



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

# Studio e sviluppo di processi e materiali innovativi per il trattamento di syngas da carbone

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



Report RdS/2011/238

STUDIO E SVILUPPO DI PROCESSI E MATERIALI INNOVATIVI PER IL TRATTAMENTO DI  
SYNGAS DA CARBONE

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

Settembre 2011

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 CO<sub>2</sub>

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

**ACCORDO DI PROGRAMMA  
MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO - ENEA**

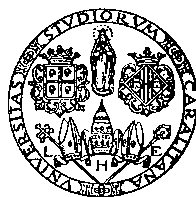
**ATTIVITÀ DI RICERCA E SVILUPPO DI INTERESSE GENERALE  
PER IL SISTEMA ELETTRICO NAZIONALE**

**PIANO ANNUALE DI REALIZZAZIONE 2008-2009**

*Progetto 2.2: “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>”*

**Rapporto scientifico**  
per l’attività di ricerca dal titolo:

**“Studio e sviluppo di processi e materiali innovativi per il  
trattamento di syngas da carbone”**



**Università degli Studi di Cagliari (UniCA)**

**Dipartimento di Scienze Chimiche (DSC)**

**Gruppo di ricerca “Chimica Industriale”**

(M. Giorgia Cutrufello, Elisabetta Rombi, Roberto Monaci, Italo Ferino)

**Gruppo di ricerca “Stato Solido e Materiali”**

(Carla Cannas, Anna Musinu, Giorgio Piccaluga)

# Indice

|   |    |
|---|----|
| <b><u>Introduzione</u></b> .....  | 1  |
| <b>A) <u>Sistemi sorbenti innovativi per H<sub>2</sub>S</u></b> .....   | 3  |
| A1- Introduzione.....   | 3  |
| A2- Sintesi dell'SBA-15 e confinamento di ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nel sistema poroso del supporto..... | 5  |
| A2.1 Sintesi del supporto SBA-15.....   | 5  |
| A2.2 Sintesi del nanocomposito ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /SBA-15 .....                                   | 6  |
| A3- Caratterizzazione del supporto e del sistema sorbente.....  | 7  |
| A3.1 Diffrazione di Raggi-X (XRD).....  | 7  |
| A4- Misure di adsorbimento di H <sub>2</sub> S.....   | 8  |
| A4.1 Apparato strumentale e procedura sperimentale.....   | 8  |
| A4.1.1 Apparecchiatura.....   | 8  |
| A4.1.2 Conduzione delle prove di desolfurazione.....  | 9  |
| A4.2 Fase sperimentale e risultati delle prove di adsorbimento .....  | 9  |
| A4.3 Test di rigenerazione.....   | 10 |
| <b>B) <u>Upscale di sorbenti a base di ZnO per la rimozione dell'H<sub>2</sub>S</u></b> .....                   | 12 |
| B1- Sintesi del nanocomposito ZnO/SBA-15.....   | 12 |
| B2- Caratterizzazione del supporto e del sistema sorbente.....  | 13 |
| B2.1 Diffrazione di Raggi-X (XRD).....  | 13 |
| B2.2 Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM).....   | 15 |
| B2.3 Adsorbimento fisico di N <sub>2</sub> .....  | 16 |
| B3- Misure di adsorbimento di H <sub>2</sub> S.....   | 18 |
| B3.1 Test di rigenerazione.....   | 18 |
| Riferimenti bibliografici.....  | 21 |

## **C) Catalizzatori per la reazione di Water Gas Shift**

|  |    |
|--|----|
| <b><u>(WGS)</u></b> .....  | 22 |
| <b>C1- Caratterizzazione dei catalizzatori commerciali freschi</b> ..... | 22 |
| <b>C1.1 WGS_Pt</b> .....   | 22 |
| <b>C1.1.1</b> Diffrazione di raggi X (XRD).....                          | 22 |
| <b>C1.1.2</b> Adsorbimento fisico di N <sub>2</sub> .....                | 23 |
| <b>C1.2 WGS_Fe-Cr</b> .....  | 24 |
| <b>C1.2.1</b> Diffrazione di raggi X (XRD).....                          | 24 |
| <b>C1.2.2</b> Adsorbimento fisico di N <sub>2</sub> .....                | 25 |
| <b>C2- Caratterizzazione del catalizzatore commerciale esausto</b> ..... | 26 |
| <b>C2.1 WGS_Pt (Esausto)</b> .....                                       | 26 |
| <b>C2.2</b> Diffrazione di raggi X (XRD).....                            | 26 |
| <b>C2.3</b> Adsorbimento fisico di N <sub>2</sub> .....                  | 27 |
| <b>C3- Attività catalitica nella reazione di Water Gas Shift</b> .....   | 28 |
| <b>C3.1</b> Apparecchiatura.....   | 28 |
| <b>C3.2</b> Conduzione delle prove.....                                  | 29 |
| <b>C3.3</b> Risultati catalitici.....                                    | 30 |

## Introduzione

La presente attività di ricerca è stata sviluppata a fronte dell'Accordo di collaborazione tra ENEA e Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Cagliari (DSC-UniCa).

