



## Ricerca di Sistema elettrico

Studio della cinetica e dei calori di reazione per gli step coinvolti nel processo di produzione di idrogeno mediante un ciclo termochimico della famiglia dello zolfo modificato.

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

STUDIO DELLA CINETICA E DEI CALORI DI REAZIONE PER GLI STEP COINVOLTI NEL PROCESSO DI PRODUZIONE DI IDROGENO MEDIANTE UN CICLO TERMOCHIMICO DELLA FAMIGLIA DELLO ZOLFO MODIFICATO.

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

Aprile 2021

#### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.2 Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: 3 Power to gas

Linea di attività: 3.46

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone, ENEA

Responsabile del Work package: Luca Turchetti, ENEA

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

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 MATERIALI E METODI UTILIZZATI.....	6
3 RISULTATI.....	6
3.1 FORMAZIONE E DECOMPOSIZIONE SOLFATO DI STAGNO.....	6
3.1.1 <i>Formazione solfato di stagno</i> .....	6
3.1.2 <i>Meccanismo di decomposizione solfato di stagno</i> .....	10
3.1.3 <i>Cinetica decomposizione solfato di stagno</i> .....	13
3.1.4 <i>Conclusioni formazione e decomposizione solfato di stagno</i> .....	17
3.2 FORMAZIONE E DECOMPOSIZIONE SOLFATO DI FERRO (III).....	19
3.2.1 <i>Cinetica formazione solfato di ferro (III)</i> .....	19
3.2.2 <i>Cinetica decomposizione solfato di ferro (III)</i> .....	20
3.3 CONSIDERAZIONI GENERALI SUGLI IODURI COME INTERMEDI.....	23
3.4 FORMAZIONE E DECOMPOSIZIONE IODURI DI STAGNO.....	23
3.4.1 <i>Formazione ioduro di stagno (IV)</i> .....	23
3.4.2 <i>Cinetica formazione ioduro di stagno (IV)</i> .....	26
3.4.3 <i>Formazione ioduro di Stagno (II)</i> .....	27
3.4.4 <i>Decomposizione SnI<sub>4</sub> e SnI<sub>2</sub></i> .....	28
3.5 FORMAZIONE E DECOMPOSIZIONE IODURI DI FERRO.....	30
3.5.1 <i>Considerazioni generali sulla formazione decomposizione di ioduri di Ferro</i> .....	30
3.5.2 <i>Formazione ioduro di Ferro (II)</i> .....	30
3.5.3 <i>Cinetica formazione ioduro di Ferro</i> .....	33
3.5.4 <i>Decomposizione termica ioduro di Ferro (II)</i> .....	34
3.6 DECOMPOSIZIONE IODURO DI BISMUTO.....	36
3.7 CONCLUSIONI GENERALI SUGLI IODURI.....	37
3.8 CICLO FINALE PROPOSTO, RIASSUNTO PROPRIETÀ TERMOFISICHE INTERMEDI.....	38
4 CONCLUSIONI.....	41
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	41

## Sommario

Il presente lavoro si inquadra nell'ambito della verifica sulla fattibilità di cicli termochimici per la produzione di idrogeno, i quali, se accoppiati con fonti energetiche rinnovabili o cascami termici industriali, rappresentano un significativo metodo carbon free per l'ottenimento di questo vettore energetico.

Il contenuto di questo documento segue le attività descritte nel report riguardante la linea di attività L.A.3.42, nel quale erano state selezionate delle possibili alternative al cosiddetto processo "zolfo-iodio", con lo scopo principale di migliorare l'ecologicità, la separazione e l'isolamento degli intermedi di reazione, mantenendo allo stesso tempo rendimenti e costi competitivi.

In particolare, sono stati studiati i calori e le cinetiche di reazione riguardanti gli step presenti in questi processi alternativi. Questo ha riguardato lo studio della formazione e della decomposizione di solfati e ioduri non ancora investigati nella letteratura scientifica.

I risultati hanno mostrato che non è possibile utilizzare il solfato di stagno (IV) in un ciclo chiuso, principalmente data la sua sola parziale ciclabilità dovuta all'impossibilità pratica di fare reagire il corrispondente ossido con acido solforico. Per cui, valutando tutte le possibili scelte, si è concluso che, per questa parte del processo, la coppia ossido/solfato di ferro (III) rappresenta la migliore alternativa non tossica ed economica. Per cui, come completamento di dati già pubblicati, sono stati validati i calori e le rese per la formazione e decomposizione di questo sale.

Sono stati selezionati come ioduri  $Fel_2$  e  $SnI_4$  e si è evidenziata la possibilità di una buona resa di reazione riguardo la loro sintesi. Per quanto invece concerne la loro decomposizione termica, essi si presentano in fase gassosa alle temperature necessarie per questa reazione, e questo rappresenta uno svantaggio in quanto si vengono a perdere i benefici insiti nei processi solido-gas, mentre si ritrovano, come descritto in questo report, le problematiche legate a processi di splitting riguardanti i gas.

Valutando i risultati ottenuti, si può ritenere che lo ioduro di stagno (IV), nonostante sia attualmente classificato come sensibilizzante per le vie respiratorie, rappresenta l'alternativa più economicamente vantaggiosa. Pur non essendo stata possibile, principalmente per i suddetti motivi di sicurezza, una caratterizzazione sperimentale riguardo la decomposizione di questo sale, questo intermedio è stato comunque selezionato per un'analisi dei costi del ciclo da effettuare nella LA. 3.53.

## 1 Introduzione

I cicli termochimici per la produzione di idrogeno alimentati dall'energia solare, si pongono come alternativa pratica alla decomposizione diretta dell'acqua, che, potendo avvenire solo intorno ai 2500°C pone problemi difficilmente risolvibili soprattutto riguardo la compatibilità con i materiali e la separazione dei prodotti prima di una loro ricombinazione[1]. Inoltre l'efficienza di un ricevitore solare è sicuramente problematica a temperature così alte in generale può essere considerata un limite per livelli sopra i 1000°C[2]. Per questi motivi, sono stati sviluppati negli scorsi decenni dei processi chiusi dove la produzione di idrogeno e ossigeno avvengono separatamente attraverso l'utilizzo di reagenti e prodotti intermedi che sono totalmente riciclati all'interno del ciclo. Questi metodi prendono il nome di Thermochemical Water Splitting Cycles (TWSC), e possono a loro volta essere suddivisi in tre categorie principali. Un primo tipo prevede l'utilizzo di un ossido (anche ossidi misti) per generare ossigeno (in genere decomposto a temperature sopra i 1000°C), mentre la sua corrispondente forma ridotta è reagita con vapore per riformare l'ossido più idrogeno[3]. Una seconda categoria è rappresentata da processi "ibridi", dove l'idrogeno è prodotto in maniera elettrochimica, idealmente sfruttando un processo che richiede basse potenze elettriche, mentre l'ossigeno è sempre prodotto ad alta temperatura (sotto i 1000°C) per decomposizione termica[4]. Infine il tipo di ciclo considerato per queste linee di attività può essere schematizzato considerando il così detto processo "zolfo – iodio", dove l'acqua è inglobata in acido solforico e acido iodidrico; il primo decompone intorno a 900°C fornendo biossido di zolfo e ossigeno, mentre il secondo produce intorno ai 500°C idrogeno più iodio[5]. Il biossido di zolfo e lo iodio formati reagiscono di nuovo con l'acqua in maniera esotermica (reazione di Bunsen) portando ad una ripetizione delle reazioni descritte in precedenza.

Rispetto alle altre due tipologie, questo processo presenta lo svantaggio di un maggior numero di fasi reattive e separative, ma ha il beneficio di utilizzare intermedi comuni e poco costosi e di non dover presentare step elettrochimici. Questo ciclo è stato proposto e studiato fino dagli anni 80[6], e l'ENEA ha cercato negli ultimi anni di migliorarlo, soprattutto riguardo gli aspetti relazionati alla compatibilità con i materiali da costruzione e cercando di selezionare i composti intermedi più facili da decomporre in un reattore solare, o in generale in un reattore operante ad alta temperatura[7].

In particolare, l'idea alla base di varie pubblicazioni e brevetti pubblicati negli scorsi anni è di produrre solfati dall' $H_2SO_4$  e ioduri dall' $HI$  e di effettuare le relative operazioni di cracking ad alti livelli termici utilizzando questi sali a posto degli acidi[7]. Una prima alternativa proposta e che presentava una potenziale alta efficienza termica, era basata sull'utilizzo di nickel metallico e ossido di nickel[8]. Questo processo però evidentemente presentava l'inconveniente della tossicità di tale metallo e dei suoi composti. Per questo motivo, la ricerca, sia negli anni passati che durante queste attività del PAR, è stata focalizzata sullo studio di possibili alternative più ecologicamente compatibili.

Mentre nel report dello scorso anno (L. A. 3.2) erano stati illustrati diversi possibili utilizzi di altri materiali nel ciclo termochimico, le attività descritte nel presente documento riguardano lo studio termodinamico e, dove possibile, cinetico della produzione e decomposizione di questi sali.

Le attività svolte precedentemente a questo progetto avevano identificato alcuni sali di ferro come intermedi promettenti, mentre l'attività sperimentale e bibliografica svolta nell'ambito della linea L3.2 aveva portato alla selezione del solfato e ioduro di stagno (IV) e dello ioduro di ferro (II) come candidati potenzialmente vantaggiosi da usare come alternative a quanto già proposto nello stato dell'arte.

A questo scopo, il ciclo globale è stato modificato in maniera da fare reagire solo ossidi, e non metalli, con gli acidi solforico e iodidrico. In questo modo si possono rendere quantitative le formazioni dei rispettivi sali, ed inoltre, almeno in linea di principio, non è più necessario separare lo iodio dalla fase iodidrica in quanto l'ossido utilizzato è presente al suo massimo stato di ossidazione e non può più agire come riducente.

Con questa configurazione, lo scopo del processo diventa quello di decomporre un ossido nel corrispondente metallo ed ossigeno. Il primo può quindi essere facilmente stoccato e trasportato, viste le previste proprietà di bassa tossicità, densità e stabilità, e utilizzato "on demand", quando necessario, per

produrre idrogeno facendolo reagire con vapore in maniera esotermica, basandosi per questo su processi già noti.

Lo scopo della linea di ricerca descritta nel presente documento (L3.46) è quindi di identificare la fattibilità attuale, le rese, i calori di reazione, le cinetiche e le eventuali problematiche delle reazioni proposte nel report precedente, in maniera da proporre lo schema più vantaggioso possibile da validare nel periodo successivo (linea L3.53).

## 2 Materiali e metodi utilizzati

I reagenti utilizzati per le attività sperimentali sono di grado analitico: stagno metallico Sn (CAS n.77440-31-5, della Sigma Aldrich), ossido di stagno SnO (CAS 21651-19-4, della Riedel-del-Haen), biossido di stagno SnO<sub>2</sub> (CAS n.18282-10-5 della Sigma Aldrich), Bismuto (CAS n. 7440-69-9 Sigma Aldrich), ioduro di Bismuto (BiI<sub>3</sub>, CAS n. 7787-64-6 Sigma Aldrich), Ferro (CAS n. 7439-89-6 Sigma Aldrich), FeO (CAS n. 1345-25-1 Sigma Aldrich) e 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 a concentrazioni più basse, come, per esempio, acido solforico all'80% in peso, sono stati ottenuti diluendo la soluzione azeotropica.

I metodi di sintesi e decomposizione dei vari sali sono descritti nei paragrafi corrispondenti.

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.

La stessa strumentazione è stata anche utilizzata per misurare il calore specifico del solfato di stagno (IV) e il punto di fusione dello stagno metallico e degli ioduri di stagno. Nel primo caso è stato impiegato lo zaffiro come materiale di riferimento a capacità termica nota, seguendo il protocollo DIN51007.

Per valutare la resa di formazione dello stagno solfato (IV) è stato utilizzato un cromatografo ionico "Metrohm 761 Compact IC" presente nei laboratori ENEA e due colonne diverse, una cationica "Metrosep c2 150" e una anionica "Metrosep A Supp 4".

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 Ka<sub>1</sub>, presente nei laboratori del dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche dell'Università di Roma TorVergata.

## 3 Risultati

### 3.1 Formazione e decomposizione solfato di stagno

#### 3.1.1 Formazione solfato di stagno

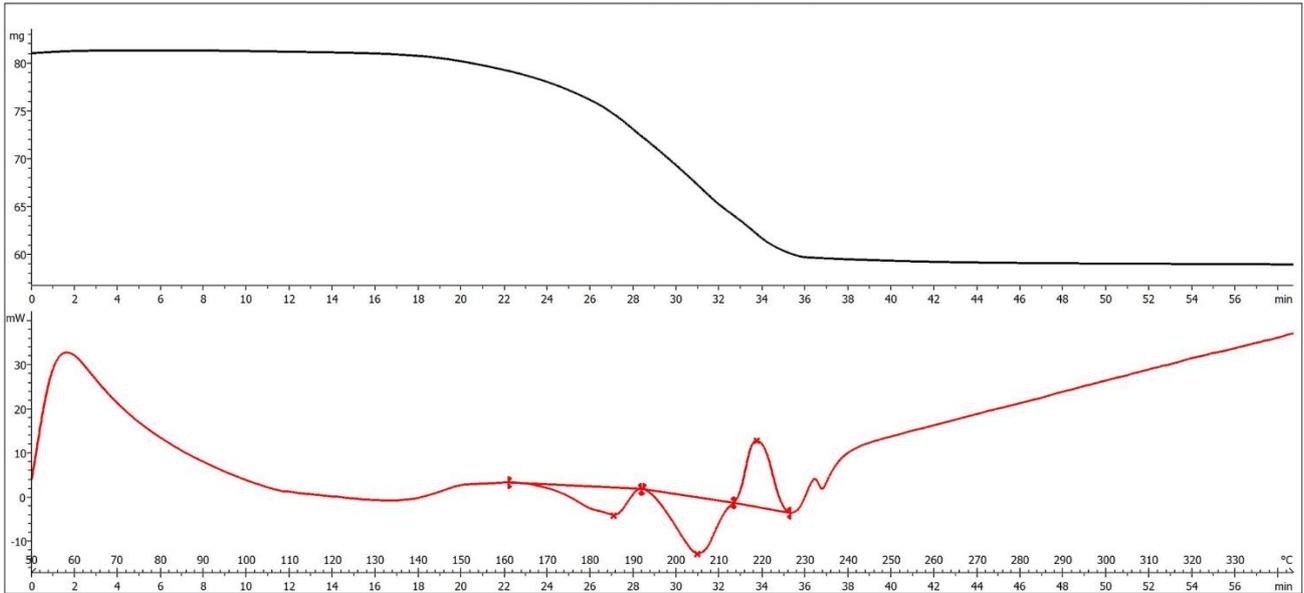
L'obiettivo era lo studio della resa e del calore di reazione per il seguente processo:



La reazione è stata studiata in TGA, facendo reagire stechiometricamente lo stagno con acido solforico al 96% in peso. La scelta di una concentrazione così alta è dovuta a quanto riportato in letteratura, dove la formazione di solfato di stagno (IV) risulta favorita rispetto a quello di stagno (II) per frazioni in peso dell'acido superiori all'80%[9].

La **Figura 1** riporta il pattern TGA/DTA della reazione. Nella parte calorimetrica è presente un andamento complesso, dove si rilevano sia processi endotermici che esotermici. I primi possono essere assegnati all'evaporazione dell'H<sub>2</sub>O proveniente dall'acido (e, in parte minore, all'acido non reagito) mentre i secondi derivano dalla formazione di idrogeno. Per identificare l'effettivo calore di reazione, è necessario seguire i seguenti passi:

1. Valutare la resa del processo
2. Sottrarre al calore totale quello necessario per l'evaporazione dell'acqua



**Figura 1 – TGA/DTA pattern della reazione stechiometrica di formazione del solfato di stagno partendo da Sn + 2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (carrier gas aria, 50 Nml/min)**

Riguardo il primo punto, la resa di formazione del solfato è limitata dalla non possibilità di effettuare operazioni di mescolamento nel crogiolo e dal tempo di reazione relativamente corto.

Per valutare quanto solfato si è effettivamente formato, è necessario impostare il seguente bilancio di massa. A temperature superiori a 350°C sia l'acido non reagito che l'acqua sono completamente evaporati e il peso rimasto corrisponde ai solfati di stagno (II) e (IV) e ad eventuale stagno non reagito. Trascurando questo ultimo, si possono considerare i due seguenti bilanci di conservazione della massa:

$$\text{Peso in TGA dopo } 350^{\circ}\text{C} = \text{Peso Sn}(\text{SO}_4)_2_{\text{formato}} + \text{Peso SnSO}_4_{\text{non reagito}} \quad \text{Eq. 2}$$

$$\text{Moli Sn}_{\text{iniziali}} = \text{Moli Sn}(\text{SO}_4)_2_{\text{formato}} + \text{Moli SnSO}_4_{\text{non reagito}} \quad \text{Eq. 3}$$

dove:

- moli Sn iniziali= peso Sn iniziale/ PM Sn
- moli Sn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> formati = peso Sn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/ PM Sn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>
- moli SnSO<sub>4</sub> non reagito= peso SnSO<sub>4</sub> non reagito/ PM SnSO<sub>4</sub>

si hanno quindi due equazioni con due incognite, cioè peso SnSO<sub>4</sub> non reagito e peso Sn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> formati.

Il risultato, come media di quattro prove in TGA, porta ad un valore di circa 0.5 per la resa (in moli) del solfato di stagno (IV), indicando quindi l'altra metà del prodotto in moli consiste in solfato di stagno (II).

Questo è abbastanza congruente con il risultato ottenuto nella sintesi di laboratorio, come riportato di seguito.

Utilizzando il calore di evaporazione per l'acqua alla temperatura di reazione e dell'acido non reagito[10][11], è stato quindi possibile stimare il calore di reazione apparente (Tabella 1).

Per una migliore verifica della reale resa di reazione, il solfato è stato sintetizzato su scala di laboratorio, facendo reagire circa un grammo di stagno metallico con acido solforico al 96% (in peso) in quantità stechiometrica (4:1). Il processo è stato portato avanti per circa 30 minuti, sotto agitazione utilizzando un'ancoretta magnetica in teflon, alla temperatura di circa 230°C, ed asciugando il prodotto ottenuto scaldando fino a circa 330°C.

Del prodotto ottenuto è stato inizialmente misurato il calore specifico, utilizzando la media di n.5 prove indipendenti, in un intervallo di temperatura nel quale il solfato non decompone; il valore medio in funzione della temperatura è mostrato in Figura 2 e riportato in Tabella 1.

