



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Sintesi e sperimentazione di materiali innovativi per il trattamento del syngas da carbone

*M.G. Cutrufello, E. Rombi, R. Monaci, I. Ferino, M. Mureddu,
C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga*



Università degli Studi di Cagliari

Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche

Report RdS/2012/176

SINTESI E SPERIMENTAZIONE DI MATERIALI INNOVATIVI PER IL TRATTAMENTO DEL SYNGAS DA CARBONE

M. G. Cutrufello, E. Rombi, R. Monaci, I. Ferino, M. Mureddu, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga (Università degli Studi di Cagliari, Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

Indice

Sommario	4
<i>Introduzione</i>	5
A) Sistemi sorbenti innovativi per H₂S	8
A1- <i>Sintesi dell'SBA-15 e confinamento di Fe₂O₃ nel sistema poroso del supporto</i>	8
A2- <i>Caratterizzazione del supporto e del sistema sorbente</i>	9
A3- <i>Misure di adsorbimento di H₂S</i>	11
B) Upscale del sorbente a base di ZnO per la rimozione dell'H₂S	14
B1- <i>Sintesi del nanocomposito ZnO/SBA-15</i>	14
B2- <i>Caratterizzazione del supporto e del sistema sorbente</i>	15
B3- <i>Caratterizzazione dei pellet del composito Zn_TS_30_T500</i>	18
C) Sistemi per la cattura di CO₂	23
C1- <i>Sintesi dell'SBA-15 e funzionalizzazione con ammina</i>	23
C2- <i>Caratterizzazione del supporto e del sistema sorbente</i>	23
C3- <i>Prove di adsorbimento/desorbimento di CO₂</i>	24
Conclusioni	25
Riferimenti bibliografici	26
Abbreviazioni ed acronimi	27
Appendice	28

Sommario

Obiettivo dell'attività è stato quello di studiare, sintetizzare, caratterizzare e testare l'efficienza di materiali innovativi basati in particolare su nanocompositi da utilizzare nel sistema di desolforazione a caldo dell' H_2S in alternativa sia all'uso di sorbenti tradizionali come ossido di zinco e carbone attivi, che ai processi per via umida, basati sull'impiego di ammine. Si è proceduto con un'estensiva analisi della letteratura e stato dell'arte con l'intento di fornire una panoramica sull'importanza dell'argomento in studio e dei sistemi attualmente utilizzati. È stata selezionata pertanto come fase attiva l'ossido di ferro, e come supporto sul quale confinarla, una silice mesostrutturata denominata SBA-15. È stata inoltre condotta un'estesa caratterizzazione strutturale, morfologica e tessiturale del materiale prodotto attraverso diffrazione di raggi-X, spettroscopia infrarossa, microscopia elettronica in trasmissione e fisisorbimento di azoto. Queste hanno rivelato che la tecnica di impregnazione impiegata ha permesso un'alta dispersione della fase attiva sul supporto e che la mesostruttura viene preservata insieme ad un'alta area superficiale. Le prestazioni desolforanti hanno messo in luce che la capacità di ritenzione dello zolfo è significativamente più elevata se posta a confronto con l'ossido di zinco. Inoltre sulla base dei risultati maturati nella scorsa annualità si è optato per la preparazione di sistemi a base di ZnO su silice mesostrutturata sotto forma di pellet e di geometrie definite e dell'ordine dei 3-8 mm. Tali sistemi compositi sono stati caratterizzati con le tecniche di caratterizzazione succitate.

Uno studio preliminare sulla cattura di CO_2 è stato condotto sintetizzando due sistemi di SBA-15 modificata con diverse quantità di un funzionalizzante amminico. Tali sistemi sono stati caratterizzati mediante diffrazione di raggi-X e fisisorbimento di azoto e sottoposti a diversi cicli di adsorbimento/desorbimento di CO_2 . I risultati ottenuti mostrano che tali materiali sono promettenti in termini di capacità di adsorbimento e di rigenerabilità.

Introduzione

Il presente rapporto tecnico è stato sviluppato a fronte dell'Accordo di collaborazione tra ENEA e Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università degli Studi di Cagliari (DSCG-UniCA).

In particolare il lavoro ha riguardato lo studio parallelo di due linee di ricerca:

- sistemi sorbenti innovativi per H_2S ;
- upscale di sorbenti a base di ZnO per la rimozione dell' H_2S .

Inoltre, è stato condotto uno studio preliminare riguardante lo sviluppo di materiali per la cattura di CO_2 .

Al giorno d'oggi, il panorama energetico mondiale è caratterizzato da un crescente interesse verso l'utilizzo del carbone come fonte energetica primaria di interesse strategico e, parallelamente, da un'attenzione sempre maggiore verso combustibili ad alta valenza ambientale, primo fra tutti l'idrogeno. Ciò ha portato allo sviluppo delle cosiddette "*clean coal technologies*", che consentono un impiego efficiente del carbone con un ridotto impatto ambientale e di tecnologie avanzate per la produzione di tali combustibili dal gas di sintesi derivante dai processi di gassificazione del carbone [1]. Uno degli ostacoli maggiori allo sviluppo su scala commerciale di tale tecnologia è rappresentato dalle esigenze della rimozione profonda dal gas di sintesi dei contaminanti presenti quali l'idrogeno solforato. La presenza, nel syngas grezzo, dei composti solforati è problematica principalmente per due ragioni: da un lato, utilizzando tale gas come combustibile, i suddetti composti darebbero luogo alla formazione di ossidi di zolfo, irritanti e nocivi per l'organismo umano e causa dell'ormai noto fenomeno delle "piogge acide"; d'altra parte i composti dello zolfo sono generalmente mal tollerati dalle apparecchiature attraversate dal syngas, che possono essere negativamente condizionate in termini di funzionamento e durata nel tempo. La rimozione dell'idrogeno solforato, inquinante contenuto in misura significativa nel syngas, la cui emissione è strettamente regolamentata, sarà studiata su sorbenti solidi di nuova concezione. Il loro impiego rappresenta una potenziale alternativa ai tradizionali processi per via secca e per via umida (ammine), inefficienti dal punto di vista energetico e a impatto ambientale significativo. La tecnologia della desolforazione a media-alta temperatura è ancora relativamente recente ed i risultati ottenuti dipendono in larga misura dai sorbenti utilizzati, per cui la ricerca si indirizzerà verso lo studio di materiali che siano capaci di ridurre la concentrazione di H_2S a livelli sufficientemente bassi (minori di 200 ppm) e, contemporaneamente capaci di resistere a cicli ripetuti di desolforazione e rigenerazione [2]. Lo studio dei sorbenti per la desolforazione del syngas è stato portato avanti da oltre venti anni da numerosi gruppi di ricerca, nonostante ciò i meccanismi coinvolti sono ancora piuttosto dibattuti. La scelta del sorbente principalmente si basa su due fattori:

1. Origine del gas da sottoporre a desolforazione;
2. Intervallo di temperatura alla quale si svolge la reazione.

Per quanto riguarda le condizioni di temperatura alla quale si svolge la reazione, esistono due approcci differenti: il primo ritiene che la desolforazione a temperatura elevate (fra 500 e 700 °C) sia più efficiente e studia sorbenti per questo intervallo, mentre l'altro predilige temperature di processo più moderate (300-550 °C). Nel nostro lavoro si è considerato l'intervallo 300-400 °C, quindi temperature di desolforazione più moderate, selezionando poi sia quei sorbenti che dimostrano il miglior comportamento proprio nel nostro range di interesse, sia alcuni fra quelli generalmente indicati per temperature maggiori ma che potrebbero risultare efficaci anche nel nostro caso. Gli ossidi metallici sono i principali candidati per la rimozione dello zolfo dal syngas, data la loro affinità con l' H_2S e la capacità di formare solfuri stabili, e costituiscono l'elemento attivo dei sorbenti solidi. Durante il processo di desolforazione, in condizioni riducenti, questi solidi reagiscono, con una reazione di tipo gas-solido, con l' H_2S e gli ossidi si convertono in solfuri metallici. L'interesse commerciale verso i sorbenti, è determinato non solo dal comportamento in termini di capacità di rimozione del gas, ma anche dalla loro rigenerabilità e durata attraverso diversi cicli di *solforazione/rigenerazione*. Le caratteristiche da considerare per valutare i sorbenti per la desolforazione sono:

1. Elevata velocità di adsorbimento e concentrazione di equilibrio dell'H₂S nella fase gassosa;
2. Facilità di rigenerazione del solfuro che si forma durante la reazione gas-solido;
3. Limitata riduzione dell'ossido metallico alla specie elementare;
4. Buona durabilità meccanica del solido che renda possibili ripetuti cicli di desolforazione/rigenerazione.

Il primo e più importante criterio per la scelta del sorbente più adatto dovrebbe essere basato su considerazioni termodinamiche, al fine di limitare la scelta a quei composti che sono capaci di ridurre la concentrazione di equilibrio di H₂S al livello desiderato, alle condizioni di temperatura e pressione stabilite. Per questa ragione sono stati considerati alcuni studi condotti sulla termodinamica degli ossidi metallici. Il lavoro più importante in questo campo è stato svolto più di 25 anni fa da Westmoreland e Harrison [3], che hanno selezionato 28 ossidi metallici per la desolforazione ad alta temperatura, in base alle sole considerazioni termodinamiche. A conclusione di questo studio, l'ossido di zinco è considerato tra i migliori candidati, su basi termodinamiche, per la rimozione di H₂S e lo studio è proseguito per trovare formulazioni e tecniche di preparazione che ne limitassero la tendenza alla riduzione e la conseguente volatilizzazione con perdita di materiale. L'equilibrio termodinamico per la desolforazione del ZnO è molto favorevole, permettendo di raggiungere concentrazioni finali di H₂S di pochi ppm, ma la cinetica della reazione è più lenta rispetto a quella ad esempio dell'ossido di ferro [4] (che fu il primo sorbente rigenerabile studiato). Negli anni passati, infatti, diversi studi sono stati svolti con particolare attenzione sull'uso, nella desolforazione a caldo di correnti gassose, di ossidi metallici a temperature al di sopra di 600 °C, in relazione al fatto che il trattamento ad alte temperature apporta un beneficio in termini di efficienza termica del ciclo globale. Tuttavia pochi ossidi metallici sono capaci di ridurre al di sotto dei limiti richiesti il contenuto di H₂S nel fuel gas, quando si operi in condizioni di alta temperatura per lunghi periodi di tempo. Recentemente si è volta l'attenzione anche verso temperature inferiori, poiché si è dimostrato che le perdite in efficienza termica incontrate riducendo la temperatura operativa nel range 350-550 °C, sono relativamente piccole. Aumentando il possibile intervallo termico di lavoro, si può, di conseguenza, effettuare una scelta più ampia tra un maggiore numero di sorbenti. Le caratteristiche di alcuni ossidi metallici usati per la desolforazione di gas caldi sono riportate in *Tabella 1*.

