



Ricerca di Sistema elettrico

Screening sperimentale e selezione di metalli per la produzione di idrogeno mediante cicli termochimici della famiglia dello zolfo con reagenti solidi

S. Sau, A.C. Tizzoni, N. Corsaro, A. Spadoni, T. Delise, E. Mansi,
A. Fontanella, M. Lanchi, L. Turchetti

SCREENING SPERIMENTALE E SELEZIONE DI METALLI PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO MEDIANTE CICLI TERMOCHIMICI DELLA FAMIGLIA DELLO ZOLFO CON REAGENTI SOLIDI

S. Sau, A.C. Tizzoni, N. Corsaro, A. Spadoni, M. Lanchi, L. Turchetti (TERIN/STSN/SCIS)
E. Mansi (FSN/FISS/SNI)
A. Fontanella (TERIN/STSN)
T. Delise (SSPT/PROMAS/TEMAF)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: Power to gas

Linea di attività: Screening sperimentale e selezione dei metalli per la produzione di idrogeno mediante cicli termochimici della famiglia dello zolfo con reagenti solidi

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Luca Turchetti ENEA

Ringraziamenti

Si ringrazia il dipartimento di chimica dell'Università di Tor Vergata (in particolare la Sig.ra Cadia D'Ottavi) per la preziosa assistenza fornita riguardo l'analisi XRD delle fasi solide.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
1.1 I CICLI TERMOCHIMICI.....	5
1.2 IL CICLO ZOLFO-IODIO.....	8
1.3 VARIANTE DI PROCESSO ENEA.....	9
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	13
2.1 VERIFICA DELLA FATTIBILITÀ TECNICA DELLE REAZIONI DEL CICLO INNOVATIVO IN ESAME.....	13
2.1.1 <i>Materiali e metodi sperimentali utilizzati</i>	13
2.2 REAZIONI SCHEMA I.....	13
2.2.1 <i>Reazione fra metallo e acido solforico a produrre idrogeno - reazione I2</i>	13
2.2.2 <i>Reazione fra ossidi metallici e acido solforico - reazione I3</i>	15
2.2.3 <i>Decomposizione del solfato metallico a produrre ossigeno - reazione I4</i>	16
2.2.4 <i>Reazione fra ossidi metallici e acido iodidrico- reazione I5 (II4)</i>	19
2.2.5 <i>Decomposizione ioduri metallici -reazione I6 (II5 - III5)</i>	21
2.3 REAZIONI SCHEMA II.....	23
2.3.1 <i>Reazione fra metalli e acido iodidrico - reazione II4</i>	23
2.4 REAZIONI SCHEMA III.....	24
2.4.1 <i>Reazione fra stagno e vapore - reazione III7</i>	24
2.5 RIASSUNTO DEL LAVORO SPERIMENTALE SVOLTO.....	26
2.6 CONSIDERAZIONI FINALI SU UN CICLO WATER SPLITTING BASATO SULLO STAGNO E LAVORO FUTURO.....	26
3 CONCLUSIONI.....	27
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	28
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	30

Sommario

Da ormai diversi decenni l'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico, e non solo come materia prima dell'industria di processo, è considerato un passaggio chiave per favorire il processo di transizione verso la decarbonizzazione dei sistemi energetici.

In particolare negli ultimi anni, sulla spinta dell'emergenza ambientale e climatica, al fine di favorire il superamento dei combustibili fossili e la penetrazione delle fonti rinnovabili nei sistemi energetici/industriali, lo studio di processi produttivi sostenibili dell'idrogeno che utilizzino materie prime e fonti di energia rinnovabili, sta assumendo crescente importanza.

Infatti, affinché l'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico risulti pienamente sostenibile, è necessario azzerare le emissioni di anidride carbonica nella fase di produzione. A questo scopo l'utilizzo della fonte solare per la generazione dell'idrogeno è una delle principali opzioni attualmente considerate e la tecnologia più affermata si basa sull'elettrolisi dell'acqua con energia proveniente da impianti fotovoltaici. Un'altra possibile opzione è rappresentata dai cicli termochimici di scissione dell'acqua, generalmente indicati come WSTC (Water Splitting Thermochemical Cycles), alimentati da impianti solari a concentrazione, che, pur essendo ancora in fase iniziale di sviluppo, possono svolgere in un prossimo futuro e in ambiti specifici un ruolo complementare, se non sostitutivo, rispetto all'elettrolisi dell'acqua. In particolare i cicli termochimici, diversamente dall'elettrolisi, sono potenzialmente idonei a produzioni massive, beneficiando dell'economia di scala, e possono essere alimentati termicamente anche da cascami termici provenienti da lavorazioni industriali.

Tra i molti cicli termochimici proposti in letteratura, particolare interesse rivestono i processi che si basano sul sistema Zolfo-Iodio, caratterizzati da temperature operative tecnologicamente accessibili (inferiori a 850°C) e materiali largamente diffusi e facilmente reperibili; accanto ai diversi vantaggi, questi processi presentano alcune criticità legate alla separazione dei prodotti di reazione, che ne penalizzano gli sviluppi applicativi. Per superare tali criticità ENEA ha di recente individuato alcune possibili varianti di processo su cui costruire un nuovo ciclo, basate sulla sostituzione degli acidi (solfurico e iodidrico) con sali insolubili. In tal modo si semplificano le operazioni di separazione dei prodotti dai reagenti nelle diverse reazioni chimiche coinvolte nel ciclo. Per raggiungere tale obiettivo occorre individuare le specie metalliche più idonee a formare i sali in sostituzione degli acidi come produttori di idrogeno e ossigeno, e definire in dettaglio le diverse fasi separative. Occorre quindi verificare sperimentalmente le opzioni ritenute più promettenti, in termini di sali insolubili, e caratterizzare quantitativamente le reazioni chimiche di interesse.

L'attività di screening sperimentale e la selezione dei metalli, oggetto del presente lavoro, costituisce la prima fase dello sviluppo di un innovativo ciclo termochimico e pone le basi per una dettagliata progettazione di processo. L'attività sperimentale si incentra sulla verifica sperimentale delle diverse reazioni chimiche che costituiscono il ciclo modificato, al fine di caratterizzarne l'entalpia di reazione, la resa effettiva e alcuni elementi della cinetica di reazione. Nel presente rapporto vengono discusse le scelte di base e vengono poi descritte le prove svolte. Inoltre vengono proposte metodiche sperimentali, strumentazione e metodi di validazione da impiegare nel prosieguo della linea progettuale. I risultati ottenuti rappresentano un data-base funzionale alla progettazione di nuovi cicli termochimici basati sull'utilizzo dello zolfo e alla valutazione dell'efficienza energetica di trasformazione del calore in idrogeno.

1 Introduzione

L'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico è ritenuto un elemento chiave per la progressiva decarbonizzazione dei sistemi energetici ed industriali: la sua combustione non produce emissione di anidride carbonica e, mediante la tecnologia elettrochimica delle celle a combustibile, la conversione in energia elettrica è più efficiente rispetto ai motori termici. Inoltre la produzione di idrogeno da fonti rinnovabili può fungere da accumulo chimico dell'energia prodotta da sorgenti di tipo intermittente, come la sorgente solare [1], [2].

Non essendo di fatto disponibile in natura allo stato libero, l'idrogeno può essere prodotto sia da materia prima fossile attraverso processi convenzionali di trasformazione, tra cui il reforming, l'ossidazione parziale, la gassificazione e i processi fermentativi di biomasse, sia dalla scissione diretta dell'acqua attraverso l'elettrolisi alcalina o i cicli termochimici [3][4][5].

Ad oggi, la quasi totalità (96%) [6] dell'idrogeno per uso industriale è prodotta a partire da combustibili fossili attraverso processi convenzionali fortemente endotermici, con l'emissione di oltre 8 tonnellate di anidride carbonica per tonnellata di idrogeno prodotto; tali emissioni sono dovute sia alle reazioni chimiche che caratterizzano il processo di formazione dell'idrogeno, sia alla combustione di fonti carboniose, necessaria per sostenere termicamente il processo. Affinché l'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico risulti pienamente sostenibile, è necessario ridurre le emissioni di anidride carbonica anche nella fase di generazione attraverso l'integrazione delle fonti rinnovabili nei processi produttivi. In particolare, l'utilizzo della fonte solare è una delle principali opzioni attualmente considerate.

Sia i processi che utilizzano l'acqua come fonte primaria, che quelli che utilizzano una fonte carboniosa (di tipo fossile o biologica) possono essere alimentati con cascami termici di processi industriali o con il calore ad alta temperatura prodotto da impianti solari a concentrazione, e/o con l'energia elettrica prodotta dal fotovoltaico e eolico, a seconda del processo considerato.

L'elettrolisi alcalina dell'acqua, alimentata da energia elettrica prodotta da impianti fotovoltaici e/o eolici, rappresenta al momento l'alternativa più concreta ai processi convenzionali basati su fonte fossile, essendo la tecnologia degli elettrolizzatori sufficientemente matura e affidabile. Nonostante l'adeguata maturità degli elettrolizzatori per applicazioni industriali, quella relativa alle applicazioni energetiche è inferiore [7]. In particolare, la performance in regime dinamico e la resistenza a frequenti cicli avvio-arresto degli elettrolizzatori, devono essere migliorati per consentirne l'uso in tale campo di applicazione. Si segnala comunque che ad oggi risultano installati in Europa circa 24 MW di impianti di elettrolisi per la produzione di H₂ da fonte solare e circa 500 MW da fonte eolica

Una soluzione alternativa per la generazione di idrogeno dall'acqua, fortemente innovativa ma ancora in una fase iniziale di sviluppo, è l'utilizzo di cicli termochimici alimentati da calore ad alta temperatura (maggiore di 600°C e fino ad oltre 1000°C) [4] [5]. Tale soluzione può rappresentare una opzione complementare rispetto all'elettrolisi dell'acqua, nel caso siano disponibili fonti termiche locali, quali calore di scarto prodotto da processi produttivi industriali/sistemi energetici ad alta temperatura o energia termica da impianti solari a concentrazione, e potendosi avvalere di componentistica di processo "convenzionale", potenzialmente soggetta ai vantaggi competitivi della produzione centralizzata su larga scala.

1.1 I cicli termochimici

Nei cicli termochimici la produzione di idrogeno è ottenuta dalla scissione dell'acqua in idrogeno e ossigeno attraverso un processo a più stadi, costituito da una sequenza di reazioni chimiche che generano e consumano ciclicamente gli stessi composti a spese di calore a temperature in genere comprese tra 800 e 1500 °C [4]. I cicli termochimici di maggiore interesse hanno temperature non superiori ai 900°C e si prestano

ad essere alimentati sia da impianti solari a concentrazione, sia da reattori nucleari di IV generazione tipo HTGR (High Temperature Gas Reactor), sia da cascami termici di processi industriali.

Le molecole d'acqua vengono scisse in ossigeno e idrogeno mediante due fondamentali step reattivi: i) la riduzione dell'acqua da H₂O a H₂ mediante ossidazione di un'altra specie chimica; ii) la riduzione della specie chimica precedentemente ossidata mediante dissociazione termica con produzione di ossigeno. Il secondo step reattivo è endotermico e la trasformazione complessiva risulta essere:



In letteratura sono stati proposti circa un centinaio di cicli termochimici, con oltre 800 fonti bibliografiche raccolte e organizzate in database. I cicli termochimici considerati più promettenti sono raggruppabili in quattro differenti categorie:

- cicli basati sullo zolfo [4][5][9][10][11] ;
- cicli basati su calcio e bromo [12];
- cicli a ossidi metallici [13] [14] [15] [16];
- cicli a ferriti miste [17].

In letteratura sono stati proposti anche cicli "ibridi", in cui oltre alle reazioni termochimiche sono presenti reazioni elettrochimiche, come il cosiddetto ciclo "Westinghouse" [9] o, ad esempio, il ciclo Rame-Cloro [18], in cui il rame viene ciclicamente ossidato a cloruro di rame, e poi rigenerato mediante elettrolisi. Il processo comprende altre due reazioni, una delle quali consente il rilascio di ossigeno. Il principale vantaggio dei cicli ibridi è la limitazione delle temperature operative rispetto ai cicli termochimici "puri", che possono richiedere livelli termici superiori a 1000°C; di contro ai cicli ibridi ovviamente si associa un consumo di energia elettrica che non è trascurabile, anche se inferiore rispetto all'elettrolisi diretta dell'acqua.

