



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio della valorizzazione dell'impianto di gassificazione di biomasse a letto fluidizzato internamente ricircolante per la produzione di metano. Parte B: Studio dei processi di purificazione finale del metano

P.U. Foscolo, L. Rossi, K. Gallucci, F. Micheli



Report RdS/2011/141

STUDIO DELLA VALORIZZAZIONE DELL'IMPIANTO DI GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE A LETTO
FLUIDIZZATO INTERNAMENTE RICIRCOLANTE PER LA PRODUZIONE DI METANO.
PARTE B: STUDIO DEI PROCESSI DI PURIFICAZIONE FINALE DEL METANO

P.U. Foscolo, L. Rossi, K. Gallucci, F. Micheli (Università dell'Aquila)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse a scarti

Responsabile Progetto: Angelo Moreno, ENEA

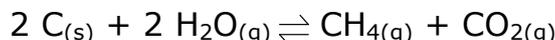
Si ringrazia l'Ing. Nicla Dionisi per l'analisi TGA

INDICE

Introduzione.....	4
1 Rimozione di CO ₂	6
2 Pressure Swing Adsorption	8
2.1 Confronto tra PSA e Wet scrubbing	10
2.2 Efficienza del PSA	10
3 Processi a membrana	11
4 Altri metodi.....	13
5 Sorbenti solidi	14
5.1 Adsorbenti solidi a bassa temperatura (<200 °C).....	14
5.2 Sorbenti solidi a temperatura intermedia	17
5.3 Sorbenti solidi ad alta temperatura (>400°C)	19
6 Selettività.....	21
7 Sperimentazione	24
7.1 Preparazione del materiale	25
8 Descrizione dell'apparato sperimentale	27
8.1 Discussione dei risultati sperimentali.....	30
8.2 Prove TGA	41
9 Conclusioni	43

Introduzione

In linea di principio, carbone e/o biomassa possono essere convertiti direttamente in metano attraverso la reazione con vapore:



Dai dati termodinamici appare evidente che le condizioni ottimali per il processo sono una temperatura relativamente bassa (< 600-800 K) ed una pressione che dipende dalla temperatura adottata (per massimizzare la selettività a CH₄, temperature più alte richiedono pressioni più alte). Tuttavia, i reagenti solidi non sono sufficientemente reattivi a queste temperature, considerando che la reazione è in fase eterogenea come illustrato in figura 1.

Nella pratica i processi di metanazione si basano sull'uso di un catalizzatore, di pressioni elevate e sul riciclo dell'idrogeno e del monossido di carbonio prodotti.

Nel periodo in cui il processo iniziò a svilupparsi (anni '70), le prospettive di mercato erano buone e tali sono attualmente con il prezzo del petrolio intorno ai 90 \$/barile.

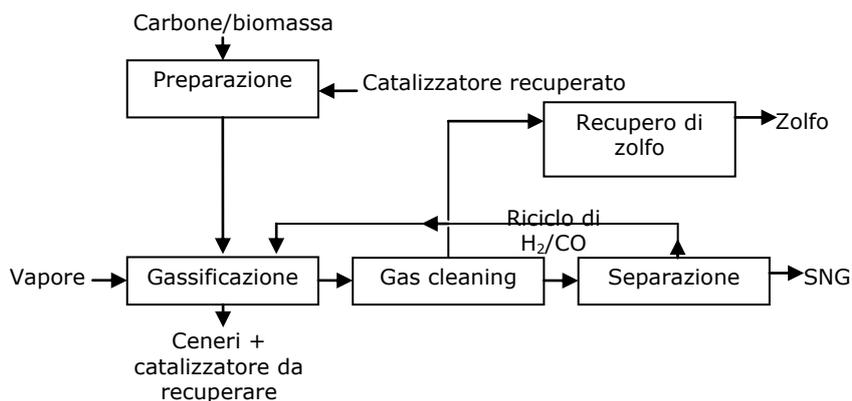


Figura1: Processo Exxon¹

E' evidente che il gas prodotto nell'unità di *steam reforming* o nel *gassificatore* non ha, in generale, la composizione desiderata e, a seconda dell'uso finale (sintesi dell'ammoniaca, sintesi del metanolo, produzione di energia, processo di metanazione, ecc.) sono richiesti diversi step di trattamento. Il gas prodotto dalla sezione di *reforming*, oltre ad idrogeno ed azoto, contiene CO, CO₂, H₂O e CH₄ in quantità variabile. In ogni caso, CO e CO₂ devono essere rimossi e la separazione è possibile, ma piuttosto costosa. La modifica e la purificazione del gas grezzo avviene principalmente mediante stadi di conversione chimica.

Il gas di sintesi ottenuto dal *reformer autotermico* contiene quantitativi apprezzabili di CO e CO₂, che devono essere rimossi, se il processo è orientato alla produzione di idrogeno.

Nella reazione di *Water Gas Shift* (WGS) $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ il CO viene convertito in H₂ e CO₂.

Sebbene la reazione sia solo moderatamente esotermica, la temperatura ha una grande influenza sulla costante di equilibrio (figura 2).

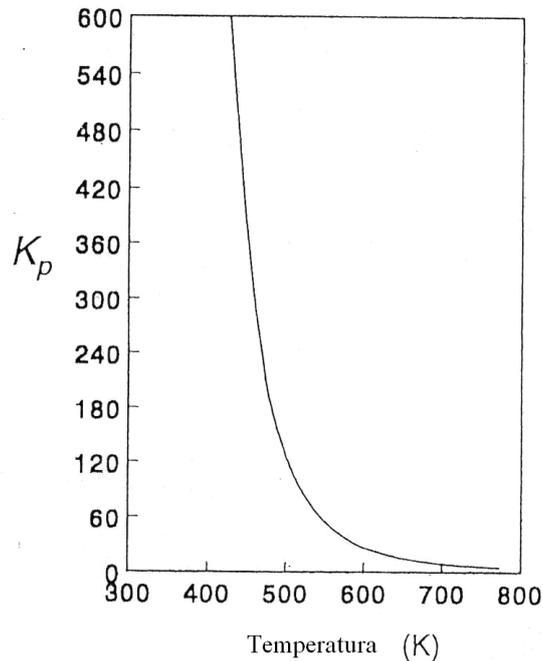


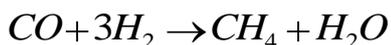
Figura 2: Costante di equilibrio della reazione WGS¹

La temperatura deve essere più bassa possibile. Questo comporta limiti cinetici e l'impiego di un catalizzatore. In pratica, la reazione di *shift* viene condotta usando due reattori adiabatici a letto fisso con raffreddamento intermedio. I due stadi di alta (HTS) e bassa (LTS) temperatura si differenziano per il tipo di catalizzatore impiegato: quello nello stadio HTS (590-620 K) è a base di ossidi di ferro e cromo, quello nello stadio LTS (470-520 K) a base di ossidi di zinco e rame.

La reazione di shift è favorita termodinamicamente a basse temperature ciò consente un notevole incremento nell'abbattimento di CO, il cui tenore in uscita è inferiore a percentuali dello 0.2% sul secco.

In linea generale, questi catalizzatori sono proficuamente impiegati in tutti gli impianti che usano la metanazione come metodo finale per purificare l'idrogeno, mentre in questo contesto, la produzione e purificazione del metano costituisce l'obiettivo del progetto.

La reazione di metanazione



è la reazione inversa dello *steam reforming* ed è altamente esotermica. È fatta avvenire su un catalizzatore di nichel a 620 K ed a circa 30 bar.

1 Rimozione di CO₂

Tradizionalmente, la CO₂, presente in grande quantità, è generalmente rimossa per assorbimento con soluzioni acquose di ammine: MEA (monoetanolammina) o DEA (dietanolammina). Queste soluzioni presentano elevate velocità di trasferimento di materia, ma richiedono molta energia per essere rigenerate. Per migliorare la velocità del trasferimento di materia ed inibire la corrosione vengono spesso usati vari additivi.

Tra le varie ammine usate per la rimozione di CO₂, la MDEA (metil dietanolammina) ha guadagnato ampi consensi soprattutto perché richiede una bassa energia di rigenerazione essendo il legame ammina-CO₂ più debole rispetto a quello della MEA (Tabella 1). In questo caso, gli additivi servono esclusivamente per migliorare il trasferimento di materia, poiché la MDEA non forma composti corrosivi.

Tabella 1: Energia richiesta per la rimozione della CO₂¹

Sistema di rimozione	GJ/mol CO₂
MEA	210
MEA con inibitori	93-140
MEA con additivi	62-107
MDEA con additivi	60-40

Attualmente vengono utilizzati anche altri sostanze che richiedono minori quantità di calore per la rigenerazione (ad esempio Selexol[®] e Rectisol[®]).

Il processo Selexol è stato trattato e simulato in CHEMCAD[®] nel primo report dell'accordo in oggetto.

I processi di rimozione di CO₂, basati sul carbonato di potassio, richiedono meno energia di rigenerazione perché il legame tra la CO₂ ed il carbonato è relativamente debole.

Inoltre, come verrà estensivamente esposto nel seguito, il trattamento con sorbenti solidi compatibili con le condizioni di processo costituisce un'interessante opzione.

I sistemi di assorbimento ad umido (*wet scrubbing*), e, in particolare, i sistemi che usano ammine o carbonato di potassio, sono usati oltre che per la rimozione della CO₂ anche per la rimozione di vari gas acidi, principalmente l'H₂S.

Questo sistema di rimozione dei gas dipende principalmente dalla reazione chimica e può essere progettato per un ampio range di pressioni e di volumi di gas da trattare. Questa tipologia di impianti è entrata nell'uso comune all'incirca negli anni '60, quando è diventata economicamente conveniente la realizzazione di impianti ad alta pressione.

Impianti di questo tipo sono stati costruiti fino alla metà degli anni '80, quando furono praticamente soppiantati dagli impianti che utilizzano la tecnologia PSA (Pressure Swing Adsorption), con l'eccezione degli impianti in cui la CO₂ deve essere recuperata. Continuano, tuttavia, ad essere utilizzati per la rimozione di H₂S e CO₂ negli impianti di ossidazione parziale.

Per via della scarsa purezza del prodotto, questi sistemi sono più spesso utilizzati come stadio di pretrattamento, o per la desolforazione di una corrente di idrogeno da utilizzare come combustibile.

La figura 3 mostra un tipico flow-sheet di un impianto di steam reforming del gas naturale, che utilizza la tecnologia wet scrubbing².

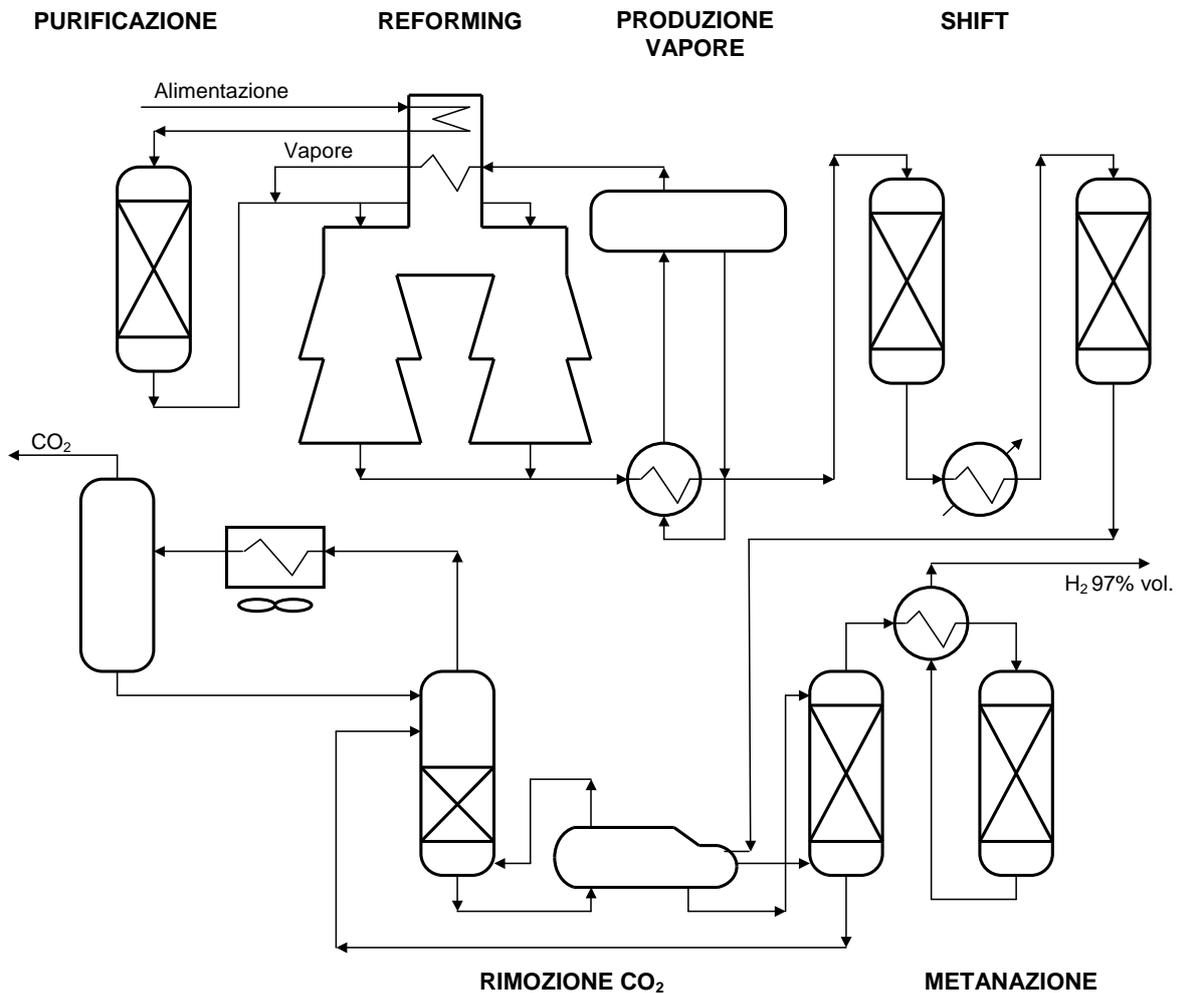


Figura 3: Flow-sheet di un impianto di steam reforming con wet scrubbing²

In questo schema, la rimozione dell'anidride carbonica viene effettuata con una soluzione acquosa basica di carbonato di potassio, che reagisce con la CO₂ per formare bicarbonato di potassio.

La soluzione viene poi depressurizzata e strippata con vapore per rilasciare la CO₂. Il calore utilizzato nel ribollitore del rigeneratore è quello recuperato dal gas di sintesi caldo.

La corrente di testa del rigeneratore viene poi raffreddata per condensare l'acqua.

La CO₂ è dunque disponibile per essere recuperata. In alternativa alle soluzioni di carbonato di potassio, sono stati sviluppati processi simili che utilizzano soluzioni di etanolammine. I compressori centrifughi non possono essere utilizzati a causa del basso peso molecolare dell'idrogeno, che comporterebbe un numero eccessivo di stadi di compressione.

2 Pressure Swing Adsorption

Gli impianti costruiti a partire dalla metà degli anni '80 sono generalmente costituiti dalla sezione di steam reforming seguita dalla sezione di *pressure-swing adsorption (PSA)*, ovvero di adsorbimento a pressione variabile².

Questi sistemi usano letti di adsorbente solido per separare la corrente di idrogeno impuro in una corrente di prodotto molto puro (unità ad alta pressione) e in una corrente contenente i gas di coda più qualche residuo di idrogeno (unità a bassa pressione).

Come nel processo che prevede lo scrubbing ad umido, l'alimentazione viene purificata e sottoposta a reforming; successivamente viene fatta reagire nell'unità di shift, che in questo caso può essere limitata ad uno stadio di alta temperatura, dal momento che non è necessario che il livello di CO residuo sia particolarmente basso.

Il CO rimanente nella corrente di idrogeno grezzo, infatti, viene rimosso nell'unità PSA e recuperato come combustibile per il reformer. I gas in uscita dallo shift, dopo opportuno raffreddamento, vengono quindi alimentati alla PSA. Il processo PSA si sviluppa in quattro fasi che insieme formano un ciclo completo.

- Nella prima, chiamata pressurizzazione dell'alimentazione, il gas viene introdotto in un letto di zeolite ad alta pressione, circa 30 bar.
- Segue poi la fase di produzione, dove i gas indesiderati vengono adsorbiti nella zeolite, mentre l'idrogeno puro si concentra in cima al letto del minerale e viene estratto.
- La terza fase, di depressurizzazione, consiste appunto nel depressurizzare l'impianto in modo da poter espellere parte dei gas rimasti intrappolati nella struttura cristallina della zeolite.
- Nell'ultima fase di ripulitura a bassa pressione, parte dell'idrogeno puro (generalmente il 10-20 %) viene reimpresso nel letto del minerale, alla pressione di circa 200 mbar, in modo da favorire la rimozione dei gas rimasti nei pori della zeolite. Questa frazione di idrogeno si perde nella corrente dei gas di coda

Al fine di ottenere una produzione continua, più letti operano in parallelo, alternando il loro funzionamento, in modo che le quattro fasi del ciclo siano condotte contemporaneamente sui diversi letti.

I costi di investimento sono solitamente inferiori per gli impianti che utilizzano il PSA rispetto ad altre tecnologie di purificazione. Inoltre, i costi sono relativamente poco sensibili a variazioni della carica da trattare. Ciò rende il PSA particolarmente indicato per grandi volumi di gas da trattare, mentre le unità a membrana possono essere vantaggiose per impianti di minori dimensioni.

I sistemi PSA sono, in genere, la prima scelta negli impianti di steam reforming, poiché rappresentano un buon compromesso tra elevata purezza, costi moderati e facilità di integrazione all'interno di impianti.

Tra i vari sistemi in grado di realizzare la separazione di miscele CO₂/CH₄ attraverso tecniche PSA, è stata utilizzata una resina basica (Amberlite IRA-

900) in un reattore a letto fisso³ misurando l'adsorbimento binario isoterma. I diversi cicli hanno permesso di studiare la disattivazione del sorbente.

