

Commessa:

Formazione, diagnostica ed abbattimento degli inquinanti da combustione

Responsabile: Raffale Ragucci

CNR

Motivazioni

Gli impianti di produzione di energia ed i sistemi di propulsione basati su processi di combustione devono soddisfare normative sempre più stringenti sui limiti di emissioni inquinanti.

Ciò richiede la ricerca e lo sviluppo di nuove metodologie di processo, tecnologie e materiali.

In tale contesto lo studio delle metodologie avanzate di diagnostica, monitoraggio e abbattimento degli inquinanti assume un ruolo centrale.

Obiettivi e Strategia

► Obiettivi:

- Approntare metodologie e tecnologie di processo utilizzabili per lo sviluppo di sistemi di combustione compatibili con le esigenze di efficienza e compatibilità ambientale.
- Sviluppare e verificare efficienza e applicabilità di diagnostiche, processi e materiali per la messa a punto di tecnologie efficienti di riduzione dell'impatto ambientale.

► Strategia

- Studio di aspetti fondamentali e applicativi al fine di definire un quadro di conoscenze e competenze ad ampio spettro utilizzabili per l'individuazione dei processi e dei parametri più favorevoli per il raggiungimento degli obiettivi.

Tematiche

▶ Le attività di ricerca riguardano:

- sviluppo di tecniche diagnostiche per gli inquinanti
- meccanismi di formazione di inquinanti particolari
- metodologie di abbattimento degli inquinanti e dei contaminanti degli effluenti di combustione ai fini della riduzione dell'impatto ambientale e della cattura della CO₂.

▶ Le classi di inquinanti esaminate sono:

- Particolati carboniosi
- Microinquinanti organici (VOC, IPA, etc.)
- Metalli
- Ossidi di azoto

▶ La messa a punto di efficienti metodologie di riduzione ed abbattimento degli inquinanti ne richiedono lo studio dei meccanismi di formazione al fine della determinazione di configurazioni e modalità di processo ottimali per ridurre la formazione e emissione.

▶ Le metodologie di abbattimento degli inquinanti sono estese ai contaminanti degli effluenti di combustione ai fini della cattura della CO₂.

Organizzazione

* LA COMMESSA SI ARTICOLA IN DUE MODULI.

- › STUDIO DEI MECCANISMI DI FORMAZIONE E DIAGNOSTICA DEGLI INQUINANTI
 - › RESPONSABILE:
PATRIZIA MINUTOLO
- › ABBATTIMENTO DI INQUINANTI
 - › RESPONSABILE:
MARIAROSARIA DE JOANNON CEGLIA

* RICERCATORI COINVOLTI

- › MICHELA ALFÈ
- › BARBARA APICELLA
- › ANNA CIAJOLO
- › MARIO COMMODO
- › MARIAROSARIA DE JOANNON CEGLIA
- › LUCIANA LISI
- › FRANCESCO SAVERIO MARRA
- › PATRIZIA MINUTOLO
- › RAFFAELE RAGUCCI
- › PINO SABIA
- › FABRIZIO SCALA

Prodotti

► Produzione
scientifica

anno	articoli ISI	libri
2008	13	0
2009	7	3
2010	10	2
2011	6	0
2012*	4	2

* dato provvisorio

Contratti di ricerca

- ▶ accordo di programma CNR-MSE finanziato dal Fondo per la ricerca per il sistema elettrico.
 - Carbone Pulito- Cattura della CO₂
 - Biocombustibili
- ▶ Polveri ultrafini ed effetti sulla salute progetto PRIN 2008
- ▶ Impact of Nanoparticles in Environmental Sustainability and Ecotoxicity progetto INESE – Seed Project 2009– IIT,
- ▶ Nanoparticle Impact on Pulmonary Surfactant Interfacial Properties NIPS – Seed Project 2009– IIT:
- ▶ ENI Divisione refining & marketing
- ▶ Integrazione della Tecnologia MILD in Sistemi di Combustione a Basso Impatto Ambientale, Industria 2015

Collaborazioni

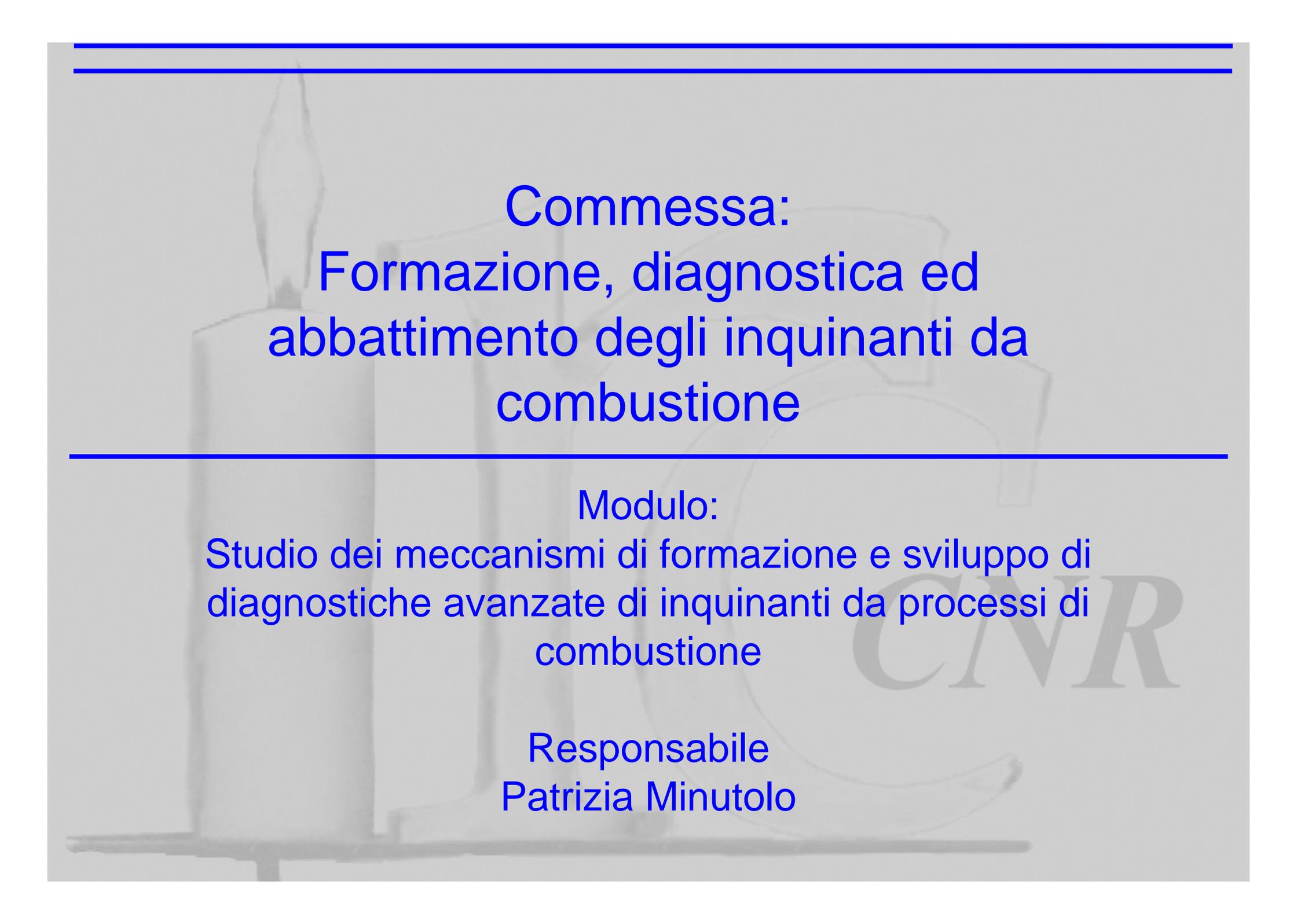
▶ Le attività sono sviluppate nell'ambito di collaborazioni con Istituzioni pubbliche e private fra cui:

- ▶ CNR-IENI sezione di Padova
- ▶ Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università di Napoli Federico II,
- ▶ Dipartimento di Chimica Organica e Biochimica dell'Università di Napoli Federico II
- ▶ Dipartimento di Fisica dell'Università Federico II di Napoli e Consorzio Nazionale interuniversitario per le scienze fisiche della materia – CNISM
- ▶ "G. Scansetti" Interdepartmental Center for Studies on Asbestos and other Toxic Particulates and Dipartimento di Chimica IFM, Università di Torino
- ▶ Sincrotrone s.rl. e IMIP/CNR, Trieste Politecnico di Milano
- ▶ Chemical Engineering Department of the Imperial College of London
- ▶ CNRS et Ecole Normale Superieure de Paris
- ▶ Le attività relative alla diagnostica on-line degli inquinanti mediante spettrometria di massa sono svolte nell'ambito del Centro di Competenza della Regione Campania di cui l'Istituto fa parte: *AMRA "Analisi e monitoraggio del rischio ambientale"*.

Commessa:
Formazione, diagnostica ed
abbattimento degli inquinanti da
combustione

Modulo:
Studio dei meccanismi di formazione e sviluppo di
diagnostiche avanzate di inquinanti da processi di
combustione

Responsabile
Patrizia Minutolo



Obiettivi del Modulo

- ▶ Individuazione dei meccanismi di formazione di specie inquinanti
- ▶ Messa a punto di metodologie diagnostiche di controllo e analisi delle emissioni di inquinanti da processi di combustione

Attività del modulo

- ▶ L'attività di ricerca riguarda:
 - Lo sviluppo di tecniche diagnostiche innovative di inquinanti
 - Lo studio sperimentale dei meccanismi chimico-cinetici e fisici coinvolti nei processi di combustione e nella formazione degli inquinanti
 - Lo sviluppo e la validazione di modelli numerici
- ▶ Recentemente le attività sono estese allo studio di:
 - Effetti sulla salute e l'ambiente degli inquinanti particellari (fini e ultrafini)
 - Utilizzo del particolato carbonioso quale materiale nanostrutturato in applicazioni energetiche
- ▶ Le attività sono svolte in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Chimica – UNINA

Sviluppo di competenze

- ▶ Sviluppo di diagnostiche avanzate “in situ”, “on-line” e “off-line”
- ▶ Effetto del combustibile e delle condizioni di combustione sull’ossidazione e pirolisi di combustibili gassosi e liquidi
- ▶ Studio della formazione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e delle fasi condensate (tar e particolati)
- ▶ Studio delle caratteristiche del particolato ultrafine (< 100 nm) e iperfine (<10 nm)
- ▶ Studio dei meccanismi elementari della combustione

Organizzazione della presentazione

▶ Sviluppo di tecniche diagnostiche degli inquinanti :

- Tecniche di diagnostica chimica on-line e off-line
- fiamme laminari premiscelate
 - Sistema ideale per studio di meccanismi cinetici
- fiamme laminari a diffusione a flussi contrapposti
 - sistema modello mono dimensionale per lo studio dei meccanismi cinetici in sistemi diffusivi
- fiamme a diffusione laminare co-flow
 - sistema semplificato rappresentativo di combustione reale
- Sistemi reali

▶ Sviluppo e validazione di modelli numerici

- Validazione sperimentale di modelli di formazione di particolati
- Analisi delle cinetiche di ossidazione degli idrocarburi
- Processi di miscelamento di flussi gassosi

▶ Nuove linee di ricerca

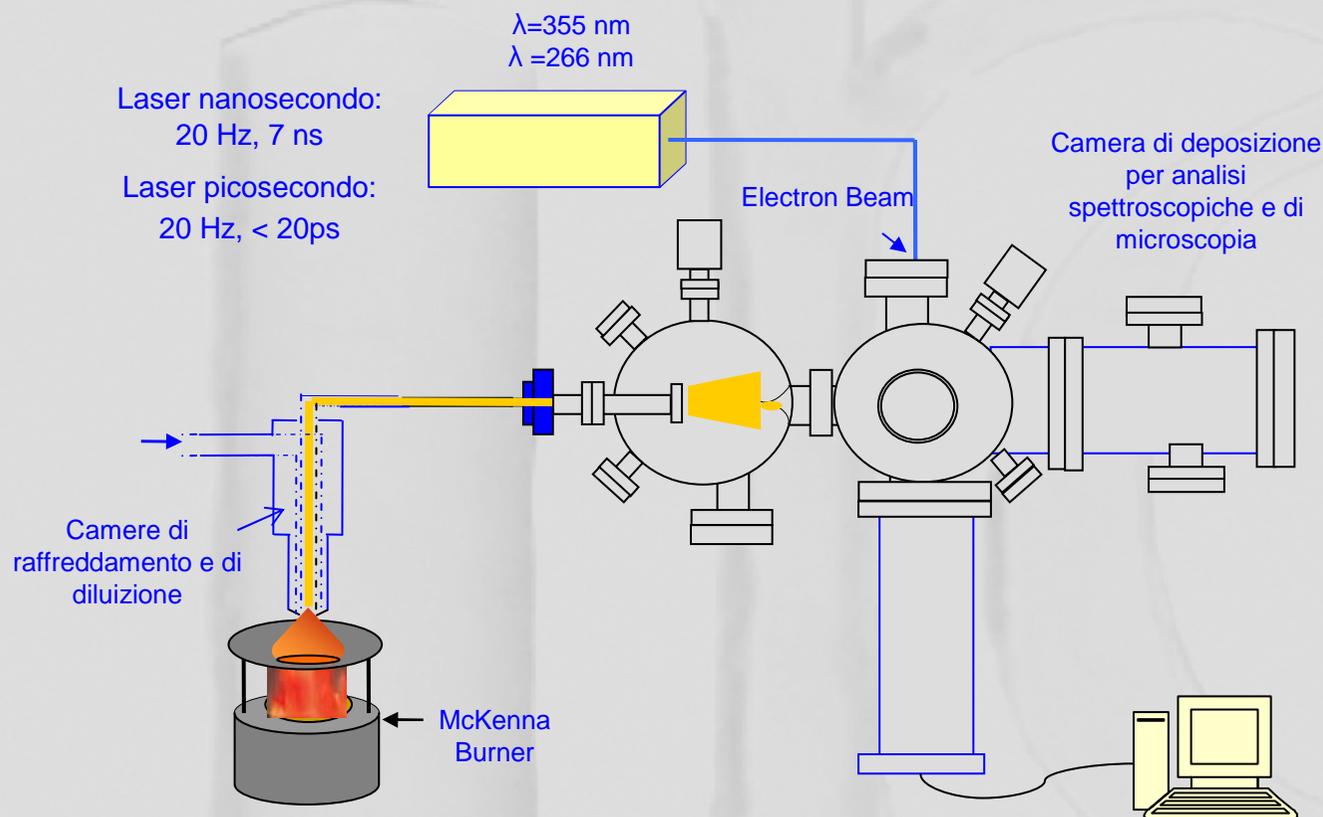
Sviluppo di tecniche diagnostiche degli inquinanti

- ▶ Tecniche di diagnostica chimica on-line e off-line
- ▶ Fiamme laminari premiscelate
- ▶ Fiamme laminari a diffusione a flussi contrapposti
- ▶ Fiamme laminari a diffusione co-flow
- ▶ Sistemi reali

Tecniche di diagnostica chimica on-line

Analisi on-line degli inquinanti di alta massa molecolare (Policiclici) mediante Molecular Beam Time of Flight Mass Spectrometry (MB-TOF-MS)

Schema dell'apparato sperimentale



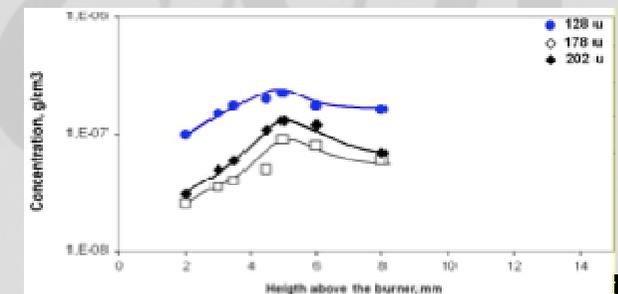
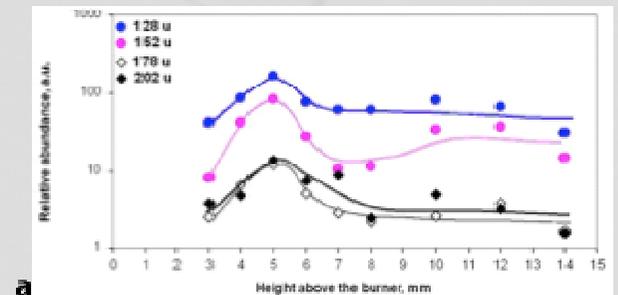
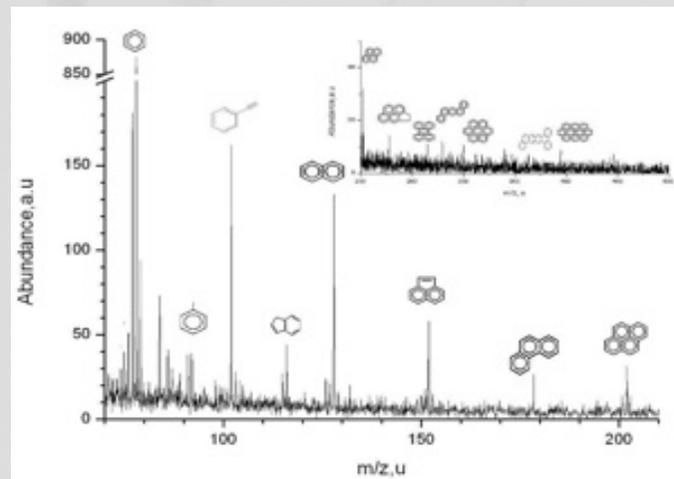
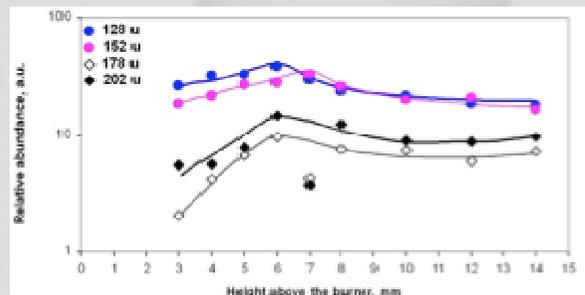
Collaborazione con Dip. Scienze Fisiche -UNINA

Tecniche di diagnostica chimica on-line

MB-TOF-MS - Risultati

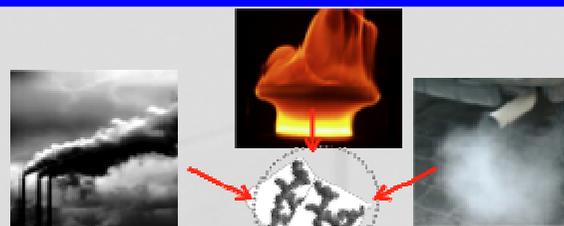
- ▶ spettri di massa dei prodotti di combustione formati in una fiamma premiscelata, per diverse condizioni di fiamma.
- ▶ messa a punto di una sorgente di ionizzazione laser al picosecondo per la ionizzazione senza frammentazione degli IPA.
- ▶ E' stata progettata e realizzata una camera di prelievo in fascio molecolare per depositare in linea prodotti di combustione su supporti per l'analisi "off-line".