I cicli basati sullo zolfo hanno in comune la reazione di decomposizione ad alta temperatura dell'acido solforico in SO₂ e H₂O, e tra questi uno dei più noti è il ciclo Zolfo-Iodio, descritto di seguito nel dettaglio.

Tra i cicli a base di calcio e cromo il più conosciuto è il ciclo UT-3, sviluppato dall'Università di Tokyo a partire dal 1970 [12]. Esso si compone di quattro principali reazioni illustrate in **Tabella 1**.

Tabella 1 – Reazioni schematiche del ciclo UT-3

$CaBr_2 + H_2O \rightarrow CaO + HBr$	(2)
$FeBr_2 + H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + HBr + H_2$	(3)
$Fe_3O_4 + HBr \rightarrow 3FeBr_2 + H_2O + Br_2$	(4)
$CaO + Br_2 \rightarrow CaBr_2 + O_2$	(5)

I diversi step reattivi avvengono in quattro diversi reattori a letto fisso del tipo solido-gas, a rotazione rigenerati attraverso lo switch dei gas in ingresso. Gli aspetti critici sono legati alla bassa cinetica della prima reazione, che comporta un rallentamento dell'intero ciclo, e alla necessità di invertire periodicamente il flusso dei gas nei letti fissi dei quattro reattori per limitare i fenomeni di saturazione.

Nei cicli a ossidi metallici la dissociazione dell'acqua avviene attraverso due soli step reattivi: il primo, endotermico, comporta la dissociazione dell'ossido metallico nel metallo o in un ossido "ridotto", con formazione di ossigeno; il secondo step, esotermico, consiste nell'idrolisi del metallo formato in precedenza, per dare idrogeno.

In letteratura sono stati proposti diversi cicli di questo tipo, di cui solo alcuni risultano interessanti dal punto di vista applicativo, come il ciclo ZnO/Zn e il ciclo Fe₃O₄/FeO. A titolo esemplificativo, il ciclo ZnO/Zn è composto dalle reazioni riportate in **Tabella 2**.

Tabella 2 – Reazioni schematiche del ciclo ZnO-Zn

$ZnO \rightarrow Zn + O_2$	(6)
$ZnO + H_2O \rightarrow ZnO + H_2$	(7)

I principali limiti di questo ciclo sono associati all'elevata temperatura richiesta per la dissociazione dell'ossido di zinco in zinco e ossigeno (>1200°C) e alla difficoltà di realizzare un quenching rapido per la separazione di zinco e ossigeno in forma gassosa, evitandone la ricombinazione fortemente esotermica al ridursi della temperatura.

Nel ciclo a ferriti miste viene utilizzata ferrite di manganese e carbonato di sodio e la dissociazione dell'acqua avviene mediante due reazioni: nella prima, l'ossigeno dell'acqua viene catturato dal reticolo cristallino della forma ridotta di un ossido metallico MO_{red} (in questo caso $MnFe_2O_4$); nella seconda, il rilascio di ossigeno da parte della specie ossidata MO_{ox} (in questo caso $Na(Mn_{1/3}Fe_{2/3})O_2$) rigenera i reagenti iniziali. Tale processo ha il vantaggio dell'intrinseca semplicità del sistema chimico, che è rappresentato da una fase gassosa, in continuo ricircolo, e una fase solida fissa. Il principale limite risiede nelle elevate temperature operative, che, in questa famiglia di processi, sono generalmente comprese nell'intervallo 1100-1600 °C; ciò impedisce l'utilizzo di materiali costruttivi convenzionali per i reattori. L'attività svolta da ENEA su tale ciclo [19] [20], tuttavia, ha permesso di sviluppare materiali compositi costituiti da ferriti di manganese nano-particellari (2-20 nm) e carbonato di sodio, che hanno mostrato reattività chimica stechiometrica a 750°C, consentendo la riduzione degli stress termomeccanici del reattore e l'uso di materiali più convenzionali per la sua realizzazione. Le reazioni del ciclo ferriti miste sono riportate in **Tabella 3**.

Tabella 3 – Reazioni schematiche del ciclo ferriti miste

$2MnFe_2O_4 (s) + 3Na_2CO_3 (s) + H_2O \rightarrow 6Na(Mn_{1/3}Fe_{2/3})O_2(s) + 3CO_2(g) + H_2(g)$	(8)
$6Na(Mn_{1/3}Fe_{2/3})O_2(s) + 3CO_2(g) \rightarrow 2MnFe_2O_4 (s) + 3Na_2CO_3 (s) + 0.5O_2$	(9)

1.2 Il ciclo Zolfo-Iodio

Nel ciclo Zolfo-Iodio la produzione dell'idrogeno si ottiene dalla decomposizione termica dell'acido iodidrico (HI), mentre l'ossigeno è ottenuto dal cracking termocatalitico dell'acido solforico [21]. Lo step centrale del ciclo è la reazione di Bunsen, dove l'anidride solforosa (SO₂) si ossida ad acido solforico (H₂SO₄) e si ricostituisce l'acido iodidrico per riduzione dello iodio. Le reazioni del ciclo Zolfo-Iodio sono riepilogate in **Tabella 4** e il flusso dei reagenti tra i diversi step reattivi è schematizzato in **Figura 1**.

Tabella 4 – Schema delle reazioni del ciclo Zolfo-Iodio (S-I)

REAZIONE	FORMULA	TEMPERATURA [°C]	
decomposizione acido iodidrico	$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$	300-700	(10)
generazione acidi (Bunsen)	$I_2 + SO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2HI + H_2SO_4$	20-120	(11)
decomposizione acido solforico	$H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2O + SO_2 + \frac{1}{2}O_2$	800-900	(12)

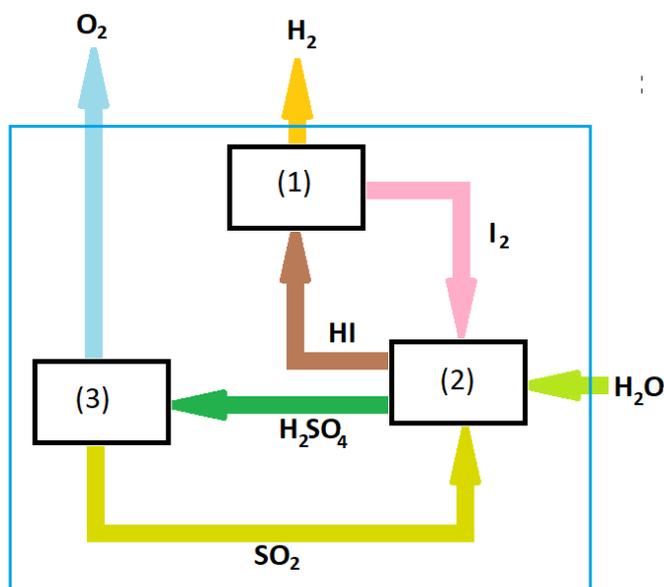


Figura 1- Flusso dei reagenti nel ciclo Zolfo-Iodio

Il punto di forza di tale ciclo è l'uso di intermedi in forma liquida o gassosa, facilmente movimentabili all'interno di un impianto. Inoltre il ciclo Zolfo-Iodio presenta i seguenti vantaggi:

- utilizzo di prodotti di ampia diffusione e poco costosi;
- temperatura massima (900°C) compatibile con materiali e tecnologie di comune uso industriale;
- produzione di idrogeno e ossigeno in step diversi, evitando la possibilità di ricombinazione, con perdite di resa e rischio di esplosione.

A fronte di questi vantaggi, il processo Zolfo-Iodio presenta alcuni aspetti critici legati alla complessità e dispendio energetico delle operazioni separative. In particolare la separazione degli acidi a valle della reazione di Bunsen risulta particolarmente onerosa, dovendo introdurre forti eccessi stechiometrici di iodio

e di acqua [22] [23] per indurre la formazione di due fasi liquide immiscibili: una soluzione di acido iodidrico, iodio e acqua, e una soluzione di acido solforico. Le difficoltà sono prevalentemente legate alla purificazione delle fasi e alla separazione dell'acido iodidrico dall'eccesso di iodio [21][24][25][26]. Entrambe le reazioni di decomposizione termica degli acidi sono limitate sia dal punto di vista termodinamico che cinetico: in particolare la resa in idrogeno a partire dalla decomposizione dell'HI è inferiore al 20% (in corrispondenza di 500°C), con piccole variazioni con la temperatura [27][28]. Ne consegue che un impianto di produzione industriale richiede necessariamente l'utilizzo di catalizzatori operativi ad alta temperatura, con notevoli problemi tecnologici per la resistenza e la stabilità dei materiali.

1.3 Variante di processo ENEA

Al fine di superare i limiti associati alla reazione "classica" di Bunsen, operata con eccesso di iodio e acqua, ENEA ha sviluppato e brevettato una variante di processo basata sull'utilizzo di sali insolubili in sostituzione degli acidi, ossia solfati e ioduri al posto di acido solforico e acido iodidrico, rispettivamente; ciò comporta, di fatto, la sostituzione degli ioni idrogeno con ioni metallici [29][30][31][32][33][34].

In tal modo si riduce l'eccesso di iodio e acqua richiesto dalla reazione di Bunsen "classica", limitando il calore necessario per la concentrazione e separazione degli acidi, e si semplifica la decomposizione termica di solfati e ioduri in assenza di catalizzatore. Inoltre l'idrogeno viene prodotto dalla reazione di un acido con un metallo, con una resa più elevata rispetto alla decomposizione termo-catalitica dell'HI. Gli aspetti meritevoli di approfondimento, ed oggetto del presente lavoro, sono la selezione delle specie metalliche da utilizzare, la verifica sperimentale delle reazioni e la valutazione quantitativa dei diversi sottoprocessi.

Per quanto riguarda la selezione dei metalli più idonei, l'analisi preliminare ha identificato come materiali promettenti il ferro, lo zinco e lo stagno. I criteri di selezione utilizzati sono i seguenti: proprietà chimiche e fisiche delle diverse specie (tra cui alta reattività chimica per ridurre l'uso dei catalizzatori e bassa solubilità in acqua dei rispettivi solfati ed idruri), basso costo, facile reperibilità, e bassa pericolosità e tossicità.

Nel prosieguo del lavoro si ipotizzano tre possibili varianti del ciclo Zolfo-Iodio, associate a diverse modalità di utilizzo dei tre metalli considerati. Il primo ciclo modificato si compone delle reazioni riportate in **Tabella 5**, che a titolo di esempio riportano la stechiometria associata all'uso dello stagno.

Tabella 5 - Reazioni della prima variante di ciclo, nell'ipotesi di utilizzo dello Stagno (schema I)

$(2 + x) H_2O + xI_2 + x SO_2 + y SO_3 \rightarrow 2x HI + 2 H_2SO_4$	$x + y = 2$	[22][23]	(11)
$\frac{x}{2} Sn + x H_2SO_4 \rightarrow \frac{x}{2} Sn(SO_4)_2 + x H_2$		Studiata in questo lavoro	(12)
$(1 - \frac{x}{2}) SnO_2 + (2 - x)H_2SO_4 \rightarrow (1 - \frac{x}{2}) Sn(SO_4)_2 + (2 - x) H_2O$		Studiata in questo lavoro	(13)
$Sn(SO_4)_2 \rightarrow 2 SnO_2 + 2x SO_3 + 2y SO_2 + y O_2$		Studiata in questo lavoro	(14)
$\frac{x}{2} SnO_2 + 2x HI \rightarrow \frac{x}{2} SnI_4 + x H_2O$		Studiata in questo lavoro	(15)
$\frac{x}{2} SnI_4 \rightarrow \frac{x}{2} Sn + x I_2$		Studiata in questo lavoro	(16)

$x H_2O \rightarrow x H_2 + \frac{x}{2} O_2$; ($\frac{x}{x+y}$ è la resa di produzione di H ₂ del ciclo)			

Questa variante di ciclo è del tutto analoga a quanto proposto da ENEA in una precedente pubblicazione [33], in cui il nichel veniva utilizzato per la formazione di sali insolubili. L'utilizzo del nichel è però superato nel presente lavoro e, allo scopo di identificare una soluzione a bassa tossicità ed alta sostenibilità ambientale, viene qui verificata la fattibilità tecnica delle reazioni I2-I6 in presenza di ioni metallici sostitutivi (stagno, ferro e zinco).