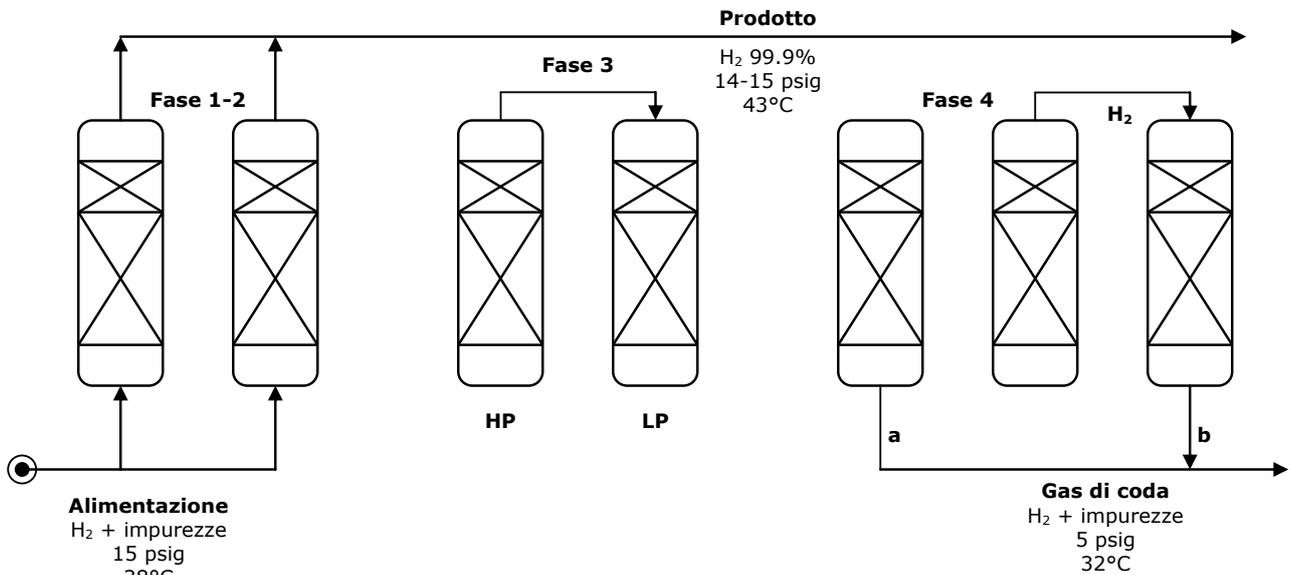


Figura 4: Il processo PSA.

Fase 1: l'idrogeno impuro viene compresso e - **Fase 2:** entra dal fondo del letto adsorbente, e l'idrogeno puro esce dalla testa. **Fase 3:** l'idrogeno impuro accumulatosi nella parte alta del letto adsorbente ad alta pressione (HP) viene recuperato in un altro letto a pressione minore (LP). **Fase 4:** l'idrogeno a bassa pressione viene spurgato (a) e successivamente il letto viene lavato con una corrente di idrogeno proveniente da uno dei letti in produzione (b)

Il metano è il più importante gas serra, a parte la CO₂, responsabile del riscaldamento globale e il suo effetto di riscaldamento è ancora superiore a quello dell'anidride carbonica.

Il gas di discarica (biogas) costituisce una delle principali fonti di emissioni di metano in molti paesi. Questo gas viene rilasciato dalla decomposizione anaerobica dei residui organici dei rifiuti solidi urbani. Si tratta di una miscela multicomponente contenente principalmente metano e anidride carbonica, mentre molti altri gas sono presenti in concentrazioni al di solito sotto l'1%. La frazione molare di metano nel biogas è compresa tra 0,45 e 0,65, pertanto, il biogas può essere considerato come una fonte di gas naturale. Questo motivo, insieme con la necessità di controllare le emissioni di metano per soddisfare gli obiettivi del Protocollo di Kyoto, rende questo gas molto interessante da utilizzare per la produzione di energia. A tal fine, è necessario ridurre il contenuto di anidride carbonica nel biogas. Inoltre, l'anidride carbonica non è semplicemente un inerte, ma può anche essere corrosiva e pertanto deve essere rimossa dal gas naturale prima della lavorazione a bassa temperatura. In generale, le specifiche "pipeline" per il gas naturale richiedono una concentrazione di CO₂ al di sotto del 2-3%.

La tecnologia più utilizzata per la rimozione dell'anidride carbonica è l'assorbimento con ammina, ma gli impianti con ammine sono complessi e costosi. La tecnologia PSA (Pressure Swing Adsorption), ha guadagnato interesse per il basso consumo energetico e bassi costi di investimento. Il requisito principale perché questa tecnologia sia praticabile è quella di disporre di un adsorbente adeguato, che deve essere selettivo a uno dei due

componenti della miscela CO₂/CH₄, ma senza che l'affinità al componente selezionato sia troppo alta perché, in questo caso, la rigenerazione del sorbente sarebbe compromessa. Inoltre, la velocità di assorbimento deve essere alta per poter lavorare con cicli brevi e ad elevata produttività.

2.1 Confronto tra PSA e Wet scrubbing

I due processi sin qui descritti sono quelli che hanno la maggiore diffusione dal punto di vista industriale.

Da un punto di vista economico, nella cattura dell'anidride carbonica dai gas di combustione, il costo energetico per tonnellata di anidride carbonica recuperata è di circa 335 kWh per un processo di assorbimento con ammine, impiegante la tecnologia wet scrubbing, mentre questo valore è di circa 170 kWh per un processo PSA.⁴ Riferendoci invece alla purezza che si riesce ad ottenere con queste tecnologie, il risultato è sensibilmente diverso, indipendentemente da come è stata prodotta la corrente di gas che alimenta gli stadi di purificazione. Ad esempio la tabella 2 illustra schematicamente queste differenze rispetto alla purezza dell'idrogeno.

Nello scrubbing ad umido, le maggiori impurezze sono costituite da metano ed azoto. Il metano nel prodotto è quello che rimane dopo il reforming, o quello che si forma nella reazione di metanazione dal CO e dalla CO₂ residui. L'azoto presente nell'alimentazione attraversa l'impianto invariato, essendo un inerte.

Tabella 2: Composizione dell'idrogeno prodotto

	Wet scrubbing	PSA
Purezza H ₂ , % vol.	95 - 97	99 - 99.99
Metano	2 - 4% vol	100 ppm vol
CO + CO ₂ , ppm vol.	10 - 50	10 - 50
Azoto, % vol.	0 - 2	0.1 - 10

2.2 Efficienza del PSA

In un impianto PSA, la maggior parte delle impurezze può essere rimossa praticamente ad ogni livello. La Tabella 3 dà un'idea del grado di applicabilità di questa tecnologia, in funzione dei composti da rimuovere.

Tabella 3: Facilità di rimozione di impurezze con tecnologia PSA²

Facili	Moderati	Difficili	Non removibili
C ₃ H ₆	CO	O ₂	H ₂
C ₄ H ₁₀	CH ₄	N ₂	He
C ₅ +	CO ₂	Ar	
H ₂ S	C ₂ H ₆		
NH ₃	C ₃ H ₈		
BTX	C ₂ H ₄		
H ₂ O			

Nota. BTX = benzene, toluene, e xylene

La rimozione delle impurezze più difficili da rimuovere, assicurerà virtualmente la completa rimozione di quelle più facili.

Tra le impurezze più comuni, l'azoto è quella più difficile da abbattere e la sua completa rimozione richiede un ulteriore step di adsorbimento.

Dal momento che esso agisce semplicemente da diluente, viene solitamente lasciato nel prodotto.

Fa tuttavia eccezione il caso in cui l'idrogeno viene utilizzato in sistemi a pressioni particolarmente elevate come ad esempio gli *hydrocracker*. In questo caso i maggiori costi per la rimozione dell'azoto sono compensati dal risparmio ottenuto grazie alle minori perdite di idrogeno nello spurgo nella sezione di hydrocracking.

Nel caso di un'alimentazione priva di azoto, come nei gas di petrolio liquefatti (GPL) o nafta, si può facilmente ottenere una purezza del 99,99%.

In questo caso il componente limitante è solitamente il monossido di carbonio. Dal momento che il CO deve essere ridotto fino a livelli di qualche ppm, le altre impurezze, ovvero la CO₂ e l'H₂O, vengono rimosse fino a livelli praticamente non rilevabili.

Tra i vari adsorbenti utilizzati nella rimozione di CO₂ da miscele CO₂/CH₄ con PSA, interessanti risultati sono stati ottenuti utilizzando Sepiolite su letto fisso (Delgado et al.⁵). Tenendo conto delle caratteristiche dei processi PSA, la scelta del sorbente oltre a considerare l'aspetto economico deve valutare ulteriori fattori. La separazione può essere ottenuta sfruttando le differenze nella velocità di diffusione dei componenti gassosi (effetto cinetico), oppure sfruttando i differenti coefficienti di adsorbimento dell'adsorbente verso i due gas (effetto termodinamico). La Sepiolite è un silicato di magnesio idrato simile ad un'argilla di formula chimica [(Si₁₂)(Mg₉)O₃₀(OH)₆(OH₂)₄H₂O] composto da grandi gruppi di fibre cristalline lunghe circa 4-5 nm e spesse 5-10 nm a formare dei canali di dimensioni molecolari orientati lungo la direzione longitudinale delle fibre responsabili delle proprietà di adsorbimento selettivo del materiale (presenza di gruppi Si-OH polari all'interno dei canali).

Le isoterme dell'equilibrio di adsorbimento sono state studiate ed hanno permesso di verificare che seguono il modello di Langmuir. La sepiolite mostra un'elevata selettività verso la CO₂ rispetto ad altri adsorbenti, inoltre l'adsorbimento risulta essere reversibile come confermato dai bassi valori dell'entalpia di adsorbimento. Da miscele contenenti il 34% di CO₂ si riesce ad ottenere CH₄ con una purezza del 97%.

3 Processi a membrana

Le unità a membrana² separano i gas sfruttando la differenza di velocità di diffusione dei vari composti. I gas che diffondono più velocemente (tra questi l'idrogeno) costituiscono la corrente di permeato e sono disponibili a bassa pressione. I gas più lenti vengono ritenuti e lasciano l'unità ad una pressione prossima a quella dell'alimentazione.

Le unità a membrana non contengono parti mobili ed hanno potenzialmente un'affidabilità molto elevata. Il principale problema è costituito dalla presenza di alcuni composti presenti nel gas (ad esempio i composti aromatici), che possono ostruire i pori delle membrane, o di liquidi, che possono determinare sovrappressioni e sollecitazioni meccaniche eccessive.

Le membrane vengono realizzate in moduli relativamente piccoli. Per trattare volumi di gas maggiori, vengono utilizzati più moduli. Teoricamente, quindi, i costi variano linearmente con il carico di gas da trattare; ciò rende le membrane più competitive a più basso carico.

Il progetto di sistemi a membrana prevede la ricerca di un optimum fra perdite di carico (o velocità di diffusione) e superficie filtrante, così come fra purezza del prodotto e suo recupero.

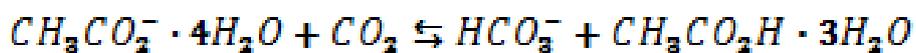
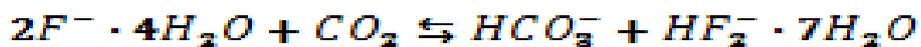
All'aumentare della superficie filtrante, aumenta il recupero di componenti "veloci". Aumenta, però, anche la quantità di componenti "lenti", il che comporta una purezza inferiore.

Tra i vari metodi per la separazione di gas attraverso la permeazione selettiva di uno o più componenti la miscela gassosa ha riscosso, negli ultimi anni, notevole interesse. In particolare, uno dei problemi nella separazione dei gas riguarda la separazione dei sistemi CO₂/CH₄ nella purificazione del gas naturale. Tra le varie caratteristiche richieste alle membrane oltre alla resistenza meccanica e chimica e alla durabilità, i due principali criteri che governano la scelta delle membrane per la separazione CO₂/CH₄ sono la produttività e l'efficienza di separazione. Le ultime ricerche hanno visto lo sviluppo di materiali a matrice mista come le membrane riempite con nanoparticelle in grado di aumentare la selettività nella separazione senza compromettere le caratteristiche meccaniche. Tra i vari riempitivi di interesse annoveriamo il *fosfato di zirconio* [Zr(HPO₄)₂·nH₂O], *acido fosfotungstico* [H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O] e *acido silicotungstico* [H₄SiW₁₂O₄₀·nH₂O].

Il *poli(2,6-dimetil-1,4-fenilene ossido)* (PPO) è un polimero molto utilizzato allo scopo. La permeazione selettiva del PPO può essere aumentata in differenti modi introducendo, ad esempio, gruppi polari in grado di interagire con la matrice polimerica e la componente polare del gas (CO₂). Aminabhavi et al.⁶ riportano i risultati nella separazione CO₂/CH₄ ottenuti utilizzando HPA come additivo in un PPO ad alte prestazioni confrontandoli con quelli del sistema PPO solfonato al 20%. Lo studio viene effettuato modificando fisicamente il polimero incorporando HPA (15% p/p) e chimicamente per solfonazione (SPPO 20% p/p). In entrambi i casi il polimero diventa amorfo ma il campione che incorpora HPA dimostra un notevole incremento nella selettività verso la CO₂ dovuta all'interazione tra i siti polari della membrana e del gas.

Miscele complesse di gas del tipo CH₄/CO₂/H₂ possono essere separate utilizzando membrane realizzate immobilizzando particolari sali fusi come il *fluoruro di tetraetilammonio tetraidrato* [(CH₃)₄N]F 4H₂O o l'*acetato di tetraetilammonio tetraidrato* [(C₂H₅)₄N]CH₃CO₂ 4H₂O su film di Celgard[®] 3401⁷. Alla temperatura di 50°C queste membrane esibiscono una permeabilità alla CO₂ che aumenta al diminuire della pressione parziale della stessa CO₂. Le selettività CO₂/H₂ e CO₂/CH₄ aumentano, invece, al diminuire della pressione della miscela di alimentazione dal momento che le permeabilità di H₂ e CH₄ sono indipendenti dalla pressione del gas in alimentazione. Tuttavia la selettività CO₂/H₂ risulta essere particolarmente bassa a causa della permeabilità dell'idrogeno attraverso la fase densa del Celgard[®]. La separazione della CO₂ dal CH₄ è dovuta, in parte, alla solubilità relativamente bassa del CH₄ nel sale fuso. La permeabilità della CO₂ di una membrana [(CH₃)₄N]F 4H₂O/ Celgard[®] è relativamente costante tra 50 e 70°C, mentre la

selettività CO₂/H₂ e CO₂/CH₄ calano all'aumentare della temperatura. Il valore della permeabilità dell'H₂ nella membrana comparabile con quello del Celgard® lascia supporre che il gas non riesca a permeare il sale fuso. La costruzione di una membrana ottenuta accoppiando il sale fuso con *politrimetilsililpropino* (PTMSP) permette di incrementare 10 volte la selettività CO₂/H₂. Il CH₄ non viene rilevato nel permeato a pressioni di alimentazioni relativamente basse. I sali fusi presi in esame assorbono quantità relativamente elevate di CO₂. L'assorbimento di gas è completamente reversibile e la CO₂ si desorbe riducendo la pressione sopra il sale fuso. La reazione della CO₂ per i due sali può essere vista attraverso l'idratazione reversibile del gas come nelle seguenti reazioni:



nelle quali è evidente l'incremento della basicità degli ioni fluoruro e acetato in presenza di limitate quantità di acqua. Inoltre, l'affinità della CO₂ per i sali idrati e quindi il valore della costante di equilibrio della reazione con CO₂ dipende inversamente dallo stato di idratazione del sale.

4 Altri metodi

Le unità di separazione criogenica² operano raffreddando il gas e condensando una parte o tutta la corrente gassosa.

A seconda della purezza del prodotto richiesta, la separazione può essere realizzata per semplice flash o per distillazione.

Le unità criogeniche tendono ad essere più costose rispetto agli altri processi, specialmente negli impianti di piccole dimensioni. Questo aspetto è in parte dovuto alla presenza di un'unità di pretrattamento dell'alimentazione necessaria per la rimozione dei composti che tendono a solidificare (come l'acqua) o a brinare (come la CO₂).

Tuttavia, questi sistemi possono essere impiegati in impianti di grandi dimensioni, oppure quando è richiesta la separazione, da una singola corrente di alimentazione, di una grande varietà di prodotti, vantaggio che solo tali sistemi sono in grado di offrire.

Un esempio è la separazione di olefine leggere da un'unità FCC (fluid catalytic cracking). Il recupero di idrogeno si aggira attorno al 95%, con una purezza ottenibile di circa il 98%. Condensata la corrente, l'operazione successiva di rettifica è relativamente economica.

La separazione CO₂/CH₄ può anche essere effettuata meccanicamente attraverso l'utilizzo di una centrifuga a gas. Normalmente utilizzate per produrre uranio arricchito, questi strumenti possono anche essere utilizzati nella separazione dei gas. In questo caso, una miscela gassosa costituita da due componenti di diverso peso molecolare in seguito a rotazione sviluppa un gradiente di pressione e conseguentemente un gradiente di concentrazione per ogni componente. Questo processo è stato preso in considerazione da Brouwers et al.⁸, ma i risultati ottenuti denotano che la separazione di miscele gassose CH₄/CO₂ non può essere ottenuta con velocità accettabile utilizzando

uno o comunque un numero piccolo di unità alle velocità di rotazioni normalmente disponibili (100 tonnellate per ora). L'utilizzo di un grande numero di centrifughe non risulterebbe economicamente conveniente.

5 Sorbenti solidi

Negli ultimi anni c'è stata una rapida crescita dei finanziamenti governativi e le attività di ricerca in tutto il mondo per la cattura di CO₂, lo stoccaggio e l'utilizzo (CSU)⁹ e vi è una crescente consapevolezza che le emissioni antropogeniche di CO₂ dovrebbero essere ridotte e per fare questo, ci sono diverse misure che si possono adottare:

- 1) cambiare parte dei nostri stili di vita attuali, attraverso l'uso di tecnologie più "verdi",
- 2) ricercare fonti alternative di energia e di prodotti chimici,
- 3) cattura, stoccaggio e utilizzo (CSU) di parte della CO₂ emessa.

Per quest'ultima opzione, anche alla luce della sempre più evidente tendenza al riscaldamento globale, i sorbenti solidi di CO₂ giocheranno un ruolo strategico e per qualsiasi applicazione pratica di questi materiali, si dovrà prendere in considerazione oltre alla loro capacità di assorbimento, la loro selettività e riciclabilità, fattori quali le temperature di lavoro compatibili con quella del particolare processo e l'effetto sinergico che ha la cattura della CO₂ sulla resa di reazione. Pertanto, è utile classificare l'assorbimento di CO₂ su sorbenti solidi secondo tre livelli di temperatura:

- bassa: meno di 200°C
- media: 200-400°C
- alta temperatura: sopra i 400°C.

Negli ultimi anni gli sforzi della ricerca sono stati dedicati allo sviluppo di nuove tecnologie e processi per la cattura di CO₂, di sequestro, stoccaggio e utilizzo (CSU), e per migliorare l'efficienza energetica. Per esempio, al fine di rimuovere la CO₂ dai fumi di una centrale sono state sviluppate e testate tre differenti tecnologie di pre-combustione, combustione "oxy-fuel" (con ossigeno puro) e postcombustione. Sebbene alcuni sorbenti solidi di CO₂ siano stati testati nella post e pre-combustione, attualmente quasi tutti i processi commerciali per la cattura di CO₂ ancora utilizzati utilizzano soluzioni liquide alcaline (es. etanolammine). A differenza degli adsorbenti liquidi, gli adsorbenti solidi hanno il vantaggio di poter essere utilizzati su un più ampio intervallo di temperatura (da temperatura ambiente a 700°C) ed produrre meno rifiuti durante i cicli di assorbimento/desorbimento. Inoltre, i solidi esausti possono essere smaltiti senza particolari precauzioni ambientali.