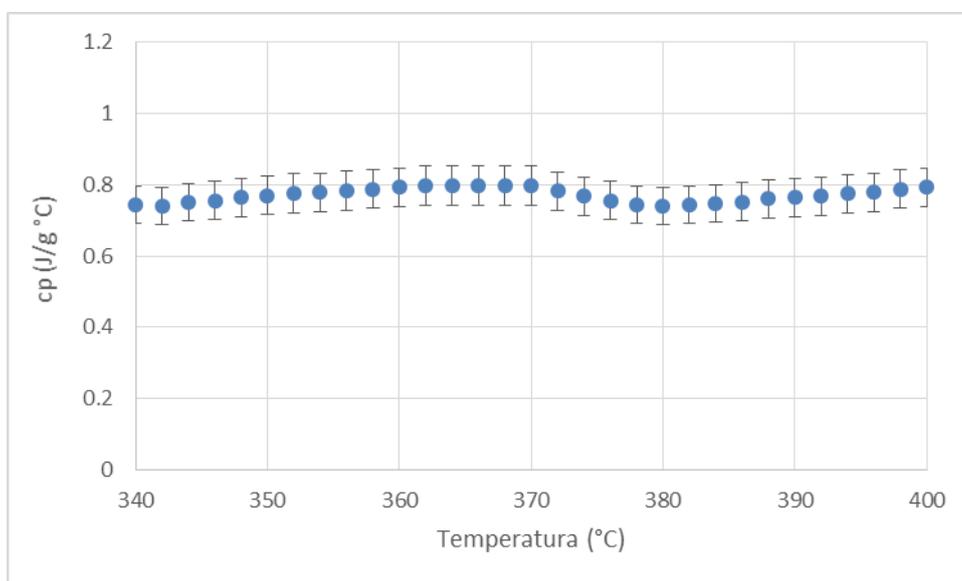
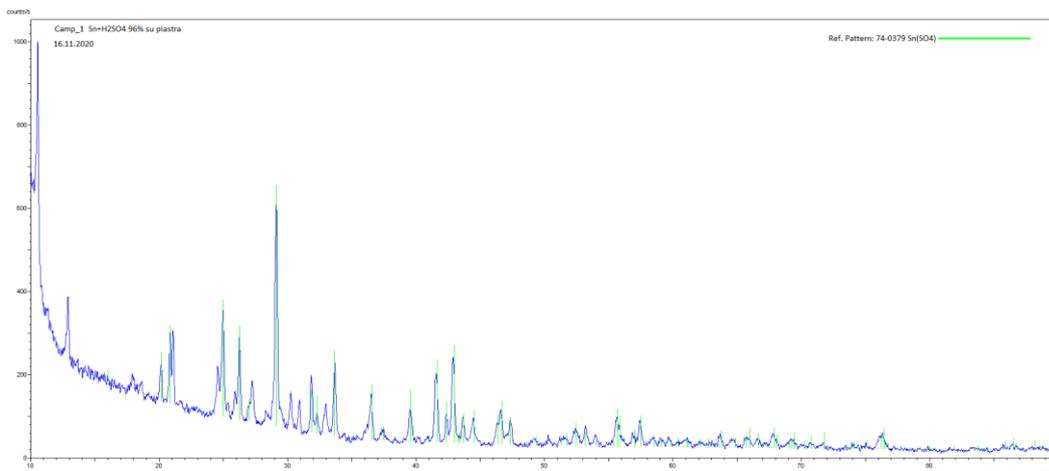


Figura 2 – Calore specifico del prodotto di reazione fra  $\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ , in funzione della temperatura, nel range tra 340°C – 400 °C, ottenuto come media di n.5 prove effettuate in TGA/DTA (carrier gas aria, 50 Nml/min)

Si è poi proceduto all'identificazione delle fasi solide ottenute; l'analisi XRD mostra la presenza di  $\text{SnSO}_4$  (solfato di stagno (II)), e di picchi non identificabili con le librerie disponibili (Figura 3).



**Figura 3 - Diffattogramma del prodotto di reazione tra Sn + 2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: l'analisi XRD mostra la presenza di SnSO<sub>4</sub> picchi non identificabili con le librerie disponibili**

Come conseguenza, per chiarire la composizione del solido è stato necessario valutarne in un altro modo la stechiometria. Per fare questo, si è proceduto ad analizzare la frazione in peso di solfati presenti nel solido attraverso cromatografia ionica (come descritto nel paragrafo 2: materiali e metodi), dopo avere disciolto il sale in soluzione basica. Infatti, questa percentuale è sicuramente relazionata al peso molecolare del prodotto, attraverso la seguente relazione:

- se si formasse Sn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:

$$fraz\ in\ peso_{SO_4} = \frac{2 * PM_{SO_4}}{PM_{Sn(SO_4)_2}} = 0.62 \quad \text{Eq. 4}$$

- se si formasse invece SnSO<sub>4</sub>:

$$fraz\ in\ peso_{SO_4} = \frac{PM_{SO_4}}{PM_{SnSO_4}} = 0.45 \quad \text{Eq. 5}$$

Il risultato sperimentale fornisce una frazione in peso del solfato presente di circa lo 0.54, e questo indica che anche SnSO<sub>4</sub> si è formato in una percentuale di circa il 45% in peso (e quindi del 55% in moli), congruente con quanto rilevato con i bilanci di massa per le prove in TGA.

E' da notare che il risultato ottenuto differisce da quanto riportato in letteratura, dove si affermava la sola produzione di Sn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nelle condizioni sperimentali descritte.

Considerando che la concentrazione dell'acido è la massima possibile, questo rappresenta un problema per il ciclo. Anche per questo motivo, i valori riassunti nelle **Tabella 1** sono da considerarsi come "apparenti", cioè relazionati ad una miscela e non ad un prodotto specifico.

**Tabella 1 – Temperatura di reazione, entalpia di reazione (1 bar) e calore specifico per il prodotto fra una mole di stagno metallico e 2 di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (utilizzato come H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96% in peso)**

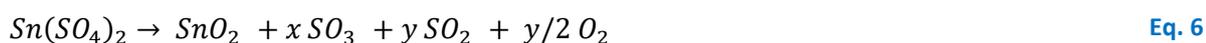
Reazione	$Sn + 2 H_2SO_4 \rightarrow Sn(SO_4)_2 + 2 H_2$
Entalpia di reazione (1 bar)	4.9 kJ/mol Sn

T reazione (°C)	Circa 221°C
Calore specifico (J/mol °C)*	166

\*misurato nell'intervallo 340-400°C

### 3.1.2 Meccanismo di decomposizione solfato di stagno

Visto che dalla sintesi è stata rilevata la presenza di entrambi i solfati (II e IV), le reazioni di decomposizione possibili sono le seguenti:



Chiaramente la terza (Eq. 8) è sfavorevole per la chiusura del ciclo visto che non si forma ossigeno. Le prime due sono presumibilmente endotermiche, mentre la terza potrebbe anche essere esotermica.

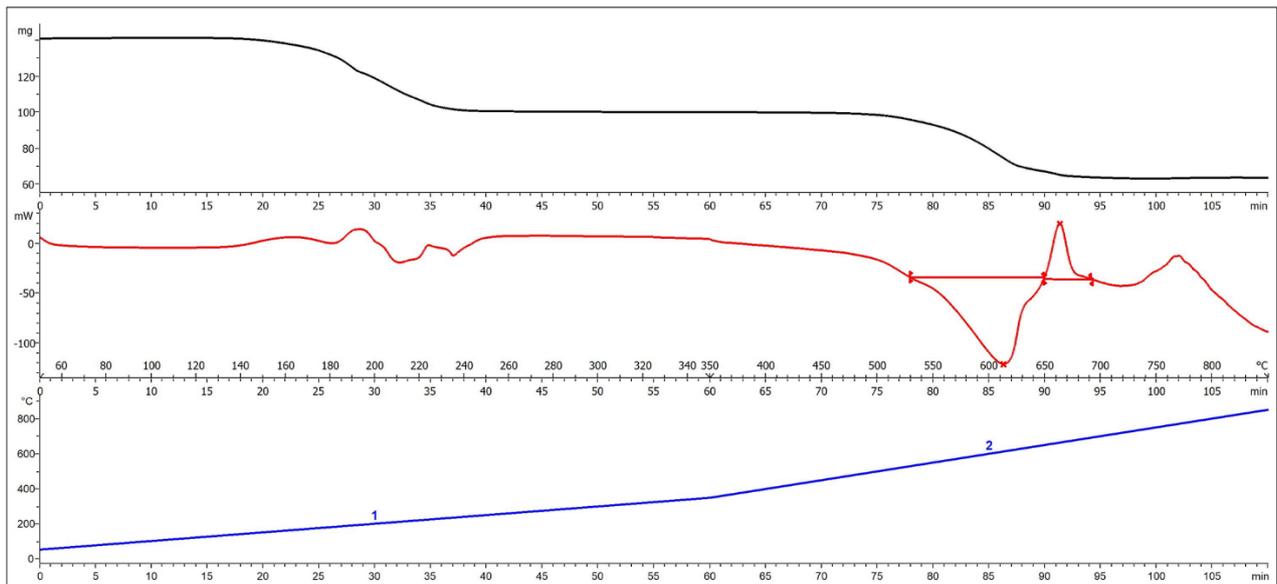
Con lo scopo di identificare i prodotti e anche di studiare la resa in produzione di SO<sub>2</sub> a varie temperature, sono state effettuate prove dove il solfato formato in TGA, come descritto nel paragrafo precedente, è stato decomposto sia lungo una rampa di temperatura 10°C/min, sia utilizzando delle isoterme a, rispettivamente, 575°C, 600°C e 625°C. Tutte le prove sono state effettuate sotto aria cromatografica.

La Figura 4 mostra la formazione (partendo da Sn+ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stechiometrico (1:2 mol/mol )) e decomposizione del solfato di stagno.

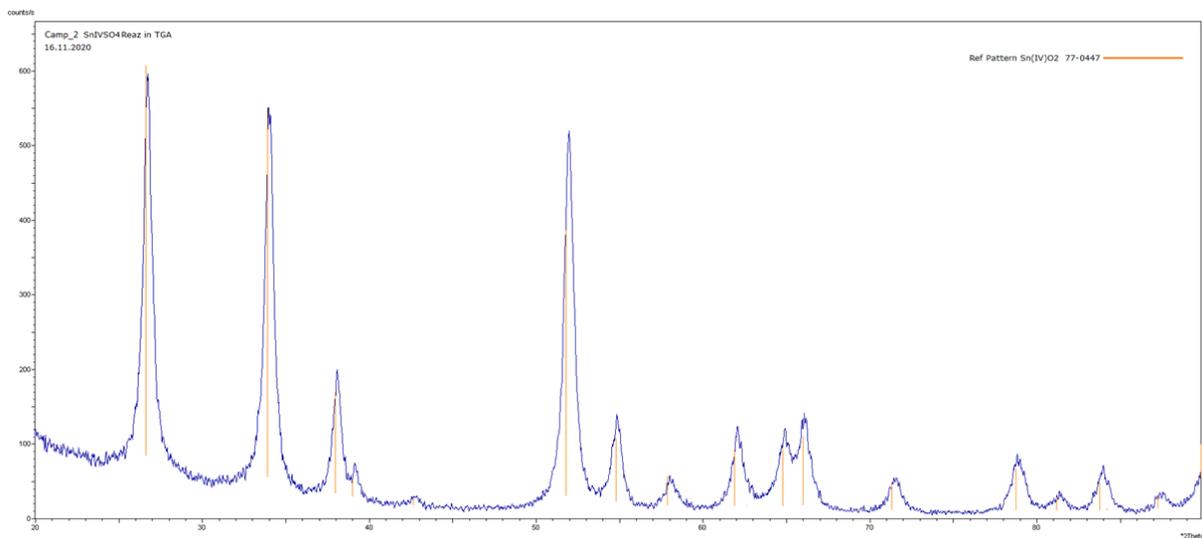
La parte sinistra del termogramma è stata già discussa nel paragrafo precedente. A circa 480°C il solfato inizia a perdere peso, ma la velocità di decomposizione diventa rilevante a circa 550°C-600°C. Dall'analisi DTA sono evidenti un picco endotermico seguito da una reazione esotermica. Il primo può essere relazionato alla perdita contemporanea di SO<sub>3</sub> e di SO<sub>2</sub> + ½ O<sub>2</sub> (Eq. 6-Eq. 7).

Invece, la reazione esotermica è più probabilmente associata all'auto-ossidazione descritta nell'Eq. 8. Un secondo picco esotermico è evidente dopo i 700°C, forse assieme ad un leggero aumento di massa, e può essere dovuto all'ossidazione dell'SnO formato dalla reazione Eq. 7 o dallo stagno non reagito durante la sintesi. Si può quindi affermare che fino a circa 625°C si ha prevalentemente la decomposizione del solfato rispetto alla sua auto-ossidazione. Il calore associato a questo processo si può misurare integrando il picco come in Figura 4 e il valore risultante è riportato considerando la resa in decomposizione in SO<sub>2</sub> come descritto di seguito.

L'analisi XRD della reazione di decomposizione mostra la sola presenza di SnO<sub>2</sub> come prodotto, come mostrato in Figura 5.



**Figura 4 - Analisi TGA, DTA e rampa di temperatura utilizzata per la reazione di formazione (partendo da  $\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e successiva decomposizione del solfato di stagno (carrier gas aria, 40 Nml/min)**



**Figura 5 – Diffratogramma del prodotto di decomposizione dello stagno solfato (partendo da  $\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ): l’analisi mostra la sola presenza di  $\text{SnO}_2$**

Riguardo l’Eq. 6 e l’Eq. 7, è stato quindi necessario distinguere fra la produzione di  $\text{SO}_2$  (e ossigeno) e quella di  $\text{SO}_3$ . Per fare questo è stato utilizzato un metodo già descritto in una precedente pubblicazione scientifica[12], dove l’ $\text{SO}_2$  viene fatta reagire all’interno di una trappola posta all’uscita della termobilancia che contiene iodio. La misura degli ioduri prodotti fornisce la quantità di  $\text{SO}_2$ , mentre la misura dei solfati equivale al totale  $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ . I risultati ottenuti a 575°C, 600°C e 625°C sono riassunti in **Tabella 2**.

**Tabella 2 – Riassunto delle prove per determinare le rese  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  alle diverse temperature**

Temperatura °C	% $\text{SO}_2/\text{SO}_3$	Note
575°C	77%	
600°C	89%	

625°C	n.a.	Non rilevabile per l'alta velocità di decomposizione a questa temperatura
-------	------	---

Gli alti valori della resa di decomposizione sono probabilmente superiori a quanto permesso dall'equilibrio termodinamico per la reazione  $SO_3 \rightarrow SO_2 + 1/2 O_2$  (Eq. 10). Infatti, da un punto di vista termodinamico, il processo di decomposizione può essere virtualmente descritto da due step:



Mentre la prima reazione è quantitativa, la seconda è limitata dalla termodinamica, secondo la costante di equilibrio:

$$K_{eq} = \frac{f_{SO_2} * f_{O_2}^{1/2}}{f_{SO_3}} \tag{Eq. 11}$$

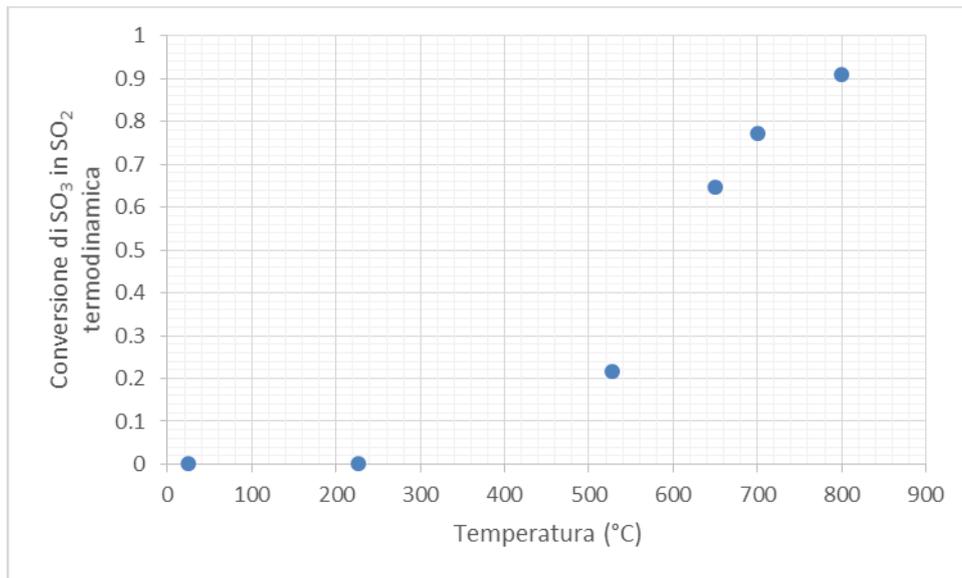
Visto che la reazione avviene con i gas diluiti in aria cromatografica ad 1 bar, si può approssimare la fugacità con la pressione, ed assumere i gas come ideali. Quindi, la pressione di ossigeno sarà praticamente sempre fissa a 0.2 bar, la pressione di  $SO_3$  si può definire come:

$$P(SO_3) = P SO_3 \text{ iniziale} - P SO_2 \tag{Eq. 12}$$

e la resa di decomposizione in  $SO_2$  come:

$$\text{Resa decomposizione in } SO_2 = \frac{P SO_2}{P SO_3 \text{ iniziale}} \tag{Eq. 13}$$

Data la costanza della pressione di  $O_2$ , utilizzando l'Eq. 11, e i valori di  $K_{eq}$  come già ottenuti per un precedente progetto nazionale[13], si rileva che la resa in  $SO_2$  non dipende praticamente dalla possibile diluizione di  $SO_3$  nel carrier ma solo dalla temperatura, come illustrato nella Figura 6. È quindi chiaro che a 600°C non può esserci una decomposizione diretta in  $SO_2$  maggiore del 60% circa.



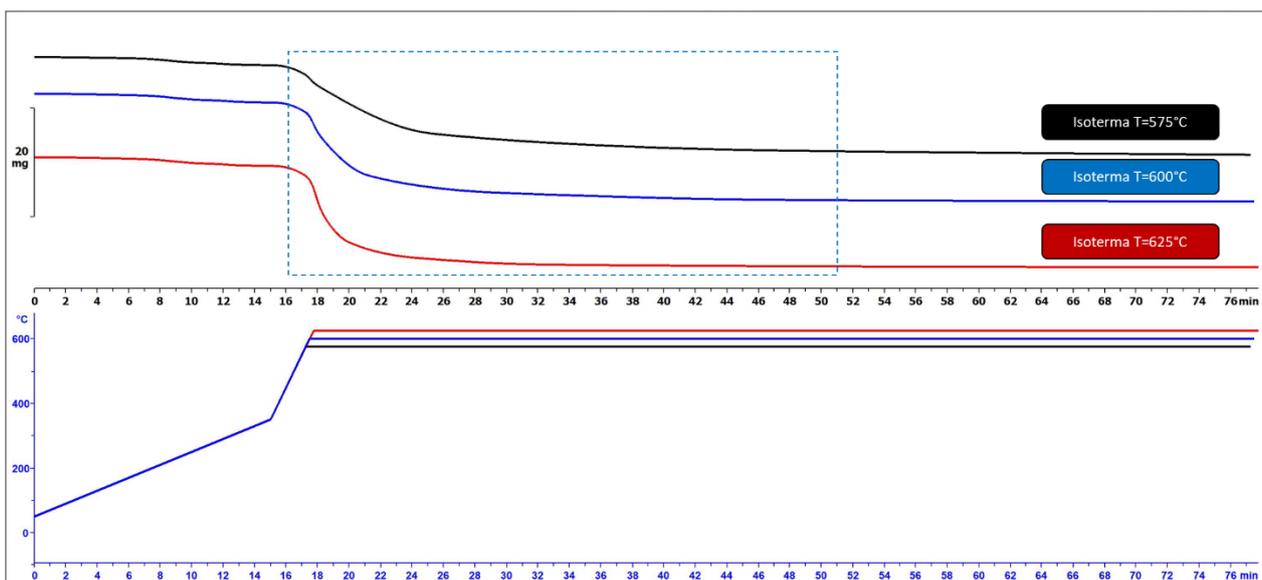
**Figura 6 – Conversione di SO<sub>3</sub> in SO<sub>2</sub> termodinamica in funzione della temperatura**

Questo può essere interpretato come se la reazione di auto-ossidriduzione (Eq. 8) avvenisse anche a temperature più basse di 625°C. In effetti la vera resa di decomposizione potrebbe solo essere rilevata attraverso una, molto complicata, misurazione diretta dell'ossigeno prodotto.