IPA in una fiamma C/O=0.60
acquisiti in linea
con MB-TOF-MS.



IPA in una fiamma C/O=0.65 (a) on-line MB-TOF-MS; (b) off-line

Tecniche di diagnostica chimica off-line



Particolato carbonioso fine e ultrafine

estrazione con *diclorometano*

estratto in DCM
(materiale tar-like,
IPA leggeri)

SOOT

estrazione con
N-methylpyrrolidione (NMP)

estratto in NMP
(IPA giganti,
particelle primarie
di soot)

NMP

Sospensione di soot

Resa

Analisi elementare (C H N O S)
Termogravimetria (TG)

Spettroscopia UV-Visibile
Size Exclusion Chromatography (SEC)
Spettrometria di massa

MALDI-MS – trappola ionica
APPI - trappola ionica
ESI - trappola ionica

Resa

Analisi elementare (C H N O S)
Termogravimetria (TG)
Spettroscopia di fluorescenza
Spettroscopia UV-Visibile
Spettroscopia FT-IR
GC-MS
Size Exclusion Chromatography (SEC)
Spettrometria di massa

MALDI-MS – trappola ionica
APPI - trappola ionica
ESI - trappola ionica

Studi in corso e collaborazioni

Studi tossicologici,
attività radicalica

Interdepartmental Center "G. Scansetti" for Studies on
Asbestos and other Toxic Particulates, Torino

Proprietà interfacciali

CNR - Istituto per l'Energetica e le Interfasi (IENI), Genova

Campioni da motori

CNR, Istituto Motori, Napoli

Collaborazioni

TEM e HRTEM
Spettrometria di massa (LDI-TOF)
FCS
DLS
TRFPA
Spettroscopia RAMAN

CNRS, École Normale Supérieure de Paris
UIC, Chicago

Dipartimento di Chimica Organica (Napoli)
Imperial College, London

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali (Napoli)

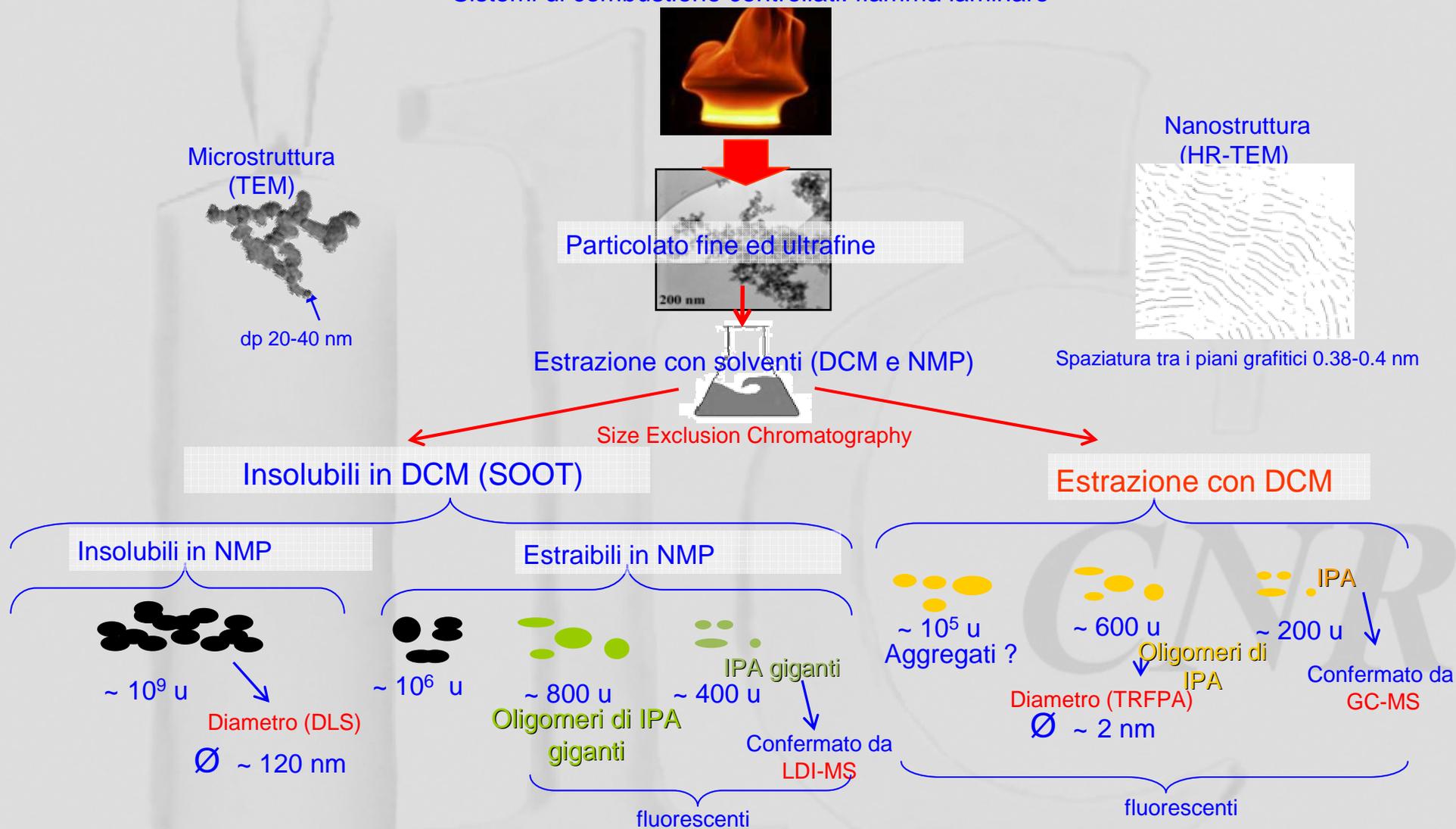
Dipartimento di Ingegneria Chimica (Napoli)

Dipartimento di Fisica (Napoli)

Polimi (Milano)

Tecniche di diagnostica chimica off-line : Risultati

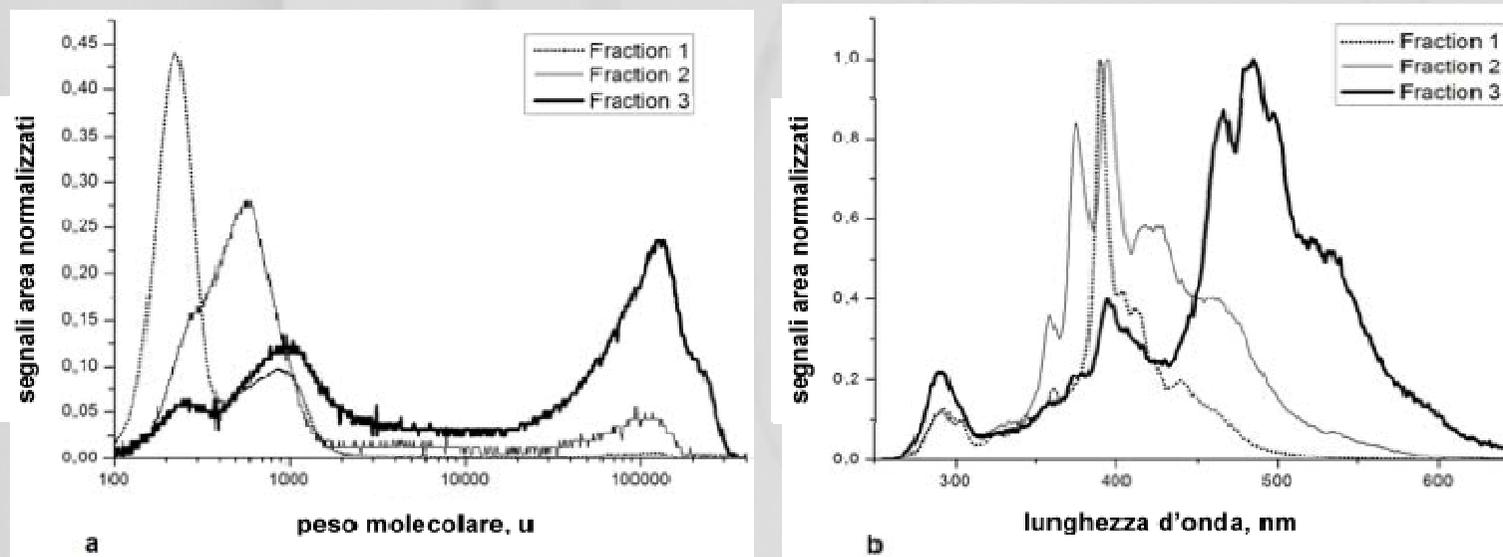
Sistemi di combustione controllati: fiamma laminare



Tecniche di diagnostica chimica off-line : Risultati

- ▶ La cromatografia a strato sottile (TLC) ha consentito di separare il particolato carbonioso in tre classi dimensionali (dagli IPA alle macromolecole/particelle di dimensioni nanometriche) che, analizzate separatamente con tecniche spettroscopiche e di spettrometria di massa, hanno mostrato essere strutturalmente differenti tra loro:

Distribuzione dimensionale tramite cromatografia ad esclusione di forma (SEC) e spettri di fluorescenza delle tre frazioni del particolato:



Tecniche di diagnostica chimica off-line

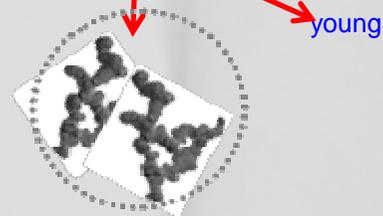
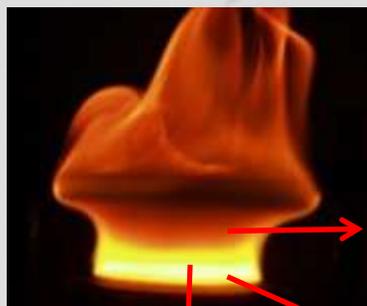
Studio delle caratteristiche del particolato al variare delle condizioni operative

Fiamme di metano/O₂

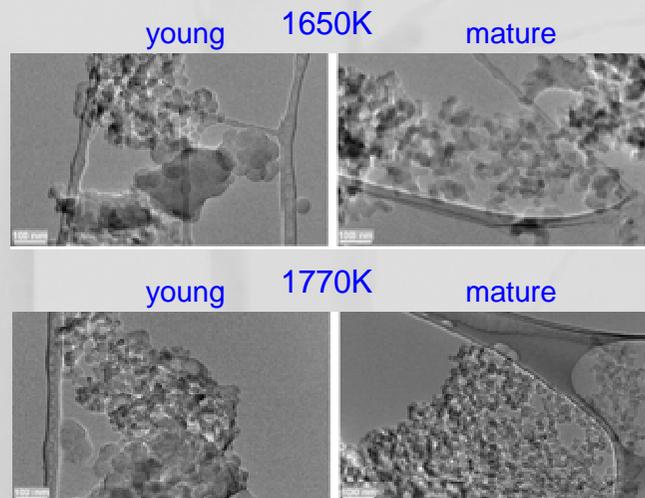
C/O = 0.6, Φ = 2.4

V_{gas} = 4 cm/s (1650K)

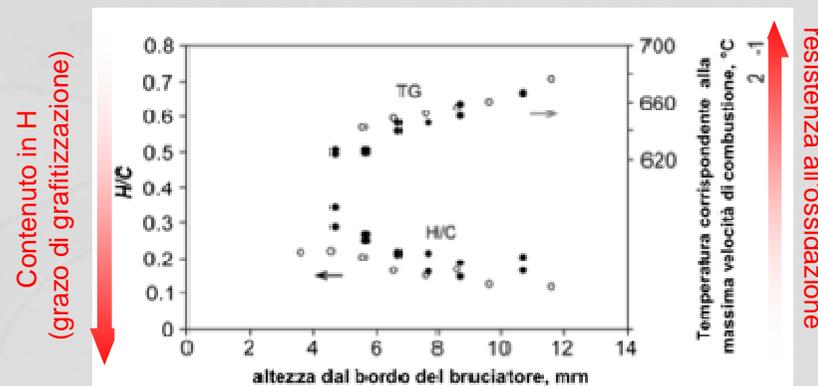
V_{gas} = 5 cm/s (1770K)



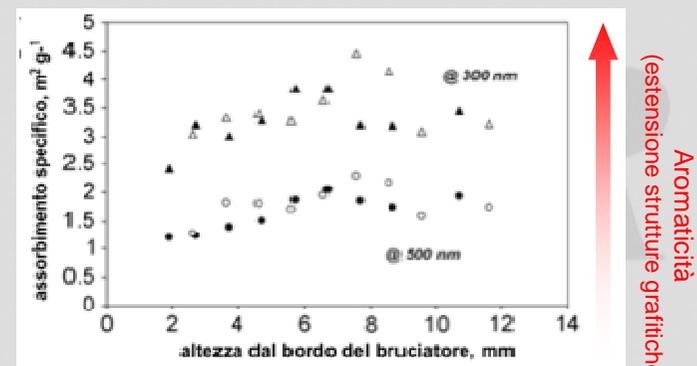
Microstruttura (TEM)



Resistenza all'ossidazione-contenuto in H



Aromaticità (assorbimento UV-visibile)



● 1650K
○ 1770K

Le misure effettuate evidenziano una relazione tra la nanostruttura del particolato e le sue caratteristiche chimico-fisiche quali il rapporto H/C, l'ossidabilità e l'assorbimento UV-Visibile.

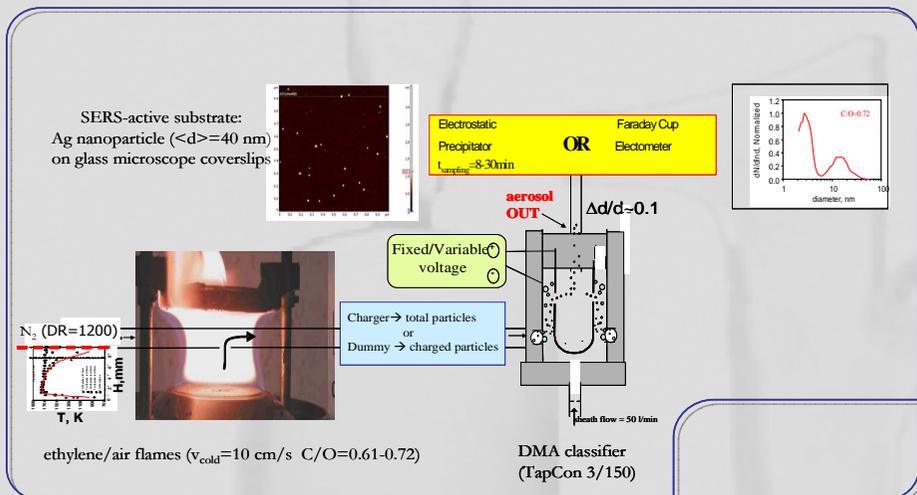
Le caratteristiche del particolato possono essere quindi modulate agendo sull'invecchiamento (grado di maturazione) oppure sul tipo di combustibile.

Sviluppo di tecniche diagnostiche degli inquinanti

- ▶ Tecniche di diagnostica chimica on-line e off-line
- ▶ **Fiamme laminari premiscelate**
- ▶ Fiamme laminari a diffusione a flussi contrapposti
- ▶ Fiamme laminari a diffusione co-flow
- ▶ Sistemi reali

Fiamme laminari premiscelate

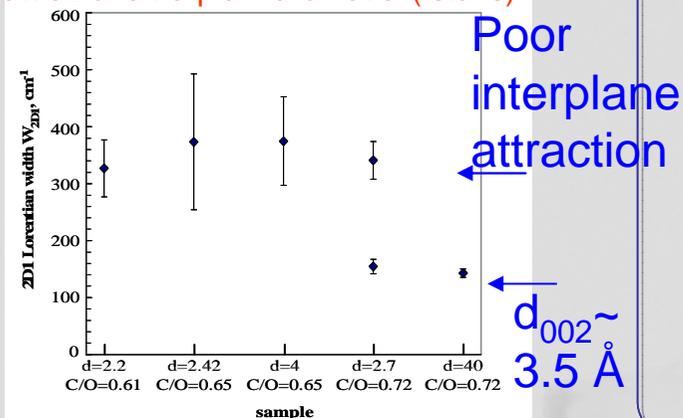
Studio dei Meccanismi di Nucleazione del Particolato



- Analisi on-line della distribuzione dimensionale mediante Differential Mobility Analyser
- Sviluppo di una nuova metodologia basata sulla misura della distribuzione di carica delle particelle
- Analisi SERS (surface Enhanced Raman Scattering) del particolato size resolved prelevato mediante un classificatore elettrostatico

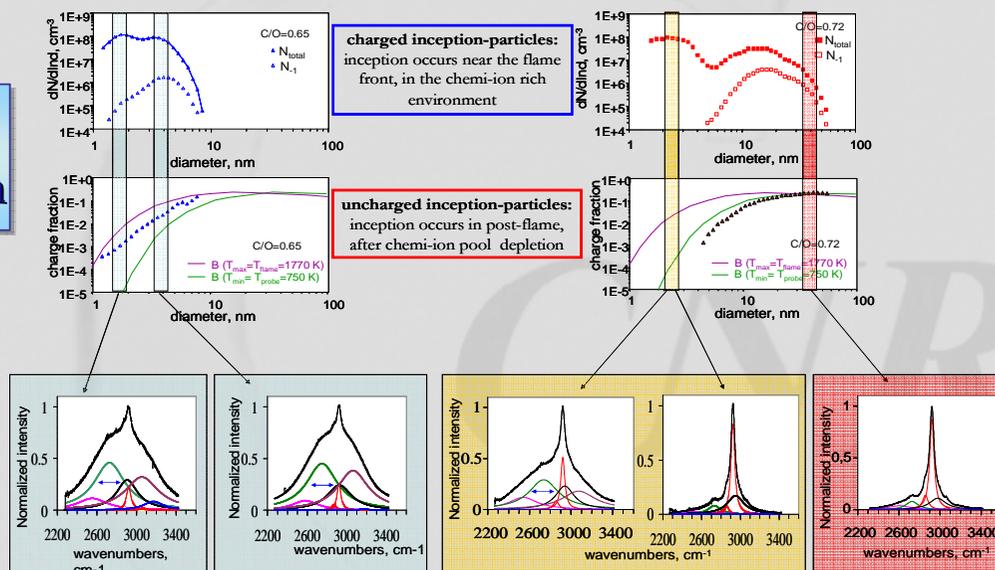
• **Early Nucleation:** particelle amorphe con debole attrazione tra piani aromatici