5.1 Adsorbenti solidi a bassa temperatura (<200 °C)

Grazie al loro basso costo, all'estesa area superficiale, la modificabilità strutturale dei pori, la possibilità di funzionalizzazione della superficie e la relativa facilità di rigenerazione, i materiali a base di carbonio sono considerati uno dei sorbenti più promettenti per la cattura di CO₂ nei processi di

gassificazione integrata a ciclo combinato (IGCC). Tuttavia, l'assorbimento della CO₂ nei materiali di carbonio è di tipo fisico e quindi debole; ciò rende questi adsorbenti sensibili alla temperatura e relativamente poco selettivi. La capacità di assorbimento di CO₂ si riduce drasticamente a temperature associate alle temperature dei fumi (50-120 °C).

Un approccio è quello di aumentare la superficie e ottimizzare la struttura dei pori degli adsorbenti di carbonio mediante l'utilizzo di diversi precursori, o formando diverse strutture (ad es. nanotubi a parete singola o multipla). Un altro metodo efficace è quello di aumentare l'alcalinità modificando la superficie.

Arenillas et al.¹⁰ hanno impregnato diverse basi organiche sulle cenere volanti di materiali carboniosi e hanno osservato una capacità di cattura di CO₂ di 1,13 mmol/g a 75°C.

Recentemente Hao et al.¹¹ hanno sintetizzato un nuovo monolite poroso di carbonio drogato con composti azotati, raggiungendo un'altissima capacità di assorbimento di CO₂ (3,13 mmol/g a temperatura ambiente e 1 atm).

Un'altra categoria di adsorbenti a basse temperature sono le zeoliti, adsorbenti porosi a base di alluminio cristallino, la cui struttura consiste in tetraedri di SiO₄ e AlO₄ interconnessi in varie modalità attraverso atomi di ossigeno condivisi. Hanno reticoli cristallini aperti con pori di dimensioni molecolari, in cui le molecole possono penetrare; la carica negativa creata dalla sostituzione di un tetraedro AlO₄ con un tetraedro SiO₄ è bilanciata da cationi scambiabili (per esempio, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) che si trovano nei canali e nelle cavità della struttura. L'adsorbimento e la proprietà di separazione dei gas da parte di zeoliti sono fortemente dipendenti dalle dimensioni, dalla densità di carica e dalla distribuzione di questi cationi.

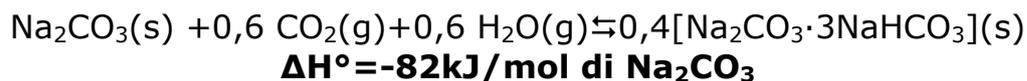
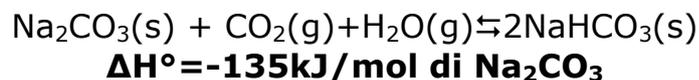
Anche se le zeoliti hanno mostrato risultati promettenti per la separazione di miscele gassose di CO₂ e possono potenzialmente essere utilizzate anche in processi di PSA, la loro selettività rispetto a N₂, CH₄, H₂O, ecc. è ancora troppo bassa e la loro capacità di adsorbimento ha un rapido declino con l'aumentare della temperatura sopra ai 30°C e diventa trascurabile a 200°C. In generale, la separazione dei gas con zeoliti dipende da tre fattori: struttura, forma cationica e purezza. In termini di applicazioni pratiche, l'umidità è un problema per le zeoliti basiche in quanto l'acqua può depositarsi sui siti attivi in competizione con la CO₂: Brandani et al.¹² hanno osservato che l'acqua ha un forte effetto sull'adsorbimento di CO₂ su zeoliti tipo X; dal punto di vista termodinamico, tale adsorbimento, in presenza di H₂O, non è favorito e può, inoltre, produrre problemi di stabilità strutturale nelle zeoliti.

A bassi livelli di temperatura si può ricorrere ai MOF (Metal Organic Frameworks), che costituiscono una nuova famiglia di materiali porosi. Essi sono costruiti da ioni metallici di transizione che creano ponti con leganti organici. L'assorbimento e il desorbimento di CO₂ nei MOF sono attribuiti ai cambiamenti nelle strutture e possono essere spiegati da un meccanismo di "breathing-type" o "gate effect". Normalmente l'interazione tra CO₂ assorbita e MOF è debole e il desorbimento inizia quando la temperatura è superiore a 30 °C. Grazie alla loro alta porosità e area superficiale e alla funzionalità chimica modulabile, i MOF stanno ricevendo una crescente attenzione nella campo della cattura di CO₂. Llewellyn et al.¹³ hanno ottenuto una capacità record di 40

mmol/g per la cattura di CO₂ a 50 bar e 30°C. Per poter essere applicabili ai fumi di scarico impiantistici, i MOF devono soddisfare i seguenti requisiti: elevata capacità di cattura e selettività per la CO₂ rispetto agli altri componenti nel gas di scarico, resistenza alla corrosione ed elevata stabilità termica e idro-termica. Fino ad oggi, sebbene i MOF abbiano dimostrato eccezionali capacità di stoccaggio di CO₂ in condizioni di equilibrio con la CO₂ pura, essi mostrano un assorbimento scarso in regime di bassa pressione (0,1-0,2 bar) e la loro capacità si riduce drasticamente quando sono esposti a miscele di gas in condizioni dinamiche.

Un'altra nota tipologia di sorbenti a bassa temperatura è costituita da carbonati di metalli alcalini. L'analisi termodinamica mostra che i carbonati di metalli alcalini sono idonei per il trattamento dei gas di combustione a temperature inferiori a 200°C: tra 50-100°C per assorbimento e 120-200°C per la rigenerazione.

Liang et al.¹⁴ hanno studiato il meccanismo trovando che le reazioni coinvolte nella cattura di CO₂ utilizzando Na₂CO₃ sono:



La capacità teorica di cattura della CO₂ con Na₂CO₃, calcolata dalle reazioni su scritte è rispettivamente 9,43 mmol/g per la prima reazione e 5,66 mmol/g per la seconda. Anche i sorbenti a base di K₂CO₃ hanno mostrato resulti simili. La conversione diminuisce con un aumento della temperatura e della pressione: variando le concentrazioni di CO₂ si ha poco effetto, mentre la massima velocità di reazione si ha con un aumento della temperatura e della concentrazione di H₂O e con una diminuzione della pressione. La carbonatazione può iniziare da 60 °C e la massima temperatura di carbonatazione è limitata dalla termodinamica della reazione. Di conseguenza, un problema comune è che la velocità globale della reazione di carbonatazione per Na₂CO₃ o per K₂CO₃ è piuttosto bassa. Per risolvere questo problema sono stati fatti molti tentativi; ad esempio, la dispersione del carbonato attivo su un supporto come Al₂O₃, carboni attivi (CA), TiO₂, SiO₂, MgO, ZrO₂, ecc, in modo da migliorare la velocità di assorbimento e di fornire la necessaria resistenza all'attrito in un letto fluidizzato o trascinato. Tuttavia, questi assorbenti presentano lo svantaggio di diminuire la capacità di assorbimento al crescere dei cicli di adsorbimento/rigenerazione.

Okunev et al.¹⁵ hanno studiato il comportamento del K₂CO₃ supportato su materiali compositi e hanno concluso che la matrice ospitante non dovrebbe limitarsi ad essere un supporto inerte, ma subire trasformazioni chimiche causate dall'interazione con il sale impregnante. Comunque le questioni che devono essere considerate per le applicazioni pratiche, ancora lontane dall'essere realizzate, includono la durata, la velocità di carbonatazione, il controllo della temperatura e l'energia in gioco. Inoltre, i contaminanti quali

SO₂ e HCl reagiscono irreversibilmente con Na₂CO₃ e devono, quindi, essere ridotti a bassi livelli prima della cattura della CO₂.

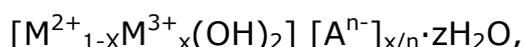
Alcuni composti organici o polimeri contenenti NH_x (ammine) possono legarsi chimicamente a molecole CO₂ (acido) a basse temperature di reazione, e quindi sono candidati potenzialmente buoni per la cattura di CO₂. La rimozione di CO₂ dai gas di scarico tramite assorbimento e stripping con soluzioni acquose di ammine (comunemente monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e methyldiethanolamine (MDEA)) è, come già riferito, una tecnologia nota dal 1930 ed ancora in uso. Tuttavia, questo processo soffre di una serie di problematiche tra cui la natura corrosiva delle ammine, la rigenerazione altamente energivora, le incrostazioni di apparecchiature di processo, ecc. Al fine di evitare tutti questi problemi, sono stati profusi intensi sforzi per preparare sorbenti solidi a base di ammine. Rispetto alle soluzioni acquose, il supporto solido che immobilizza l'ammina richiede minori costi di capitale, minor pressione per il recupero del gas e minor il consumo energetico per la rigenerazione. L'attività di ricerca si è concentrata su tre aspetti:

- (1) materiali in grado di supportare grandi quantità di ammine;
- (2) ammine ad alta densità;
- (3) metodi efficaci per l'immobilizzazione dell'ammina sul supporto.

In generale, i supporti devono avere una buona affinità per le molecole di ammina, elevata area superficiale, porosità adeguata, buona resistenza meccanica e stabilità idro-termica, ecc.: potrebbero essere presi in considerazione silice, carbonio, ossidi di resine polimeriche, vetro e metallo, ma di solito si preferiscono materiali porosi per le loro ampie superfici e le grandi dimensioni e volumi dei pori. Tra questi, quelli più ampiamente studiati sono le silici mesoporose (SBA-15, MCM-41, ecc.). La più alta capacità di cattura della CO₂ è stata osservata su amminosilicati ultra ramificati ed è pari a 5,55 mmol/g¹⁶.

5.2 Sorbenti solidi a temperatura intermedia

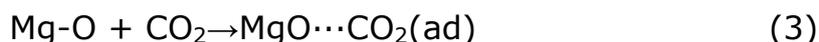
Gli idrossidi a doppio strato (LDH), noti anche come idrotalciti (HT) o argille anioniche sono solidi basici stratificati ampiamente utilizzati come sorbenti, scambiatori di ioni, precursori di catalizzatori e di ossidi misti per varie applicazioni catalitiche. La loro struttura consiste di strati tipo brucite carichi positivamente compensati da anioni e molecole d'acqua all'interno di due strati. I cationi metallici occupano i centri delle strutture ottaedriche i cui vertici contengono ioni idrossido. Gli ottaedri sono poi collegati tra loro per formare uno strato infinito. La formula generale dei composti è:



dove M²⁺ possono essere Mg²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, ecc. e i cationi trivalenti Al³⁺, Ga³⁺, Fe³⁺, Mn³⁺, ecc. Aⁿ⁻ è un anione non strutturato (CO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻) che compensa le cariche positive e x è normalmente compreso tra 0,2-0,4.

In generale, le HT hanno sia un'alta area superficiale che abbondanti siti basici in superficie per l'adsorbimento acido di CO₂. L'HT fresca non possiede siti basici, ma a seguito di un trattamento termico perde a poco a poco l'acqua intrappolata negli strati, si disidrossida e si decarbonata formando un ossido misto.

Ram Reddy et al.¹⁷ hanno investigato l'effetto della temperatura di calcinazione sulla capacità di assorbimento di CO₂ di un'idrotalcite del tipo Mg-Al-CO₃. Il campione calcinato a 400°C ha mostrato la più alta capacità di assorbimento. L'ossido di magnesio assorbe reversibilmente la CO₂ formando legami più forti di quelli che si hanno nelle zeoliti e più deboli degli ossidi dei metalli alcalini come il CaO:



Normalmente la temperatura di rigenerazione è intorno ai 400°C anche se Bhagiyalakshmi et al.¹⁸ hanno notato che il completo desorbimento di CO₂ assorbito si ha solo con il riscaldamento prolungato a 450°C.

La relativamente bassa capacità di assorbimento di CO₂ è un problema per le idrotalciti. Numerosi lavori hanno per oggetto il miglioramento della capacità di assorbimento, soprattutto per le HT del tipo Mg-Al-CO₃ e dei suoi derivati, in funzione

delle condizioni di sintesi, in presenza o meno di SO_x e H₂O, variando le pressioni di esercizio, dopandola con alcali (K, Cs), cambiando le dimensioni delle particelle ecc.

Sharma et al.¹⁹ hanno ottenuto i parametri ottimali per la sintesi come riportato:

- contenuto di Al al 37%,
- aggiunta di Mg a temperatura ambiente,
- l'invecchiamento a 65°C per 18 h,
- essiccazione a temperatura ambiente.

Il massimo assorbimento di CO₂ ottenuto è stato di 0,98 mmol/g. Tuttavia, va notato che, nel loro lavoro, le isoterme di adsorbimento di CO₂ sono state misurate a 30 e 60°C, e non nella fascia di temperatura 200-400°C.

Ram Reddy et al.²⁰ hanno riferito che la presenza di acqua nell'alimentazione ha un effetto positivo sulla capacità di assorbimento di CO₂, che aumenta da 0,61 mmol/g a 0,71 mmol/g, mentre la presenza di SO₂ ha un effetto negativo, in quanto sarebbe competitivo nell'interagire con i siti di assorbimento della CO₂. L'aumento di pressione ha un effetto positivo significativo.

Il doping dell'HT con carbonati alcalini metallici si è anch'esso dimostrato un approccio efficace per migliorare la capacità di assorbimento. Oliveira et al.²¹ riferiscono che

la quantità di CO₂ assorbita su un'idrotalcite commerciale della Sasol, Germania, (MG30) è aumentata da <0,1 mmol/g a 0,76 mmol/g dopo il doping con K₂CO₃. Walspurger et al.²² hanno studiato il meccanismo di promozione del

K^+ , e suggeriscono che gli ioni di potassio potrebbero interagire fortemente con i centri dell'ossido di alluminio nell'idrotalcite, con conseguente generazione di siti basici che sono in grado di assorbire reversibilmente CO_2 ad alte temperature. Meis et al.²³ hanno studiato gli effetti delle dimensioni del supporto di idrotalcite attivato nella pre-combustione e hanno trovato un significativo aumento di capacità di assorbimento con la diminuzione delle dimensioni della particella. La capacità di assorbimento dell'idrotalcite supportata su nanofibre di carbonio aumenta di un ordine di grandezza (1,3-2,5 mmol/g) rispetto a quella dell'idrotalcite non supportata per via della maggiore distribuzione degli atomi di ossigeno a basso numero di coordinazione.

In letteratura c'è una vasta gamma di lavori volti a modificare la composizione dell'idrotalcite sia sostituendo gli anioni CO_3^{2-} che i cationi bivalenti Mg^{2+} con Co^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} o loro combinazioni e si è giunti alla conclusione che il sistema Ca-Co-Al porta ad una più alta capacità di assorbimento di CO_2 ^{24,25}. Yavuz et al.²⁶ hanno dimostrato come la parziale sostituzione di Al con Ga (10% in moli) può aumentare la capacità di cattura di CO_2 da 0,47 a 1,40 mmol/g per un'idrotalcite attivata con K_2CO_3 .

Oltre gli sforzi compiuti per aumentare la capacità di cattura di CO_2 , una questione importante è quella di migliorare la stabilità a lungo termine dell'HT nelle operazioni cicliche di assorbimento/desorbimento per lo sviluppo di applicazioni pratiche.

Anche se non c'è ancora una risposta chiara dalla letteratura, la soluzione sta probabilmente nel progresso della scienza dei materiali, sia modificando le idrotalciti correnti che attraverso l'individuazione di nuovi sistemi.

5.3 Sorbenti solidi ad alta temperatura (>400°C)

È ben noto che i materiali a base di Ca siano buoni sorbenti per la cattura della CO_2 per via della loro alta reattività e del loro basso costo nella riduzione delle emissioni di CO_2 da vari sistemi ad energia pulita, quali la pre-combustione con cattura del carbonio, nei processi di gassificazione e nella post-combustione nei processi "zero emission" (ZEC). La temperatura di carbonatazione del CaO è tra 600-700°C e la rigenerazione avviene normalmente sopra 950°C.

La reazione di carbonatazione è altamente esotermica ed è possibile recuperare in modo efficiente la grande quantità di energia rilasciata durante la cattura di CO_2 . Analisi economiche preliminari, condotte su scala industriale suggeriscono che questo processo è economicamente attraente perché il calcare ($CaCO_3$) è un materiale abbondante ed a basso costo (tra i 16 e 19€ per tonnellata di CO_2 catturata). La reazione di cattura della CO_2 è caratterizzata da una fase iniziale rapida (cineticamente controllata), seguita da un brusco passaggio ad una fase più lenta controllata da meccanismi diffusivi, mentre la reazione di rilascio di CO_2 è molto più veloce e va sempre a completamento in pochi minuti. Nelle applicazioni pratiche, questa reazione è sempre effettuata a temperature $\geq 850^\circ C$ al fine di produrre un flusso quasi puro di CO_2 .^{27,28}

Nonostante la semplicità delle reazioni coinvolte, il problema principale per i materiali a base di calcio è la perdita di reversibilità nella reazione di carbonatazione dovuta a fenomeni di sinterizzazione delle particelle di

sorbente. Numerosi sforzi sono stati intrapresi per migliorare la durata di CaO come sorbente: processi di idratazione, trattamenti termici di calcari e dolomiti, etc. La stabilità potrebbe anche essere migliorata integrando materiali inerti come MgO, CaTiO₃, Ca₁₂Al₁₄O₃₃, ZrO₂, ecc. ma un problema pratico di questo metodo è la presenza di una grande quantità di inerti indesiderati che aumenta il costo di capitale e i costi operativi.

I materiali ceramici di metalli alcalini (Li, Na, K, ecc.) sono un altro tipo di sorbente adatto ad operare ad alte temperature. Nel 1998, Nakagawa et al.²⁹ per primi hanno riportato la cattura di CO₂ utilizzando Li₂ZrO₃ ad alte temperature (400-600°C). Questo materiale ha una grande potenzialità perché ha un'eccellente capacità di assorbimento di CO₂ (28% in peso), nonché un piccolo cambiamento di volume durante il ciclo adsorbimento/desorbimento della CO₂. Durante l'assorbimento di CO₂, gli atomi di litio diffondono dal nucleo delle particelle alla superficie e reagiscono con la CO₂ per formare Li₂CO₃, e in questo caso la diffusione della CO₂ nel Li₂CO₃ solido che viene prodotto è lo step limitante. La reazione inversa avviene normalmente a temperature intorno ai 750-800°C.

I dati di assorbimento riferiti a pressione atmosferica dei diversi sorbenti su menzionati possono essere sintetizzati in tabella 4:

Tabella 4: sorbenti e capacità di assorbimento alla varie temperature

Tipi di sorbenti	Temperature di assorbimento (°C)	Capacità di assorbimento della CO ₂ (mmol/g)
Carboni	≤80	≤3,5
Zeoliti	≤100	≤4,9
MOF	≤100	≤4,5
Metalli alcalini	≤120	≤9,4
Ammine	≤60	≤5,5
Idrotalciti	200-400	≤1,4
Ossido di calcio	600-700	≤11,6
Ceramicialcalini	500-600	≤6,5

Tuttavia, va ricordato che, a pressione maggiore la capacità di assorbimento di CO₂ supera di gran lunga i valori elencati in questa tabella. Questo fenomeno è particolarmente significativo per le basse temperature e, ad esempio, Millward et al.³⁰ hanno affermato che la quantità di CO₂ assorbita potrebbe superare le 33,5 mmol/g a 35 atm.