Si può comunque approssimativamente concludere che il calore necessario per produrre una mole di SO<sub>2</sub>, è di circa 303 kJ/mol nell'intervallo 575°C-600°C.

### 3.1.3 Cinetica decomposizione solfato di stagno

Nonostante la contemporanea presenza dei due stati di ossidazione del solfato di stagno e di diversi processi di decomposizione, come descritto nei paragrafi precedenti, l'analisi termogravimetrica può comunque permettere di stimare un ordine di reazione e un'energia di attivazione "apparenti". A questo scopo sono state analizzate tre isoterme di decomposizione a temperature diverse, come descritto nella Figura 7.



**Figura 7 - Analisi TGA e rampe di temperatura utilizzate per determinare la cinetica di decomposizione del solfato di stagno (reazione  $\text{Sn}+2\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a tre diverse isoterme 575°C, 600°C e 625°C (carrier N<sub>2</sub> 50 Nml/min)**

L'andamento delle curve di decomposizione può essere descritto considerando una legge cinetica del primo ordine rispetto alla frazione molare di solfato, definita come moli di solfato attuali diviso le moli di solfato iniziali. All'inizio del processo di decomposizione è presente solo solfato, mentre durante la reazione sono presenti sia il solfato ancora non reagito che l'ossido formato dalle **Eq. 6-Eq. 8**; alla fine del processo solo ossido sarà presente. Le equazioni corrispondenti sono:

$$X = \frac{mol_{solfato}}{mol_{solfato\_in}} = \frac{mol_{solfato}}{mol_{ox} + mol_{solfato\_in}} \quad \text{Eq. 14}$$

$$-\frac{dX_{solfato}}{dt} = k X_{solfato} \quad \text{Eq. 15}$$

Dividendo entrambi i membri per un peso molecolare medio del solfato, cioè considerando il 55% in moli per  $SnSO_4$  e il 45% per  $Sn(SO_4)_2$ , si può ottenere la stessa equazione in funzione della frazione in peso del solfato (wfr):

$$-\frac{dwfr_{solfato}}{dt} = k wfr_{solfato} \quad \text{Eq. 16}$$

Integrando (evidentemente  $wfr_{solfato\_in}=1$ ):

$$-\ln(wfr_{solfato}) = k t \quad \text{Eq. 17}$$

A questo punto è necessario graficare la frazione in peso di solfato rispetto al tempo, e per fare questo è necessario correlarla al risultato ottenuto con le prove in TGA, dove invece è presente la frazione in peso totale (cioè, solfato non reagito più ossido formato):

$$peso\ TGA = peso\ solfato + peso\ ossido \quad \text{Eq. 18}$$

Dividendo per il peso di solfato iniziale:

$$wfr_{TGA} = wfr_{solfato} + wfr_{ossido} \quad \text{Eq. 19}$$

Altre relazioni sono:

$$peso\ TGA = mol\ solfato * PM_{solfato} + mol\ ossido * PM_{ossido} \quad \text{Eq. 20}$$

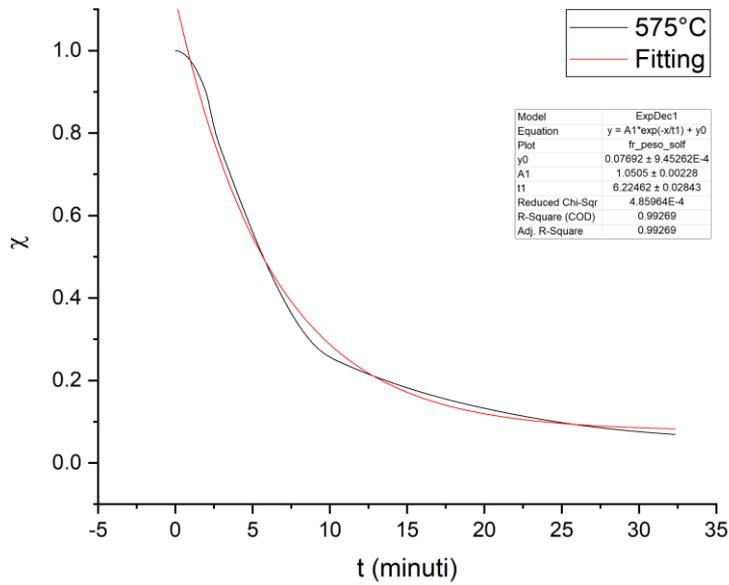
$$\text{Eq. 21}$$

$$wfr_{peso\ TGA} = \frac{(mol\ solfato * PM_{solfato} + mol\ ossido * PM_{ossido})}{peso\ solfato\ iniziale}$$

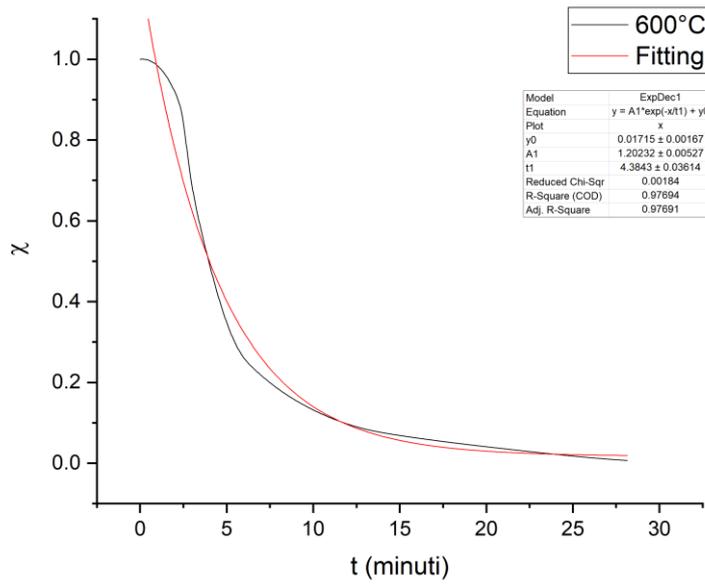
$$\text{Eq. 22}$$

$$mol\ ossido = mol\ solfato\ decomposto = mol\ solfato\ iniziali - mol_{solfato} \\ = (peso\ solfato\ iniziale - peso\ solfato) / PM_{solfato}$$

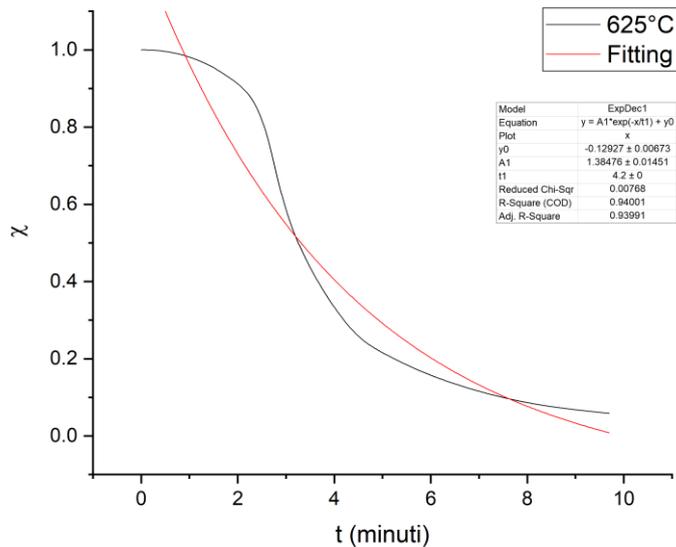
Dove il peso di solfato iniziale si ottiene dalle prove in TGA, e come peso molecolare per l'ossido si considera quello del biossido di stagno, essendo questo il prodotto finale di decomposizione, come descritto in precedenza. Combinando le **Eq. 20-Eq. 22** nella **Eq. 19**, e quindi nella **Eq. 17**, si possono ottenere gli andamenti della frazione in peso di solfato rispetto al tempo, come illustrato nella **Figura 8**.



a)



b)



c)

**Figura 8- Decomposizione del solfato di stagno (ottenuto da  $\text{Sn}+2\text{H}_2\text{SO}_4$ ) in funzione del tempo a diverse isoterme, rispettivamente, a) 575°C, b) 600°C e c) 625°C.**

Nella stessa figura sono mostrati i fittaggi con una funzione esponenziale. Il termine noto dovrebbe essere nullo seguendo l'Eq. 17, esso è comunque molto basso e la sua presenza dipende dall'approssimazione fatta sul peso molecolare del solfato. Si può quindi concludere che le costanti cinetiche ottenute approssimano sufficientemente bene la cinetica alle tre isoterme considerate (Tabella 3).

**Tabella 3 – Costanti cinetiche apparenti della decomposizione del solfato di stagno (ottenuto come  $\text{Sn}+2\text{H}_2\text{SO}_4$ ) calcolate per le tre isoterme, rispettivamente, a) 575°C, b) 600°C e c) 625°C.**

T(°C)	K (min <sup>-1</sup> )
575	0.17
600	0.23
625	0.24

Considerando una relazione di tipo Arrhenius per le costanti cinetiche (Eq. 23), si possono ottenere l'energia di attivazione ed il fattore pre-esponenziale, come descritto nella Figura 9 e nella Tabella 4.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Eq. 23

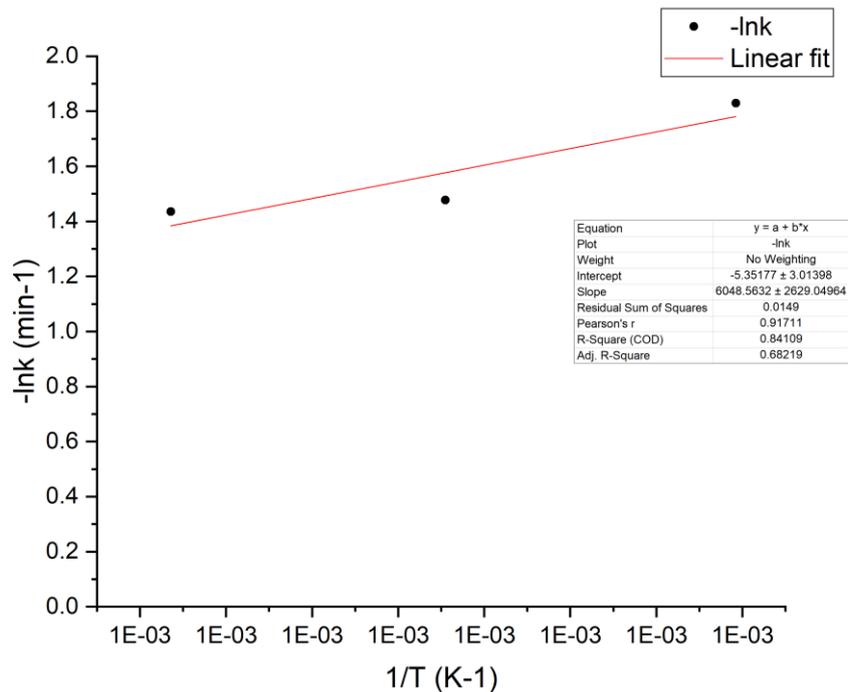


Figura 9 – Legge di Arrhenius che mostra l'andamento di  $\ln k$  in funzione dell'inverso della temperatura; dal fittaggio dei dati è stato possibile ottenere i valori di  $E_a$  (energia di attivazione) e  $A$  (fattore pre-esponenziale) per la reazione considerata

Tabella 4 - Energia di attivazione ed il fattore pre-esponenziale ottenute considerando una relazione di tipo Arrhenius per le costanti cinetiche

$E_a$	50288.06	J/mol
$A$	210.98	$\text{min}^{-1}$

### 3.1.4 Conclusioni formazione e decomposizione solfato di stagno

La seguente **Tabella 5** riassume calori di reazione e cinetiche di decomposizione riguardo la parte del processo termochimico del solfato di stagno. **Si tratta per la maggior parte di valori "apparenti", in quanto l'evidenza sperimentale ha dimostrato che è complicato, anche usando l'acido solforico alla massima concentrazione, e aumentando il tempo di reazione a 30 min, ottenere come prodotto il solo solfato di stagno (IV).**

Tabella 5 – Riassunto dei calori di reazione e cinetiche di decomposizione riguardo la parte del processo termochimico del solfato di stagno

Reazione	$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{SnO}_2 + x \text{SO}_3 + y \text{SO}_2 + y/2 \text{O}_2$
Entalpia di reazione (1 bar)	303 kJ/mol
T reazione (°C)	575°C – 600°C

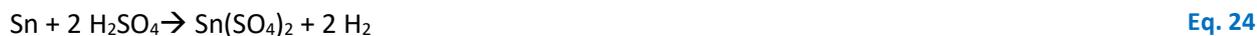
Ea (kJ/mol)	50.29
A (min <sup>-1</sup> )	210.98

In effetti, non ci sono limitazioni teoriche alla produzione del solo Sn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ma sia la sintesi su scala di grammi in reattori in pirex che le prove in TGA hanno mostrato una resa di sintesi lontana dall'unità. La produzione contemporanea del solfato di stagno (II), oltre a non permettere una misura diretta delle proprietà termofisiche di un solfato di stagno puro, diminuisce la resa del ciclo di reazione, in quanto il solfato può ossidare lo stagno (II) a stagno (IV) portando alla formazione di SnO<sub>2</sub> e di SO<sub>2</sub> ma non di ossigeno.

Per quanto questa limitazione potrebbe essere almeno parzialmente superata progettando un apposito reattore di sintesi, un altro motivo rende l'impiego di questi solfati non fattibile per un ciclo termochimico chiuso.

Infatti, come già rilevato nel report dello scorso anno[14] e riverificato in questo lavoro, non c'è nessuna possibilità di far reagire il biossido di stagno con acido solforico per riottenere il solfato.

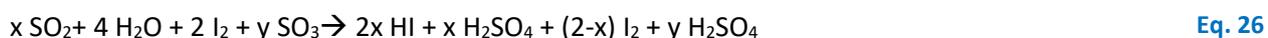
Essendo, per le ragioni esposte prima, non unitaria la resa di decomposizione del solfato di stagno in SO<sub>2</sub> e ossigeno, non è più possibile chiudere il ciclo, in quanto il triossido di zolfo ottenuto dalla decomposizione non può più essere reagito a dare solfato. Per chiarire meglio questo punto, si può considerare uno schema di reazione ipotetico. Anche supponendo che la reazione tra stagno e due moli di acido solforico produca solo solfato di stagno (IV):



Questo ultimo sale decompone intorno ai 600°C, e, per ragione termodinamiche già descritte precedentemente, non può avere come prodotto di reazione solo SO<sub>2</sub> e ossigeno, ma anche SO<sub>3</sub>:



Quindi, solo la SO<sub>2</sub> formata può reagire nella reazione di Bunsen per ridurre lo iodio ad HI (Eq. 26). Come conseguenza, l'SnO<sub>2</sub> formato in Eq. 25, reagisce solo parzialmente a formare lo ioduro:



Infatti, x è sicuramente minore di 2 e quindi rimane SnO<sub>2</sub> non reagito. Siccome solo SnI<sub>4</sub> può riformare lo stagno metallico, ad ogni step del ciclo diminuirà sempre di più la quantità di stagno disponibile, perché l'SnO<sub>2</sub> non reagisce con l'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> formato dalla Bunsen, e c'è sempre meno HI disponibile per formare lo ioduro.

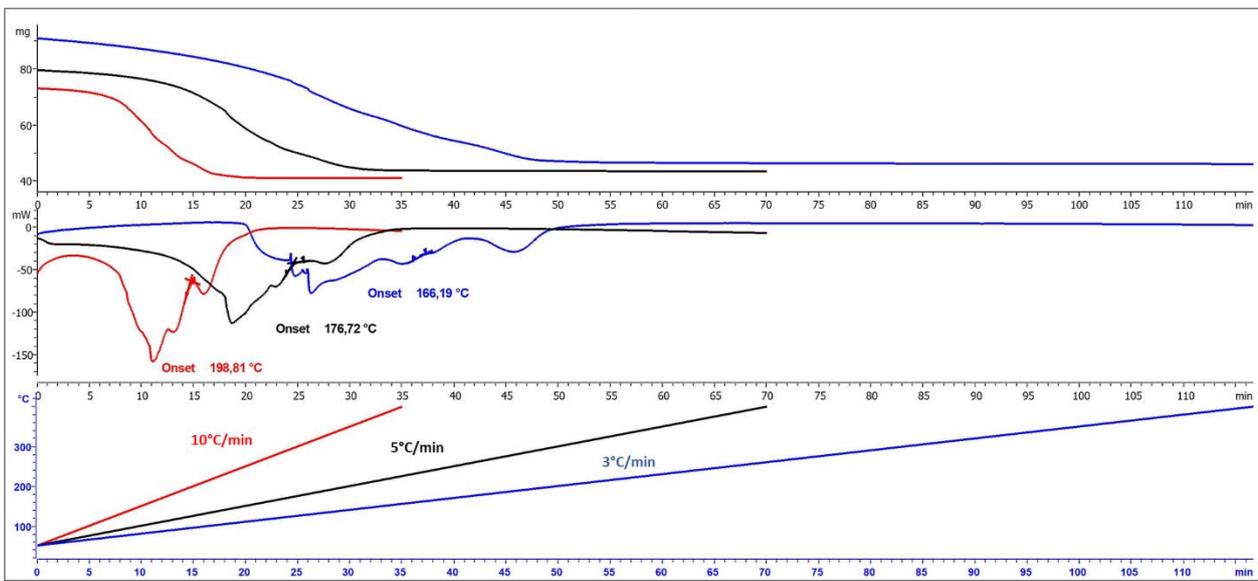
**Per concludere, per quanto riguarda la parte del ciclo dove si produce ossigeno, è indispensabile utilizzare solfati che possono anche essere prodotti da reazioni con il rispettivo ossido. Per cui, per ottemperare agli obiettivi della linea di attività, si deve considerare come non adatto lo stagno solfato ed utilizzare un altro sale come fonte di SO<sub>2</sub> ed ossigeno. Tutto considerato, la scelta migliore anche per motivi di costi ed ecologicità, può ricadere sulla coppia Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, già caratterizzata in una pubblicazione precedente[12].**

### 3.2 Formazione e decomposizione solfato di ferro (III)

#### 3.2.1 Cinetica formazione solfato di ferro (III)

Per motivi di analisi di dimensionamento dei reattori del processo, è stato necessario stimare il tempo e la temperatura della reazione di formazione del solfato di ferro (III).