Tabella 1. Caratteristiche dei più comuni ossidi metallici usati come sorbenti

Materiale sorbente	T solforazione [°C]	T rigenerazione [°C]	Sorbente utilizzato [%]	H ₂ S in uscita [ppmv]
ossido di ferro	360-500	500-650	25-45	<100
ossido di zinco	480-540	500-700	50-70	<1
ossido di stagno	380-500	450-500	85	<100
zinco ferrite	450-600	600	20-80	<20
zinco titanato	450-750	600-750	40-60	<10
ossido di cerio	750-1000	600	90	<100

Considerando le condizioni sperimentali di solforazione e rigenerazione in termini di temperatura usate durante i nostri test, l'ossido di ferro pare essere un ottimo candidato per questo tipo di applicazioni, in virtù anche della sua economicità e larga disponibilità. Infatti i sorbenti a base di ossidi di ferro richiedono temperature di solforazione e di rigenerazione generalmente più basse rispetto a molti altri ossidi metallici [5]. Esso possiede altresì un'elevata reattività a alta capacità di rimozione nei confronti dell'H₂S. L'analisi termodinamica rivela inoltre che i sorbenti a base di ossido di ferro possono dare come prodotto di una parziale ossidazione durante la rigenerazione, zolfo elementare. Comunque l'ossido di ferro può trovarsi sotto diverse forme come Fe₂O₃, Fe₃O₄ e FeO dipendenti da fattori come temperatura e pressione parziale di CO e H₂, e generalmente tende ad essere ridotto ad alta temperatura [6]. Questo suggerisce la possibilità

di estendere la ricerca sia allo studio delle performance che di rigenerabilità di altri sistemi, costituiti sempre da ossidi a basso costo (Fe_2O_3 , ZnFe_2O_4 , etc), che mostrano cinetiche di reazioni più veloci. Generalmente, le fasi di ossido puro usate come sorbenti, se trattate ad alta temperatura, hanno la tendenza a sinterizzare, con conseguente diminuzione dell'area superficiale e delle prestazioni desolforanti. Per tale motivo, ed in base ai risultati ottenuti nei nostri precedenti lavori condotti nel 2010 e nel 2011 (*Report Rds/2010/23 e Report Rds/2011/238*), si è pensato di confinare la fase attiva scelta su un supporto mesostrutturato. I materiali mesostrutturati, caratterizzati da un sistema mesoporoso regolare, forniscono spesso prestazioni superiori rispetto ai materiali mesoporosi convenzionali, soprattutto quando usati come supporti. Il materiale denominato SBA-15 è una silice amorfa con un sistema bidimensionale di pori cilindrici ordinati con simmetria esagonale [7]. È caratterizzato da una distribuzione stretta del diametro dei pori, modulabile in un ampio intervallo (2-30 nm) al variare delle condizioni di sintesi, da una elevata area superficiale (fino a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) e da una notevole stabilità chimica e termica. Tali caratteristiche rendono l'SBA-15 particolarmente adatta ad essere utilizzata come supporto nel quale confinare le diverse fasi attive in forma nanocristallina, quindi potenzialmente molto reattiva, superando in questo modo anche le severe limitazioni diffusionali tipiche di solidi microporosi quali zeoliti e pillared clays [8]. Poiché l'SBA-15 è un materiale caratterizzato da un elevato volume poroso, l'impregnazione si è rivelato un metodo adatto per applicazioni in cui il precursore della fase attiva deve essere disperso all'interno dei canali mesoporosi. Il lavoro di ricerca condotto presso il DSCG-UniCA ha dunque riguardato lo sviluppo di sistemi sorbenti per la desolforazione profonda a media-alta temperatura del syngas proseguendo con il progetto avviato nel 2010 (*Report Rds/2010/23*), studiando materiali innovativi in alternativa ai sistemi a base di ossido di zinco. A tal fine si è optato per il confinamento dell'ossido di ferro (per le ragioni succitate) confinato all'interno di una matrice mesostrutturata quale l'SBA-15 e focalizzando l'attenzione su un particolare metodo di sintesi e di caricamento di fase attiva.

Inoltre sono stati preparati sistemi e materiali prima in forma di polvere, per poi passare ad una scala dimensionale superiore (dell'ordine dei millimetri), pellettizzando in geometrie standardizzate i composti ZnO/SBA-15 (la cui preparazione è riportata nella precedente attività di ricerca (***Studio e sviluppo di processi e materiali innovativi per il trattamento del syngas dal carbone***, *Report Rds/2010/23*¹), al fine di testare i sorbenti in dimensioni tali da precorrere l'utilizzo su scala industriale. È stato inoltre prodotto e messo a disposizione di ENEA un quantitativo significativo di materiale sorbente pellettizzato.

L'ultima parte del rapporto riguarda la cattura del biossido di carbonio, che è il più comune gas serra, prodotto e rilasciato nell'atmosfera in grande quantità soprattutto in seguito ai processi di combustione dei combustibili fossili. Recentemente diversi studi sono stati rivolti all'individuazione di metodi per sequestrare il CO_2 dai gas di scarico e impedirne il diffondersi in atmosfera, nonché al suo eventuale riutilizzo come materia prima per la produzione di composti di interesse industriale [9-13].

Per quanto riguarda le tecniche proposte ed i materiali utilizzati per questo scopo si ritrova nelle recenti pubblicazioni una grande varietà di strutture e preparazioni. La tecnica sinora più utilizzata consiste nell'assorbimento chimico da parte di soluzioni acquose di monoetanolammine o dietanolammine, ma essa genera dei problemi in fatto di corrosione, degradazione ossidativa degli assorbenti e formazione di schiume all'interfaccia liquido-gas. Una possibile alternativa è stata dunque ricercata in solidi quali carboni attivi o zeoliti (per esempio Faujasiti), che necessitano però di essere usati in adsorbimento sotto pressione e non possiedono una grande capacità [10]. Un'importante classe di adsorbenti è invece rappresentata dai solidi ottenuti funzionalizzando con gruppi amminici diversi supporti mesoporosi [9-11,14].

Nel presente studio preliminare sono dunque stati preparati alcuni campioni di silice mesostrutturata (SBA-15) funzionalizzati con una ammina, in modo da unire le proprietà basiche, necessarie per poter interagire con il CO_2 , alle caratteristiche strutturali favorevoli all'adsorbimento quali l'elevata area superficiale.

¹http://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/gassificazione-carbone/24-dscca-rt-5252-hgcu.pdf/view

A) Sistemi sorbenti innovativi per H₂S

A1- Sintesi dell'SBA-15 e confinamento di Fe₂O₃ nel sistema poroso del supporto

A1.1 Sintesi del supporto SBA-15

La sintesi di SBA-15 è stata effettuata in accordo alla procedura originale riportata da Zhao [7]. Essa consiste nell'utilizzo del copolimero a blocchi Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, M_{av}=5800, Aldrich) come agente templante, tetratetilortosilicato (TEOS, Aldrich) come precursore della silice e una soluzione 2 M di HCl, in rapporto molare TEOS : HCl : H₂O : Pluronic = 1 : 5.5 : 193 : 0.017. Il polimero Pluronic P123 (4 g) è stato disciolto in 30 g di acqua distillata e 120 g di soluzione 2 M di HCl, mantenendo la soluzione per 16 ore sotto vigorosa agitazione all'interno di una beuta posta all'interno di un bagno di glicol etilenico ad una temperatura controllata di 36 °C.

Dopo tale fase, durante la quale il templante forma una soluzione micellare stabile trasparente, è stato aggiunto goccia a goccia il TEOS (8.5 g). Nella fase finale dell'aggiunta del TEOS la soluzione si trasforma in una sospensione lattiginosa di colore bianco, che viene lasciata 24 ore in agitazione a 36 °C per permettere l'idrolisi e la condensazione del TEOS. La sospensione ottenuta è stata versata in una autoclave, chiusa ermeticamente e posta in stufa alla temperatura di 100 °C per 24 ore. Dopo la filtrazione sotto vuoto (filtri Whatmann 5) e il lavaggio del prodotto solido con acqua distillata (ca. 3-4 L), il solido ottenuto, di colore bianco, è stato essiccato in stufa per una notte ad una temperatura di circa 35 °C. La rimozione completa dell'agente templante è stata effettuata mediante calcinazione in aria, aumentando lentamente la temperatura con una velocità di salita di 5 °C/min sino alla temperatura di 500 °C, mantenuta per 6 ore. È stata così ottenuta una polvere finissima di SBA-15, che costituisce il supporto per la fase attiva di ossido di ferro. Attraverso tale sintesi sono stati preparati circa 2.4 g di supporto, di cui 400 mg sono stati utilizzati per l'impregnazione con la fase attiva di ossido di ferro.

A1.2 Sintesi del nanocomposito Fe₂O₃/SBA-15

Le condizioni operative nel processo di impregnazione della fase attiva sul supporto, che comprendono tipo di precursore, concentrazione e temperatura di calcinazione, influenzano la struttura della fase attiva. Dai risultati ottenuti nei precedenti lavori di ricerca (*Report Rds/2010/23 e Report/2011/238*), e per così avere un termine di paragone tra i diversi sistemi prodotti, è stato selezionato come metodo di sintesi per il nanocomposito, una procedura post-sintesi (two-step) che consiste nell'impregnare il supporto precedentemente sintetizzato con una soluzione di nitrato contenente la fase attiva voluta. In particolare è stato selezionato il metodo "Two-Solvents" [15], un metodo di impregnazione recentemente proposto, derivante dal metodo di impregnazione per incipiente bagnatura, che consente di disperdere carichi medio-bassi di fase attiva. È stato selezionato questo metodo in quanto nel precedente lavoro del 2010 abbiamo ottenuto delle efficienze di rimozione dell'H₂S maggiori (a parità di caricamento della fase attiva del 10 wt% di ZnO) rispetto ai corrispettivi metodi di impregnazione a umido (Incipient-Wetness-Impregnation e Wet-Impregnation). Inoltre, in seguito alla caratterizzazione strutturale, questo metodo ha permesso la preparazione di nanoparticelle altamente disperse all'interno della mesostruttura di silice. Tale metodo è basato sulla combinazione di un solvente idrofobico e di acqua per impregnare il materiale mesoporoso. Il supporto viene prima sospeso in un solvente idrofobico (n-esano o cicloesano), scarsamente miscibile con l'acqua, e poi viene posto in contatto con una quantità di soluzione acquosa contenente il precursore pari al volume dei pori del materiale ospitante. Per quanto riguarda la percentuale di caricamento di fase attiva abbiamo optato, sulla linea dei precedenti risultati ottenuti, per un carico del 20 wt%. Tale valore costituisce un compromesso tra buona dispersione della fase attiva sul supporto e buona capacità desolforante. Tale percentuale di caricamento si è ottenuta disperdendo una quantità nota di SBA-15 in n-esano usato come solvente idrofobico. Dopo agitazione (400 rpm) per 20 minuti è stata aggiunta goccia a goccia una piccola quantità di una soluzione acquosa di Fe(NO₃)₃·9H₂O (Aldrich, 98%) in concentrazione corrispondente ad un contenuto di Fe₂O₃ (rispetto all'SBA-15) del 20 wt%. Dopo 2 ore sotto agitazione a temperatura ambiente, il solido è stato essiccato in stufa per una notte a 40 °C, ed infine calcinato a 500 °C

per 2 ore con una velocità di salita di 2 °C/min. Tale campione, che si presentava sotto forma di polvere color marroncino/rossiccio chiaro, è stato denominato **Fe_TS_20_T500**.