• **Persistent Nucleation:** particelle amorphe con maggiori forze di attrazione tra piani aromatici (staks)



Charge Fraction

SERS



→ $W_{2D1} > 350 \text{ cm}^{-1}$: Small interplane interaction

→ $W_{2D1} < 150 \text{ cm}^{-1}$: larger interplane interaction

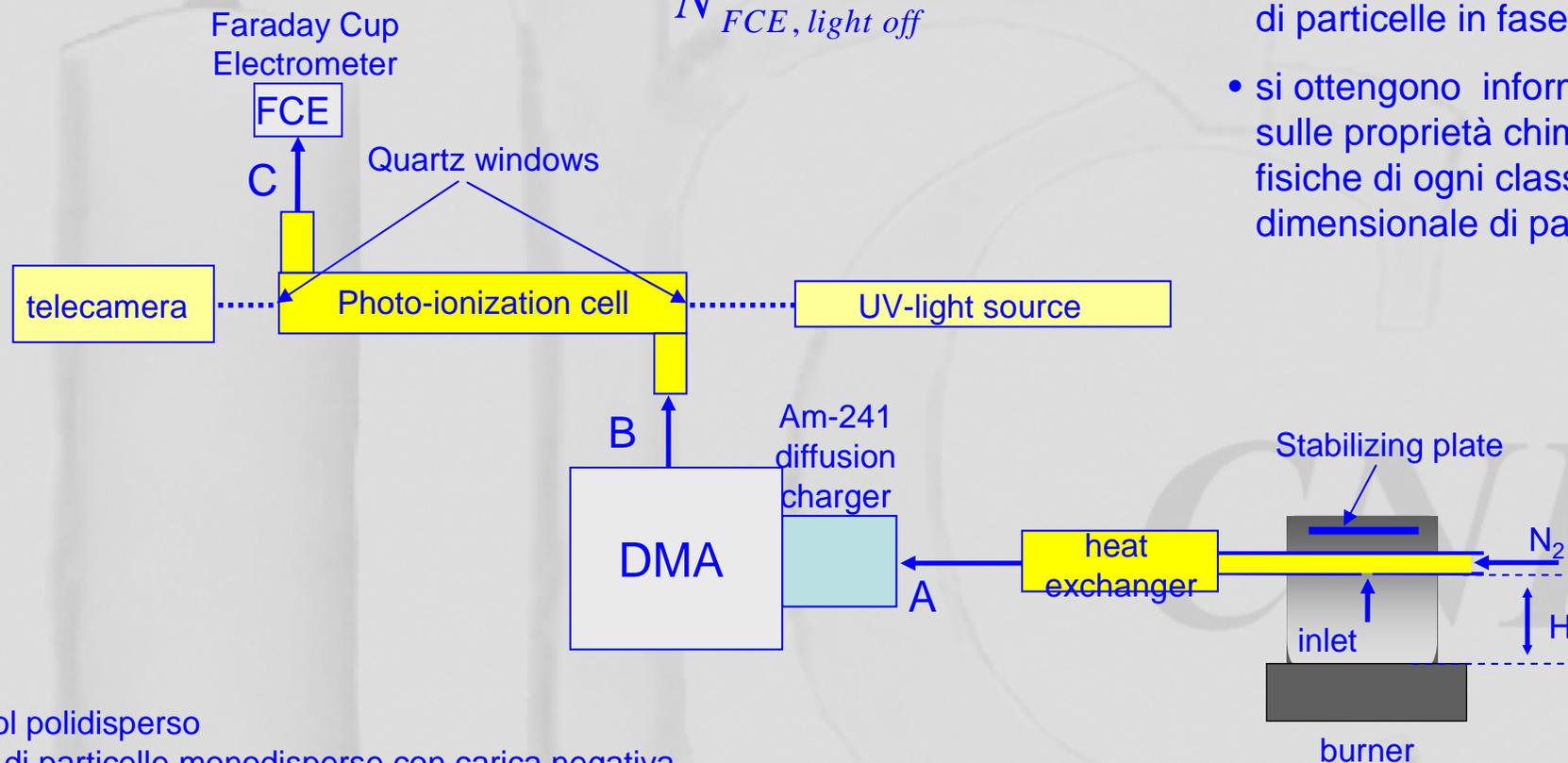
$d_{002} \sim (3.5 \text{ \AA})$

Fiamme laminari premiscelate

Caratterizzazione del Particolato: Photoemission yield

$$\frac{N_{FCE, \text{light off}} - N_{FCE, \text{light on}}}{N_{FCE, \text{light off}}}$$

- analisi on-line dei livelli energetici HOMO e LUMO di particelle in fase aerosol
- si ottengono informazioni sulle proprietà chimico-fisiche di ogni classe dimensionale di particelle



A: aerosol polidisperso

B: flusso di particelle monodisperse con carica negativa

C: light off – misura del numero di particelle totali

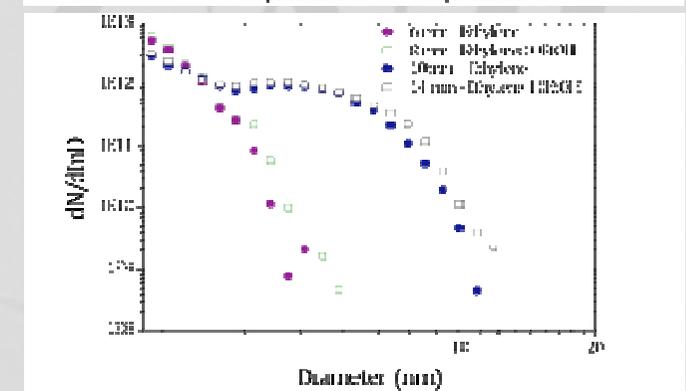
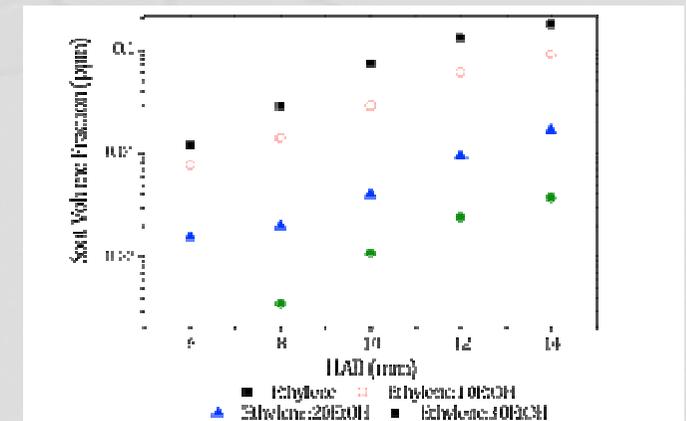
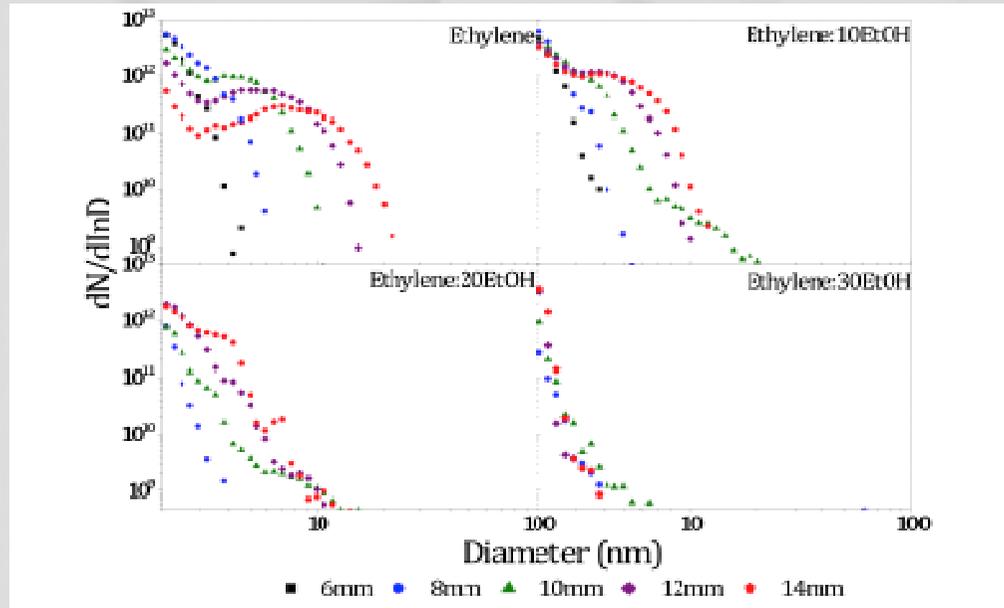
light on – misura del numero di particelle che restano cariche (non ionizzate dalla luce UV)

Fiamme laminari premiscelate

Meccanismi di formazione del particolato ultrafine dalla combustione di biocombustibili:
effetto dell'etanolo

Table 1. Flame conditions for ethylene-ethanol air flames ($\Phi = 2.01$)

Flame	Air flow rate (L/min)	Ethylene flow rate (L/min)	Ethanol flow rate (ml/min)
Ethylene	2.05	1.96	—
Ethylene:10 Ethanol	2.05	1.75	0.457
Ethylene:20 Ethanol	2.05	1.57	0.914
Ethylene:30 Ethanol	2.05	1.37	1.370

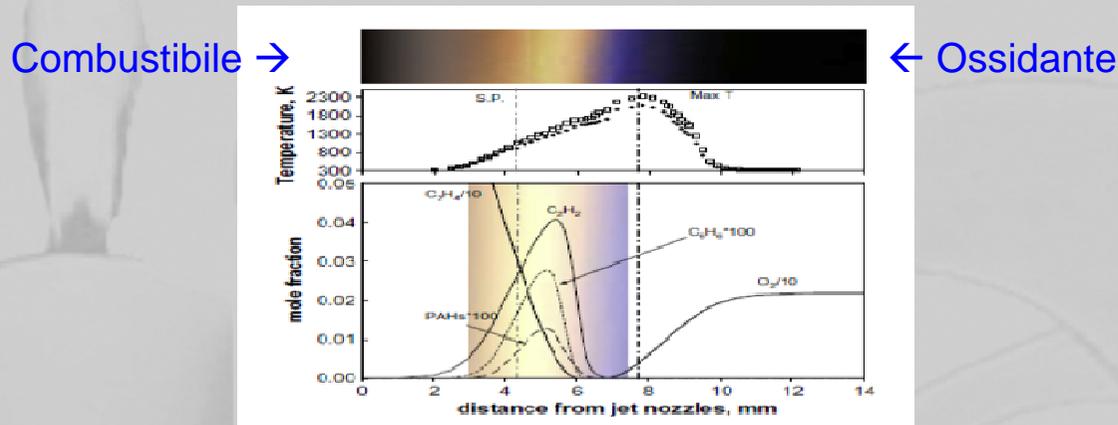


Sviluppo di tecniche diagnostiche degli inquinanti

- ▶ Tecniche di diagnostica chimica on-line e off-line
- ▶ Fiamme laminari premiscelate
- ▶ Fiamme laminari a diffusione a flussi contrapposti
- ▶ Fiamme laminari a diffusione co-flow
- ▶ Sistemi reali

CNR

Fiamme laminari a flussi contrapposti



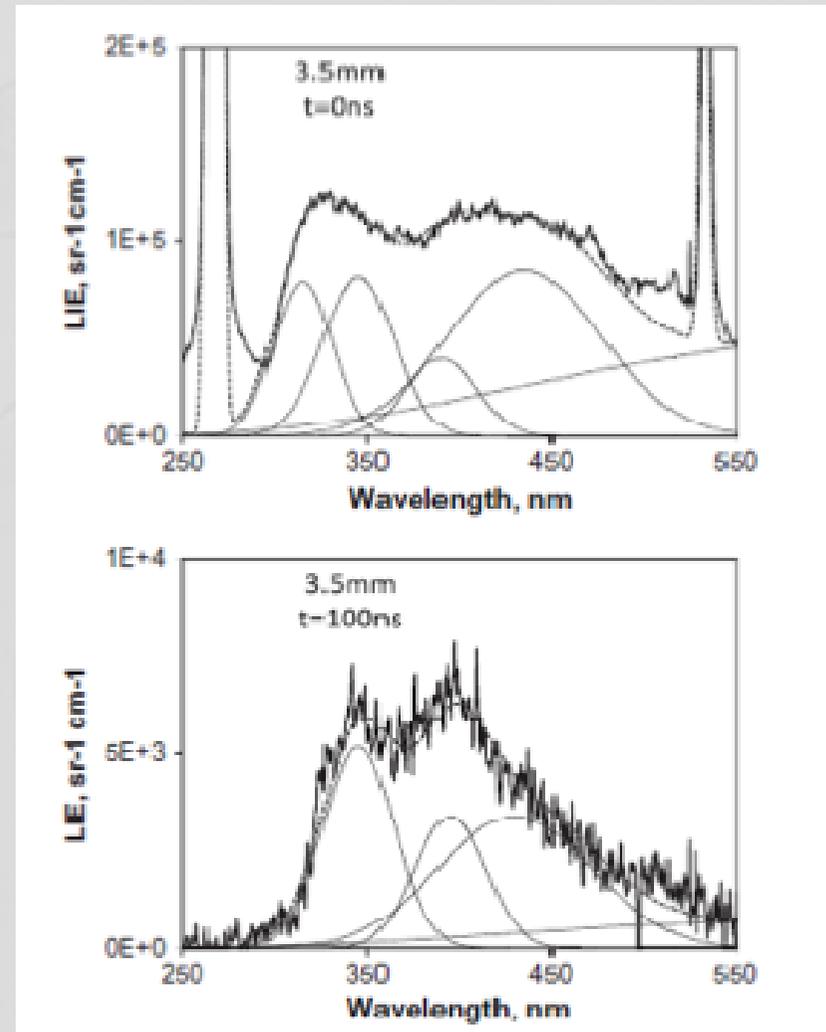
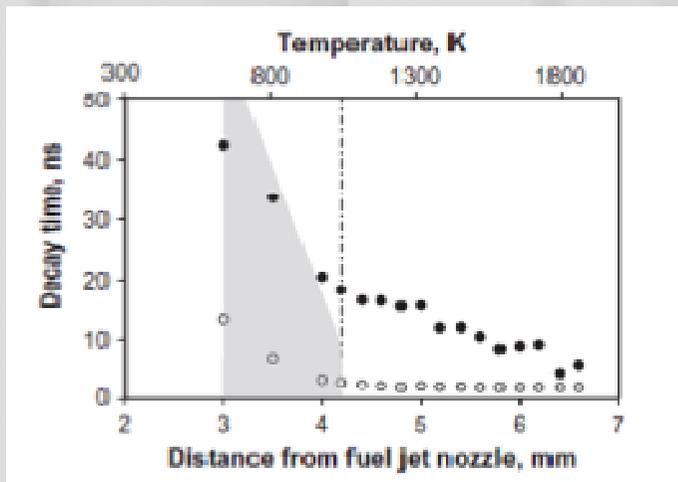
- ▶ Sviluppo ed utilizzo di diagnostiche con elevata risoluzione spaziale
 - LIF Laser Induced Fluorescence
 - analisi spettrali
 - analisi risolte nel tempo
 - LS Diffusione Elastica della Luce
 - LII Incandescenza Indotta da radiazione Laser
- ▶ Validazione e sviluppo di metodi numerici di formazione di inquinanti

Fiamme laminari a flussi contrapposti

Studio dei Meccanismi di formazione di inquinanti (IPA e particolato ultrafine)

Misure spettrali di LIF consentono di analizzare composti con differenti gruppi funzionali aromatici

I tempi di vita dei segnali LIF consentono di distinguere molecole di PAH da macromolecole/particelle aromatiche



Sviluppo di tecniche diagnostiche degli inquinanti

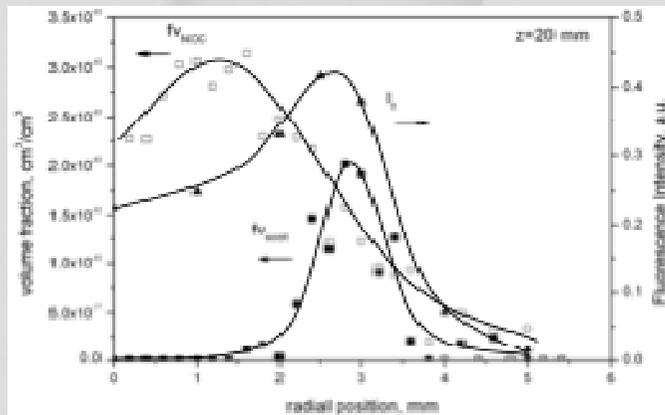
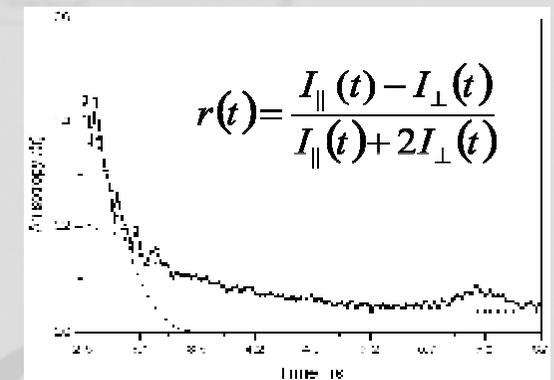
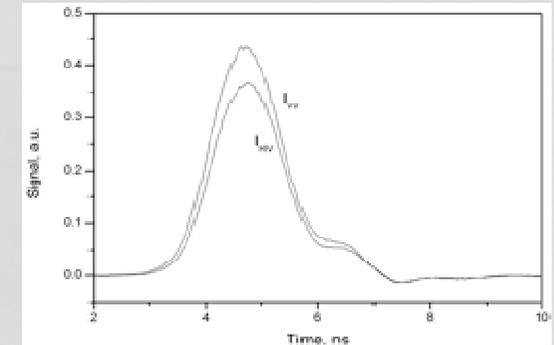
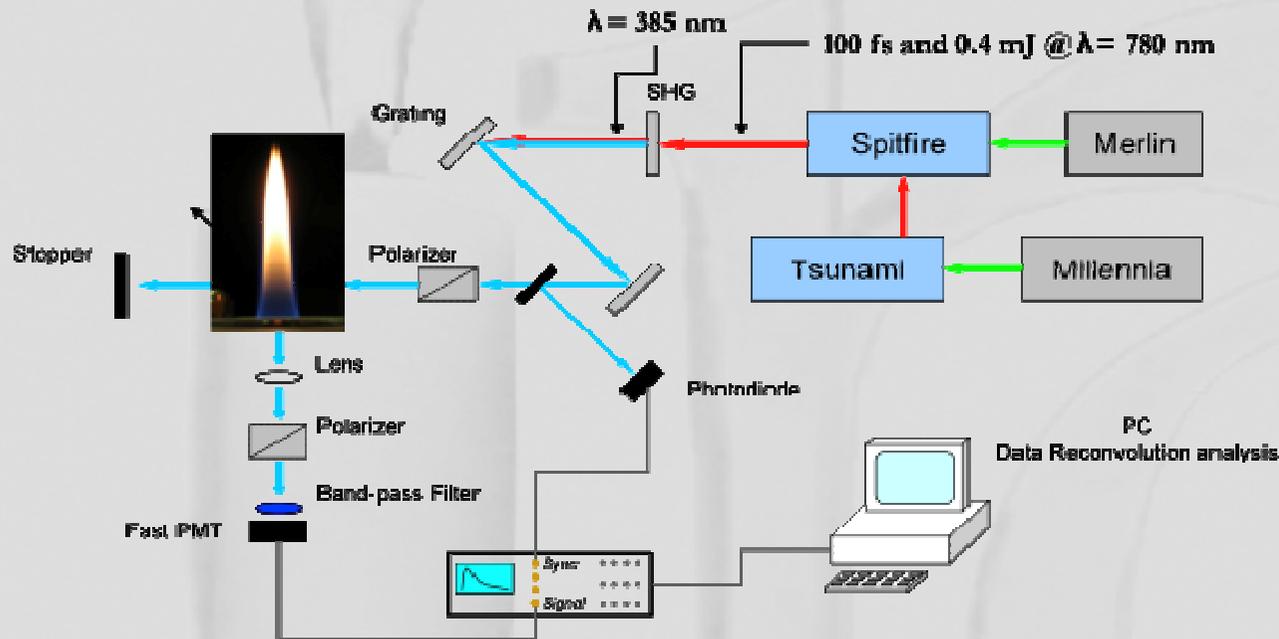
- ▶ Tecniche di diagnostica chimica on-line e off-line
- ▶ Fiamme laminari premiscelate
- ▶ Fiamme laminari a diffusione a flussi contrapposti
- ▶ Fiamme laminari a diffusione co-flow
- ▶ Sistemi reali