La **Figura 10** rappresenta la formazione del solfato di ferro (III), partendo da  $Fe_2O_3$  ed utilizzando  $H_2SO_4$  50% in peso, come già indicato in una precedente pubblicazione[12]. Le misure sono state effettuate in TGA utilizzando tre rampe diverse di temperatura, che corrispondono a tre tempi di reazione diversi.



**Figura 10 – Analisi TGA formazione del solfato di ferro (III), partendo da  $Fe_2O_3$  ed utilizzando  $H_2SO_4$  50% in peso: dall'alto verso il basso sono riportate le curve gravimetriche, le curve calorimetriche e le rampe di temperatura utilizzate (3°C/min, 5°C/min e 10°C/min, carrier gas  $N_2$  40 Nml/min).**

Due processi avvengono contemporaneamente: la concentrazione dell'acido solforico con perdita di  $H_2O$  la reazione con ossido a dare il solfato (con ulteriore perdita di  $H_2O$ ). Vista la complessità del grafico TGA non è stato possibile effettuare studi di cinetica. È stata comunque determinata una velocità media di formazione del solfato. La **Tabella 6** seguente riporta le rese e i tempi di reazione per le tre rampe considerate; per mantenere il bilancio di massa è necessario supporre la formazione del solfato in forma monoidrata, dove poi la molecola di  $H_2O$  viene lentamente rilasciata prima della decomposizione e la resa è stata calcolata, come già visto per il solfato di Sn, considerando i bilanci di massa e di moli delle seguenti equazioni:

$$mol\ Fe_2O_3\ iniziali = \frac{mg\ Fe_2O_3}{PM\ Fe_2O_3} + \frac{mg\ Fe_2(SO_4)_3}{PM\ Fe_2(SO_4)_3} \quad \text{Eq. 28}$$

$$mg\ finali\ TGA = mg\ Fe_2O_3 + mg\ Fe_2(SO_4)_3 \quad \text{Eq. 29}$$

$$resa\ formazione\ Fe_2(SO_4)_3 = \frac{mg\ Fe_2(SO_4)_3}{mg\ finali\ TGA} \quad \text{Eq. 30}$$

**Tabella 6 – Riassunto delle rese e dei tempi di reazione per la formazione del solfato di ferro (III) per le tre rampe di temperatura considerate.**

Rampa di temperatura	3°C/min	5°C/min	10°C/min
----------------------	---------	---------	----------

Resa	1	1	1
Tempo della reazione (min)	42.25	31.19	18.23

Essendo la resa sempre unitaria, è possibile stimare un tempo di reazione per la formazione del solfato di ferro (III) di circa 18 min.

Riguardo la temperatura da utilizzare per un reattore, essendo l'evaporazione dell'H<sub>2</sub>O sempre un processo esotermico, si può supporre che i deboli picchi esotermici corrispondano alla formazione del solfato. Quindi dalla **Figura 10** si può realisticamente stimare come intervallo di temperatura di reazione un intervallo fra 160°C e 200°C.

### 3.2.2 Cinetica decomposizione solfato di ferro (III)

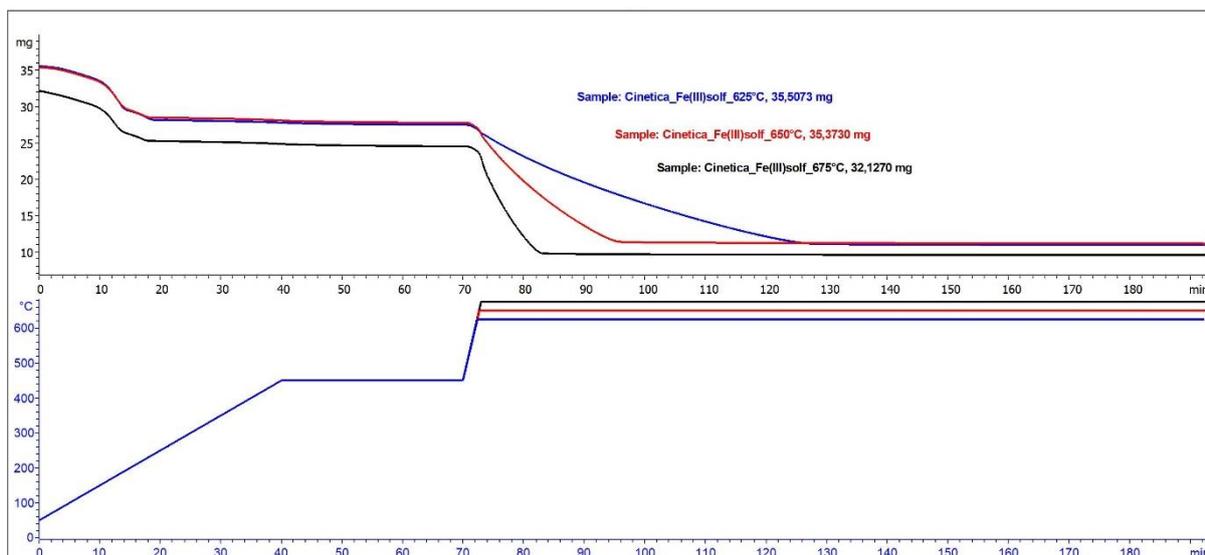
E' stato quindi necessario effettuare un'analisi cinetica sul solfato di ferro (III) in maniera da ottenere i dati necessari per il terzo anno di attività. Un'analisi di questo genere era già stata effettuata in letteratura in un precedente lavoro[12], ma è stata rivalidata per questo report in maniera da avere risultati omogenei.

L'analisi termogravimetrica permette di stimare un ordine di reazione e un'energia di attivazione, che stavolta corrispondono ad una sola reazione:



dove x+y=3.

Le tre isoterme di decomposizione, effettuate a 625°C, 650°C e 675°C sono descritte nella **Figura 11**. Le curve non mostrano un apprezzabile cambiamento di pendenza durante la reazione, il che può essere indicativo di un controllo chimico e non diffusivo sulla cinetica.



**Figura 11 - Analisi TGA e rampe di temperatura utilizzate per determinare la cinetica di decomposizione del solfato di ferro (III) a tre diverse isoterme 625°C, 650°C e 675°C (carrier N<sub>2</sub> 50 Nml/min)**

Utilizzando le stesse considerazioni fatte per il solfato di stagno, si può utilizzare lo stesso procedimento ottenendo:

$$X = \frac{\text{mol}_{Fe_2(SO_4)_3}}{\text{mol}_{Fe_2(SO_4)_3_{in}}} = \frac{\text{mol}_{Fe_2(SO_4)_3}}{\text{mol}_{Fe_2O_3} + \text{mol}_{Fe_2(SO_4)_3_{in}}}$$

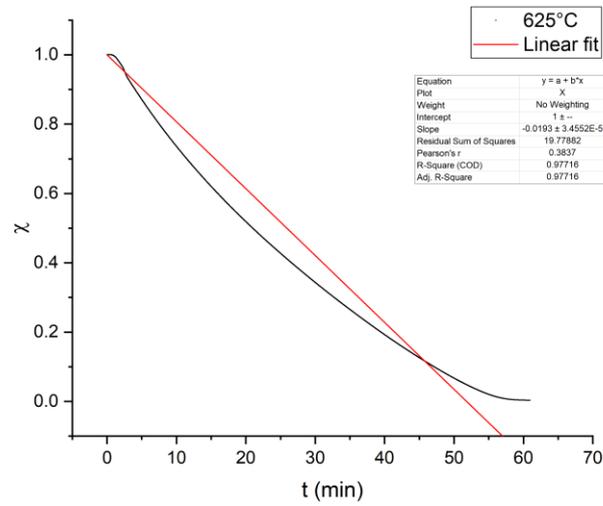
Eq. 32

E supponendo una cinetica di reazione di ordine zero si può scrivere:

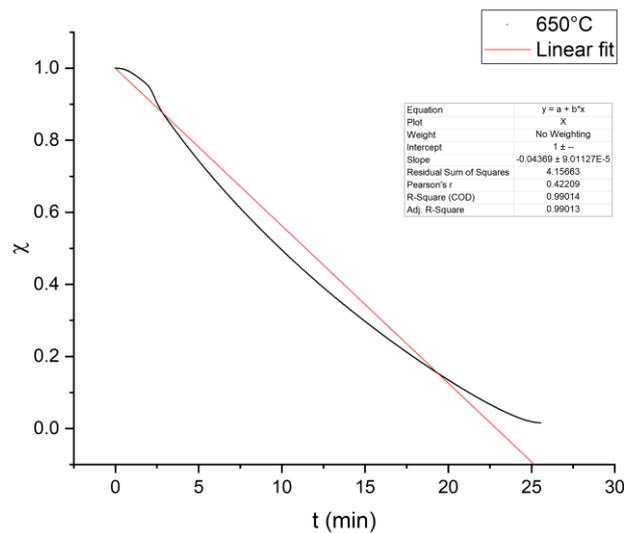
$$-\frac{dX_{Fe_2(SO_4)_3}}{dt} = k$$

Eq. 33

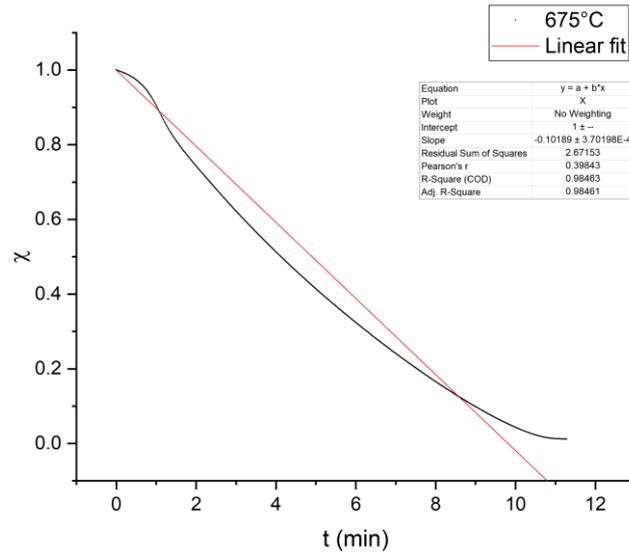
Utilizzando anche in questo caso un procedimento come descritto per le equazioni Eq. 16 - Eq. 22, è possibile fittare le curve TGA ottenendo direttamente i parametri cinetici. I risultati sono descritti nella Figura 12.



a)



b)



c)

Figura 12- Decomposizione del solfato di ferro (III) in funzione del tempo a diverse isoterme, rispettivamente, a) 625°C, b) 650°C e c) 675°C.

Le costanti cinetiche ottenute sono riassunte nella **Tabella 7**:

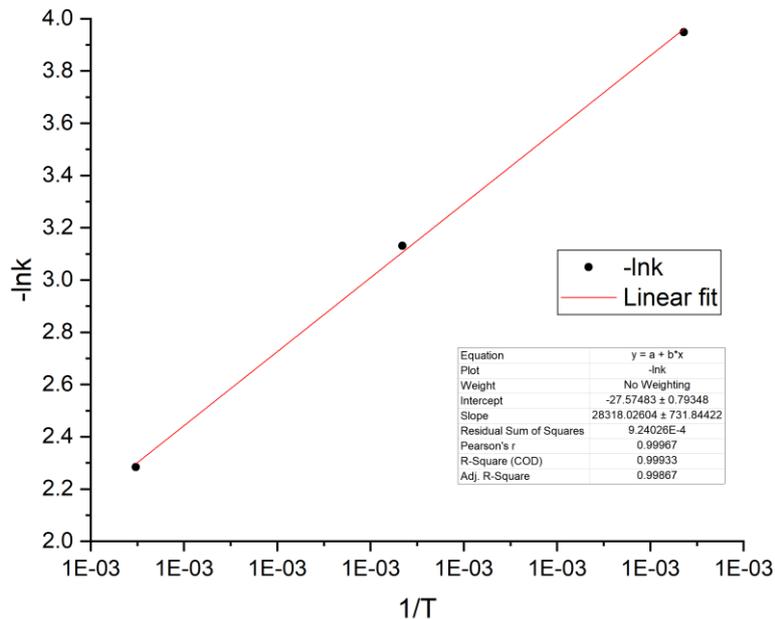
**Tabella 7 – Costanti cinetiche apparenti della decomposizione del solfato di ferro (III) calcolate per le tre isoterme, rispettivamente, a) 625°C, b) 650°C e c) 675°C.**

T(°C)	K (min <sup>-1</sup> )
625	0.0193
650	0.0437
675	0.1019

Considerando una relazione di tipo Arrhenius (**Eq. 34**), si possono ottenere l'energia di attivazione ed il fattore pre-esponenziale, come descritto nella **Tabella 8** e nella **Figura 13**.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

**Eq. 34**



**Figura 13 – Legge di Arrhenius che mostra l'andamento di  $\ln k$  in funzione dell'inverso della temperatura per il solfato di ferro (III); dal fittaggio dei dati è stato possibile ottenere i valori di  $E_a$  (energia di attivazione) e  $A$  (fattore pre-esponenziale) per la reazione considerata**

**Tabella 8 - Energia di attivazione ed il fattore pre-esponenziale ottenute per il solfato di ferro (III) considerando una relazione di tipo Arrhenius per le costanti cinetiche**

$E_a$	236	kJ/mol
$A$	$9.5 \cdot 10^{11}$	min <sup>-1</sup>

### 3.3 Considerazioni generali sugli ioduri come intermedi

Con lo scopo di trovare un'alternativa allo ioduro di nichel, l'attività è stata focalizzata sullo studio di altre configurazioni. In generale, anche evitando sostanze sospette cancerogene (H350, H351), come i composti di nichel, le possibili alternative presentano comunque rischio come teratogeni (H360), oppure sono sensibilizzanti per le vie respiratorie (H334, H335), ed è questo il caso, per esempio, dello ioduro di stagno. Per questi motivi, non solo è dubbio un utilizzo su larga scala di queste sostanze, ma anche la loro manipolazione a livello di laboratorio ha presentato diverse problematiche.

### 3.4 Formazione e decomposizione ioduri di Stagno

#### 3.4.1 Formazione ioduro di stagno (IV)

La sintesi dello ioduro di stagno (IV) a partire da  $\text{SnO}_2$  e HI (Eq. 35) è stata effettuata seguendo la stechiometria sia in TGA (Figura 14) che in reattore in pirex a livello di laboratorio (Figura 15).



Eq. 35

La caratterizzazione XRD del prodotto ottenuto mostra che nel primo caso è presente solo lo ioduro di stagno (Figura 16) mentre anche ossido di stagno (IV) non reagito è presente col secondo metodo (Figura 17). Questo indica l'importanza di un sufficiente tempo di reazione per ottenere una resa quantitativa. In entrambi i casi un'ulteriore conferma della sintesi si può ottenere misurando il punto di fusione del prodotto ottenuto, che risulta uguale a circa 144°C, cioè l'onset previsto per l'SnI<sub>4</sub> (Figura 18). Considerando il calore di evaporazione dell'acqua prodotta[10], è possibile misurare il calore di formazione dello ioduro che risulta di circa 29 kJ/mol.

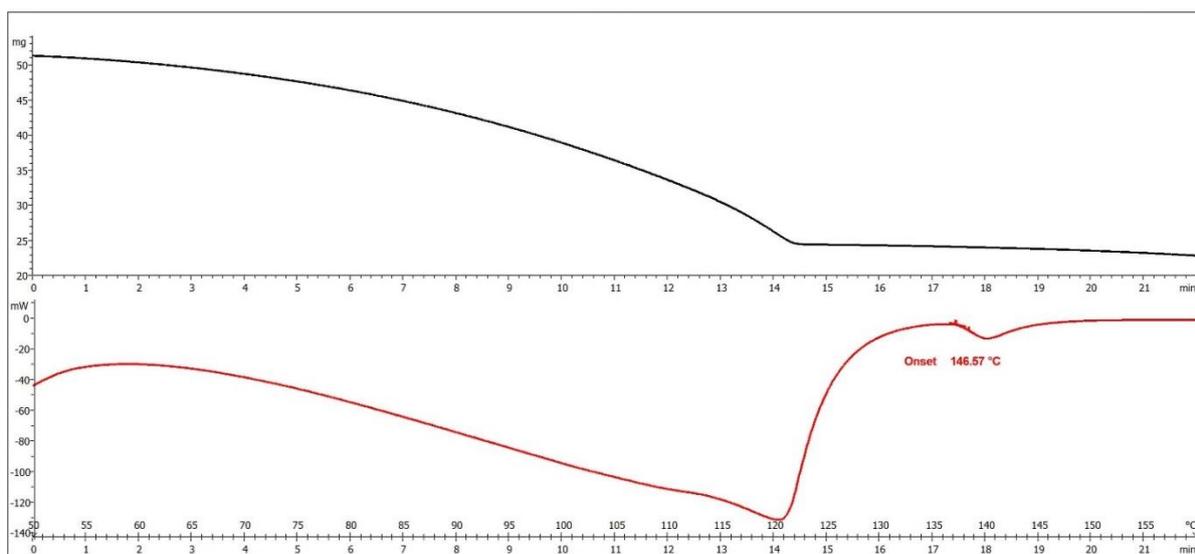


Figura 14 – Analisi TGA/DTA della sintesi dello ioduro di stagno (IV) a partire da SnO<sub>2</sub> e HI in maniera stechiometrica (rampa 10°C/min, carrier gas N<sub>2</sub> 50 Nml/min)