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

**A)** sistemi sorbenti innovativi per H<sub>2</sub>S;

**B)** upscale di sorbenti a base di ZnO per la rimozione dell'H<sub>2</sub>S.

Obiettivo dell'attività è quello di studiare, sintetizzare, caratterizzare e testare l'efficienza di materiali innovativi compositi da utilizzare nel sistema di depurazione dall'H<sub>2</sub>S in alternativa sia all'uso di sorbenti tradizionali come ossido di zinco e carbone attivo, che ai processi per via umida, basati sull'impiego di ammine organiche. Per quanto riguarda il punto B si è passati ad una scala dimensionale superiore (dell'ordine dei millimetri) dei compositi 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\*), al fine di testare i sorbenti in dimensioni tali da precorrere l'utilizzo su scala industriale. Inoltre, come ulteriore linea di ricerca (linea C) si è proceduto con il caratterizzare e testare dei catalizzatori commerciali, forniti da ENEA, per la reazione di Water Gas Shift (WGS).

**C)** catalizzatori commerciali per la reazione di Water Gas Shift (WGS).

La linea di ricerca A è stata sviluppata in quattro punti principali:

**A1-** Analisi della letteratura e stato dell'arte (introduzione sorbenti: A1). È stata condotta una ricerca bibliografica, con l'intento di fornire una panoramica sull'importanza dell'argomento in studio e dei sistemi attualmente utilizzati.

**A2-** Sintesi di nuovi sistemi a base di Ferrite di Zinco nanostrutturato supportato su SBA-15.

**A3-** Caratterizzazione dei sistemi sintetizzati mediante Diffrazione di Raggi X (XRD).

---

\* [http://www.enea.it/it/Ricerca\\_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/gassificazione-carbone/24-dscca-rt-5252-hgcu.pdf/view](http://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/gassificazione-carbone/24-dscca-rt-5252-hgcu.pdf/view)

**A4-** Studio delle prestazioni dei sistemi sintetizzati nella rimozione dell'H<sub>2</sub>S dal syngas derivante dalla gassificazione del carbone.

La linea di ricerca B è stata sviluppata in quattro punti principali:

**B1-** Sintesi e pelletizzazione di 12 g di composito ZnO/SBA-15.

**B2-** Caratterizzazione dei pellet sintetizzati. Si è proceduto alla caratterizzazione dei sistemi sintetizzati utilizzando le diverse tecniche di caratterizzazione:

**B2.1-** Analisi strutturale mediante Diffrazione di Raggi X (XRD);

**B2.2-** Analisi morfologica mediante Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM);

**B2.3-** Analisi tessiturale mediante misure di adsorbimento fisico di azoto a -196 °C.

**B3-** Studio delle prestazioni dei pellet sintetizzati nella rimozione dell'H<sub>2</sub>S dal syngas derivante dalla gassificazione del carbone.

Per quanto riguarda la terza linea di ricerca C si è proceduto attraverso tre punti principali:

**C1-** Caratterizzazione dei sistemi commerciali freschi (WGS\_Pt e WGS\_Fe-Cr) mediante analisi strutturale XRD e tessiturale (fisisorbimento di azoto a -196 °C).

**C2-** Caratterizzazione del sistema commerciale WGS\_Pt esausto. Le modificazioni subite dai sistemi in esame a seguito del loro utilizzo sono state investigate sottoponendo il campione esausto alle stesse tecniche di caratterizzazione usate per i campioni freschi.

**C3-** Studio delle prestazioni dei sistemi commerciali (WGS\_Pt e WGS\_Fe-Cr) nella reazione di Water Gas Shift.

Per quanto riguarda i dettagli sperimentali e gli aspetti teorici delle tecniche di caratterizzazione usate nel presente lavoro si rimanda alla sezione C del **Report RdS/2010/23**.

## A) Sistemi sorbenti innovativi per H<sub>2</sub>S

### A1- Introduzione

Nell'ambito delle cosiddette "*clean coal technologies*", ovvero di quelle tecnologie che consentono di estrarre, trattare e utilizzare il carbone in maniera efficiente e con emissioni limitate <sup>[1]</sup>, la gassificazione riveste un ruolo particolarmente interessante per la possibilità di produrre, oltre all'energia elettrica, anche combustibili sintetici quali idrogeno, metanolo, dimetiletere, benzine, oltre che altri composti di sintesi, detti, in generale, *chemicals*. Uno degli ostacoli maggiori allo sviluppo di queste tecnologie è rappresentato dalle elevate esigenze di rimozione dal gas di sintesi dei contaminanti presenti. Si tratta di tutti quei composti che possono creare gravi danni ai processi a valle della gassificazione o che sono considerati dannosi per l'ambiente e la cui emissione è limitata per legge. Il presente lavoro è focalizzato sulla rimozione dei composti dello zolfo, in particolare il solfuro di idrogeno, che deve essere ridotto a concentrazioni inferiori ai 200 ppm, sia per non danneggiare alcune parti dell'impianto, che per ridurre l'impatto ambientale (piogge acide), una volta che il solfuro si trasforma in SO<sub>2</sub>. E' più economico, infatti, eliminare H<sub>2</sub>S dal syngas che SO<sub>2</sub> dai prodotti della combustione. 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 indirizza verso lo studio di materiali capaci di resistere a cicli ripetuti di desolforazione e rigenerazione e contemporaneamente di ridurre la concentrazione di H<sub>2</sub>S a livelli sufficientemente bassi (minori di 200 ppm) <sup>[2]</sup>.