A2- Caratterizzazione del supporto e del sistema sorbente

A2.1 Diffrazione di Raggi-X (XRD)

In *Figura 1* sono riportati i diffrattogrammi XRD del supporto puro e dei campioni composti a base di ossido di ferro confrontato con uno di ossido di zinco con il medesimo carico del 20 wt%. Si può notare che nell'intervallo angolare investigato ($2\theta = 15^\circ - 70^\circ$; $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$) è visibile, come atteso, una larga banda centrata attorno a $2\theta = 23^\circ$ dovuta alla silice amorfa. Nessun picco di diffrazione nel campione Zn_TS20_T500 corrispondente alla fase cristallina di ossido di zinco è osservabile. Il diffrattogramma del composito **Fe_TS_20_T500** presenta dei picchi cristallini molto larghi, indicanti la formazione di una fase nanocristallina. Tali bande corrispondono ai riflessi più intensi della fase di Fe_2O_3 . Con la sola presenza di queste bande è imprudente attribuirle alla fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ piuttosto che alla $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La presenza di bande piuttosto che picchi suggerisce la formazione di particelle di ossido di ferro molto piccole. Tale risultato può essere dovuto al fatto che le particelle sono ben disperse all'interno o sulla superficie dell'SBA-15.

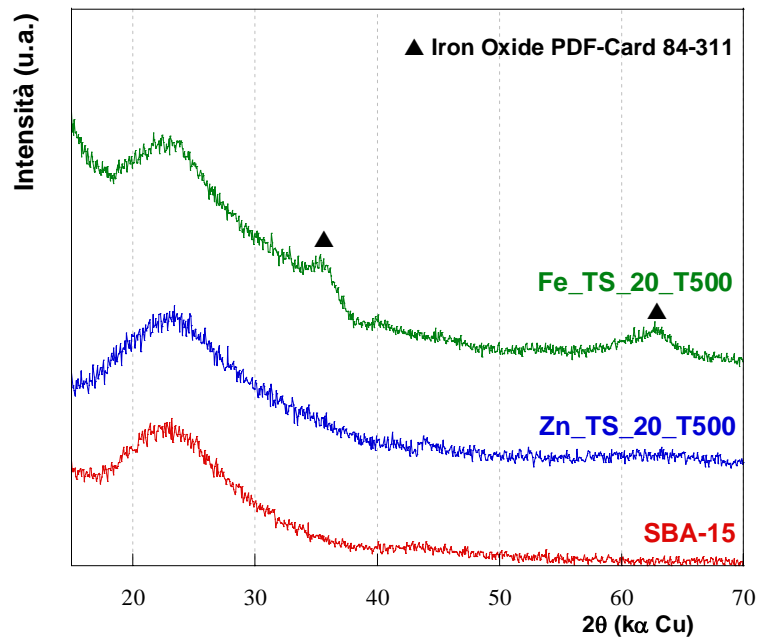


Figura 1. Diffrattogrammi XRD del supporto SBA-15 e dei sistemi nanocompositi a base di Fe_2O_3 e di ZnO con un carico del 20 wt% nell'intervallo angolare $2\theta = 15^\circ - 70^\circ$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$)

Oltre che per confermare la presenza della banda tipica della silice amorfa, la diffrattometria di raggi-X è stata utilizzata soprattutto per evidenziare la struttura esagonale del sistema mesoporoso dell'SBA-15; a tale scopo è necessario indagare la regione angolare a bassi valori di 2θ , ovvero la zona che può fornire informazioni più dettagliate sulla tipologia di struttura porosa (esagonale, cubica, lamellare). In *Figura 2* si riportano i diffrattogrammi a basso angolo ($2\theta = 0.8^\circ - 2.5^\circ$; $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$) del supporto puro e dei compositi. È possibile individuare tre riflessi, associati agli indici di Miller [100], [110] e [200] che indicano una struttura a simmetria esagonale corrispondente al gruppo spaziale $p6mm$, tipica dell'SBA-15. I pattern di diffrazione dei campioni Zn_TS20 e Fe_TS20 sono molto simili a quello del supporto

puro. Ciò indica chiaramente che la struttura mesoporosa ordinata viene conservata dopo la deposizione della fase attiva.

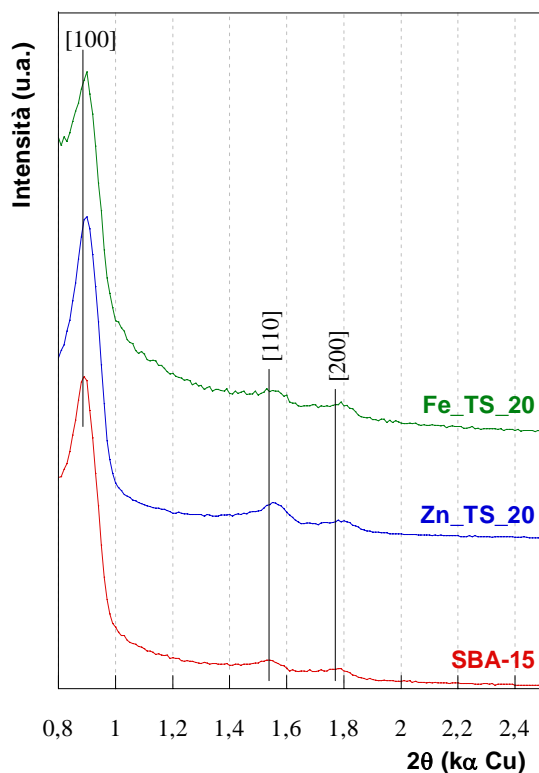


Figura 2. Diffrattogrammi XRD a basso angolo del supporto SBA-15 e dei sistemi nanocompositi a base di Fe_2O_3 e di ZnO con un carico del 20 wt% nell'intervallo angolare $2\theta = 0.8^\circ - 2.5^\circ$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$)

A2.2 Adsorbimento fisico di azoto

In *Figura 3a* si riportano le isoterme di adsorbimento-desorbimento di N_2 a -196°C del supporto SBA-15 e dei compositi Zn_TS20 e Fe_TS20. La forma delle isoterme di adsorbimento è del tipo IV con un ciclo di isteresi del tipo H1, tipici dell'SBA-15 e che indicano la presenza di mesopori cilindrici di dimensioni uniformi. Il ramo di adsorbimento delle isoterme mostra una netta inflessione ad un valore di pressione relativa $P/P_0 = 0.6-0.8$, che indica la tipica condensazione capillare dell'adsorbato all'interno dei mesopori. Nei due compositi, le curve indicano un abbassamento dell'area superficiale e del volume poroso che tuttavia non vengono significativamente modificate dopo il carico della fase attiva. La *Figura 3b* mostra la distribuzione delle dimensioni dei pori, determinata applicando il metodo BJH (Barrett-Joiner-Halenda) al ramo di desorbimento dell'isoterma. La distribuzione delle dimensioni dei pori del supporto SBA-15 risulta piuttosto stretta e centrata attorno ad un diametro medio D_p pari a 6.4 nm. Per quanto riguarda il composito a base di ossido di zinco Zn_TS20_T500 la distribuzione della dimensione dei pori diviene lievemente più larga e con un leggero abbassamento del diametro massimo dei pori. Questo è consistente con la presenza di "layer" o nanoparticelle di ZnO sulla superficie delle pareti o nei canali della SBA-15. Il composito Fe_TS20_T500 mostra una chiara distribuzione bimodale delle dimensioni dei pori di cui la prima centrata intorno ai 6 nm e la seconda a circa 4 nm.

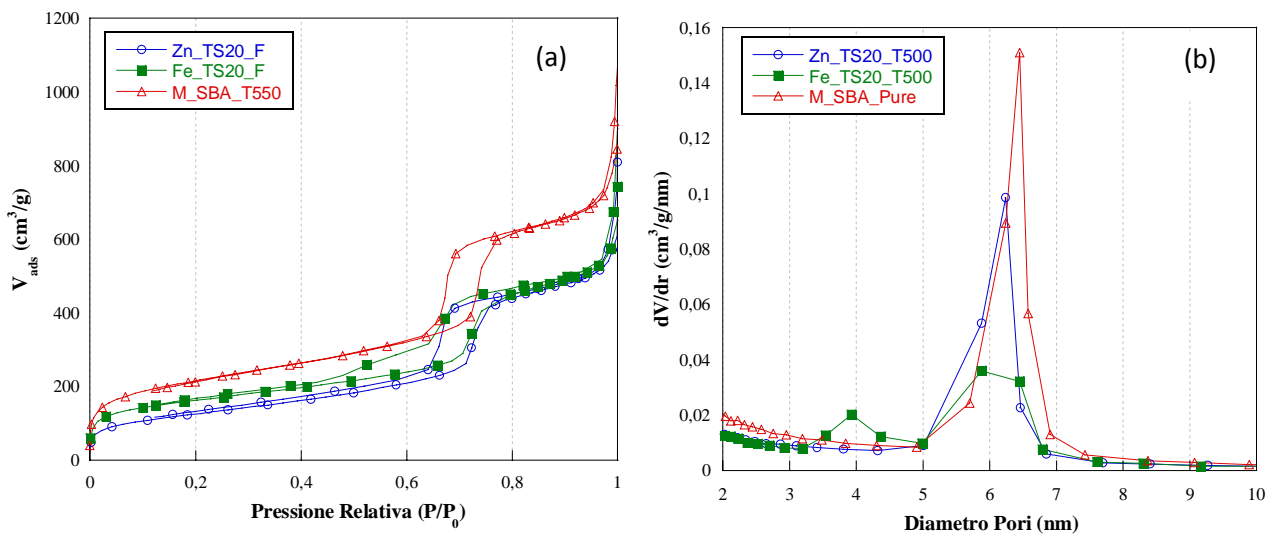


Figura 3. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di N₂ a -196 °C (a) e distribuzione delle dimensioni dei pori dei compositi sintetizzati (b)

In *Tabella 2* sono riassunti i valori di area superficiale specifica calcolata con il metodo BET (S_{BET}), di volume poroso (V_p) e di diametro medio dei pori (D_p).

Tabella 2. Dati di fisisorbimento di N₂ dei campioni sintetizzati

Campione	S_{BET} (m ² /g)	D_p (nm)	V_p (cm ³ /g)
SBA-15	770	6.4	1.20
Zn_TS20_T500	453	6.2	0.88
Fe_TS20_T500	573	6 e 4	0.93

A3- Misure di adsorbimento di H₂S

A3.1 Apparato strumentale e procedura sperimentale

A3.1.1 Apparecchiatura

Al fine di valutare l'effettiva efficacia di rimozione del solfuro di idrogeno dal gas di sintesi è stato utilizzato l'apparato strumentale già descritto nel precedente rapporto tecnico (*Report RdS/2011/238*).

A3.1.2 Condizione delle prove di desolfurazione

I test di rimozione dell'H₂S sono stati condotti sotto le medesime condizioni riportate nel precedente rapporto tecnico (*Report RdS/2011/238*).