La seconda variante di processo si compone delle reazioni riportate in **Tabella 6**, in cui a titolo esemplificativo vengono presi a riferimento lo stagno e il ferro.

Tabella 6 - Reazioni della seconda variante di ciclo, nell'ipotesi di utilizzo di ferro e stagno (schema II)

$(3 + x)H_2O + 2x I_2 + x SO_2 + y SO_3 \rightarrow 4x HI + 3 H_2SO_4$	$x+y=3$	[22][23]	(II1)
$Fe_2O_3 + 3 H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3 H_2O$		[34]	(II2)
$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow x SO_2 + y SO_3 + \frac{x}{2} O_2 + Fe_2O_3$		[32][34]	(II3)
$x Sn + 4x HI \rightarrow x SnI_4 + x H_2$		Studiata in questo lavoro	(II4)
$x SnI_4 \rightarrow x Sn + 2x I_2$		Studiata in questo lavoro	(II5)
$x H_2O \rightarrow x H_2 + \frac{x}{2} O_2$; ($\frac{x}{x+y}$ è la resa di produzione di H ₂ del ciclo)			

Il vantaggio di questa seconda variante è la possibilità di usare due metalli diversi per la produzione di ossigeno (reazioni II2 e II3) e la generazione di idrogeno (II4). Un aspetto critico è però la necessità di separare lo iodio dall'acido iodidrico prima dello step II4 attraverso un processo di distillazione che può risultare oneroso dal punto di vista energetico, soprattutto in presenza di forte eccesso di iodio, come descritto in letteratura [28].

In una terza possibile variante del ciclo, sempre prendendo lo stagno e il ferro a riferimento, al posto dei metalli vengono utilizzati ossidi metallici per la reazione con gli acidi, e l'idrogeno viene prodotto successivamente per reazione fra stagno e vapore (**Tabella 7**). Questa versione del processo in linea torica combina insieme i vantaggi delle precedenti due varianti.

Tabella 7 - Reazioni della seconda variante di ciclo, nell'ipotesi di utilizzo di ferro e stagno (schema III)

$(2x + y)H_2O + x I_2 + x SO_2 + y SO_3 \rightarrow 2x HI + (x + y)H_2SO_4$	$x+y=3$	[22][23]	(III1)
$Fe_2O_3 + (x + y)H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + (x + y)H_2O$		[34]	(III2)
$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow x SO_2 + y SO_3 + Fe_2O_3 + \frac{x}{2} O_2$		[32][34]	(III3)
$\frac{x}{2} SnO_2 + 2x HI \rightarrow \frac{x}{2} SnI_4 + xH_2O$		Studiata in questo lavoro	(III4)
$\frac{x}{2} SnI_4 \rightarrow \frac{x}{2} Sn + x I_2$		Studiata in questo lavoro	(III5)
$xSnO_2 \rightarrow \frac{x}{2} Sn + \frac{x}{2} O_2$		Studiata in questo lavoro	(III6)

<ul style="list-style-type: none"> <u>Utente:</u> $\frac{x}{2} Sn + xH_2O \rightarrow \frac{x}{2} SnO_2 + xH_2$		Studiata in questo lavoro	(III7)
<ul style="list-style-type: none"> <u>Globalmente:</u> $x H_2O \rightarrow x H_2 + \frac{x}{2} O_2$ <p>$\frac{x}{x+y}$ è la resa di produzione di H₂ del ciclo</p>			

Comunque, come riepilogato in **Tabella 8**, ciascuna ipotesi di ciclo presenta in linea di principio vantaggi e criticità che sono oggetto di verifica sperimentale nell'ambito del presente lavoro e nel prosieguo dell'attività.

Tabella 8 - Confronto delle tre opzioni

Ciclo	Vantaggi	Limiti e ulteriori verifiche necessarie
I	Insolubilità e bassa tossicità dello ioduro di stagno formato.	La reazione fra stagno e acido solforico potrebbe da letteratura produrre SO ₂ e non H ₂ e va verificata. La temperatura e la resa della decomposizione dello stagno (IV) solfato è ancora da verificare.
II	Insolubilità e bassa tossicità dello ioduro di stagno formato. La reazione dell'ossido e del solfato di ferro (III) e zinco sono già note e consolidate.	Nella produzione di SnI ₄ l'acido iodidrico deve essere preventivamente separato dallo iodio e quindi richiede un contributo energetico ulteriore.
III	Il ciclo è solo utilizzato per ridurre l'ossido di stagno (IV) a stagno metallico. Lo stagno e il suo ossido possono essere stoccati, con alta densità volumetrica, e trasportati dove e quando necessario.	La reazione fra vapore e stagno è termodinamicamente favorita ma la sua cinetica e resa sono da verificare sperimentalmente (attività secondo anno).

Si osserva in particolare che nella terza variante del ciclo la fase di produzione dell'idrogeno richiede come reagenti acqua e stagno e fornisce come sottoprodotto ossido di stagno, cioè sostanze non tossiche e facilmente maneggiabili. Ciò potrebbe consentire di installare la sezione di generazione di idrogeno direttamente presso l'utente finale, con il sistema Stagno-Ossido di Stagno che funge da vettore energetico, con evidenti vantaggi nel trasporto e nello stoccaggio rispetto all'idrogeno stesso.

Si osserva quindi che al di là dell'obiettivo specifico di questo lavoro, ossia la generazione dell'idrogeno per via termo-chimica, la presente attività di ricerca appare di interesse anche per sviluppi applicativi trasversali, quali l'utilizzo di un materiale intermedio idoneo allo stoccaggio e al trasporto di energia termica rinnovabile.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Verifica della fattibilità tecnica delle reazioni del ciclo innovativo in esame

Al fine di verificare la fattibilità tecnica delle varianti di processo sopra menzionate, nell'ambito del presente lavoro sono stati sperimentalmente investigati i principali step reattivi dei singoli schemi, con una particolare attenzione alle reazioni meno note. Nei paragrafi seguenti verranno forniti dettagli sulle metodologie sperimentali adottate e sui risultati ottenuti, che consentono di individuare le più promettenti opzioni di processo e di indentificare le traiettorie di sviluppo per le future attività.

2.1.1 Materiali e metodi sperimentali utilizzati

I reagenti utilizzati per le attività sperimentali sono di grado analitico: stagno metallico Sn (CAS n.77440-31-5, della Sigma Aldrich), biossido di stagno SnO₂ (CAS n.18282-10-5 della Sigma Aldrich), ossido ferroso FeO (CAS n.1345-25-1 della Sigma Aldrich), acido iodidrico e solforico, entrambi azeotropici (il primo al 57% in peso CAS n.10034-85-2 e il secondo al 96% CAS n.7664-93-9), acquistati da Carlo Erba. Eventuali acidi più diluiti, come, per esempio, acido solforico all'80% in peso, sono stati ottenuti diluendo la soluzione azeotropica.

Le reazioni descritte nei paragrafi seguenti sono state investigate con una termobilancia, funzionante anche come calorimetro differenziale, prodotta da Mettler Toledo, modello DTA/DSC 1. Sono stati inoltre utilizzati crogioli in allumina (70μl) e sono stati impiegati diversi metalli puri (indio, zinco, alluminio, argento) come standard di riferimento per verificare l'accuratezza del funzionamento del calorimetro attraverso il confronto con le entalpie e temperature di fusione.

Il calore specifico del solfato di stagno (IV) e il punto di fusione dello stagno metallico sono stati studiati con un calorimetro a scansione differenziale (DSC) Mettler Toledo, modello DSC1. Nel primo caso sono stati utilizzati crogioli per calorimetria in alluminio (40μl) ed è stato impiegato lo zaffiro come materiale di riferimento a calore specifico noto, seguendo il protocollo DIN51007.

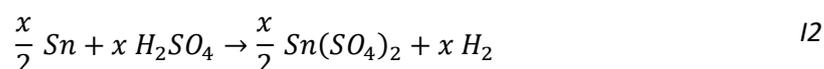
L'idrogeno prodotto da alcune reazioni è stato rilevato qualitativamente utilizzando un micro gas cromatografo Varian (GC4900), equipaggiato con una colonna a setacci molecolari (MS5), idonea alla separazione di gas permanenti, e con un rivelatore a termoconducibilità (TCD).

Gli spettri di diffrazione con raggi X (XRD) sono stati ottenuti con il diffrattometro XRD 3000 Italstructure (Position Sensitive Detector INEL) equipaggiato con sorgente Fe Ka1.

2.2 Reazioni schema I

2.2.1 Reazione fra metallo e acido solforico a produrre idrogeno - reazione I2

In questo step reattivo viene generato idrogeno praticamente puro a temperature relativamente basse (minori di 100°C), come riportato nella reazione (I2) della **Tabella 5**:



Se si confronta questo metodo con la decomposizione dell'acido iodidrico presente nel ciclo S-I "convenzionale" [28], i vantaggi risultano subito evidenti: nel ciclo S-I la dissociazione termica dell'HI, e quindi la produzione di idrogeno, avviene tra 200 e 500°C, richiede la presenza di un catalizzatore e ha una resa limitata dalla termodinamica (intorno al 20%) [28], mentre la reazione I2 si può considerare quantitativa.

In una precedente pubblicazione il nichel metallico era stato considerato a questo scopo [33], ma nel presente lavoro viene verificata la fattibilità tecnica dell'utilizzo di metalli sostitutivi meno tossici e meno inquinanti. La reazione dell'acido solforico con ferro e zinco non è stata esplicitamente investigata, ma, come è tipico per molti metalli, è da ritenere termodinamicamente spontanea e rapida. Un altro aspetto importante di questo step reattivo è la possibilità di produrre un solfato poco solubile nell'ambiente di reazione; per questo motivo lo stagno rappresenta una promettente alternativa al nichel, grazie alla prevista bassa solubilità dei relativi solfati in soluzione acquosa di acido solforico [35]. Secondo la letteratura scientifica [35], la formazione di uno dei due solfati di stagno (stagno(II) e stagno (IV)) dipende principalmente dal tempo di reazione e dalla concentrazione dell'acido solforico nell'ambiente di reazione. Nel presente lavoro è stato verificato che la reazione dello stagno metallico con H₂SO₄ all'80% in peso, a circa 100°C, porta alla produzione di idrogeno e alla prevalente formazione di SnSO₄ (Figura 2 e Figura 3).

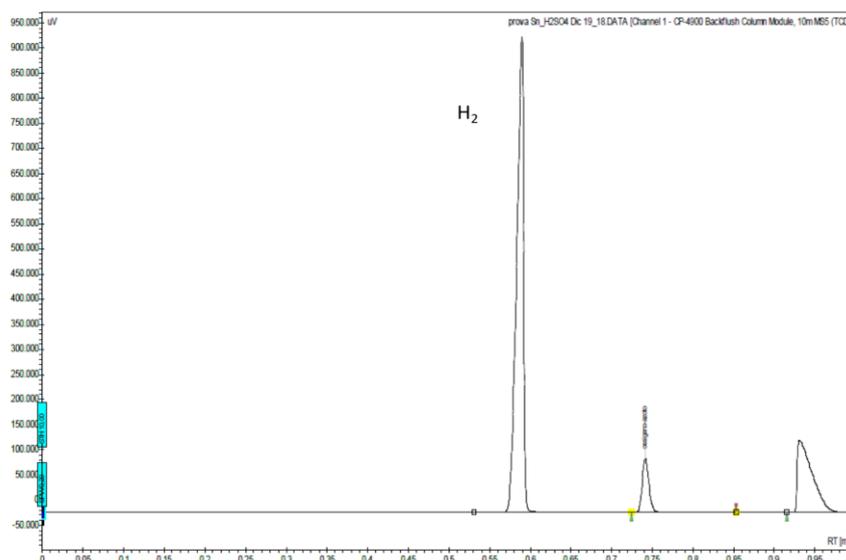


Figura 2 – Cromatogramma che rileva la generazione di idrogeno nella reazione fra stagno metallico e acido solforico (80 % in peso).