Fiamme laminari a diffusione co-flow

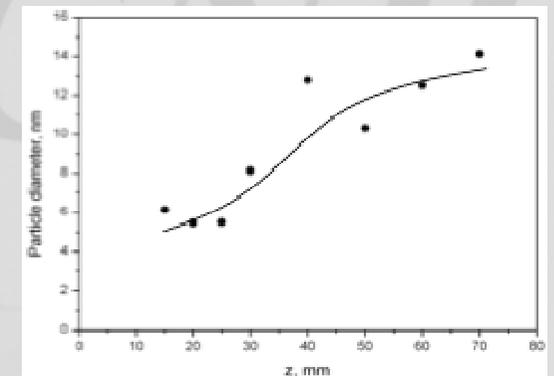
- ▶ Sviluppo ed utilizzo di diagnostiche con elevata risoluzione spaziale
 - LIF Laser Induced Fluorescence
 - analisi spettrali
 - analisi risolte nel tempo
 - LS Diffusione Elastica della Luce
 - LII Incandescenza Indotta da radiazione Laser
- ▶ Validazione e sviluppo di metodi numerici di formazione di inquinanti
- ▶ Sviluppo di diagnostiche innovative per il monitoraggio di inquinanti in sistemi pratici
 - Anisotropia di Fluorescenza Risolta nel Tempo di particelle in gas ad alta temperatura (In-flame TRFPA)

Fiamme laminari a diffusione co-flow

In-flame Time Resolved Fluorescence Anisotropy



l'anisotropia della fluorescenza
 risolta nel tempo (con
 risoluzione al picosecondo)
 consente di misurare in-situ le
 dimensioni di particelle
 fluorescenti selezionate in base
 alle proprietà di assorbimento
 ed emissione della luce

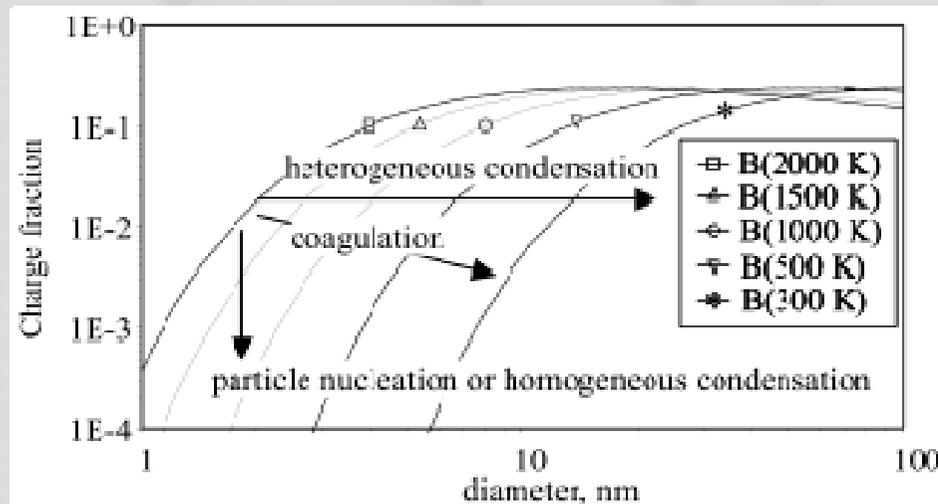


Sviluppo di tecniche diagnostiche degli inquinanti

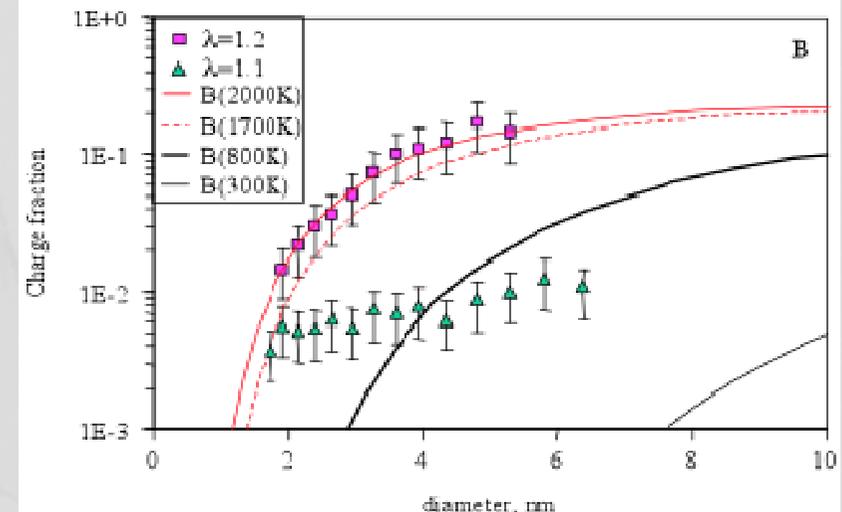
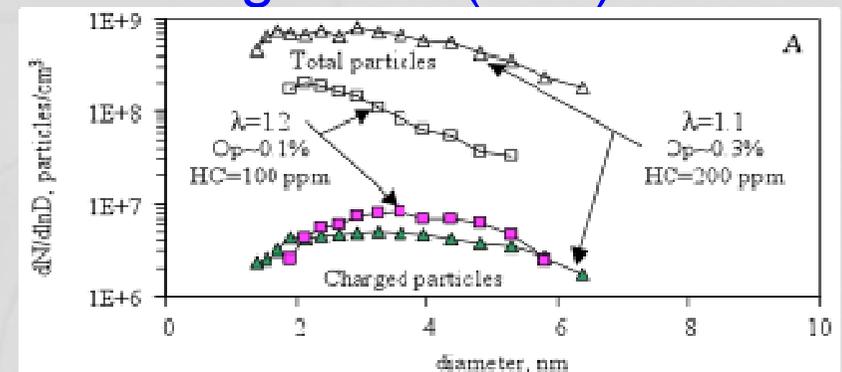
- ▶ Tecniche di diagnostica chimica on-line e off-line
- ▶ Fiamme laminari premiscelate
- ▶ Fiamme laminari a diffusione a flussi contrapposti
- ▶ Fiamme laminari a diffusione co-flow
- ▶ **Sistemi reali**

Sviluppo di metodologie di controllo degli inquinanti in sistemi reali

E' stato sviluppato un nuovo metodo diagnostico basato sulla misura della frazione di carica delle particelle in confronto con la distribuzione teorica di Boltzmann che fornisce informazioni sulla formazione e dinamica delle particelle



Misura di particolato ultrafine allo scarico di un motore a gasolio (GDI)



Sviluppo e validazione di modelli numerici

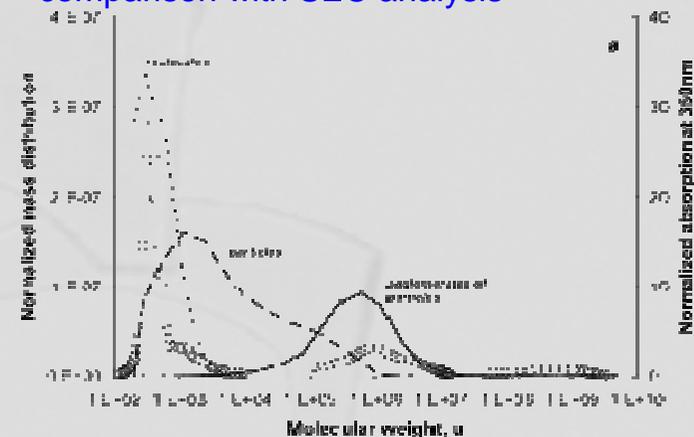
- ▶ Validazione e sviluppo di modelli di formazione di particolati
- ▶ Analisi delle cinetiche di ossidazione degli idrocarburi
- ▶ Processi di miscelamento di flussi gassosi

CNR

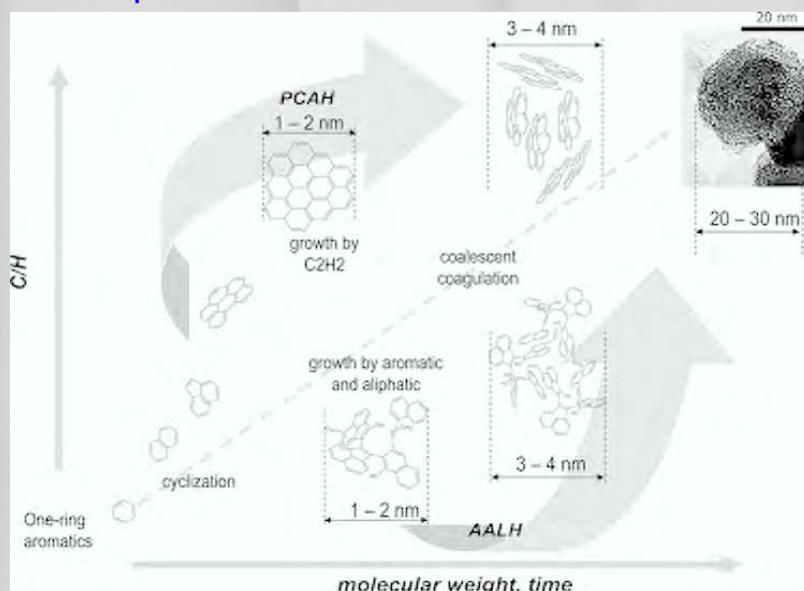
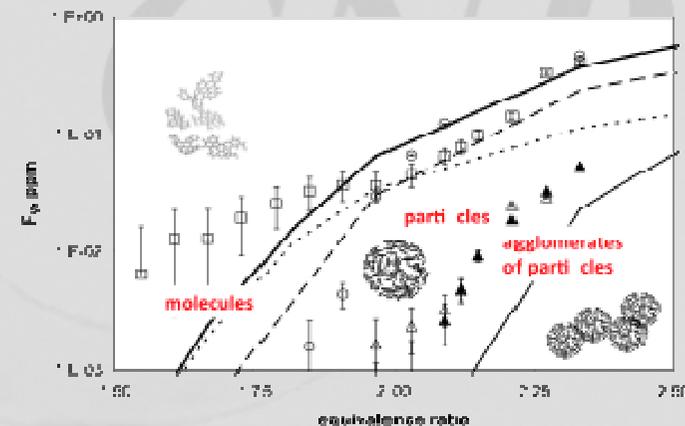
Validazione e sviluppo del modello di formazione di particolato

- ▶ Modelli cinetici dettagliati per l'ossidazione e pirolisi di combustibili
- ▶ Lumped species per la crescita di composti aromatici e nucleazione di particelle
- ▶ Lumped species per l'agglomerazione e ossidazione di particelle

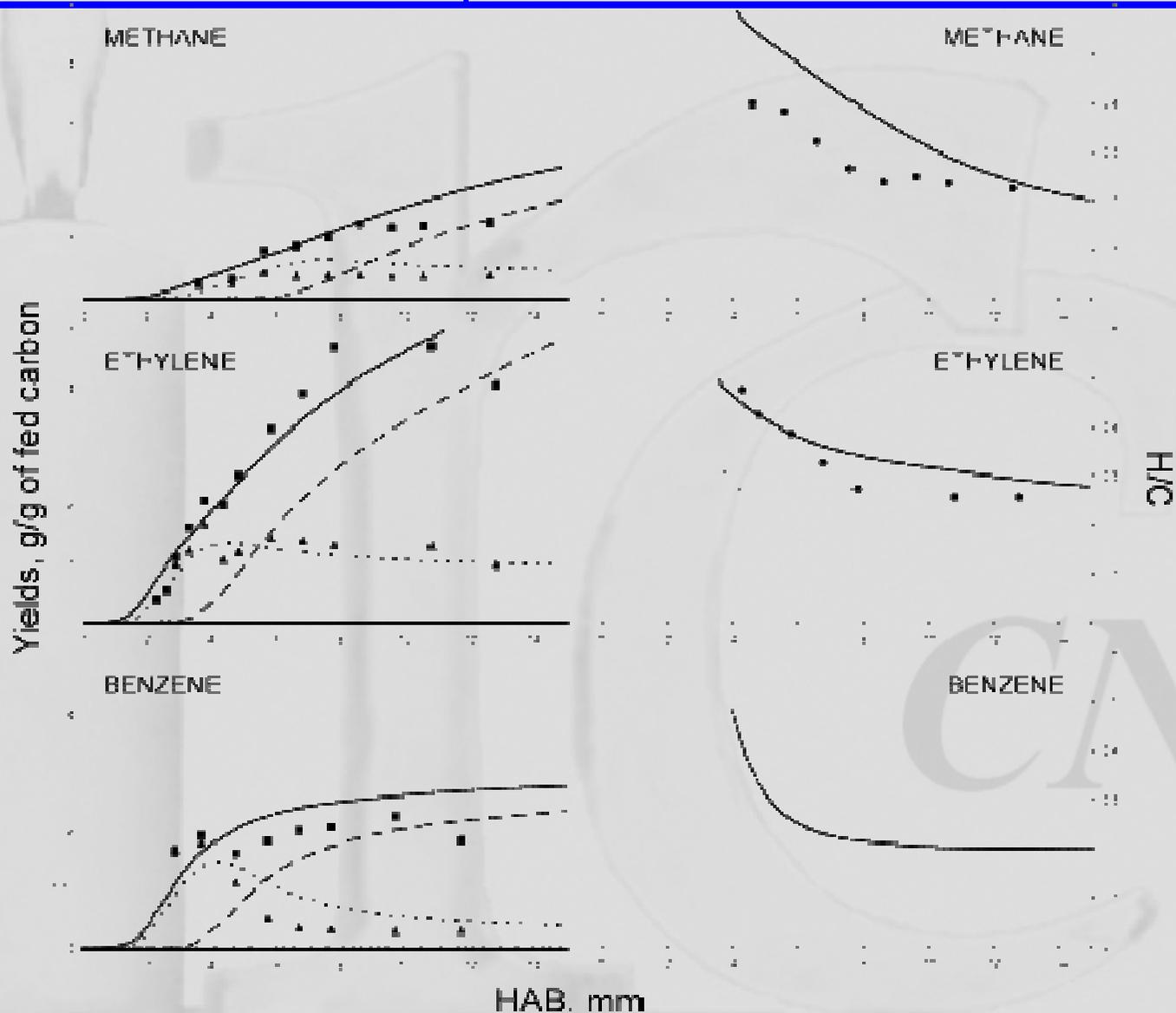
comparison with SEC analysis



comparison with DMA and spectroscopic absorption



Validazione sperimentale del modello di formazione di particolato



Sviluppo e validazione di modelli numerici

- ▶ Modelli cinetici dettagliati per la formazione di inquinanti: IPA, particolato ultrafine e fuliggine
- ▶ **Analisi delle cinetiche di ossidazione degli idrocarburi**
- ▶ Processi di miscelamento di flussi gassosi

CNR

Analisi delle cinetiche di ossidazione degli idrocarburi

► Motivazione:

- Esiste in letteratura un significativo numero di modelli cinetici per l'ossidazione di combustibili sviluppati e validati per condizioni specifiche
- sono tuttavia necessarie:
 - una valutazione delle potenzialità ed affidabilità dei singoli meccanismi:
 - in un ampio campo di variazione dei parametri
 - in condizioni non standard
 - in presenza di fenomenologie specifiche (comportamenti dinamici, negative temperature coefficient region)
 - l'identificazione dei percorsi cinetici controllanti (ossidativo/pirolitico) in dipendenza dei parametri:
 - al fine di ottimizzare modelli ridotti per studi di fluidodinamica reattiva
 - per prevedere comportamenti singolari in condizioni in cui la competizione tra i differenti percorsi cinetici è più significativa (condizioni diluite, pressione atmosferica, specie diluente)

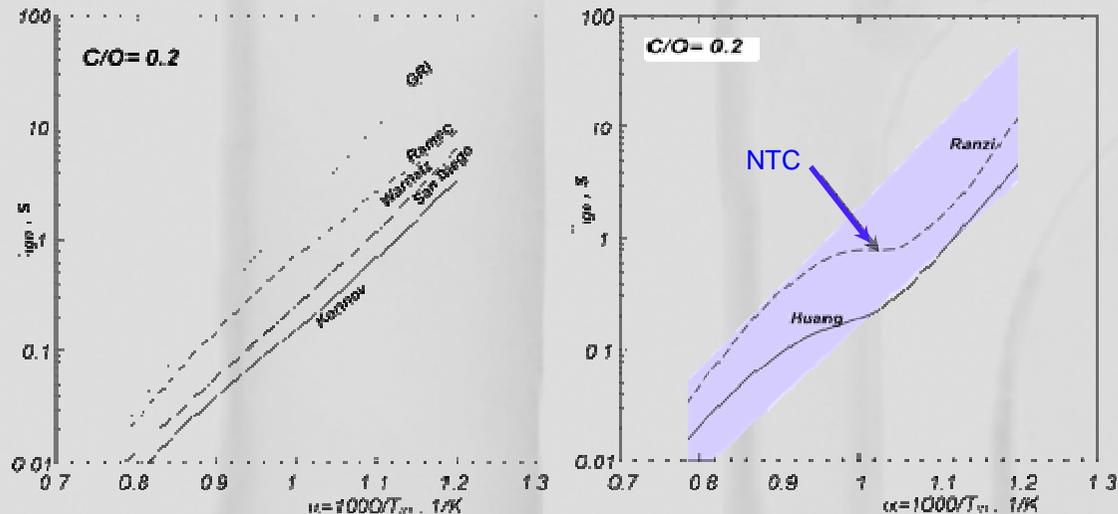
Analisi delle cinetiche di ossidazione degli idrocarburi

