



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione strutturale e morfologica di sorbenti dell'anidride carbonica

Ilaria Aloisi, Giuliana Taglieri, Pier Ugo Foscolo



UNIVERSITA'
DEGLI STUDI
DELL'AQUILA

CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE E MORFOLOGICA DI SORBENTI DELL'ANIDRIDE CARBONICA

Ilaria Aloisi, Giuliana Taglieri, Pier Ugo Foscolo

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Obiettivo: Tecnologie per la cattura della CO₂ in pre-combustione

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "PAR 2012-13 tra ENEA e Università dell'Aquila, Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione e di Economia

Responsabile scientifico ENEA: Stefano Stendardo

Responsabile scientifico Università degli Studi dell'Aquila: Pier Ugo Foscolo

Indice

1	INTRODUZIONE	4
2	MATERIALI E METODI DI CARATTERIZZAZIONE.....	4
2.1	XRD: DIFFRAZIONE A RAGGI X	4
2.2	POROSIMETRIA AD AZOTO	22

1 Introduzione

Il presente lavoro rientra nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA ed il Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione e di Economia dell'Università dell'Aquila, riguardante lo studio della fattibilità di tecnologie di separazione della CO₂ con metodi innovativi ad alta temperatura, per consentire la produzione di energia a partire da combustibili fossili (metano, carbone) con basse emissioni di anidride carbonica.

In particolare, l'attività descritta in questo lavoro riguarda la caratterizzazione strutturale e morfologica di sorbenti da utilizzare nella piattaforma pilota ZECOMIX della Casaccia.

L'impianto ZECOMIX della Casaccia utilizza prevalentemente olivina nel reattore di gassificazione del carbone e dolomite nel reattore di decarbonizzazione del gas di sintesi prodotto a seguito della gassificazione del carbone. È prevista inoltre l'aggiunta di dolomite anche nel gassificatore, per verificare la possibilità di ridurre ulteriormente il contenuto di tar nel gas combustibile prodotto, e l'utilizzo di ulteriori sorbenti a base di calcio, sintetizzati in laboratorio a partire da minerali naturali, adatti ad essere utilizzati nell'intervallo di temperatura utile per le reazioni di reforming in presenza di catalizzatori a base di nickel (650-800°C).

Sono state effettuate analisi di laboratorio (XRD, BET e SEM) per indagare le proprietà chimico-fisiche dei sorbenti a base di ossido di calcio sintetizzati artificialmente, sia dopo la fase di assorbimento della CO₂ sia al termine dell'intero ciclo di assorbimento/rigenerazione. Le prove XRD sono state estese anche a campioni di dolomite destinata ad essere utilizzata nel reattore di decarbonizzazione del gas di sintesi (sorbente della CO₂) e, come additivo, nel gassificatore (catalizzatore delle reazioni di gassificazione).

Le analisi XRD hanno permesso di individuare le fasi presenti nei singoli campioni e di stimarne la relativa percentuale. Attraverso le analisi porosimetriche, invece, è stato possibile determinare i valori di area superficiale specifica, di volume poroso e di diametro medio dei pori dei sorbenti analizzati.

2 Materiali e metodi di caratterizzazione

2.1 XRD: diffrazione a raggi X

Cenni di teoria

La diffrazione a raggi X è una tecnica analitica versatile e non distruttiva usata per l'identificazione e la determinazione qualitativa e quantitativa delle fasi cristalline, conosciute come fasi, presenti nelle polveri e nei campioni solidi. La tecnica consente inoltre, mediante software di calcolo più o meno complessi, lo studio strutturale-cristallografico (forma, dimensioni e caratteristiche della cella elementare), nonché l'analisi microstrutturale delle fasi cristalline presenti nel materiale in esame. I raggi X impiegati, infatti, sono radiazioni elettromagnetiche caratterizzate da una lunghezza d'onda confrontabile con la distanza interatomica, e, penetrando in profondità nella materia per effetto del loro basso coefficiente di assorbimento, generano fenomeni di diffrazione che consentono di ottenere informazioni sulle posizioni atomiche e sulla loro natura. Quando una radiazione X colpisce un atomo, infatti, gli elettroni più interni entrano in oscillazione: ogni atomo si può considerare una sorgente di un'onda sferica con intensità proporzionale al numero dei suoi elettroni. Le onde diffuse danno interferenze costruttive o distruttive nello spazio e sono all'origine del fenomeno della diffrazione.

Il principio di funzionamento di un diffrattometro a raggi X è basato sulla riflessione o diffrazione di Bragg, per cui il fenomeno di diffrazione da un cristallo può essere descritto come una riflessione selettiva di radiazione monocromatica ad opera dei piani atomici: in tal senso, un fascio collimato di raggi X monocromatici è riflesso dai piani cristallini adiacenti ed equivalenti fra loro, generando una struttura interferenziale di picchi di intensità, chiamato pattern di diffrazione, nello spazio circostante. Ogni fase cristallina è associata ad una determinata serie di picchi di diffrazione (picchi di Bragg), che ne permette il riconoscimento mediante il confronto con schede di riferimento standard.

Ogni piano di atomi riflette solo una piccola parte della radiazione incidente e picchi di diffrazione vengono osservati quando i raggi provenienti da piani adiacenti si sommano costruttivamente. Nell'ipotesi che i piani reticolari siano parzialmente riflettenti (Figura 1) e se si considerano due piani reticolari adiacenti e

equivalenti separati da una distanza d , due raggi X monocromatici con lunghezza d'onda λ , incidenti sotto un angolo θ rispetto a tali piani, interferiscono in modo costruttivo se la differenza di cammino tra raggi riflessi dai due piani (pari a $2d\sin\theta$) è uguale ad un numero intero di lunghezza d'onda (legge di Bragg).

Legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

dove:

- d_{hkl} = distanza interplanare della famiglia di piani reticolari definiti dagli indici di Miller (h,k,l)
- λ = lunghezza d'onda radiazione incidente
- θ = angolo di riflessione (che è uguale all'angolo di incidenza)
- n = numero intero positivo

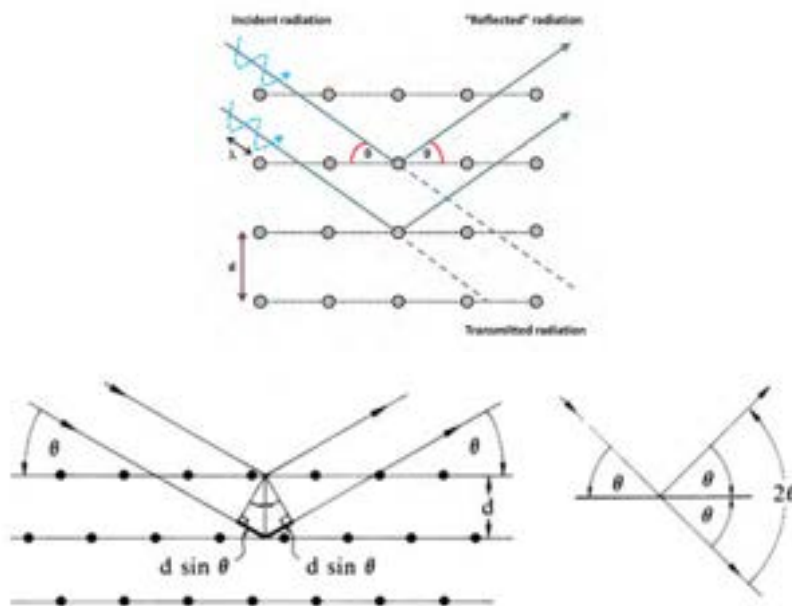


Figura 1. Legge di Bragg

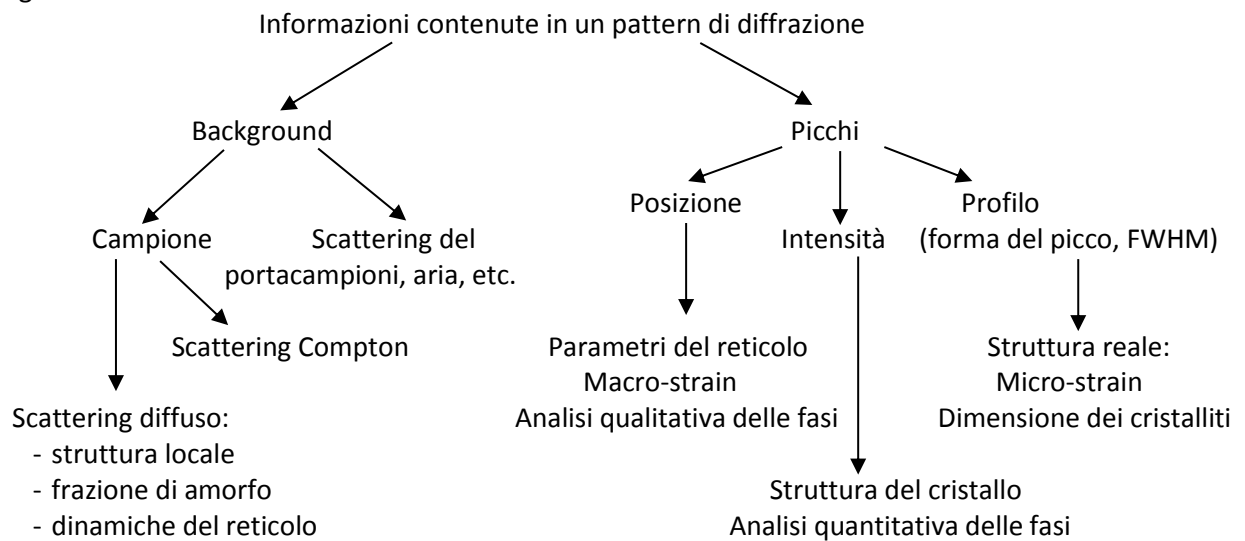
Per osservare il fenomeno di diffrazione per qualunque valore di hkl occorre che la differenza di cammino ottico fra le varie onde riflesse sia un multiplo intero della lunghezza d'onda λ . Ogni piano di atomi deve riflettere, quindi, solo una piccola frazione della radiazione incidente (fatto consistente con la grande profondità di penetrazione dei raggi X). Variando l'angolo θ , la legge di Bragg è soddisfatta per differenti distanze d nei materiali policristallini. Verranno, quindi, generati raggi diffratti dalla serie di piani con distanze interplanari d (hkl) delle (n) fasi del sistema investigato secondo le condizioni geometriche dettate dalla legge di Bragg ed imposte dalle condizioni strumentali (lunghezza d'onda usata).

Il campione per essere valutato deve essere ridotto in polvere cristallina composta da fini particelle orientate casualmente al fine di avere una distribuzione statistica dell'orientazione delle famiglie di piani reticolari.

Il risultato finale di un'analisi XRD, quindi, è costituito da uno spettro di diffrazione o diffrattogramma, costituito da una serie di picchi o riflessi aventi diverse intensità e posizioni angolari relative alle varie fasi presenti nel campione indagato. In una miscela in cui sono presenti diverse fasi, infatti, il diffrattogramma risulta formato dall'insieme dei singoli patterns associati ad ogni fase cristallina.

Graficando le intensità dei picchi (conteggi o conteggi/secondo) di diffrazione in funzione della posizione angolare 2θ si ottiene un pattern che è caratteristico del campione esaminato; lo spettro di diffrazione di un cristallo è una caratteristica fisica fondamentale della sostanza, utile non solo per una sua rapida identificazione ma anche per una completa interpretazione della sua struttura. Questo, infatti, mostra le fasi presenti (posizione dei picchi), la concentrazione delle fasi (altezza dei picchi), il contenuto amorfo

(andamento e area sottesa al background) e la dimensione/deformazione dei cristalliti (larghezza e forma dei picchi). Lo schema che segue riassume le diverse informazioni che si possono trarre da un diffrattogramma.



Il pattern di diffrazione include quindi informazioni riguardo:

- la posizione angolare dei picchi, che dà indicazioni circa le dimensioni dei parametri di cella del campione (analisi qualitativa);
- l'intensità dei picchi, che riflette lo scattering totale di ciascun piano nella struttura cristallina delle fasi ed è dipendente dalla natura e distribuzione degli atomi nella struttura. L'intensità dipende quindi sia dalla struttura sia dalla composizione della fase (analisi quantitativa);
- il profilo dei picchi, connesso alle dimensioni ed allo strain dei cristalliti; in particolare, l'ampiezza a metà altezza (FMHW) è indice della cristallinità del campione.

Il computer esegue le seguenti operazioni:

- misura della posizione del picco;
- lettura dell'altezza del picco da cui viene sottratta l'altezza del fondo locale (background);
- conversione del valore 2θ in valori di d (in Angstrom) tramite la relazione di Bragg;
- conversione dei valori delle altezze misurate in intensità, normalizzando ognuna di esse a quella del picco più intenso, posto pari a 100.

Analisi qualitativa delle fasi

Mediante la legge di Bragg è possibile risalire alle distanze interplanari dei piani reticolari d_{hkl} che hanno dato luogo al fenomeno di diffrazione e quindi, dal confronto con schede standard, alla natura delle fasi presenti nel campione in esame.

L'interpretazione ed identificazione del diffrattogramma si può effettuare per confronto con le oltre 130.000 schede di sostanze cristalline di cui sono noti gli effetti della diffrazione, presenti nel database di riferimento riconosciuto a livello internazionale, l'ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Ogni scheda contiene le seguenti informazioni:

- numero di archivio della scheda;
- formula chimica e nome chimico della sostanza;
- parametri cristallografici della sostanza;
- condizioni di misura dello spettro;
- descrizione del campione usato per la registrazione dello spettro;
- elenco di tutti gli effetti di diffrazione osservati, sotto forma di distanze (in Angstrom) ed intensità. Sono riportati anche gli indici di Miller hkl dei vari riflessi;
- può riportare il RIR, parametro utilizzato per effettuare analisi semi-quantitative.

Dimensione dei cristalliti

Tramite l'analisi XRD è possibile avere informazioni sulle dimensioni medie dei cristalliti. Dal punto di vista diffrattometrico i cristalliti rappresentano dei domini di scattering coerente. La presenza di piccoli cristalli o di piccoli cristalliti determina un allargamento nei picchi di diffrazione che può essere stimato dalla misura dell'ampiezza a metà altezza del picco (FWHM: full width at half maximum peak height).