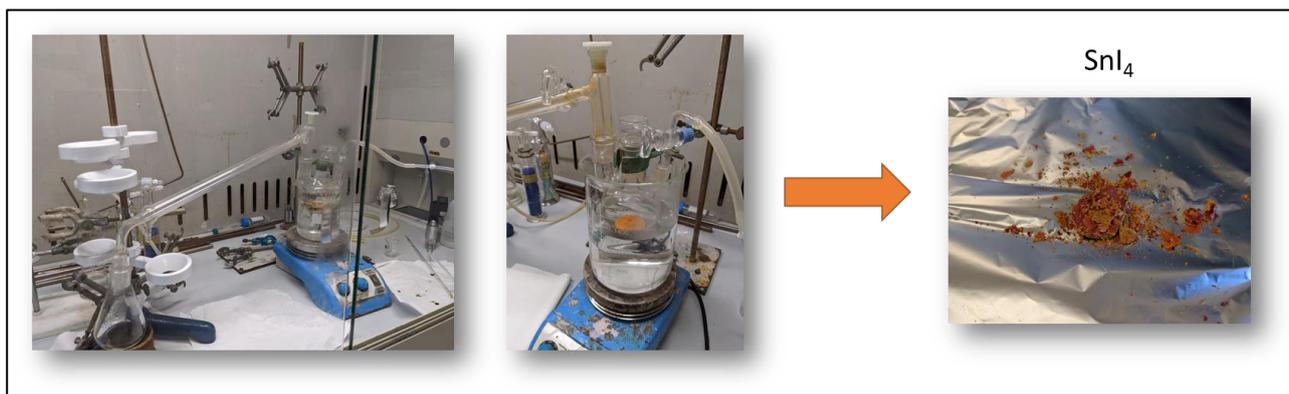
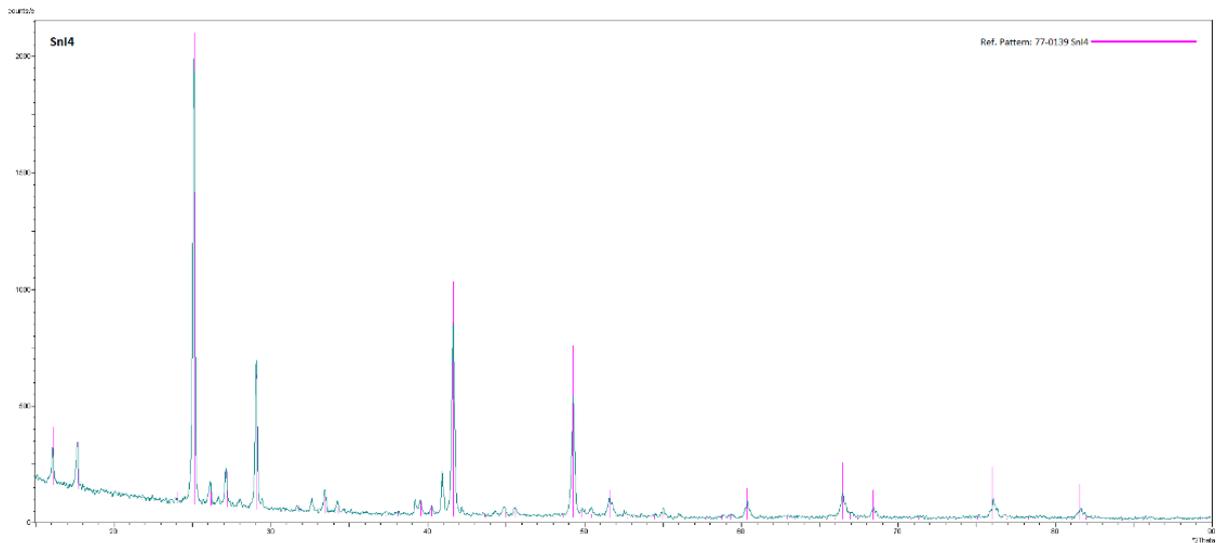
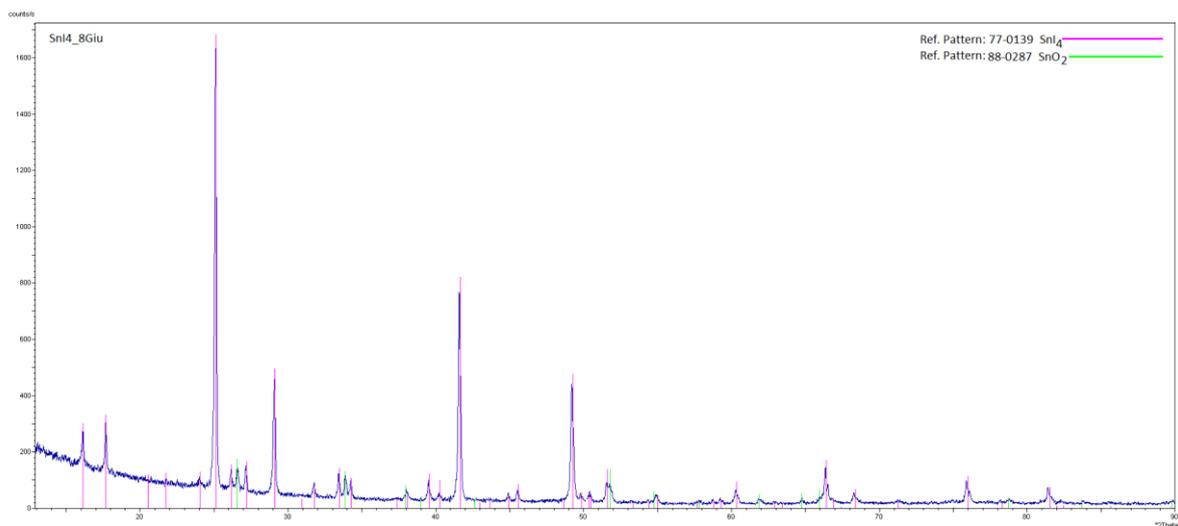


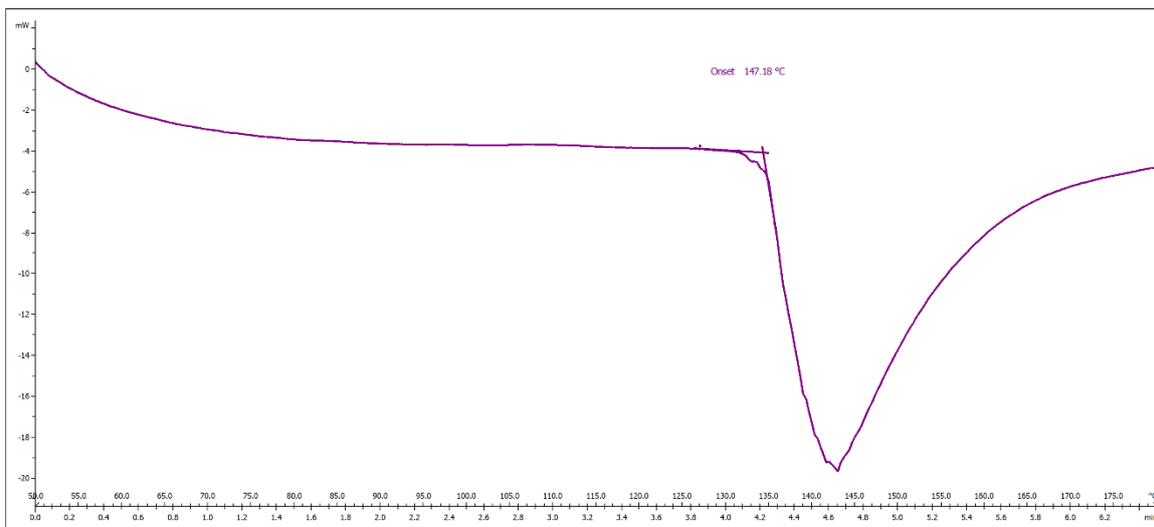
Figura 15- Sintesi in un reattore in pirex a livello di laboratorio dello ioduro di stagno (IV) a partire da SnO<sub>2</sub> e HI (Eq. 17) in maniera stechiometrica; l'acqua condensata è stata raccolta in una beuta ed è stato utilizzato un flusso di azoto di circa 40 Nml/min.



**Figura 16–** Diffrattogramma del prodotto di sintesi in TGA sintesi dello ioduro di stagno (IV) a partire da  $\text{SnO}_2$  e HI (Eq. 17) in maniera stechiometrica; solo lo  $\text{SnI}_4$  è stato rivelato dall’analisi.



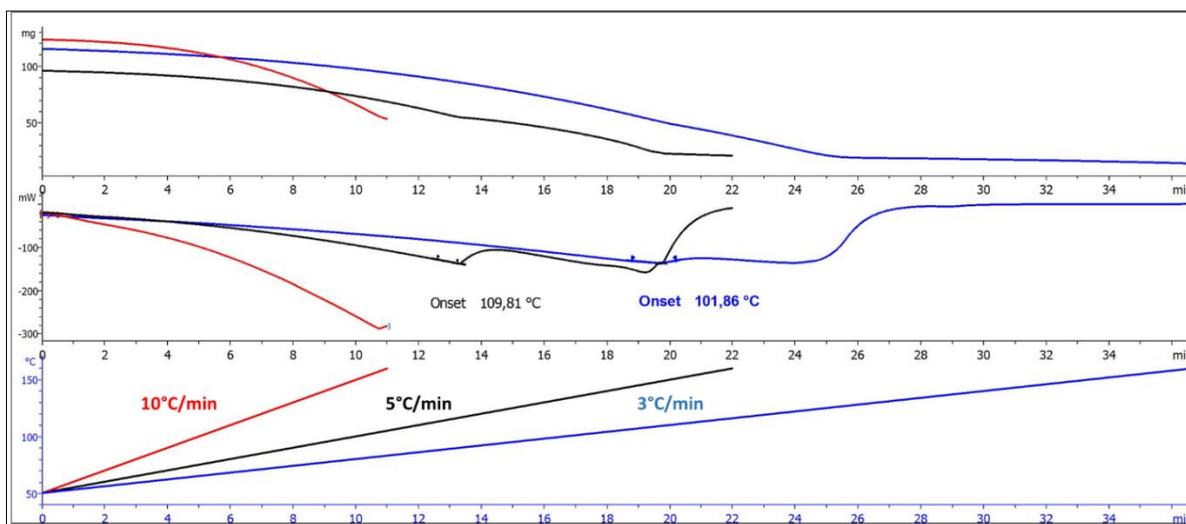
**Figura 17 -** Diffrattogramma del prodotto di sintesi in un reattore in pirex a livello di laboratorio dello ioduro di stagno (IV) a partire da  $\text{SnO}_2$  e HI (Eq. 17) in maniera stechiometrica; dall’analisi si rileva la presenza sia di  $\text{SnI}_4$  che di ossido di stagno (IV) non reagito.



**Figura 18 – DTA sul prodotto di sintesi del SnI<sub>4</sub>: il punto di fusione del prodotto ottenuto risulta uguale a circa 144°C, cioè l’onset previsto per l’SnI<sub>4</sub> (rampa 10°C/min/ carrier gas N<sub>2</sub> 50 Nml/min)**

### 3.4.2 Cinetica formazione Ioduro di stagno (IV)

Riguardo la cinetica e la resa della formazione dello ioduro di stagno (IV), l’analisi TGA evidenzia la contemporanea presenza dell’evaporazione dell’acqua prodotta dalla reazione. Per questo motivo, non è possibile ottenere una legge cinetica da termogravimetria, ma è comunque possibile determinare la resa e un conservativo tempo di reazione. Utilizzando HI (57% peso) come indicato nell’Eq. 35 e tre rampe diverse di temperatura, che corrispondono a tre tempi di reazione diversi, è possibile ottenere le curve TGA riportate in **Figura 19**.



**Figura 19 – Analisi TGA formazione dello ioduro di stagno, partendo da SnO<sub>2</sub> ed utilizzando HI 57% in peso: dall’alto verso il basso sono riportate le curve gravimetriche, le curve calorimetriche e le rampe di temperatura utilizzate (3°C/min, 5°C/min e 10°C/min, carrier gas N<sub>2</sub> 40 Nml/min).**

Con un ragionamento analogo a quanto riportato nel **paragrafo 3.2.1**, è possibile determinare nel seguente modo la resa di reazione:

$$mol\ SnO_2\ iniziali = \frac{mg\ SnO_2}{PM\ SnO_2} + \frac{mg\ SnI_4}{PM\ SnI_4} \tag{Eq. 36}$$

$$mg\ finali\ TGA = mg\ SnO_2 + mg\ SnI_4 \tag{Eq. 37}$$

$$resa\ formazione\ SnI_4 = \frac{mg\ SnI_4}{mg\ finali\ TGA}$$

Eq. 38

La **Tabella 9** riporta i risultati ottenuti reazione per le tre rampe considerate, dimostrando una resa unitaria già dopo 5 min di reazione, mentre dalla **Figura 19** è possibile estrapolare una temperatura di reazione nell'intervallo 102°C- 110°C.

**Tabella 9 – Riassunto delle rese e dei tempi di reazione per la formazione dello ioduro di stagno (IV) per le tre rampe di temperatura considerate.**

Rampa di temperatura	3°C/min	5°C/min	10°C/min
Resa	1	1	1
Tempo della reazione (min)	15	11	5

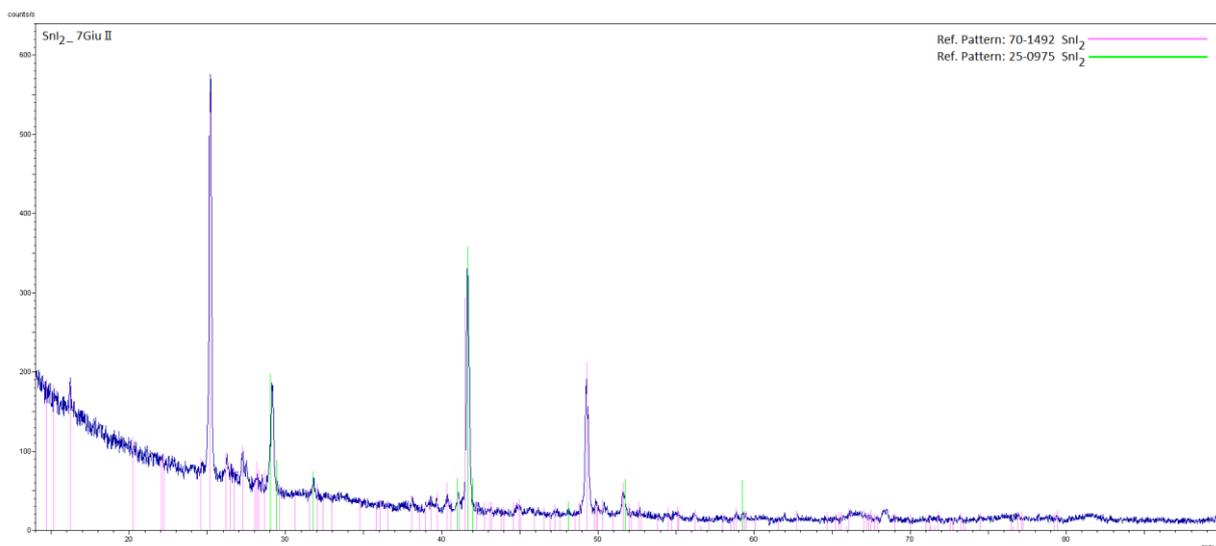
### 3.4.3 Formazione ioduro di Stagno (II)

Per meglio verificare il meccanismo delle reazioni coinvolte, è stato anche sintetizzato lo ioduro di stagno (II), in maniera analoga allo ioduro di stagno (IV) (**Figura 20**), facendo reagire stechiometricamente SnO e HI.

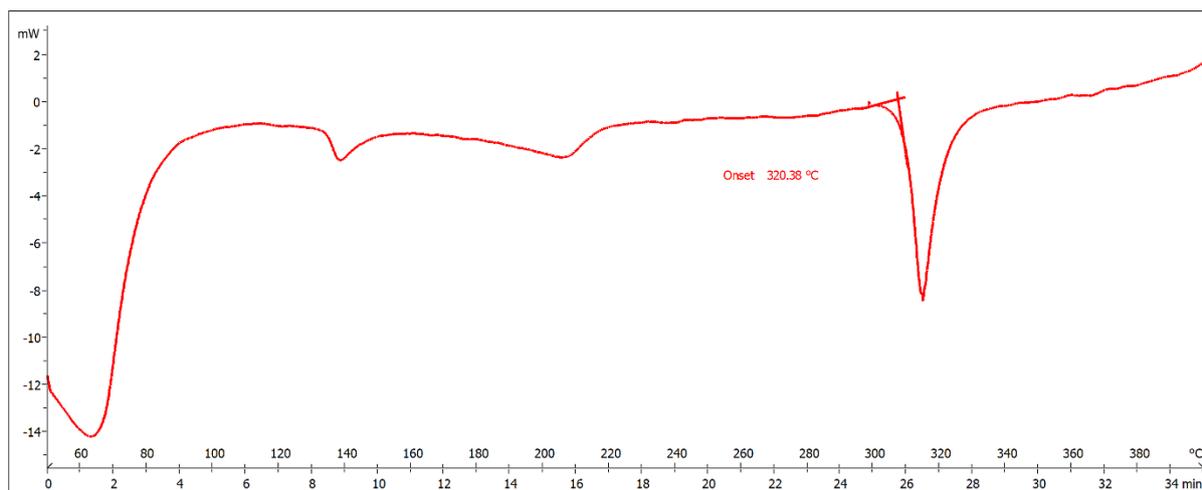


**Figura 20 - Sintesi in un reattore in pirex a livello di laboratorio dello ioduro di stagno (II) a partire da SnO e HI in maniera stechiometrica; l'acqua condensata è stata raccolta in una beuta ed è stato utilizzato un flusso di azoto di circa 40 Nml/min.**

L'analisi XRD in **Figura 21** mostra la presenza di due forme allotropiche di SnI<sub>2</sub>, mentre l'analisi DTA (**Figura 22**) verifica il punto di fusione dello ioduro di stagno (II) prodotto a 320°C.



**Figura 21 – Diffattogramma del prodotto della sintesi dello ioduro di stagno (II), partendo da SnO e HI stechiometrici (carrier gas N<sub>2</sub> 50 Nml/min)**

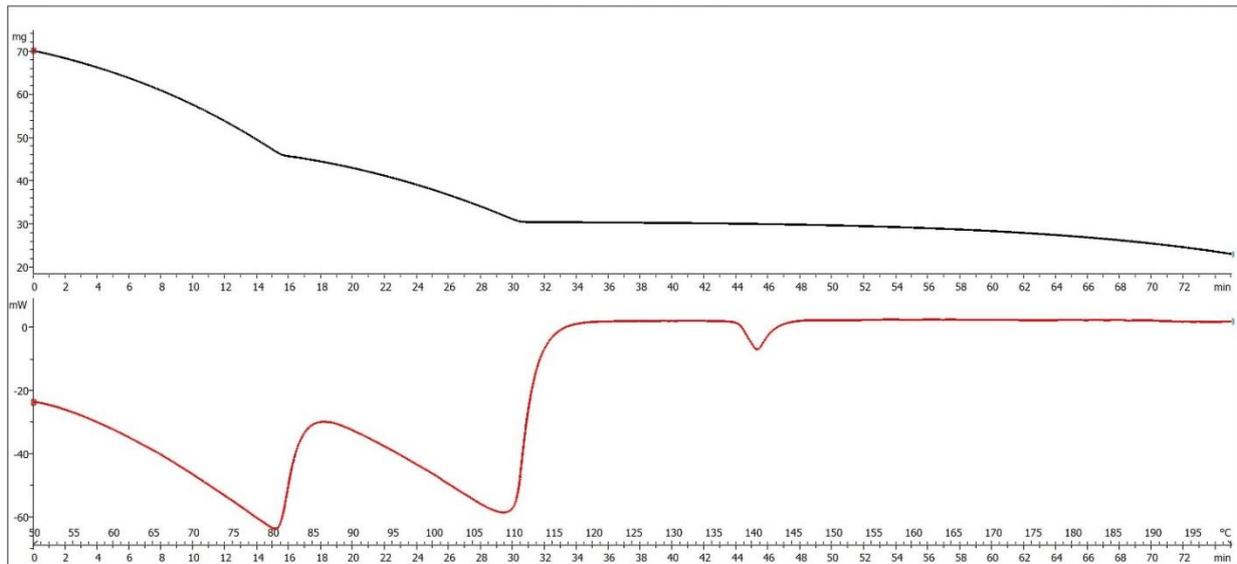


**Figura 22 – TGA del prodotto della sintesi dello ioduro di stagno (II), partendo da SnO e HI stechiometrici; è possibile verificare il punto di fusione del prodotto a 320°C (carrier gas N<sub>2</sub> 50 Nml/min)**

### 3.4.4 Decomposizione SnI<sub>4</sub> e SnI<sub>2</sub>

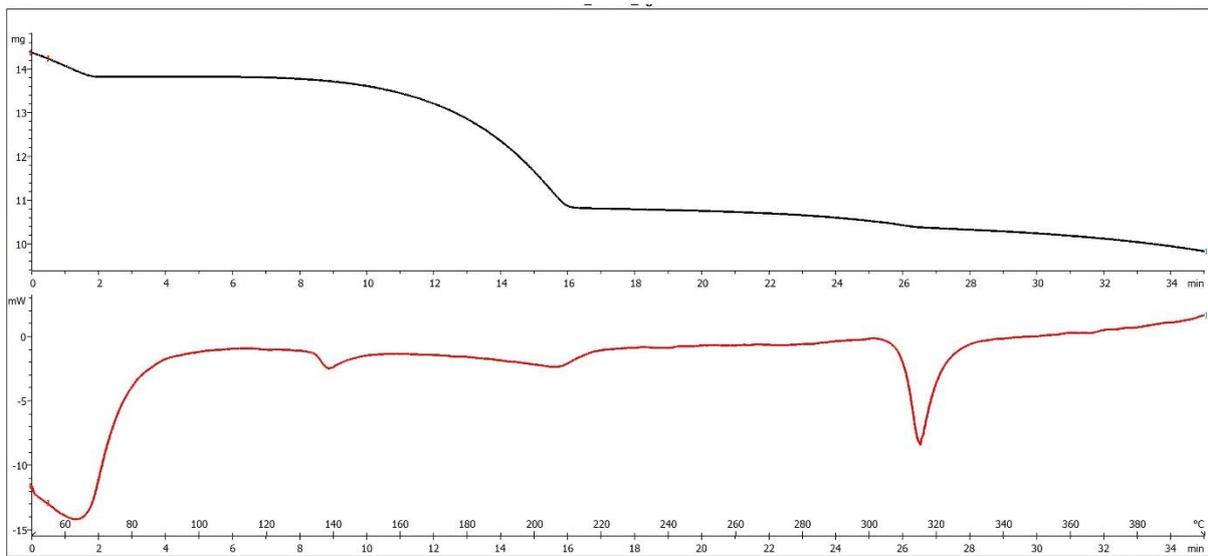
Per le ragioni esposte nei precedenti paragrafi, una decomposizione degli ioduri di stagno utilizzando apparecchiature di laboratorio risulta difficoltosa sia per motivi di sicurezza, che per l’alta volatilità di queste sostanze, che rende difficoltosa, con le risorse a disposizione, un’erogazione controllata del reagente nell’ambiente di reazione.