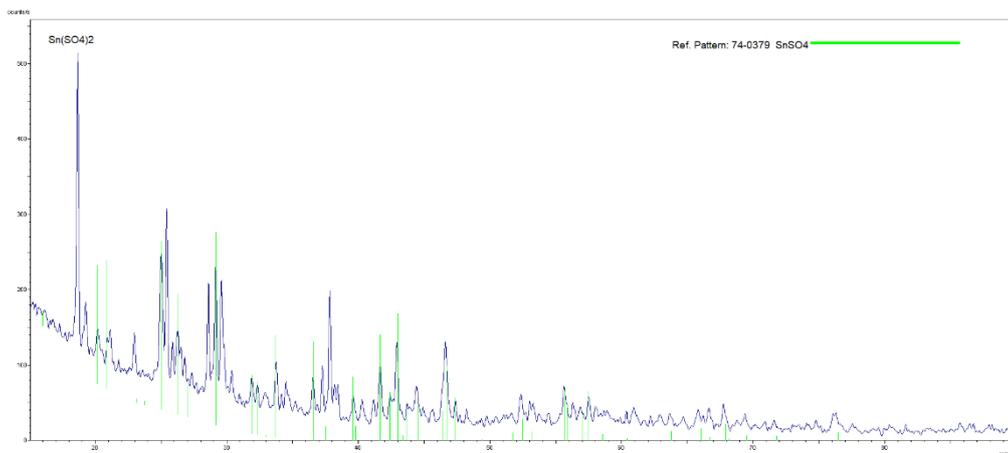


Figura 3 – Diffattogramma sul prodotto della reazione fra stagno metallico e acido solforico (80 % in peso).

In particolare, dai test sperimentali eseguiti nel presente lavoro, è emerso che, per produrre prevalentemente $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, occorre partire da acido solforico molto concentrato (al 95% in peso) e lavorare con temperature vicine al punto di ebollizione di quest'ultimo (intorno ai 330°C); in più, dall'analisi termogravimetrica della reazione, si rileva che la cinetica è piuttosto lenta (**Figura 4**). D'altro canto, come discusso nel paragrafo successivo, la produzione di solfato di stagno (IV) è funzionale al miglioramento dello step di produzione di ossigeno e ad una più alta resa del processo. La **Figura 4** riporta l'intero processo di reazione di $\text{Sn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (80p%) e successiva decomposizione del solfato ottenuto, utilizzando azoto come carrier.

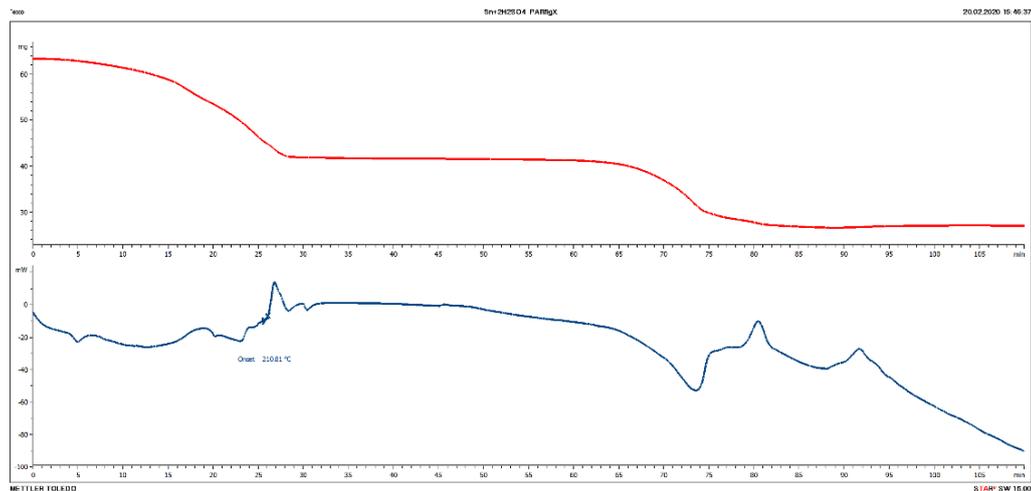


Figura 4 – Analisi TGA e DTA della reazione $\text{Sn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (80p%) e della successiva decomposizione del prodotto ottenuto (rampa $10^\circ\text{C}/\text{min}$, carrier N_2)

In sintesi, la necessità di operare con acido solforico molto concentrato appare come un limite per lo schema I descritto in **Tabella 5**. Questo elemento di criticità può essere parzialmente compensato dall'insolubilità del solfato prodotto. In ogni caso, l'ottimizzazione delle condizioni sperimentali per questa reazione rappresenterà un obiettivo del prosieguo del lavoro.

2.2.2 Reazione fra ossidi metallici e acido solforico - *reazione 13*

Questa tipologia di reazioni (II2), evidenziata in **Tabella 6**, è stata preliminarmente investigata in precedenti lavori ENEA [33] [34], in cui sono state individuate le condizioni operative per la formazione dei solfati di ferro (III), zinco e nichel partendo dai rispettivi ossidi. Riguardo l'ossido di stagno, sulla base dei dati di letteratura [35], e delle risultanze sperimentali ottenute nell'ambito del presente lavoro, si può concludere che l'ossido di stagno (IV) non reagisce con l'acido solforico. Ciò è desumibile dall'andamento della curva TGA mostrata in **Figura 5**, in cui è evidente l'evaporazione dell' H_2SO_4 non reagito.

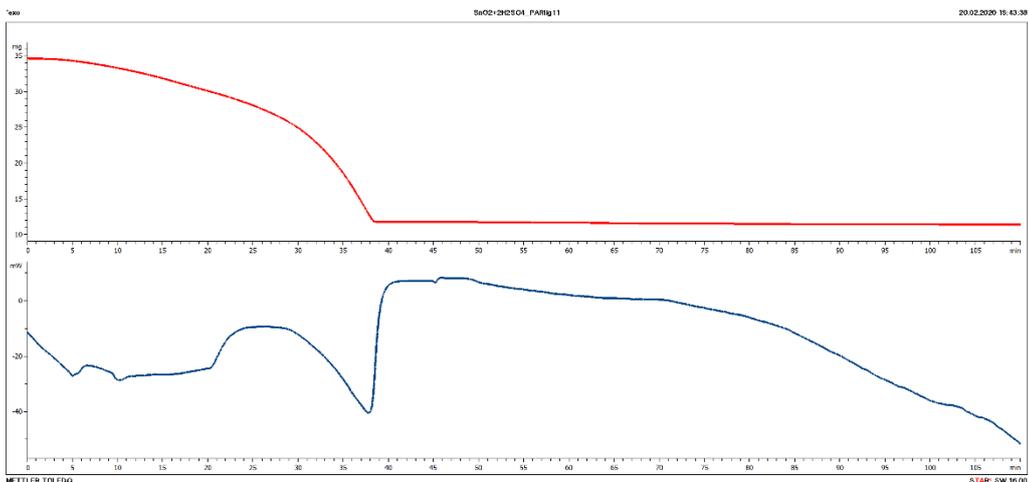
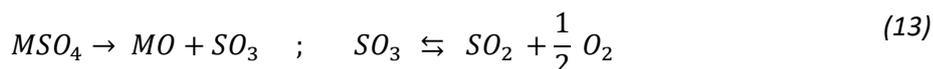


Figura 5 – Analisi TGA e DTA che dimostra la non reattività del SnO₂ con l’H₂SO₄ (80p%), mostrando l’evaporazione dell’acido solforico non reagito (rampa 10°C/min, carrier azoto).

Pertanto, escluso il nichel per l’elevata tossicità, e lo stagno per la scarsa reattività dell’ossido con l’acido solforico, i soli ossidi di ferro e zinco sono utilizzabili nella variante di processo II riportata in **Tabella 6**.

2.2.3 Decomposizione del solfato metallico a produrre ossigeno - reazione I4

Lo step di decomposizione del solfato metallico è determinante per la resa termica del ciclo, sia perché è la reazione a temperatura più alta, sia perché la decomposizione in SO₂ e O₂ non è quantitativa [32] [34]. In particolare il meccanismo di questa dissociazione si può schematizzare in due fasi. Nella prima si producono l’ossido metallico e la SO₃, e nella seconda si ha l’equilibrio di dissociazione della SO₃ in SO₂ e O₂, il quale è ovviamente dipendente sia dalla temperatura, sia dalla pressione parziale dell’ossigeno all’equilibrio:



Per tale motivo, nelle condizioni sperimentali considerate in letteratura, ossia temperatura di decomposizione inferiore a 850°C e presenza di aria come carrier gas per asportare i prodotti gassosi, si ottiene una limitata resa di dissociazione in biossido di zolfo e ossigeno, visto il controllo cinetico riportato nella letteratura scientifica per il secondo step [9] [34] [34].

Pertanto, ai fini dell’ottimizzazione del ciclo proposto, è fondamentale selezionare il solfato intermedio che consenta di minimizzare la temperatura di reazione, e pertanto i costi del reattore, e massimizzare la resa di produzione in ossigeno.

Questo step reattivo è stato precedentemente investigato da ENEA per i solfati di ferro(III), zinco e nichel [32][33][34], mentre nel presente lavoro è stata verificata sperimentalmente la dissociazione del solfato di stagno. La **Figura 6** mostra la curva TGA di decomposizione del solfato di stagno (II) in aria e **Figura 7** e **Figura 8** riportano i pattern riguardanti lo splitting della miscela di solfati di stagno (II) e (IV) (in aria e azoto, rispettivamente) ottenuti come descritto nel precedente paragrafo.

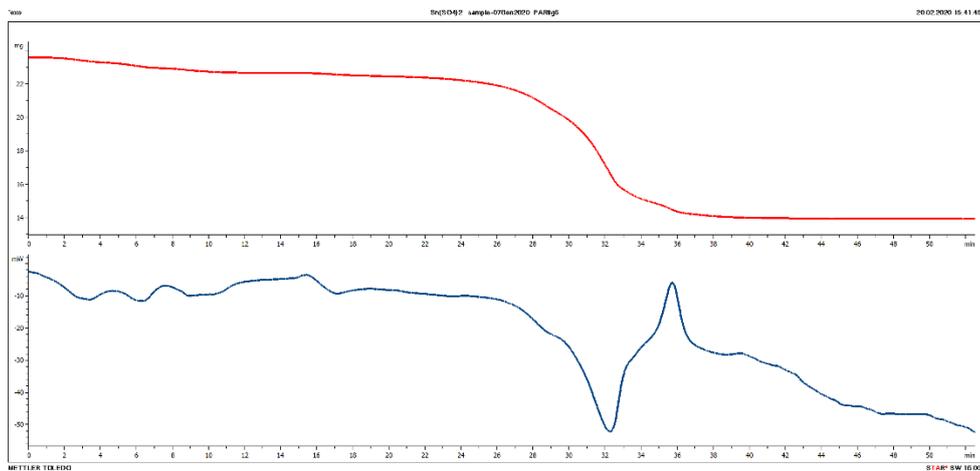


Figura 6 – Analisi TGA e DTA che descrive la reazione $\text{Sn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (80p%) e la successiva decomposizione del prodotto ottenuto (rampa 10°C/min, carrier aria cromatografica)

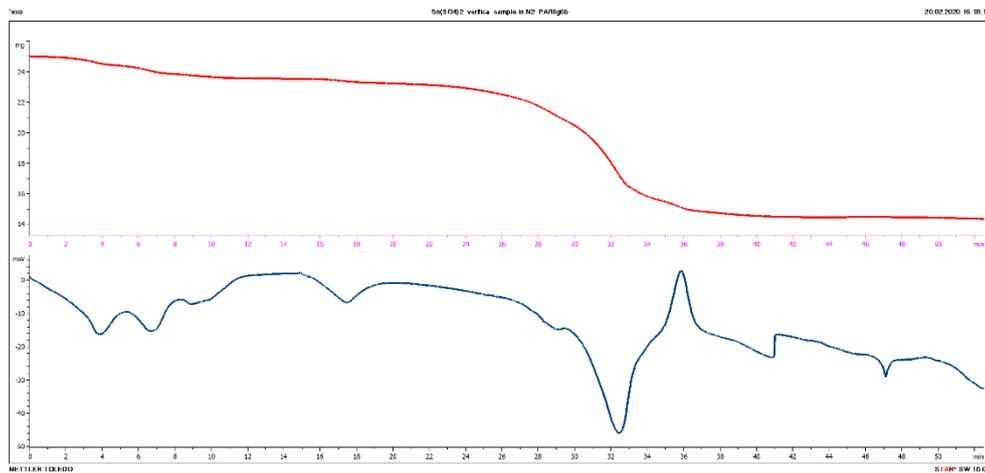


Figura 7 - Analisi TGA e DTA che descrive la reazione $\text{Sn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (96p%) e la successiva decomposizione del solfato ottenuto (rampa 10°C/min, carrier N₂)