Analisi della cinetica di Ignizione del metano

Metodologia:

utilizzo di software standard commerciali (ChemKin) ed open source (Cantera) per la valutazione dei tempi caratteristici di ignizione

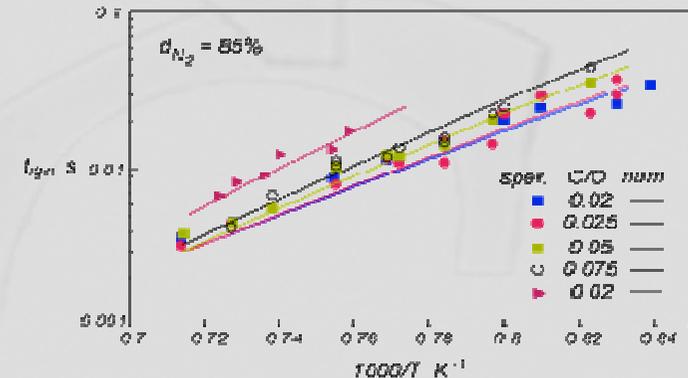
screening dei meccanismi disponibili in letteratura



A pressione atmosferica i modelli forniscono risultati molto diversi tra loro

Pochi schemi cinetici riescono a predire il comportamento NTC (negative temperature coefficient region)

validazione



i tempi di auto-ignizione numerici ottenuti con un meccanismo sono in accordo con i pochi dati sperimentali disponibili in letteratura in queste condizioni di lavoro



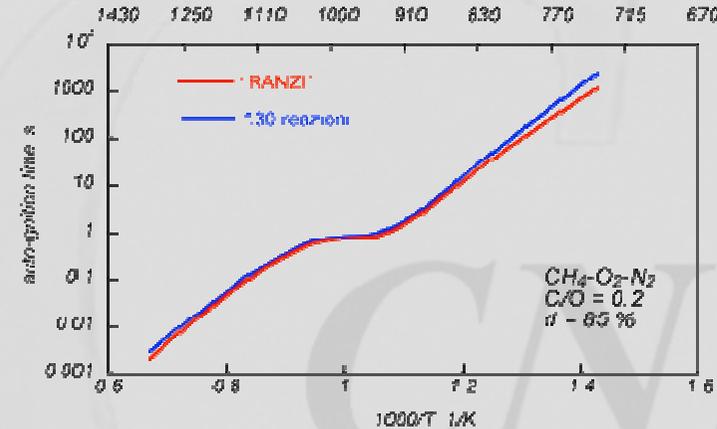
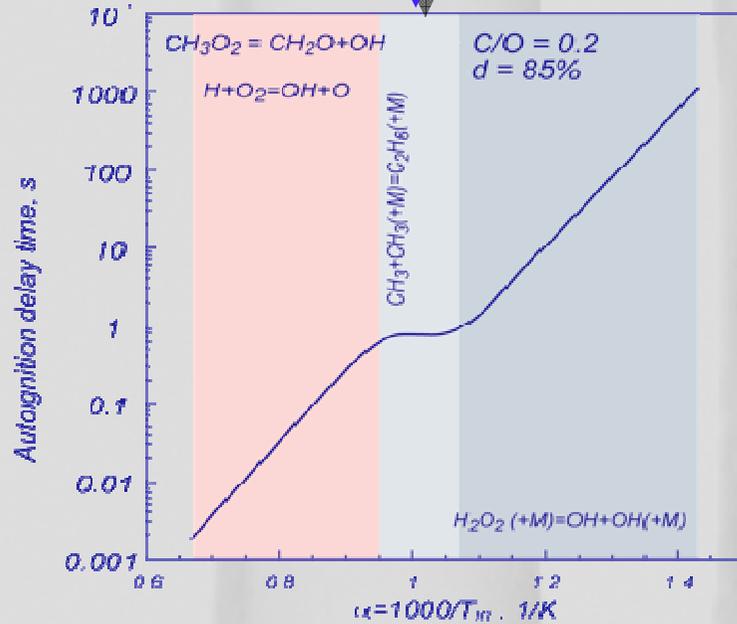
Scelta del meccanismo cinetico di ossidazione

Analisi delle cinetiche di ossidazione degli idrocarburi

Analisi Numeriche e riduzione dei meccanismi

identificare le reazioni responsabili del comportamento NTC

Ridurre il modello cinetico per la predizione dei tempi di auto-ignizione per implementazioni in calcoli CFD



schema completo:

78 specie

1388 reazioni

schema Ridotto:

21 specie

130 reazioni

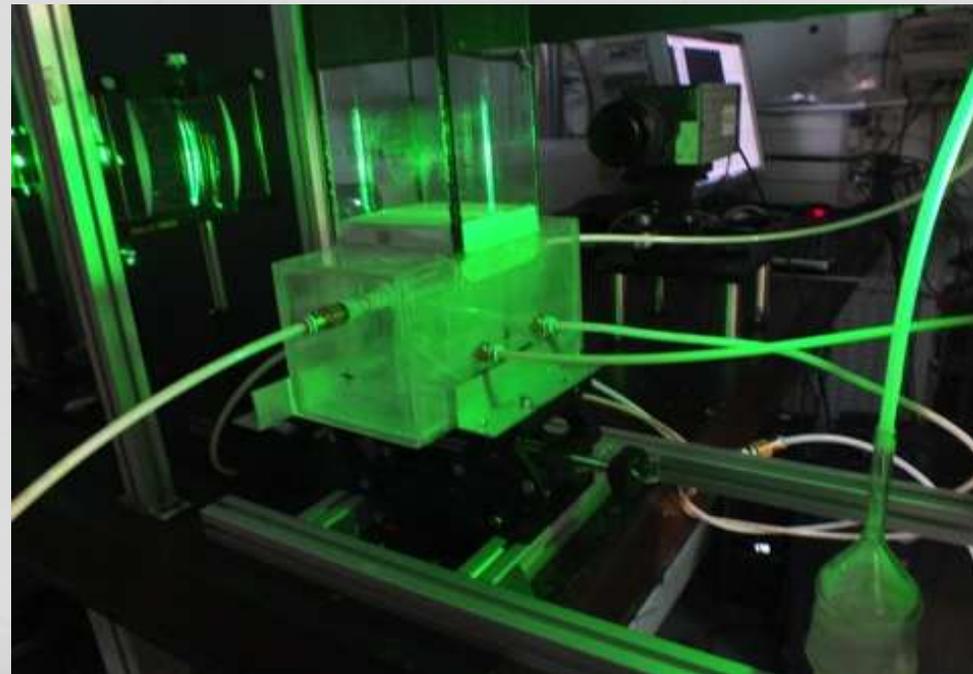
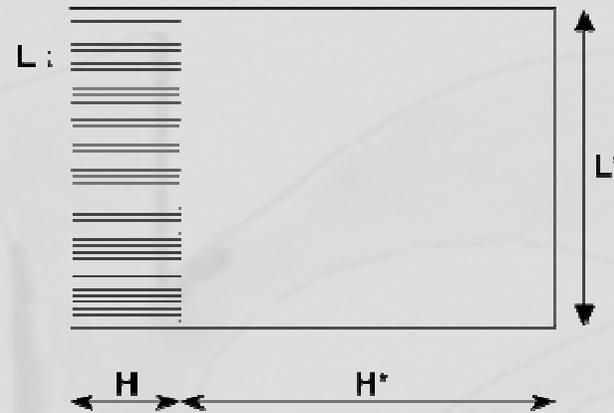
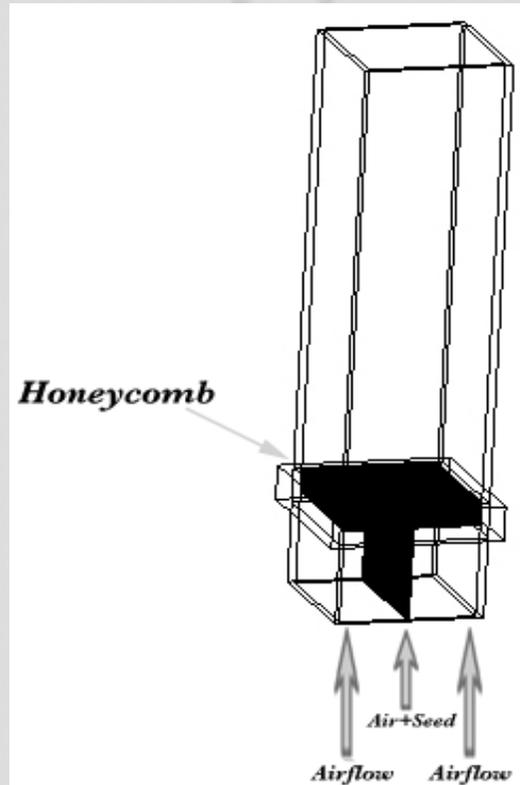
Sviluppo e validazione di modelli numerici

- ▶ Modelli cinetici dettagliati per la formazione di inquinanti: IPA, particolato ultrafine e fuliggine
- ▶ Analisi delle cinetiche di ossidazione degli idrocarburi
- ▶ **Processi di miscelamento di flussi gassosi**

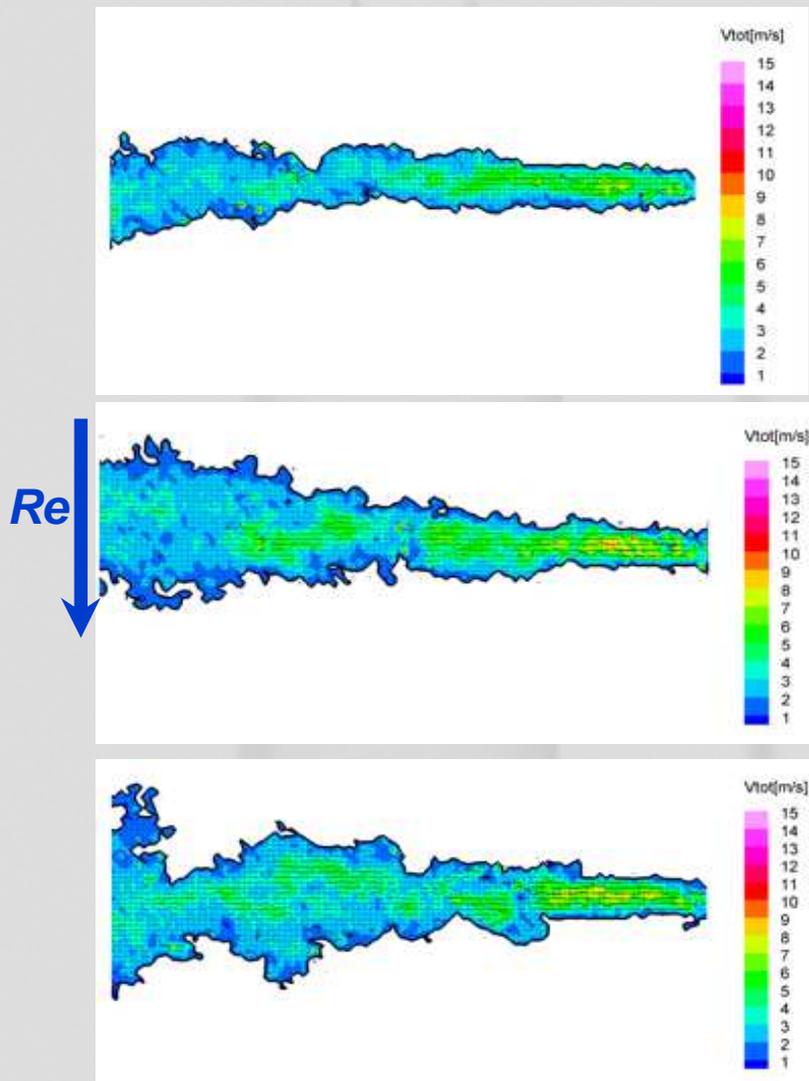
Processi di miscelamento di flussi gassosi

- ▶ Nell'ambito dello studio dei processi elementari dei processi di combustione un posto rilevante è occupato dallo studio dei processi fluidodinamici.
- ▶ Di particolare interesse è il miscelamento di correnti gassose che determina in maniera significativa l'efficienza e le emissioni dai processi di combustione.
- ▶ Lo scopo di questa attività è di approntare metodologie sperimentali e numeriche per lo studio di tali processi.
- ▶ Sperimentale:
 - Diagnostica ottica bidimensionale risolta nel tempo per la misura dei campi di velocità e delle caratteristiche morfologiche all'interfaccia tra flussi turbolenti.
- ▶ Numerico:
 - Realizzazione di modelli instazionari (URANS e LES) del processo.

Processi di miscelamento di flussi gassosi



Processi di miscelamento di flussi gassosi



- ▶ I campi di velocità di un getto inseminato con particelle non diffondenti realizzato con tempi caratteristici inferiori al millisecondo consentono di seguire in maniera lagrangiana l'evoluzione delle strutture e determinare con una risoluzione temporale appropriata l'evoluzione dell'interfaccia tra i flussi.
- ▶ La messa a punto di metodologie di modellazione LES accoppiate con la determinazione lagrangiana delle traiettorie delle particelle insemnanti nel flusso può avvalersi di un confronto con i dati sperimentali che non necessita di elaborazioni statistiche e medie temporali e/o spaziali.
- ▶ La sinergia tra le potenzialità degli strumenti diagnostici e di quelli numerici impiegati permetterà di accrescere in maniera significativa le conoscenze sul processo di miscelamento e l'affidabilità dei modelli numerici.

Nuove linee di ricerca

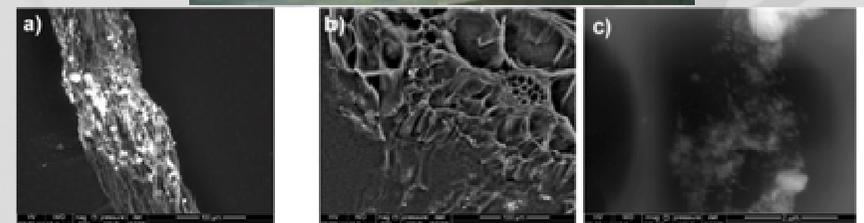
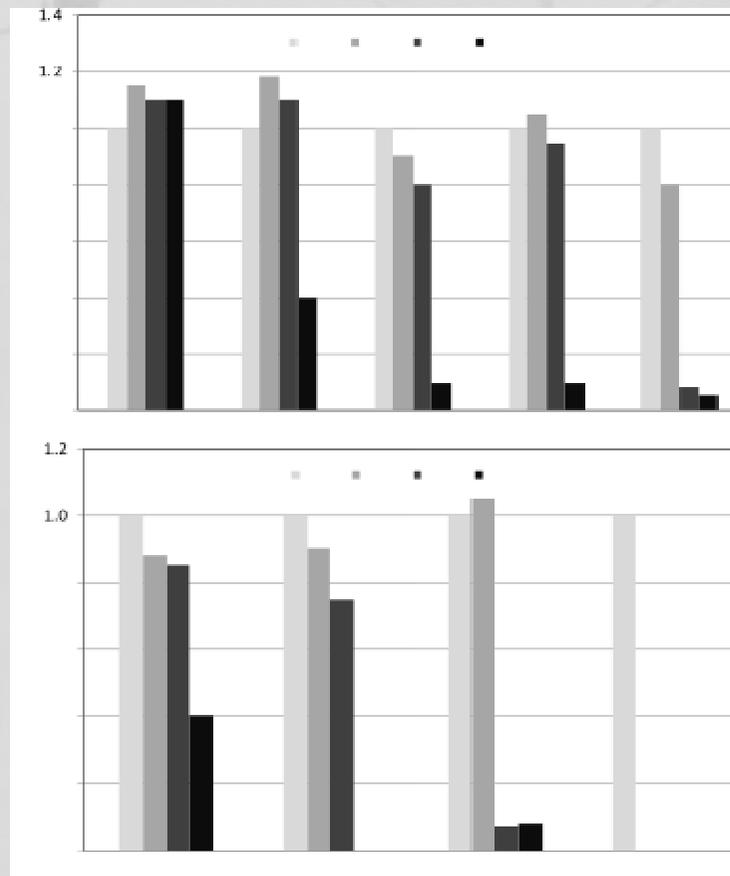
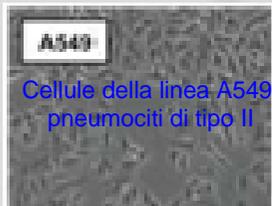
- ▶ Effetti sulla salute e l'ambiente degli inquinanti particolati
- ▶ Utilizzo del particolato carbonioso quale materiale nanostrutturato in applicazioni energetiche

Effetti sulla salute e sull'ambiente

Scarico di motore diesel

Test di vitalità cellulare

Scarico di stufa a pellet con np metalliche in serra



Collaborazione Mi Bicocca – progetto PRIN

Collaborazione Uni Modena – progetto INESE-IIT

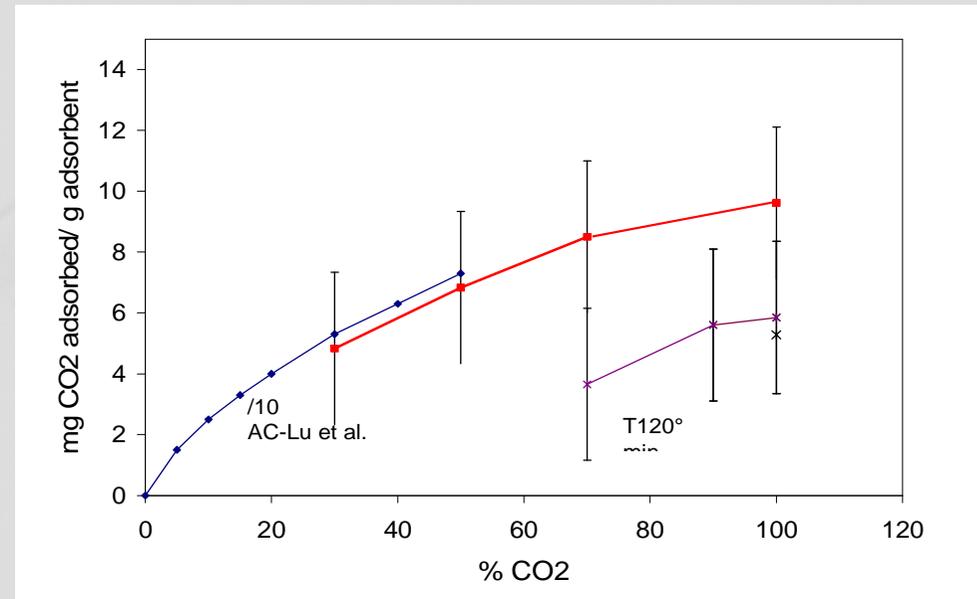
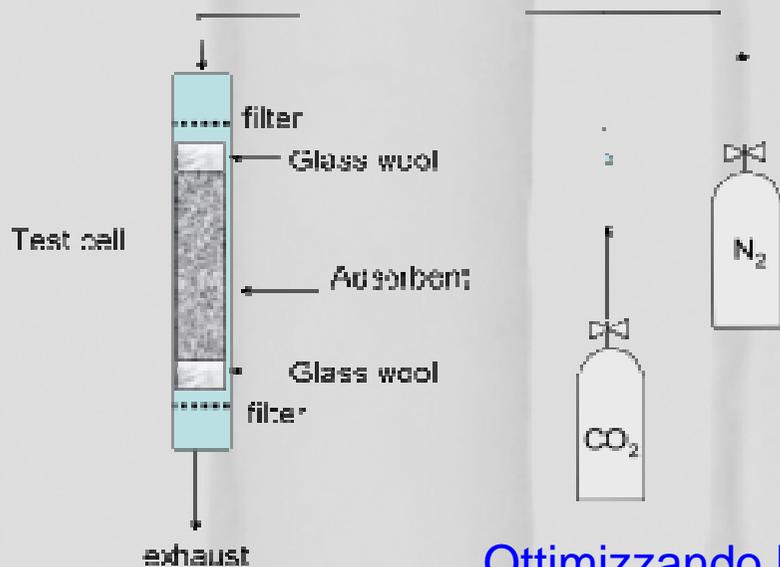
Nuove linee di ricerca

- ▶ Effetti sulla salute e l'ambiente degli inquinanti particolati
- ▶ Utilizzo del particolato carbonioso quale materiale nanostrutturato in applicazioni energetiche

Il particolato carbonioso per l'adsorbimento della CO₂

Indagini preliminari per valutare l'efficienza di adsorbimento di CO₂ da parte del materiale carbonioso prodotto da combustione.