In particolare, riguardo SnI<sub>4</sub>, si può infatti evincere dalle prove in TGA che, sotto flusso di azoto, si ha una forte evaporazione dello ioduro già sopra i 200°C circa, come mostrato in **Figura 23**.



**Figura 23 – TGA/DTA della decomposizione dello ioduro di stagno (IV); è possibile osservare che, sotto un flusso di 50 Nml/min di azoto, si ha una forte evaporazione dello ioduro già sopra i 200°C circa (carrier gas N<sub>2</sub> 50 Nml/min)**

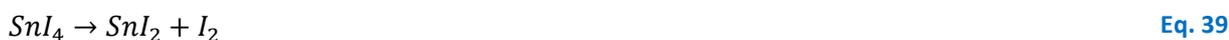
Anche in questo caso, il liquido ottenuto risulta volatile sopra i 380°C circa, come mostrato in **Figura 24**.



**Figura 24 – TGA/DTA della decomposizione dello ioduro di stagno (II); è possibile osservare chei ha una forte evaporazione dello ioduro già sopra i 380°C circa (carrier gas N<sub>2</sub> 50 Nml/min)**

Questo indica che la reazione di decomposizione avviene in fase gassosa, il che porta ad una presumibile peggiore cinetica anche considerando che lo ioduro risulta diluito nel carrier gas utilizzato, cioè azoto. Nel precedente report erano stati riportati i risultati ottenuti con un sistema di reazione a ricadere. Ulteriori verifiche sperimentali effettuate successivamente hanno mostrato che la presenza di stagno rilevata era dovuta ad interferenze di SnI<sub>4</sub> residuo con il crogiolo di alluminio utilizzato per prove in DSC. Difatti, si è rilevato che sopra i 180°C lo ioduro reagisce con l'alluminio producendo stagno e AlI<sub>3</sub>. Per questo motivo, il risultato ottenuto nel precedente anno non può essere ritenuto valido e inoltre si è verificata la necessità di effettuare prove calorimetriche utilizzando allumina e non alluminio.

Durante la decomposizione dello ioduro di stagno, tre diverse reazioni possono essere presenti. I pochi dati di letteratura disponibili[15] non permettono di identificare le rese di reazione. Attualmente, le nuove disposizioni in materia di sicurezza, entrate in vigore durante il triennio di attività, a livello europeo indicano che le sostanze sensibilizzanti (come  $SnI_4$ ), sono da equiparare come pericolosità a quelle sospette cancerogene. Per questo motivo, non è stato possibile completare lo studio di queste reazioni.



Dai pochi valori disponibili[15], sembrerebbe comunque che è più facilmente ottenibile una decomposizione parziale da  $SnI_4$  a  $SnI_2$  (Eq. 39), e quindi si potrebbe verificare la possibilità di chiudere il ciclo termochimico facendo reagire lo ioduro stannoso con HI:



In questo modo, si procede in maniera analoga a cicli water splitting che utilizzano la coppia  $SnO/SnO_2$ [16]. Per le ragioni esposte in precedenza, anche la reazione Eq. 43 non è stata investigata.

Nonostante le problematiche legate alla sicurezza, questo tipo di alternativa è comunque da considerare il più promettente e verrà utilizzato per l'analisi tecnico economica prevista nella LA 3.53.

### 3.5 Formazione e decomposizione ioduri di Ferro

#### 3.5.1 Considerazioni generali sulla formazione decomposizione di ioduri di Ferro

Nel precedente report era stata anche riportata la possibilità di utilizzare nel ciclo la decomposizione dello ioduro di ferro (II), ottenuto da FeO più acid iodidrico (HI) in rapporto stechiometrico 1:2. Ulteriori prove effettuate riguardo quest'ultima reazione in TGA, hanno mostrato una resa incompleta nella formazione dello ioduro, con una presenza significativa di ossidi nel prodotto finale.

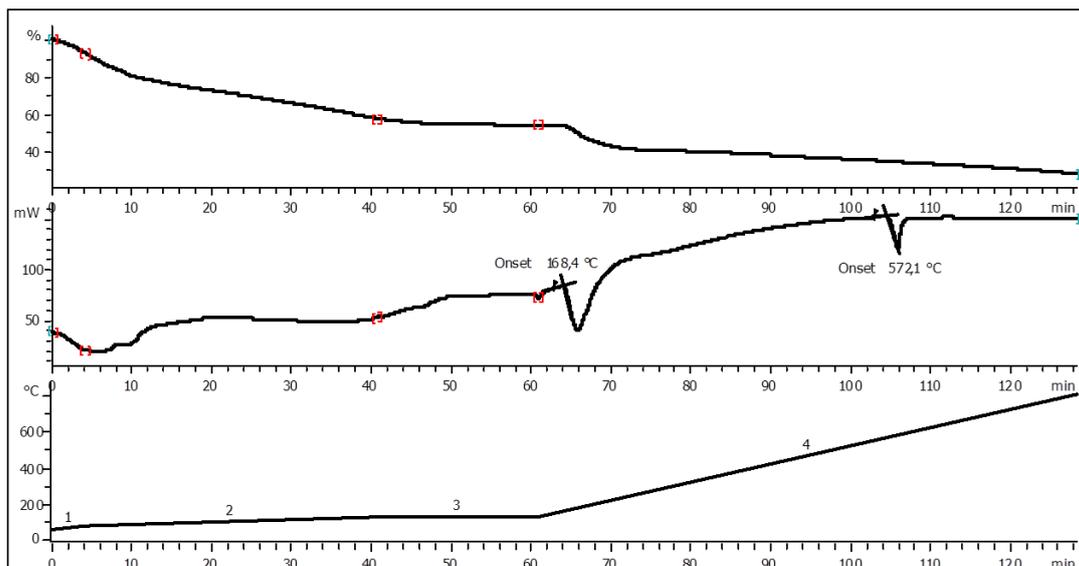
In effetti, la letteratura scientifica riguardante la sintesi di questo sale a partire da acidi iodidrico in soluzione acquosa è molto scarsa, e non descrive la natura dei possibili prodotti secondari. Una resa di reazione di circa l'80% è riportata nel caso metanolo venga usato per una disidratazione del prodotto[17], ma questa metodologia è evidentemente complessa da implementare in un ciclo termochimico. Inoltre, come evidenziato nei successivi paragrafi, lo ioduro di ferro fonde a circa 560°C e presenta un'alta volatilità dopo questa transizione di fase.

#### 3.5.2 Formazione ioduro di Ferro (II)

La reazione investigata è stata quella stechiometrica fra ossido di ferro(II) (Wustite) e acido iodidrico (equazione 42). In questo modo si identifica meglio l'eventuale formazione di ferro per successiva decomposizione dello ioduro.



La **Figura 25** mostra il risultato della prova in TGA.



**Figura 25 – TGA/DTA della formazione e decomposizione dello ioduro di ferro (II). Dall’alto in basso: peso relativo, heatflow il programma di temperatura usato (1- da 50 a 70°C a 5 °C/min, 2- da 70°C a 125°C a 1,5°C/min, isoterma 20 min a 125°C, da 125°C a 800°C a 10°C/min; carrier gas N<sub>2</sub> 40 Nml/min)**

La reazione di formazione è realisticamente esotermica ma nessun calore può essere misurato dalla curva DTA vista la lentezza del processo e anche la contemporanea evaporazione di acqua.

La transizione endotermica a circa 572°C si può assegnare alla fusione di FeI<sub>2</sub>, e comunque questo valore risulta abbastanza diverso da quanto riportato negli, scarsi, riferimenti disponibili, dove è indicata una temperatura di 585°C[18]. Il picco a 168.4°C riguarda forse la decomposizione dello ioduro tetraidrato. Non sono stati trovati riferimenti bibliografici per queste reazioni, ma un meccanismo potrebbe essere questo:



Per meglio identificare i prodotti ottenuti, la stessa reazione è stata effettuata utilizzando l’apparecchiatura già descritta per la formazione di SnI<sub>4</sub> in **Figura 15**. L’analisi XRD sull’ossido ferroso iniziale è illustrata nella **Figura 26**, e mostra solo piccole impurezze di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ematite). La fase solida, ottenuta dopo avere dissolto FeO in acido ed avere evaporato l’acqua, presenta sia ossido ferroso che FeI<sub>2</sub>. Riguardo la prima specie, questa può risultare da FeO non completamente reagito, o anche dalle reazioni 43 e 44. Lo iodio residuo può risultare da impurezze nella soluzione di HI utilizzata. L’analisi TGA/DTA (**Figura 28**) fornisce un valore più accurato per il presumibile punto di fusione del FeI<sub>2</sub> (561.5°C), essendo quello in **Figura 25** probabilmente sovrastimato, vista la bassa percentuale dello ioduro presente in quel campione. Riguardo i picchi presenti sopra 850°C, non è stato possibile assegnarli, vista anche la mancanza di letteratura scientifica a riguardo.

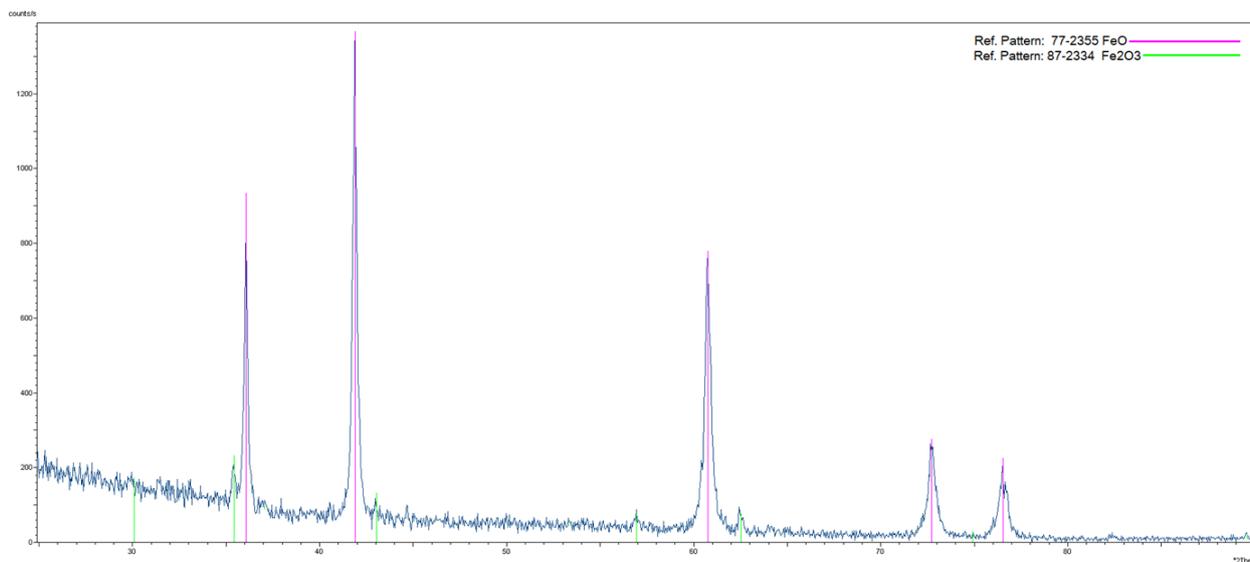


Figura 26– Diffattogramma dello ioduro di ferro(II) commerciale utilizzato per produrre FeI<sub>2</sub>

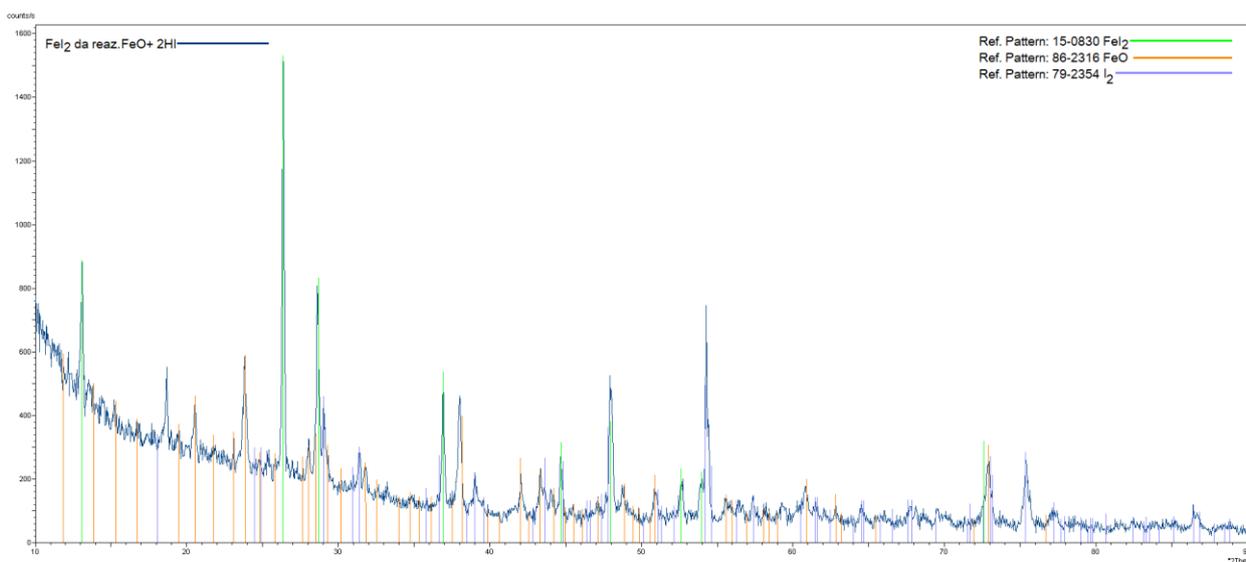


Figura 27– Diffattogramma prodotto della reazione stechiometrica FeO+2HI (al 57% in peso).

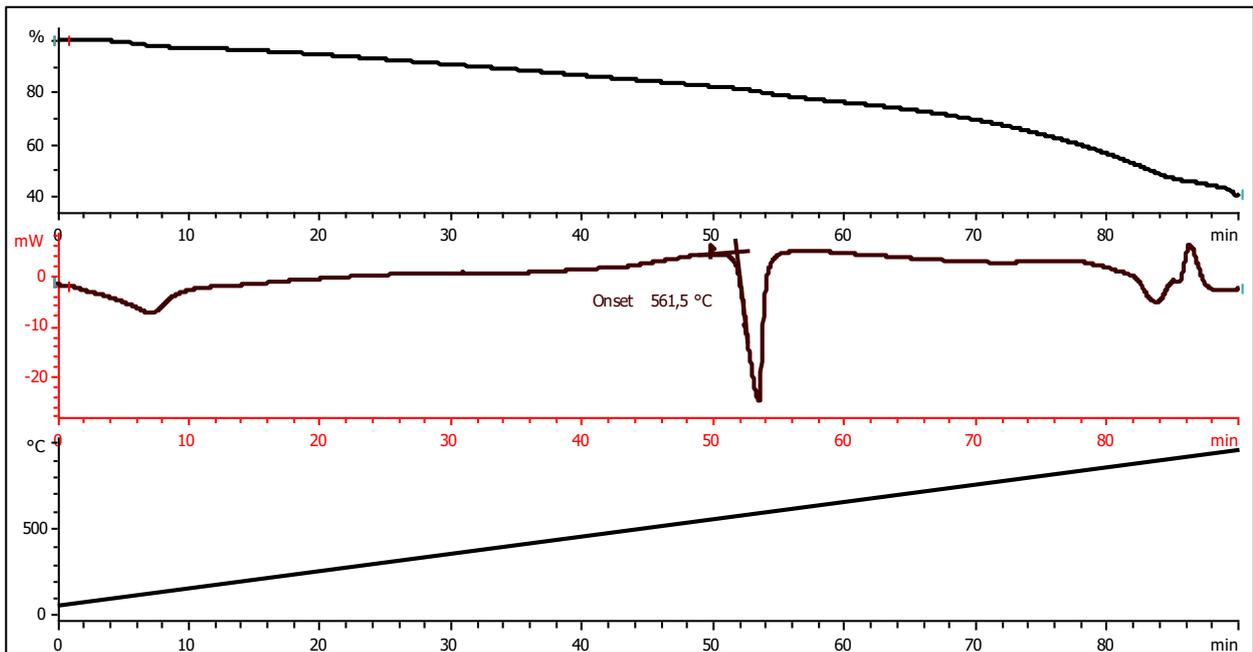


Figura 28– TGA/DTA dello ioduro di ferro sintetizzato e corrispondente all’analisi XRD mostrata in Figura 26. Dall’alto in basso: peso relativo, heatflow e la rampa di temperatura usata (10 °C/min; carrier gas N<sub>2</sub> 40 Nml/min)

### 3.5.3 Cinetica formazione Ioduro di Ferro

Con le stesse considerazioni descritte nel [paragrafo 3.2.1](#), è possibile stimare per termogravimetria la resa di produzione dello ioduro di ferro (II) a partire da ferro metallico e acido iodidrico HI al 57%. In questo caso però, si può soltanto fornire un valore indicativo, in quanto, come evidenziato dall’analisi XRD mostrata in [Figura 27](#), anche FeO può essere presente come sottoprodotto, assieme a ferro non reagito e ioduro. La reazione  $Fe+2HI$  è stata studiata a diverse rampe di temperatura, come mostrato nella [Figura 29](#).