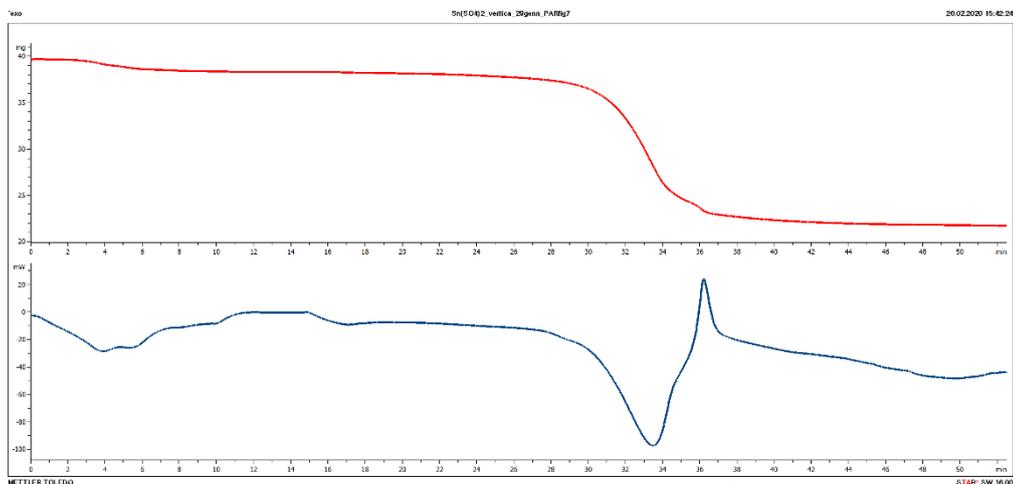
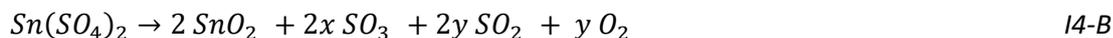


Figura 8 – Analisi TGA e DTA che descrive la reazione $\text{Sn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (96p%) e la successiva decomposizione del solfato ottenuto (rampa 10°C/min, carrier aria cromatografica)

Nelle condizioni descritte dalla **Figura 6**, **Figura 7** e **Figura 8** l'andamento è analogo, con una perdita di peso associata ad una reazione endotermica (fino a circa 625°C), realisticamente associabile ai seguenti processi:



dove in entrambi i casi il rapporto $y/(x+y)$ indica la resa in produzione di SO₂. Questo parametro è stato stimato utilizzando un metodo già descritto precedentemente [34], e risulta pari a circa il 50% a 600°C con azoto come carrier (**Figura 9**), quindi in linea con quanto ottenuto per il solfato di ferro(III), che decompone in un simile intervallo di temperatura [32] [34]. Ciò è confermato dall'analisi XRD (**Figura 10**) del prodotto dell'isoterma a 600°C riportata in **Figura 9**, che mostra la contemporanea presenza di SnO e SnO₂.

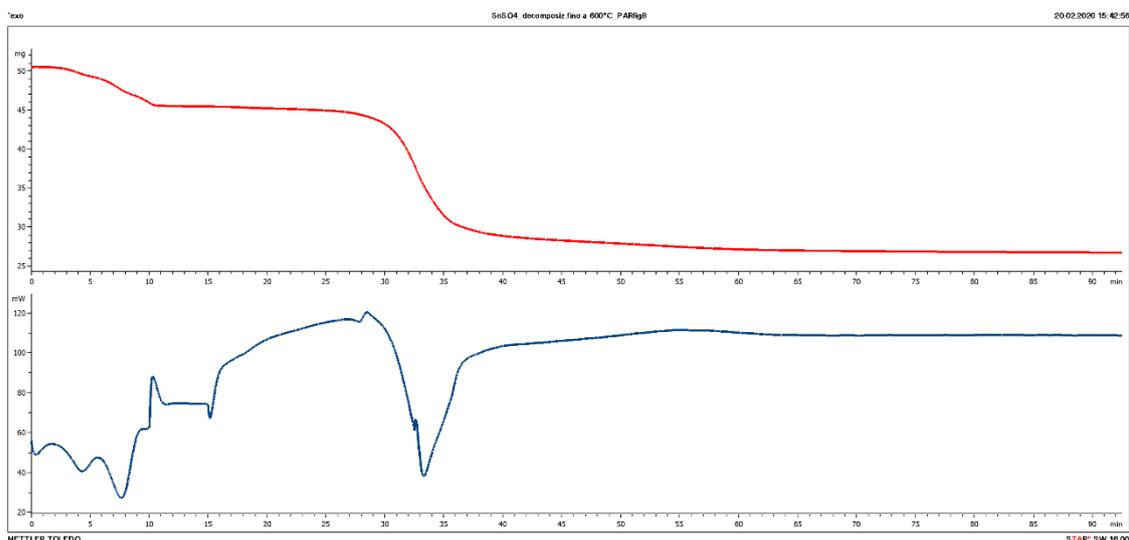


Figura 9 – Analisi TGA e DTA che descrive la reazione Sn + H₂SO₄ (96p%) e la successiva decomposizione del solfato ottenuto (rampa 10°C/min fino a 600°C e successiva isoterma per 60 min, carrier azoto)

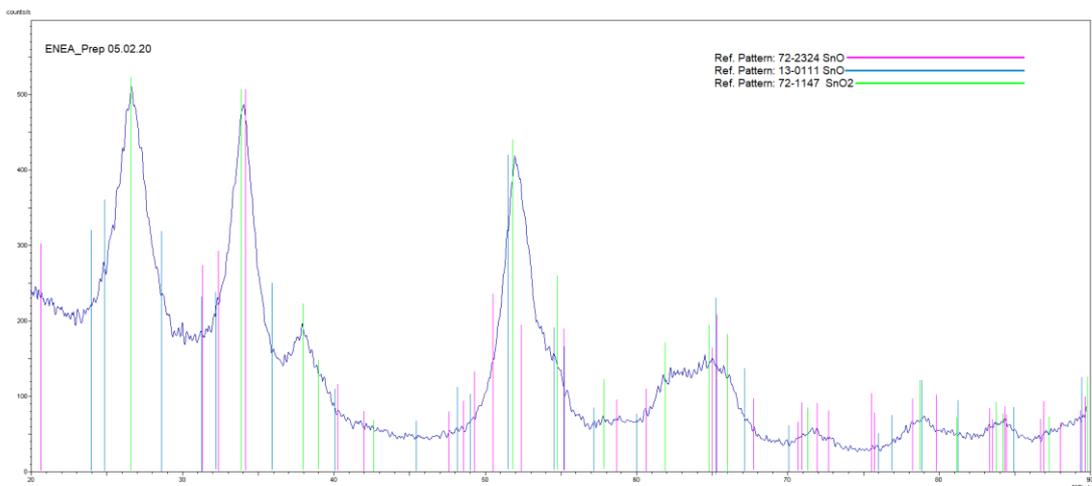


Figura 10 – Diffattogramma sul prodotto della reazione descritta in Figura 9.

A temperature superiori ai 625°C, è presente un processo esotermico attribuibile all'auto ossido-riduzione del solfato di stagno (II) (come si evince dalle **Figura 5** alla **Figura 8**):



I4-A

e il biossido di stagno è in ogni caso il prodotto finale (**Figura 11**).

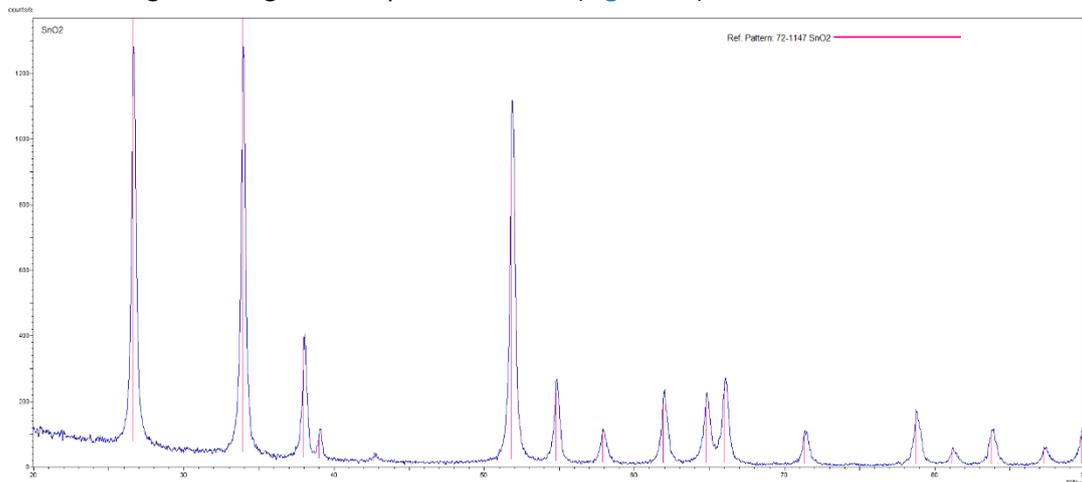


Figura 11 – Diffattogramma sul prodotto finale della reazione descritta nelle **Figure 5-8**.

In sintesi, la variante di ciclo di tipo I descritto nella **Tabella 5** presenta una possibile limitazione nella reazione fra stagno metallico e acido solforico, dove la produzione del solo solfato di stagno (IV) richiede condizioni meno vantaggiose rispetto alla sintesi contemporanea del corrispondente sale di stagno(II). In entrambi i casi la successiva reazione di dissociazione presenta caratteristiche e temperature simili a quella del solfato di ferro(III).

2.2.4 Reazione fra ossidi metallici e acido iodidrico- *reazione 15 (III4)*

La reazione fra ossidi metallici e acido iodidrico è presente nelle varianti di processo I e III (vedi **Tabella 5** e **Tabella 7**). L'introduzione di questo step reattivo dipende dal fatto che un ossido il cui metallo si trova al massimo stato di ossidazione reagisce selettivamente con l'acido iodidrico e non con lo iodio, formando lo ioduro corrispondente. Essendo lo iodio generalmente utilizzato in eccesso nella reazione di Bunsen (come descritto nel paragrafo 1.3) per separare l'HI dall'acido solforico, la reazione selettiva dell'ossido metallico con l'HI può ridurre, se non addirittura annullare, il consumo termico associato alla distillazione della soluzione ternaria I₂-HI-H₂O, specialmente se lo ioduro che si forma è insolubile nell'ambiente di reazione.

Nel presente lavoro sono considerati a questo scopo l'ossido di stagno (IV) e di ferro (II).

Riguardo il primo, la reazione stechiometrica fra SnO₂ e HI (1:4 come rapporto in moli) è stata studiata in TGA (**Figura 12**) e il prodotto analizzato via XRD (**Figura 13**); dalle analisi si rileva la formazione, comunque non quantitativa, dello ioduro di Sn (IV). Quest'ultimo composto è di fatto totalmente insolubile in soluzioni acquose [36].

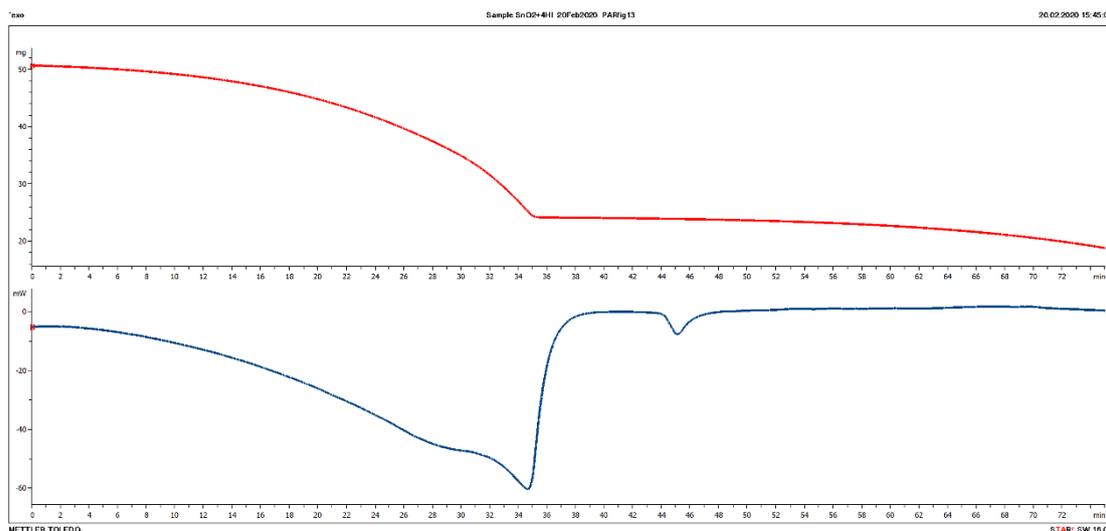


Figura 12 – Analisi TGA e DTA associata alla reazione tra SnO₂ e HI, in cui si rileva l’evaporazione dell’acido iodidrico non reagito (rampa 2°C/min fino a 150°C, poi 10°C/min, carrier azoto).