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<sub>2</sub>S 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<sub>2</sub>S 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'H<sub>2</sub>S 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 H<sub>2</sub>S 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 <sup>[3]</sup>, 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 H<sub>2</sub>S 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 H<sub>2</sub>S di pochi ppm, ma la cinetica della reazione è più lenta rispetto a quella ad esempio dell'ossido di ferro (che fu il primo sorbente rigenerabile studiato). Verso la fine degli anni 80 è stato dimostrato che adeguate combinazioni di ossidi metallici sono più efficaci rispetto agli ossidi singoli per la desolforazione a media-alta temperatura. Si è iniziato quindi a studiare un ossido misto, composto di Zinco e Ferro, chiamato Ferrite di Zinco (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), che combina un equilibrio di desolforazione paragonabile a quello dell'ossido di zinco con migliori capacità di adsorbimento e rigenerabilità <sup>[4]</sup>. 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, già in base ai

risultati ottenuti nel nostro precedente lavoro condotto nel 2010 (Report RdS/2010/23) 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<sup>[5]</sup> è una silice amorfa con un sistema bidimensionale di pori cilindrici ordinati con simmetria esagonale. 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 m<sup>2</sup>/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<sup>[6]</sup>. Il lavoro di ricerca condotto presso il DSC-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, studiando materiali innovativi in alternativa ai sistemi a base di ossido di zinco. A tal fine si è optato per il confinamento della ferrite di zinco (per le ragioni precedentemente riportate) confinata 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.

## **A2- Sintesi dell'SBA-15 e confinamento di ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nel sistema poroso del supporto**

### **A2.1 Sintesi del supporto SBA-15**

La sintesi di SBA-15 è stata effettuata in accordo alla procedura originale riportata da Zhao<sup>[5]</sup>. Essa consiste nell'utilizzo del copolimero a blocchi Pluronic P123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, M<sub>av</sub>=5800, Aldrich) come agente templante, tetratetilortosilicato (TEOS, Aldrich) come precursore della silice e una soluzione 2 M di HCl, in rapporto molare TEOS : HCl : H<sub>2</sub>O: 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 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 ferrite di zinco. Attraverso tale sintesi sono stati preparati 12 g di supporto, di cui 400 mg sono stati utilizzati per il confinamento della ferrite di zinco ed il restante è stato utilizzato per l'upscale di ZnO/SBA-15.

## **A2.2 Sintesi del nanocomposito ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/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 nel precedente lavoro di ricerca (Report RdS/2010/23) 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" <sup>[7]</sup>, 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 abbiamo ottenuto delle efficienze di rimozione dell'H<sub>2</sub>S 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 di ZnO 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. Dopo agitazione (400 rpm) per 20 minuti è stata aggiunta goccia a goccia una piccola quantità di una soluzione acquosa di Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e di Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (Aldrich, 98%) in rapporto molare 1:2, in concentrazione corrispondente ad un contenuto di ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (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 chiaro, è stato nominato **ZnFe\_TS\_20\_T500**.

### A3- Caratterizzazione del supporto e del sistema sorbente

#### A3.1 Diffrazione di Raggi-X (XRD)

In Figura 1 vengono riportati i diffrattogrammi XRD del supporto puro e del composito a base di ferrite di zinco confrontandolo con l'ossido di zinco con lo stesso carico del 20 wt%. I dati XRD, sia per il supporto che per i compositi, mettono in evidenza una larga banda centrata intorno a  $2\theta = 23^\circ$  dovuta alla silice amorfa. Il diffrattogramma del composito ZnFe\_TS\_20\_T500 presenta dei picchi cristallini piuttosto larghi, indicanti la formazione di una fase nanocristallina. Tutti i riflessi cristallini a  $2\theta = 35.2^\circ$ ,  $56.6^\circ$  e  $62.2^\circ$  sono attribuibili ai piani cristallini (311), (333) e (440), associati ad una singola fase identificabile con la ferrite di zinco con cella cubica (PDF Card 82-1049).



Figura 1. Diffrattogrammi XRD del supporto SBA-15 e dei sistemi nanocompositi a base di  $ZnFe_2O_4$  e di  $ZnO$  con un carico del 20 wt% nell'intervallo angolare  $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$  ( $\lambda_{CuK\alpha}$ )

## A4- Misure di adsorbimento di H<sub>2</sub>S

### A4.1 Apparato strumentale e procedura sperimentale

#### A4.1.1 Apparecchiatura

Al fine di valutare l'effettiva efficacia di rimozione del solfuro di idrogeno dal gas di sintesi è stato allestito un apparato in scala da laboratorio che simula le condizioni del gas proveniente dalla gassificazione del carbone. Attraverso una modifica della strumentazione per lo studio di fenomeni di desorbimento/riduzione/ossidazione a temperatura programmata (TPD/R/O) si è realizzato un sistema per alimentare un flusso regolabile e controllabile di H<sub>2</sub>S (in miscela con He) e seguirne l'adsorbimento mediante un rivelatore MS collegato in linea. Per l'assemblaggio di tale impianto (Figura 2) è stato necessario:

- costruire una cappa aspirante (su progetto del personale tecnico del DSC-UniCA) all'interno della quale è stata inserita tutta la strumentazione;
- predisporre un sistema per alimentare un flusso regolabile di H<sub>2</sub>S in miscela con He.