Nelle applicazioni catalitiche dei sorbenti solidi di CO₂ (produzione di metanolo, syngas, reforming di CH₄ ecc.), inoltre, la differenza di temperatura tra la temperatura di reazione e quella di assorbimento dovrebbe essere minima per evitare ulteriori consumi energetici. Pertanto per le reazioni di steam reforming (SR) che si svolgono oltre i 500 °C, saranno adatti sorbenti a base di CaO e Na₂ZrO₃ con alte cinetiche di reazione, sebbene resti il problema della sinterizzazione, soprattutto all'elevata temperatura di rigenerazione che induce a preferire sorbenti a più basse temperature come le idrotalciti. Invece, la reazione di WGS avviene di solito tra i 200-500° C, quindi esattamente nello stesso intervallo di impiego dell'idrotalcite promossa con K₂CO₃ che recentemente ha dimostrato una buona stabilità per oltre 300 cicli di

assorbimento/desorbimento e con un simultaneo abbattimento del CO sotto i 300 ppm³¹.

Tra i vari sorbenti a media temperatura, le idrotalciti sono state ampiamente studiate e si crede possano essere tra i candidati più promettenti. I principali problemi di questo tipo di materiale sono ancora la loro insufficiente capacità di assorbimento, la cinetica e la stabilità. Per le HT, una questione cruciale che non può essere risolta è la loro stabilità in condizioni operative reali, specialmente durante l'oscillazione di pressione e temperatura (PSA/TSA) nei cicli assorbimento e rigenerazione in presenza di H₂O e SO₂.

Dal punto di vista della ricerca, la struttura dei siti attivi e l'evoluzione strutturale di questi materiali durante il ciclo assorbimento/desorbimento sono ancora poco chiare e dovrebbe essere ulteriormente indagate.

6 Selettività

La separazione della CO₂ dal metano è un importante processo per il miglioramento delle caratteristiche del gas naturale come vettore energetico; la CO₂ infatti ne riduce il contenuto energetico e crea problemi di corrosione all'interno delle tubature^{32, 33}.

Recentemente i MOFs (metal-organic frameworks), le zeoliti ed i materiali polimerici sono stati oggetto di studio di grande interesse per le loro potenziali applicazioni nelle operazioni di separazione quali l'adsorbimento, il rilevamento, lo stoccaggio dei gas, e la catalisi.

Gli studi sulla separazione e purificazione delle miscele CO₂/CH₄ sono tuttavia rari e basati maggiormente sulle simulazioni molecolari.

Si riportano in questo contesto due studi, effettuati da Bae et al.³⁴ e Jee et al.³⁵, sulla separazione della miscela di CO₂/CH₄ su MOF basati su carborani (primo MOF a base di componenti ricchi in Boro) e su Zeolite DDR.

In entrambi gli studi vengono comparate le isoterme di adsorbimento dei singoli componenti con quella della miscela a temperatura ambiente.

Gli atomi metallici nella maggior parte dei MOF sono saturati coordinativamente dai componenti la struttura, ma in alcuni materiali tali atomi sono parzialmente coordinati da molecole di solvente che, una volta rimosse, creano nei pori del MOF siti metallici aperti con maggiore area superficiale.

La presenza di carborano assicura a tali strutture: rigidità e stabilità termica e chimica.

Lo studio portato avanti da Bae et al. basato sulla purificazione della miscela dalla CO₂ a temperatura ambiente (T=25°C) a varie pressioni fino a 18 bar, attraverso la IAST (ideal adsorption solution theory) suppone che i siti aperti di tale materiale possano migliorare la selettività del quadrupolo CO₂ sul non polare metano.

Lo studio confronta due tipi di campioni dello stesso materiale, uno con siti aperti e l'altro che non ne presenta non avendo eliminato il solvente all'interno della struttura. In entrambi i campioni la CO₂ è maggiormente adsorbita rispetto al CH₄ e riporta un adsorbimento di CO₂ di 0,586 mmol/g per il campione con siti attivi contro 0,277 mmol/g per il campione senza e per il metano di 0,0754 e 0,0682 mmol/g rispettivamente. (P=0,5 bar e T=25°C e composizione CO₂ CH₄ equimolare).

Sulla base della IAST effettuata a diverse pressioni e composizioni della miscela si osserva un rapido aumento della fase gas quando la frazione molare del metano è quasi unitaria per $y_{\text{CH}_4}=0,5$ la selettività è abbastanza alta e va da 5 a 17.

Bao et al.³⁶ studiano MOF drogati con rame (Cu-MOF), selezionati per le piccole dimensioni della "gabbia" pari a circa 5 Å, accessibili attraverso piccole aperture di 3,5 Å, comparabili con il diametro cinetico della CO₂ (3,3 Å) e del CH₄ (3,8 Å); proprio questo suggerisce la separazione cinetica della miscela CO₂/CH₄.

Le isoterme d'adsorbimento vengono misurate a tre diverse temperature: 278, 298, 318 K e pressioni fino ad 800 mmHg.

A 298 K e pressione di circa 1 bar la capacità d'adsorbimento della CO₂ e del CH₄ risultano essere rispettivamente 0,6 mmol/g e 0,3 mmol/g, un po' meno di 2 molecole per unità di cella (pari a 2,22 mg/g), valore valutato con la simulazione "Gran Canonical Monte Carlo" (GCMC), che suggerisce un'ostruzione dei pori causati dal ristagnamento dei gas lungo i micro canali.

Tutte le isoterme alle diverse temperature sono fittate bene dal modello di Langmuir mostrando una selettività decrescente con l'aumento di temperatura tra un massimo di 8 ed un minimo di 4,1.

Il più alto valore dell'entalpia d'adsorbimento della CO₂ rispetto a quella del CH₄ sul Cu-MOF (29,7 kJ/mol e 21,4 kJ/mol rispettivamente) suggerisce che la CO₂ ha un'interazione di fisisorbimento più forte, spiegabile dal significativo momento di quadrupolo che presenta.

Jee et al. hanno mostrato come le silico-zeoliti DDR abbiano proprietà insolite e potenzialmente utili se usate come membrane per la separazione della CO₂ da CH₄.

Ad un'accurata descrizione della DDR, essi associano osservazioni sperimentali sulla diversa velocità di diffusione dei componenti della miscela che risulta molto lenta per il metano e veloce per il diossido di carbonio. Tale combinazione poiché migliora la selettività nella DDR e rende questo materiale estremamente attraente per le operazioni basate sulle separazioni a membrana.

Sebbene una previsione generale per la diffusione di miscele in materiali nano porosi porta a dire che la presenza di specie più lente ritarda la diffusione di specie più mobili, in questo caso il trasporto diffusivo della CO₂ è affetto debolmente dalla presenza del metano.

Si dimostra che tale fenomeno può essere spiegato in termini di diversi meccanismi di diffusione: le molecole di CO₂ preferiscono inserirsi nelle finestre 8MR (anelli a 8 membri) che separano le gabbie della DDR ma queste finestre sono gli stati di transizione che le molecole di CH₄ che saltano da una gabbia all'altra. Questa previsione rappresenta un'importante implicazione pratica secondo la quale queste membrane fatte da DDR possono avere alte performance per la separazione CO₂/CH₄.

Xu et al.³⁷ hanno misurato le isoterme di adsorbimento di anidride carbonica (CO₂), metano (CH₄), e azoto (N₂) su H-β e Na-β-zeolite sono stati misurati volumetricamente a 273 e 303 K nel range di pressioni da 0 a 1 atm. Sotto le condizioni investigate le quantità assorbite dei tre gas diminuiscono nell'ordine CO₂ > CH₄ > N₂.

Questo più alto assorbimento della CO_2 è attribuibile al maggior momento di quadrupolo ($4,30 \times 10^{-26}$ esu $\cdot\text{cm}^2$) di questa molecola. Quando gli ioni H^+ nella β -zeolite sono sostituiti da Na^+ , l'ordine di grandezza delle quantità assorbite non cambia, ma cambia la forma dell'isoterma di assorbimento della CO_2 . Ciò indica una più forte interazione a basse pressioni tra la CO_2 e gli ioni Na^+ che aumentano le caratteristiche basiche della struttura della zeolite.

La selettività $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$, determinata come rapporto tra le costanti di Henry misurate, varia tra da 17,8 a 28,8 per H- β -zeolite rispetto alla Na- β -zeolite, la corrispondente selettività rispetto all'azoto $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ passa da 36,0 a 50,3.

Gli stessi autori³⁸ hanno proseguito le loro indagini incorporando la monoetanolamina (MEA) nella β -zeolite. Anche in questo caso è stato investigato l'adsorbimento di anidride carbonica (CO_2), metano (CH_4), e l'azoto (N_2) a 303 K. I risultati mostrano che l'aggiunta di MEA non modifica la struttura della zeolite e che la sua introduzione migliora la selettività sia di CO_2/CH_4 che di CO_2/N_2 e l'ottimo è ottenuto con il 40% in peso di MEA su β -zeolite ed è pari rispettivamente a 7,7 e 25,67 ad 1 atm e 35,86 e 98,85 a 0,03 atm. Ciò rende la zeolite funzionalizzata per impregnazione con MEA un buon candidato come sorbente nella separazione di gas naturale o nella purificazione del gas da discariche.

Nell'esaminare i fattori che influenzano questa diversa selettività va sicuramente tenuto in considerazione l'effetto sterico e che l'impregnazione con MEA diminuisce i diametri dei pori. Quest'effetto sarà meno importante per la CO_2 rispetto agli altri due componenti ed inoltre dato il carattere acido della CO_2 questa interagirà in maniera più efficace con l'ammina basica. Nello stesso lavoro viene studiata anche la stabilità della MEA- β -zeolite nelle operazioni cicliche di assorbimento/desorbimento valutando che dopo 6 cicli la capacità assorbente resta costante e pari a circa 0,8 mmol/g.

Pereira et al.³⁹ hanno studiato l'adsorbimento con fillosilicati drogati con ossido di zirconio (PILCs), ottenuti da due diversi tipi di argilla portoghese di partenza, con un'area superficiale di 270 m^2/g .

Portano avanti studi d'adsorbimento dei componenti puri e della miscela a temperature che vanno da -50 °C a 25 °C e Pressioni in un range di 10-100 kPa, fittando poi con successo i dati con la teoria delle vacanze nelle soluzioni (VST).

In tali condizioni l'adsorbimento di CO_2 è sempre più alto di quello del CH_4 , risultato che rispecchia le aspettative teoriche, avendo in mente che alla stessa P e T il potenziale d'adsorbimento, considerando solo le forze di dispersione di London ($\epsilon = RT \ln p^0/p$) è più alto per il diossido di carbonio che per il metano.

Inoltre come già osservato il metano è una molecola non polare ed il momento di quadrupolo della CO_2 favorisce l'adsorbimento su un sorbente polare come nel caso dei PILCs.

I risultati riportati, sono simili ai valori osservati per le zeoliti 4-A e leggermente minori di quelli dei setacci molecolari organici.

Delgado et al.³ hanno osservato che si può ottenere CH_4 al 97% da una corrente contenente il 35% di CO_2 usando l'Amberlite IRA-900, mentre la stessa purezza non può essere raggiunta per un'alimentazione con il 56% di CO_2 sebbene stando ai risultati delle simulazioni si potrebbe raggiungere lo stesso risultato aumentando la lunghezza del letto. La diminuzione di capacità

di assorbimento tende a diminuire del 28% dopo 16 cicli, ma può essere ripristinata trattando la resina con soluzione di NaOH 1M.

7 Sperimentazione

L'attenzione sperimentale, pertanto, è stata posta sulle idrotalciti (HT) poiché dimostrano di avere²²:

- velocità reversibile di adsorbimento/desorbimento relativamente alta
- stabile capacità per la cattura della CO₂ durante esperimenti ciclici a lungo termine
- buona resistenza meccanica alle alte pressioni
- temperatura intermedia di adsorbimento (200-400°C)⁹

La cattura di CO₂ è stata investigata in un reattore in scala di laboratorio attraverso adsorbimento su diversi campioni preparati (tabella 5).

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

Si è osservato che la dinamica del sequestro della CO₂ può essere estratta dalla curva della risposta globale del sistema utilizzando una prova in bianco.

Si è scelto di effettuare le prove in bianco riempiendo il reattore con carborundum, materiale inerte, e mantenendo identiche le condizioni operative e processuali.^{22,40}

Misure online della concentrazione di CO₂ della corrente gassosa in uscita hanno fornito le curve di risposta dalle quali è stata calcolata la velocità di cattura della CO₂ come funzione del tempo.

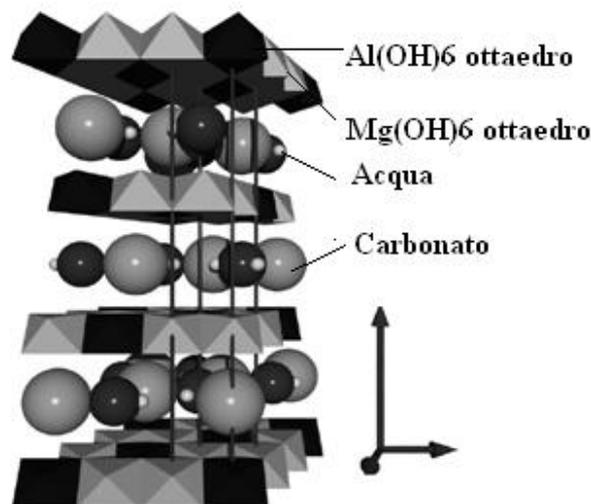


Figura 5: Struttura multistrato HT ⁴⁰

Grazie alla loro struttura (figura 5), le HT sono precursori ideali per la catalisi. L'idoneità delle HT come sorbenti per la CO₂ a medio-alte temperature deriva dalla pluralità dei forti siti basici che questa struttura offre in superficie e che favoriscono l'adsorbimento della CO₂, acida, in accordo con la teoria acido-base di Lewis.

Il più alto adsorbimento si ha per rapporti Mg/Al pari a 2. Per rapporti crescenti la capacità adsorbente diminuisce ³².

Quando l'HT viene calcinata con aria o azoto fino a T=200°C gli strati interni rilasciano l'H₂O, mentre tra i 200 e i 500°C avviene la decarbonatazione e la deidrossilazione, con un forte aumento dell'area superficiale specifica.

Quando non viene più riscaldato, tale materiale può essere riportato alla struttura originale ponendolo in contatto con soluzioni di carbonato. Tale qualità prende il nome di effetto memoria dell'HT, qualità che la rende pertanto adatta ad essere utilizzata in cicli di adsorbimento /desorbimento della CO₂.

Hoffman et al.³³ riportano che l'adsorbimento dell'idrotalcite può essere migliorato tramite impregnazione con il carbonato di potassio (K₂CO₃) in accordo con la seguente reazione:



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

L'aumento di basicità legato all'impregnazione del carbonato aumenta linearmente e ha un effetto positivo sull'adsorbimento della CO₂.

Jang e Kim³² sperimentano su tre diverse idrotalciti impregnate con crescenti quantità di K₂CO₃ l'adsorbimento della CO₂, a P = 800 mmHg; sebbene all'aumentare del carico di carbonato l'adsorbimento dovrebbe essere favorito, grazie all'aumento del numero di siti basici, quello che sperimentalmente accade è che la quantità di carbonato raggiunge valori di carico (% in peso impregnata nella HT) critici, sufficienti a bloccare parzialmente i pori dell'HT stessa.

Circa il 20% in peso di carico risulta essere il valore ottimale nel caso si lavori con HT il cui rapporto Mg/Al sia pari a 2, con un adsorbimento di CO₂ pari a 0,77 mmol/g.

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

7.1 Preparazione del materiale

L'HT utilizzata [CH₁₆Al₂Mg₆O₁₉ tetraidrata (Aldrich)], idrofobica è stata sciolta con C₂H₅OH e C₃H₇OH e miscelata con una soluzione K₂CO₃ o KHCO₃ in H₂O e metil cellulosa. A seconda delle diverse tipologie i campioni preparati verranno denominati A, B, C, D. Si riportano le composizioni in massa in tabella 5.

Tabella 5: Composizione campioni preparati

COMPONENTI	CAMPIONE A	CAMPIONE B	CAMPIONE C	CAMPIONE D
HTC [g]	100	100	50	50
H ₂ O [ml]	/	120	20	50
C ₂ H ₅ OH [ml]	/	/	50	/
C ₃ H ₇ OH [ml]	50	50	/	100
K ₂ CO ₃ [g]	/	/	10	25
KHCO ₃ [g]	/	40	/	/
Metil cellulosa [g]	/	/	5	2.5

I diversi campioni sono stati dapprima essiccati in forno a muffola ($T=120^{\circ}\text{C}$) fino a che il loro peso non è risultato costante, poi calcinati fino a $T=450^{\circ}\text{C}$ per 22 h e mantenuti in essiccatore per evitare l'adsorbimento d'umidità dall'aria, fino al loro utilizzo nelle prove di sequestro della CO_2 .

Si riportano le immagini in figura 6 delle dimensioni degli agglomerati delle particelle dei campioni preparati.



Figura 6: Foto campione A, B, D e C

8 Descrizione dell'apparato sperimentale

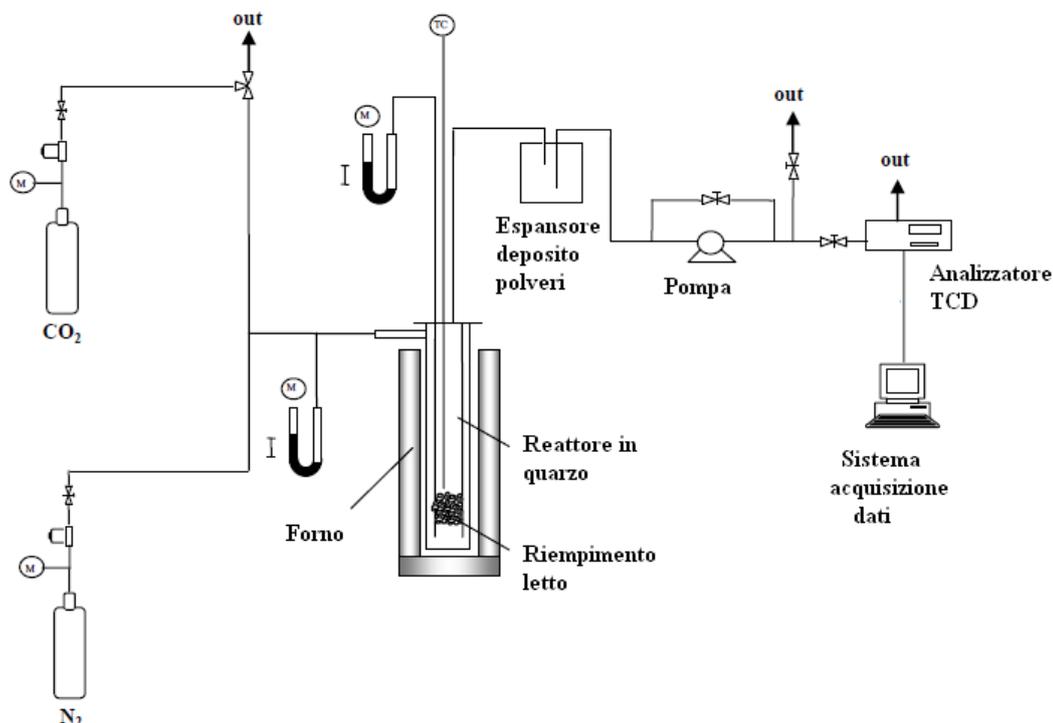


Figura 7: Schema d'impianto

Per svolgere le prove, è stato assemblato l'impianto descritto in figura 7. La corrente in ingresso di N_2 e CO_2 attraversa il reattore cilindrico di quarzo, inserito in un forno riscaldante e coibentante. Il cilindro presenta un diametro interno di 7 cm ed altezza pari a 55 cm, e riempito di circa 2 cm di materiale adsorbente, all'interno del letto è inserita una termocoppia che monitora la temperatura interna. E' presente un manometro ad U per il controllo delle perdite di carico interne al reattore. All'uscita del reattore è stato inserito un sistema per il deposito di eventuali polveri trascinate ed il raffreddamento del gas. Si riportano in tabella 6 le condizioni operative e di processo e le prove effettuate sui diversi campioni.