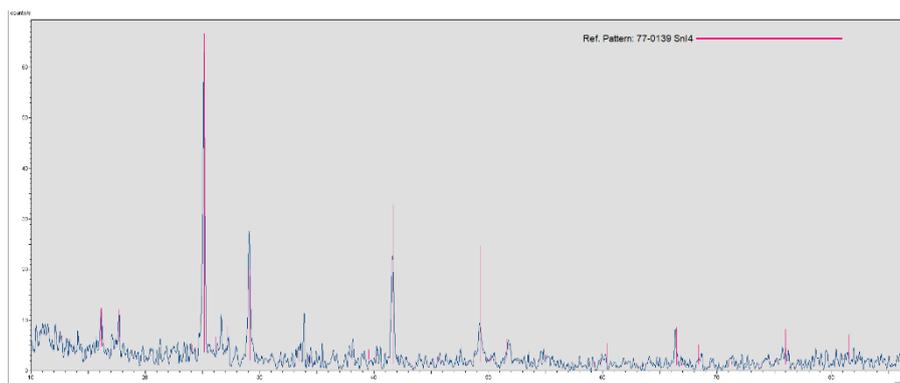


Figura 13 – Diffrattogramma sul prodotto della reazione tra SnO₂ e HI, rilevata in Figura 12.

Riguardo il ferro, vista la maggiore tossicità dello ioduro prodotto, la reazione fra FeO e HI (1:2 come rapporto in moli) è stata condotta direttamente in TGA (**Figura 14**). Teoricamente lo iodio eventualmente presente nella soluzione di acido iodidrico non dovrebbe ossidare il Fe (II) a Fe(III), visto il più positivo potenziale di ossido riduzione standard di quest’ultimo. In ogni caso lo ioduro ferroso formato è più tossico e più solubile [37] rispetto allo ioduro di Sn (IV).

L’utilizzo dell’ossido di ferro (III) porta invece ad un composto non decomponibile a ferro metallico (vedere paragrafo successivo).

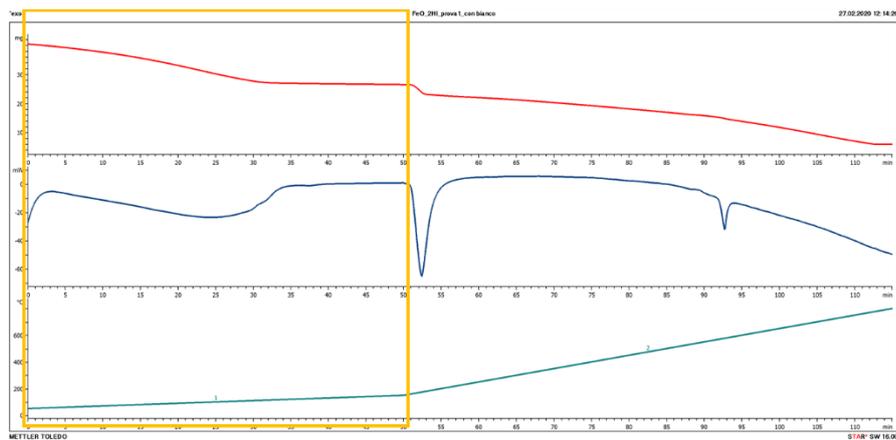


Figura 14 – Analisi TGA e DTA che rileva la reazione $\text{FeO} + 2 \text{HI}$. Il riquadro giallo mostra una rampa di $2^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a 150°C (carrier azoto), dove si forma FeI_2 e in piccola parte FeI_3 dovuto ad impurezze di Fe_2O_3 ; il primo scalino di decomposizione è quindi dovuto alla decomposizione dello ioduro ferrico.

2.2.5 Decomposizione ioduri metallici -reazione I6 (II5 - III5)

La fattibilità tecnica della decomposizione degli ioduri metallici è di fondamentale importanza per la definizione della sostenibilità e della resa dell'intero ciclo. In precedenti studi [34] ENEA ha già investigato la decomposizione dello ioduro di nichel, ma nel presente lavoro viene estesa l'indagine a ioduri di diversi metalli. Riguardo allo ioduro di ferro II, la sua decomposizione termica è stata preliminarmente trattata nella letteratura scientifica [38] e verificata sperimentalmente in questo studio. A causa della tossicità di questo sale si è lavorato in ambiente confinato, effettuando la sua produzione da FeO e HI e la sua decomposizione in Fe e I_2 in TGA (Figura 15). In Figura 16, oltre alle fasi di produzione e decomposizione del FeI_2 , viene riportato il cromatogramma associato alla reazione di ferro metallico con un acido, in cui si rileva la produzione di idrogeno, come esempio e alternativa del tipo di reazioni schema II, II4.

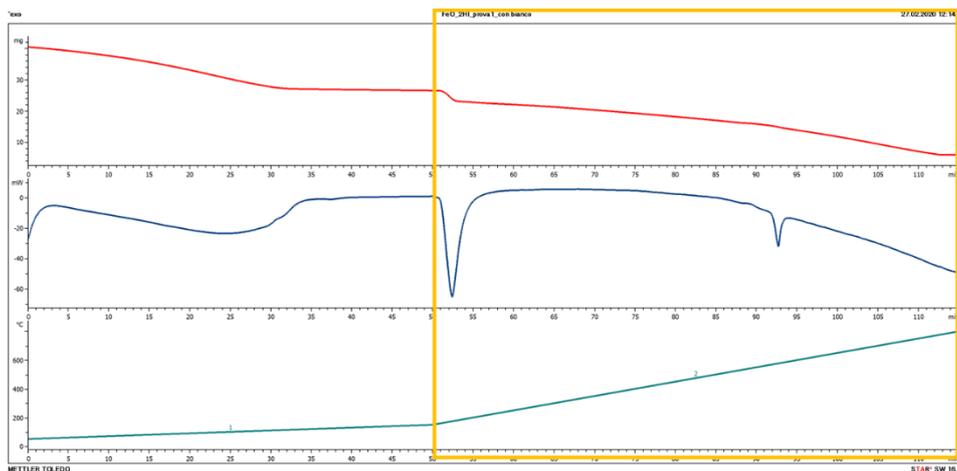


Figura 15 – Analisi TGA e DTA che descrive la reazione $\text{FeO} + 2 \text{HI}$. Il riquadro giallo mostra una rampa di $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (carrier azoto), dove FeI_2 formato si decompone a I_2 e Fe.

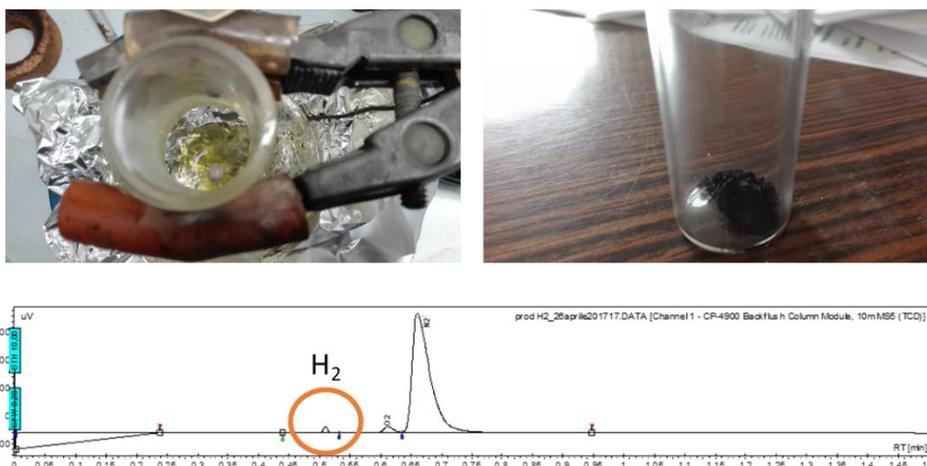


Figura 16 – Ciclo di formazione e decomposizione FeI_2 : in alto a sinistra la reazione a bassa temperatura fra FeO e HI , in alto a destra il prodotto di decomposizione del FeI_2 , in basso, il cromatogramma ottenuto facendo reagire il prodotto di decomposizione (Fe) con H_2SO_4 sotto azoto.

Riguardo la decomposizione dello ioduro di stagno (IV), questa reazione non può essere investigata in termobilancia a causa del basso punto di fusione del SnI_4 (144 °C) e la notevole volatilità del fuso, come evidenziato dalla perdita di peso ad alte temperature (Figura 12). Per verificare almeno qualitativamente questo step dissociativo, è stata prodotta una piccola quantità di SnI_4 (pochi grammi) facendo reagire stagno metallico con acido iodidrico. Il prodotto ottenuto è stato solubilizzato in toluene e filtrato, mentre il solvente è stato ri-evaporato sotto gas inerte per evitare qualsiasi contaminazione del sale con stagno metallico non reagito. La decomposizione è stata quindi effettuata sotto azoto in un pallone di vetro Pyrex a circa 320°C. In assenza di un reattore adeguatamente strumentato (da progettare e realizzare nel proseguo di questa linea di attività), la resa della reazione è risultata essere molto bassa. La presenza del pochissimo stagno ottenuto è stata verificata attraverso la rilevazione del suo punto di fusione (232°C) in DSC (Figura 17 e Figura 18).

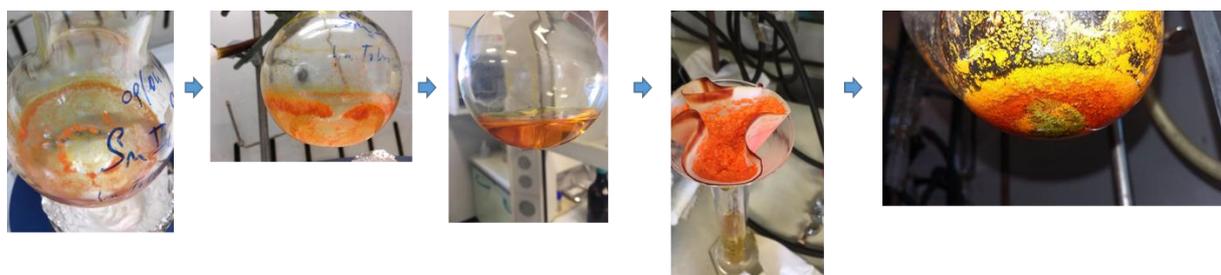


Figura 17- Procedimento di sintesi ($Sn + 4 HI$) e decomposizione dello ioduro di stagno (IV). La procedura è descritta nel paragrafo 2.2.5.