Analisi quantitativa

L'analisi quantitativa permette di determinare le abbondanze delle singole fasi in un campione multifase. L'analisi quantitativa può essere effettuata o mediante la taratura dello strumento in relazione ad ogni fase cristallina presente, o mediante l'impiego di un software piuttosto complesso che si basa su analisi Rietveld dei dati sperimentali. In questo senso, l'acquisizione dei dati sperimentali richiede un'accurata determinazione sia della posizione sia dell'intensità dei picchi di diffrazione. Il campione deve essere uniforme nelle dimensioni delle particelle e privo di orientazioni preferenziali.

Una buona analisi quantitativa richiede che siano rispettate le seguenti condizioni:

- il campione deve essere formato da granuli non orientati e di granulometria uniforme e molto fine;
- il diffrattometro deve essere settato in maniera opportuna (kV, mA, apertura delle slitte, tempo di acquisizione);
- la misura delle intensità dei picchi deve essere accurata;
- la scelta del background deve essere fatta con criterio, in quanto costituisce una sorgente di errore notevole.

Nel nostro caso, almeno in questa prima fase, sono state effettuate analisi semi-quantitative con il metodo dello standard interno: il Reference Intensity Ratio (RIR). Il $RIR_{\alpha,cor}$ o $(I/I_{cor})_{\alpha}$ rappresenta il rapporto tra le intensità integrate, per la radiazione $CuK_{\alpha 1}$, del picco della fase α e del picco più intenso dello standard di riferimento, il corindone (Al_2O_3) in una miscela 50:50 in peso. Si parla di analisi semi-quantitativa perché il RIR varia in funzione della scelta del background, che, come detto prima, può portare ad errori notevoli.

Per la gran parte delle fasi cristalline i valori dei RIR sono tabulati nella banca dati 'Powder Diffraction File' (PDF) del database ICSD e sono questi a cui si è fatto riferimento per effettuare le analisi semi-quantitative dei campioni in esame.

Metodologia sperimentale

Lo strumento da noi utilizzato per le analisi XRD è un diffrattometro per polveri a geometria Bragg-Brentano, il PANalytical X'Pert PRO, con anticatodo di Cu ($CuK_{\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$). Si tratta della più comune apparecchiatura utilizzata per la determinazione di uno spettro di polveri il cui principio si basa sull'applicazione della legge di Bragg.

Un fascio di raggi X paralleli e monocromatici (con λ definita), incide su campione. Le radiazioni diffratte dal campione vengono raccolte da un rivelatore che le trasforma in impulsi elettrici, i quali vengono poi amplificati e inviati ad un computer che ne consente l'elaborazione.

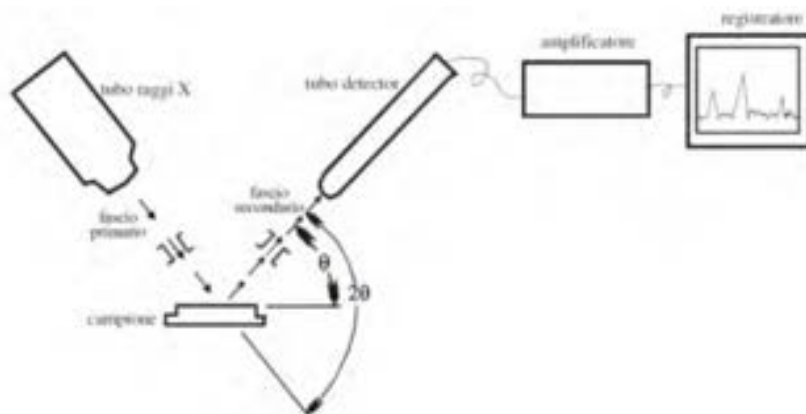


Figura 2. Schema del diffrattometro

La geometria del diffrattometro è di tipo θ - θ : il rivelatore ruota alla stessa velocità angolare della sorgente, mentre il campione resta in posizione orizzontale, ruotando su sé stesso alla velocità scelta.

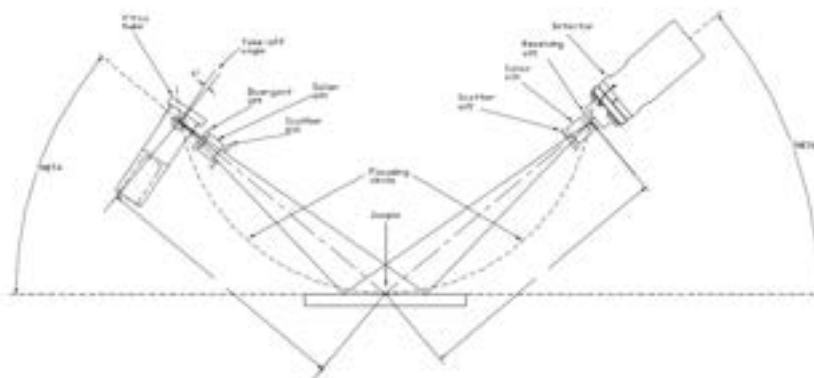


Figura 3. Geometria di tipo θ - θ

Un moderno sistema di controllo computerizzato del diffrattometro utilizza programmi automatici per misurare, registrare e interpretare il diffrattogramma unico prodotto dai singoli costituenti in miscela anche di elevata complessità. Il metodo usato è il “metodo delle polveri” che permette di studiare la diffrazione dei raggi X anche per materiali cristallini allo stato di aggregato finissimo incoerente, naturali o artificiali. Il metodo presenta i seguenti vantaggi:

- la sostanza non richiede particolari accorgimenti per la preparazione;
- basta una piccola quantità di campione;
- la sostanza dopo l’analisi rimane inalterata, è quindi possibile recuperare tutto il campione tal quale.

La figura 4 rappresenta le caratteristiche tipiche della geometria Bragg-Brentano:

- un tubo sorgente di raggi X emette un raggio policromatico non collimato;
- un set di Soller slits (lamine metalliche assorbenti disposte parallelamente con fine spaziatura) minimizza la divergenza assiale;
- una divergence slit attenua la divergenza laterale;
- la sede dove collocare il campione;
- una anti-scatter slit minimizza lo scattering del porta-campione e dell’aria;
- una receiving slit collima lateralmente la radiazione diffratta;
- una seconda serie di Soller slits riduce la divergenza assiale del raggio diffratto;
- un monocromatore (o un filtro in Ni) elimina il contributo della componente K_{β} della radiazione diffratta e la fluorescenza indesiderata dal campione;
- un detector misura l’intensità della radiazione diffratta.



Figura 4. Caratteristiche ottiche del diffrattometro

I componenti descritti sono fissati ad un goniometro, che ha la duplice funzione di agire da supporto e, soprattutto, di regolare la rotazione di sorgente e detector, per un'acquisizione $\theta:\theta$.

Sono di seguito elencate le caratteristiche tecniche del diffrattometro utilizzato e la configurazione scelta per effettuare le analisi in esame:

- generatore di raggi X (tensione di 40 kV, corrente di 40 mA);
- tubo a raggi X con anodo di Cu ($K_{\alpha 1} = 1,540598 \text{ \AA}$; $K_{\alpha 2} = 1,54443 \text{ \AA}$; $K_{\beta} = 1,39225 \text{ \AA}$);
- soller slit da 0,04 rad (fascio incidente);
- divergence slit da $\frac{1}{2}^{\circ}$ (fascio incidente);
- stage porta campioni orizzontale con spinner per la rotazione del campione in analisi, gestito via software, con velocità di rotazione impostata a 1 giro/sec.
- anti-scatter slit da 8 mm (fascio diffratto);
- soller slit da 0,04 rad (raggio diffratto);
- filtro di Ni per soppressione K_{β} della radiazione del Cu (raggio diffratto);
- rivelatore in silicio di tipo MPPC (Multi Pixel Photon Counter), PIXcel^{1D}, in modalità lineare (1D);
- goniometro verticale a geometria $\theta:\theta$ con raggio di 240 mm.

Preparazione campioni

I campioni sono stati dapprima macinati in un mortaio per ottenere la granulometria più fina possibile, per poi essere setacciati a 125 μm e depositati sul porta campioni, un monocristallo di silicio a zero background. Per far aderire le polveri, è stato utilizzato etanolo, sostanza altamente volatile e non interagente con i campioni in esame. Una volta evaporato tutto l'etanolo, si è passati all'analisi XRD.

Procedura di acquisizione dati

Il Software in dotazione, utilizzato per la gestione del diffrattometro ed acquisizione dati è: X'Pert Data collector.

I dati sono stati raccolti attraverso una scansione in continuo nelle seguenti condizioni sperimentali:

- Sample mode: reflection
- ScanAxis: gonio. Questa è una scansione $2\theta - \omega$, dove ω è sempre la metà del valore di 2θ
- Range angolare [$^{\circ}2\theta$]: 5-80
- Step size [$^{\circ}2\theta$]: 0,026
- Time per step: 400 secondi
- Tempo acquisizione (h:m:s): 1:18:09
- Velocità di rotazione: 1 giro/secondo

Procedura di elaborazione dati

L'acquisizione dati genera file in formato .xrdml, che sono stati poi elaborati con l'ausilio dell'apposito software in dotazione, X'Pert HighScore Plus. Si è quindi effettuato uno studio completo dei pattern acquisiti, sia di tipo qualitativo, con la ricerca e l'identificazione delle fasi, attraverso l'interfacciamento al database di riferimento (ICSD), sia semi-quantitativo, attraverso l'applicazione del metodo RIR.

In particolare, è stato creato un programma ad hoc che prevede i seguenti step di elaborazione ed analisi:

1. Determinazione e sottrazione del background.

Un background non lineare è imputabile a:

- a) scattering dell'aria;
- b) scattering del porta-campione;
- c) scattering del campione;
- d) fluorescenza del campione;
- e) presenza di materiale amorfo nel campione.

È stata scelta la modalità automatica che approssima il fondo con un metodo iterativo (Sonneveld & Visser). I parametri di background fissati sono:

- *bending factor* (curvatura del background), posto uguale a zero;
- *granularity* (numero di intervalli utilizzato per la determinazione del background), fissato ad un valore di 70.

2. Ricerca dei picchi con il metodo della derivata seconda, scegliendo i seguenti parametri di profilo:

- Minimum significance = 1,00 (è il minimo rapporto tra altezza del picco e rumore di fondo)
 - Minimum tip width [$^{\circ}2\theta$] = 0,2
 - Maximum tip width [$^{\circ}2\theta$] = 2,00
- Questi ultimi due parametri fissano il range di distanza tra due punti di flesso all'interno del quale si identifica un picco.
- Peak base width [$^{\circ}2\theta$] = 4,00 (è la minima larghezza di base di un picco)

3. Interpolazione del profilo sperimentale mediante il Profile Fit (modalità di default);
4. Ricerca delle fasi presenti nello spettro attraverso il confronto sia dei dati dei picchi che del profilo della curva sperimentale con schede standard di riferimento.
Il database utilizzato è l'ICSD, comprendente circa 130.000 schede; la ricerca ha riguardato una restrizione sulle schede di confronto, considerando solo composti ottenibili dai seguenti elementi chimici: H, C, N, O, (Mg), Al, (S), Ca.

Risultati e discussione

Tutti i campioni di sorbenti forniti da ENEA sono stati analizzati attraverso la tecnica di diffrazione a raggi X presso i Laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione e di Economia dell'Università degli Studi dell'Aquila; inoltre, alcuni di questi, sono stati calcinati e quindi nuovamente sottoposti ad analisi XRD, per apprezzare come il sorbente si rigeneri in seguito ad un trattamento ad elevata temperatura, liberando la CO₂ assorbita.

I 18 campioni analizzati al diffrattometro sono riportati nella Tabella 1, dove vengono riassunte le caratteristiche di ciascuno di essi e le relative quantità utilizzate per effettuare le analisi. A tal proposito, si fa presente che, dove possibile, sono stati utilizzati quantitativi dello stesso ordine di grandezza, al fine di ottenere spettri di diffrazione confrontabili. Tali quantitativi sono stati scelti in base a quello minore disponibile.

Nome	Caratteristiche	Peso netto [g]
Dolomite	Sorbente di origine naturale	0,0490
Dolomite calcinata	Sorbente di origine naturale, dopo calcinazione	0,0420
Precursore	Campione ottenuto dopo miscelazione in H ₂ O di CaO (fase attiva) e Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (legante) ed essiccazione in stufa	0,0850
Precursore calcinato	Precursore calcinato in aria a 450°C, con una velocità di riscaldamento di 10°C/min e un tempo di residenza di 20 min	0,0450
Tetra Glyme	Precursore con l'aggiunta di tetraglyme (C ₁₀ H ₂₂ O ₅) come surfattante	0,0354
Tetraglyme calcinato	Tetra Glyme calcinato in aria a 450°C, con una velocità di riscaldamento di 10°C/min e un tempo di residenza di 20 min	0,0020
Tetraglyme_2	Come Tetra Glyme	0,0530
Tetraglyme_2 calcinato	Come Tetraglyme calcinato	0,0340
HA 75-850	Sorbente al 75% di CaO, sintetizzato a 850°C con un metodo ad umido	0,0385
HA 75-850 calcinato	HA 75-850 calcinato in aria a 850°C, con una velocità di riscaldamento di 10°C/min e un tempo di residenza di 20 min	0,0300
HA 85-850	Sorbente all'85% di CaO, sintetizzato a 850°C con un metodo ad umido	0,0309
HA 85-850 calcinato	HA 85-850 calcinato in aria a 850°C, con una velocità di riscaldamento di 10°C/min e un tempo di residenza di 20 min	0,0370

HA 85_30 cicli	Sorbente all'85% di CaO sottoposto a 30 cicli di cattura della CO ₂ e successiva rigenerazione	0,0310
HA 85_30 cicli calcinato	HA 85_30 cicli calcinato in aria a 950°C, con una velocità di riscaldamento di 10°C/min e un tempo di residenza di 20 min	0,0340
HA 85-850_B	Ha 85-850 sottoposto a 60 cicli sottoposto a 30 cicli di cattura della CO ₂ e successiva rigenerazione	0,0002
HAD 75-850	Sorbente al 75% di CaO, sintetizzato a 850°C con un metodo a secco (Dry)	0,0380
HAD 75-850 calcinato	HAD 75-850 calcinato in aria a 850°C, con una velocità di riscaldamento di 10°C/min e un tempo di residenza di 20 min	0,0460
HADS_75	Sorbente al 75% di CaO sintetizzato con metodo a secco (Dry), a cui è stato aggiunto come surfattante l'SDS (Sodium Dodecyl Sulfate, NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄)	0,0360

Tabella 1. Riassunto dei campioni analizzati al diffrattometro

Tutti i campioni sono stati setacciati a 125 µm, prima di essere depositati sul porta campioni per le analisi XRD.

