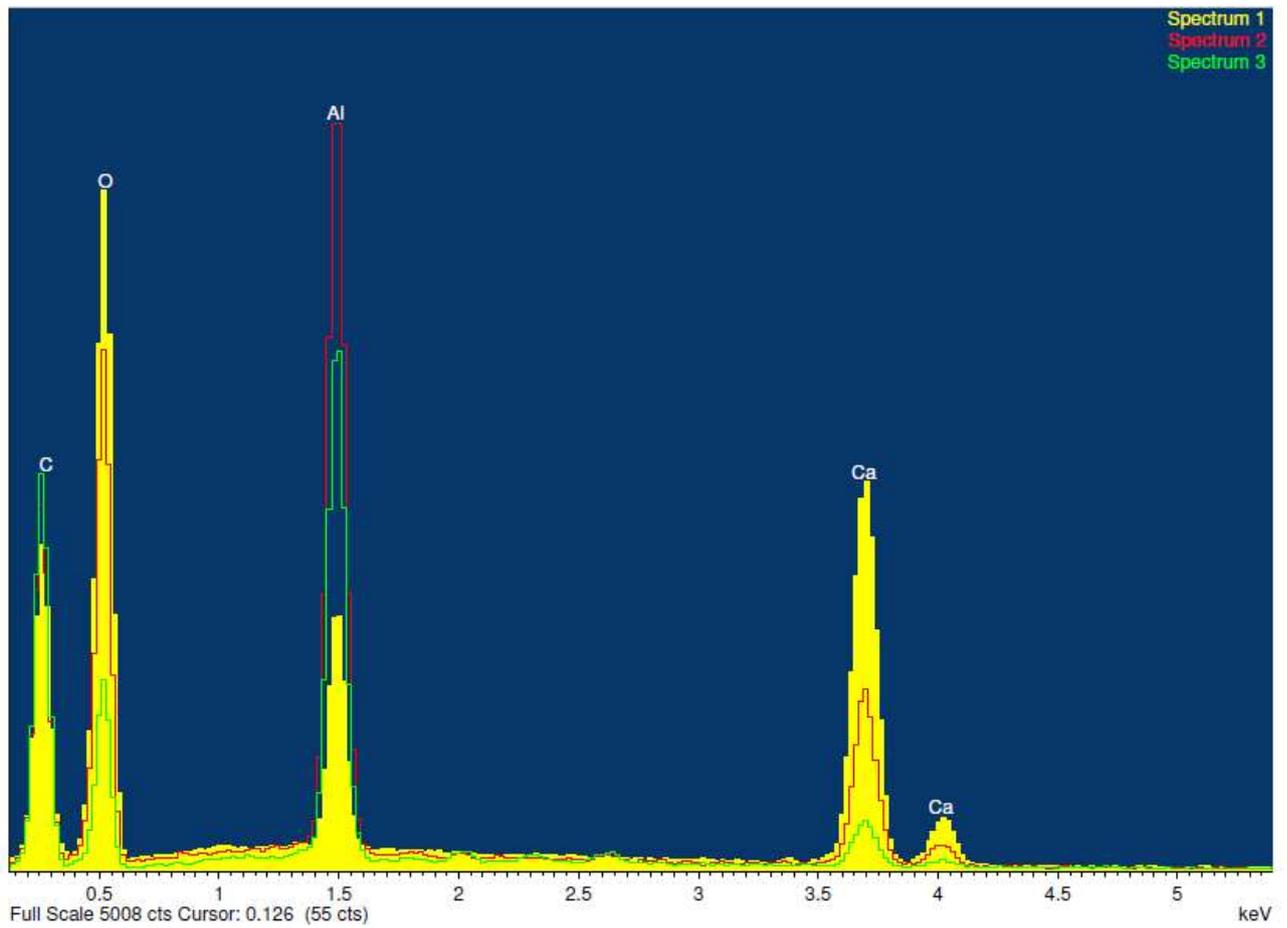
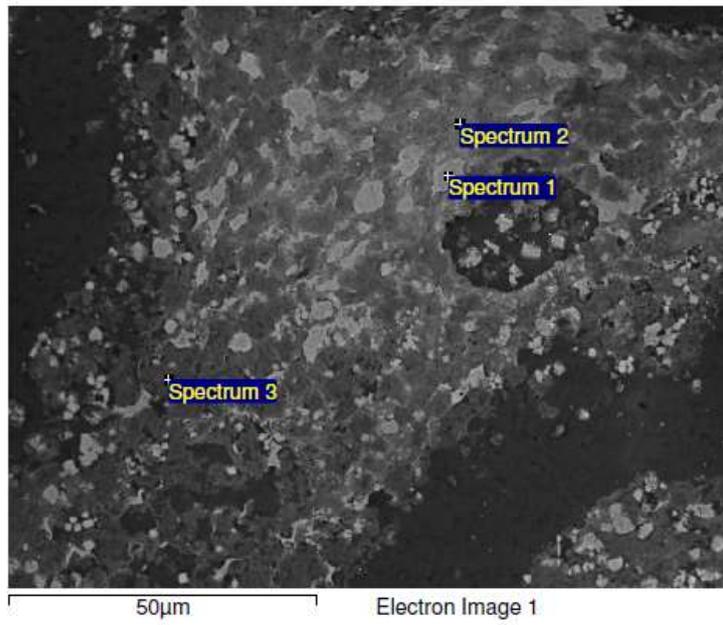


Figura G.40 Campione HT2 600°C 6 bar cross old_02

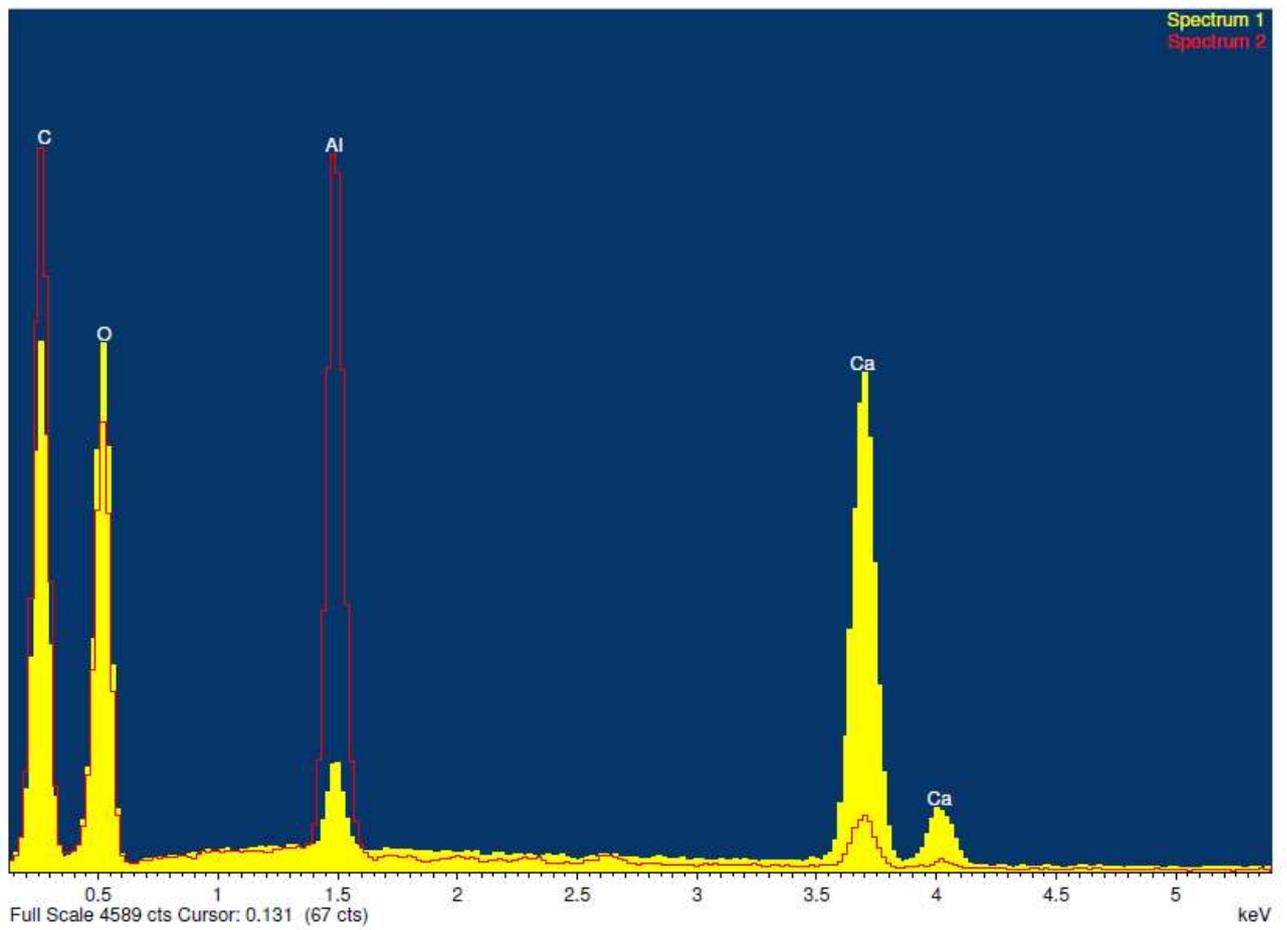
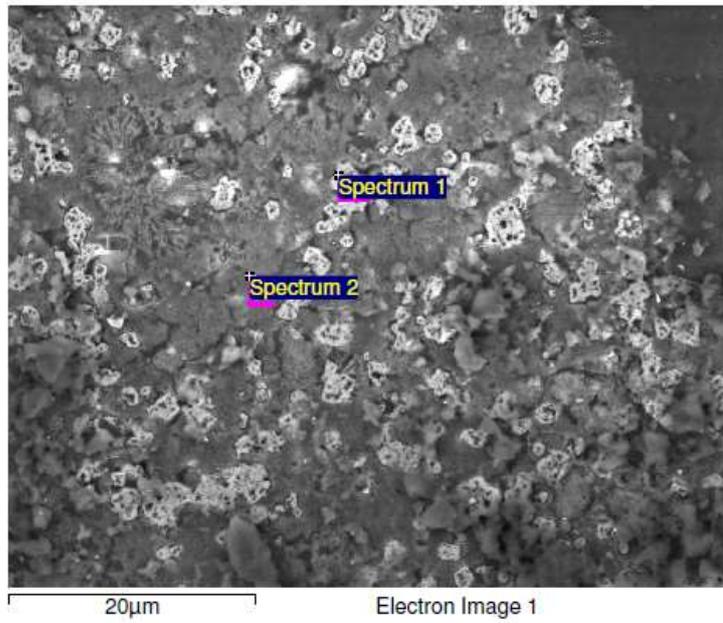