A3.2 Fase sperimentale e risultati delle prove di adsorbimento

La capacità di rimozione dell'H₂S da parte del composito FeTS_20_T500 è stata determinata attraverso lo studio delle curve di breakthrough. La capacità di breakthrough può essere calcolata dai dati sperimentali mediante l'espressione: $mg\ di\ zolfo/g\ di\ sorbente = (Fs * Bt) / W$, dove Fs rappresenta la portata in massa riferita allo zolfo (mg/sec), Bt rappresenta il "tempo di breakthrough", e W indica il peso di sorbente fresco all'interno del reattore. La procedura sperimentale per la determinazione di tali curve è stata opportunamente programmata al fine di consentire misurazioni affidabili e ripetibili. Prima di iniziare a

valutare l'efficacia del sistema sintetizzato, è necessario dimostrare che il reattore in sé, e che il supporto SBA-15, abbiano una capacità di adsorbimento nulla, e che non prendano parte quindi alla reazione di desolfurazione. Il risultato ha dimostrato che il tempo di ritardo dovuto solamente al tempo che intercorre tra l'acquisizione del segnale e quello di apertura della bombola di H₂S. Per tale motivo il calcolo delle capacità di breakthrough sono state condotte tenendo conto di tale fatto, sottraendo quindi il tempo di ritardo. Riportiamo in *Figura 4* le curve di breakthrough relative al campione sintetizzato a base di ossido di ferro Fe_TS_20_T500 rapportato alla controparte a base di ossido di zinco Zn_TS_20_T500 durante i primi due cicli di solforazione/rigenerazione. In questo modo studiamo l'influenza della tipologia di fase attiva supportata sulle prestazioni desolforanti. Il risultato ottenuto mette in evidenza che se poniamo a confronto il primo ciclo di solforazione il tempo di breakthrough dell'ossido di ferro è enormemente maggiore rispetto a quello dell'ossido di zinco, con un B_t= 1390 s e B_t= 228 s per il campione Fe_TS_20_T500 e Zn_TS_20_T500, rispettivamente. Passando invece al secondo ciclo di solforazione il tempo di breakthrough praticamente si dimezza a B_t= 717 s per il campione Fe_TS_20_T500 indicante quindi un peggioramento in termini di capacità di ritenzione, che rimane malgrado ciò nettamente superiore rispetto a quella dell'ossido di zinco. Per quanto riguarda il composito a base di ossido di zinco il tempo di breakthrough aumenta con un B_t= 278 s. Possiamo quindi affermare che il sorbente a base di ossido di ferro esplica una capacità di rimozione dell'H₂S enormemente maggiore rispetto al sorbente a base di ZnO. Infatti le capacità di rimozione calcolate forniscono i seguenti risultati: **400.86 mg S/ g di Fe₂O₃** e **80.17 mg S/ g di composito** per l'ossido di ferro, e **52.73 mg S/ g di ZnO** e **10.54 mg S/ g di composito** per l'ossido di zinco durante il primo ciclo di desolfurazione. Durante il secondo ciclo le capacità di rimozione calcolate sono: **198.64 mg S/ g di Fe₂O₃** e **39.73 mg S/ g di composito** per l'ossido di ferro, e **67.7 mg S/ g di ZnO** e **13.5 mg S/ g di composito** per l'ossido di zinco.

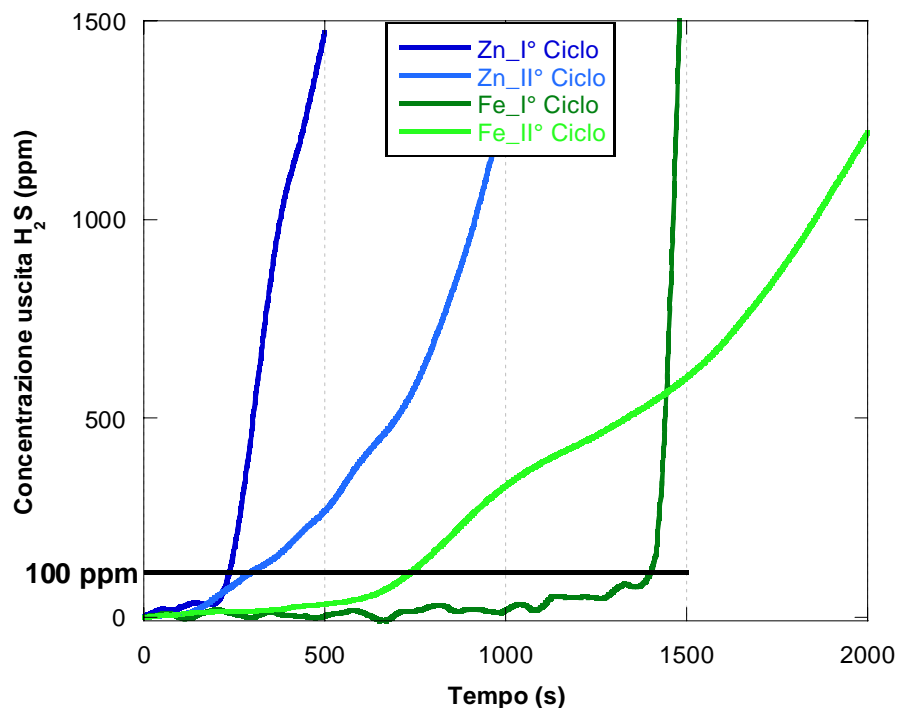
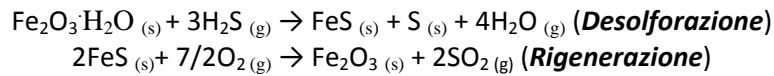


Figura 4. Curve di breakthrough di confronto dei compositi a base di Fe₂O₃ e ZnO al 20 wt% durante 2 cicli consecutivi di solforazione/rigenerazione

A3.3 Test di rigenerazione

Le reazioni di desolfurazione e di rigenerazione a cui prende parte l'ossido di ferro sono:



Per valutare la possibilità di rigenerare i sorbenti oggetto della presente ricerca, sono state effettuate misure di Ossidazione a Temperatura Programmata (TPO, Temperature Programmed Oxidation) sul sistema in esame. In riferimento ai risultati ottenuti nel precedente progetto di ricerca (Report RdS/2010/23) in cui le performance desolforanti diminuivano enormemente all'aumentare della temperatura di rigenerazione (fino a 700 °C), e per effettuare un confronto con l'ossido di zinco rigenerato a 500 °C, si è deciso di rigenerare anche il composito Fe_2O_3 a tale temperatura di 500 °C (con una rampa di 10 °C/min) per 4 ore, e con un flusso di aria di 20 mL/min.

Il trattamento in ambiente ossidante (TPO) produce tre segnali TCD, che vengono riportati in *Figura 5*, in cui predomina un intenso picco positivo con un massimo centrato a 430 °C ed una spalla a circa 285 °C, ed un picco a circa 150 °C. Seguendo le masse delle specie presenti nel flusso gassoso in uscita dal reattore, si può osservare che tale picco con relativa spalla corrisponde alla formazione di SO_2 , che avviene in corrispondenza di un consumo di aria. Il picco a più bassa temperatura corrisponde al rilascio di acqua fisisorbita nel campione.

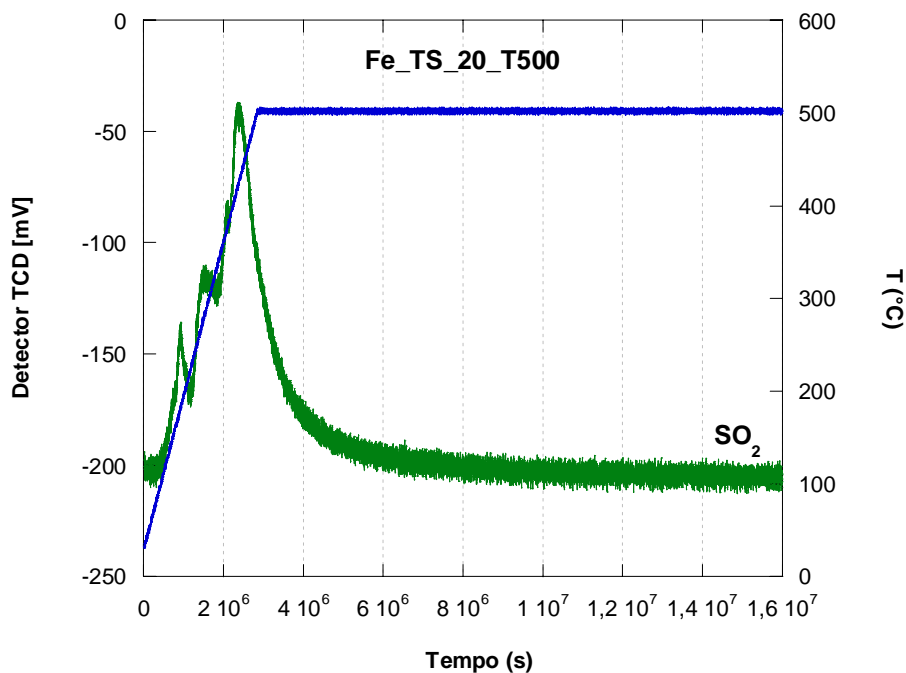


Figura 5. Segnale TCD relativo al trattamento TPO del composito Fe_TS_20_T500

B) Upscale del sorbente a base di ZnO per la rimozione dell'H₂S

B1- Sintesi del nanocomposito ZnO/SBA-15

Sulla base dei risultati e dell'esperienza acquisiti negli studi precedenti, che hanno dimostrato la capacità di questi materiali di mantenere le loro proprietà anche dopo il passaggio alla scala dei millimetri, si è reputato interessante continuare lo studio sulla desolfurazione a caldo con la sintesi di un sorbente a base di ZnO, confinato su silice mesostrutturata, pellettizzandolo in geometrie definite e nell'ordine di 3-8 mm. Nella precedente annualità si sono impregnati circa 12 g di supporto mesostrutturato, ma in vista anche di mettere a disposizione di ENEA un quantitativo significativo di materiale sorbente, si è optato per impregnare 100 g di supporto. Per una tale quantità di prodotto si è ritenuto opportuno l'acquisto di una silice mesostrutturata commerciale. A tale scopo è stata selezionata una silice commercializzata da "Sigma-Aldrich" denominata "Silica Mesoporous **MSU-H (large pore 2D hexagonal)**", CAS Number: 7631-86-9, con i seguenti dati dichiarati dalla casa: area superficiale $S_{\text{BET}} = 750 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume dei pori $V_p = 0.91 \text{ cm}^3/\text{g}$. Anche in questo caso, visti i risultati ottenuti nel precedente lavoro di ricerca è stato selezionato come metodo di sintesi per il nanocomposito, una procedura post-sintesi (two-step) che consiste nell'impregnare il supporto precedentemente sintetizzato con una soluzione di nitrato di zinco come precursore della fase ZnO. In particolare è stato selezionato il metodo "Two-Solvents" [15]. Per quanto riguarda la percentuale di caricamento di fase attiva abbiamo optato, sulla linea dei precedenti risultati ottenuti, per un carico del 30 wt%. Abbiamo selezionato tale valore in quanto abbiamo trovato che con l'aumentare del carico di ZnO, dal 10 wt% al 30 wt% l'efficienza desolforante aumentava, ma passando poi dal 30 al 60 wt%, questa rimaneva pressoché inalterata. Questa era una chiara evidenza del fatto che il grado di conversione $\text{ZnO} \rightarrow \text{ZnS}$ è dipendente anche dal caricamento di fase attiva. Poiché l'impregnazione simultanea di una tale quantità di supporto potrebbe portare ad una distribuzione disomogenea del precursore della fase attiva, si è preferito operare con impregnazioni in batteria su diversi batch. Si è quindi proceduto con batterie sequenziali da 10 g ciascuna disperdendo quindi una quantità nota di MSU-H in n-esano. Mediante un agitatore meccanico con asta in vetro e palette in teflon si è proceduto con la dispersione del supporto nel solvente idrofobico per circa 20 minuti. Trascorso questo periodo di tempo, è stata aggiunta goccia a goccia una quantità di soluzione acquosa di $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%), equivalente al volume poroso V_p del supporto che nel nostro caso era pari a 10 cm^3 , in concentrazione corrispondente ad un contenuto di ZnO (rispetto all'SBA-15) del 30 wt%. Dopo 2-3 ore sotto agitazione a temperatura ambiente, il solido è stato essiccato in stufa per una notte a 45 °C, ed infine calcinato a 500 °C per 2 ore con rampa di ascesa di 2 °C/min. Tale campione, che si presentava come una polvere fine bianca, è stato nominato **Zn_TS_30_T500**.