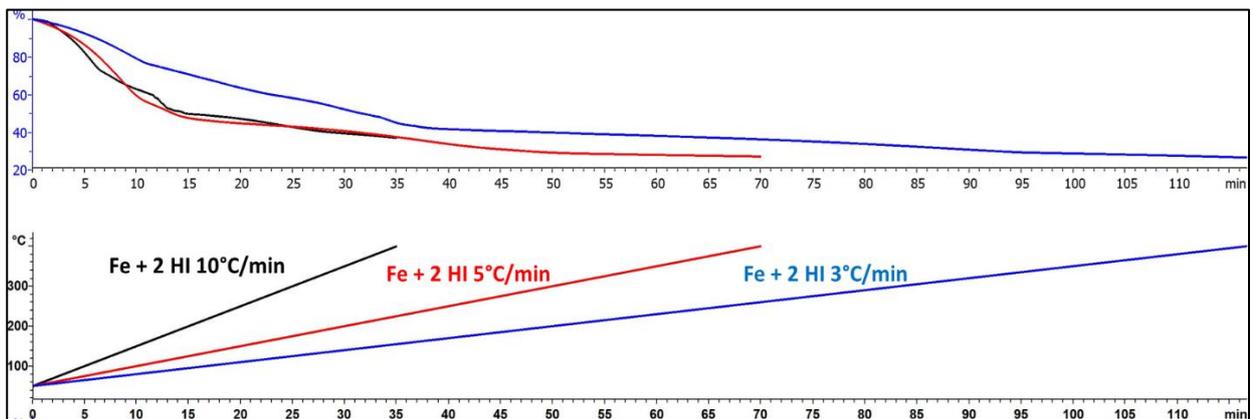


Figura 29- Analisi TGA formazione dello ioduro di ferro, partendo da ferro metallico ed utilizzando HI 57% in peso: dall’alto verso il basso sono riportate le curve gravimetriche e le rampe di temperatura utilizzate (3°C/min, 5°C/min e 10°C/min, carrier gas N<sub>2</sub> 40 Nml/min).

Se si trascura il ferro non reagito, possono essere utilizzate le seguenti equazioni:

$$mol\ Fe\ iniziali = \frac{mg\ FeO}{PM\ FeO} + \frac{mg\ FeI_2}{PM\ FeI_2} \tag{Eq. 46}$$

$$mg\ finali\ TGA = mg\ FeO + mg\ FeI_2 \tag{Eq. 47}$$

$$resa\ formazione\ FeI_2 = \frac{mg\ FeI_2}{mg\ finali\ TGA} \tag{Eq. 48}$$

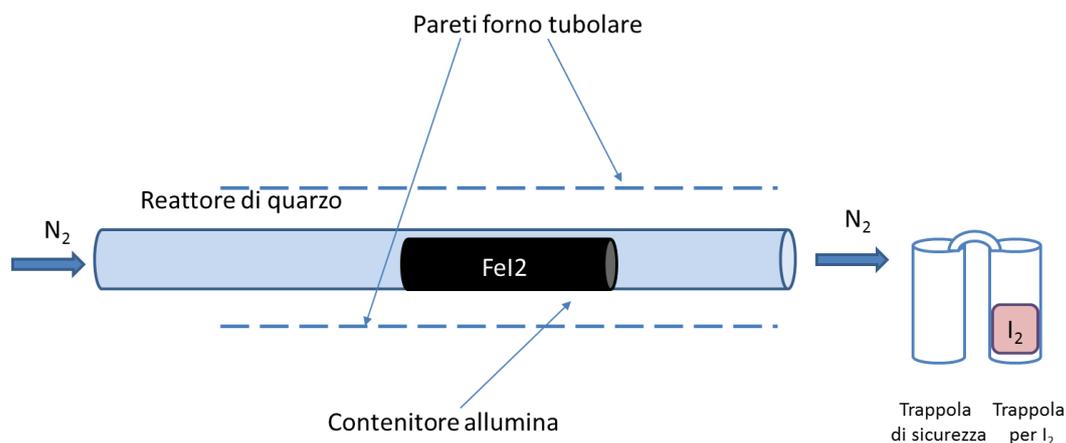
Dai risultati, si evince che la reazione è significativamente incompleta a 10°C/min, mentre una resa di 0,7-0,8 è stimabile per le altre rampe, come riportato in **Tabella 10**.

**Tabella 10 – Riassunto delle rese e dei tempi di reazione per la formazione dello ioduro di ferro FeI<sub>2</sub> per le tre rampe di temperatura considerate.**

Rampa di temperatura	3°C/min	5°C/min	10°C/min
Resa	0.79	0.72	-
Tempo della reazione (min)	120	70	-

### 3.5.4 Decomposizione termica ioduro di Ferro (II)

Per verificare la decomposizione termica dello ioduro ferroso è stato utilizzato un apparato sperimentale su scala di laboratorio, schematizzato nella **Figura 30**. Circa un grammo di sale è stato posizionato in un contenitore di allumina aperto, a sua volta alloggiato all'interno di un tubo in quarzo. La reazione è avvenuta utilizzando come carrier gas inerte azoto (25 Nml/min).



**Figura 30– Schema del sistema sperimentale utilizzato per la decomposizione termica di FeI<sub>2</sub>**

Una prova preliminare ha mostrato la non reazione del ferro(II) ioduro sotto il suo punto di fusione. In effetti, la produzione di iodio a partire da FeI<sub>2</sub> solido, è da considerare particolarmente lenta, vista la bassa pressione di equilibrio riportata in letteratura[19]. Alcuni valori di esempio sono illustrati in **Tabella 11**.

Si può dimostrare che in un sistema su scala di laboratorio come quello da noi utilizzato, anche se la reazione andasse all'equilibrio con cinetiche più elevate rispetto alla velocità di rimozione dei prodotti del carrier gas, una produzione di qualche percento in peso di ferro nel solido iniziale sarebbe ottenibile solo dopo molte ore. Questo non solo renderebbe difficoltosa una rilevazione delle fasi formate, ma è anche indicativo della non praticità di una decomposizione in fase solida.

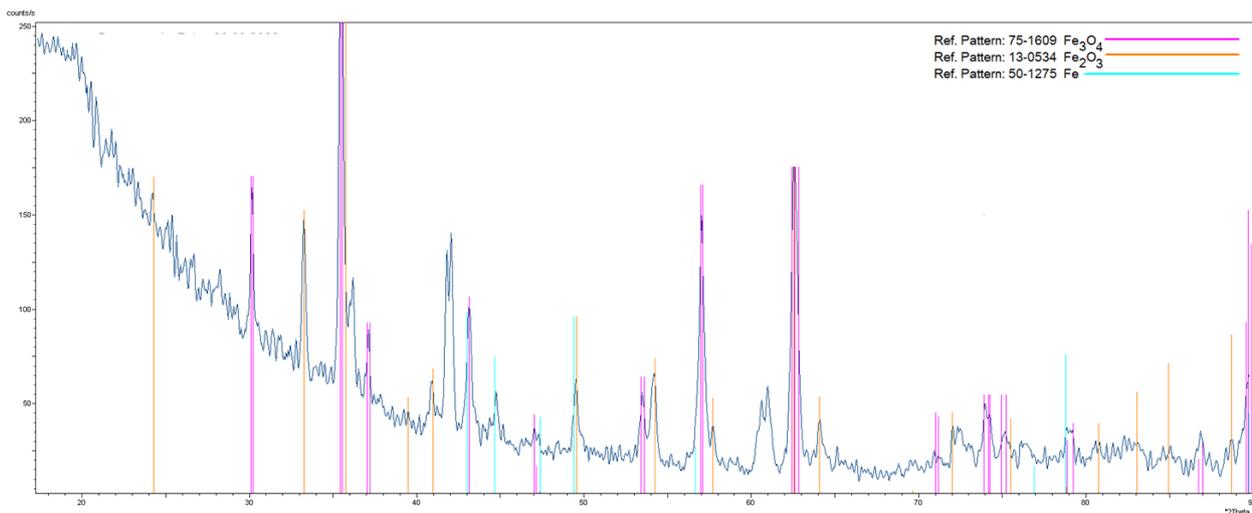
**Tabella 11 – Esempio di pressioni parziali di iodio in equilibrio con FeI<sub>2</sub> solido, come riportato da Zaugg et al.[19]**

T (°C)	P (I <sub>2</sub> ) *10 <sup>5</sup> (atm)
499	1.03
550	5.99
577	13.01
585	16.09

Un secondo test è stato effettuato portando il forno fino a 850°C. Il poco iodio prodotto è stato individuato in una trappola contenente KI (potassio ioduro). La maggior parte del FeI<sub>2</sub> è evaporato dal contenitore in allumina e si è accumulato all'uscita del reattore, ma anche parzialmente nella trappola con KI. Il residuo è stato analizzato, ed è risultato composto da ferro (poco) e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetite) come illustrato nella **Figura 31**, mentre è pochissimo rilevabile l'ematite, già presente nel FeO iniziale. La presenza di magnetite indica che il ferro può essersi formato più per dismutazione del FeO[20] presente (reazione 43) che per decomposizione dello ioduro ferroso.



**Eq. 43**



**Figura 31– Diffratogramma prodotto della decomposizione termica di FeI<sub>2</sub>, contenente FeO residuo (flusso N<sub>2</sub> 40 Nml/min).**

Per verificare questa eventuale reazione secondaria, l'ossido ferroso è stato introdotto nel reattore descritto in **Figura 30** e sottoposto alle stesse condizioni di flusso e temperatura del FeI<sub>2</sub>. La successiva analisi XRD ha mostrato la presenza di FeO inalterato (**Figura 32**). Questo indicherebbe che il poco ferro prodotto è effettivamente derivato dalla decomposizione dello ioduro, mentre la presenza di magnetite potrebbe essere dovuta a una reazione che ha coinvolto l'ematite presente inizialmente come impurezza.

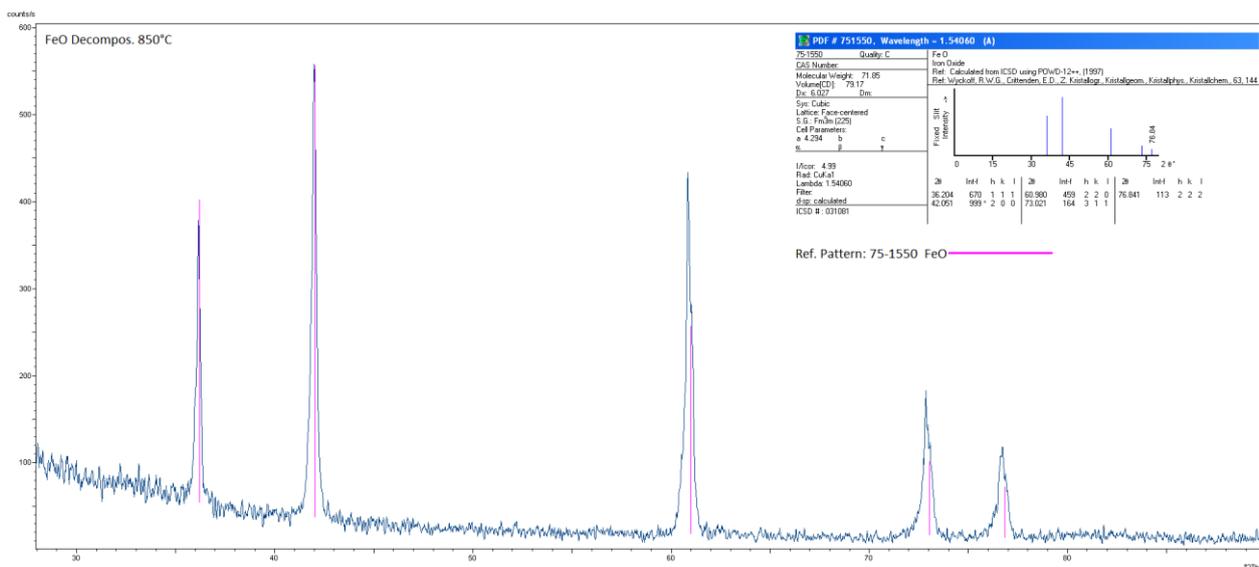


Figura 32- Diffattogramma del prodotto della reazione del FeO sotto flusso 40Nml/min di azoto, fino a 850°C.

### 3.6 Decomposizione ioduro di Bismuto

L’impiego del bismuto nel ciclo termochimico sembra più problematico vista la difficoltà ad ossidare questo metallo con acidi in soluzione o con vapore. La reazione in TGA fra bismuto metallico e acido iodidrico al 57% in peso, effettuata in rapporto stechiometrico 3HI:1Bi, non porta apparentemente ad alcun prodotto (Figura 33, il picco endotermico corrisponde all’evaporazione della soluzione di HI non reagita). L’analisi XRD del residuo (Figura 34) mostra la possibile presenza dell’ossido ioduro BiOI.

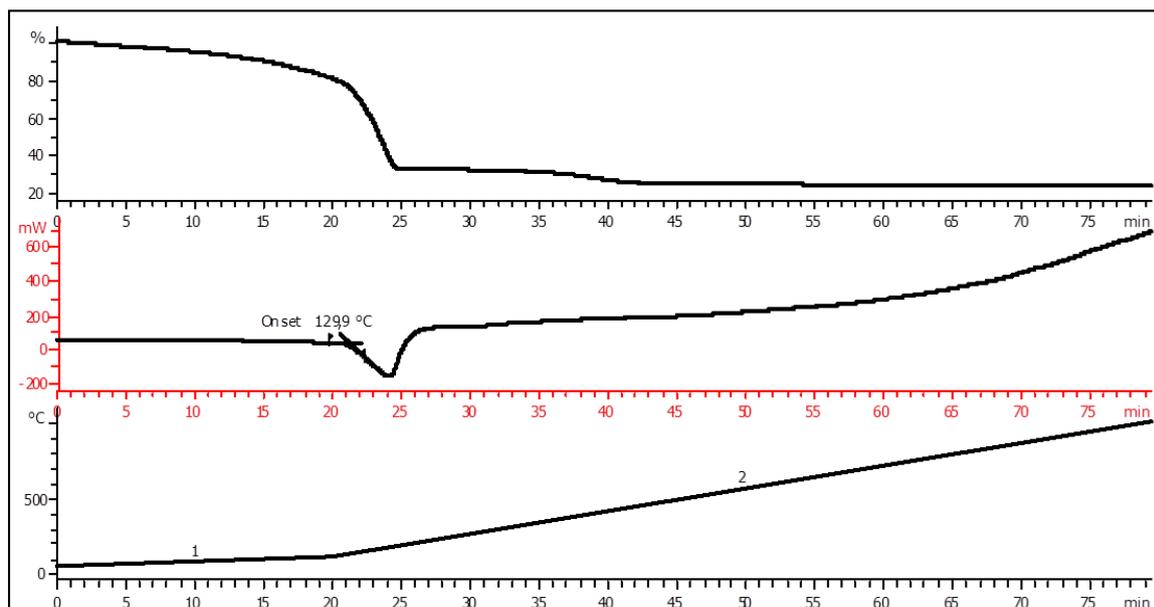
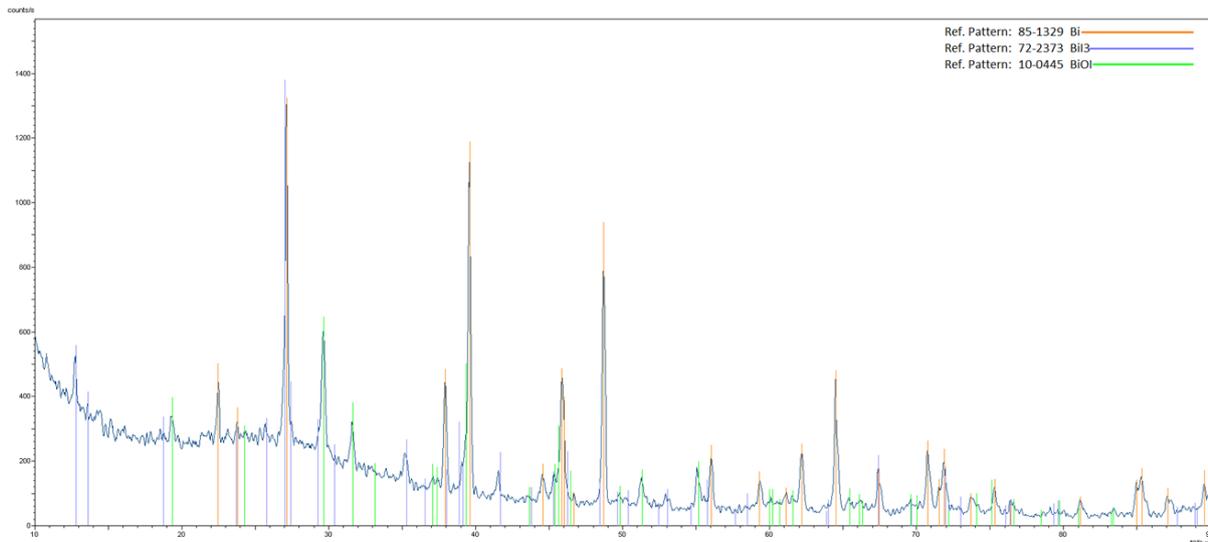
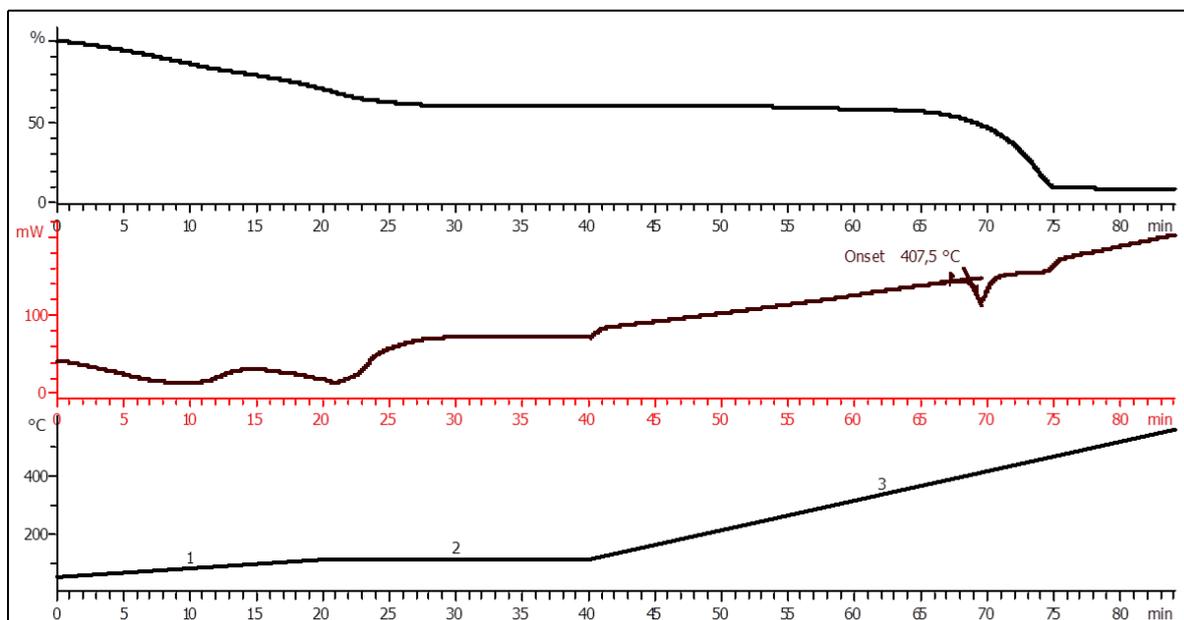


Figura 33– TGA/DTA della reazione fra Bismuto e HI 57% in peso (HI:Bi 3:1). Dall’alto in basso: peso relativo, heatflow e le rampe di temperatura usate (1- da 50 a 110°C a 3 °C/min, 2- da 110°C a 1000°C a 15°C/min; carrier gas N<sub>2</sub> 40 Nml/min)



**Figura 34–** Diffratogramma residuo reazione fra Bi e acido iodidrico (Bi:HI 1:3) ottenuto come illustrato in Figura 33.