Figura G.41 Campione HT2 600°C 6 bar cross_03

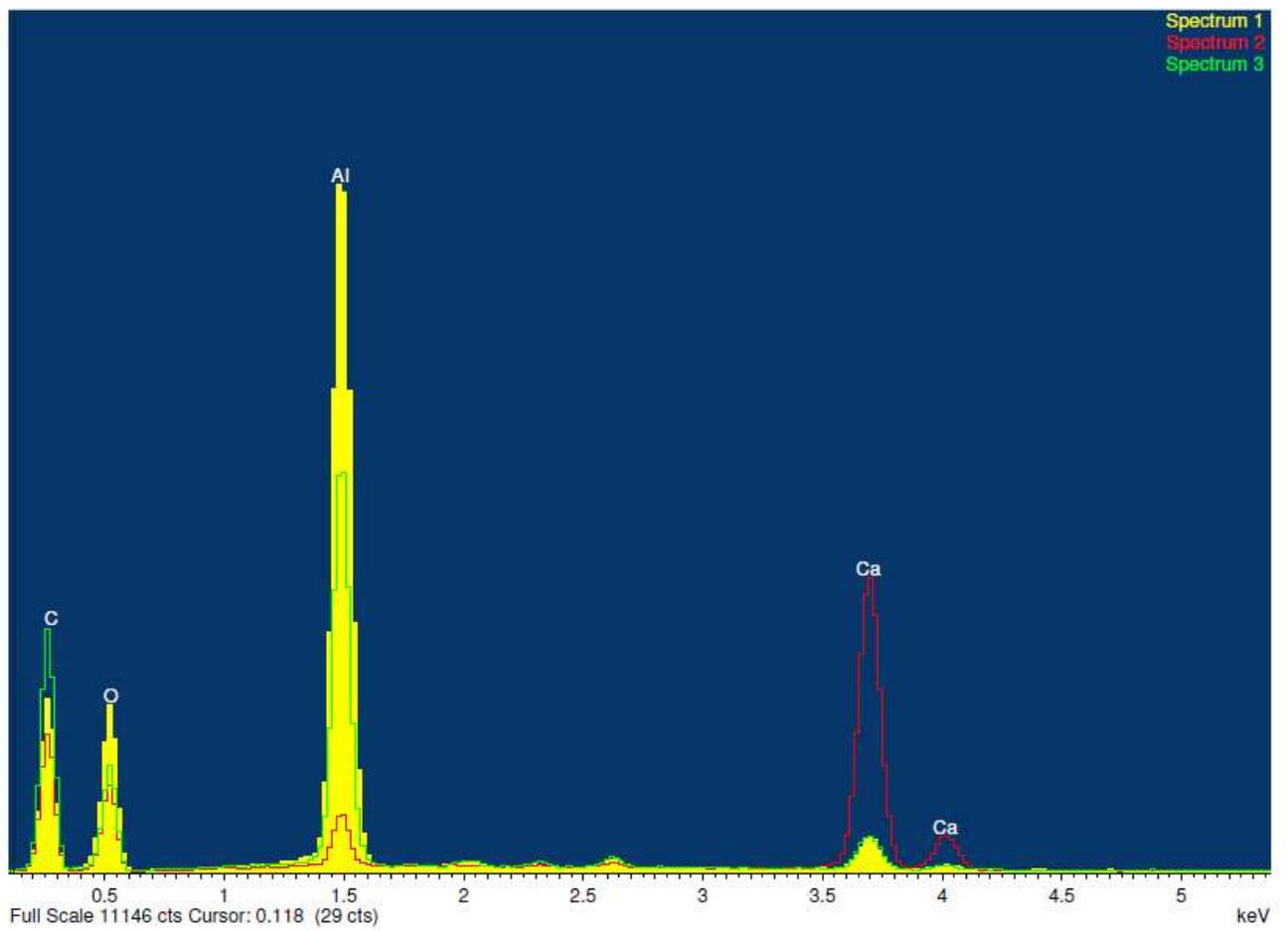
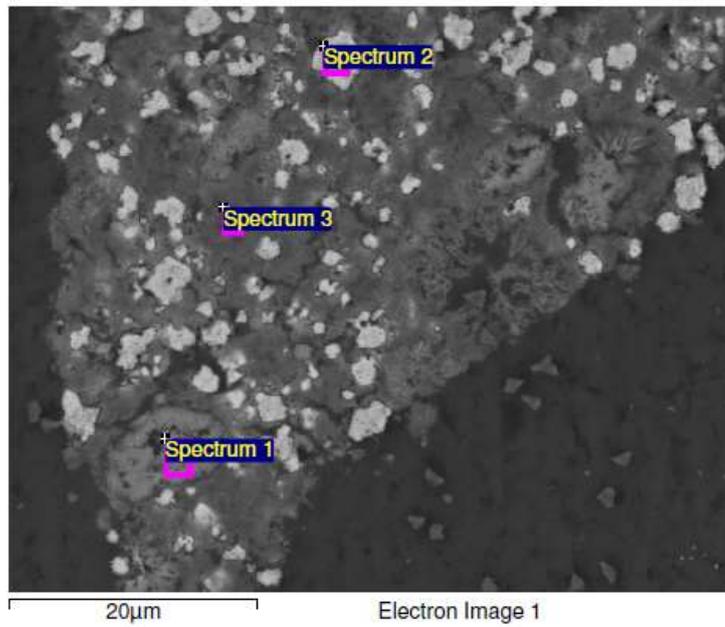