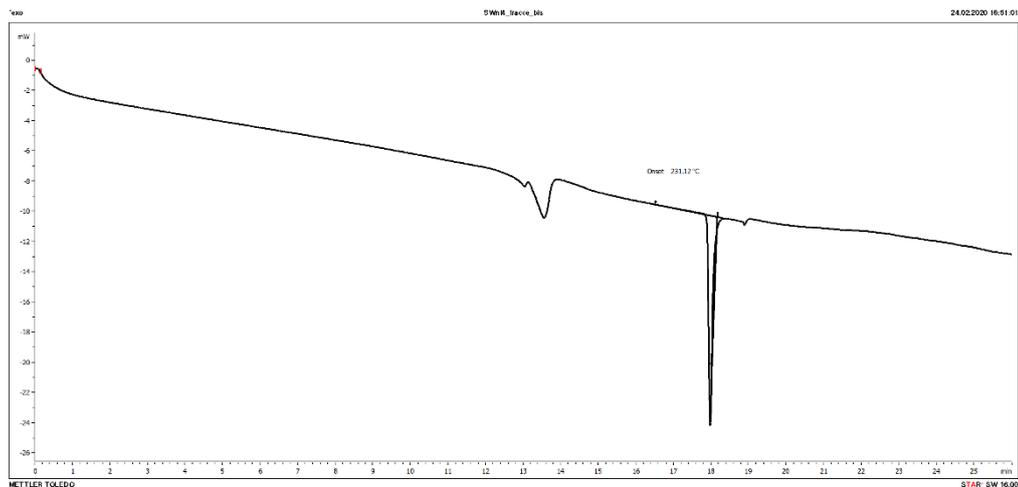


Figura 18- Analisi DSC del prodotto ottenuto dopo decomposizione e purificazione dello SnI₄, come descritto nel paragrafo 2.2.5. L'onset evidenziato, a circa 232 °C, è attribuibile allo Sn metallico.

Visto lo stato praticamente gassoso dello ioduro da decomporre, per il prosieguo dell'attività è necessaria la predisposizione di un reattore di tipo plug-flow o di un sistema a ricadere che condensi e riporti nell'ambiente di reazione lo ioduro stannico.

2.3 Reazioni schema II

2.3.1 Reazione fra metalli e acido iodidrico - *reazione II4*

La reazione fra metalli e acido iodidrico, presente nella variante II di processo, e riportata in **Tabella 5**, consente di generare idrogeno a bassa temperatura. Diversi metalli possono essere usati a questo scopo, purché producano ioduri decomponibili a temperature tecnologicamente accessibili (inferiori a 800°C). Si potrebbe, per esempio, utilizzare il ferro metallico, ma per motivi di minore tossicità e solubilità lo studio sperimentale è stato principalmente focalizzato sulla reazione fra stagno metallico e HI (a formare SnI₄, utilizzando quindi un rapporto stechiometrico 1:4). La **Figura 19** mostra l'andamento della curva TGA e DTA effettuando la reazione in un crogiolo di allumina mentre la **Figura 20** riporta lo spettro XRD del prodotto ottenuto dall'analisi TGA, evidenziando l'incompletezza dell'ossidazione a stagno (IV), e dunque rilevando la necessità di un maggiore tempo di reazione.

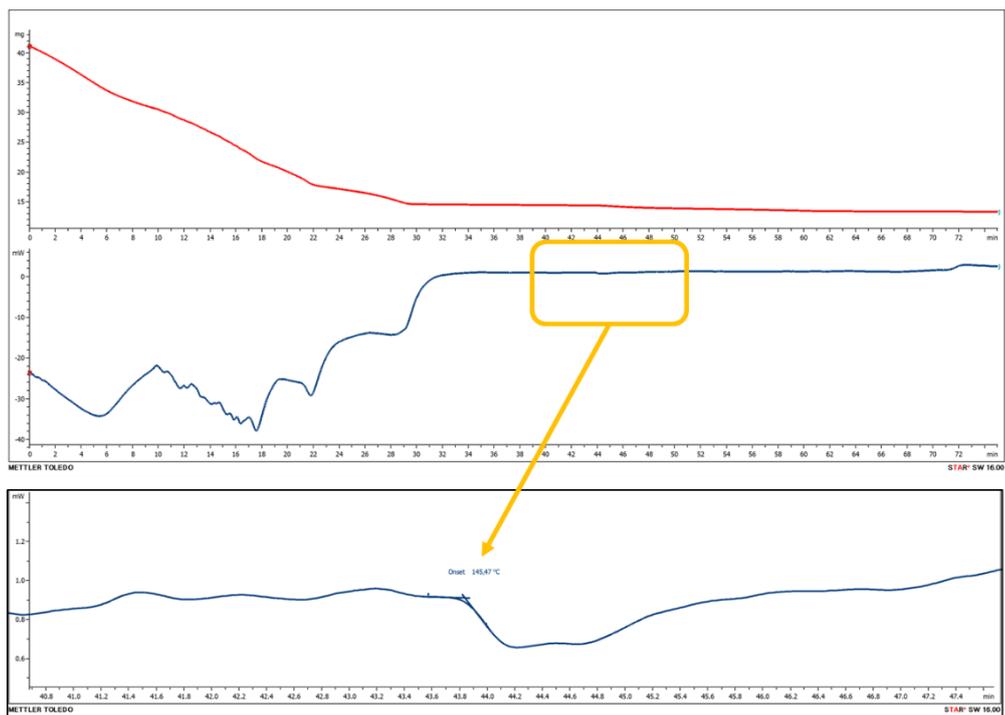


Figura 19 – Analisi TGA e DTA che rileva la reazione Sn + 4HI (rampa 2°C/min fino a 150°C, poi 10°C/min, carrier azoto). Lo zoom mostra la fusione a circa 145 °C del SnI₄ formato.

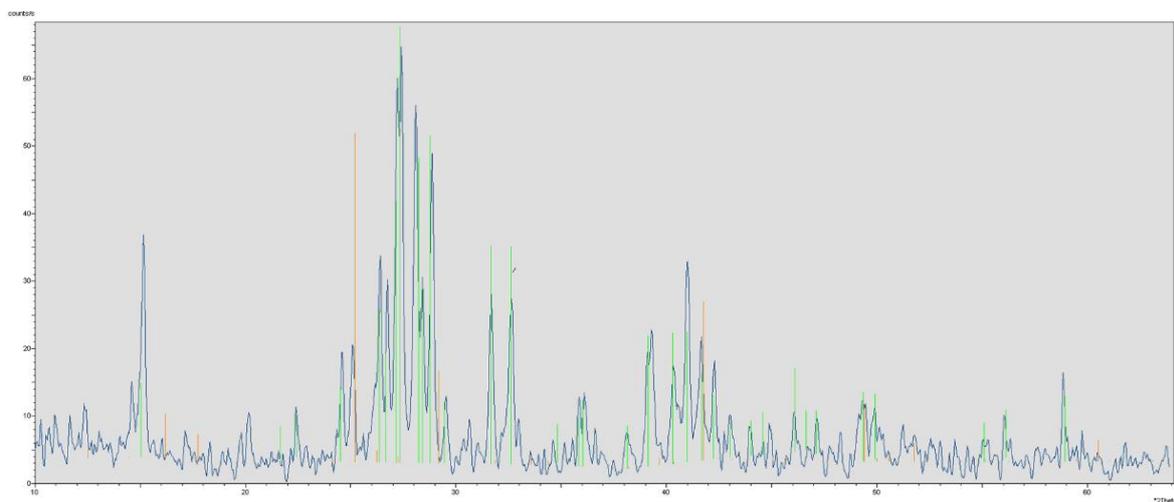


Figura 20 – Diffrattogramma sul prodotto della reazione Sn + 4HI (rilevata in Figura 19); dall’analisi si evidenzia la presenza di SnI₄ e SnI₂.

2.4 Reazioni schema III

2.4.1 Reazione fra stagno e vapore - reazione III7

La reazione fra stagno e vapore a produrre idrogeno, presentata nello schema III della **Tabella 6**, è potenzialmente molto interessante grazie alla possibilità di produrre idrogeno on-demand attraverso lo stagno che può essere convenientemente stoccato e trasportato anche per effetto della sua alta densità

(stesso discorso per il prodotto di reazione, cioè il biossido di stagno). L'identificazione delle condizioni operative ottimali di questa reazione sarà oggetto di ricerca nel proseguimento della presente linea di attività, in analogia a quanto già fatto in letteratura riguardo l'ossidazione dello zinco metallico attraverso reazione con H₂O [13].

L'andamento della variazione dell'energia libera di reazione, dalla quale si può individuare il campo di spontaneità termodinamica della reazione, è riportato in **Figura 21**. La variazione di energia libera è stata calcolata utilizzando i valori del ΔG di formazione dei prodotti e reagenti presenti nel database NIST [39]. Dalla Figura è evidente che in linea teorica la reazione è termodinamicamente favorita per temperature inferiori a circa 600°C.

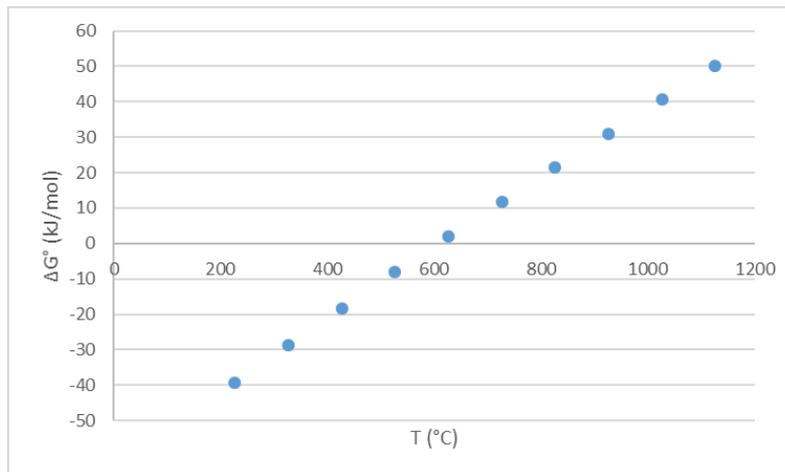


Figura 21 - Variazione di energia libera calcolata utilizzando i valori del ΔG di formazione in funzione della temperatura presenti nel database NIST per la reazione $\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + 2\text{H}_2$

2.5 Riassunto del lavoro sperimentale svolto

In **Tabella 9** vengono sinteticamente riportati i calori di reazioni misurati per le specifiche reazioni precedentemente descritte e non presenti nella letteratura scientifica, da utilizzare nel proseguo dell'attività per la valutazione del rendimento termico delle varianti di ciclo proposte.

Tabella 9 – Entalpie di reazione misurate nel presente lavoro

	Reazione	$\Delta H_{\text{reazione}}$ (kJ/mol)	Note
(12)	$\frac{x}{2} Sn + x H_2SO_4 \rightarrow \frac{x}{2} Sn(SO_4)_2 + x H_2$	Esotermica	
(13)	$\left(1 - \frac{x}{2}\right) SnO_2 + (2 - x)H_2SO_4$ $\rightarrow \left(1 - \frac{x}{2}\right)Sn(SO_4)_2 + (2 - x) H_2O$	Non avviene	
(14)	$Sn(SO_4)_2 \rightarrow 2 SnO_2 + 2x SO_3 + 2y SO_2 + y O_2$	125.8	A 600°C
(15)	$\frac{x}{2} SnO_2 + 2x HI \rightarrow \frac{x}{2} SnI_4 + x H_2O$	~0	Calcolata per moli di SnO ₂ reagite, avendo verificato resa di reazione al 50%
(16)	$\frac{x}{2} SnI_4 \rightarrow \frac{x}{2} Sn + x I_2$	249.5	A 300°C
(15)- alternativa	$FeO + 2HI \rightarrow FeI_2 + H_2O$	~0	A circa 100°C
(16)- alternativa	$FeI_2 + H_2O \rightarrow Fe + I_2$	~18	A circa 550°C

2.6 Considerazioni finali su un ciclo water splitting basato sullo stagno e lavoro futuro.

In sintesi nel presente lavoro è stata dimostrata, in maniera qualitativa, la possibilità di utilizzare intermedi metallici diversi dal nichel all'interno di un ciclo termochimico innovativo basato sul processo zolfo-iodio per produrre idrogeno dall'acqua.

Il nodo principale dell'attività di ricerca è la scelta dello ioduro metallico da produrre e decomporre e, in questo lavoro, partendo da una precedente analisi sperimentale sul nichel, la selezione è stata ristretta al ferro e allo stagno.

L'utilizzo del primo può portare ad uno schema di reazioni simile a quello delle Tabelle 5 e 6, dove lo ioduro di ferro va sostituito a quello di stagno. È comunque importante notare che questo ultimo sale mostra una pericolosa indicazione di rischio riguardo a possibili effetti teratogeni (H360) e dunque, in pratica, l'unico ioduro non tossico è quello di stagno (**Tabella 10**).