Tests di adsorbimento sono condotti sul particolato raccolto tal quale sia dopo trattamento termico.



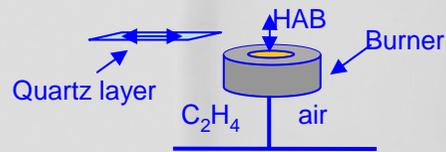
Isoterma di adsorbimento del campione di particolato da combustione utilizzato tal quale (rosso) e dopo il trattamento termico a 120 C (viola) confrontato con risultati di letteratura (Lu et al.) per il carbone attivo (rombi blu).

Ottimizzando la procedura di sintesi si potrà aumentare l'efficienza del processo di cattura ottimizzando la morfologia, composizione chimico-fisica e funzionalità superficiali del materiale carbonioso

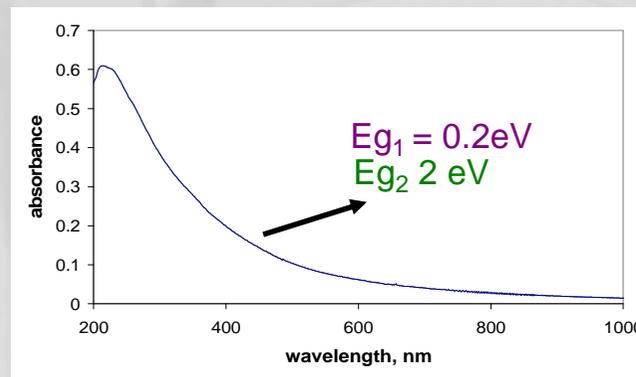
Il particolato in combustione: da inquinante a materiale innovativo → optoelettronica e solare

Variando i parametri di combustione e metodi di prelievo si ottengono materiali con proprietà diverse

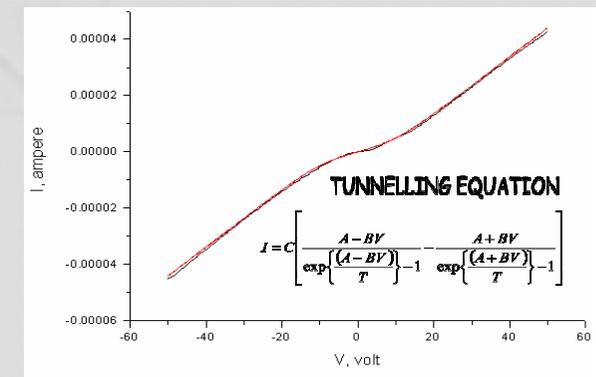
Prelievo termoforetico →
materiale carbonioso con
curva I-V non lineare



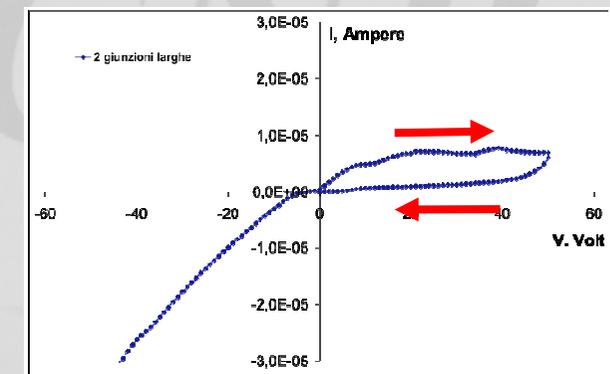
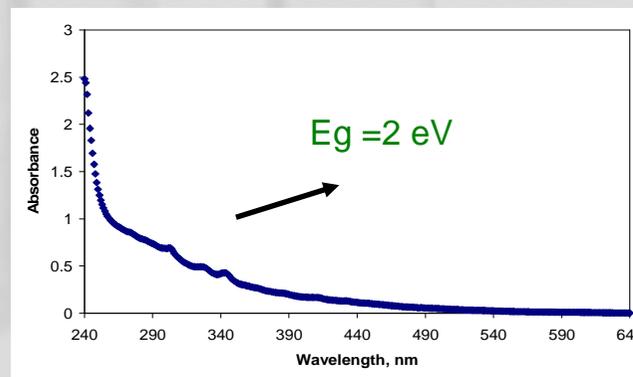
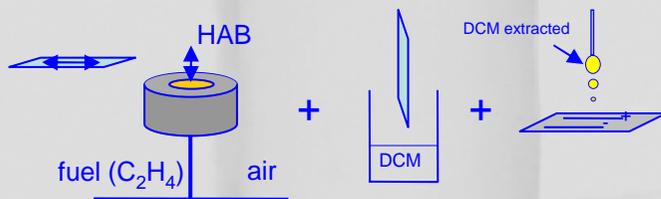
Assorbimento di luce e
optical band gap



Caratteristica corrente-tensione



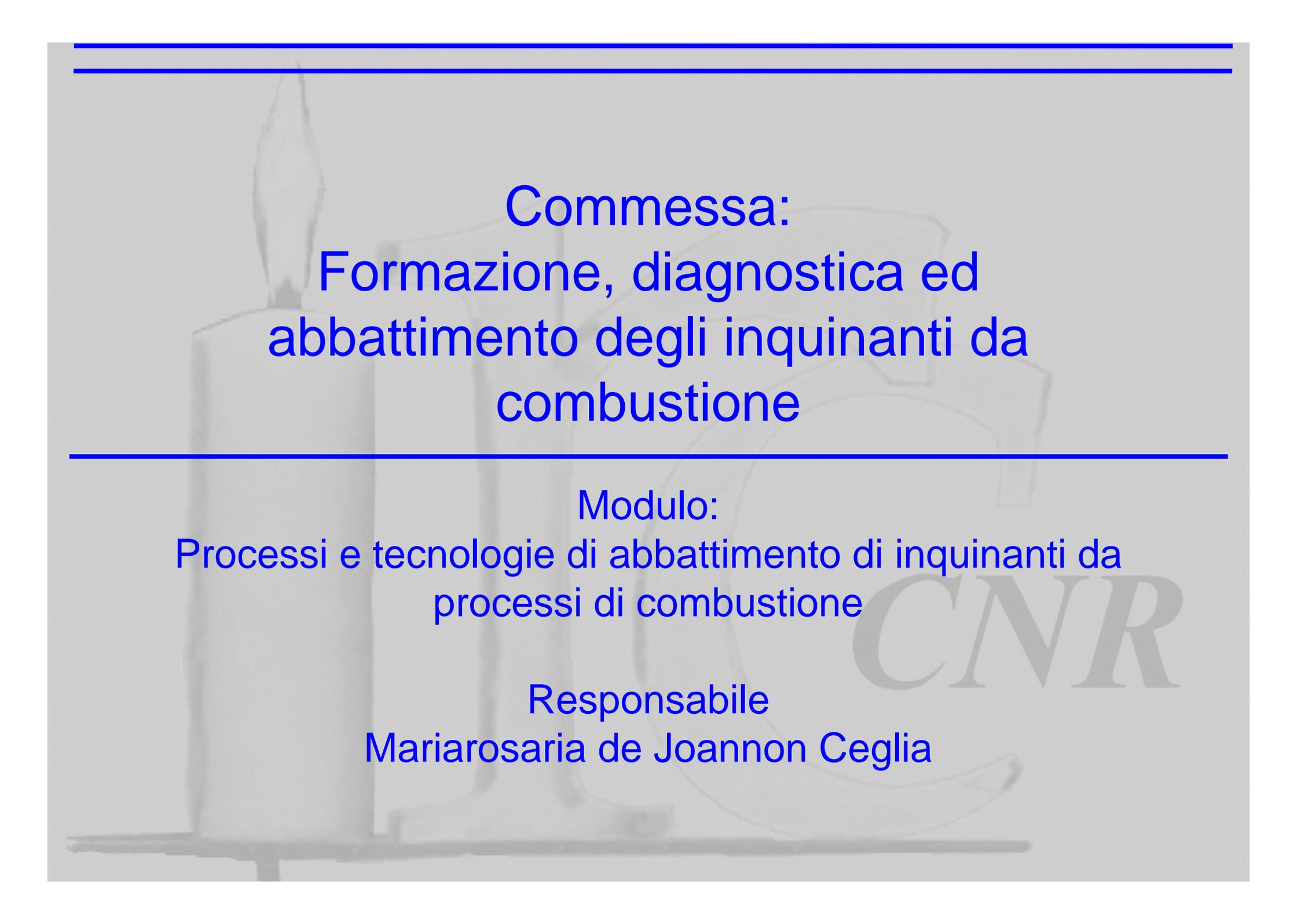
Prelievo termoforetico + estrazione
chimica → materiale organico con
isteresi nella curva I-V



Commessa:
Formazione, diagnostica ed
abbattimento degli inquinanti da
combustione

Modulo:
Processi e tecnologie di abbattimento di inquinanti da
processi di combustione

Responsabile
Mariarosaria de Joannon Ceglia



Obiettivo del Modulo

- ▶ Studio di processi e tecnologie che consentano di minimizzare o eliminare l'impatto ambientale ovvero gli effetti negativi che la presenza di specie "inquinanti" può determinare

Attività

- ▶ **Produzione e caratterizzazione di solidi carboniosi commerciali nanometrici (100-200 nm) potenziali assorbitori di CO₂**
 - In collaborazione con:
 - dott. Roberto e Dott. Fabio Chiarella, SPIN-CNR UOS, Napoli
 - Dott. Jean-Noel Rouzaud, Laboratoire de Geologie, Ecole Normale Superieure, Parigi
- ▶ Sviluppo di un sistema innovativo di abbattimento degli NO_x
- ▶ Sviluppo di un sistema innovativo di abbattimento del mercurio
- ▶ Riduzione di ossigeno e gas incondensabili mediante Post-combustione controllata per la purificazione di correnti di CO₂
- ▶ processo di abbattimento di particolati per mezzo di condensazione di vapor d'acqua

Produzione e caratterizzazione di solidi carboniosi commerciali nanometrici (100-200 nm) potenziali assorbitori di CO₂

Obiettivi

Ottimizzare i protocolli per la preparazione ed il trattamento dei materiali al fine di assicurare risultati riproducibili.

Definire le procedure di analisi, caratterizzazione e controllo del prodotto più adeguate.

preparazione

CARBON BLACK

Tipo N110 (ASTM)
H/C 0.035
Bulk oxidation 690°C



ossidazione in
soluzione
(HNO₃)

Idrofili
variabile contenuto di O
Bulk oxidation ~690°C

K4 → tempo di reazione 4 h
K15 → tempo di reazione 15 h
K24: → tempo di reazione 24 h
K90 → tempo di reazione 90 h

- Struttura
- grado e tipologia di funzionalizzazione
 - BET
 - TEM
 - Termogravimetria
 - Assorbimento UV-Visibile
 - Analisi elementare
 - potenziale Zeta

Produzione e caratterizzazione di solidi carboniosi commerciali nanometrici (100-200 nm) potenziali assorbitori di CO₂

caratterizzazione

Struttura

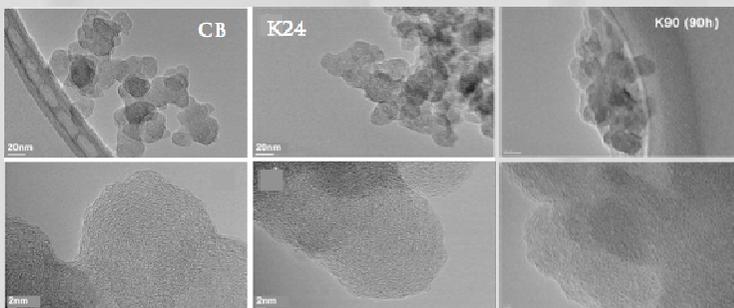
▶ BET

Campione	Area BET (m ² g ⁻¹)
CB110	151
K4	164
K15	313
K24	320

Valutazione area superficiale

(Aumenta all'aumentare del tempo di ossidazione)

Microstruttura



▶ TEM

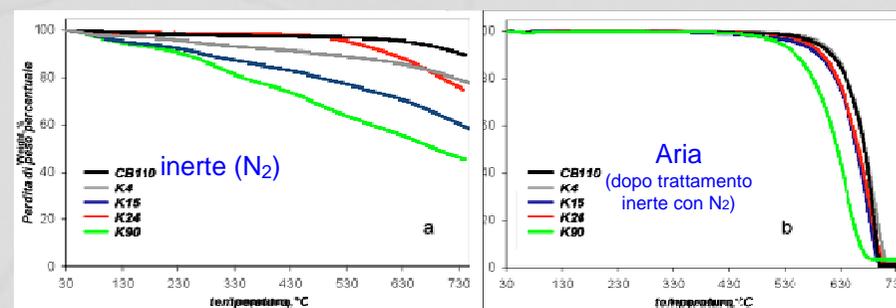
- La microstruttura del carbon black si conserva anche dopo 24 ore di ossidazione.
- Per tempi lunghi la microstruttura è completamente alterata con una maggiore porzione di carbonio disordinato e una quasi completa destrutturazione delle particelle primarie.

caratterizzazione

Struttura

Grado e tipologia di funzionalizzazione

Termogravimetria



- Perdita di peso a 100°C =>acqua eventualmente adsorbita
- dopo 200°C =>decomposizione di gruppi contenenti ossigeno. La perdita di peso intorno a 200°C diventa tanto più marcata quanto più è alto il tempo di reazione (maggiore presenza di gruppi funzionali ossigenati, confermato dalla spettroscopia FTIR).

- temperatura massima di ossidazione paragonabile (670-690°C) e confrontabile con quella del carbon black originario (690°C): il core carbonioso delle particelle ossidate non viene intaccato (collocazione dei gruppi funzionali solo lungo le zone periferiche dei piani grafiticici). Il K90 presenta una temperatura di ossidazione più bassa (640 °C) poiché la struttura carboniosa originaria è stata alterata profondamente.

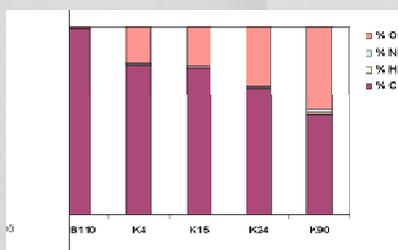
Produzione e caratterizzazione di solidi carboniosi commerciali nanometrici (100-200 nm) potenziali assorbitori di CO₂

caratterizzazione

Struttura/Grado e tipologia di funzionalizzazione

- ▶ BET
- ▶ TEM
- ▶ Termogravimetria

▶ Analisi elementare

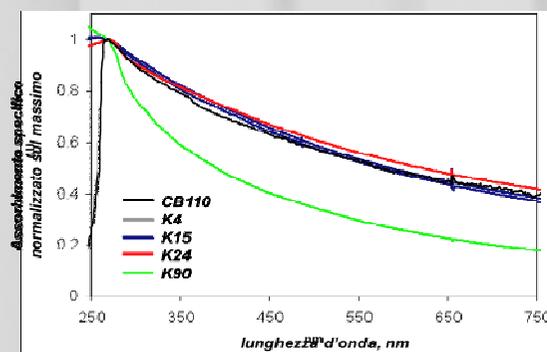


▶ Stabilità colloidale



- potenziale zeta negativo (presenza di funzionalità carbossiliche cariche negativamente)
- Aggregazione e sedimentazione a pH molto acidi

▶ Assorbimento UV-Vis



- La foggia degli spettri dei campioni k4, K15 e K24 è simile al carbon black d'origine confermando l'ipotesi della conservazione della struttura delle particelle. Lo spettro del K90 ha invece un assorbimento più alto nella zona dell'UV (300nm) rispetto alla zona del visibile (600-700nm) testimoniando il minor grado di coniugazione delle strutture aromatiche a seguito del processo ossidativo.