Figura 2. Apparato da laboratorio per le misure di adsorbimento di H<sub>2</sub>S

#### **A4.1.2 Conduzione delle prove di desolfurazione**

I test di rimozione dell'H<sub>2</sub>S sono stati condotti all'interno di un reattore tubolare a letto fisso in quarzo (20 cm di lunghezza e 1 cm di diametro interno) depositando 100 mg di campione sotto forma di polvere su un letto di lana di quarzo. Il reattore è alloggiato all'interno di un forno tubolare, governato da un controllore di temperatura. Prima della reazione il campione è stato attivato in-situ in flusso di aria per 30 minuti a 300 °C (raggiunta con una rampa di 20 °C/min) e mantenuto a tale temperatura per l'intera durata della prova, simulando le condizioni operative dei processi di desolfurazione a media temperatura impiegate industrialmente. La corrente gassosa, contenente l'1.5 % in volume di H<sub>2</sub>S in elio, viene alimentata al reattore con una portata di 20 ml/min (0.3 ml/min H<sub>2</sub>S e 19.7 ml/min He). La composizione della corrente gassosa in uscita dal reattore (contenente H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>) viene analizzata mediante uno spettrometro di massa (MS) (Thermo Electron Corporation). Quando il campione in esame raggiunge la saturazione, con conseguente andamento costante del segnale MS dell'H<sub>2</sub>S, e ad un valore pari a quello di alimentazione, la prova di desolfurazione si può considerare terminata. Nelle applicazioni pratiche tale valore non dovrà mai essere raggiunto; infatti, industrialmente, il sorbente viene considerato da rigenerare quando si raggiunge un valore pari a 100 ppm.

#### **A4.2 Fase sperimentale e risultati delle prove di adsorbimento**

La capacità di rimozione dell'H<sub>2</sub>S da parte del composito ZnFeTS\_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 H<sub>2</sub>S. 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 3 le curve di breakthrough relative al campione sintetizzato a base di ferrite di zinco ZnFe\_TS\_20\_T500 rapportato alla controparte a base di ossido di zinco Zn\_TS\_20\_T500 durante i primi due cicli di solforazione/rigenerazione. Il risultato ottenuto mette in evidenza che se poniamo a confronto il primo ciclo di solforazione il tempo di breakthrough della

ferrite di zinco è maggiore rispetto a quello dell'ossido di zinco, con  $B_t = 333$  s e  $B_t = 228$  s per il campione ZnFe\_TS\_20\_T500 e Zn\_TS\_20\_T500, rispettivamente. Passando al secondo ciclo di solforazione il tempo di breakthrough aumenta per entrambi i campioni con  $B_t = 712$  s e  $B_t = 278$  s per il campione ZnFe\_TS\_20\_T500 e Zn\_TS\_20\_T500 rispettivamente. Possiamo quindi affermare che il sorbente a base di ferrite di zinco esplica una capacità di rimozione dell'H<sub>2</sub>S più che doppia rispetto al sorbente a base di ZnO. Infatti le capacità di rimozione calcolate forniscono i seguenti risultati: **197.18 mg S/ g di ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** e **39.44 mg S/ g di composito** per la ferrite di zinco, e **67.7 mg S/ g di ZnO** e **13.5 mg S/ g di composito** per l'ossido di zinco.

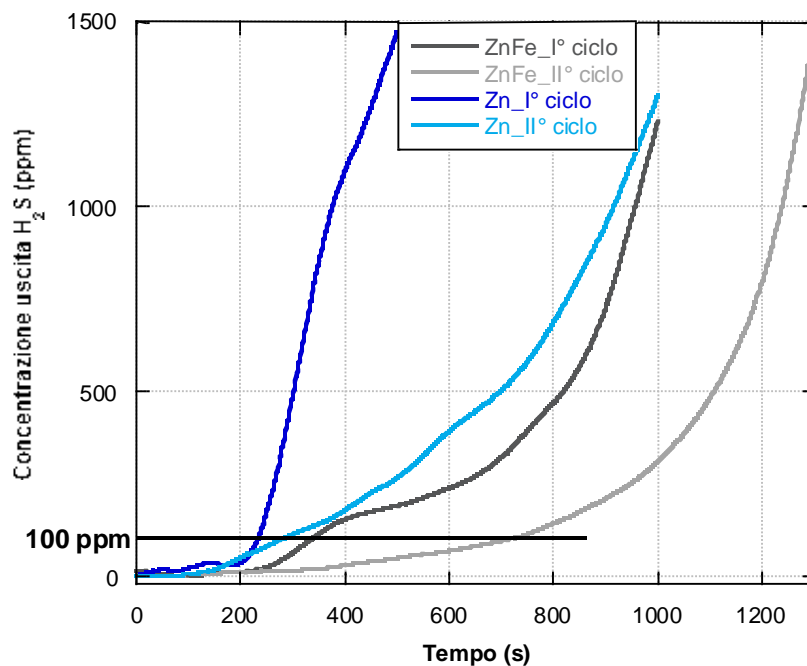
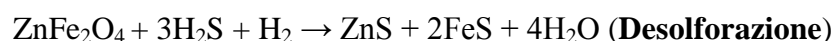