Figura G.42 Campione HT2 600°C 6 bar cross_04

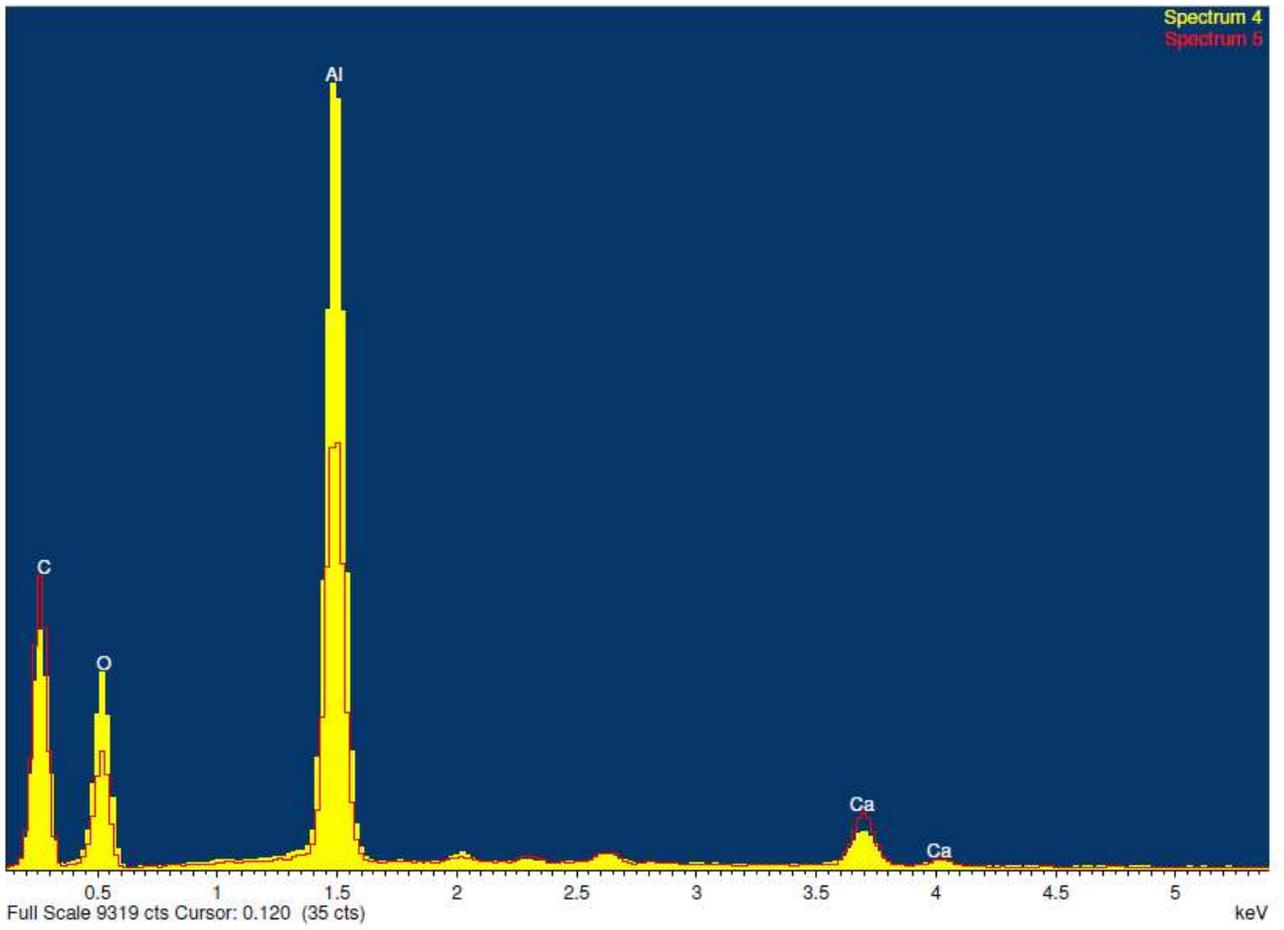
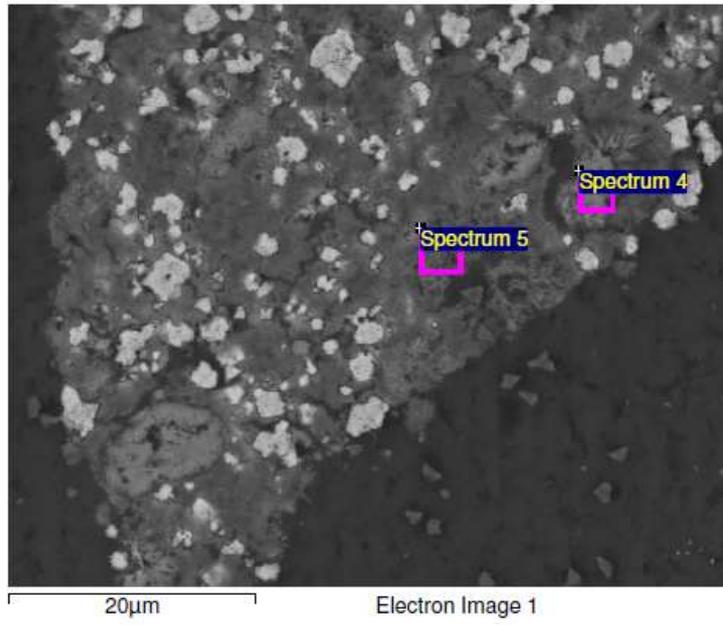


Figura G.43 Campione HT2 600°C 6 bar cross_05

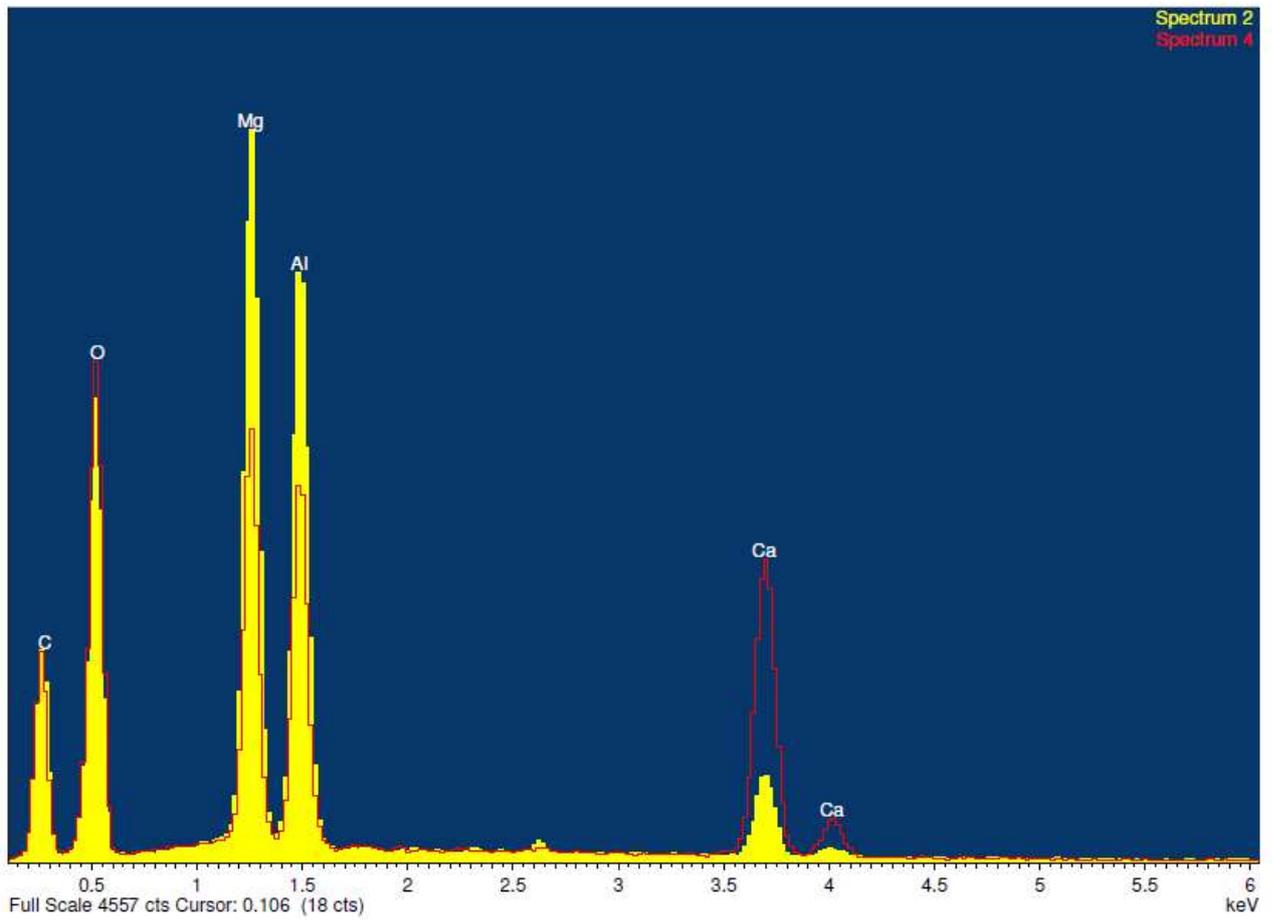
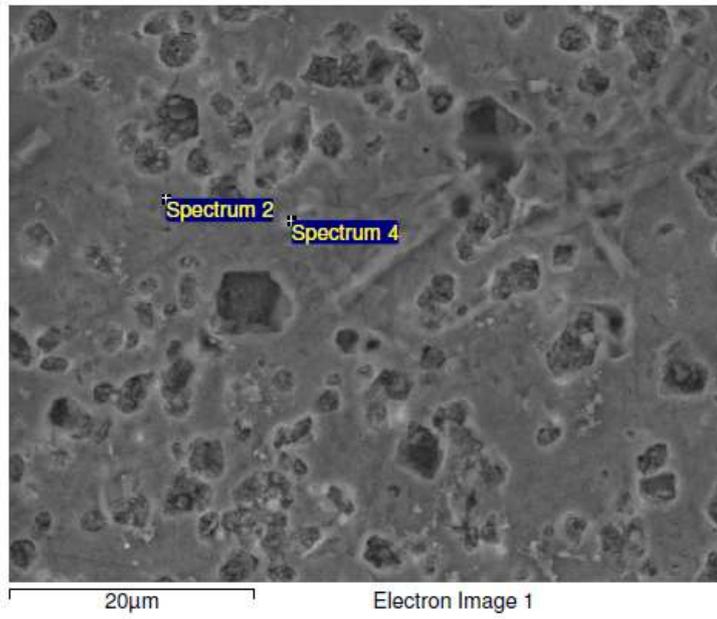