Ottenuto il composito in polvere si è proceduto con il mescolamento fisico con un legante opportuno (un organosilano), seguito da estrusione e pelletizzazione. Per favorire l'eliminazione della componente organica del legante si è proceduto con la calcinazione a due step dei pellet. Il primo step partendo da temperatura ambiente sino a 200 °C con rampa di ascesa di 2 °C/min per un periodo di tempo di 2 ore soprattutto per facilitare l'eliminazione di acqua fisisorbita, ed il secondo step sino alla temperatura di 500 °C per un periodo di 12 ore per eliminare il legante "in eccesso". Il prodotto finale pelletizzato si presenta sotto forma di granuli di cui circa 65 g con un diametro compreso tra 0.2 e 2 mm, ed i restanti 70 g con diametro maggiore compreso tra 2 e 6 mm. I pellet si presentano di colore bianco (Figura 6).



Figura 6. Aspetto macroscopico del composito Zn_TS_30_T500 sotto forma di polvere (a sinistra) e in pellet di varia granulometria (a destra)

B2- Caratterizzazione del supporto e del sistema sorbente

B2.1 Diffrazione di Raggi-X (XRD)

In *Figura 7* vengono riportati i diffrattogrammi XRD del supporto puro e del composito in forma di polvere a base di ossido di zinco. I dati XRD, sia per il supporto che per il composito, mettono in evidenza una larga banda centrata intorno a $2\theta = 23^\circ$ dovuta alla silice amorfa; nessun picco di diffrazione corrispondente alla fase di ossido di zinco cristallina è osservabile. Da una più attenta analisi si evince che nel composito al 30 wt% è presente una larga banda centrata a $2\theta = 60^\circ$ ed una spalla intorno a $2\theta = 30-33^\circ$ che si sovrappone a quella della silice. Tali bande aggiuntive corrispondono ai riflessi più intensi della fase di ZnO. La presenza di bande piuttosto che picchi suggerisce la formazione di particelle di ossido di zinco molto piccole. Tale risultato può essere dovuto al fatto che le particelle sono ben disperse all'interno o sulla superficie della MSU-H.

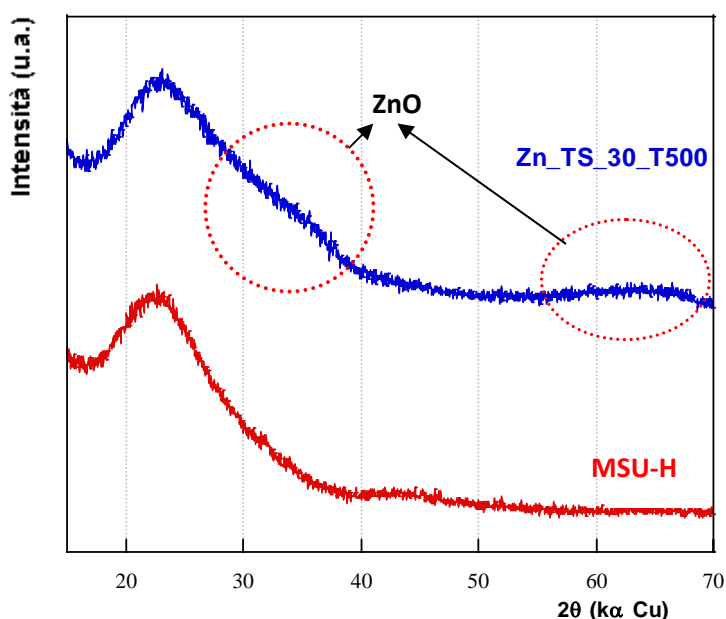


Figura 7. Diffrattogrammi XRD del supporto MSU-H e del sistema nanocomposito in polvere Zn_TS_30_T500 nell'intervallo angolare $2\theta = 15^\circ - 70^\circ$ ($\lambda_{CuK\alpha}$)

Riportiamo in *Figura 8* i diffrattogrammi a basso angolo nell'intervallo angolare $2\theta = 0.8^\circ - 2.5^\circ$. Attraverso questa caratterizzazione verifichiamo la struttura esagonale del sistema mesoporoso della silice MSU-H commerciale e della eventuale variazione di essa dopo l'introduzione della fase attiva di ZnO. I diffrattogrammi mostrano i riflessi tipici di una struttura con canali rettilinei, con ordine esagonale, caratteristici di campioni tipo SBA-15, con un riflesso intenso a $2\theta = 0.98^\circ$ indicizzato [100], ed altri due molto meno intensi a valori di 2θ più elevati indicizzati [110] e [200]. Notiamo che per il composito in polvere Zn_TS_30_T500 vi è uno spostamento del picco [100] a valori angolari inferiori, se confrontato con il supporto tal quale, e che i riflessi [110] e [200] sono molto chiari ed intensi. Possiamo comunque affermare che l'impregnazione non distrugge la struttura esagonale, ma solo lievi variazioni nella struttura del supporto vengono osservate.

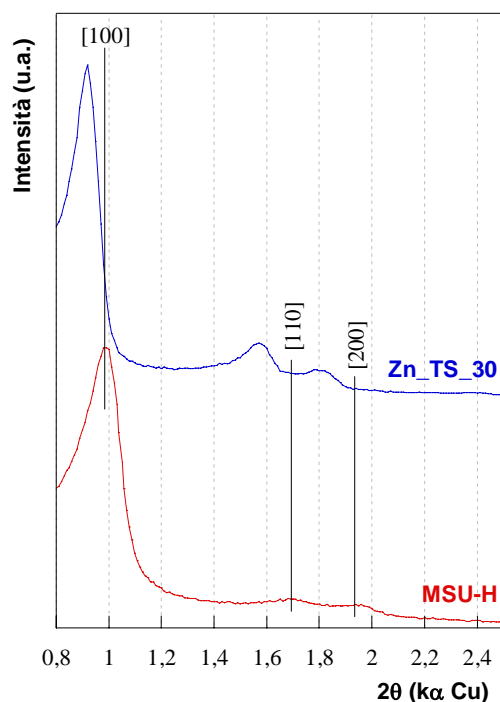


Figura 8. Diffrattogrammi XRD a basso angolo del supporto MSU-H e del sistema nanocomposito in polvere Zn_TS_30_T500 nell'intervallo $2\theta = 0.8^\circ - 2.5^\circ$ ($\lambda_{CuK\alpha}$)

B2.1 Spettroscopia Infrarossa (FT-IR)

La *Figura 9* mostra gli spettri FT-IR del supporto tal quale e del composito in polvere Zn_TS_30_T500. Essi appaiono molto simili ed è chiaramente visibile la larga banda di assorbimento centrata intorno a 3500 cm^{-1} dovuta alle vibrazioni di stretching dell' H_2O indicante la presenza di acqua fisisorbita. Inoltre a 1630 cm^{-1} è presente anche la banda dovuta alle vibrazioni di bending H-OH dell' H_2O adsorbita nei pori e sulla superficie. Le bande di assorbimento a 460 , 800 e 1080 cm^{-1} a differenti modi vibrazionali della silice: bending, simmetrico e asimmetrico rispettivamente. La banda a 960 cm^{-1} è dovuta alle vibrazioni di stretching del gruppo Si-OH. Inoltre il picco a 460 cm^{-1} è presente anche nel composito Zn_TS_30 e può essere attribuito sia all'ossido di zinco [16] che essere praticamente sovrapposto con quello dovuto al gruppo O-Si-O.

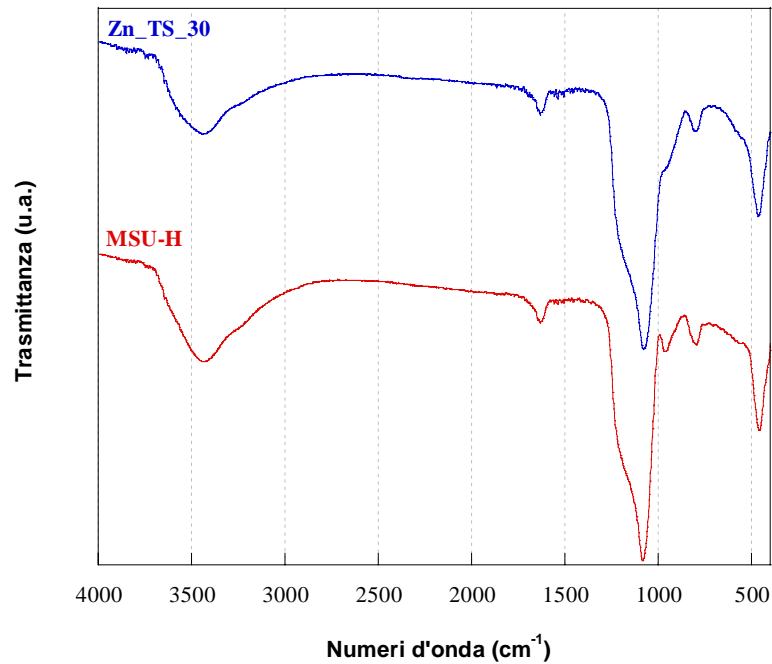


Figura 9. Spettri FT-IR del supporto MSU-H e del sistema nanocomposito in polvere Zn_TS_30_T500 nell'intervallo 400- 4000 cm^{-1}

B2.2 Adsorbimento fisico di N_2

I risultati XRD e TEM trovano conferma nei dati di fisorbimento di azoto. Qui di seguito vengono riportate le isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto del supporto commerciale e della polvere del composito Zn_TS_30_T500.