Tabella 6 : Dati operativi e di processo delle prove effettuate

	Campione A	Campione B	Campione C	Campione D
Prova Adsorbimento				
T [°C]	400	400	290	399.4
P [atm]	1	1	1	1
Perdite di carico [cmH ₂ O]	140	/	230	380
Volume campione [ml]	50	/	68	/
Massa Campione [g]	23.9	34	42.2	28
d_p [micron]	$150 < d_p < 710$	$150 < d_p < 710$	$150 < d_p < 500$	$150 < d_p < 300$
CO_2 %V	20.6	20.3	22.52	20.15
Prova in bianco	Sì	No	Sì	No

La concentrazione di CO₂ in uscita dal reattore è stata monitorata in continuo on-line per mezzo di un analizzatore misurante la conduttività termica (ABB) . Il reattore è portato alla temperatura di lavoro in flusso di azoto e al tempo t=0, mantenendo la corrente di N₂, si invia al reattore una corrente di CO₂ pari a 10 l/h corrispondente ad una concentrazione finale di $8,923 \cdot 10^{-3}$ mol/NI e si inizia l'acquisizione.

Per assegnare e mantenere le condizioni di flusso per l'N₂ e la CO₂ costanti, sono stati utilizzati mass flowmeters, preventivamente calibrati.

Quando la concentrazione di CO₂ in uscita raggiunge un valore costante pari a quello interno (valore di plateau) si chiude la valvola d'alimentazione della CO₂ ed il test d'adsorbimento si considera concluso.

Tale procedura è stata ripetuta per ogni campione, e per la prova in bianco, in cui il reattore è stato riempito di carborundum, un materiale inerte.

La prova in bianco si è rivelata di cruciale importanza per l'analisi e lo studio del comportamento del transitorio registrato per la cattura della CO₂.

Si è scelto per il test in bianco di utilizzare carborundum come riempimento del letto e di operare la prova in bianco alle stesse condizioni di portata pressione e temperatura della prova di adsorbimento, come anche effettuato da J. Reijers⁴⁰ e S. Walspurger²².

Si riportano i risultati grafici delle prove in bianco e delle prove d'adsorbimento effettuate sui diversi campioni.

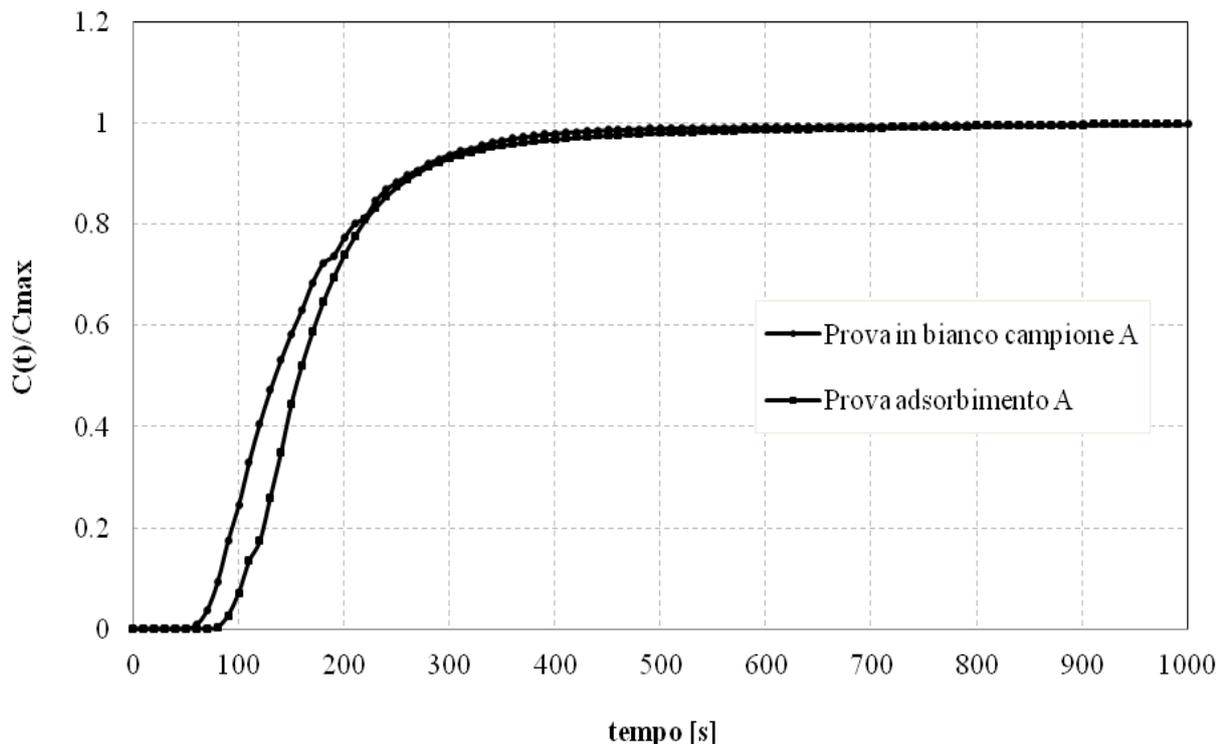


Figura 8: Confronto curve di risposta della concentrazione di CO₂ normalizzata della prova in bianco con carborundum e della curva di risposta della concentrazione di CO₂ durante la prova di adsorbimento campione A

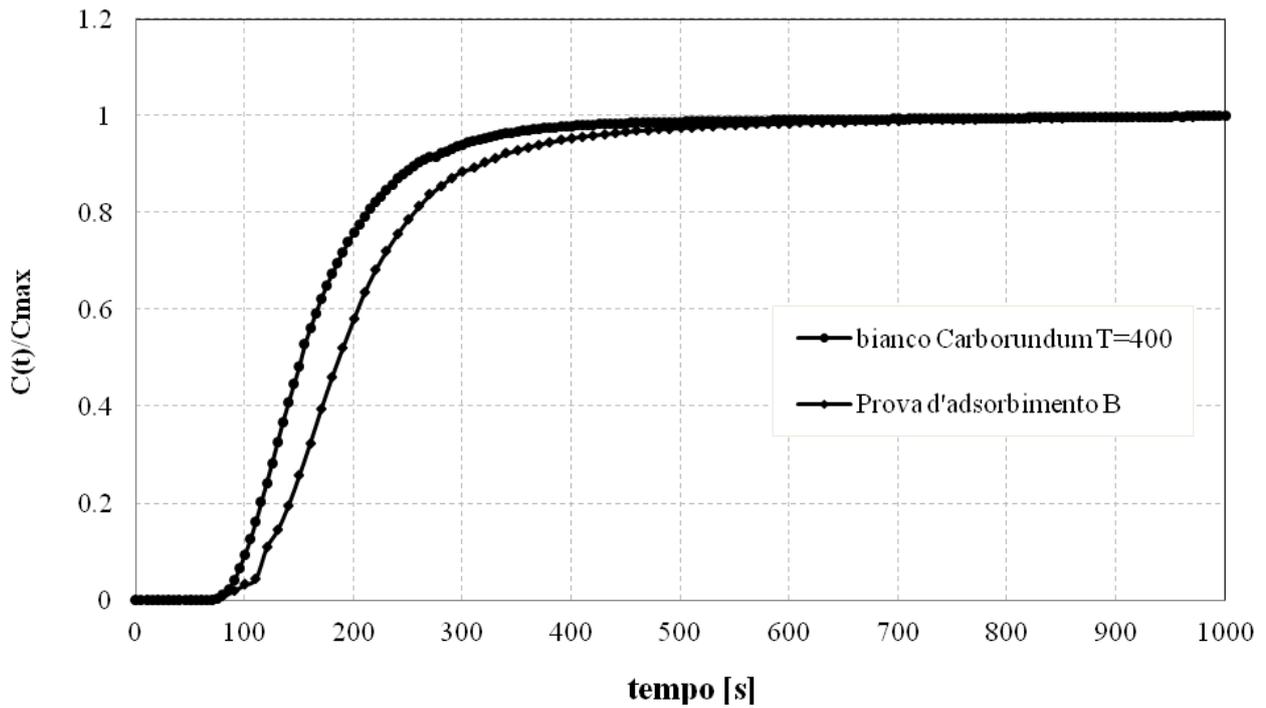


Figura 9: Confronto curve di risposta della concentrazione di CO₂ normalizzata della prova in bianco con Carborundum a condizioni ambiente di pressione e temperatura e della curva di risposta della concentrazione di CO₂ durante la prova di adsorbimento campione B.

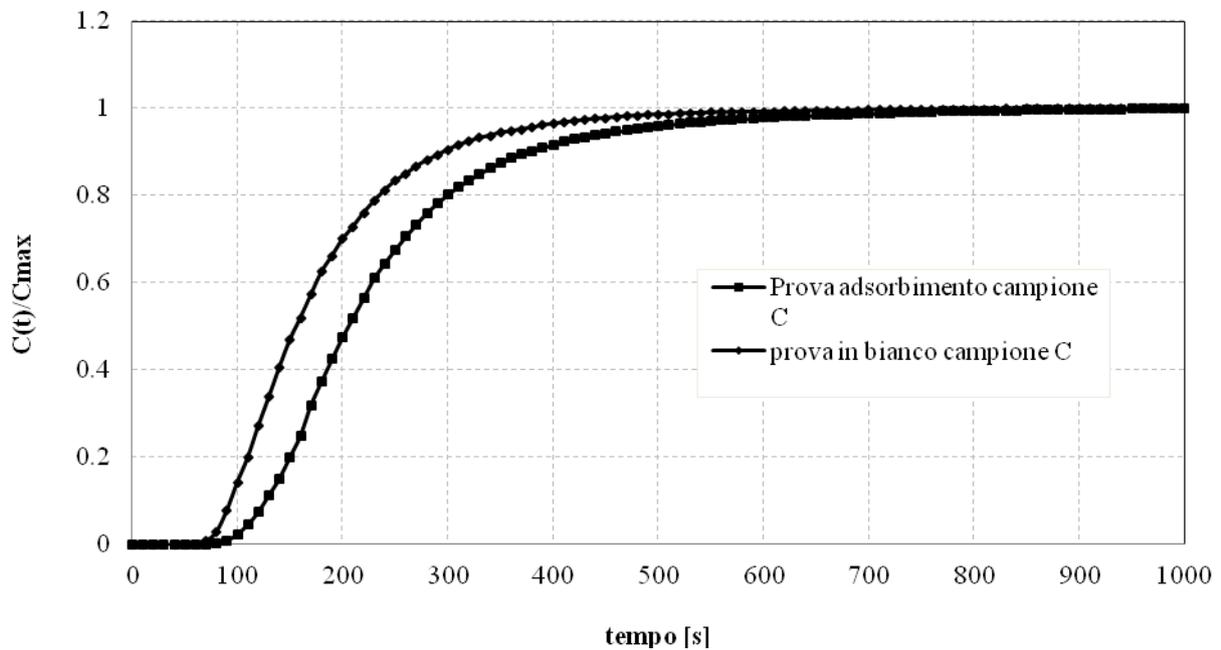


Figura 10: Confronto curve di risposta della concentrazione di CO₂ normalizzata della prova in bianco con inerte e della curva di risposta della concentrazione di CO₂ durante la prova di adsorbimento campione C.

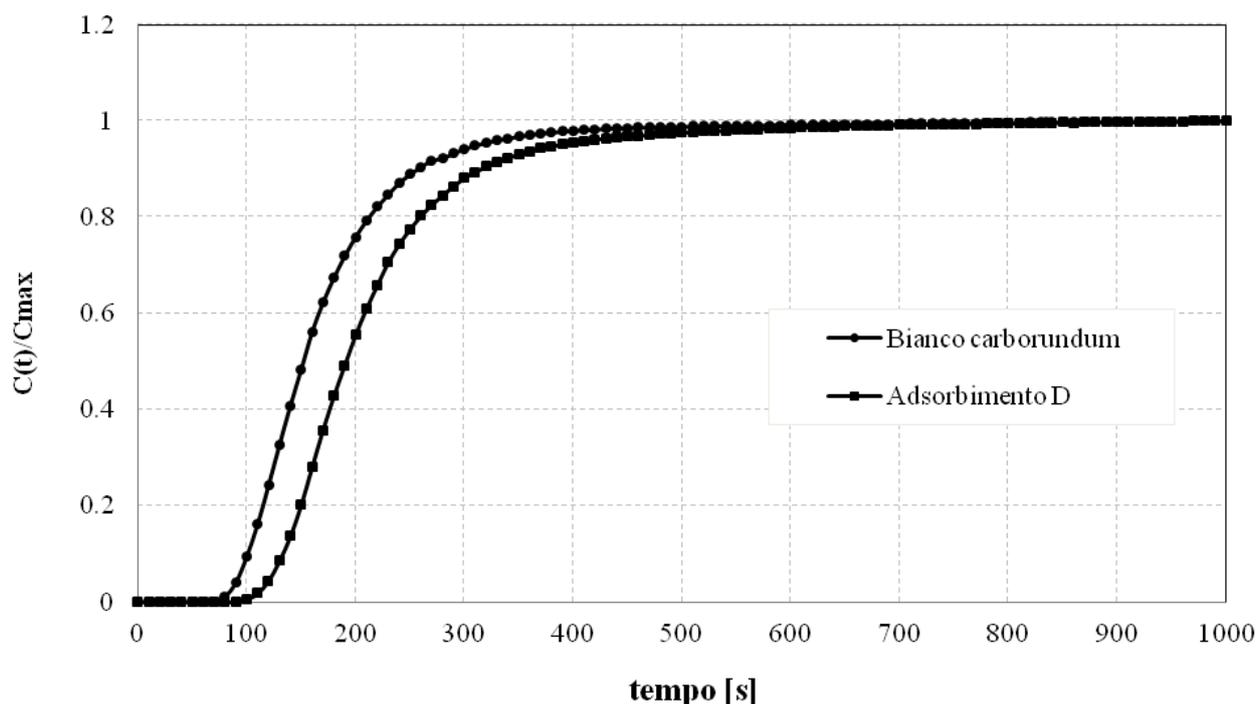


Figura 11: Confronto curve di risposta della concentrazione di CO_2 normalizzata della prova in bianco con Carborundum a condizioni ambiente di pressione e temperatura e della curva di risposta della concentrazione di CO_2 durante la prova di adsorbimento campione D.

Verrà di seguito portata avanti una trattazione sull'analisi dei dati sperimentali in cui si riporteranno i risultati relativi al campione C, campione più ampiamente investigato, visti i risultati riportati e da un'analisi di letteratura.

8.1 Discussione dei risultati sperimentali

Il test in bianco è il mezzo tramite il quale riusciamo a relazionare la risposta della concentrazione in uscita della CO_2 con la sua cattura tramite il letto di materiale adsorbente.

Si è utilizzato un metodo di analisi dati per la cattura della CO_2 proposto da Di Felice Foscolo e Gibilaro⁴¹.

Tale test permette di formulare un semplice modello descrittivo per la fase gas dell'intero sistema che permette di estrarre una risposta della fase particelle del letto da una misura della risposta della fase gas dell'intero sistema nelle condizioni di adsorbimento.

Sono state effettuate due tipi di prove in bianco, una con reattore vuoto, l'altra con un volume di carborundum pari al volume dei diversi campioni caricato nel reattore prima dell'esecuzione della prova di adsorbimento.

Si riporta un confronto grafico delle curve di risposta della concentrazione di CO_2 durante la prova in bianco con reattore vuoto e reattore con letto di inerte. Come visibile in figura 12 le due curve differiscono di piccolissime quantità, legate molto probabilmente a tempi di ritardo nella coordinazione degli

operatori in fase di apertura valvola della CO₂ e lancio dell'acquisizione dati. Si è pertanto scelto di lavorare con la curva in bianco con il letto di carborundum.