Figura G.44 Campione HT3 800°C cross old_01

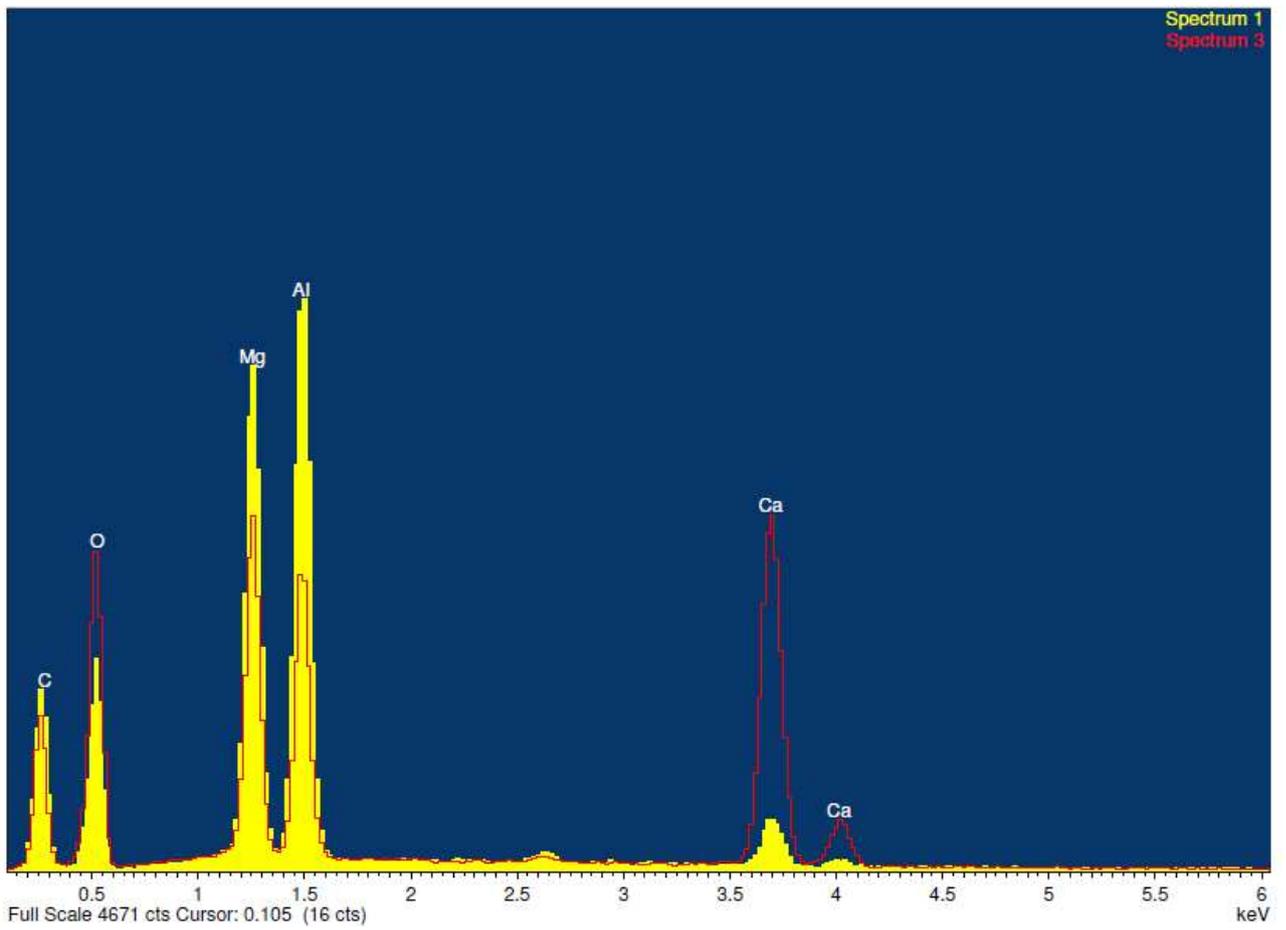
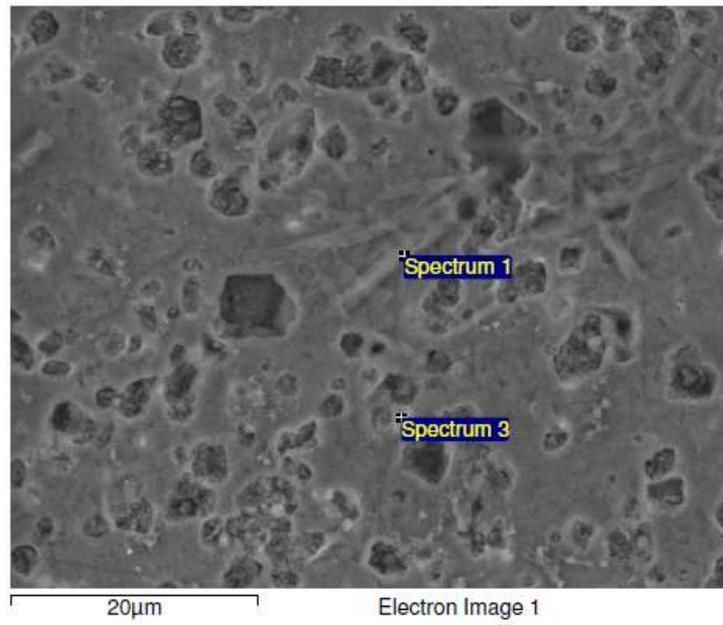


Figura G.45 Campione HT3 800°C cross old_02

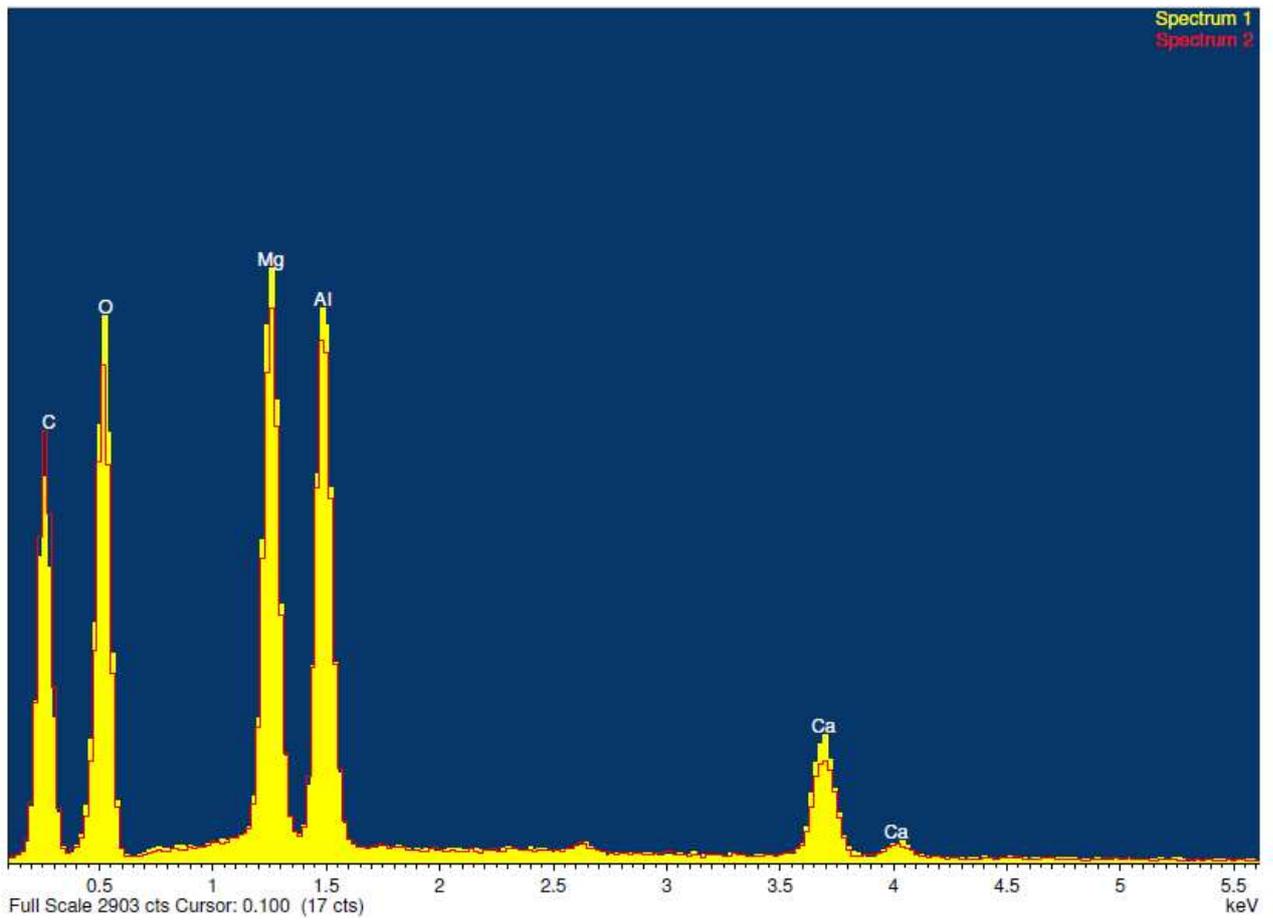
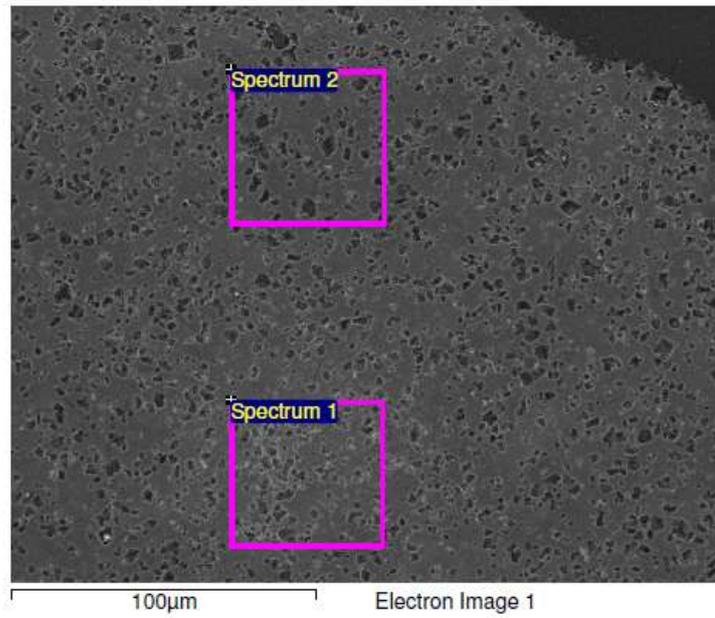