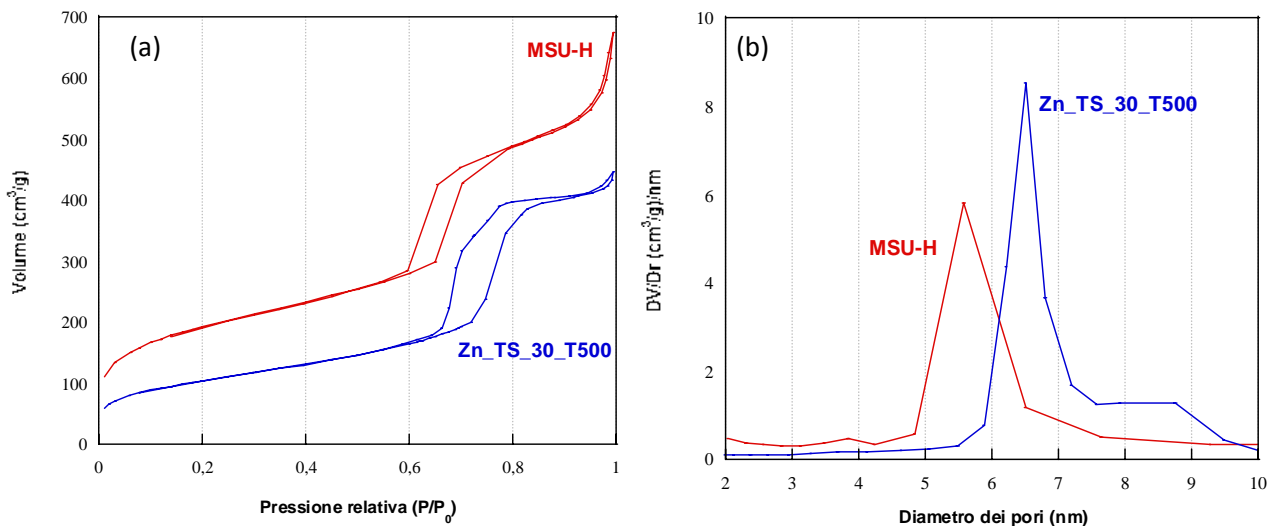


Figura 10. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (a) e distribuzione delle dimensioni dei pori (b)

Sia il supporto che il composito mostrano isoterme di tipo IV, con cicli di isteresi del tipo H1 tipiche di materiali mesostrutturati. Nel composito, le curve indicano un abbassamento dell'area superficiale e del volume poroso, con uno step rappresentante il riempimento spontaneo dei mesopori dovuto alla condensazione capillare. La forma dell'isoterma comunque non viene significativamente modificata dopo il carico di ZnO, anche se una inflessione della curva ed un allargamento del ciclo vengono osservati per il campione composito Zn_TS_30_T500. La *Figura 10b* mostra la distribuzione delle dimensioni dei pori, determinata applicando il metodo BJH (Barrett-Joiner-Halenda) al ramo di desorbimento dell'isoterma. In accordo con i risultati TEM (vedi *sezione B3.2*), per quanto riguarda il supporto commerciale, la distribuzione delle dimensioni dei pori risulta non stretta e uniforme come quella di una SBA-15, e centrata attorno ad un diametro medio D_p pari a 5.6 nm. Per quanto riguarda il composito la distribuzione della dimensione dei pori diviene lievemente più stretta e con un leggero aumento del diametro massimo dei pori che passa da 5.6 a 6.5 nm. Questo suggerisce che il caricamento di ZnO e il successivo trattamento termico inducono un aumento della dimensione dei pori e una diminuzione di area superficiale e volume poroso. Questo andamento solitamente inusuale è stato già riscontrato in altri studi [17]. Nella tabella sottostante sono riassunti i valori di area superficiale specifica calcolata con il metodo BET (S_{BET}), di volume poroso (V_p) e di diametro medio dei pori (D_p).

Tabella 3. Dati di fisisorbimento di N₂ dei campioni sintetizzati

Campione	S_{BET} (m ² /g)	D_p (nm)	V_p (cm ³ /g)
MSU-H	693	5.6	1.0
Zn_TS_30_T500	367	6.5	0.69

In conseguenza della deposizione della fase attiva, si osserva una significativa diminuzione di area superficiale e del volume poroso che può essere consistente con la formazione dell'ossido di zinco all'interno della mesostruttura MSU-H.

B3- Caratterizzazione dei pellet del composito Zn_TS_30_T500

In questa sezione riporteremo la caratterizzazione del composito Zn_TS_30_T500 pellettizzato.

B3.1 Diffrazione di Raggi-X (XRD)

La *Figura 11* riporta per confronto i diffrattogrammi XRD del composito in polvere e di quello pellettizzato seguito dagli step di calcinazione. Possiamo notare che i due diffrattogrammi appaiono molto simili rivelando quindi che la pellettizzazione della polvere e i seguenti step calcinativi non provocano grosse variazioni, suggerendo ancora la presenza di particelle di ossido di zinco molto piccole, nanocristalline o nanoamorphe, come confermato successivamente attraverso la microscopia elettronica in trasmissione. Si pone in evidenza anche in questo caso la larga banda centrata intorno a $2\theta = 23^\circ$ dovuta alla silice amorfa; nessun picco di diffrazione corrispondente alla fase di ossido di zinco cristallina è osservabile.

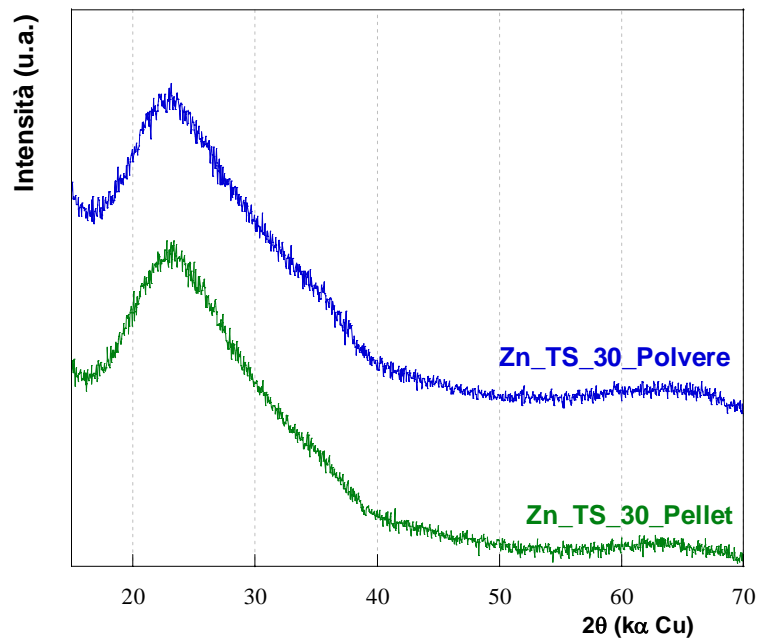


Figura 11. Diffratogrammi XRD del sistema nanocomposito Zn_TS_30_T500 in polvere e in pellet calcinato nell'intervallo angolare $2\theta = 15^\circ - 70^\circ$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$)

B3.2 Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM)

Attraverso misure di microscopia elettronica, è stata condotta un'analisi morfologica e strutturale sia sul supporto tal quale, che sul campione pellettizzato con seguente calcinazione Zn_TS_30_T500. L'analisi microscopica risulta in accordo con i dati XRD. Le micrografie TEM effettuate a 100.000 ingrandimenti sul supporto commerciale MSU-H sono riportate in *Figura 12*. Esse mostrano una struttura colonnare, con canali paralleli (tratto grigio chiaro) separati tra loro da pareti di silice (tratto grigio scuro). In accordo con l'analisi XRD a basso angolo, i risultati microscopici confermano la struttura esagonale a due dimensioni del gruppo spaziale $p6mm$. Il diametro dei canali è circa 5-5.5 nm e lo spessore delle pareti è di circa 3-4 nm. Nonostante il debole contrasto elettronico tra la silice e l'ossido di zinco, possono essere estrapolate alcune importanti informazioni. Dalle micrografie è possibile vedere che la struttura colonnare è mantenuta, ma che sono presenti alcune distorsioni tra canali adiacenti. Un'attenta analisi mette in evidenza delle nanoparticelle di dimensione molto piccola accostate sulle pareti dei canali. Possiamo quindi escludere la presenza di aggregati o di grandi nanocristalli di ZnO nel composito.

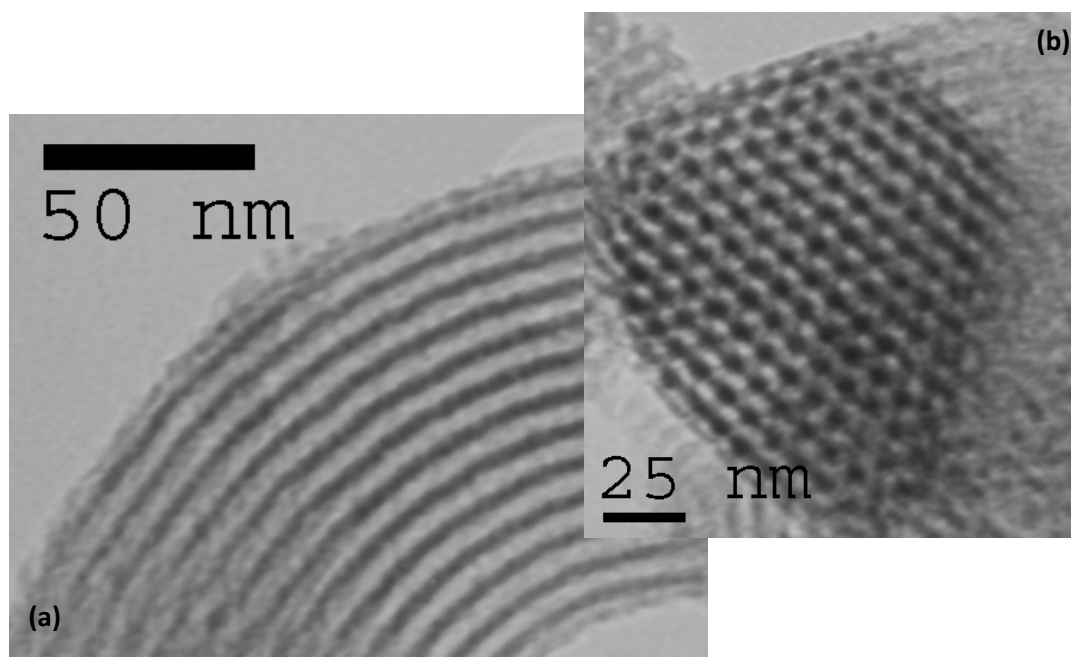


Figura 12. Immagini TEM del supporto MSU-H in direzione parallela (a) e perpendicolare (b) ai canali

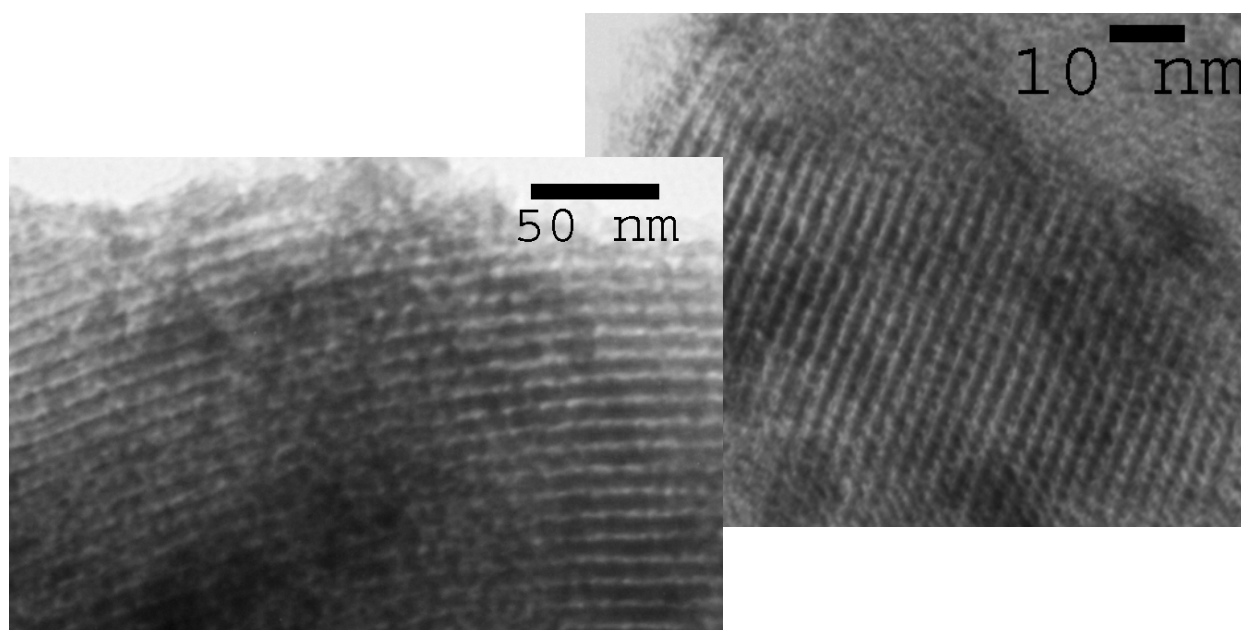


Figura 13. Immagini TEM in modalità Bright-Field del composto calcinato in pellet Zn_TS_30_T500