Produzione e caratterizzazione di solidi carboniosi commerciali nanometrici (100-200 nm) potenziali assorbitori di CO₂

- ▶ materiali nanostrutturati (100-200 nm) potenziali adsorbitori di CO₂ :
 - a base di carbonio a partire da carbon black commerciale
 - caratteristiche chimico-fisiche riproducibili
 - alta area superficiale (fino a 500 m²/g dopo moderato trattamento termico)
 - idrofili (facilmente derivatizzabili, biocompatibili)
 - alta stabilità colloidale in acqua (pH 4-14)

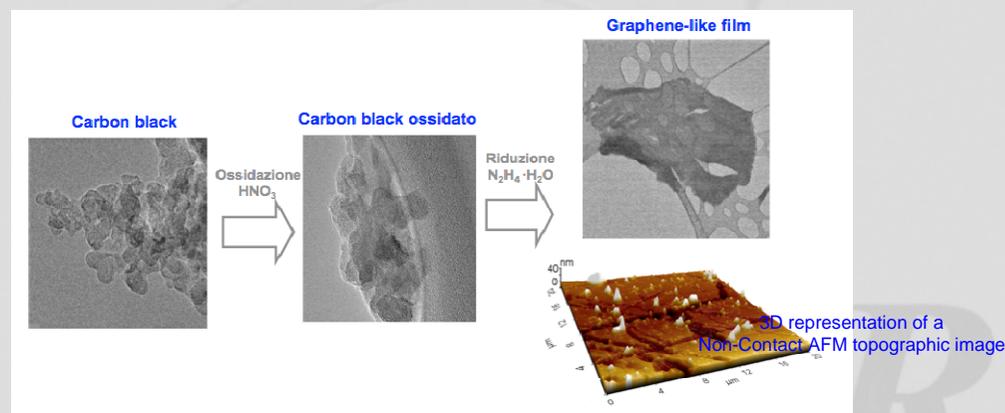
▶ Film Graphene-like

▶ Proprietà:

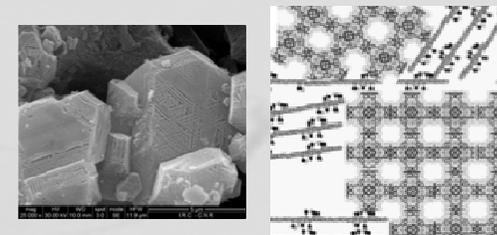
- ▶ insolubile in acqua
- ▶ buona omogeneità strutturale
- ▶ assorbitori di CO₂
- ▶ rigenerabili

▶ Si prevede di:

- ▶ caratterizzare accuratamente questi film e di utilizzarli per il ricoprimento omogeneo di superfici
- ▶ Intercalarli con Metallic Organic Framework (area sup 1600m²/gr)=> effetto sinergico



MOF intercalata da grafene



Attività

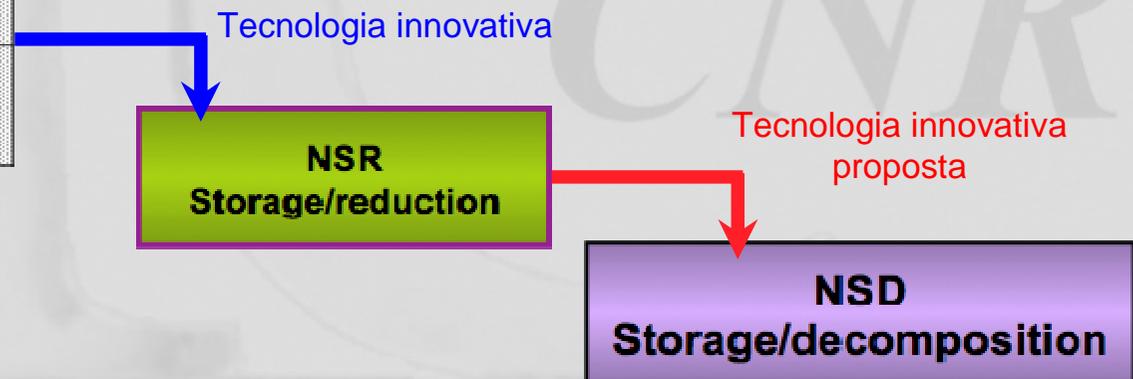
- ▶ Produzione e caratterizzazione di solidi carboniosi commerciali nanometrici (100-200 nm)
- ▶ **Sviluppo di un sistema innovativo di abbattimento degli NO_x**
 - In collaborazione con:
 - prof. G. Russo, Dip. di Ingegneria Chimica - Università Federico II, Napoli
 - prof. R. Pirone Dip. di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica – Politecnico di Torino
- ▶ Sviluppo di un sistema innovativo di abbattimento del mercurio
- ▶ Riduzione di ossigeno e gas incondensabili mediante Post-combustione controllata per la purificazione di correnti di CO_2
- ▶ processo di abbattimento di particolati per mezzo di condensazione di vapore d'acqua

Sviluppo di un sistema innovativo di abbattimento degli NOx

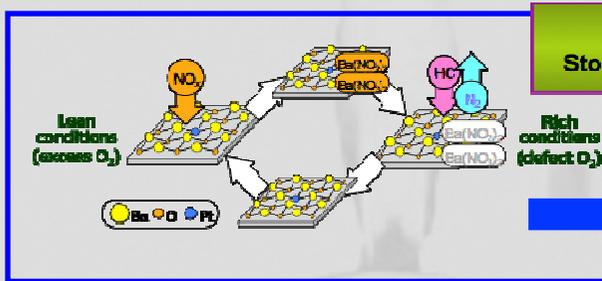
- ▶ L'uso di combustibili solidi genera un problema rilevante di produzione di ossidi di azoto, che nel caso di combustione di miscele ricche in idrogeno o syngas, si aggrava a causa delle più alte temperature di esercizio.
- ▶ La tecnologia innovativa di abbattimento degli ossidi di azoto proposta è pertanto applicabile, oltre che a sistemi più tradizionali, anche a:
 - Combustione di fonti rinnovabili
 - Diretto (es.: combustione di biomasse)
 - Indiretto (es.: combustione di CO e/o H₂ usati come vettori energetici)
 - Processi innovativi di sfruttamento di fonti fossili
 - Es.: energia da carbone con "CO₂ capture" (combustione di H₂)

Tecnologie esistenti per il controllo delle emissioni di NO_x

	SCR	NSCR
<i>Applicazione</i>	Impianti di potenza	Autoveicoli
<i>Agente riducente</i>	NH ₃ , urea	Idrocarburi, CO
<i>Limiti</i>	Costi elevati Problemi di sicurezza Emissioni di NH ₃	Selettività bassa Alti costi del catalizzatore Tempo di vita breve



NO_x Storage/Decomposition



NSR
Storage/reduction

Utilizzando
Cu-ZSM-5 come unico
sistema per
adsorbimento e
decomposizione

NSD
Storage/decomposition

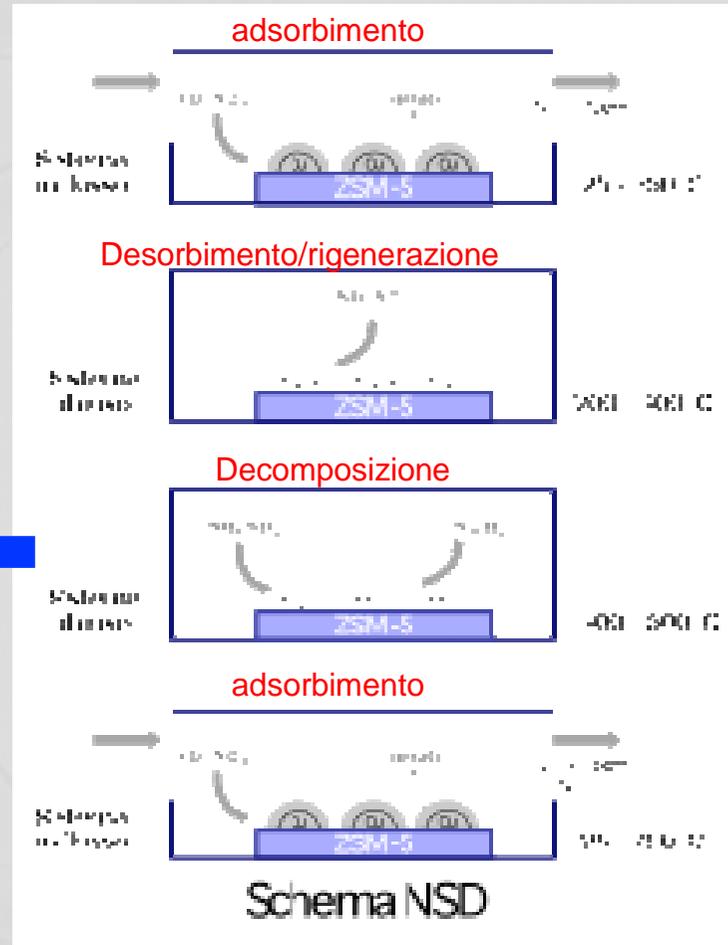
problematiche

- I limiti cinetici per la decomposizione di NO
- superati con processo ciclico (adsorbimento + decomposizione).

vantaggi

- Cu-ZSM5 sia per adsorbimento che per decomposizione
- No agenti riducenti (rigenerazione semplificata)
- No metalli nobili
- nella rigenerazione del sorbente e' riscaldato solo il solido

- L'adsorbimento seguito dalla rigenerazione del sorbente consente di trasferire l'NO in correnti prive di agenti disattivanti per la Cu-ZSM5
- elevati tempi di contatto che consentono una conversione completa degli NO_x in N₂ e O₂.
- Utilizzo anche in impianti di potenza (no alternanza condizioni povere/ricche)

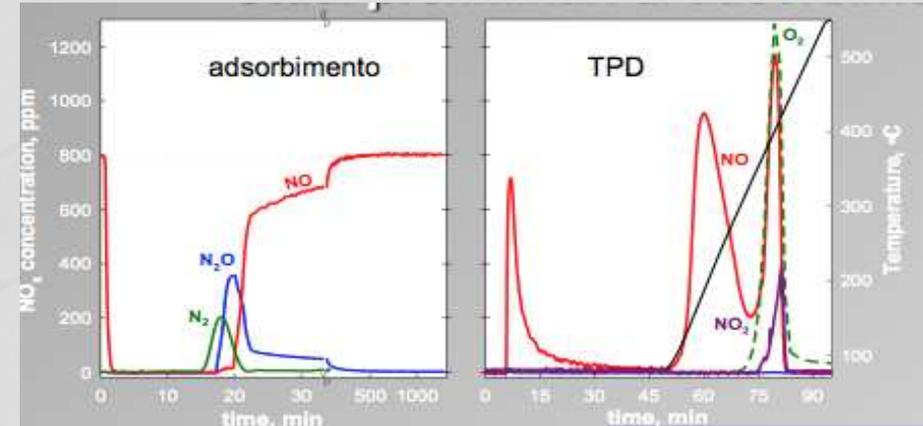


NOx Storage/decomposition-Studi preliminari

adsorbimento di NO

I principali parametri analizzati sono:

- Tempo di esposizione
- Temperatura
- Concentrazione di NO
- Co-presenza di O₂ e H₂O



temperature programmed desorption

**Adsorbimento di NO
paragonabile o anche
maggiore di quello che si
realizza con i sistemi Pt-
BaO usati per la NOx
storage/reduction**

	Adsorption (mmol/g _{cat})			
	pre-reduced		pre-oxidized	
	NO only	NO+O ₂	NO only	NO+O ₂
NO _{uptake}	404	291	126	173
N ₂ O _{prod}	107	4	9	1
N ₂ _{prod}	7	-	3	-
NO _{nde}	176	282	103	171
Purging + TPD (mmol/g _{cat})				
NO _{des}	206	113	104	79
NO _{rev}	40	9	31	8
NO _{HT}	57	102	27	73
NO _{2HT}	20	152	11	131
O _{2HT}	74	140	53	132
NO _{HT} /O _{2HT}	0.8	0.7	0.6	0.6

Prosecuzione dello studio

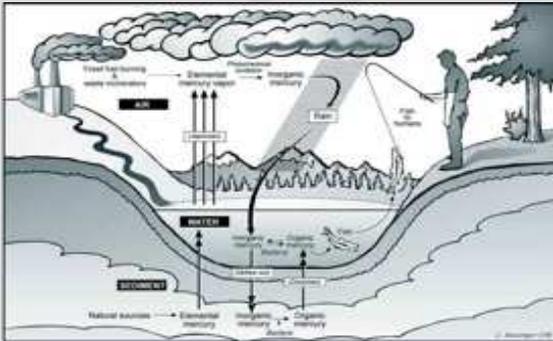
- Realizzazione di un reattore da laboratorio per l'ottimizzazione del processo ciclico

Attività

- ▶ Produzione e caratterizzazione di solidi carboniosi commerciali nanometrici (100-200 nm)
- ▶ Sviluppo di un sistema innovativo di abbattimento degli NO_x
- ▶ **Sviluppo di un sistema innovativo di abbattimento del mercurio**
 - In collaborazione con:
 - prof. A. Lancia, Dip. di Ingegneria Chimica - Università Federico II, Napoli
 - Prof. Herek L. Clack, Dep. of Mechanical, Materials, and Aerospace Engineering, Illinois Institute of Technology, Chicago, USA
- ▶ Riduzione di ossigeno e gas incondensabili mediante Post-combustione controllata per la purificazione di correnti di CO₂
- ▶ processo di abbattimento di particolati per mezzo di condensazione di vapor d'acqua

Sviluppo di un sistema innovativo di abbattimento del mercurio

Motivazioni

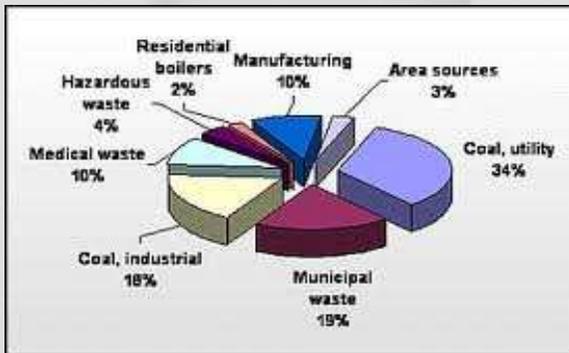


bioaccumulazione

ottimizzazione di tecniche relative ad altri inquinanti
(SO_x, NO_x, particolato)

Wet FGD system
Selective catalytic reduction
Spray dryer adsorber

Strategie di controllo



evate emissioni antropogeniche, principalmente da carbone

specifiche

carboni attivi
non rigenerabili
ceneri non utilizzabili
Basse temperature di lavoro

sorbenti non carboniosi

Rgenerabili (riutilizzo ciclico)
Maggiori temperature di lavoro

Sviluppo di un sistema innovativo di abbattimento del mercurio

► Risultati conseguiti:

- il sorbente a base di manganese è dotato di proprietà di cattura del mercurio superiori a quello basato sul rame
- Le prove di desorbimento in TPD a 550°C hanno mostrato la completa rigenerabilità del sorbente a base di manganese, anche per più cicli consecutivi di adsorbimento-desorbimento. Il sorbente sembra non presentare proprietà catalitiche di ossidazione del mercurio, nelle condizioni operative investigate.
- E' stata modificata la formulazione del sorbente in modo da aumentarne ulteriormente la capacità di cattura del mercurio e la stabilità soprattutto alle temperature più elevate (> 300 °C), mediante l'aggiunta in piccole quantità di metallo nobile (platino). I metalli nobili, infatti sono dotati di elevata capacità di cattura di Hg per amalgamazione e di elevata stabilità con la temperatura.

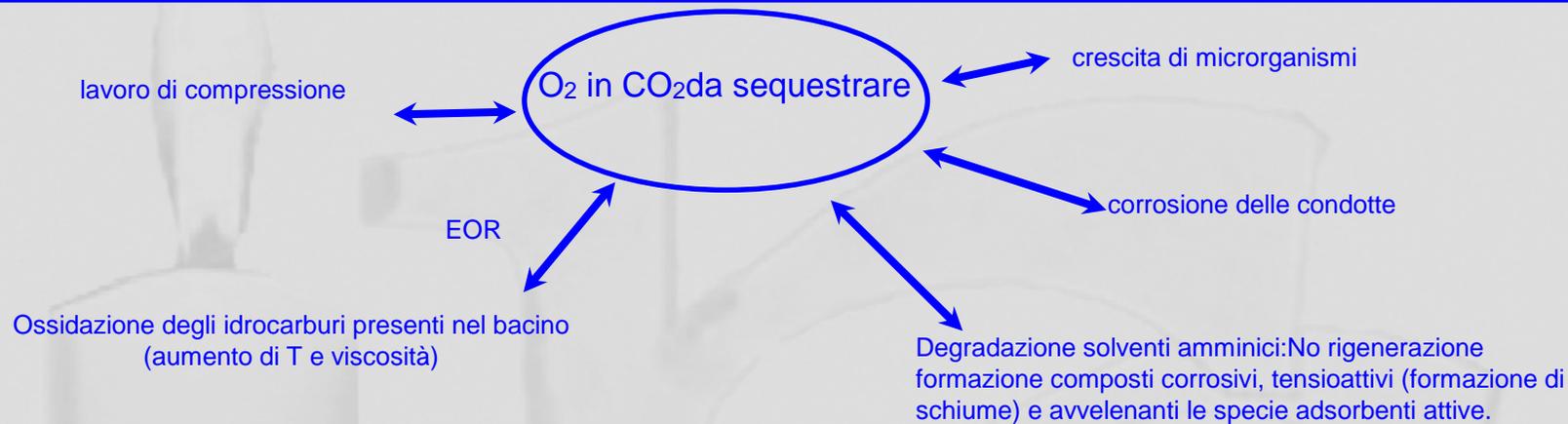
► Attività Futura:

- Valutazione delle proprietà in condizioni di funzionamento realistico

Attività

- ▶ Produzione e caratterizzazione di solidi carboniosi commerciali nanometrici (100-200 nm)
- ▶ Sviluppo di un sistema innovativo di abbattimento degli NO_x
- ▶ Sviluppo di un sistema innovativo di abbattimento del mercurio
- ▶ Riduzione di ossigeno e gas incondensabili mediante Post-combustione controllata per la purificazione di correnti di CO_2
- ▶ processo di abbattimento di particolati per mezzo di condensazione di vapore d'acqua

Riduzione di ossigeno e gas incondensabili mediante Post-combustione controllata per la purificazione di correnti di CO₂



non è regolamentato ma la
concentrazione richiesta è inferiore a 10ppm



Obiettivo

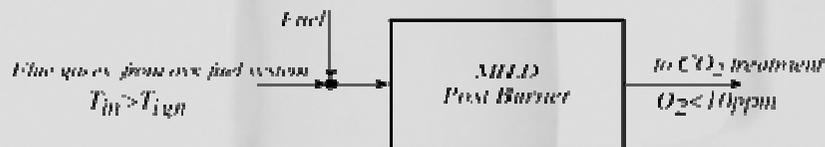
Realizzazione di un processo di Post-Combustione controllata per incrementare la purezza delle correnti di CO₂ (O₂ ed altri incondensabili = ordine ppm)

Vantaggi:

- Economico e flessibile; Incremento dell'efficienza dell'impianto (Heat Recovery).
- Utilizzo quantità controllate di combustibili
- Basse concentrazioni iniziali
- Potenziali condizioni di lavoro estreme

Svantaggi:

- Utilizzo quantità controllate di combustibili
- Basse concentrazioni iniziali
- Potenziali condizioni di lavoro estreme