Figura 3. Curve di breakthrough di confronto dei compositi a base di ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e ZnO al 20 wt% durante 2 cicli consecutivi di solforazione/rigenerazione

### A4.3 Test di rigenerazione

Le reazioni di desolforazione e di rigenerazione a cui prende parte la ferrite di zinco sono:



La prima reazione si può considerare praticamente irreversibile, dal momento che la pressione di vapore di H<sub>2</sub>S su ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> all'equilibrio è molto bassa<sup>[81]</sup>. 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  $ZnFe_2O_4$  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 un segnale TCD (Figura 4) in cui predomina un intenso picco positivo con un massimo centrato a 460 °C. Seguendo le masse delle specie presenti nel flusso gassoso in uscita dal reattore, si può osservare che tale picco corrisponde alla formazione di  $SO_2$ , che avviene in corrispondenza di un consumo di aria.

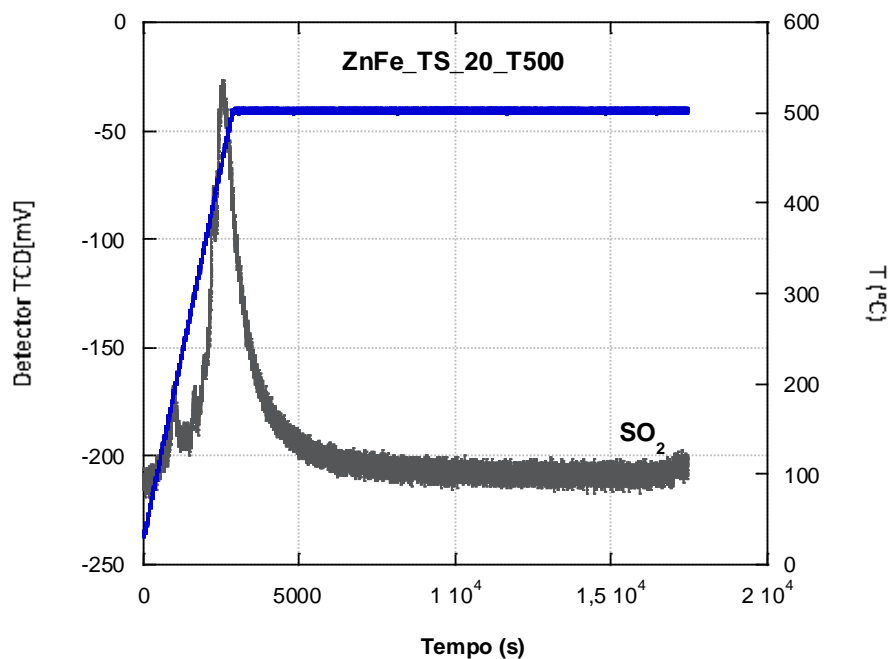


Figura 4. Segnale TCD relativo al trattamento TPO del composito ZnFe\_TS\_20\_T500



## **B) Upscale di sorbenti a base di ZnO per la rimozione** **dell'H<sub>2</sub>S**

### **B1- Sintesi del nanocomposito ZnO/SBA-15**

Come già sottolineato in precedenza è stato effettuato il passaggio ad una scala dimensionale maggiore del sorbente composito ZnO/SBA-15. Infatti, diversamente da quanto fatto nel precedente lavoro, in cui le prove di desolforazione sono state condotte sui compositi in forma di polvere, si è proceduto con la pelletizzazione di quest'ultima. Infatti, i sorbenti commerciali si presentano nella maggioranza dei casi in forma di pellet, per cui si è proceduto con il mescolamento fisico con un legante opportuno (un organosilano), seguito da estrusione e pelletizzazione e quindi calcinazione finale a 500 °C per eliminare l'eventuale legante in eccesso. Attraverso questo metodo sono stati impregnati circa 12 g di SBA-15 (vedi "Sintesi del supporto SBA-15", A2-1) confinando poi l'ossido di zinco. 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" <sup>[7]</sup>. 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 quasi inalterata. Questa era una chiara evidenza del fatto che il grado di conversione ZnO → ZnS è dipendente anche dal caricamento di fase attiva. Tale percentuale di caricamento si è ottenuta disperdendo una quantità nota di SBA-15 in n-esano. Dopo agitazione (400 rpm) per 20 minuti è stata aggiunta goccia a goccia una piccola quantità di una soluzione acquosa di Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich, 98%), in concentrazione corrispondente ad un contenuto di ZnO (rispetto all'SBA-15) del 30 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. Tale campione, che si presentava come una polvere fine bianca, è stato nominato **TS\_30\_T500**. Successivamente tale polvere è stata granulata in pellet ed il prodotto finale pelletizzato si presenta sotto forma di granuli di diametro piuttosto variabile (ca. 3-5 mm), di colore bianco, il cui peso medio è circa 18 mg (Figura 5).



Figura 5. Aspetto macroscopico del composito TS\_30\_T500 sotto forma di pellet (a sinistra) e in polvere (a destra)

## **B2- Caratterizzazione del supporto e del sistema sorbente**

### **B2.1 Diffrazione di Raggi-X (XRD)**

In Figura 6 vengono riportati i diffrattogrammi XRD del supporto puro e del composito pelletizzato 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. L'assenza di riflessi associati alla fase ZnO suggerisce la formazione di particelle di ossido di zinco molto piccole, nanocristalline o nanoamorfe, come confermato successivamente attraverso la microscopia elettronica in trasmissione. Tale risultato può essere dovuto al fatto che le particelle sono ben disperse all'interno, o sulla superficie dell'SBA-15.