B3.3 Spettroscopia Infrarossa (FT-IR)

In *Figura 14* si riportano per confronto gli spettri FT-IR del composito Zn_TS_30_T500 appena sintetizzato in forma di polvere, pellettizzato ma non calcinato, e pellettizzato con successivo step di calcinazione a 200 e 500 °C. Si può notare come nel composito pellettizzato ma non calcinato, quindi con la presenza del legante, sono visibili a 2850 e 2930 cm^{-1} le bande di assorbimento riferibili alle vibrazioni dei gruppi CH relative al legante utilizzato, appartenenti a quest'ultimo in fase di pellettizzazione. Per quanto concerne lo spettro del composito in pellet calcinato (spettro in verde) possiamo notare come non sono più visibili le bande di assorbimento dei gruppi CH, potendo quindi con sicurezza affermare che oltre all'avvenuta rimozione della componente organica del legante tramite calcinazione, l'intera struttura del composito viene preservata. Data la similitudine con gli spettri riportati in *sezione B2.1*, medesime considerazioni riguardo il composito Zn_TS_30 in polvere possono essere espresse anche per il composito pellettizzato.

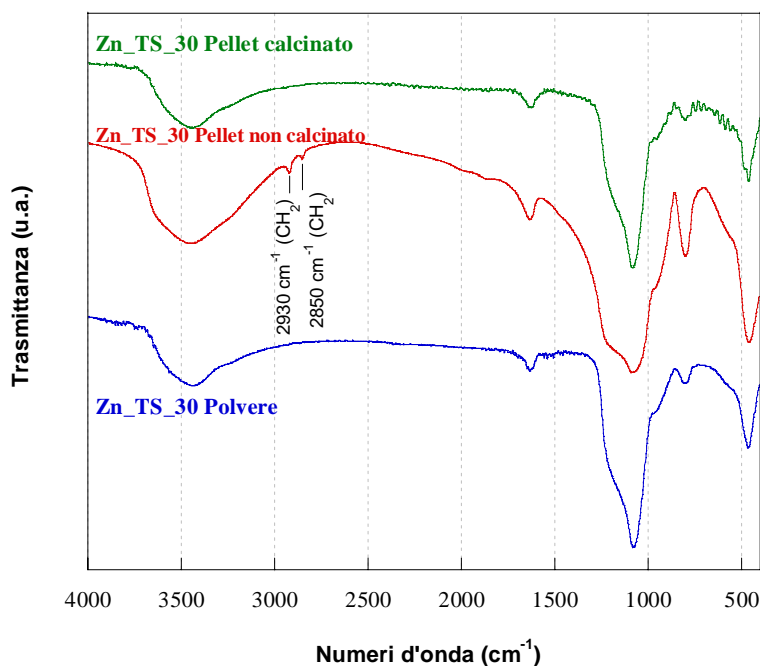


Figura 14. Spettri FT-IR del nanocomposito Zn_TS_30_T500: polvere (in basso), in pellet con legante non calcinato (al centro) e in pellet con legante e calcinato (in alto), nell'intervallo 400- 4000 cm^{-1}

B3.4 Adsorbimento fisico di N₂

Di seguito vengono riportate le isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto della polvere e dei pellet del composito Zn_TS_30.

Si può notare che la forma dell'isoterma è sensibilmente variata, presentando una minore inflessione della curva. La *Figura 15b* mostra la distribuzione delle dimensioni dei pori del composito pellettizzato e calcinato, determinata applicando il metodo BJH (Barrett-Joiner-Halenda) al ramo di desorbimento dell'isoterma; essa diviene significativamente più larga. Questo suggerisce che il caricamento di ZnO seguito dal processo di pellettizzazione con legante inducono un allargamento della distribuzione ed una diminuzione della dimensione media dei pori.

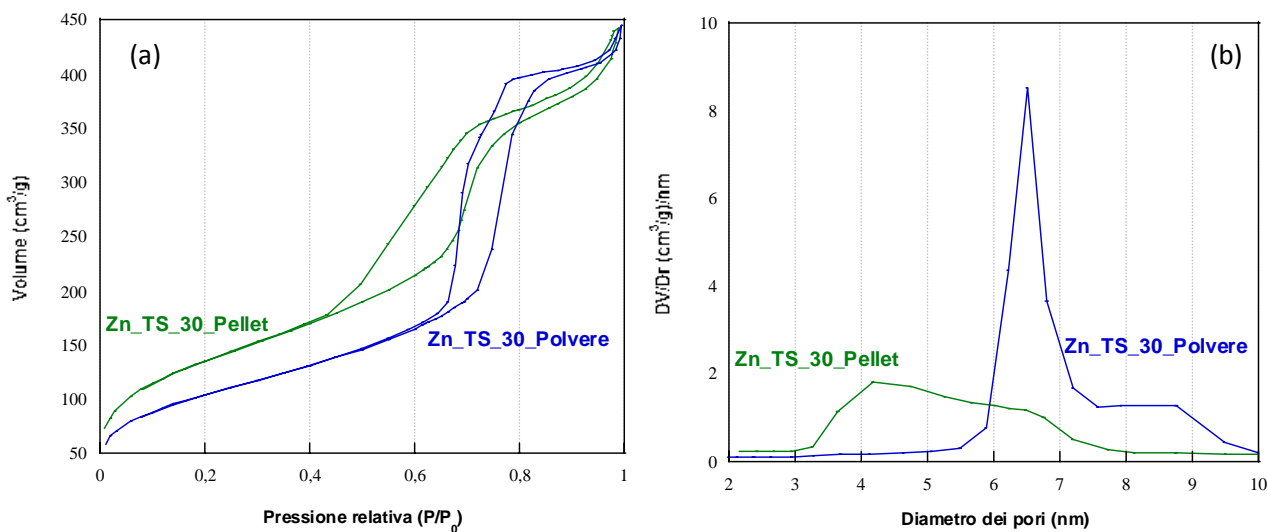


Figura 15. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di N₂ a -196 °C (a) e distribuzione delle dimensioni dei pori (b)

Nella tabella sottostante sono riassunti i valori di area superficiale specifica calcolata con il metodo BET (S_{BET}), di volume poroso (V_p) e di diametro medio dei pori (D_p).

Tabella 4. Dati di fisisorbimento di N₂ dei campioni sintetizzati

Campione	S_{BET} (m ² /g)	D_p (nm)	V_p (cm ³ /g)
Zn_TS_30_Polvere	367	6.5	0.69
Zn_TS_30_Pellet	475	-	0.65

C) Sistemi per la cattura di CO₂

C1- Sintesi dell'SBA-15 e funzionalizzazione con ammina

C1.1 Sintesi del supporto SBA-15

Mediante la metodica descritta nel paragrafo A2.1 sono stati sintetizzati 2.5 g di SBA-15. Porzioni di questo campione (indicato con la sigla S1) sono state funzionalizzate con l'ammina.

C1.2 Funzionalizzazione con APTMS

Due porzioni di silice SBA-15 (S1) sono state funzionalizzate con amminopropiltrimetossisilano (APTMS), in quantità tale da ottenere un campione con 5 molecole di funzionalizzante per nanometro quadro (NH₂S1a) o con la metà (NH₂S1b).

C2- Caratterizzazione del supporto e del sistema sorbente

C2.1 Diffrazione di Raggi-X (XRD)

Il diffrattogramma a basso angolo della S1 di partenza e dei due campioni funzionalizzati con ammina mostrano i segnali tipici della mesostruttura ordinata a simmetria esagonale della SBA-15. La procedura di funzionalizzazione non sembra indurre variazioni significative nella struttura mesoporosa.

C2.2 Adsorbimento fisico di azoto

Le isoterme di adsorbimento per il supporto (S1) e per i campioni funzionalizzati (NH₂S1a e NH₂S1b) sono di tipo IV, caratterizzato dalla presenza di un ciclo di isteresi, tipica dei solidi mesoporosi; per bassi valori di P/P₀ l'isoterma di adsorbimento rivela la presenza di microporosità non trascurabile, rappresentata dai micropori esistenti nelle regioni che separano i mesopori cilindrici. La forma del ciclo di isteresi per i campioni funzionalizzati è meno regolare rispetto al supporto. Ciò è ovviamente legato alla stessa procedura di funzionalizzazione. Ad essa è attribuibile anche la netta diminuzione di area superficiale (S_{BET}) e volume poroso (V_p), mostrata dai dati riportati in *Tabella 5*.

Tabella 5. Dati di fisisorbimento di N₂ dei campioni sintetizzati

Campione	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)
S1	734	1.13	6.4
NH ₂ S1a	245	0.44	5.3
NH ₂ S1b	286	0.52	5.4

Tale diminuzione è particolarmente evidente per il campione NH₂S1a, che contiene una quantità di funzionalizzante doppia rispetto a NH₂S1b.

Per tutti e tre i campioni la distribuzione delle dimensioni dei pori, ottenuta dai dati di desorbimento mediante il metodo BJH, è risultata monomodale, stretta, e centrata attorno ai valori riportati in *Tabella 5* (D_p). La diminuzione di tale parametro a seguito della funzionalizzazione è chiaramente legato al fatto che le molecole di funzionalizzante amminico sulla superficie della SBA-15 occupano una parte del volume del poro.

C3- Prove di adsorbimento/desorbimento di CO₂

I campioni NH₂S1a e NH₂S1b sono stati testati in cicli di adsorbimento e desorbimento (con rigenerazione) di CO₂ a pressione atmosferica e temperatura ambiente. Le prove sono state condotte utilizzando uno strumento TPD/R/O accoppiato con uno spettrometro di massa, cioè la stessa apparecchiatura utilizzata per le prove di adsorbimento di H₂S. Dopo una fase di pretrattamento in flusso di inerte a 110 °C, viene inviato al campione un flusso (20 mL/min) di inerte contenente il 10% di CO₂ e si segue il segnale relativo a CO₂ in uscita dal reattore. È così possibile ottenere delle curve di breakthrough, dalle quali si calcola la quantità totale di CO₂ adsorbita.

In *Tabella 6* si riportano i tempi di breakthrough e i corrispondenti valori di capacità di adsorbimento espressa in mmol di biossido di carbonio adsorbito per grammo di materiale adsorbente.