Figura G.46 Campione HT3 800°C cross old_03

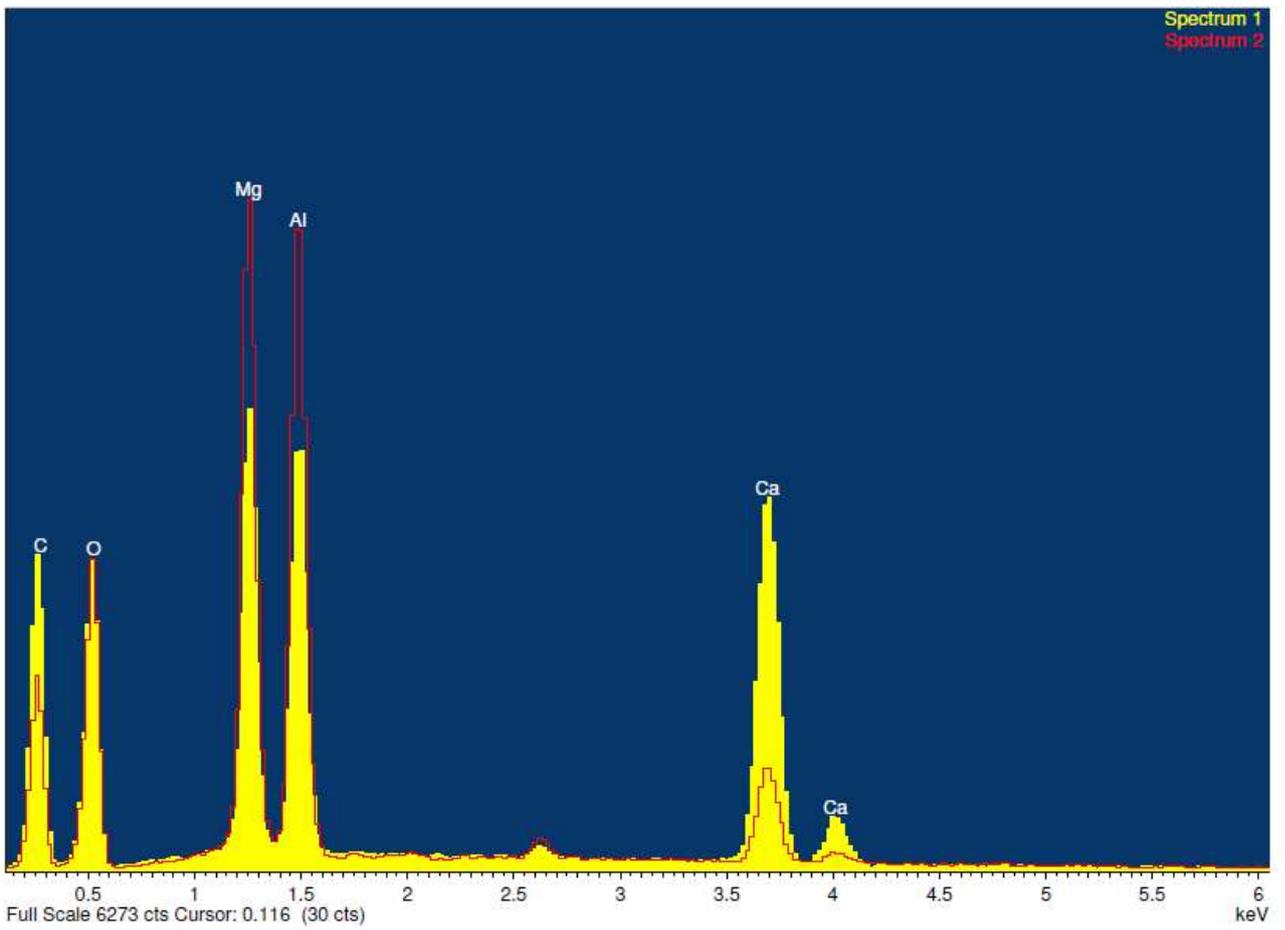
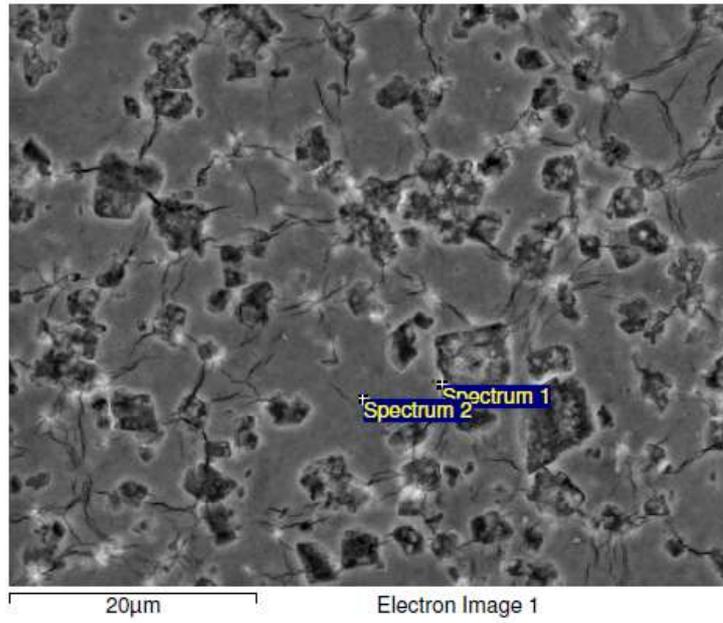


Figura G.47 Campione HT3 800°C cross_04

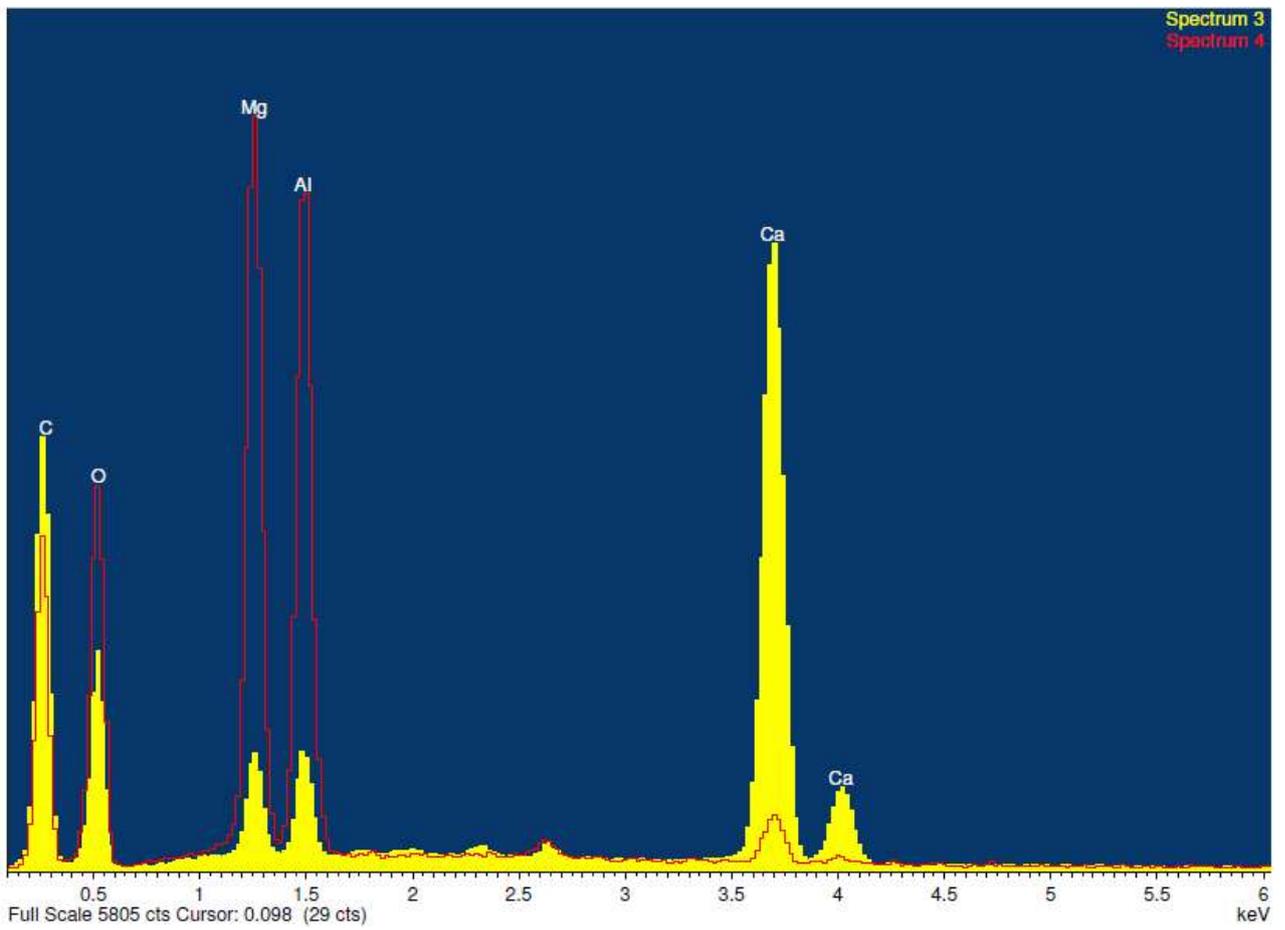
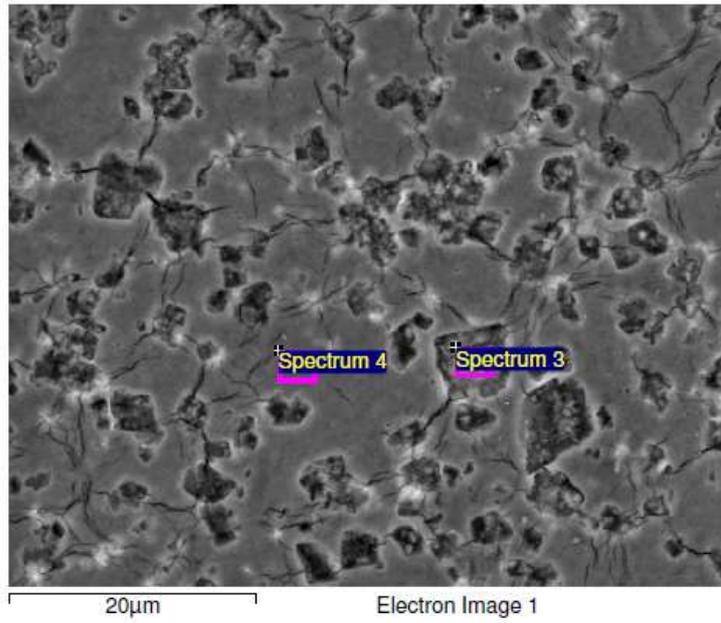