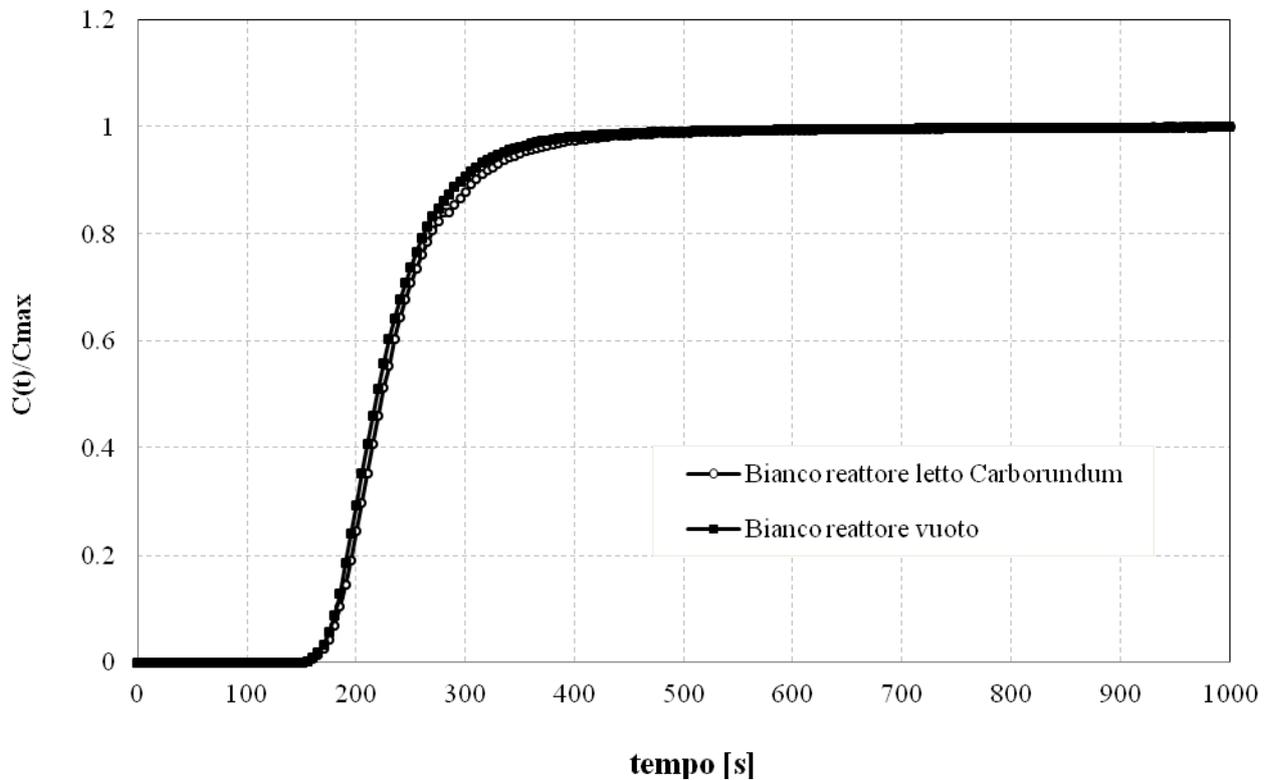


Figura 12: Confronto bianco reattore con letto di carborundum e reattore vuoto

Il primo utilizzo del test in bianco è quello che ci permette di calcolare l'hold-up della fase gas H_G come prodotto della portata molare di CO₂ inviata e l'area racchiusa tra la retta $y=1$ e la curva di risposta del test:

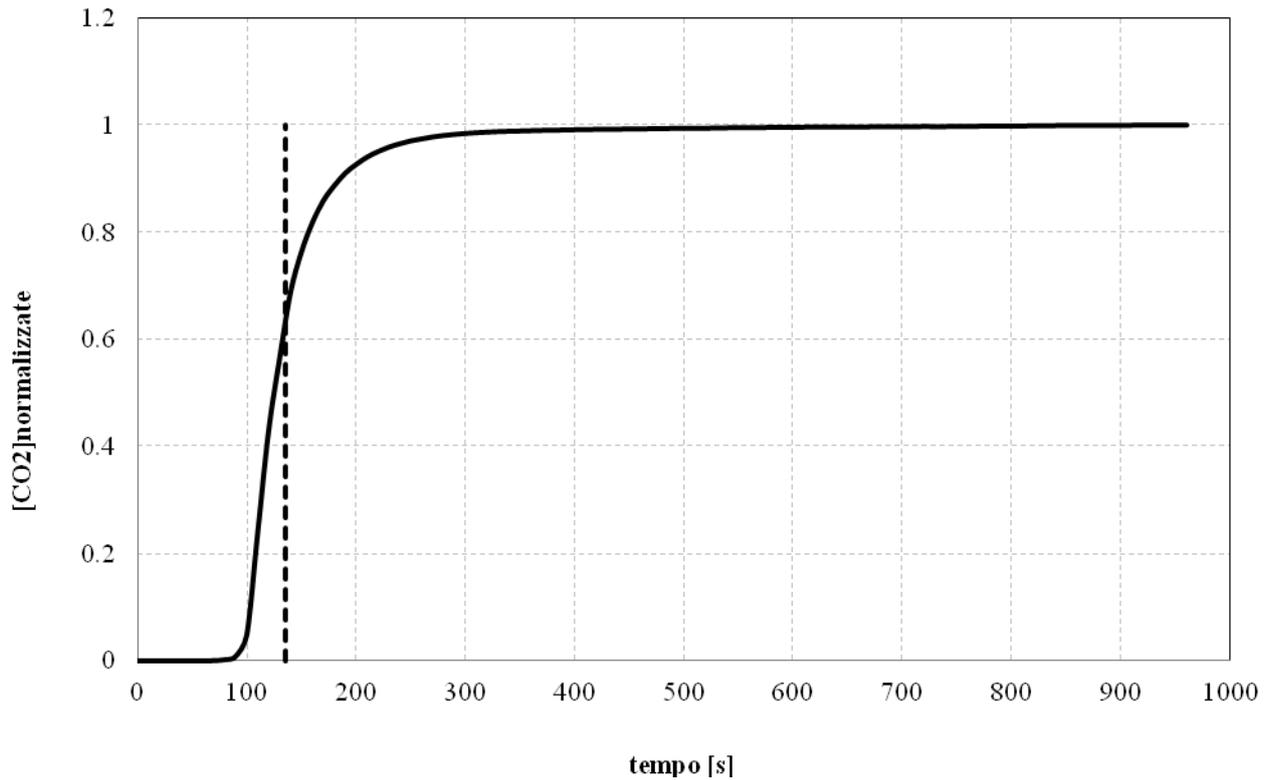


Figura 13: Risposta a gradino del letto con carborundum: concentrazione in uscita di CO_2 normalizzata al variare del tempo (la retta verticale rappresenta la somma del tempo morto e del tempo di miscelamento)

Il secondo utilizzo del test in bianco è quello di adattare un semplice modello di miscelamento fluidodinamico alla curva di risposta globale della fase gas. Dalla forma della curva di risposta la combinazione in serie di un volume a perfetto mescolamento e di un tempo morto provvederebbe ad un'adeguata descrizione di un sistema di miscelamento del flusso, secondo lo schema riportato in figura 14:

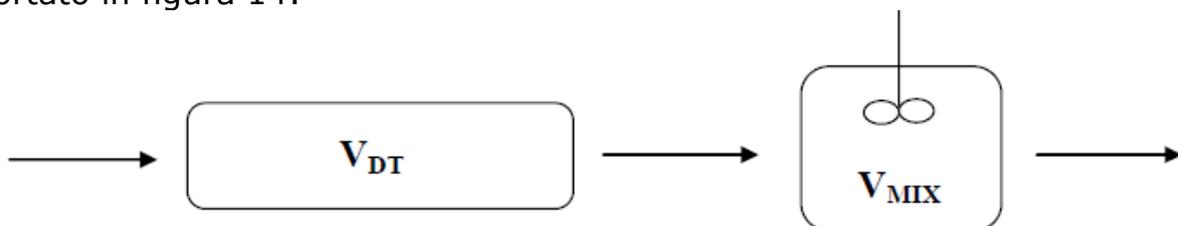


Figura 14: Modello descrittivo del I ordine con tempo morto per il mescolamento del gas nell'intero sistema

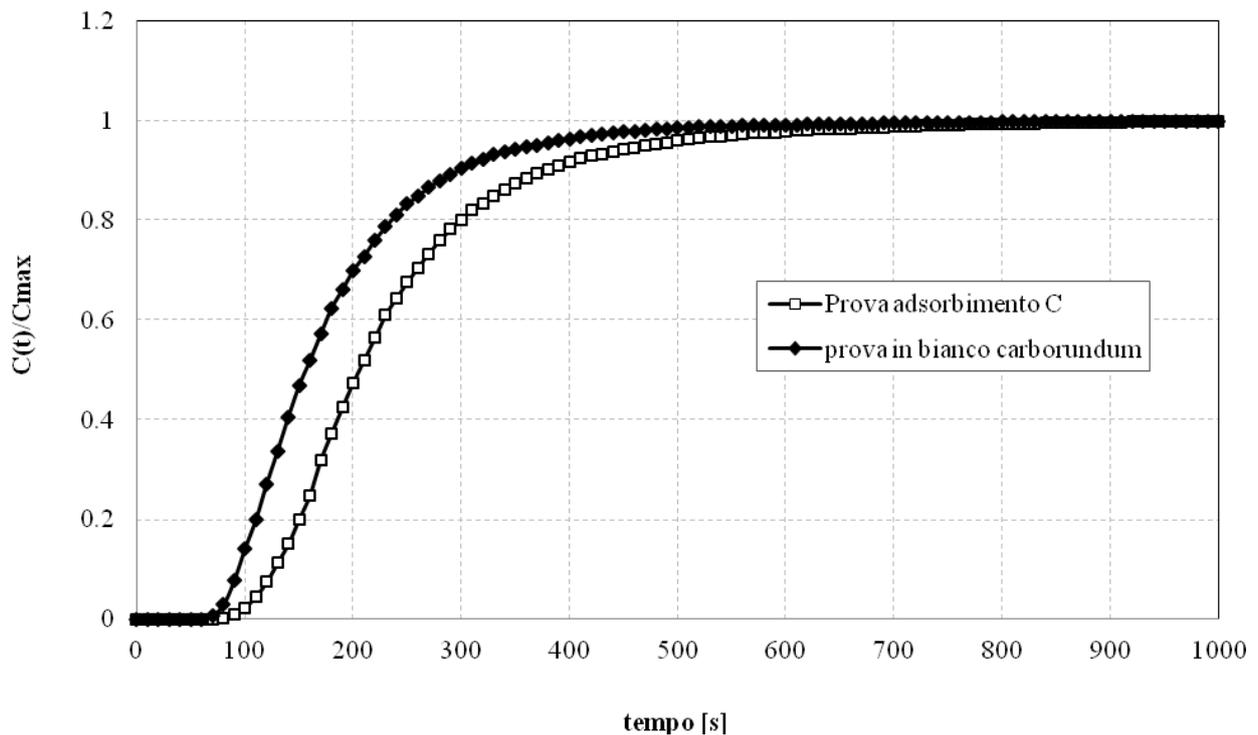


Figura 15: Confronto test di risposta a gradino con concentrazioni di CO_2 normalizzate prova adsorbimento e prova in bianco

Dalle prove di cattura della CO_2 , riportate in figura 15, comparate con la prova in bianco la sola differenza che si può vedere sarà imputabile all'adsorbimento. La curva di risposta in figura 15 può essere utilizzata per valutare la quantità totale di CO_2 presente nell'intero sistema in funzione del tempo: pari alla differenza tra le moli entrate nel sistema al tempo t e quelle uscenti allo stesso tempo.

$$H_T(t) = q_{CO_2} \int_0^t \left(1 - \frac{C(t_1)}{C} \right) dt_1 \quad (2)$$

Con q_{CO_2} la portata molare di CO_2 .

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

$$H_S(t) = H_T(t) - H_G(t) \quad (3)$$

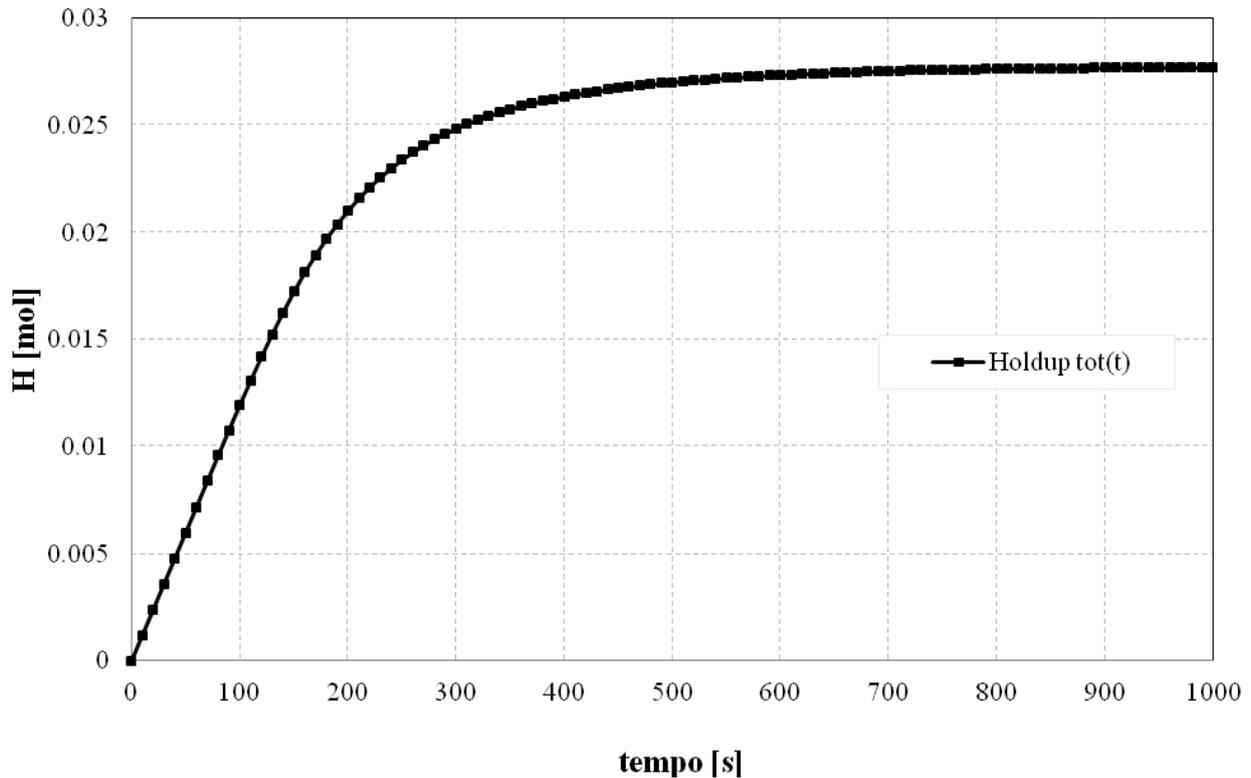


Figura 16: Hold-up totale di CO₂ per l'intero sistema con il campione C nel letto

Il modello della fase gassosa riportato in figura 16 permette per mezzo della prova in bianco di calcolare l'hold-up della fase gas e tramite le equazioni (2) e (3) e l'hold-up nella fase solida, ossia la CO₂ catturata in funzione del tempo. Per la valutazione dell'hold-up di CO₂ nella fase gas dell'intero sistema, si farà riferimento al modello fluidodinamico riportato in figura 14 e vediamo che nulla lascia il sistema prima del tempo morto, perciò l'hold-up totale della CO₂ durante questo periodo iniziale è semplicemente quello che è entrato nei primi secondi che vanno da zero al tempo con portata nota e pari dunque a $q_{CO_2} t_{morto}$.

Il tempo morto non è affetto chiaramente dalla cattura di CO₂ essendo lo stesso per la prova in bianco e per le prove di adsorbimento.

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 $q_{CO_2} [mol/s] * t_{morto}[s]$, la CO₂ inizia ad accumularsi nella regione di perfetto mescolamento, nella quale si trasferisce sull'HT e lascia il sistema con la concentrazione misurata dall'ABB.

L'hold-up di CO₂ nella regione a mescolamento perfetto nel tempo sarà pertanto pari a $C(t) * V_{mix}$, dove V_{mix} è il volume della regione a perfetto mescolamento trovato dalla prova in bianco e pari al volume totale meno il volume morto, e $C(t)$ la concentrazione misurata di CO₂ che lascia il sistema durante le prove di sequestro.

Su queste basi l'hold-up della CO₂ nella fase gas dell'intero sistema sarà data dalle seguenti equazioni:

$$H_G(t) = q_{CO_2} * t \quad 0 < t < t_{morto} \quad (4)$$

$$H_G(t) = q_{CO_2} * t_{morto} + V_{mix} * C(t) \quad t > t_{morto} \quad (5)$$

L'hold-up della CO₂ nell'idrotalcite potrà dunque essere calcolata come funzione del tempo in termini di concentrazione di CO₂ catturata nella fase solida del letto C_s, riportata in figura 18

$$C_s(t) = H_s(t) / v_s \quad (6)$$

dove v_s rappresenta il volume del letto.

Questi risultati che quantificano pienamente la cattura di CO₂ sono mostrati in figura 18, nella quale è presente ancora il tempo morto.

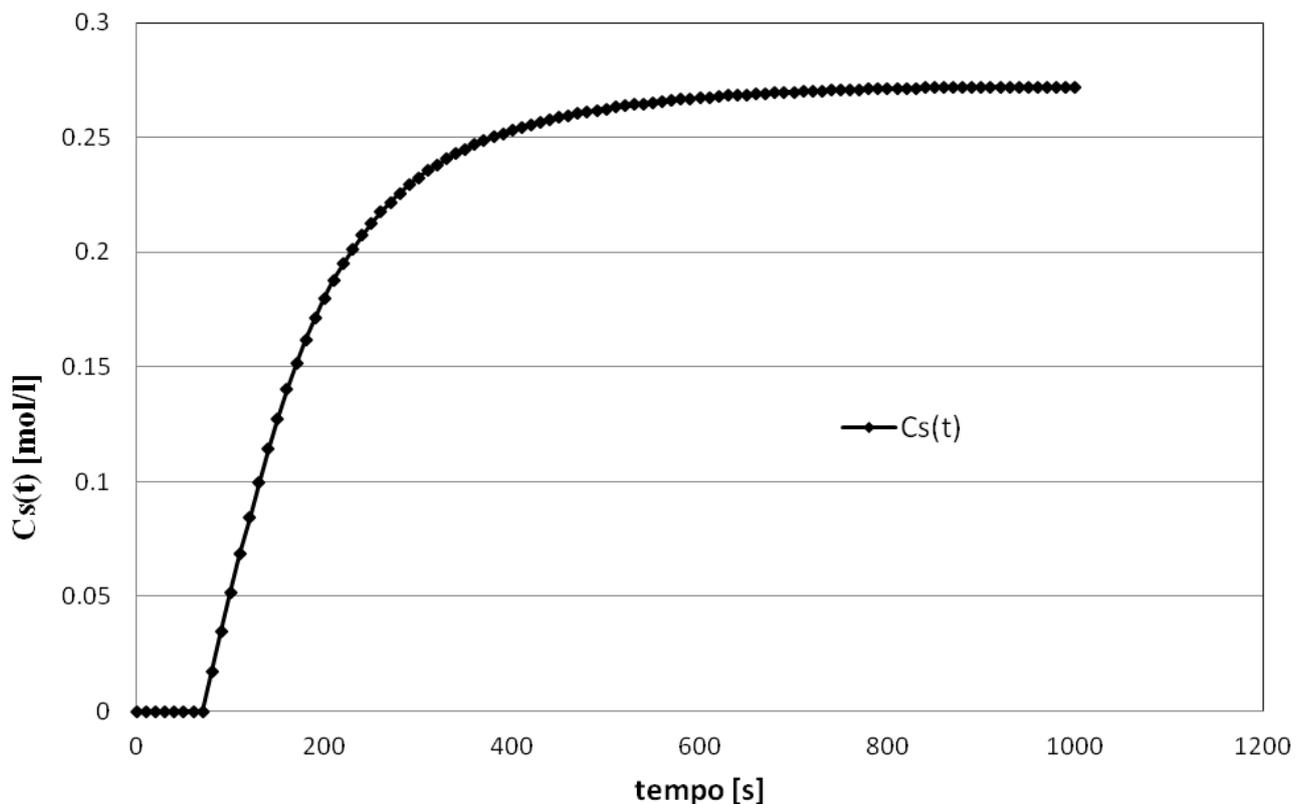


Figura 18: Concentrazione di CO₂ catturata nel solido nel tempo, campione C

Si riportano in tabella 7 i risultati delle prove d'adsorbimento effettuate nei diversi test sperimentali effettuati sui campioni A, B, C, D a T=400°C. I diversi risultati grafici vengono riportati in appendice A.