Tabella 6. Tempi di breakthrough e corrispondenti capacità di adsorbimento

Campione	t_{bt} (s)	V_{ads} (mmol /g)
NH₂S1a	63	1.42
NH₂S1b	52	1.15

Si può osservare che il campione NH₂S1a, contenente una quantità doppia di funzionalizzante rispetto a NH₂S1b, è caratterizzato da una maggiore capacità di adsorbimento. Il fatto che però ad una quantità doppia di funzionalizzante non corrisponda una capacità di adsorbimento doppia sembra indicare che non tutte le molecole di funzionalizzante sono accessibili.

Ripetendo su ciascun campione una fase analoga a quella di pretrattamento si osserva la liberazione della CO₂ precedentemente catturata e ripetendo successivamente la prova di adsorbimento si ottengono risultati simili a quelli relativi al primo adsorbimento. Ciò sembra indicare la possibilità di rigenerare il materiale adsorbente.

Conclusioni

Nel presente lavoro è stata focalizzata l'attenzione sul processo di desolforazione a caldo del syngas tramite sorbenti solidi innovativi. La sperimentazione ha avuto come finalità lo sviluppo di sorbenti a base di ossidi metallici, alternativi a quelli già in uso, confinati su un supporto mesostrutturato del tipo SBA-15. Per tale preparazione sono stati selezionati due tipologie di ossidi: a base di ferro e di zinco. È stata portata avanti la metodologia denominata "two-step", in particolare la tecnica "Two-Solvents". Il risultato ottenuto per ciò che concerne le performance desolforanti a parità di percentuale di carico di fase attiva del 20 wt%, mette in evidenza che se poniamo a confronto il primo ciclo di solforazione il tempo di breakthrough dell'ossido di ferro è enormemente maggiore rispetto a quello dell'ossido di zinco. Passando invece al secondo ciclo di solforazione il tempo di breakthrough praticamente si dimezza per il campione a base di ferro indicante quindi un peggioramento in termini di capacità di ritenzione, che rimane malgrado ciò nettamente superiore rispetto a quella dell'ossido di zinco, anche se quest'ultimo aumenta andando dal primo al secondo ciclo. Possiamo quindi affermare che il sorbente a base di ossido di ferro esplica una capacità di rimozione dell'H₂S notevolmente maggiore rispetto al sorbente a base di ZnO. L'uso combinato di diverse tecniche di caratterizzazione hanno permesso di mettere in evidenza i seguenti aspetti:

- La tecnica "Two-Solvents" permette un buon confinamento della fase attiva sia di ossido di ferro che di ossido di zinco all'interno della mesostruttura;
- L'intera mesostruttura viene preservata sia nel prodotto fresco, solforato e rigenerato;
- Misure di fisisorbimento di azoto indicano per tutti i campioni un elevato valore di area superficiale; tale parametro è di notevole importanza per la diffusione dell'H₂S all'interno dei canali della mesostruttura.

Inoltre sulla base dei risultati molto promettenti ottenuti nella passata annualità dove si è dimostrata la capacità dei nanocompositi a base di ZnO di mantenere le loro performance desolforanti dopo svariati cicli anche sotto forma di pellet, si è reputato interessante la preparazione di circa 130 g di composito ZnO/SBA-15 e di pellettizzarlo in geometrie definite dell'ordine dei 3-8 mm. Anche in questo caso attraverso le tecniche di caratterizzazione è stato possibile concludere che:

- La mesostruttura viene mantenuta anche dopo pellettizzazione trattamento calcinativo;
- La calcinazione a due step del campione pellettizzato permette la rimozione della componente organica del legante mantenendo comunque l'intera struttura del composito.

Per quanto riguarda la tematica relativa al sequestro del CO₂ è stato condotto uno studio preliminare in cui sono state investigate le proprietà adsorbenti di due campioni di SBA-15 funzionalizzata con quantità differenti di APTMS. Dai risultati delle caratterizzazioni è emerso che la struttura mesoporosa ordinata della SBA-15 viene conservata anche dopo funzionalizzazione. I sistemi sintetizzati hanno mostrato una discreta capacità adsorbente che aumenta all'aumentare del contenuto di funzionalizzante, seppure in modo non lineare. Cicli successivi di adsorbimento/desorbimento di CO₂ sembrano indicare una buona rigenerabilità dei sistemi in esame.

Riferimenti bibliografici

1. S. Wadhvani, A.K. Wadhvani, R.B. Agarwal, "Clean coal technologies-recent advances", proceedings of the First International Conference on Clean Coal Technologies for Our Future, 21-23 October 2002 Chia Laguna (Sardinia), Italy.
2. S. Cheah, D.L. Carpenter, Kimberly A. Magrini-Bair, "Review of Mid- to High-Temperature Sulphur Sorbents for Desulfurization of Biomass- and Coal-derived Syngas", *Energy Fuels*, 23 (2009), 5291-5307.
3. P.R. Westmoreland, D.P. Harrison, "Evaluation of Candidate Solids for High-Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases", *Environmental Science and Technology*, 10 (1976), 659-661.
4. J. Yu, L. Chang, F. Li, K. Xie, "A review on research and development of iron-based sorbents for removal of hydrogen sulphide from hot coal gases", *Front. Chem. Eng. China*, 4 (2010), 529-535.
5. E. Sasaoka, M. Sakamoto, T. Ichio, S. Kasaoka, Y. Sakata, "Reactivity and durability of iron oxide high temperature desulfurization sorbents", *Energy & Fuels*, 7 (1993), 632-638.
6. C.G. Ryu, Y.H. Wi, C.B. Lee, Y.K. Lee, "Hot gas desulfurization sorbent development trends in IGCC", *Chem. Ind. Tech.*, 16 (1998)
7. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores", *Science*, 279 (1998), 548-552.
8. X.H. Wang, T.H. Sun, J. Yang, L. Zhao, J.P. Jia, "Low-temperature H₂S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles", *Chem. Eng. J.*, 142 (2007), 48-55.
9. J.H. Drese, S. Choi, R.P. Lively, W.J. Koros, D.J. Fauth, M.L. Gray, C.W. Jones, "Synthesis-Structure-Property Relationships for Hyperbranched Aminosilica CO₂ Adsorbents", *Appl. Funct. Mater.*, 19 (2009), 3821-3832.
10. F.Y. Chang, K.J. Chao, H.H. Cheng, C.S. Tan, "Adsorption of CO₂ onto amine-grafted mesoporous silicas", *Sep. Pur. Technol.*, 70 (2009), 87-95.
11. P.J.E. Harlick, A. Sayari, "Triamine Grafted Material with Exceptional CO₂ Dynamic and Equilibrium Adsorption Performance", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007), 446-458.
12. J.C. Hicks, J.H. Drese, D.J. Fauth, M.L. Gray, G. Qi, C.W. Jones, "Designing Adsorbents for CO₂ Capture From Flue Gas - Hyperbranched Aminosilicas Capable of Capturing CO₂ Reversibly", *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008), 2902-2903.
13. S.C. Lee, B.Y. Choi, T.J. Lee, C. K. Ryu, Y.S. Ahn, J.C. Kim, "CO₂ absorption and regeneration of alkali metal-based solid sorbents", *Catal. Today*, 111 (2006), 385-390.
14. J.W.D. Ng, Z. Zhong, Z. Luo, A. Borgna, "Enhancing preferential oxidation of CO in H₂ on Au/ α -Fe₂O₃ catalyst via combination with APTES/SBA-15 CO₂-sorbent", *Int. J. Hydrogen Energ.*, 35 (2010), 12724-12732.
15. M. Imperor-Clerc, D. Bazin, P. Beaunier, A. Davidson, "Crystallization of MnO₂ nanowires in the pores of SBA-15 silicas : in-situ investigation using synchrotron radiation", *Chem. Mater.*, 16 (2004), 1813-1821.
16. X.H. Wang, J.P. Jia, L. Zhao, T.H. Sun, "Chemisorption of hydrogen sulphide on zinc oxide modified aluminium-substituted SBA-15", *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008), 5445-5451.
17. G. Liu, Z.H. Huang, F. Kang, "Preparation of ZnO/SiO₂ gel composites and their performance of H₂S removal at room temperature", *Journal of Hazardous Materials*, 215 (2012), 166-172.

Abbreviazioni ed acronimi

XRD	-X-Ray Diffraction, diffrazione di raggi-X
TEM	-Transmission Electron Microscopy, microscopia elettronica in trasmissione
FT-IR	-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier
BET	-Brunauer-Emmett-Teller, area superficiale
BJH	- Barrett-Joiner-Halenda
TPD/R/O	-Temperature Programmed Desorption/Reduction/Oxidation, ossidazione/riduzione e desorbimento a temperatura programmata
TCD	-Thermal conductivity detector
S_{BET}	-Area specifica superficiale, m^2/g
V_p	-Volume poroso, cm^3/g
D_p	-Diametro poroso, nm
SBA	-Santa Barbara Amorphous
APTMS	-Amminopropiltrimetossisilano

Appendice

Università degli Studi di Cagliari
Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche

Gruppo di ricerca "Chimica Industriale"
(M. Giorgia Cutrufello, Elisabetta Rombi, Roberto Monaci, Italo Ferino)

Gruppo di ricerca "Stato Solido e Materiali"
(Mauro Mureddu, Carla Cannas, Anna Musinu, Giorgio Piccaluga)

Lo staff permanente dei due laboratori è costituito da sei ricercatori, affiancati da due tecnici. L'attività scientifica è indirizzata allo studio dei solidi (in particolare ossidi metallici, metalli supportati, supporti ad alta area superficiale) per applicazioni in diversi campi: catalisi, adsorbimento, magnetismo. I due gruppi hanno competenze che vanno dalla sintesi e caratterizzazione dei materiali al testing delle loro performance in applicazioni di potenziale interesse industriale. In relazione a progetti con ENEA, per quanto riguarda specifiche competenze nel campo della sintesi si possono citare quelle relative a: sintesi di ossidi metallici singoli o misti (tecniche: sol-gel, autocombustione, hard-template); sintesi di fasi attive ossidiche e/o metalliche confinate in materiali a base di silice mesostrutturata ad altissima area superficiale (tecniche: incipiente bagnatura, two-solvents, fotodeposizione); funzionalizzazione (durante sintesi o post-sintesi) di materiali mesostrutturati con gruppi organici. Nel campo della caratterizzazione, le competenze integrate dei due gruppi permettono lo studio delle proprietà di struttura, morfologia, tessitura, redox e acido-base dei materiali attraverso l'impiego di una varietà di tecniche: diffrazione di raggi X e spettroscopia IR, microscopia elettronica a trasmissione (anche ad altissima risoluzione) e a scansione, adsorbimento fisico di azoto e porosimetria a mercurio, tecniche a temperatura programmata (desorbimento di molecole sonda, riduzione e ossidazione), microcalorimetria di adsorbimento di molecole sonda. Lo studio delle prestazioni dei materiali per le diverse applicazioni è condotto impianti da laboratorio che impiegano reattori o adsorbitori a letto fisso. I campi di applicazione vanno dall'impiego di zuccheri da materie prime rinnovabili per l'ottenimento di combustibili e chemical commodities, ai processi di purificazione di syngas. In particolare si può citare la rimozione da correnti di idrogeno di CO (per via catalitica) e di H₂S (per adsorbimento) e il sequestro di CO₂.