Ossidando il Bi metallico con aria e facendolo successivamente reagire con acido iodidrico (**Figura 35**) si ottiene una certa quantità  $\text{BiI}_3$ , come indicato dal punto di fusione di circa  $408^\circ\text{C}$ . Una volta prodotto lo ioduro bismuto mostra una rapida evaporazione. Questo comportamento è stato confermato tentando di decomporre del  $\text{BiI}_3$  utilizzando la stessa apparecchiatura impiegata per il  $\text{FeI}_2$ . Nessuna reazione è stata rilevata sotto il punto di fusione, e a temperature superiori lo ioduro metallico è completamente evaporato ricondensando all'uscita del reattore.



**Figura 35–** TGA/DTA della reazione fra bismuto triossido (precedentemente preparatp per reazione fra bismuto metallico ed aria) e HI 57% in peso (HI: $\text{Bi}_2\text{O}_3$  6:1). Dall'alto in basso: peso relativo, heatflow e il programma di temperatura utilizzato (1- da  $50$  a  $110^\circ\text{C}$  a  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , 2- isoterma 20 minuti 3- da  $110^\circ\text{C}$  a  $550^\circ\text{C}$  a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ; carrier gas  $\text{N}_2$   $40$  Nml/min)

### 3.7 Conclusioni generali sugli ioduri

Mentre la sintesi del  $\text{SnI}_4$  appare facilmente quantitativa, la sua decomposizione risulta difficoltosa, in quanto avviene in fase gassosa, e la termodinamica coinvolta non è chiara.

Per maggiore chiarezza, è stata anche effettuata la decomposizione dello ioduro di stagno (II) che potrebbe essere un intermedio nel processo di formazione dello stagno metallico. In questo caso, l'uso di un catalizzatore è forse non necessario, ed è importante evitare la presenza di  $\text{SnO}$  in quanto è nota la dismutazione di questo ossido a circa  $600^\circ\text{C}$  in  $\text{Sn}$  e  $\text{SnO}_2$  [17].

Riguardo lo ioduro di ferro, in particolare quello ferroso ( $\text{FeI}_2$ ) non è stata una sua preparazione quantitativa, come implicitamente indicato dai pochi riferimenti bibliografici disponibili. Lo ioduro è solubile in soluzioni acquose e reazioni di idrolisi potrebbero essere presenti durante l'evaporazione. Inoltre, esattamente come per gli ioduri di stagno, questa specie non decompone apparentemente in fase solida (oppure la resa è molto bassa, come suggerito dalla letteratura scientifica [19]) e risulta estremamente volatile sopra la temperatura di fusione. Il ferro prodotto potrebbe essere dovuto alla dismutazione dell'ossido ferroso presente come sottoprodotto nello ioduro. Stesso problema per lo ioduro di bismuto (III).

La realizzazione di un'apparecchiatura per la movimentazione di ioduri gassosi si presenta molto complicata per motivi legati a costi e sicurezza.

Come conclusione, l'utilizzo della coppia  $\text{NiO}/\text{NiI}_2$  resta l'unica opzione sperimentalmente validata come alternativa alla decomposizione diretta dell'acido iodidrico [8] [21].

Comunque, per i motivi descritti nei precedenti paragrafi, le attività di analisi teorica dei costi previste per l'annualità successiva riguarderanno l'utilizzo di solfato di ferro (III) e ioduro di stagno (IV), anche se la decomposizione di  $\text{SnI}_4$  non è stata dimostrata sperimentalmente e questa specie presenta caratteristiche di sensibilizzante per l'apparato respiratorio (H335).

### 3.8 Ciclo finale proposto, riassunto proprietà termofisiche intermedi

La **Tabella 12** riassume il ciclo chiuso proposto. Si tratta di un ciclo semi aperto, dove viene in realtà decomposto il biossido di stagno a stagno metallico e ossigeno. Tutte le reazioni sono assunte (seguendo la termodinamica) con resa unitaria, tranne la III che è limitata al 44% di resa, alla temperatura indicata. Per cui la  $\text{SO}_3$  prodotta riformerà  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nel reattore di Bunsen (reazione I) che, unito a quello prodotto per reazione fra  $\text{SO}_2$  e  $\text{I}_2$  (sempre reazione I), ritornerà alla reazione II.

Le reazioni I-III, VI e VII sono condotte sotto aria, mentre la IV e la V sotto inerte (azoto). Il principale vantaggio del ciclo proposto risiede nella possibilità di utilizzare lo stagno come materiale di stoccaggio, denso, stabile e facilmente trasportabile, dal quale ottenere idrogeno quando necessario attraverso una reazione esotermica (reazione IX) [22]. La **Tabella 13** riporta i calori specifici e le entalpie di transizioni di fase, entrambi ad 1 bar, per i solidi, liquidi e gas presenti nel ciclo.

Si può supporre che la reazione IV avvenga anche in presenza di iodio, che quindi non dovrà essere separato dalla fase iodidrica del reattore di Bunsen (reazione I). Lo ioduro di  $\text{Sn(IV)}$  formato può idrolizzare in acqua [23], mentre in soluzione di acido iodidrico è apparentemente poco solubile, per quanto in letteratura è riportata la formazione di complessi esaiodati per reazione con l'anione ioduro [24].

Supponendo di poter evitare di dovere fornire calore per separare lo iodio e la soluzione acida dallo  $\text{SnI}_4$ , il maggiore contributo endotermico da fornire al ciclo a bassa temperatura è dato dalla concentrazione dell'acido solforico e dalla separazione del solfato di ferro (III) dall'acqua per evaporazione di quest'ultima specie. Infatti, dalla reazione "I" l'acido solforico è prodotto al 50% in peso [25], e deve essere purificato e concentrato fino al 90% in peso per reagire con l'ossido di ferro (III), come nella reazione II [12].

**Tabella 12 – Ciclo completo proposto con le reazioni bilanciate per la produzione di 1 mole di ossigeno**

		T (°C)	Entalpia di reazione ad 1 bar (kJ/mol)
I	$3.4 H_2O (l) + I_2(acq) + 1.4 SO_3(acq) + SO_2(acq) \rightarrow 2HI(acq) + 2.4 H_2SO_4(acq)$	80-120	esotermica
II	$0.8 Fe_2O_3(s) + 2.4 H_2SO_4(acq) \rightarrow 0.8 Fe_2(SO_4)_3(s) + 2.4 H_2O (g)$	330	185
III	$0.8 Fe_2(SO_4)_3(s) \rightarrow 0.8 Fe_2O_3(s) + SO_2(g) + 1.4 SO_3(g) + 0.5 O_2(g)$	675	412
IV	$\frac{1}{2} SnO_2(s) + 2 HI(acq) \rightarrow \frac{1}{2} SnI_4(s) + H_2O(g)$	Circa 110	15
V	$\frac{1}{2} SnI_4(g) \rightarrow \frac{1}{2} Sn(l) + I_2(g)$	750	66*
VI	2.4 moli di $H_2SO_4$ concentrazione e purificazione da 50% in peso a 90% in peso	120→330	1032
VII	Evaporazione 2.4 moli di $H_2O$ dalla (II)		49[10]
VIII	SOMMA (I+II+III+IV+V+VI+VII): $\frac{1}{2} SnO_2(s) \rightarrow \frac{1}{2} Sn(l) + \frac{1}{2} O_2(g)$		
IX	<ul style="list-style-type: none"> <li>Utente finale: <math>\frac{1}{2} Sn (l) + H_2O(g) \rightarrow \frac{1}{2} SnO_2(s) + H_2(g)</math></li> </ul>	550	Esotermica[22]
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Globalmente (somma VIII+IX): <math>H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2</math></li> </ul>		

\*calcolato utilizzando i dati di[15][26]

**Tabella 13 – Valori di calore specifico e entalpie di transizione di fase dei componenti solidi presenti nel ciclo**

	T (K)	Cp (J/ mol K)	Note	Entalpia di transizione di fase (Kj/mol)	Riferimento
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	298-950	$cp=A+B*T+C/T^2$	A=93.44 B=108.36 C=-1.61  (T= K/1000)	-	[27]
<b>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	298-950	$cp=A+B*T+C/T^2$	A=85.70 B=803.98 C=-0.40  (T= K/1000)	-	[27]
<b>SnI<sub>4</sub></b>	11.5-308  298	Solido: $A+B+C/T^2$  Gas: 105.5	A=121.2 B=6.19*10 <sup>-2</sup> C=-10731	Entalpia di vaporizzazione (solido-gas): 88.6	[15]
<b>Sn</b>	298  T <sub>fusione</sub> - 600	Solido*: 27.11 Liquido: 23.7		Entalpia di fusione (solido-liquido)= 7.029	[28] [29][30][29]
<b>SnO<sub>2</sub></b>	340-1500	$Cp^{**}=A+B*T+C*T^2$	A=39.318 B=0.0757 C=-3*10 <sup>-5</sup>		calcolato usando i dati di[31]

\*forma allotropica stagno beta ("bianco")

## 4 Conclusioni

Il presente lavoro rappresenta la continuazione del precedente report 3.42, e aveva come obiettivo la verifica dei calori e delle cinetiche di reazione delle sezioni riguardanti i solfati e gli ioduri selezionati come più promettenti nello scorso lavoro.

In particolare, lo scopo era la modifica del ciclo termochimico in maniera da poter usare, se necessario, diversi solfati e ioduri nelle due diverse parti del processo. Inoltre, la configurazione prevista prevede un vantaggioso accumulo di un metallo stabile e denso, dal quale ottenere idrogeno quando necessario.

Il lavoro sperimentale è stato principalmente focalizzato sulla sintesi e decomposizione del solfato di stagno (IV) e ioduro di stagno (IV) e ferro (II).

Riguardo il solfato, le misure ottenute hanno evidenziato la non possibilità di ottenere solo solfato di stagno (IV) dall'ossidazione con acido solforico del corrispondente metallo. Per questo motivo, lo studio cinetico sullo splitting di questo sale ha prodotto risultati "apparenti", cioè conseguenza di diversi processi di decomposizione termica. In ogni caso, è stata verificata l'impossibilità della reazione tra  $\text{SnO}_2$  e acido solforico, e questo, rende non utilizzabili i solfati di stagno in un ciclo termochimico chiuso.

Come conseguenza, basandosi anche su lavori svolti e pubblicati precedentemente, si propone il solfato di ferro (III) come fonte di ossigeno all'interno del processo. In questo contesto, è stata nuovamente verificata la cinetica di decomposizione di questo sale, e si è dimostrata una resa unitaria di produzione per lo stesso partendo dal corrispondente ossido e acido solforico.

Riguardo la parte che prevede la formazione e decomposizione degli ioduri, le uniche alternative possibili sono  $\text{FeI}_2$  e  $\text{SnI}_4$ . Riguardo il primo, questo sale è ottenibile con buone rese a partire dal corrispondente ossido o da ferro metallico e dall'acido iodidrico, ma esso ha una scarsa decomposizione nello stato solido e risulta particolarmente volatile una volta in stato liquido (sopra  $572^\circ\text{C}$ ); questo rende perciò difficile una sua decomposizione termica con apparecchiature da laboratorio. Il secondo è ottenibile in maniera quantitativa, ma è ugualmente volatile sopra il punto di fusione (che è basso, essendo a circa  $180^\circ\text{C}$ ) e non è decomponibile nella sua fase solida.

Riassumendo, l'impiego di ioduri intermedi volatili porta a problematiche analoghe a quelle della decomposizione diretta dell'acido iodidrico. Tenendo presenti le considerazioni descritte in questi report, cioè la necessità di evitare composti particolarmente tossici come quelli a base di Nichel, sembra ci siano poche alternative per migliorare significativamente su questo lato il ciclo zolfo-iodio.

Riguardo le attività previste per l'ultimo anno, in particolare l'analisi dei costi di un ciclo dove un metallo è prodotto ed utilizzato per produrre idrogeno "on demand", questa verrà effettuata utilizzando la configurazione più economicamente promettente, cioè solfato di ferro (III) per la parte di produzione di ossigeno e  $\text{SnI}_4$  sul lato produzione idrogeno.

## 5 Riferimenti bibliografici

1. Ihara, S. Feasibility of hydrogen production by direct water splitting at high temperature. *Int. J. Hydrogen Energy* **1978**, *3*, 287–296.
2. Pitz-Paal, R. Concentrating Solar Power Systems. In Proceedings of the EPJ Web of Conferences; 2017.
3. Yanpeng Mao, Yibo Gao, Wei Dong, Han Wu, Zhanlong Song, Xiqiang Zhao, Jing Sun, W.W. Hydrogen production via a two-step water splitting thermochemical cycle based on metal oxide – A review. *Appl. Energy* **2020**, 267.
4. L.E. Brecher, S. Spewock, C.J.W. The Westinghouse Sulfur Cycle for the thermochemical decomposition of water. *Int. J. Hydrogen Energy* **1977**, *2*, 7–15.
5. Liberatore, R., Lanchi, M., Caputo, G., Felici, C., Giaconia, A., Sau, S., Tarquini, P. Hydrogen production by flue gas through sulfur-iodine thermochemical process: Economic and energy

- evaluation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 8939–8953.
6. J.H. Norman, K.J. Mysels, R. Sharp, D.W. Studies of the sulfur-iodine thermochemical water-splitting cycle. *Int. J. Hydrogen Energy* **1982**, *7*, 545–556.
  7. Salvatore Sau, Anna Chiara Tizzoni, Alberto Giaconia, Michela Lanchi, L.T. Splitting water with renewable heat: green hydrogen beyond electrolysis Available online: <https://www.eai.enea.it/component/jdownloads/?task=download.send&id=1220&catid=61&Itemid=101> (accessed on Aug 30, 2021).
  8. Pier Paolo Prosini, Cinzia Cento, Alberto Giaconia, Giampaolo Caputo, S.S. A modified sulphur–iodine cycle for efficient solar hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 1218–1225.
  9. Ahmed, M.A.K., Fjellvåg, H., Kjekshus, A. Synthesis and characterization of tin sulfates and oxide sulfate. *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 305–311.
  10. The engineering toolbox, Water - Heat of Vaporization Available online: [https://www.engineeringtoolbox.com/water-properties-d\\_1573.html](https://www.engineeringtoolbox.com/water-properties-d_1573.html) (accessed on Nov 24, 2021).
  11. Vinal, D.N.C. and G.W. Thermodynamic properties of sulfuric-acid solutions and their relation to the electro- motive force and heat of reaction of the lead storage battery. *Part J. Res. Ration. Bur. Stand.* **1940**, *24*.
  12. A.C. Tizzoni, N. Corsaro, C. D’Ottavi, S. Licoccia, S. Sau, P.T. Oxygen production by intermediate metal sulphates in sulphur based thermochemical water splitting cycles. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 4065–4083.
  13. MIUR, Progetto Nazionale, 2005 – 2008: “TEPSI - Tecnologie e Processi innovativi per affrontare la transizione e preparare il futuro del Sistema Idrogeno.”
  14. S. Sau, A.C. Tizzoni, N. Corsaro, A. Spadoni, M. Lanchi, L. Turchetti, E. Mansi, A. Fontanella, T.D. *Screening sperimentale e selezione di metalli per la produzione di idrogeno mediante cicli termochimici della famiglia dello zolfo con reagenti solidi*; 2019;
  15. Heinz Gamsjäger (Chairman), Tamás Gajda, James Sangster, Surendra K. Saxena, and W.V. Chemical Thermodynamics of Tin. In *Chemical Thermodynamics Volume 12*; 2013.
  16. Otsuka, K.; Murakoshi, S.; Morikawa, A. Hydrogen production from water by reduced tin oxide. *Fuel Process. Technol.* **1983**, *7*, 213–223, doi:10.1016/0378-3820(83)90003-6.
  17. Aaron Wold, J.K.R.E. *Inorganic Syntheses, Volume 14*; McGraw-Hill, Inc., 1973;
  18. Iron (II) Iodide 7783-86-0 Available online: <https://www.guidechem.com/dictionary/en/7783-86-0.html> (accessed on Apr 21, 2022).
  19. Zugg, W.E.; Gregory, N.W. Thermodynamic properties of iron (II) iodide (s) from equilibrium studies. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 486–490, doi:10.1021/j100874a027.
  20. Jozwiak, W.K.; Kaczmarek, E.; Maniecki, T.P.; Ignaczak, W.; Maniukiewicz, W. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *326*, 17–27, doi:10.1016/j.apcata.2007.03.021.
  21. Lanchi, M.; Caputo, G.; Liberatore, R.; Marrelli, L.; Sau, S.; Spadoni, A.; Tarquini, P. Use of metallic Ni for H<sub>2</sub> production in S-I thermochemical cycle: Experimental and theoretical analysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 1200–1207, doi:10.1016/j.ijhydene.2008.10.044.
  22. Yinon Yavor, Sam Goroshin, Jeffrey M. Bergthorson, D.L.F. Comparative reactivity of industrial metal powders with water for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 1026–1036.
  23. Hickling, G.G. Gravimetric analysis: The synthesis of tin iodide. *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 702–703.
  24. Moeller, T. Tin(IV) Iodide (Stannic Iodide). *Inorg. Synth.* **1953**, *4*, 119–121.
  25. A. Giaconia, G. Caputo, A. Ceroli, M. Diamanti, V. Barbarossa, P. Tarquini, S.S. Experimental study of two phase separation in the Bunsen section of the sulfur–iodine thermochemical cycle. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 531–536.
  26. NIST chemistry webbook Available online: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=I2&Nolon=on&Units=SI> (accessed on Aug 31, 2021).
  27. NIST chemistry webbook.
  28. Corruccini, R J; Gniewek, J.J. *Specific heats and enthalpies of technical solids at low temperatures. A*

*Compilation from the Literature; 1960;*

29. H.S Chen, D.T. The specific heat of tin and gallium in their stable and undercooled pure liquid states. *Acta Metall.* **1968**, *16*, 369–373.
30. Tin – Specific Heat, Latent Heat of Fusion, Latent Heat of Vaporization Available online: <https://www.nuclear-power.com/tin-specific-heat-latent-heat-vaporization-fusion/> (accessed on Aug 31, 2021).
31. Gurevich, Vyacheslav & Gavrichev, K. & Gorbunov, V.E. & Polyakov, Veniamin & Mineev, S.D. & Golushina, L.N. Thermodynamic properties of cassiterite SnO<sub>2</sub>(C) at 0-1500 K. *Geokhimiya* **2004**, *42*, 1096–1105.