In figura 5 è riportato il pattern di diffrazione del campione di dolomite. L'analisi ha confermato la presenza prevalente di dolomite e, come fasi secondarie, ossido di magnesio e calcite. Attraverso il metodo RIR si è effettuata un'analisi semi-quantitativa che ha permesso di stimare dei valori percentuali indicativi delle singole fasi, rappresentati nel diagramma a torta in figura.

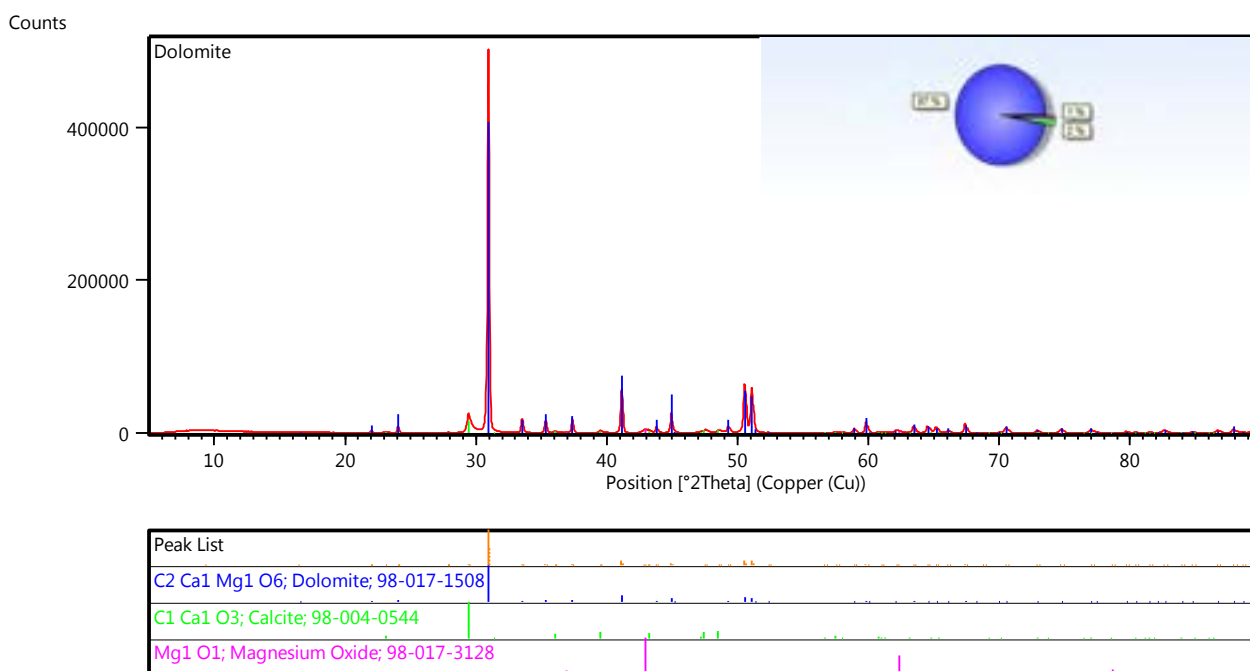
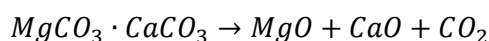


Figura 5. Pattern XRD del campione "Dolomite"

In figura 6 è riportato lo spettro XRD ottenuto dallo stesso campione in figura 5, dopo essere stato sottoposto a calcinazione, come riportato in tabella 1. Si vede come la maggior parte dei carbonati costituenti la dolomite si siano trasformati nei relativi ossidi liberando la CO₂ in seguito al trattamento termico subito, secondo la seguente reazione:



L'elevata reattività dell'ossido di calcio giustifica la presenza di calcite e portlandite, dovuta alla reazione dell'ossido con la CO₂ e l'umidità dell'atmosfera. Nel campione, inoltre, si osserva anche una piccola percentuale residua di dolomite non reagita.

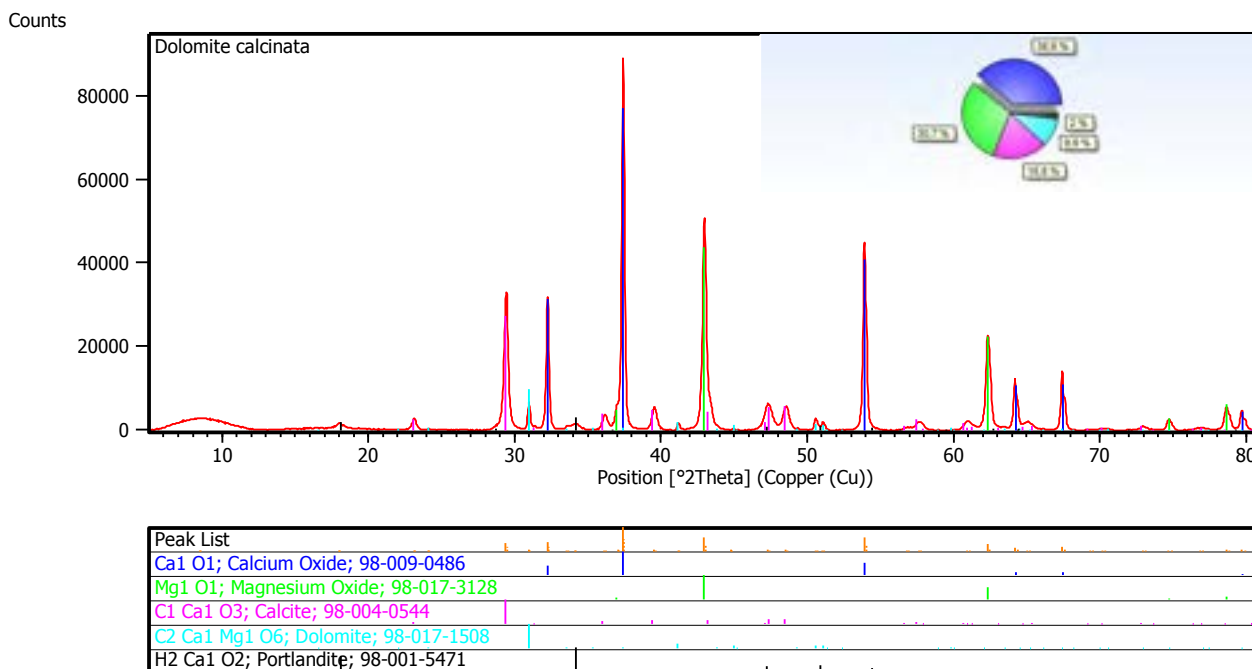


Figura 6. Pattern XRD del campione "Dolomite calcinata"

La figura 7 mostra il pattern di diffrazione del campione ottenuto dopo miscelazione in H₂O di CaO (fase attiva) e Al(NO₃)₃·9H₂O (legante) e successiva essiccazione in stufa. Si vede come le fasi presenti in maggior quantità siano quelle in cui è presente azoto, derivante dal nitrato di partenza.

Nella figura 8 è riportato lo spettro XRD dello stesso campione, dopo esser stato calcinato. Si osserva, come prevedibile, la formazione di ossidi in seguito al trattamento termico.

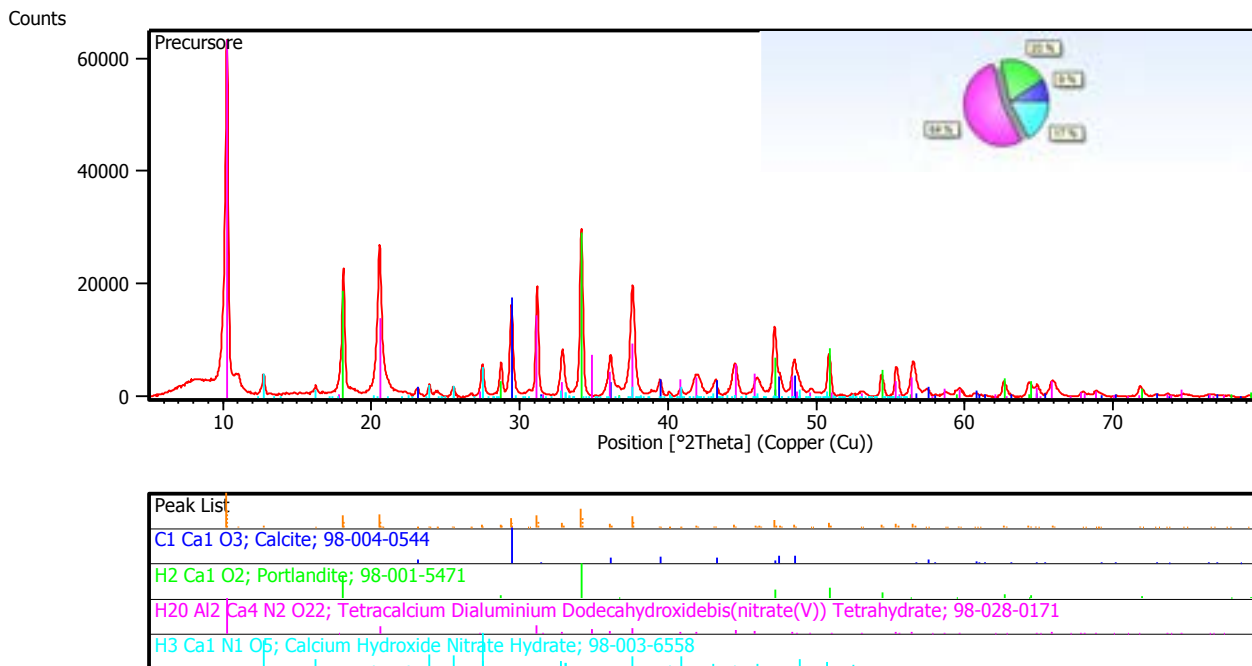


Figura 7. Pattern XRD del campione "Precursore"

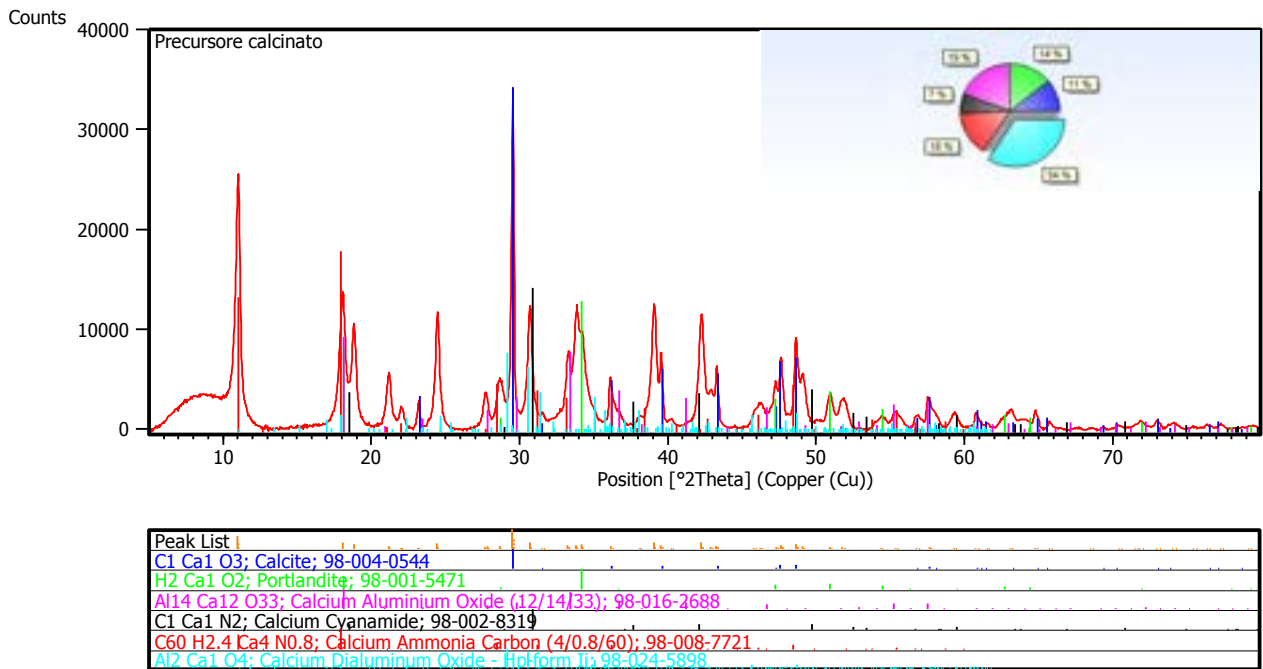


Figura 8. Pattern XRD del campione "Precursore calcinato"

Le figure che seguono riportano i diffrattogrammi ottenuti da campioni ottenuti a partire dal precursore, con l'aggiunta di tetraglyme ($C_{10}H_{22}O_5$) come agente surfattante, prima e dopo la calcinazione. In particolare, le figure 9 e 11, rappresentano lo spettro di diffrazione del campione tal quale, mentre nelle figure 10 e 12 sono riportati i patterns dei medesimi campioni calcinati. Come ci si aspettava, le analisi XRD delle 2 serie di campioni hanno condotto agli stessi risultati in termini qualitativi, mentre in termini quantitativi si osservano delle variazioni sulle percentuali delle singole fasi, trattandosi, comunque, di campioni distinti. Si vede come la calcinazione abbia portato al rilascio di tutte le sostanze organiche presenti nel composto di partenza, ottenendo come uniche fasi la mayenite e carbonato di calcio, in percentuale minore.