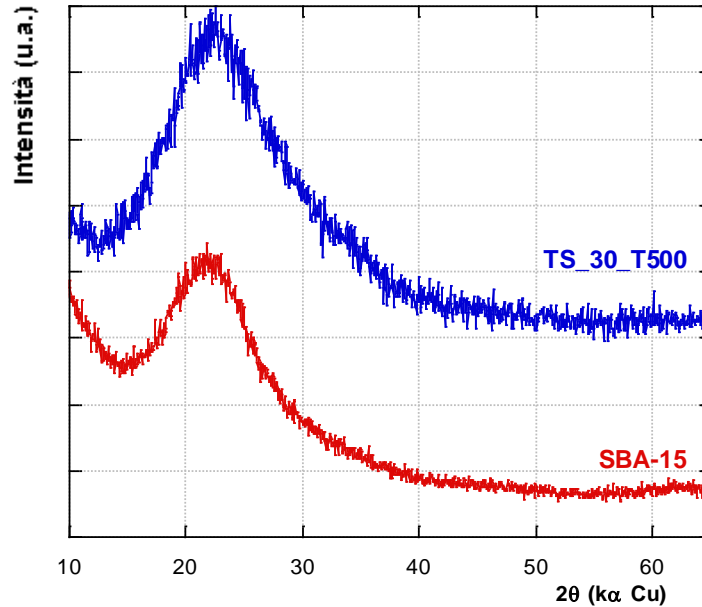


Figura 6. Diffrattogrammi XRD del supporto SBA-15 e del sistema nanocomposito in pellet TS\_30\_T500 nell'intervallo angolare  $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$  ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ )

Riportiamo in Figura 7 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 SBA-15 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  $2\theta = 0.93^\circ$  indicizzato [100], ed altri due molto meno intensi a valori di  $2\theta$  più elevati indicizzati [110] e [200]. Notiamo che per il composito pelletizzato TS\_30\_T500 vi è uno spostamento del picco [100] a valori angolari più elevati, se confrontato con la SBA-15, e che i riflessi [110] e [200] presenti nel supporto, non sono più visibili nel composito. Questo potrebbe essere dovuto oltre che al carico del 30 wt% di fase attiva, anche all'effetto del legante ancora presente nella struttura. Possiamo comunque affermare che l'impregnazione non distrugge la struttura esagonale, ma solo lievi variazioni nella struttura del supporto si sono osservate.

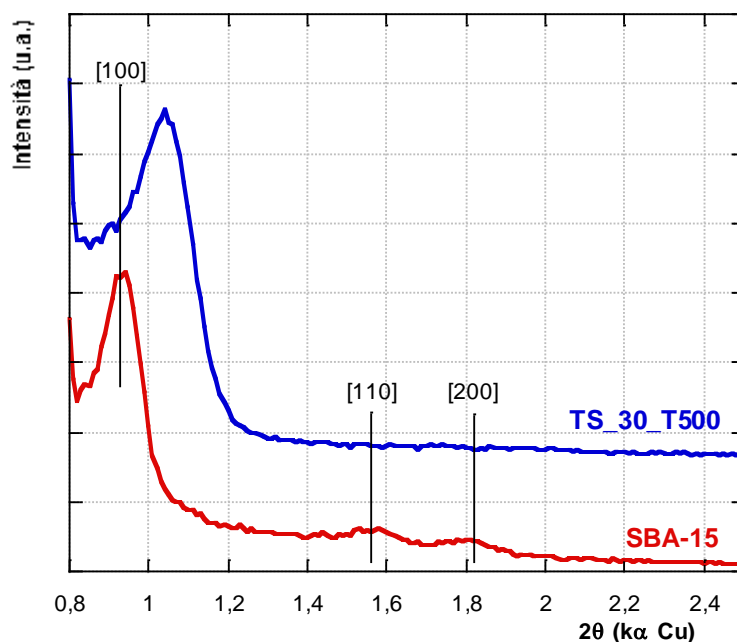


Figura 7. Diffratogrammi XRD a bassa angolo del supporto SBA-15 e del sistema nanocomposito in pellet TS\_30\_T500 nell'intervallo  $2\theta = 0.8^\circ - 2.5^\circ$  ( $\lambda_{CuK\alpha}$ )

## B2.2 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 TS\_30\_T500 fresco. L'analisi microscopica risulta in accordo con i dati XRD. Le micrografie TEM effettuate a 100.000 ingrandimenti sul campione di SBA-15 puro sono riportate in Figura 8. 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 di circa 6-7 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. Infatti, si sono potute fare delle stime sulle dimensioni delle particelle di ZnO disperse. Dalle micrografie è possibile vedere che la struttura colonnare è mantenuta a conferma dell'analisi diffrattometrica, ma che sono presenti alcune distorsioni tra canali adiacenti. Un'attenta analisi mette in evidenza (come indicato dalle frecce di Figura 9) delle nanoparticelle di dimensione molto piccola, compresa tra 2-5 nm sia all'interno della matrice che sulla superficie, che giustificano i dati XRD. Possiamo quindi escludere la presenza di aggregati o di grandi nanocristalli di ZnO nel composito.