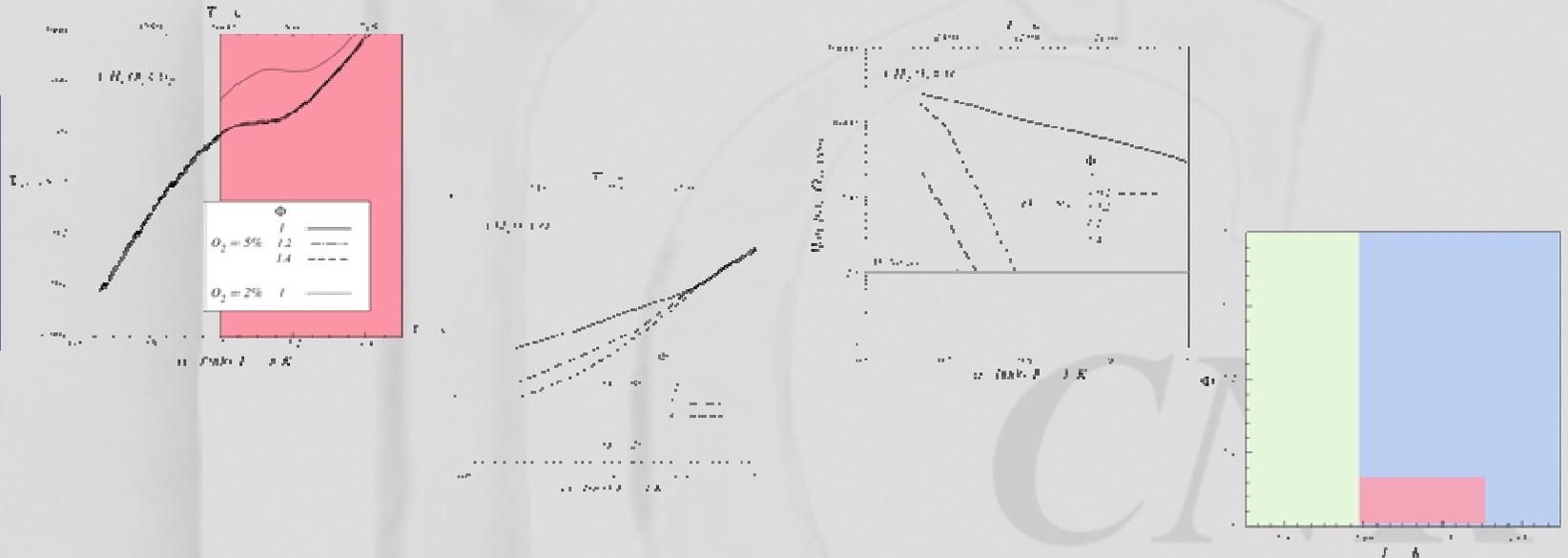


Riduzione di ossigeno e gas incondensabili mediante Post-combustione controllata per la purificazione di correnti di CO₂

Attività

- Analisi cinetica del processo ossidativo per la Definizione della pratica realizzabilità
 - Valutazione dei tempi caratteristici (ignizione ed reazione)
 - Individuazione delle condizioni ottimali di lavoro (temperature, tipologia di combustibile, rapporti combustibile/comburente,)

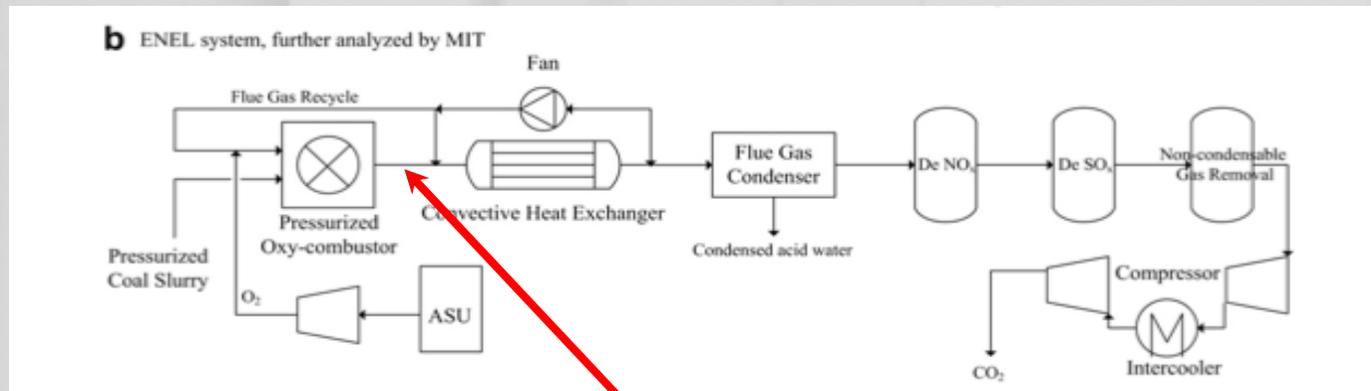
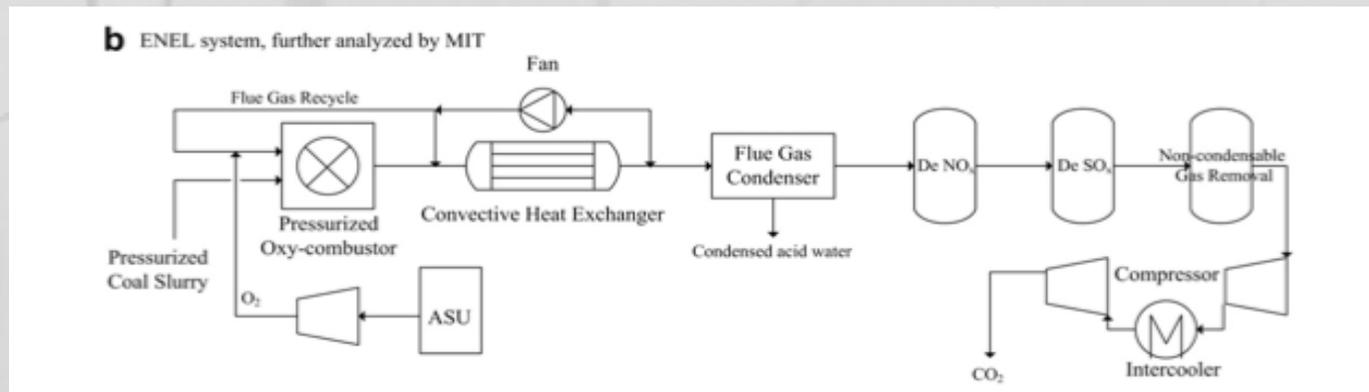
Specie	Target (ppm)
O ₂	10
H ₂	100
CO	1000
CH ₄	/



- Progettazione di un Post-Combustore in scala da laboratorio

Riduzione di ossigeno e gas incondensabili mediante Post-combustione controllata per la purificazione di correnti di CO₂

- ▶ La post-combustione controllata troverebbe la sua naturale applicazione negli impianti di ossicombustione (sia a polverino di carbone che a gas naturale).



Mild Post-Burner

Attività

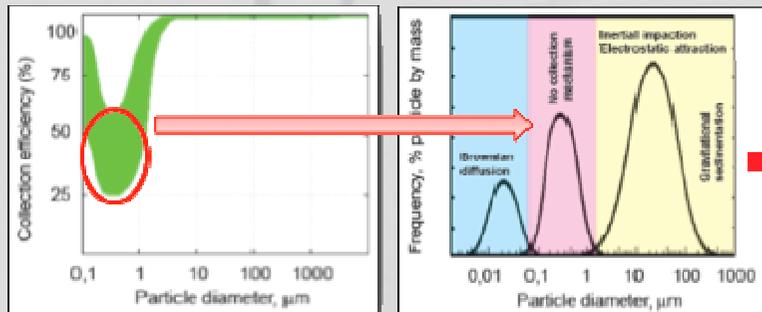
- ▶ Produzione e caratterizzazione di solidi carboniosi commerciali nanometrici (100-200 nm)
- ▶ Sviluppo di un sistema innovativo di abbattimento degli NO_x
- ▶ Sviluppo di un sistema innovativo di abbattimento del mercurio
- ▶ Riduzione di ossigeno e gas incondensabili mediante Post-combustione controllata per la purificazione di correnti di CO_2
- ▶ **Processo di abbattimento di particolati per mezzo di condensazione di vapor d'acqua**

In collaborazione con:

- prof. A. Cavaliere, Dip. di Ingegneria Chimica - Università Federico II, Napoli

Processo di abbattimento di particolati per mezzo di condensazione di vapor d'acqua

I sistemi di abbattimento di particolato tradizionali non sono efficienti nel campo dimensionale tra 0,1 ed 1 micron



Obiettivo

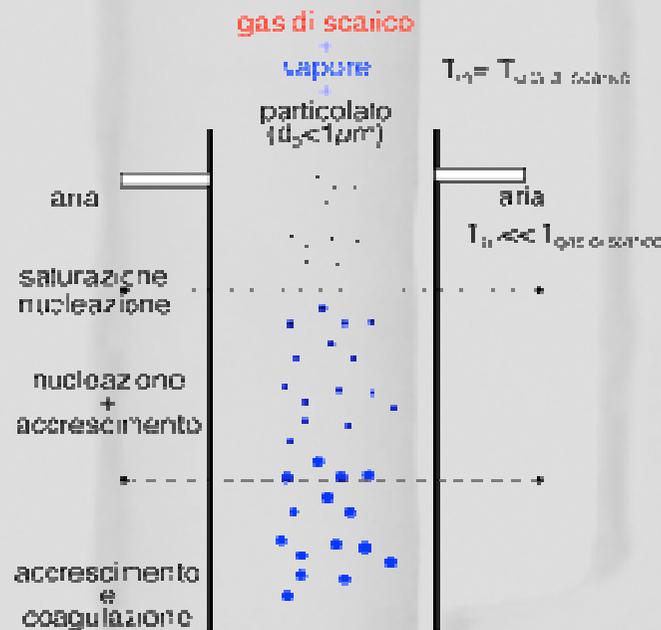
lo sviluppo e prova di una tecnica di abbattimento del particolato submicronico, mediante accrescimento dimensionale per condensazione di vapor d'acqua

- I fini costituiscono in questo caso i nuclei di condensazione. La velocità di nucleazione e accrescimento dipende:

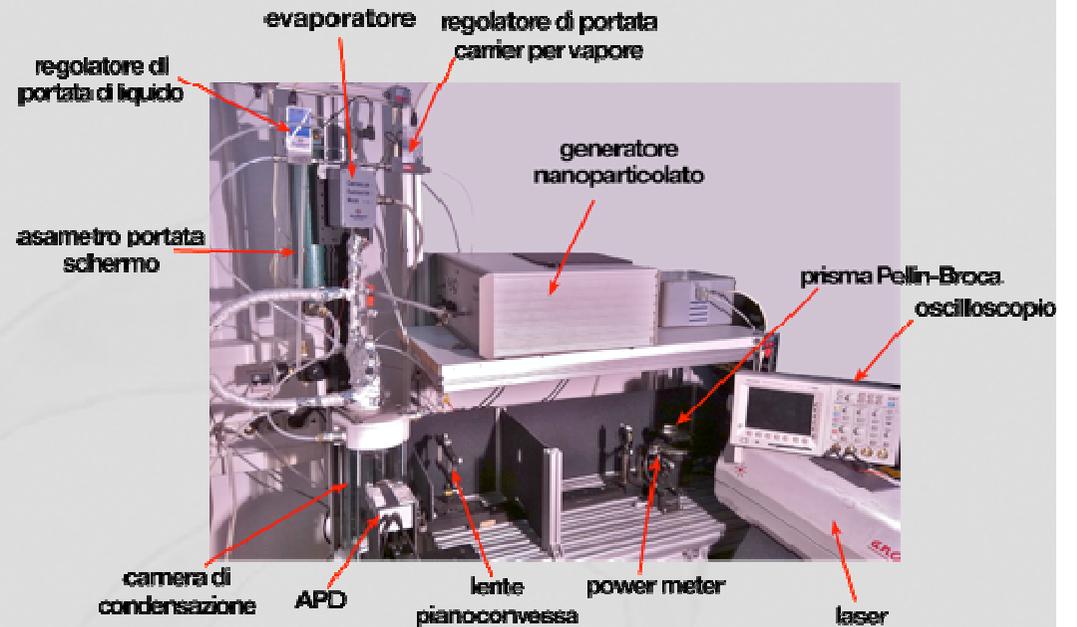
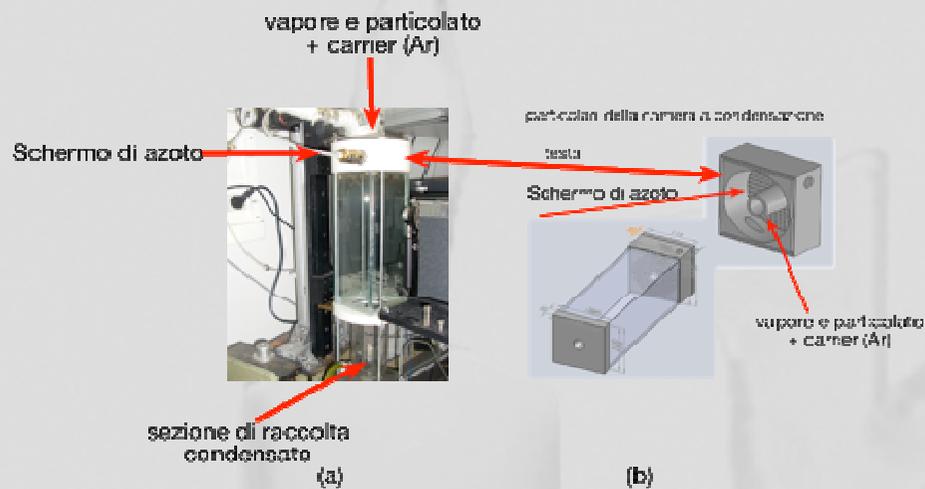
dai parametri di processo
(T, X_{H_2O})

dalla natura e dalle caratteristiche delle
particelle

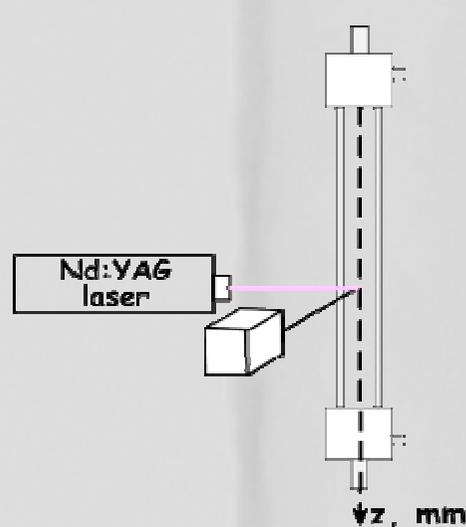
studio teorico e sperimentale per la valutazione della efficienza di
abbattimento



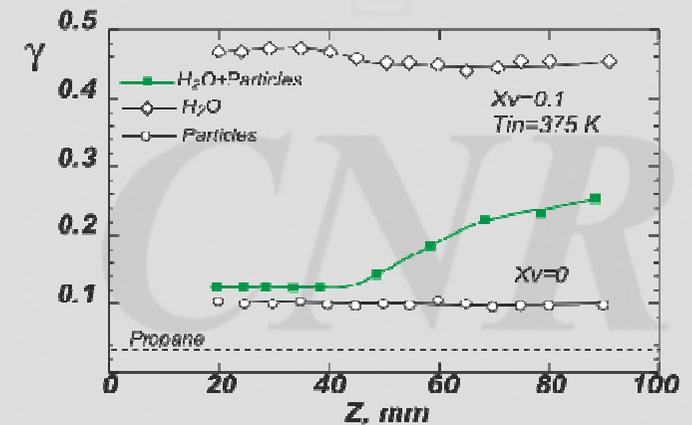
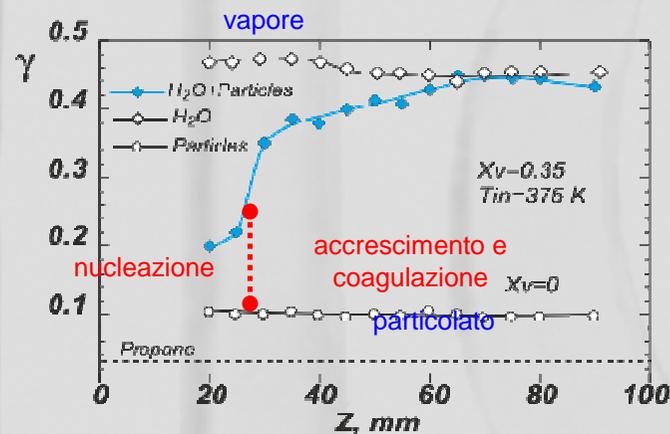
Impianto sperimentale



camera a condensazione



misura della intensità di scattering elastico (I_{vv} e I_{hh}) lungo z



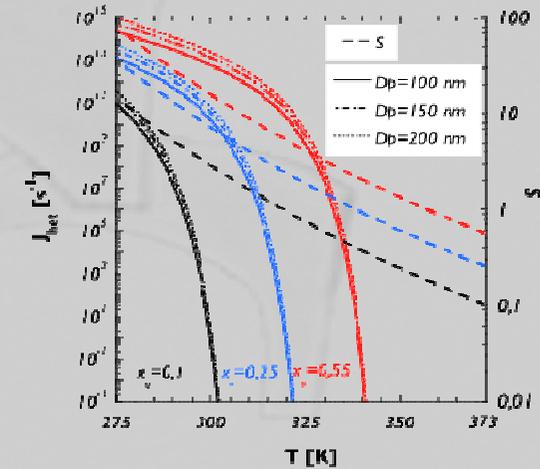
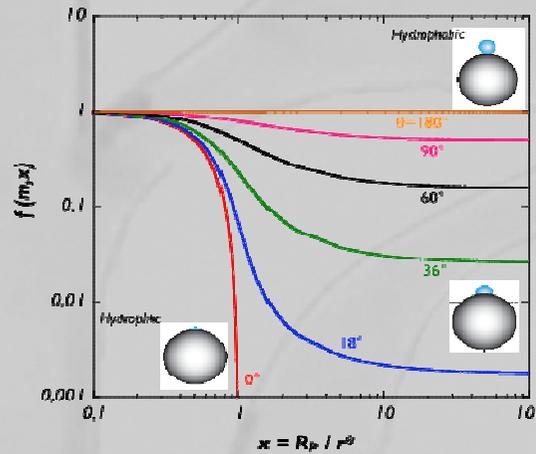
calcolo del rapporto di polarizzazione

$$\gamma = \frac{I_{HH}}{I_{VV}}$$

processo di abbattimento di particolati per mezzo di condensazione di vapor d'acqua

- ▶ Valutazione della
- velocità di nucleazione eterogenea

$$J = K \exp(\Delta G f(\theta, x))$$



- Efficienza al variare:
 - Temperatura di lavoro
 - concentrazione del vapore
 - dimensione del particolato
 - natura del particolato

CNR