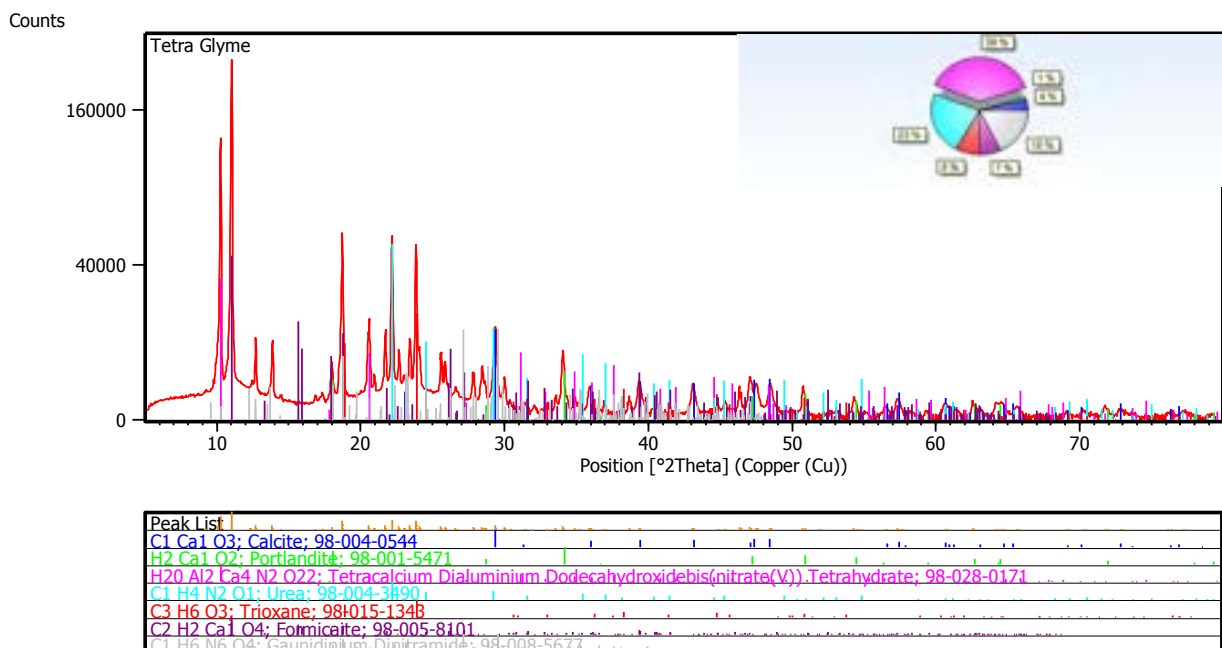


Figura 9. Pattern XRD del campione "Tetra Glyme"

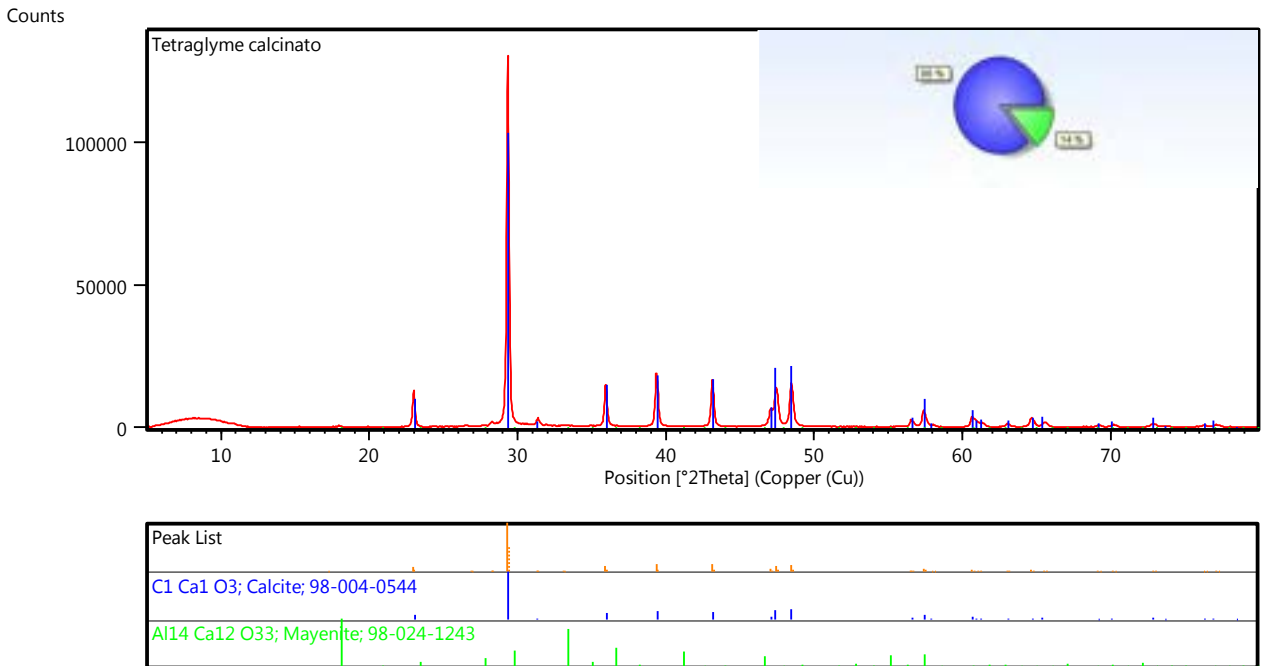


Figura 10. Pattern XRD del campione "Tetraglyme calcinato"

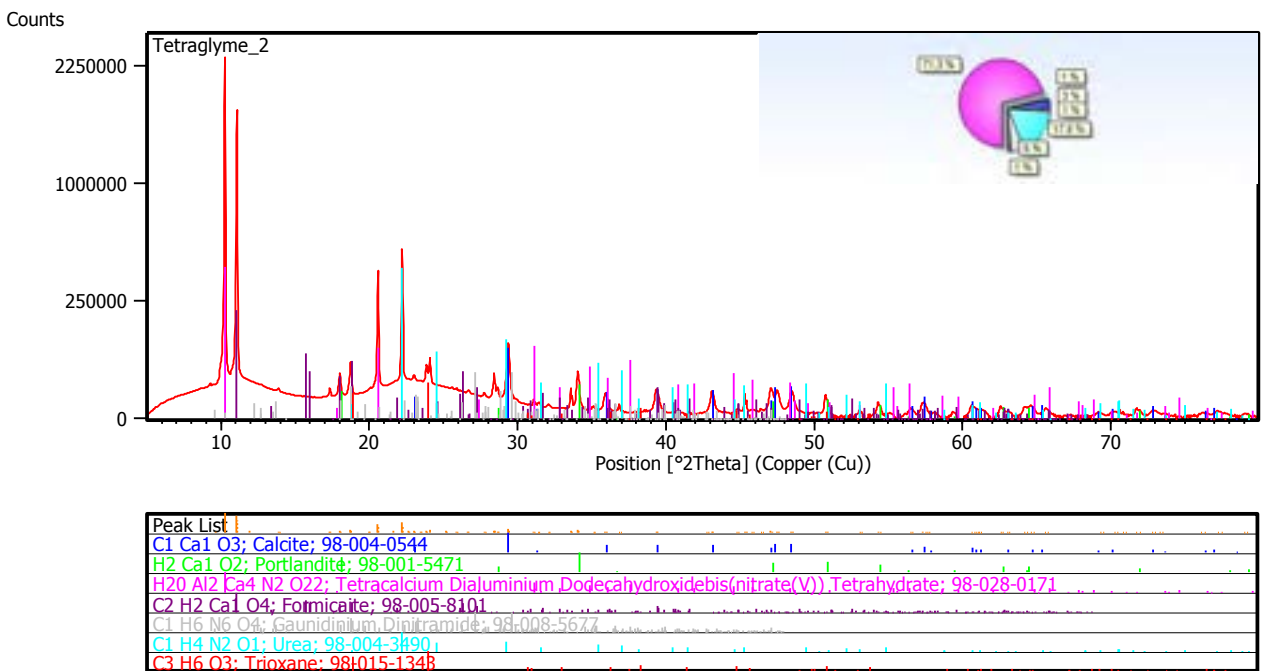


Figura 11. Pattern XRD del campione "Tetraglyme_2"

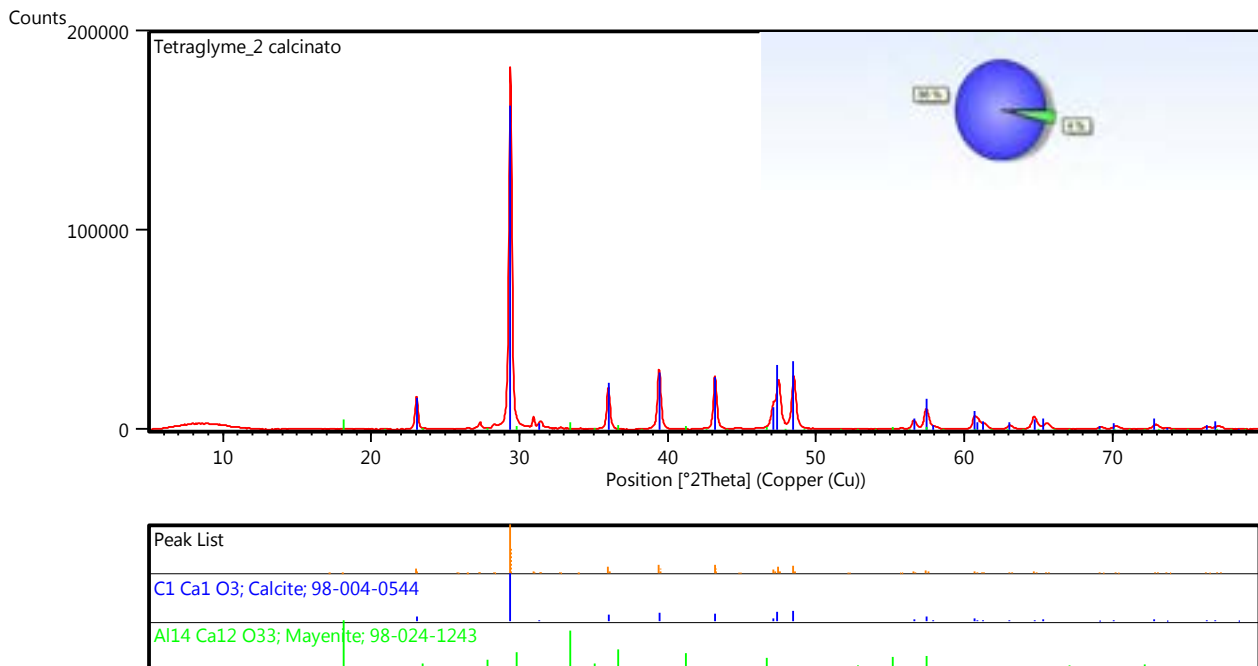
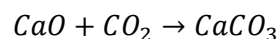


Figura 12. Pattern XRD del campione "Tetraglyme_2 calcinato"

I patterns riportati in figura 13 e 15 si riferiscono a campioni di sorbenti artificiali esausti (dopo la cattura di CO₂), costituiti da una fase attiva (CaO) dispersa su un supporto di alluminato di calcio (mayenite, Ca₁₂Al₁₄O₃₃), sintetizzati a partire da ossido di calcio e nitrato di alluminio, attraverso un metodo ad umido (HA).

L'analisi XRD mostra la prevalente presenza di carbonato di calcio nelle sue diverse forme cristalline (calcite, aragonite e, non si può escludere, vaterite), che si forma in seguito all'assorbimento di CO₂ da parte del sorbente, secondo la seguente reazione:



Sono inoltre presenti, in percentuali minori, idrossidi di calcio e alluminio.

Le figure 14 e 16 mostrano gli spettri XRD degli stessi campioni, dopo esser stati sottoposti a calcinazione, secondo le modalità riassunte in tabella 1.

Si vede come il trattamento termico abbia portato ad un rigenerazione del sorbente, che risulta quindi essere formato da ossido di calcio e mayenite, con piccole percentuali di idrossidi, dovuti alla forte reattività dell'ossido di calcio, che a contatto con l'umidità dell'atmosfera si trasforma in idrossido.