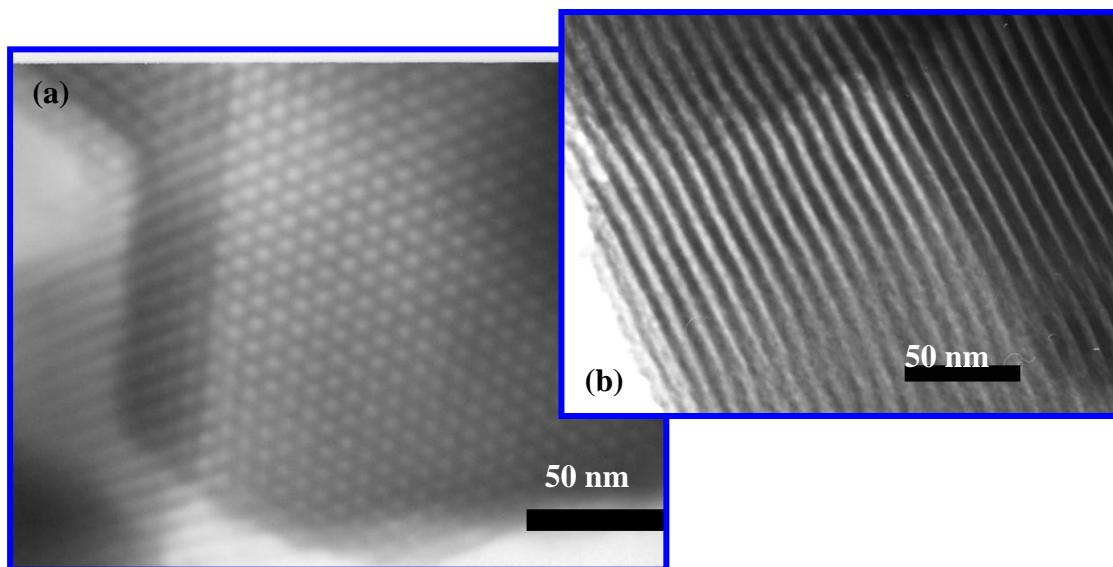


Figura 8. Immagini TEM del campione di SBA-15 in direzione parallela (b) e perpendicolare (a) ai canali

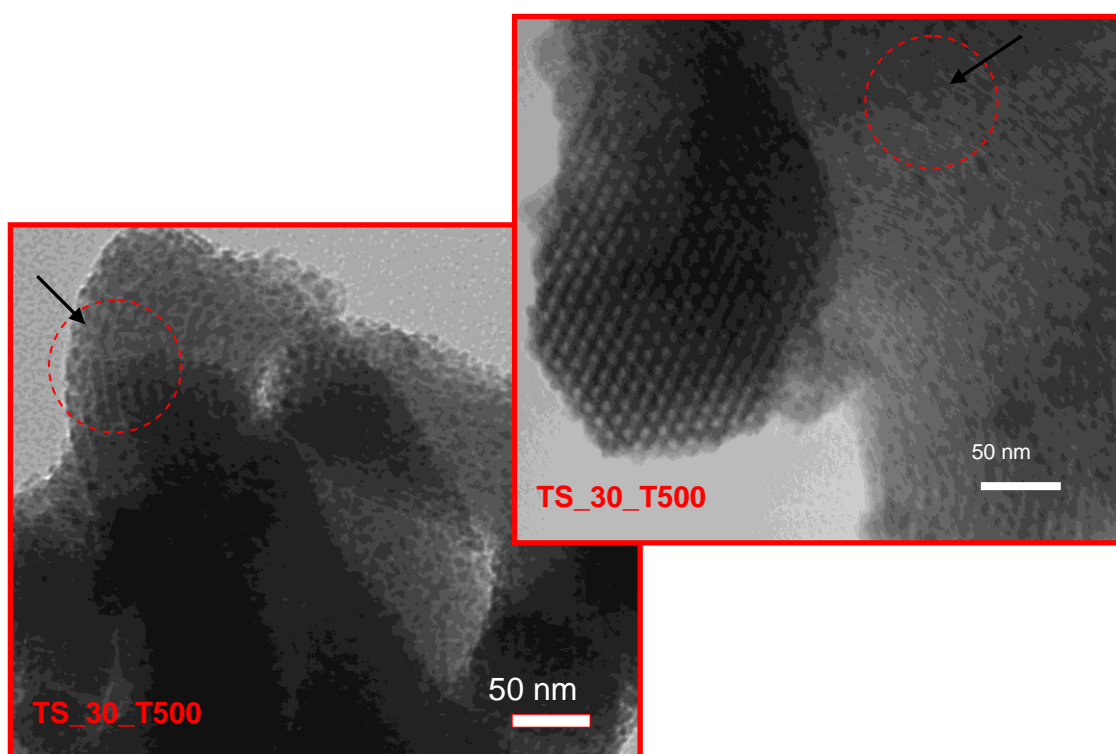


Figura 9. Immagini TEM in modalità Bright-Field del composito TS\_30\_T500

### B2.3 Adsorbimento fisico di N<sub>2</sub>

I risultati XRD e TEM trovano conferma nei dati di fisisorbimento di azoto. Qui di seguito vengono riportate le isoterme di adsorbimento e desorbimento di azoto del supporto e dei pellet del composito TS\_30\_T500.