Tabella 7: Risultati prove d'adsorbimento modello del I ordine con tempo morto

CAMPIONE	CO ₂ adsorbita [mmol/g]
A	0,105
B	0,105
C	0,190
D	0,197

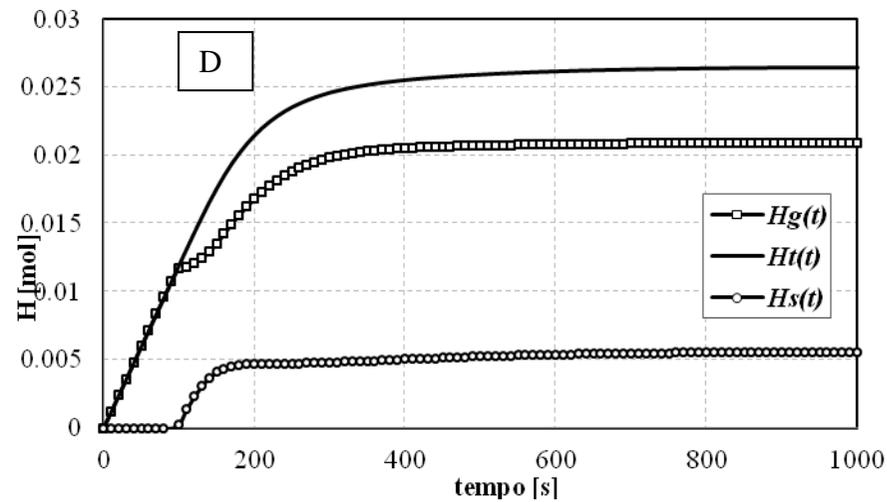
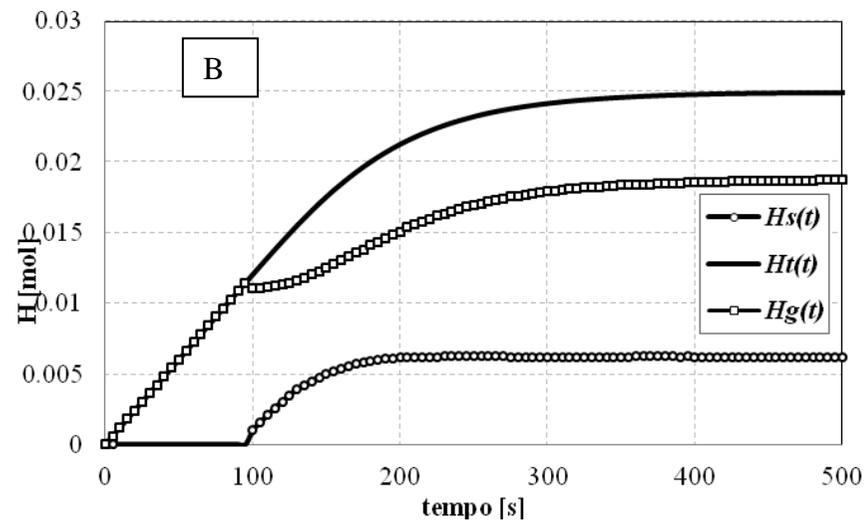
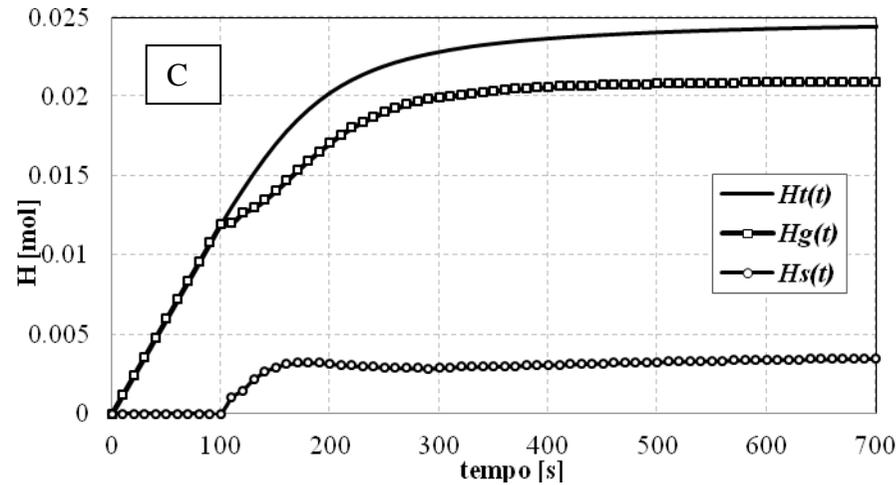
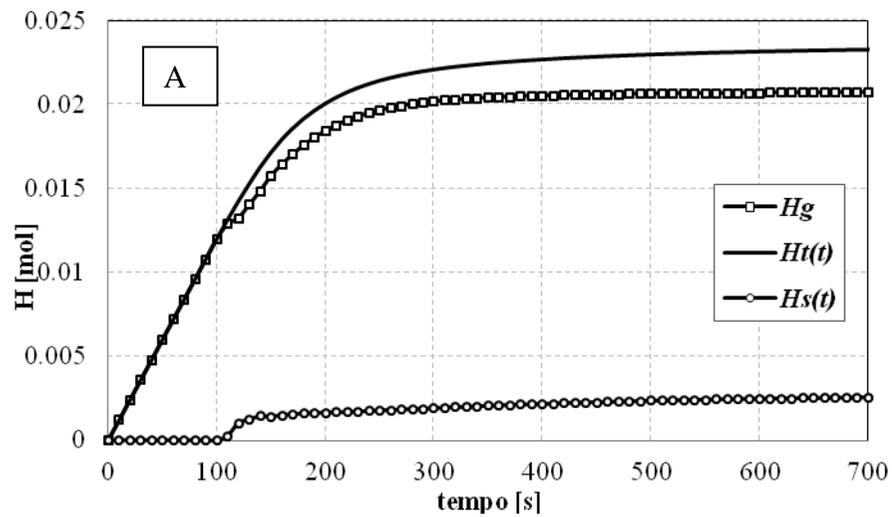


Figura 17: Hold-up di CO₂ nella fase gas dell'intero sistema $H_G(t)$, nell'idrotalcite $H_s(t)$ e $H_t(t)$ dei campioni A, B, C, D

I valori ricavati dall'applicazione del modello del I ordine con tempo morto sui risultati delle varie percentuali di risposta delle prove di adsorbimento risultano congruenti con quelli che sono i valori riportati in letteratura, ed i valori risultanti dalle prove di TGA riportati a seguire.

Come è evidente dalla tabella 7, i risultati migliori, come ci si aspettava, sono quelli dei campioni C e D, i due campioni impregnati con il carbonato di potassio.

Il campione D pur avendo una maggiore capacità adsorbente risulta avere peggiori proprietà meccaniche.

Come visibile in figura 6, infatti, a valle della prova di cattura il campione è risultato essere molto più fine di quanto non fosse in fase di carica del reattore. L'assenza di resistenza meccanica comporterebbe instabilità all'interno del reattore durante il funzionamento dovuta a cambiamenti delle condizioni della fluidodinamica, problemi di trascinamento ed attrito.

Le caratteristiche meccaniche di tali materiali saranno oggetto di studi futuri.

Da studi di letteratura, come citato nella sezione precedente riguardante la caratterizzazione dei sorbenti solidi a diverse temperature, le HT risultano essere ottimi sorbenti a temperature intermedie in un range che va da 200-400°C mentre i carbonati dei metalli alcalini catturano tipicamente la CO₂ a temperature che vanno dai 50 ai 100°C con rigenerazione che va dai 120 ai 200°C.

Per tali ragioni si sono portate avanti prove sul campione C, risultato il migliore tra i quattro testati, a diverse temperature:

- T ambiente
- T=100°C
- T=200°C
- T=290°C
- T=400°C

Le prove sperimentali sono state condotte come sopra descritto per i quattro campioni, e si è applicato, per l'analisi quantitativa, lo stesso modello del I ordine con il tempo morto.

Si riportano a seguire i risultati grafici degli *Hold-up* CO₂ nella fase gas dell'intero sistema $H_G(t)$, nell'idrotalcite $H_s(t)$ e $H_t(t)$ del campione C testato e la concentrazione di CO₂ catturata nel solido nel tempo, del campione alle diverse temperature.

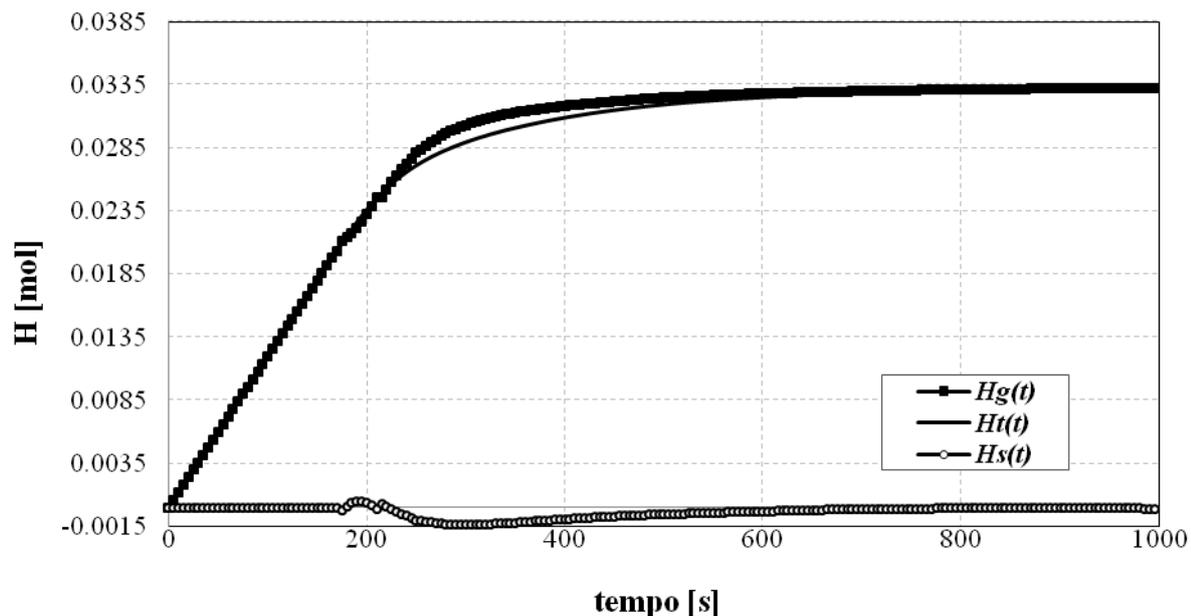


Figura 19: Hold-up di CO₂ nella fase gas dell'intero sistema $H_G(t)$, nell'idrotalcite $H_s(t)$ e $H_t(t)$ del campione C a temperatura ambiente

In tabella 8 si riportano i valori della CO₂ adsorbita per grammo di idrotalcite caricato nel reattore ad ogni prova.

Tabella 8

Temperatura Campione C	CO₂ adsorbita [mmol/g]
Ambiente	0,000
100°C	0,654
200°C	0,265
290°C	0,240
400°C	0,190

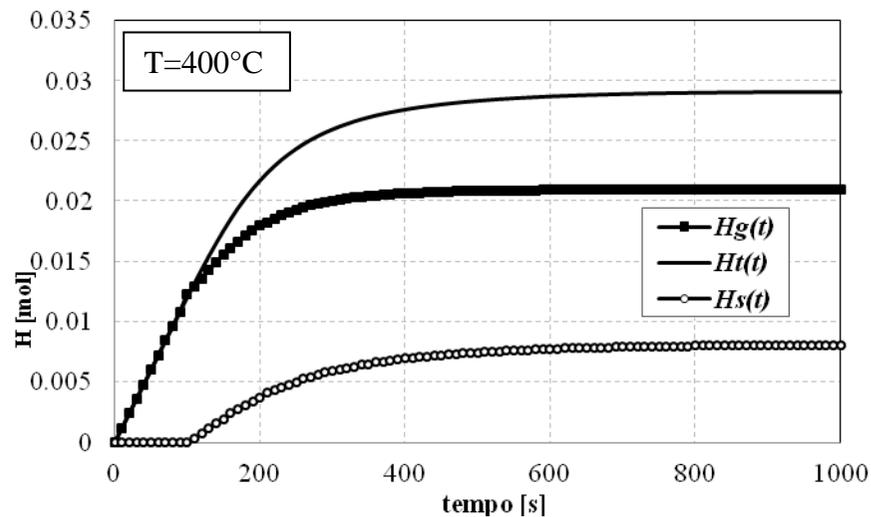
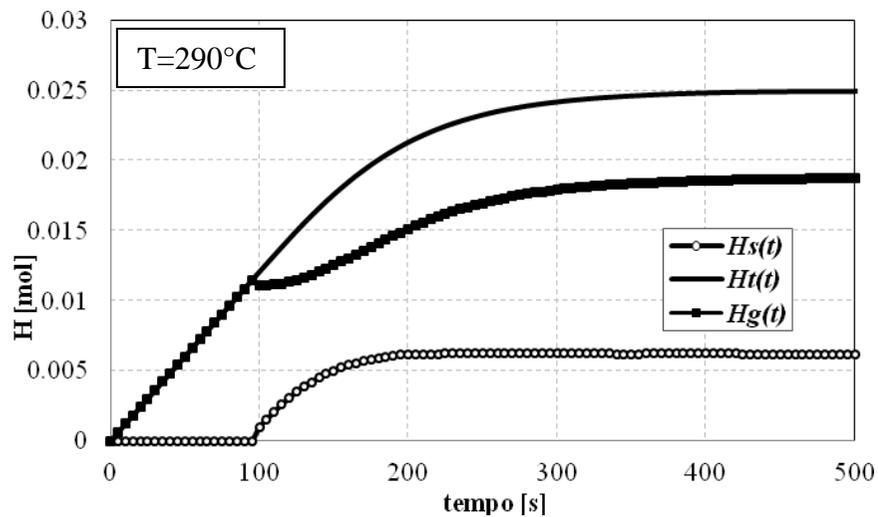
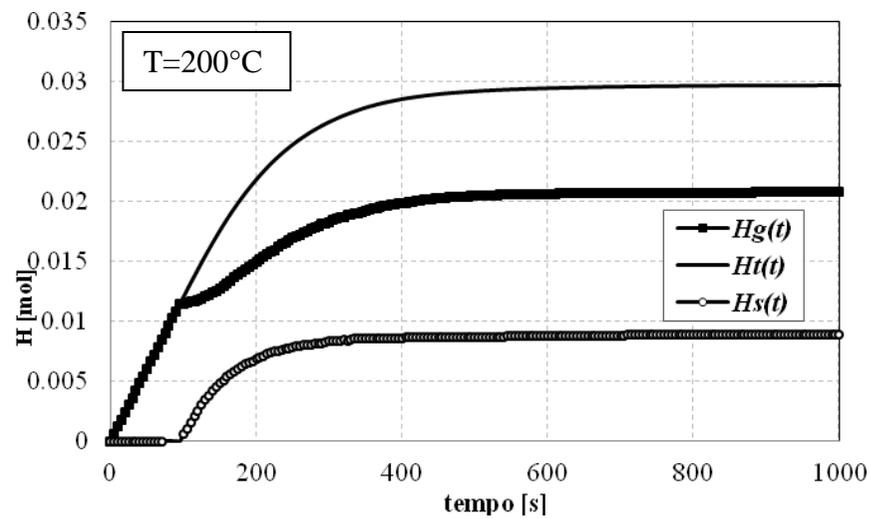
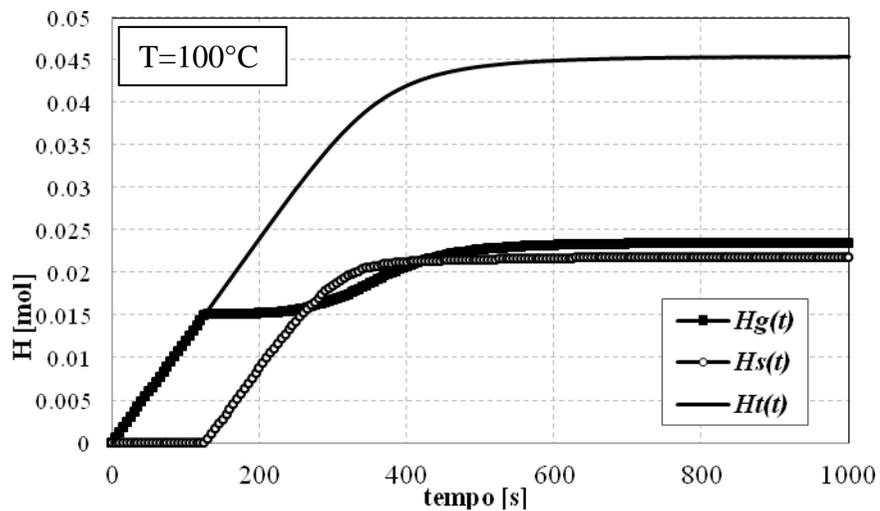


Figura 20: Hold-up di CO_2 nella fase gas dell'intero sistema $H_G(t)$, nell'idrotalcite $H_s(t)$ e $H_t(t)$ del campione C alle temperature $T=100^\circ\text{C}$; $T=290^\circ\text{C}$; $T=300^\circ\text{C}$; $T=400^\circ\text{C}$