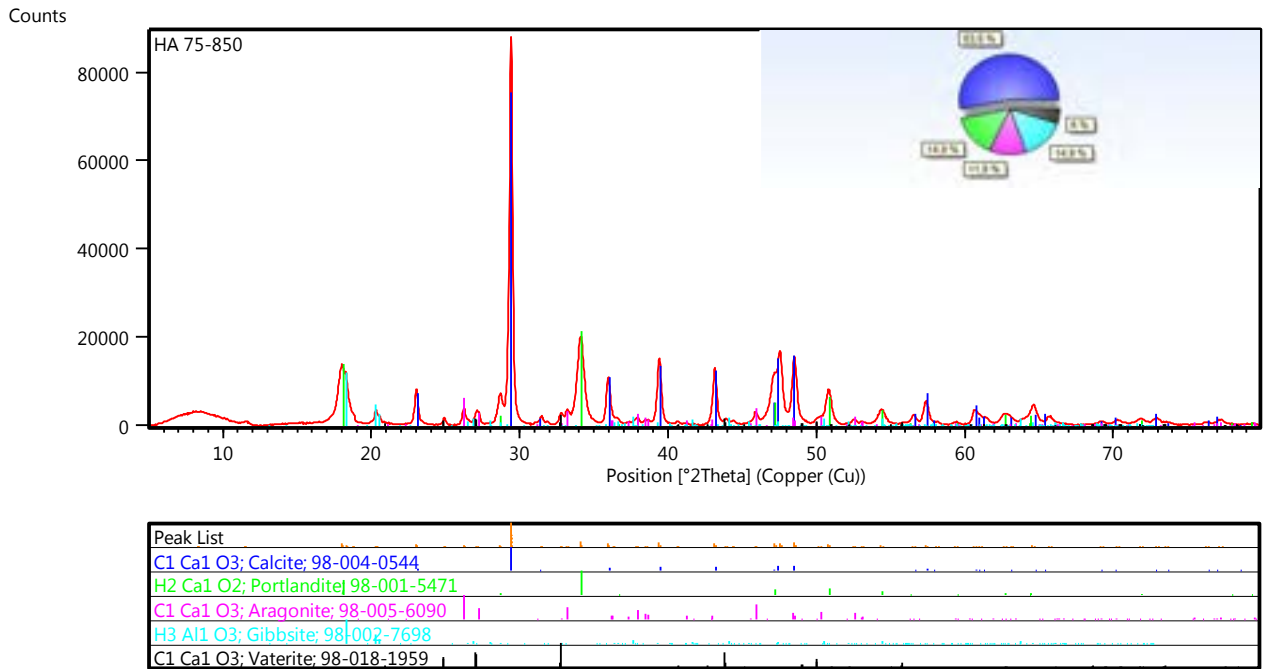


Figura 13. Pattern XRD del campione "HA 75-850"

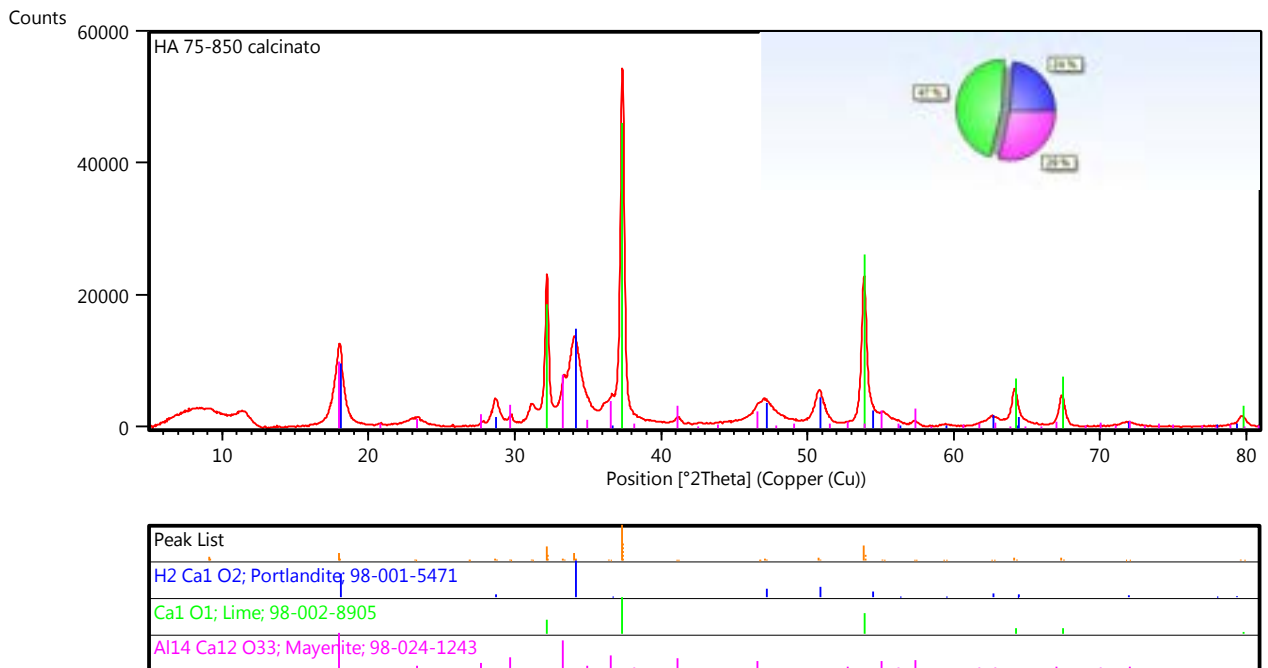


Figura 14. Pattern XRD del campione "HA 75-850 calcinato"

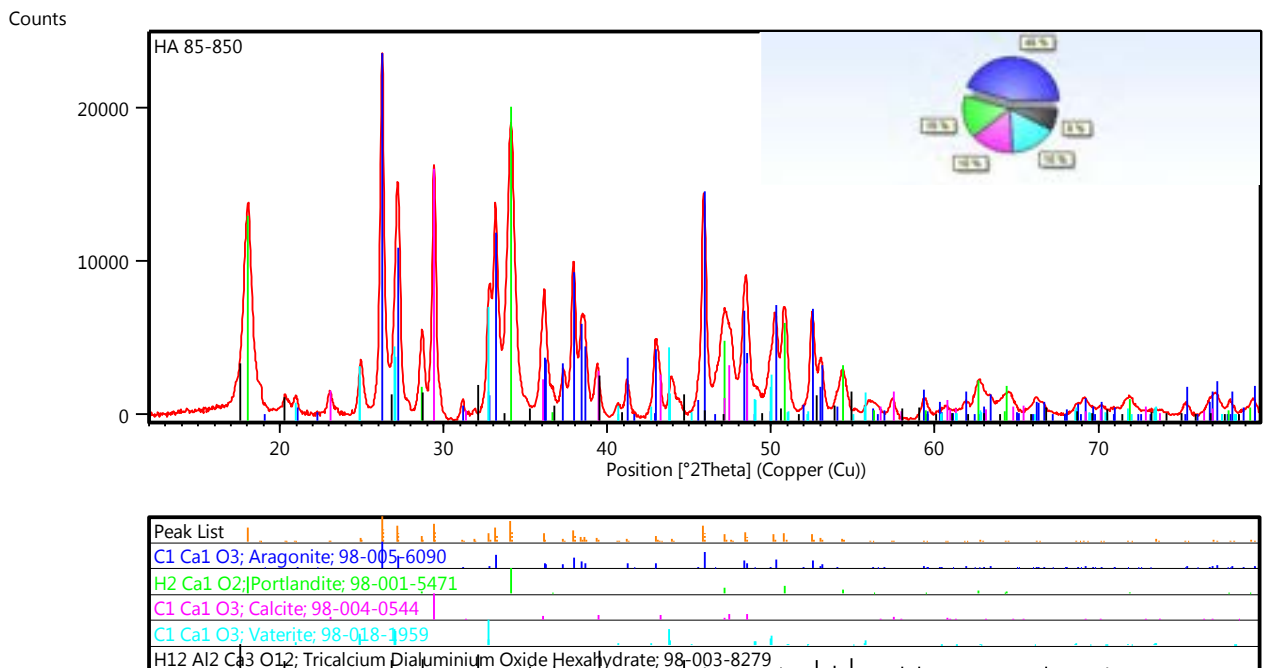


Figura 15. Pattern XRD del campione "HA 85-850"

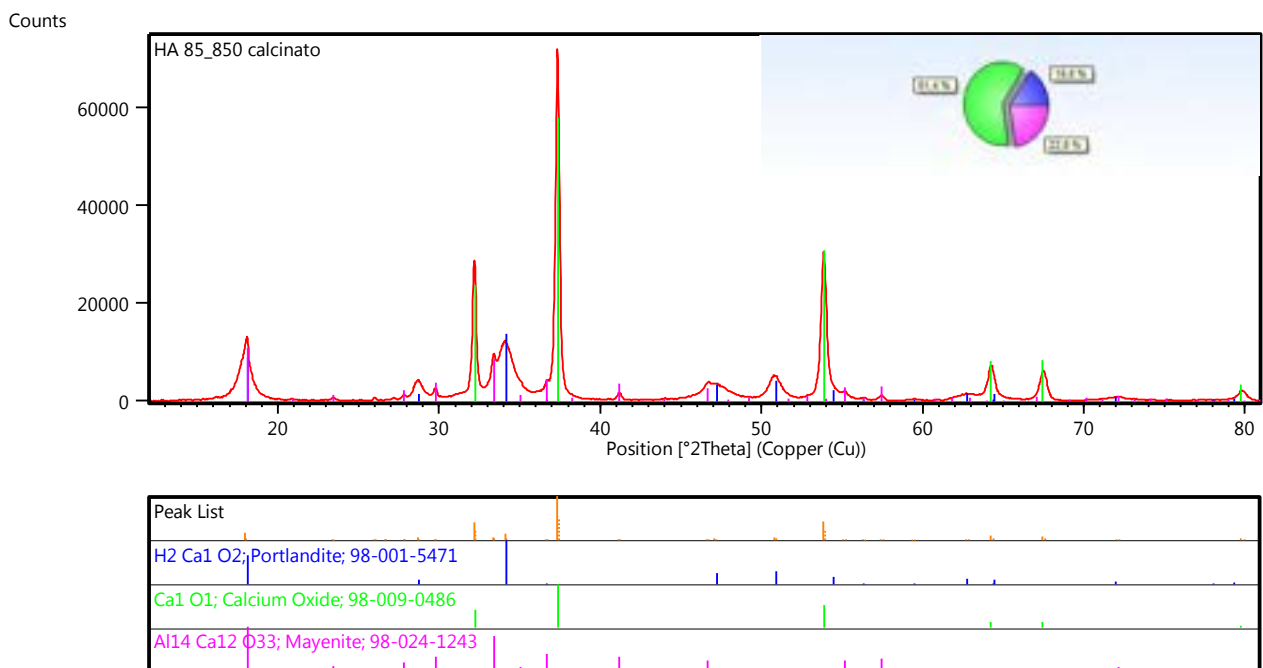


Figura 16. Pattern XRD del campione "HA 85-850 calcinato"

Le figure 17 e 19 rappresentano i diffrattogrammi dei campioni di sorbente HA 85-850, dopo aver subito 30 (fig.17) e 60 cicli (fig.19) di carbonatazione e calcinazione.

Le fasi individuate con le analisi XRD sono: mayenite, calcite e percentuali minori di idrossidi di Al e/o Ca, secondo le percentuali riportate sul diagramma a torta, ottenuto con l'applicazione del metodo RIR.

Il campione HA 85_ 30 cicli è stato sottoposto a calcinazione, come riportato in tabella 1, ottenendo il pattern in figura 18. Lo spettro sperimentale mostra come il trattamento termico abbia portato ad una rigenerazione del sorbente, con formazione di ossido di calcio e mayenite, con una percentuale minore di idrossido, sempre dovuta all'elevata reattività del corrispondente ossido.

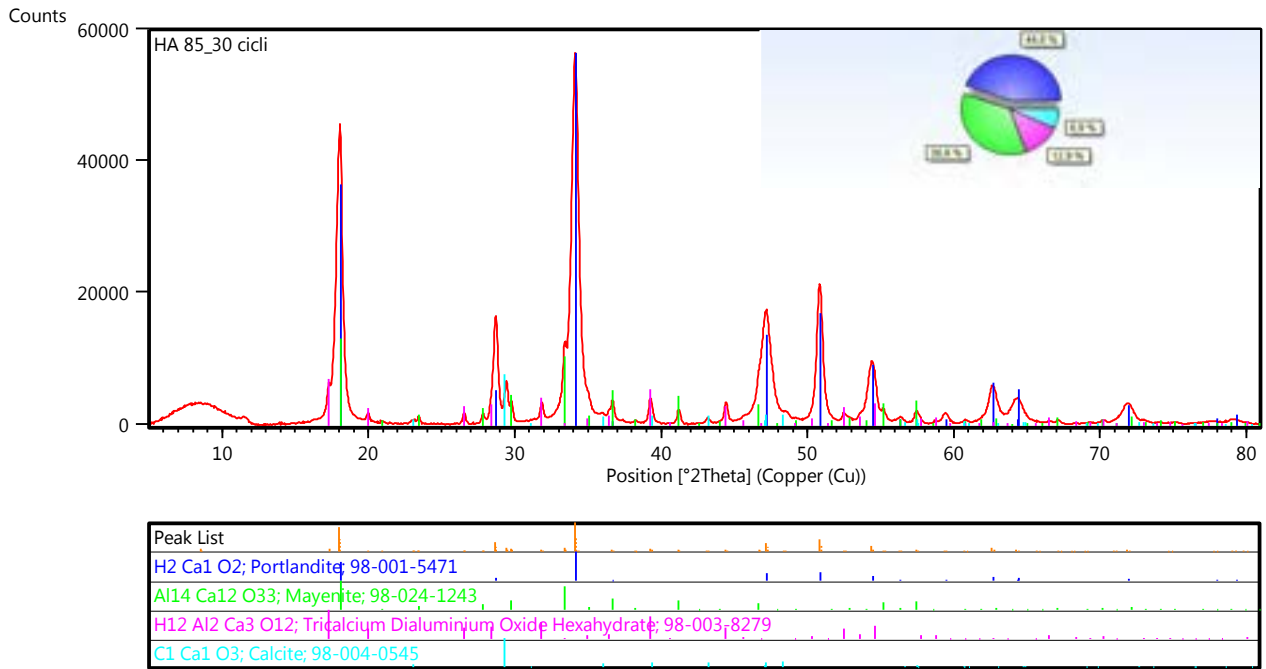


Figura 17. Pattern XRD del campione "HA 85_30 cicli"