Figura G.48 Campione HT3 800°C cross_05

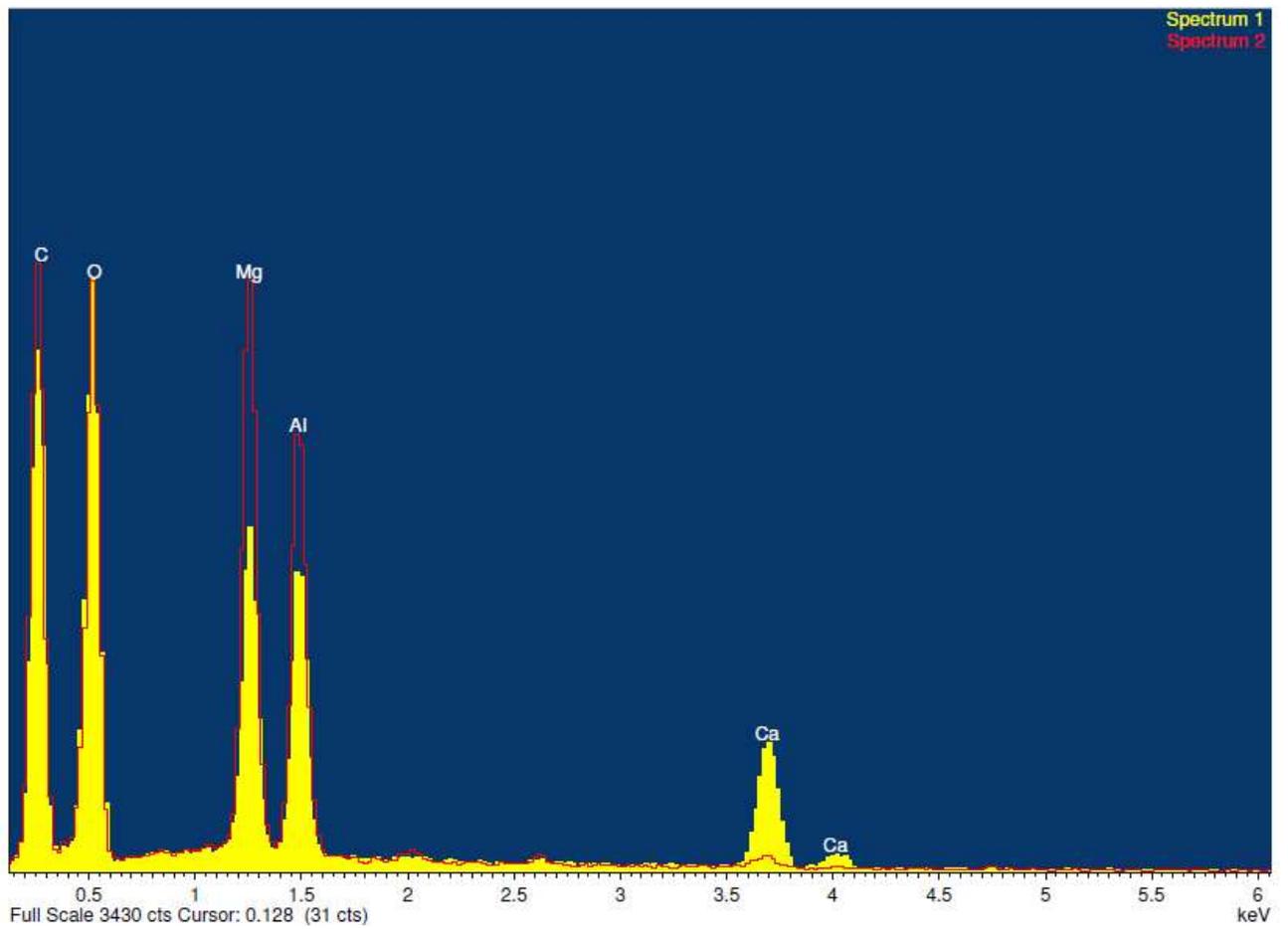
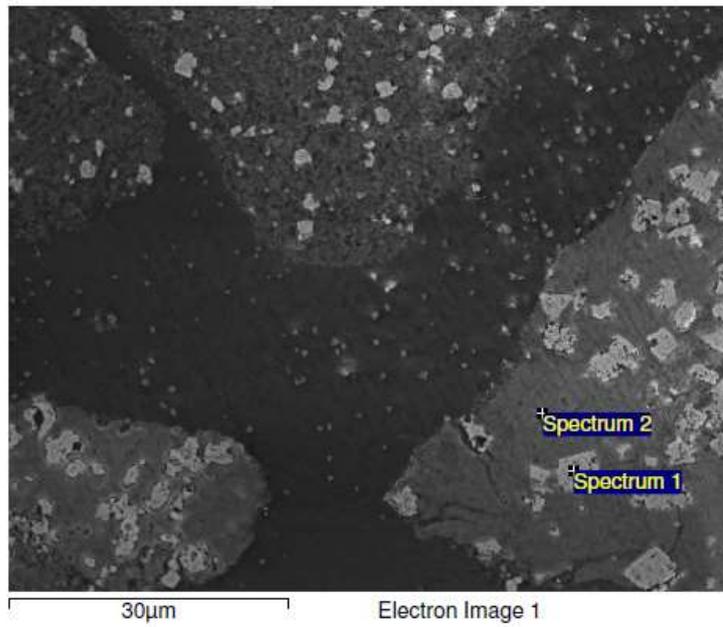


Figura G.49 Campione HT3 600°C 3 bar cross old_01

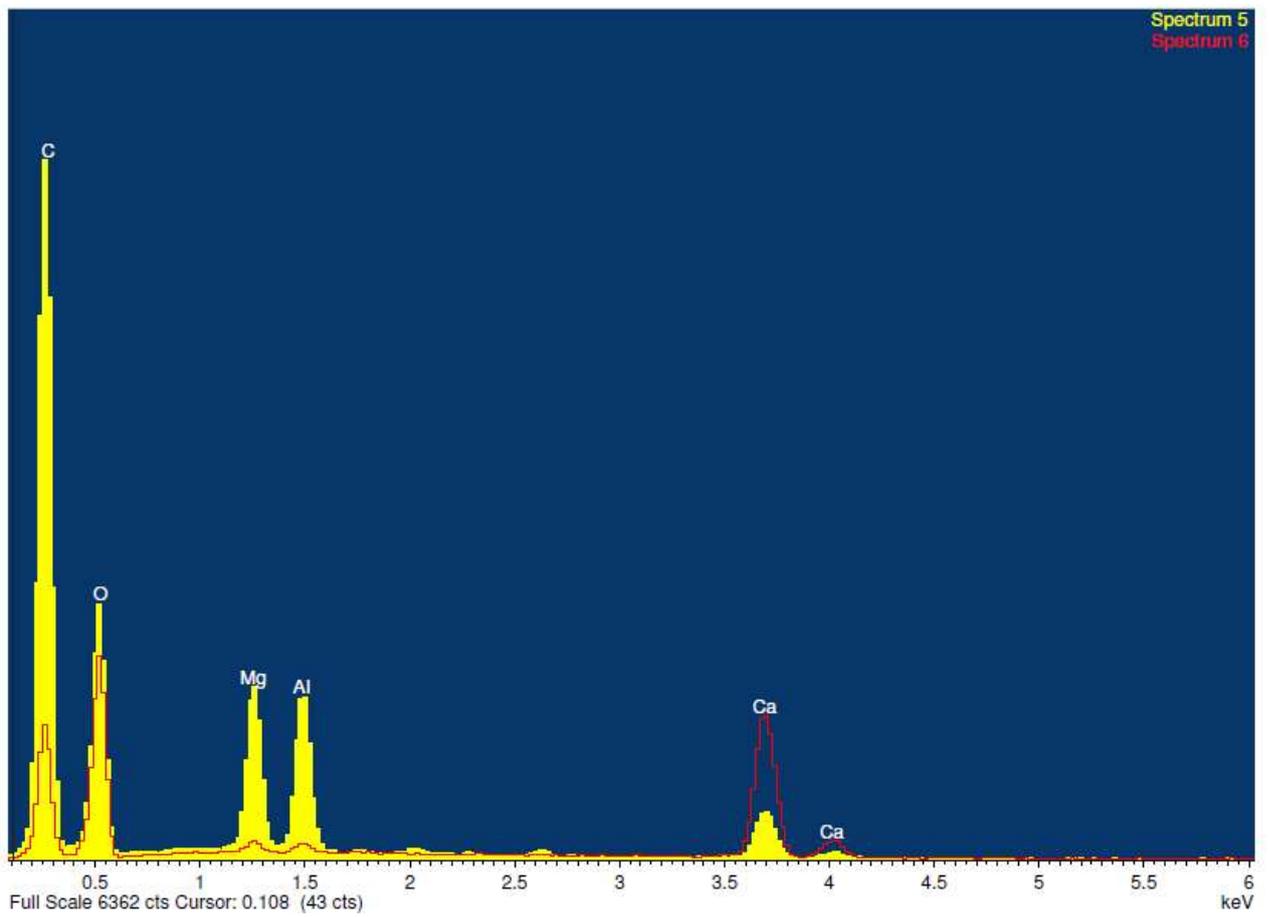
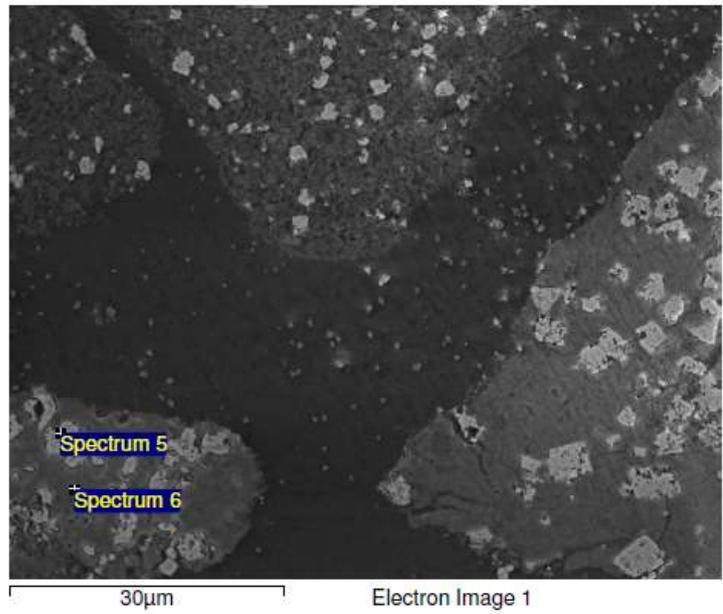