Tabella 10 – Frasi di rischio

Nil ₂	H317, H350, H360
SnI ₄	H302, H312, H332, H314, H317, H334
Fel ₂	H302, H312, H332, H315, H319, H335, H360

Inoltre, un altro requisito importante è l'insolubilità dello ioduro nella soluzione di iodio e acido iodidrico proveniente dalla reazione di Bunsen. I dati a disposizione indicano per lo ioduro di stagno una minore solubilità rispetto allo ioduro di ferro. Per tali motivi lo stagno rappresenta l'opzione più promettente, meritevole di una accurata disamina sperimentale nel prosieguo dell'attività, sia per la fase di generazione che per la decomposizione, al fine di pervenire ad un realistico schema di processo, alla individuazione del corrispettivo rendimento termico e alla identificazione della configurazione ottimale dei reattori.

3 Conclusioni

Lo scopo del presente lavoro risiede nell'individuazione di una versione alternativa del ciclo termochimico S-I per la produzione di idrogeno dall'acqua, al fine di superare i limiti intrinseci del processo "convenzionale", principalmente identificabili nell'elevato consumo energetico degli step di separazione e purificazione degli acidi.

Il lavoro si configura come un proseguimento e aggiornamento di attività precedentemente avviate da ENEA nell'ambito della tematica della produzione sostenibile di idrogeno alimentata da fonti rinnovabili.

Per superare il limite dell'elevato consumo energetico degli step separativi del ciclo S-I, ENEA propone la sostituzione degli acidi (solforico e iodidrico) con sali insolubili. Per raggiungere tale obiettivo sono state individuate le specie metalliche più idonee a formare i sali in sostituzione degli acidi come produttori di idrogeno e ossigeno. Inizialmente è stata considerata e caratterizzata sperimentalmente la variante di processo basata sull'utilizzo del nichel, il quale però presenta un'elevata tossicità. Nell'ambito del presente lavoro è stata quindi estesa l'indagine al ferro e allo stagno e, riguardo la sola formazione del solfato, allo zinco. In particolare l'attenzione è stata rivolta alla formazione e decomposizione del solfato di stagno e degli ioduri di stagno e ferro, essendo stati sperimentalmente caratterizzati in precedenza da ENEA gli step reattivi della produzione e decomposizione dei solfati di ferro e zinco.

Nel presente lavoro sono stati rilevati, attraverso una estesa campagna sperimentale, i calori e le temperature di reazione riguardanti la formazione e decomposizione di tali composti. In particolare, sulla base degli evidenti potenziali vantaggi associati all'utilizzo dei sali di stagno, si prevede, come sviluppo della presente attività, di portare avanti nel futuro uno studio focalizzato sull'ottimizzazione dei processi di produzione e decomposizione dei sali di stagno, avendo l'obiettivo di rendere quantitative e/o cineticamente favorite tutte le reazioni coinvolte.

I risultati ottenuti hanno comunque evidenziato la possibilità di utilizzare i sali di stagno, ferro e zinco, in diversi punti del ciclo S-I, generando differenti schemi di processo. L'individuazione dello schema di processo ottimale, con la definizione dei vantaggi e dei limiti di ciascuna opzione considerata, sarà possibile solo a valle di un'accurata attività di flowsheeting, che è prevista nel proseguo della linea di attività.³⁴

4 Riferimenti bibliografici

1. AA.VV., "IEA Hydrogen - Global trends and outlook for Hydrogen - December 2017" IEA Report.
2. AA.VV., "Technological Roadmap - Hydrogen and Fuel Cells", 2015 IEA Report.
3. Dutta, S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource (2014) *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (4), pp. 1148-1156.
4. Safari, F., Dincer, I. A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production (2020) *Energy Conversion and Management*, 205, art. no. 112182,
5. Delise T., Tizzoni A., Corsaro N., Sau S., D'Ottavi C., Licoccia S., "A review of thermochemical, solar driven, and water splitting cycles for hydrogen production", Convegno interdisciplinare "Chang'an e Roma: Via della Seta e EurAsia", Università Roma Tor Vergata, Settembre 2017 (poster).
6. Hydrogen from renewable power. Technology outlook for the energy transition. Report IRENA, Settembre 2018 (<https://www.irena.org/publications/2018/Sep/Hydrogen-from-renewable-power>)
7. Development of Water Electrolysis in the European Union. FCH-JU report. Febbraio 2014
8. Schmidt, O., Gambhir, A., Staffell, I., Hawkes, A., Nelson, J., Few, S. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study (2017) *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (52), pp. 30470-30492.
9. Roeb, M., Thomey, D., De Oliveira, L., Sattler, C., Fleury, G., Pra, F., Tochon, P., Brevet, A., Roux, G., Gruet, N., Mansilla, C., Lenaour, F., Poitou, S., Allen, R.W.K., Elder, R., Kargiannakis, G., Agrafiotis, C., Zygogianni, A., Pagkoura, C., Konstandopoulos, A.G., Giaconia, A., Sau, S., Tarquini, P., Haussener, S., Steinfeld, A., Canadas, I., Orden, A., Ferrato, M. Sulphur based thermochemical cycles: Development and assessment of key components of the process (2013) *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (14), pp. 6197-6204.
10. De Maria G., Botta f., Brunetti B., Brutti S., Corgnale C., Giovannelli A., Salvini C., Maiozzi R., "Ciclo termochimico Zolfo-Iodio: Studio delle varianti della reazione di dissociazione dell' H_2SO_4 e scelta di quelle più idonee. Ricerca e sviluppo di reattori per processi termochimici alimentati da energia solare concentrata", Progetto di Ricerca TEPSI, Rapporto DIMI-RTI-TEPSI-06, Gennaio 2007.
11. AA.VV., "Report sulle attività inerenti alla produzione di H_2 da fonte rinnovabile di interesse ENEA", Rapporto ENEA 2019.
12. Sakurai M., Bilgen E., Tsutsumi A., Yoshida K., "Solar UT-3 Thermochemical Cycle For Hydrogen Production", *Solar Energy*, 1996, Vol. 57. No. 1, pp. 51-58.
13. Haueter, P., Moeller, S., Palumbo, R., Steinfeld, A. The production of zinc by thermal dissociation of zinc oxide - Solar chemical reactor design (1999) *Solar Energy*, 67 (1-3), pp. 161-167.
14. Möller, S., Palumbo, R. The development of a solar chemical reactor for the direct thermal dissociation of zinc oxide (2001) *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*, 123 (2), pp. 83-90.

15. Müller, R., Haeberling, P., Palumbo, R.D. Further advances toward the development of a direct heating solar thermal chemical reactor for the thermal dissociation of ZnO(s) (2006) *Solar Energy*, 80 (5), pp. 500-511.
16. Charvin P., Abanades S., Flamant G., Lemort F. (2007) Two-step water-splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production, *En-ergy*, in press (available online).
17. Varsano, F., Murmura, M.A., Brunetti, B., Padella, F., La Barbera, A., Alvani, C., Annesini, M.C. Hydrogen production by water splitting on manganese ferrite-sodium carbonate mixture: Feasibility tests in a packed bed solar reactor-receiver (2014) *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (36), pp. 20920-20929.
18. Serban, M., Lewis, M.A., Basco, J.K. Kinetic study of the hydrogen and oxygen production reactions in the copper-chloride thermochemical cycle (2004) 2004 AIChE Spring National Meeting, Conference Proceedings, pp. 2690-2698.
19. Varsano F, Padella F, Alvani C, Bellusci M, La Barbera A. Chemical aspects of the water-splitting thermochemical cycle based on sodium manganese ferrite. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; 37: 11595-601
20. Varsano F, Padella F, La Barbera A, Alvani C. The carbonatation reaction of layered Na(Mn_{1/3}Fe_{2/3})O₂: A high temperature study. *Solid State Ionics* 2011. 187: 19-26
21. Liberatore, R., Lanchi, M., Giaconia, A., Tarquini, P. Energy and economic assessment of an industrial plant for the hydrogen production by water-splitting through the sulfur-iodine thermochemical cycle powered by concentrated solar energy (2012) *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (12), pp. 9550-9565.
22. Giaconia, A., Caputo, G., Ceroli, A., Diamanti, M., Barbarossa, V., Tarquini, P., Sau, S. Experimental study of two-phase separation in the Bunsen section of the sulfur-iodine thermochemical cycle (2007) *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (5), pp. 531-536.
23. Parisi, M., Giaconia, A., Sau, S., Spadoni, A., Caputo, G., Tarquini, P. Bunsen reaction and hydriodic phase purification in the sulfur-iodine process: An experimental investigation (2011) *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (3), pp. 2007-2013.
24. Lanchi, M., Laria, F., Liberatore, R., Marrelli, L., Sau, S., Spadoni, A., Tarquini, P. HI extraction by H₃PO₄ in the Sulfur-Iodine thermochemical water splitting cycle: Composition optimization of the HI/H₂O/H₃PO₄/I₂ biphasic quaternary system (2009) *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (15), pp. 6120-6128
25. Murphy IV, J.E., O'Connell, J.P. Process simulations of HI decomposition via reactive distillation in the sulfur-iodine cycle for hydrogen manufacture (2012) *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (5), pp. 4002-4011
26. Caputo G., Balog I.; Giaconia A. Sau S., Pozio A. Experimental Study for HIx Concentration by Electro-Electrodialysis (EED) Cells in the Water Splitting Sulfur-Iodine Thermochemical Cycle. *ChemEngineering* 2019, 3, 50

27. Favuzza, P., Felici, C., Lanchi, M., Liberatore, R., Mazzocchia, C.V., Spadoni, A., Tarquini, P., Tito, A.C. Decomposition of hydrogen iodide in the S-I thermochemical cycle over Ni catalyst systems (2009) International Journal of Hydrogen Energy, 34 (9), pp. 4049-4056
28. Lanchi, M., Ceroli, A., Liberatore, R., Marrelli, L., Maschietti, M., Spadoni, A., Tarquini, P. S-I thermochemical cycle: A thermodynamic analysis of the HI-H₂O-I₂ system and design of the HIx decomposition section (2009) International Journal of Hydrogen Energy, 34 (5), pp. 2121-2132
29. Brevetto ITBO20070457A1 PROCEDIMENTO PER LA DECOMPOSIZIONE DELL'ACIDO SOLFORICO IN ANIDRIDE SOLFOROSA E/O ANIDRIDE SOLFORICA
30. Brevetto ITBO20080049A1 CICLO TERMOCHIMICO PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO
31. Prosini, P.P., Sau, S., Caputo, G., Cento, C., Giaconia, Improvement of S-I water splitting cycle by using nickel compounds intermediates (2008) 17th World Hydrogen Energy Conference 2008, WHEC 2008, 2, pp. 930-933
32. Sau, S., Tarquini, P., Prosini, P.P., Giaconia, A., Caputo, G., Liberatore, R., Lanchi, M. Low temperature production of SO₂ from H₂SO₄ in the Si thermochemical cycle by using iron(III) sulfate intermediate (2008), AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings, 1 p
33. Prosini P., Cento C., Giaconia A., Caputo G., Sau S., A modified Sulphur–Iodine cycle for efficient solar hydrogen production, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34, No. 3, (2009), pp. 1218 – 1225.
34. Tizzoni, A.C., Corsaro, N., D'Ottavi, C., Licocchia, S., Sau, S., Tarquini, P. "Oxygen production by intermediate metal sulphates in sulphur based thermochemical water splitting cycles" (2015) International Journal of Hydrogen Energy, 40 (11), pp. 4065-4083.
35. Ahmed, M.A.K., Fjellvåg, H., Kjekshus, A. Synthesis and characterization of tin sulfates and oxide sulfate (1998) Acta Chemica Scandinavica, 52 (3), pp. 305-311.
36. S. K. Suri, V. Ramakrishna, Solubility of some iodides in non-polar solvents, Canadian Journal of Chemistry (1969), 47(16):3049-3053.
37. Weblink: https://periodic-table-of-elements.org/SOLUBILITY/ferric-II_iodide
38. S. K. Suri, V. Ramakrishna, Thermodynamic Properties of Iron (II) Iodide(s) from Equilibrium Studies, The Journal of Physical Chemistry, 486 (1965).
39. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th Ed.; Lide, D.R., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1995.

5 Abbreviazioni ed acronimi

WSTC (Water Splitting Thermochemical Cycles) Cicli termochimici per la scissione dell'acqua.

UT-3 (University of Tokyo 3) Ciclo termochimico per la produzione di idrogeno sviluppato dall'Università di Tokyo.