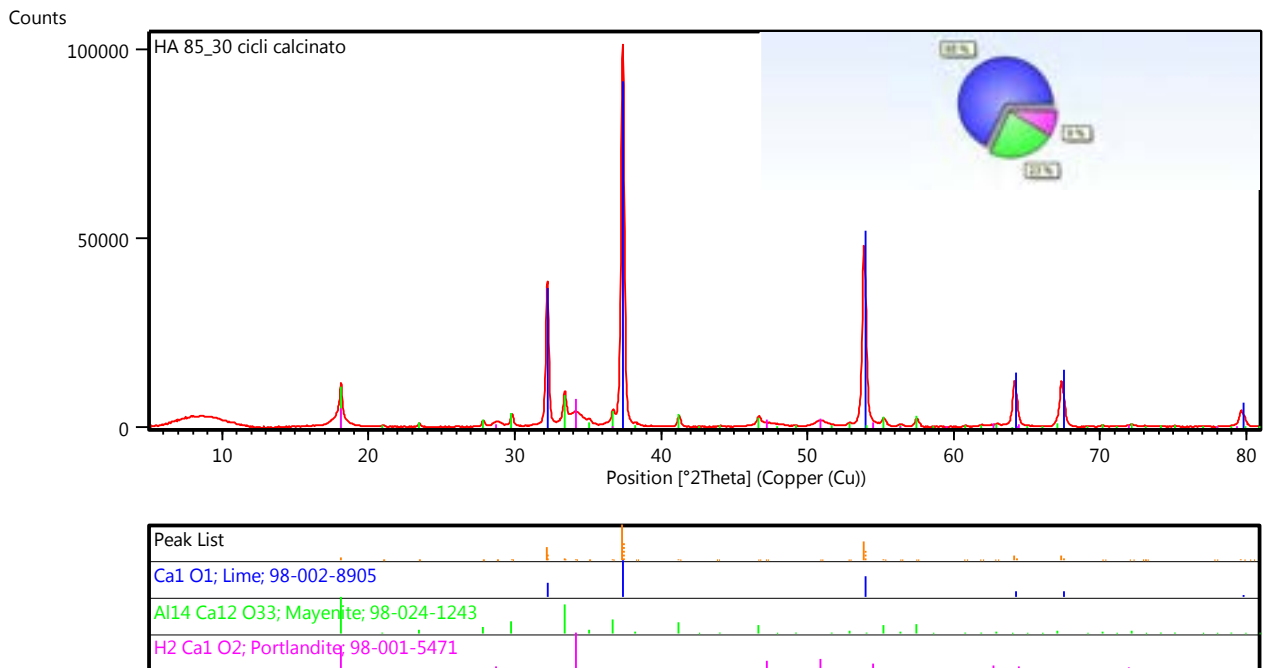


Figura 18. Pattern XRD del campione "HA 85_30 cicli calcinato"

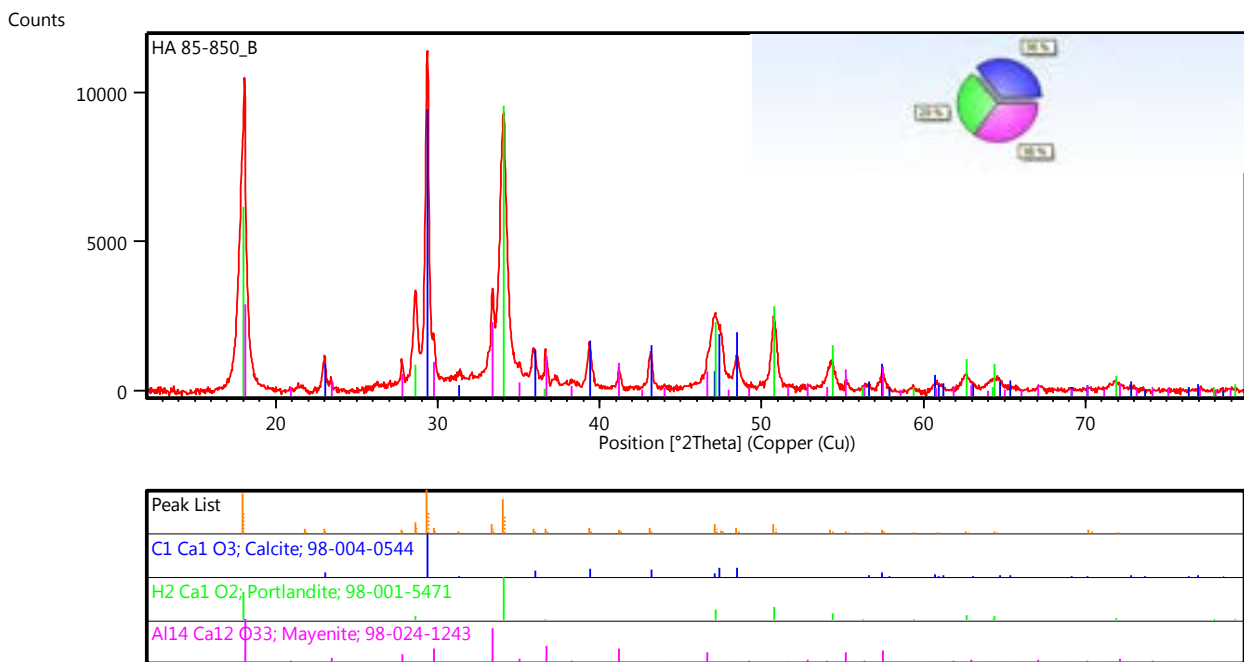


Figura 19. Pattern XRD del campione "HA 85-850_B"

LA figura 20 mostra il diffrattogramma del campione di sorbente con un contenuto iniziale di fase attiva del 75%, che differisce dal campione "HA 75-850" per il diverso metodo di sintesi (a secco, Dry, anziché ad umido). L'analisi ha mostrato la presenza di diverse fasi, principalmente carbonati di calcio ed idrossidi, con una certa quantità di mayenite non reagita in seguito alla carbonatazione. Per apprezzare il fenomeno di rigenerazione del sorbente, il campione è stato calcinato e quindi di nuovo analizzato al diffrattometro. Lo spettro ottenuto (figura 21) evidenzia come il trattamento termico abbia portato alla rigenerazione dell'ossido di calcio, il rilascio di CO₂ da parte del relativo carbonato, ed alla formazione di mayenite. La presenza dell'idrossido è, come negli altri casi, giustificata dall'elevata reattività dell'ossido che reagisce con l'umidità dell'atmosfera.

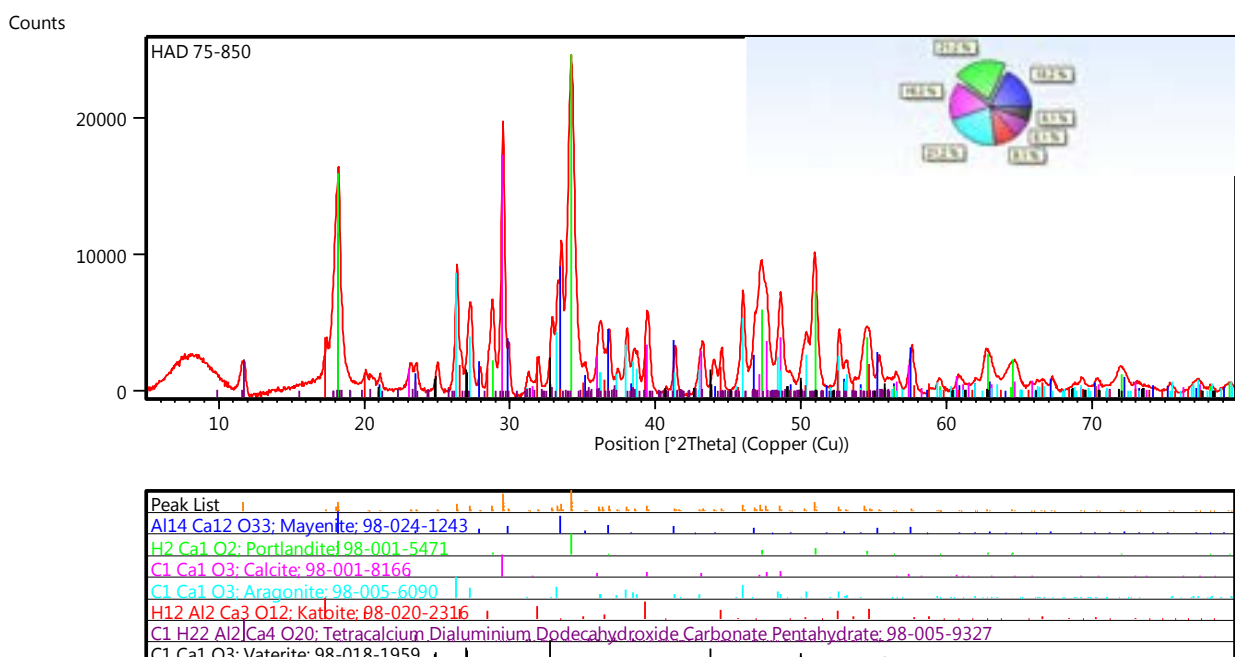


Figura 20. Pattern XRD del campione "HAD 75-850"

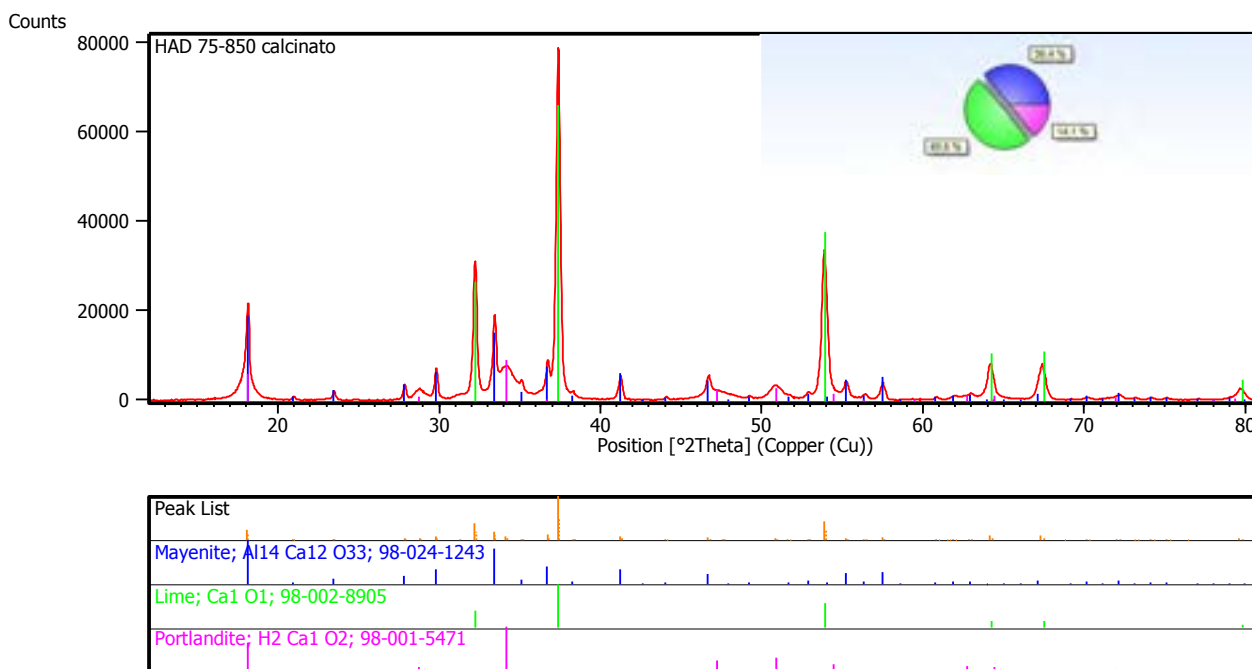


Figura 21. Pattern XRD del campione “HAD 75-850 calcinato”

LA figura 22 mostra il pattern di diffrazione ottenuto da un campione analogo a quello precedente (HAD 75-850), con la differenza che in quest’ultimo è stato aggiunto un composto surfattante, l’SDS (Sodium Dodecyl Sulfate, NaC₁₂H₂₅SO₄). Lo spettro sperimentale del sorbente mostra la presenza, oltre di ossido di calcio, mayenite e idrossido di calcio, anche di anidrite, secondo le percentuali ottenute con il metodo RIR e rappresentate dal diagramma a torta in figura.

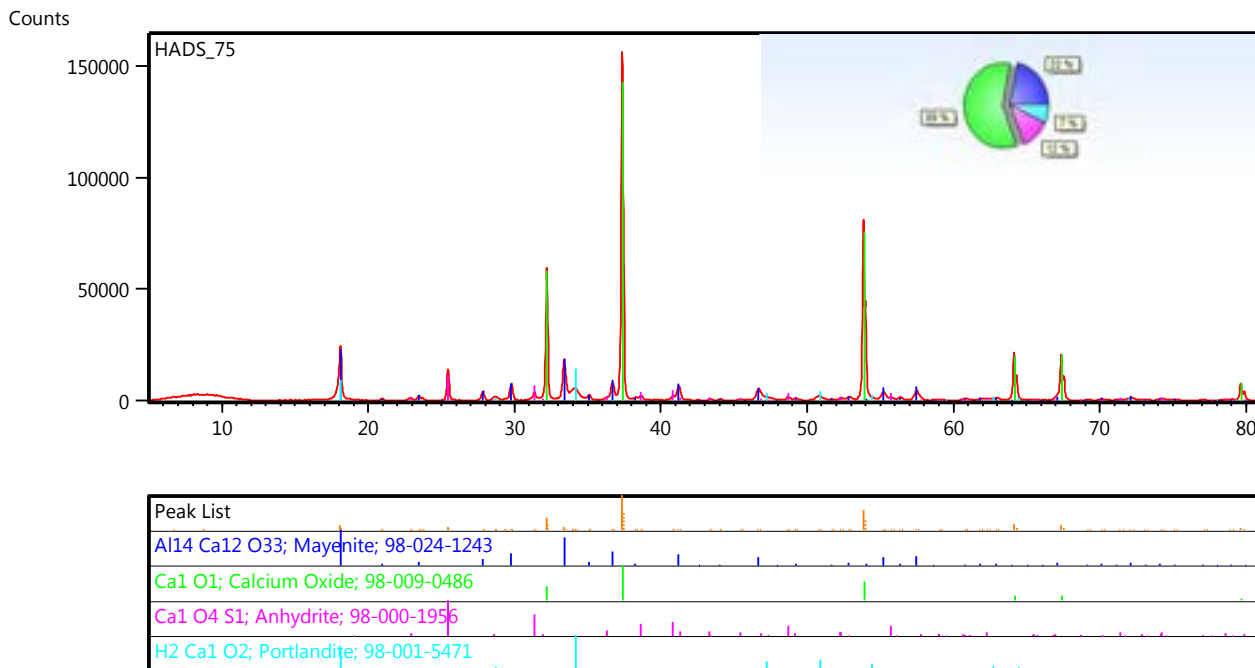


Figura 22. Pattern XRD del campione “HADS_75”

Nella tabella che segue vengono riassunti i risultati ottenuti con le analisi XRD effettuate; in particolare, per ogni campione, si riportano le fasi trovate, sia quelle individuate con certezza sia quelle la cui presenza non è da escludere.