Figura G.50 Campione HT3 600°C 3 bar cross old_02

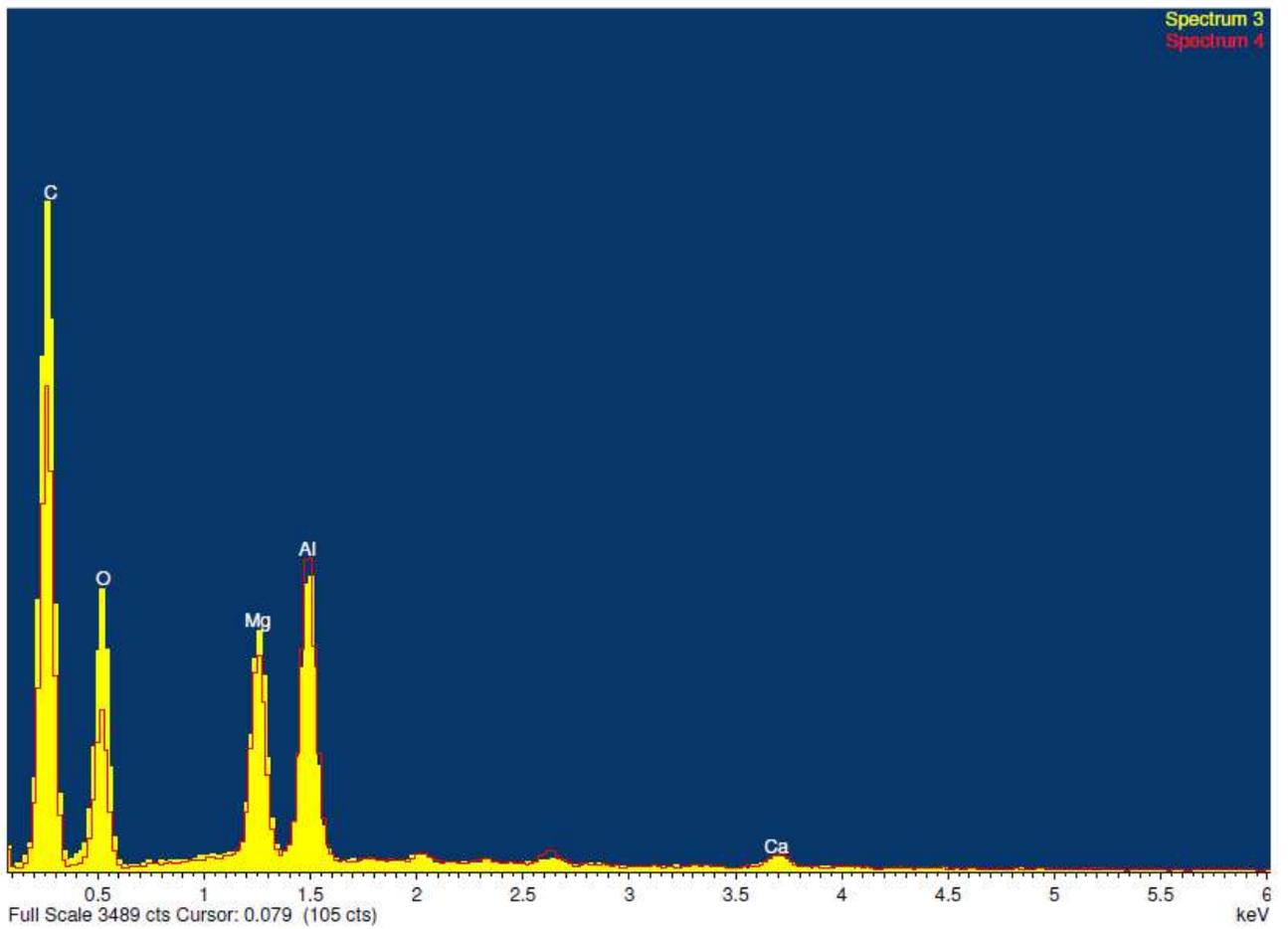
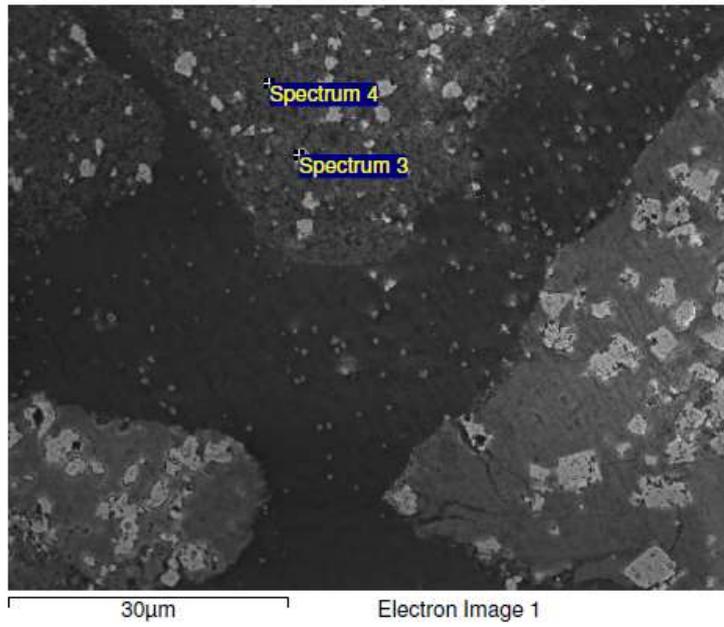