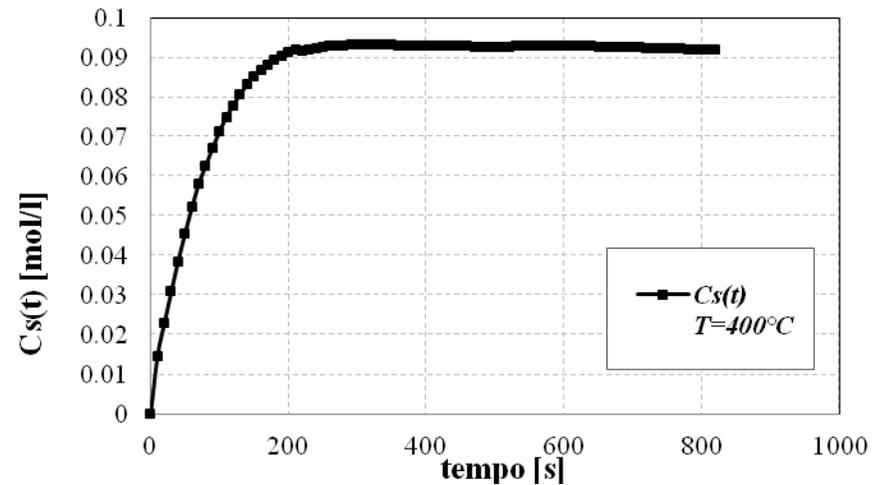
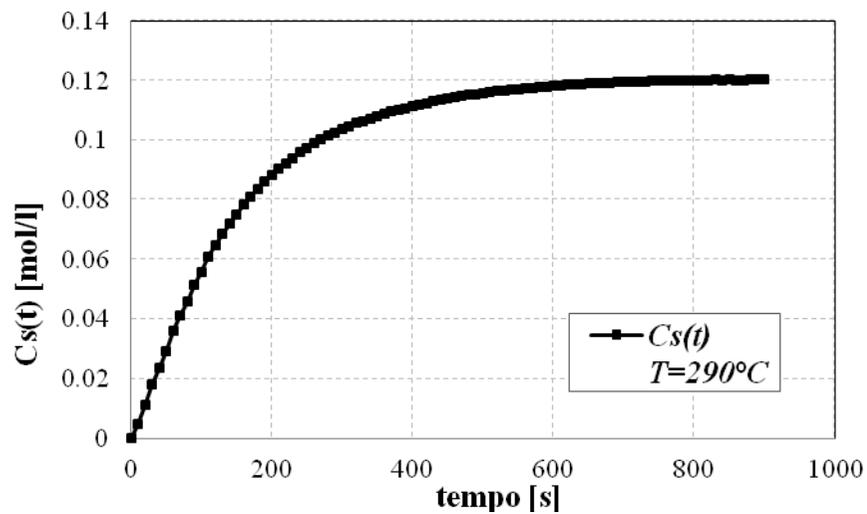
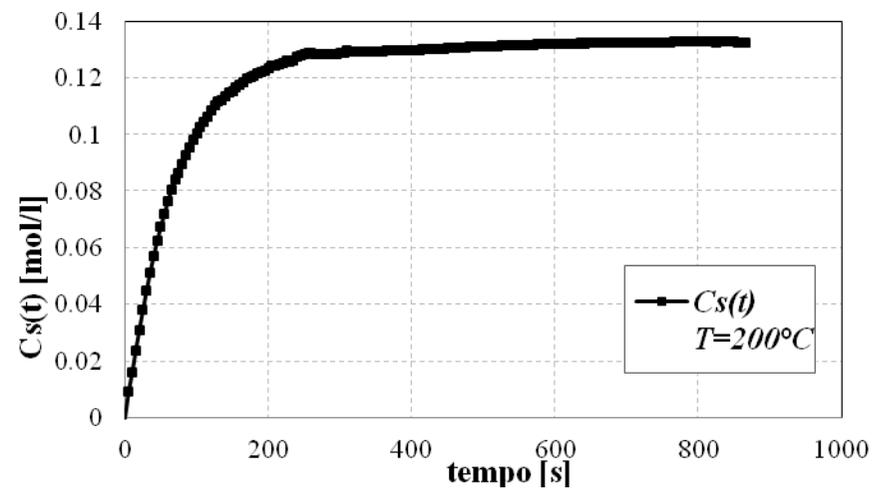
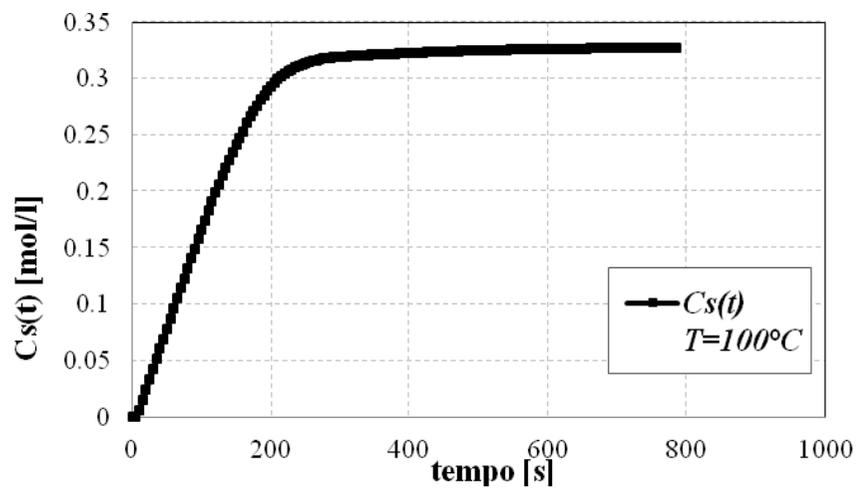


Figura 21: Concentrazioni al variare del tempo del campione C alle diverse temperature a cui è stato testato.

8.2 Prove TGA

Per determinare la capacità adsorbente della CO₂ sulle HT è stata effettuata un'analisi termogravimetrica .

A pressione atmosferica, si sono caricati 10,744 mg di campione, si è portato il campione a 800°C con una velocità di 20°C/min in flusso 100% d'azoto con una portata di 60 ml/min. Per 30 minuti tale temperatura è rimasta costante dopo di che la temperatura è stata diminuita fino a 400°C.

A tale temperatura chiuso il flusso di N₂ si è inviato il solo flusso di CO₂ con la stessa portata e purezza dell'azoto, e si sono effettuati due cicli.

Si riportano in figura 22 i risultati grafici della variazione in peso in ordinata sulla variazione di temperatura e tempo in ascissa:

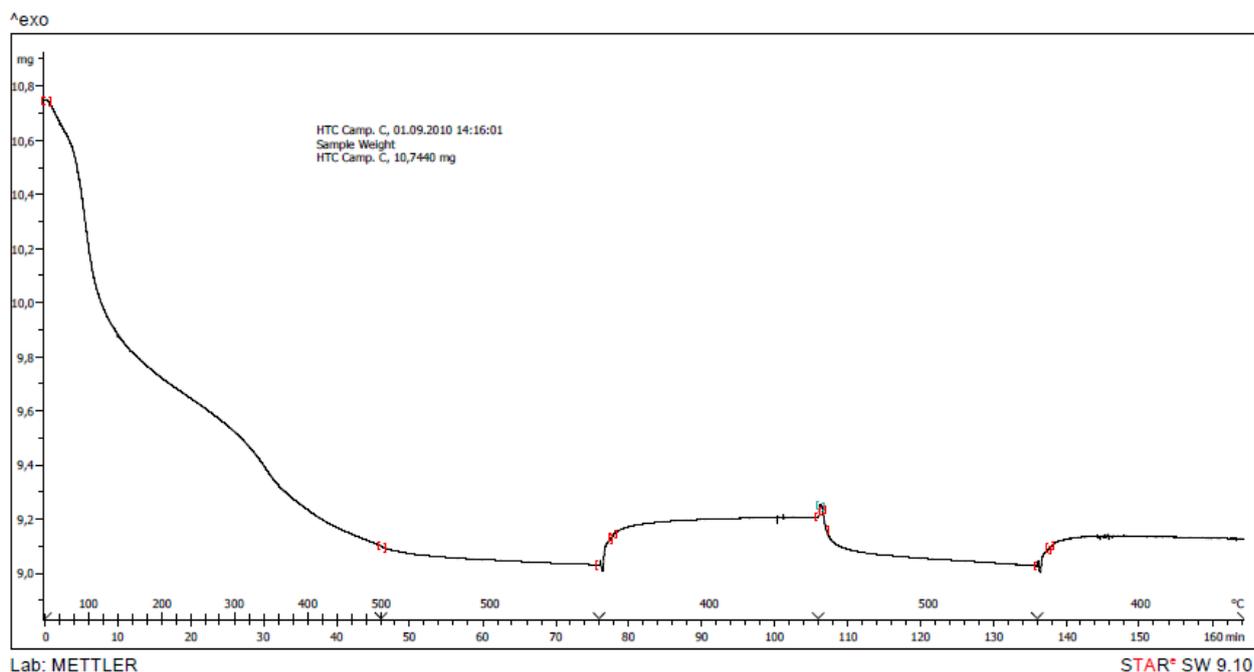


Figura 22: Variazione in peso del campione C al variare della Temperatura e del tempo, Prova TGA I, due cicli.

Lo stesso campione, con massa iniziale pari a 9,236 mg è stato riscalcinato fino ad 800 °C in flusso d'azoto, poi portato con una velocità di 20°C/min a 400°C per un altro ciclo d'analisi. Si riportano in figura 22 i risultati ottenuti.

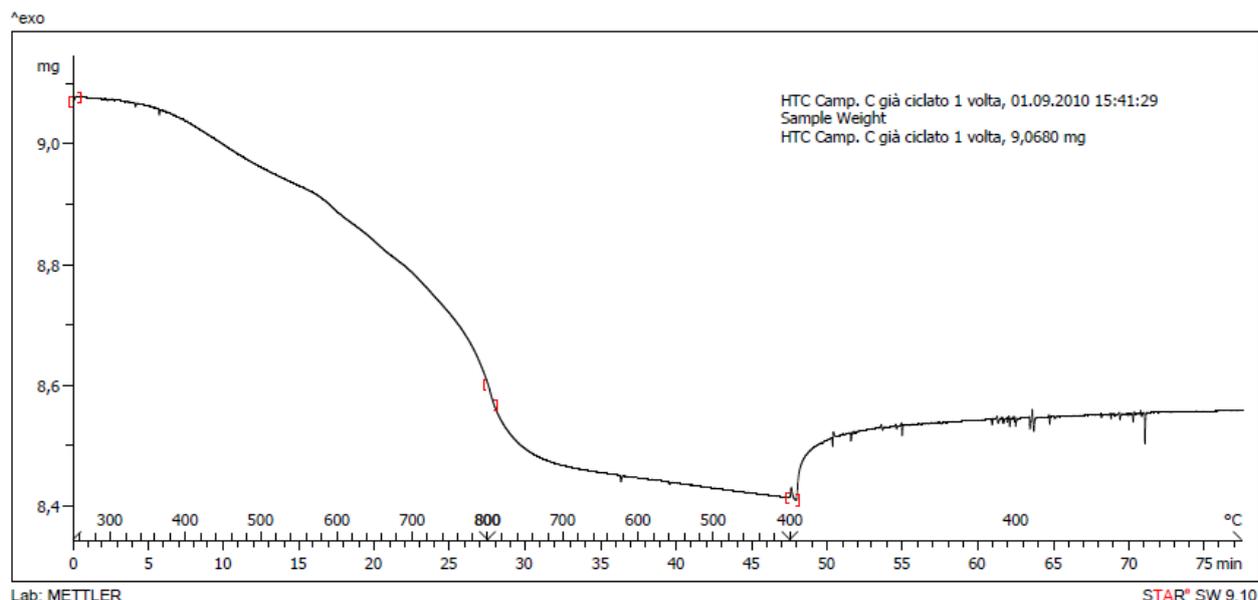


Figura 23: *Variazione in peso del campione C al variare della Temperatura e del tempo, Prova TGA II, un ciclo.*

In tabella 9 si riportano i risultati dei tre cicli

Tabella 9: Risultati prove TGA

Prova TGA I	Variazione in peso [mg]	CO₂ adsorbita [mmol/g]
Ciclo I	0,18	0,38
Ciclo II	0,10	0,2115
Prova TGA II		
Ciclo I	0,1434	0,3528

L'analisi termogravimetrica è stata effettuata anche a 290°C; sono stati caricati 12 g di materiale del campione C, dall'analisi dei dati è stato possibile vedere che la reazione di adsorbimento è terminata poiché i 30 minuti di stasi settati non sono stati sufficienti al completamento della reazione, comportamento questo, legato a fattori cinetici vista la minore temperatura operativa.

La curva relativa al peso infatti non raggiunge un valore asintotico come è visibile nelle figure 22 e 23 ma tende a crescere nella fase d'adsorbimento (carbonatazione) e decrescere in quella di desorbimento (calcinazione).

Si riportano in tabella 10 i risultati dei tre cicli della prova a T=290°C, tenendo a mente che tali valori sono relativi ad una reazione ancora in atto.

Tabella 10: Risultati TGA, T=290°C

Prova TGA III	Variazione in peso [mg]	CO₂ adsorbita [mmol/g]
Ciclo I	0,177	0,335
Ciclo II	0,156	0,295
Ciclo III	0,137	0,259

Dai dati riportati nelle tabelle 9 e 10 è visibile come il campione all'aumentare del numero di cicli subisca una diminuzione della variazioni in peso e di conseguenza un peggioramento della capacità adsorbente.

9 Conclusioni

Diverse sono le qualità dei vari sorbenti, come sopra ampiamente esposto. Le ammine sono un'ottima soluzione per la rimozione della CO₂ grazie alla loro elevata velocità di trasferimento e alla non corrosività.

A causa della loro alta richiesta energetica per la rigenerazione, utilizzate in sistemi di adsorbimento ad umido, vengono soppiantate da altri tipi di sorbenti liquidi: il Selexol[®], il Rectisol[®] e soluzioni di carbonato di potassio. Tali sistemi di rimozione sono altamente energivori e sono superati, sotto questo punto di vista, solo dai sistemi PSA e TSA e dai sistemi a membrana (dipendentemente dalla taglia dell'impianto), i quali operano con sorbenti solidi.

I migliori materiali adsorbenti per quanto riguarda la cattura della CO₂ in miscela con CH₄ sono risultati i setacci molecolari in particolare le β zeoliti e le zeoliti MEA con selettività comparabili ai Cu-MOF (20-30).

La migliore capacità adsorbente è invece riportata dalle idrotalciti drogate con carbonato di potassio per le medio alte temperature, (come riportato in *tabella 4: sorbenti e capacità di assorbimento alla varie temperature*).

I test effettuati sull'idrotalcite riportano una capacità d'adsorbimento pari a 0,65 mmol/g a T=100°C e pressione atmosferica.

Nella sperimentazione della valorizzazione dell'impianto di gassificazione di biomasse per la produzione di CH₄ le HTs sembrano essere le migliori candidate per il sequestro della CO₂. Tali sorbenti lavorano a medie temperature ed in pressione, migliorando la capacità d'adsorbimento in presenza d'acqua.

È quindi ipotizzabile un loro utilizzo in PSA per il sequestro della CO₂ dalla miscela di CH₄, CO₂ e H₂O uscente dalla sezione di metanazione operante a P=30 atm e T=300°C.

¹ J.A. Moulijn, M. Makkee, A. Van Diepen, *Chemical Process Technology*, John Wiley & Sons, Inc. **2001**

² P. Viparelli, P. Eramo, P. Villa, *La Termotecnica*, Settembre **2006**, 30-47

³ J. A. Delgado, M. A. Uguina, J. L. Sotelo, B. Ruiz, M. Rosario, *Adsorption* **2007**, *13*, 373-383

⁴ H.H. Khoo, R.B.H. Tan, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 4016-4024

⁵ J. A. Delgado, M. A. Uguina, J. L. Sotelo, B. Ruiz, M. Rosario, *Journal of Natural Gas Chemistry* **2007**, *16*, 235-243.

⁶ S. Sridhar, B. Smitha, M. Ramakrishna, T. M. Aminabhavi, *Journal of Membranes Science* **2006**, *280*, 202-209-

⁷ R. Quinn, J. B. Appleby, G. P. Pez, *Journal of Membranes Science* **1995**, *104*, 139-146.

⁸ R. van Wissen, M. Golombok, J.J.H. Brouwers, *Chemical Engineering Science* **2005**, *60*, 4397-4407.

⁹ Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong and A. Borgna, *Energy & Environmental Science*, **2011**, *4*, 42-55

¹⁰ A. Arenillas, K. M. Smith, T. C. Drage and C. E. Snape, *Fuel*, **2005**, *84*, 2204

¹¹ G. P. Hao, W. C. Li, D. Qian and A. H. Lu, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 853

¹² F. Brandani and D. M. Ruthven, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, *43*, 8339

¹³ P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. D. Weireld, J. S. Chang, D. Y. Hong, Y. K. Hwang, S. H. Jung and G. Férey, *Langmuir*, **2008**, *24*, 7245.

¹⁴ Y. Liang, D. P. Harrison, R. P. Gupta, D. A. Green and W. J. McMichael, *Energy Fuels*, **2004**, *18*, 569

¹⁵ A. G. Okunev, V. E. Sharonov, Y. I. Aistov and V. N. Parmon, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2000**, *71*(2), 355

¹⁶ J. C. Hicks, J. H. Drese, D. J. Fauth, M. L. Gray, G. G. Qi and C. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 2902

¹⁷ M. K. Ram Reddy, Z. P. Xu, G. Q. (Max) Lu and J. C. Diniz da Costa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*, 7504

-
- ¹⁸ M. Bhagiyalakshmi, J. Y. Lee and H. T. Jang, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **2010**, *4*, 51
- ¹⁹ U. Sharma, B. Tyagi and R. V. Jasra, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, *47*, 9588
- ²⁰ M. K. Ram Reddy, Z. P. Xu, G. Q. (Max) Lu and J. C. Diniz da Costa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, *47*, 7357
- ²¹ E. L. G. Oliveira, C. A. Grande and A. E. Rodrigues, *Sep. Purif. Technol.*, **2008**, *62*, 13
- ²² S. Walspurger, L. Boels, P. D. Cobden, G. D. Elzinga, W. G. Haije and R. W. van den Brink, *ChemSusChem*, **2008**, *1*, 643
- ²³ N. N. A. H. Meis, J. H. Bitter and K. P. de Jong, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, *49*, 1229
- ²⁴ Y. Lwin and F. Abdullah, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2009**, *97*, 885
- ²⁵ X. P. Wang, J. J. Yu, J. Cheng, Z. P. Hao and Z. P. Xu, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, *42*, 614
- ²⁶ C. T. Yavuz, B. D. Shinall, A. V. Iretskii, M. G. White, T. Golden, M. Atilhan, P. C. Ford and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 3473
- ²⁷ D. Alvarez and J. C. Abanades, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, *44*, 5608; S. K. Bhatia and D. D. Perlmutter, *AIChE J.*, **1983**, *29*, 79
- ²⁸ A. Silaban and D. P. Harrison, *Chem. Eng. Commun.*, **1995**, *137*, 177
- ²⁹ K. Nakagawa and T. Ohashi, *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, *145*, 1344
- ³⁰ A. R. Millward and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17998
- ³¹ E. R. van Selow, P. D. Cobden, P. A. Verbraeken, J. R. Hufton and R. W. van den Brink, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, *48*, 4148
- ³² J. Yang and J. Kim, *Korean J. Chem. Eng.* **2006**, *23*(1), 77-80
- ³³ Hoffman, J.S and Pennline, H. W., , *Proc. of the 17th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, **2000**
- ³⁴ Y-S. Bae, O.K.Farha, A.M.Spokoyny, C. A. Mirkin, J.T. Hupp e R.Q. Snurr, *Chem. Commun.* **2008**, 4135.
- ³⁵ S. E. Jee e D. S. Sholl, 7896, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7896-7904
- ³⁶ Z. Bao, S. Alnemrat, L. Yu, I. Vailiev, Q. Ren, X. Lu, S. Deng, *Journal of colloid and Interface Science*, **2011**, 357, 504-509
- ³⁷ X. Xu, X. Zhao, L. Sun, X. Liu, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **2008**, *17*, 391-396
- ³⁸ X. Xu, X. Zhao, L. Sun, X. Liu, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **2009**, *18*, 167-172
- ³⁹ P. R. Pereira, J. Pires, M. Brotas de Carvalho, *Langmuir*, **1998**, *14*, 4584-4588
- ⁴⁰ H.Th.J.Reijers, S.E.A. Valster-Schiermeier, P.D.Cobden and R.W. van den Brink, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*, 8, 2522-2530
- ⁴¹ L. Di Felice, P.U. Foscolo, L.Gibilaro, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **2011**, *9*, Article A55