Campione	Fasi presenti	Fasi probabili
Dolomite	MgCa(CO ₃) ₂ , CaCO ₃ (calcite)	MgO
Dolomite calcinata	CaO, MgO, CaCO ₃ (calcite), MgCa(CO ₃) ₂	Ca(OH) ₂
Precursore	CaCO ₃ (calcite), Ca(OH) ₂ , H ₂₀ Al ₂ Ca ₄ N ₂ O ₂₂ , Ca(OH)NO ₃ ·H ₂ O	---
Precursore calcinato	CaCO ₃ (calcite), Ca(OH) ₂ , Al ₁₄ Ca ₁₂ O ₃₃ , CCaN ₂ , C ₆₀ H _{2.4} Ca ₄ N _{0.8} , Al ₂ CaO ₄	---
Tetra Glyme	CaCO ₃ (calcite), Ca(OH) ₂ , H ₂₀ Al ₂ Ca ₄ N ₂ O ₂₂ , CH ₄ N ₂ O, C ₃ H ₆ O ₃ , Ca(HCOO) ₂ , CH ₁₀ N ₇ O ₄ ,	---
Tetraglyme calcinato	CaCO ₃ (calcite)	Al ₁₄ Ca ₁₂ O ₃₃
Tetraglyme_2	CaCO ₃ (calcite), Ca(OH) ₂ , H ₂₀ Al ₂ Ca ₄ N ₂ O ₂₂ , CH ₄ N ₂ O, C ₃ H ₆ O ₃ , Ca(HCOO) ₂ , CH ₁₀ N ₇ O ₄ ,	---
Tetraglyme_2 calcinato	CaCO ₃ (calcite)	Al ₁₄ Ca ₁₂ O ₃₃
HA 75-850	CaCO ₃ (calcite), Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ (aragonite), Al(OH) ₃	CaCO ₃ (vaterite)
HA 75-850 calcinato	Ca(OH) ₂ , CaO, Al ₁₄ Ca ₁₂ O ₃₃	---
HA 85-850	CaCO ₃ (aragonite), Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ (calcite), CaCO ₃ (vaterite), Al ₂ Ca ₃ (OH) ₁₂	---
HA 85-850 calcinato	Ca(OH) ₂ , CaO, Al ₁₄ Ca ₁₂ O ₃₃	---
HA 85_30 cicli	Ca(OH) ₂ , Al ₁₄ Ca ₁₂ O ₃₃ , Al ₂ Ca ₃ (OH) ₁₂	CaCO ₃ (calcite)
HA 85_30 cicli calcinato	CaO, Al ₁₄ Ca ₁₂ O ₃₃ , Ca(OH) ₂ ,	---
HA 85-850_B	CaCO ₃ (calcite), Ca(OH) ₂ , Al ₁₄ Ca ₁₂ O ₃₃	---
HAD 75-850	Al ₁₄ Ca ₁₂ O ₃₃ , Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ (calcite), CaCO ₃ (aragonite), Al ₂ Ca ₃ (OH) ₁₂ , Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ CO ₃ ·5H ₂ O	CaCO ₃ (vaterite)
HAD 75-850 calcinato	CaO, Al ₁₄ Ca ₁₂ O ₃₃ , Ca(OH) ₂	---
HADS_75	Al ₁₄ Ca ₁₂ O ₃₃ , CaO, CaSO ₄ , Ca(OH) ₂	---

Tabella 2: Fasi individuate mediante la diffrazione a raggi X

2.2 Porosimetria ad azoto

La determinazione dell'area superficiale, della dimensione dei pori e del volume dei pori è stata effettuata mediante adsorbimento fisico e desorbimento di azoto liquido da parte dei campioni alla temperatura di 77K, ovviamente dopo esser stati opportunamente degasati. Il volume specifico di azoto adsorbito permette la determinazione dell'area superficiale specifica (secondo il metodo Brunauer-Emmett-Teller - BET), del volume specifico e del diametro dei mesopori (metodo BJH). In particolare, con i sistemi a gas il campo dei pori analizzabili va dai micropori fino ai macropori, e cioè da pori di circa 2 Å a pori di 0,4 μ di diametro.

La superficie specifica di un solido è l'area superficiale per unità di massa ed è espressa in m²/g. Questo parametro è determinato in accordo con l'equazione di BET, acronimo che sta ad indicare le iniziali dei tre autori, Brauner, Emmet e Teller:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{p}{p_0}$$

dove:

- V è il volume adsorbito, proporzionale alla massa di gas adsorbita m
- V_m è il volume del monostrato, proporzionale a m₀ corrispondente al monostrato (quantità di fluido necessaria a completare il monostrato)
- p è la pressione del gas adsorbito all'equilibrio dinamico
- p₀ è la pressione di saturazione del gas usato come adsorbato, alla temperatura a cui è fatta la misura
- p/p₀ è la pressione relativa
- c è la costante di BET relativa all'entalpia di adsorbimento

L'area superficiale è calcolata nota V_m (o m₀) con la seguente equazione:

$$S_{BET} = \frac{V_m n_a a_m}{m V_L}$$

dove:

- n_a è la costante di Avogadro
- a_m è l'area ricoperta da una molecola di azoto (0,162 nm²)
- V_L è il volume molare dell'azoto (22.414 cm³)

L'equazione di BET assume quattro ipotesi fondamentali:

1. il calore di adsorbimento del primo monostrato è costante;
2. le interazioni laterali delle molecole adsorbite sono trascurabili;
3. le molecole adsorbite possono diventare una nuova superficie di adsorbimento e il processo diventa continuo;
4. tranne che per il primo monostrato, il calore di adsorbimento di tutti i monostrati è uguale al calore di condensazione.

La quantità che serve (V_m e quindi m₀) viene ricavata dall'interpolazione dei dati sperimentali attraverso la linearizzazione dell'equazione BET, ponendo in ordinata (y) la quantità sperimentale [p / [(p₀-p) m], cioè x/[(1-x) m] contro x = p/p₀. L'equazione BET, sostituendo a V e V_m rispettivamente m ed m₀, diventa allora:

$$y = \frac{1}{c m_0} + \frac{c - 1}{c m_0} x$$

dunque:

- l'intercetta fornisce [cm₀]⁻¹
- la pendenza fornisce la stessa grandezza moltiplicata per (c-1)

Dalle due grandezze si ottengono quindi i parametri c e m₀, quest'ultima proporzionale a V_m.

L'adsorbimento di un gas sulle superfici di polveri e solidi viene anche utilizzata per la determinazione della distribuzione della dimensione dei pori. Le dimensioni dei pori, infatti, possono essere determinate dai dati di adsorbimento o desorbimento delle isoterme tramite metodi di calcolo iterativo. In questo caso, il metodo utilizzato, che è anche il più comunemente usato nei software di elaborazione dei dati sperimentali, è quello ad integrazione numerica BJH (Barrett, Joyner, Halenda). Il metodo BJH è un procedimento di tipo matematico tramite il quale si ricava la curva di distribuzione del diametro dei pori a partire dall'equazione di Kelvin, che mette in relazione il raggio r_k con la pressione relativa p/p_0 , in corrispondenza della quale si verifica la condensazione capillare di N_2 all'interno dei pori di quella determinata grandezza:

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2\gamma V_L}{r_k RT}$$

dove:

- p è la pressione di vapore all'equilibrio
- p_0 è la pressione di saturazione
- γ è la tensione superficiale
- V_L è il volume molare
- r_k è il raggio di kelvin
- R è la costante universale dei gas
- T è la temperatura assoluta

Le ipotesi su cui si basa il modello sono: pori cilindrici aperti e assenza di pori intercomunicanti.

In pratica il procedimento che si segue è quello di determinare l'isoterma di adsorbimento, cioè il volume adsorbito V_a al variare di p/p_0 fino $p/p_0 = 1$. Tramite l'equazione di Kelvin ed il metodo matematico BJH si ricava la curva integrale $V_p = f(d)$, che può essere differenziata ottenendo così la curva di distribuzione dei pori. Tutta questa procedura di calcolo è eseguita in automatico dal software collegato alla strumentazione utilizzata.

Metodologia sperimentale

La determinazione BET di area superficiale, dimensione dei pori e volume dei pori è stata effettuata mediante adsorbimento fisico di azoto da parte dei campioni a 77K utilizzando un sistema Micromeritics ASAP 2000. Come è usuale per la tipologia di appartenenza di queste apparecchiature, anch'esso consta di una sezione di degasaggio e una di analisi, dette "stazioni". Nello specifico esso presenta due stazioni di degasaggio che possono operare anche in contemporanea, di una stazione costituita dalla trappola di azoto liquido e di un'ultima stazione di analisi, nella quale avviene l'alloggiamento del campione e, quindi, dove effettivamente si effettua la prova. Attraverso il computer collegato al macchinario sono state impostate le condizioni di lavoro e controllato in tempo reale il processo.

Il porta campione utilizzato è una buretta di vetro dal collo molto allungato con una svasatura inferiore dove alloggia il materiale. La buretta termina con una valvola a spillo che, insieme ad un o-ring, garantisce la tenuta. È stato inserito un riduttore di volume all'interno con lo scopo di:

- ridurre il volume morto, che nelle analisi in genere è proporzionale all'errore di misura finale;
- rendere più difficoltosa la risalita della polvere che costituisce il campione in fase di degasaggio, dannosa per il macchinario; questo inconveniente è già limitato dalla forma allungata della buretta.

Prima di procedere con l'analisi vera e propria, è stato effettuato un degasaggio, prima del porta campioni vuoto, poi del porta campioni con all'interno la polvere da analizzare. Contemporaneamente, il campione posto nell'apposita buretta è stato riscaldato con l'ausilio di camicie apposite fornite di termocoppie; questo con lo scopo di eliminare tutta l'umidità presente, sia l'acqua tal quale sia quella di legame. La temperatura è stata scelta tenendo conto del materiale trattato. Fatto questo, previo raffreddamento, è stato determinato il peso del campione, che è quello ottenuto dopo degasaggio ed eliminazione di tutta l'acqua presente. Il campione è stato quindi posizionato nella stazione di analisi, circondato da una camicia isolante per evitare shock termici. Per monitorare durante la prova la pressione di riferimento, affinché si possa calcolare passo per passo la pressione relativa (p/p_0), è presente una sonda esterna incamiciata. Il

software in dotazione con l'ASAP 2000, ed installato in una normale stazione PC, permette di specificare le condizioni di lavoro, i parametri e tutte le variabili che caratterizzano il processo. Per prima cosa è stato effettuato il leak test, una fase preliminare in cui si verificano eventuali perdite durante il processo, che possono riguardare sia il porta campione sia il circuito interno. Si deve specificare per quanto tempo il sistema effettuerà il leak test e per quanto tempo si mantiene l'equilibrio durante i cicli di degasaggio e riempimento con l'elio. Se durante questo tempo si osserva una variazione di pressione vuol dire che c'è una perdita e bisogna provvedere ad eliminare il problema. Finita la fase di leak test il sistema ha avviato le fasi di adsorbimento-desorbimento dell'azoto da parte del campione in esame.

Risultati e discussione

Le analisi porosimetriche sono state effettuate solo su 5 dei campioni a disposizione; di questi, 3 sono stati analizzati tal quali, come forniti da ENEA, e 2 dopo esser stati sottoposti ad un trattamento termico di calcinazione, condotto presso i laboratori dell'Università dell'Aquila, secondo le modalità già riportate in tabella 1.

In tabella 3 sono riportati i campioni analizzati ed i principali parametri di analisi.

Nome	T di degasaggio [°C]	Peso campione [g]	t di analisi [h:m]
HA 85_30 cicli	200	0,1095	2:30
HA 85_30 cicli calcinato	200	0,1103	3:06
Tetraglyme_2	120	0,2825	2:19
Tetraglyme_2 calcinato	200	0,0534	2:23
HADS 75	200	0,3202	2:30

Tabella 3. Riassunto dei campioni analizzati al porosimetro ad azoto

I risultati a cui si è giunti vengono riassunti nella tabella 4, dove sono riportati i valori di area superficiale specifica calcolata con il metodo BET (S_{BET}), di volume poroso (V_p) e di diametro medio dei pori (D_p).

Nome	S_{BET} [m ² /g]	V_p [cm ³ /g]	D_p [Å]
HA 85_30 cicli	5,9355	0,027144	182,9303
HA 85_30 cicli calcinato	17,0805	0,086567	202,7270
Tetraglyme_2	0,9850	0,002894	117,5149
Tetraglyme_2 calcinato	4,8860	0,016516	135,2108
HADS 75	2,7872	0,009933	142,5520

Tabella 4. Risultati delle analisi porosimetriche

Di seguito si riportano le isoterme di adsorbimento e desorbimento (a) e la distribuzione delle dimensioni dei pori in adsorbimento (b), per ognuno dei campioni sottoposto ad analisi porosimetrica.

In tutti i grafici di tipo (a) si può notare un'isteresi, sintomo di avvenuta condensazione all'interno dei pori.