Figura G.51 Campione HT3 600°C 3 bar cross old_03

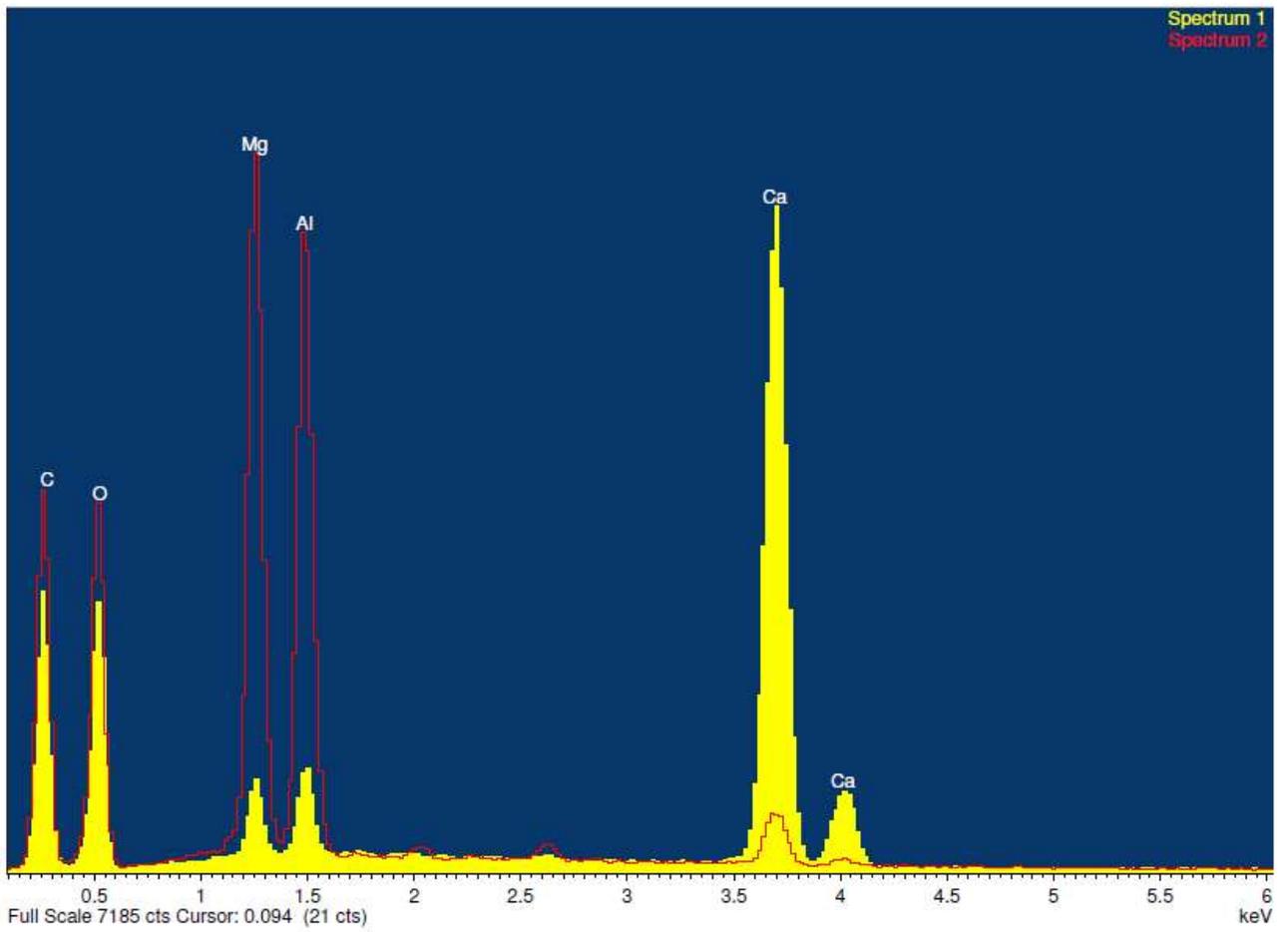
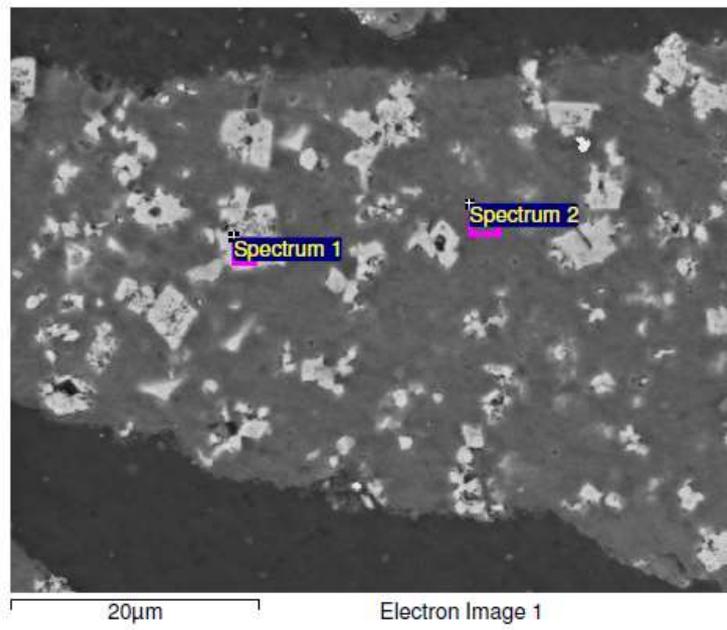


Figura G.52 Campione HT3 600°C 3 bar cross_04

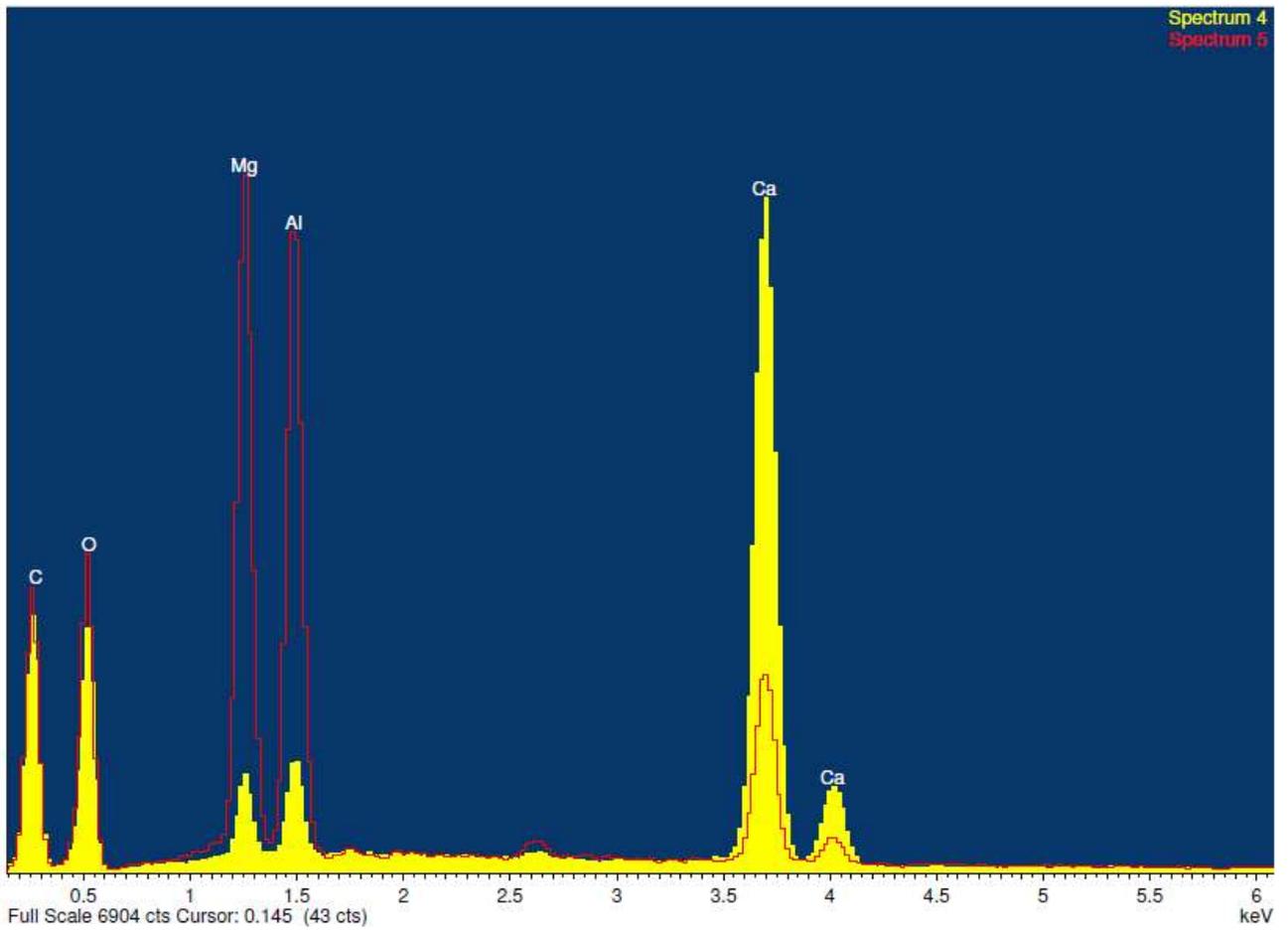
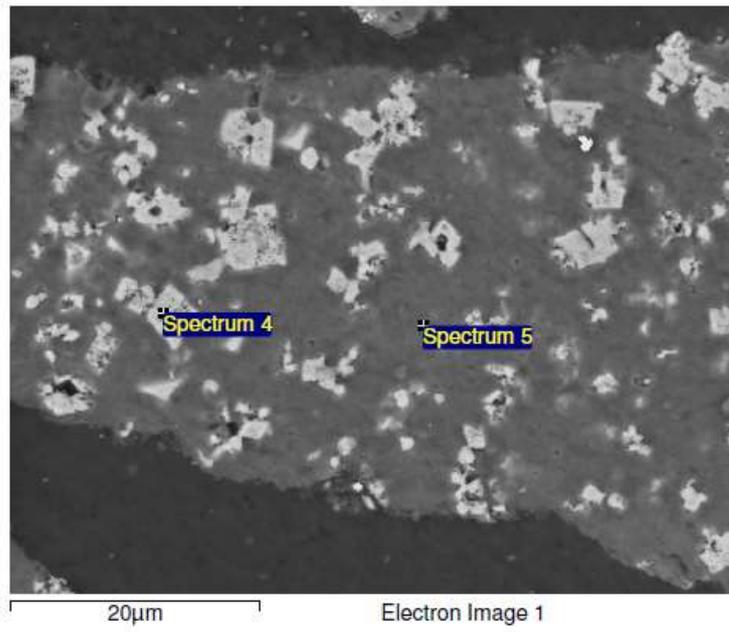


Figura G.53 Campione HT3 600°C 3 bar cross_05