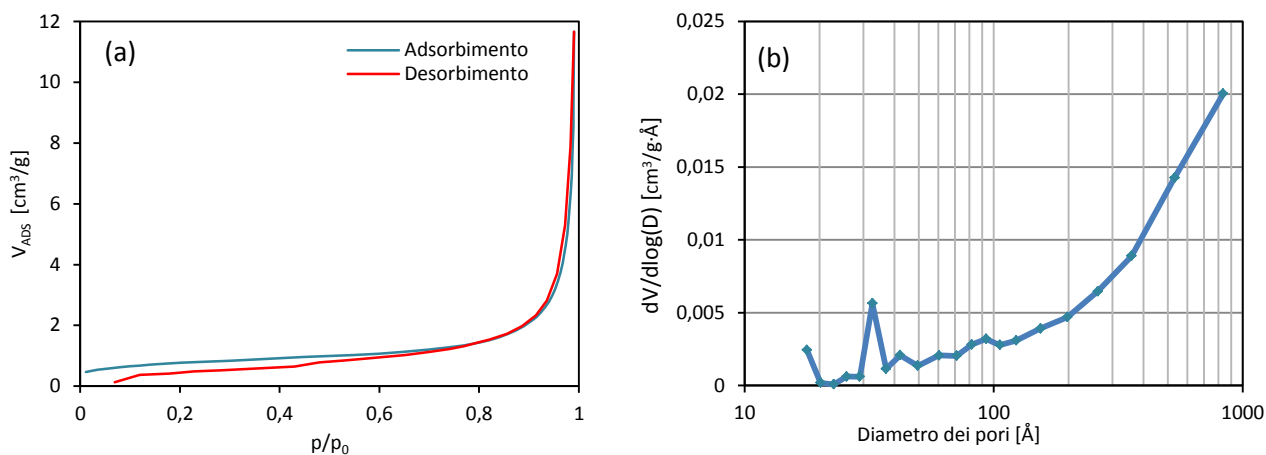


Figura 23. Isotherme di adsorbimento-desorbimento (BET) di N2 (a) e distribuzione delle dimensioni dei pori (BJH) in desorbimento (b) del campione HADS 75

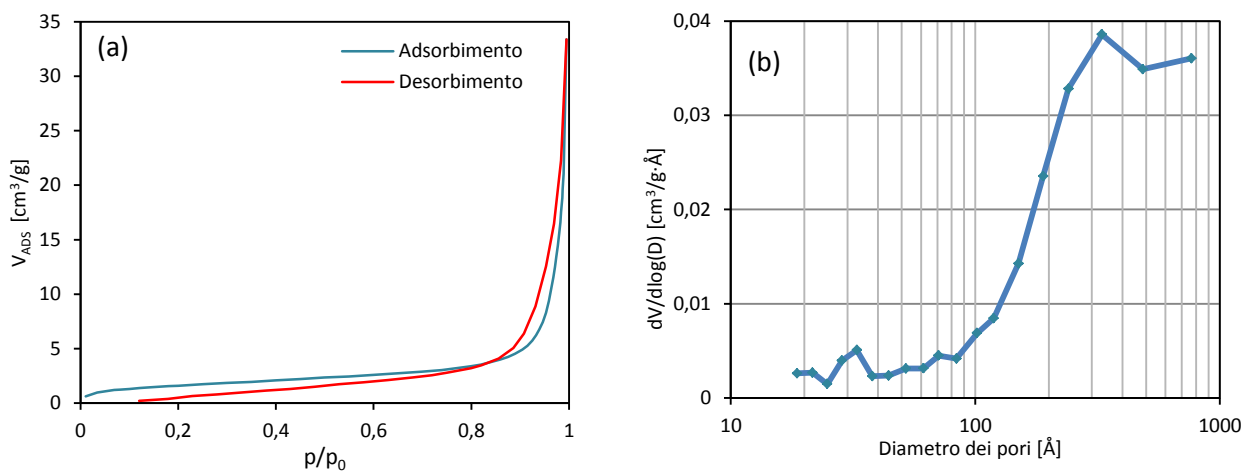


Figura 24. Isotherme di adsorbimento-desorbimento (BET) di N2 (a) e distribuzione delle dimensioni dei pori (BJH) in desorbimento (b) del campione HA 85_35 cicli

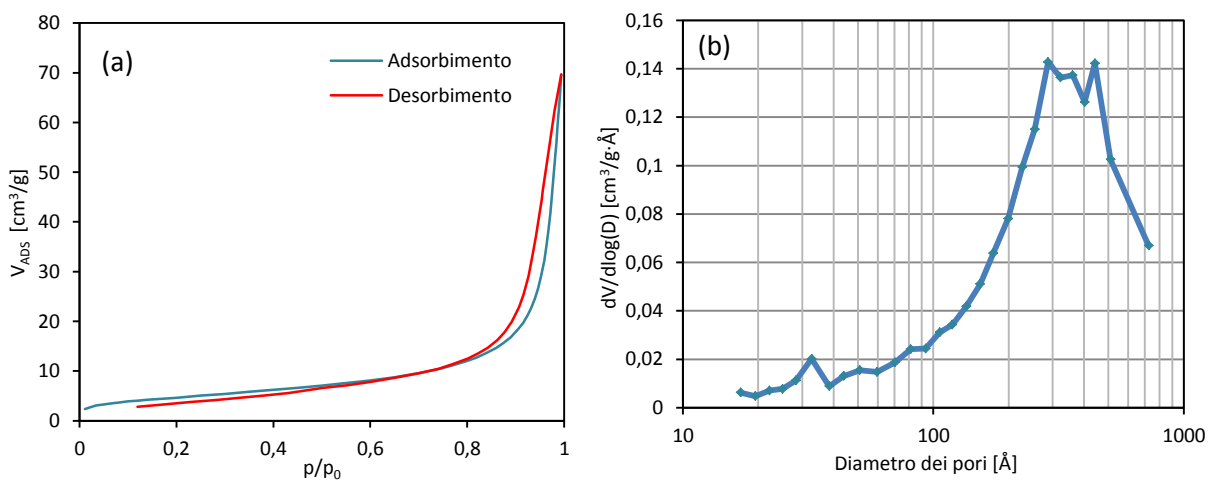


Figura 25. Isotherme di adsorbimento-desorbimento (BET) di N2 (a) e distribuzione delle dimensioni dei pori (BJH) in desorbimento (b) del campione HA 85_35 cicli calcinato

La figura 26 mette in evidenza come, in seguito alla calcinazione, si abbia un sensibile aumento dell'area superficiale del sorbente, che risulta quindi in questo modo rigenerato.

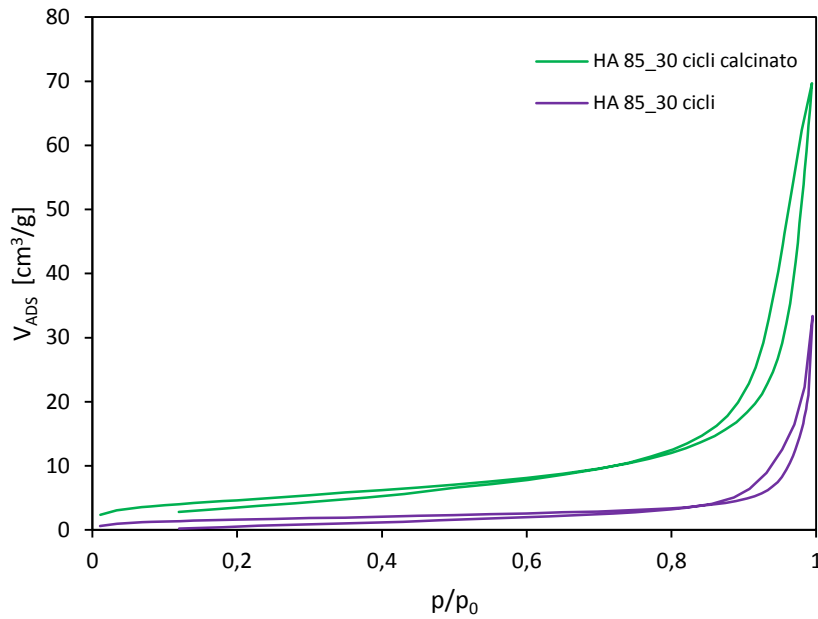


Figura 26. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di N2 to del campione HA 85_30 cicli prima e dopo la calcinazione

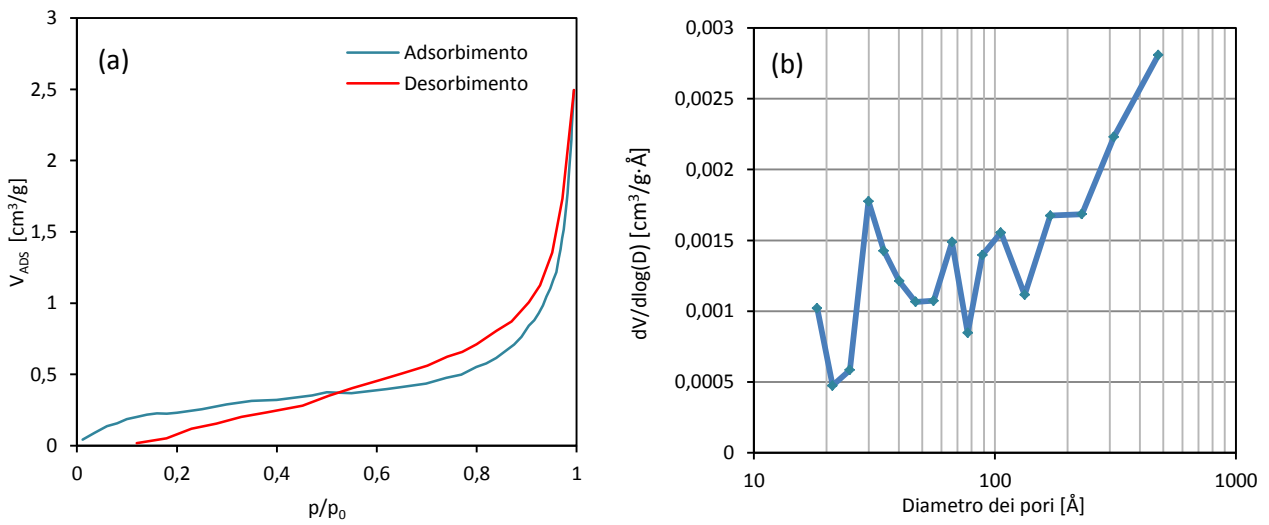


Figura 27. Isotherme di adsorbimento-desorbimento (BET) di N2 (a) e distribuzione delle dimensioni dei pori (BJH) in desorbimento (b) del campione Tetraglyme_2

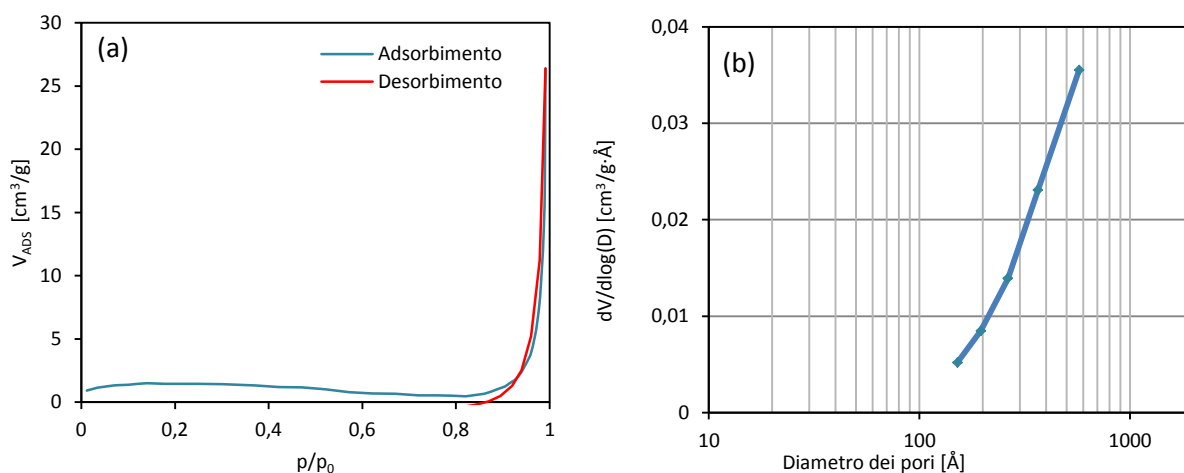


Figura 28. Isotherme di adsorbimento-desorbimento (BET) di N2 (a) e distribuzione delle dimensioni dei pori (BJH) in adsorbimento (b) del campione Tetraglyme_2 calcinato

Come si evince dalla figura 29, il trattamento termico di calcinazione porta ad una rigenerazione del sorbente, con un sensibile aumento della sua area superficiale.

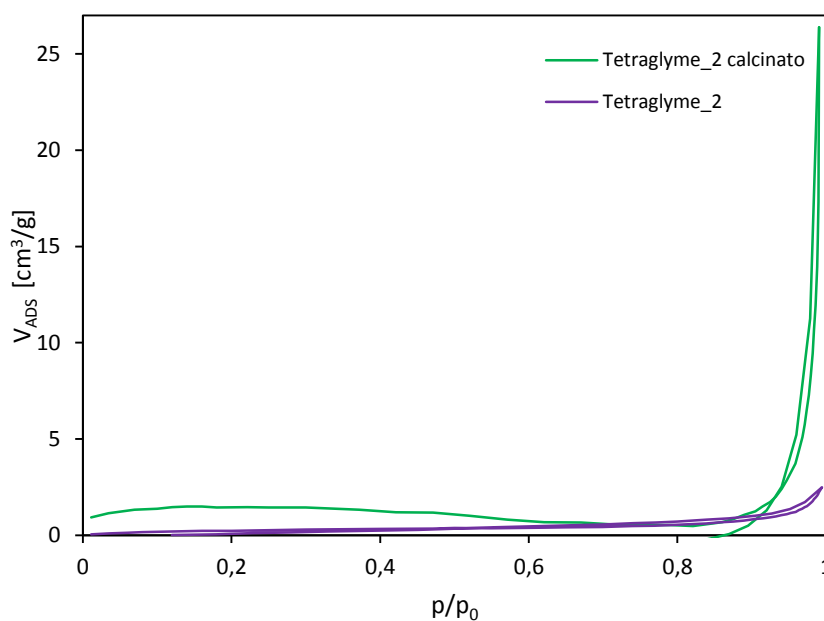


Figura 29. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di N2 del campione Tetraglyme_2, prima e dopo la calcinazione

Curriculum scientifico

Ilaria Aloisi

Nata a Rieti il 15 Gennaio 1984

Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica presso l'Università degli Studi dell'Aquila, conseguita nel 2012 con la votazione di 110/110 e lode.

Tesi elaborata presso lo Stabilimento Farmaceutico Sanofi di Scoppito (Aq), in seguito ad un tirocinio formativo della durata di 6 mesi (05/2012 – 11/2012) svolto presso il settore HSE (Health, Safety and Environment), con lo scopo di ridurre l'impatto sull'ambiente dei rifiuti prodotti nel Sito.

Da Maggio 2013 assegnista di ricerca presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione e di Economia dell'Università degli Studi dell'Aquila, nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA e Università dell'Aquila, per una attività di ricerca dal titolo: "Studi e sperimentazioni sulle tecnologie impiantistiche ZECOMIX per la produzione di elettricità e idrogeno da syngas da carbone (sorption enhanced gasification) e metano (sorption enhanced steam reforming) - supporto alla messa a punto della piattaforma Casaccia."