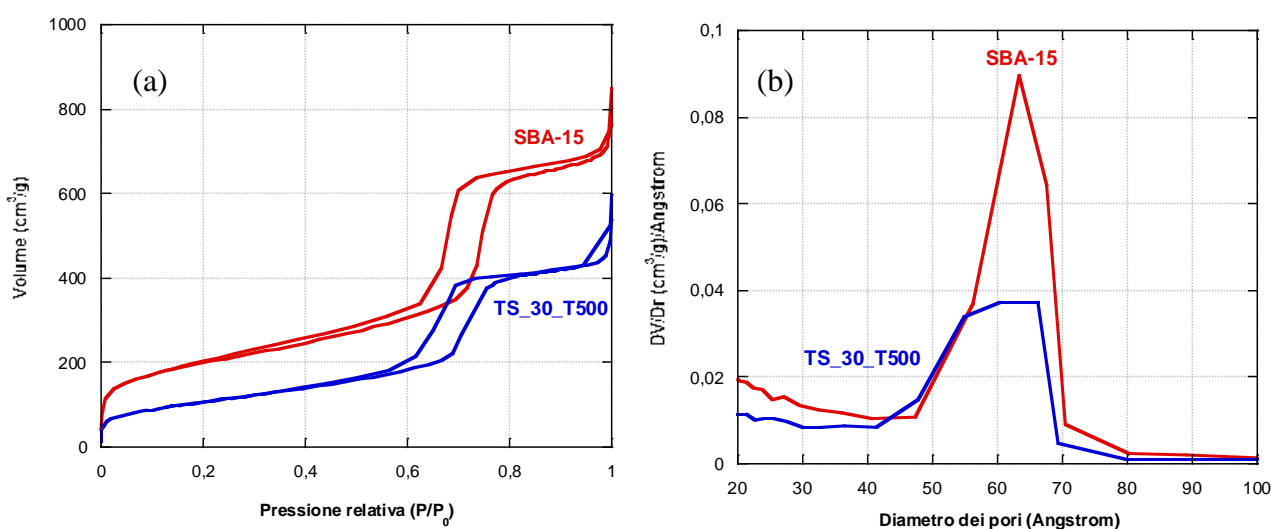


Figura 10. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  (a) e distribuzione delle dimensioni dei pori (b)

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 viene osservata per il campione composito 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, per quanto riguarda il supporto SBA-15, la distribuzione delle dimensioni dei pori risulta piuttosto stretta e centrata attorno ad un diametro medio  $D_p$  pari a 6.3 nm. Per quanto riguarda il composito 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.

In Tabella 1 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 1. Dati di fisisorbimento di  $N_2$  dei campioni sintetizzati

| Campione           | $S_{BET}$ ( $m^2/g$ ) | $D_p$ (nm) | $V_p$ ( $cm^3/g$ ) |
|--------------------|-----------------------|------------|--------------------|
| SBA-15             | 706                   | 6.3        | 1.14               |
| TS_30_T500_Pellets | 385                   | 6          | 0.70               |

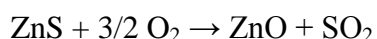
In conseguenza della deposizione della fase attiva, si osserva una significativa diminuzione di area superficiale e del volume poroso che può essere consistente con la formazione dell'ossido di zinco all'interno della mesostruttura di SBA-15.

### **B3- Misure di adsorbimento di H<sub>2</sub>S**

Al fine di valutare l'effettiva efficacia di rimozione del solfuro di idrogeno dal gas di sintesi è stato utilizzato lo stesso apparato da laboratorio descritto nella sezione A4.1. Per quanto riguarda la conduzione dei test di rimozione dell'H<sub>2</sub>S, essi sono stati condotti all'interno di un reattore tubolare a letto fisso in quarzo (20 cm di lunghezza e 1 cm di diametro interno) come precedentemente descritto nella sezione A.4.1.2, con l'unica differenza nel peso e stato del composito sotto analisi. Infatti abbiamo depositato 500 mg di campione sotto forma di pellet su un letto di lana di quarzo.

#### **B3.1 Test di rigenerazione**

L'interesse commerciale dei sorbenti è determinato non solo dalla loro capacità di rimozione del solfuro di idrogeno, ma anche dalla loro rigenerabilità e durata attraverso diversi cicli di solforazione/rigenerazione. 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. La principale reazione di rigenerazione è la seguente:



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), si è deciso di rigenerare i pellet sintetizzati ad una 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 un segnale TCD (Figura 11) in cui predomina un intenso picco positivo con un massimo centrato a circa 500 °C. Seguendo le masse delle specie presenti nel flusso gassoso in uscita dal reattore, si può osservare che tale picco corrisponde alla formazione di SO<sub>2</sub>, che avviene in corrispondenza di un consumo di aria. Sebbene siano necessarie ulteriori verifiche, i risultati TPO e l'aspetto finale del campione, che si presenta bianco come quello fresco, sembrano indicare che un trattamento di questo tipo permette di rimuovere completamente lo zolfo presente (che viene trasformato in SO<sub>2</sub>).

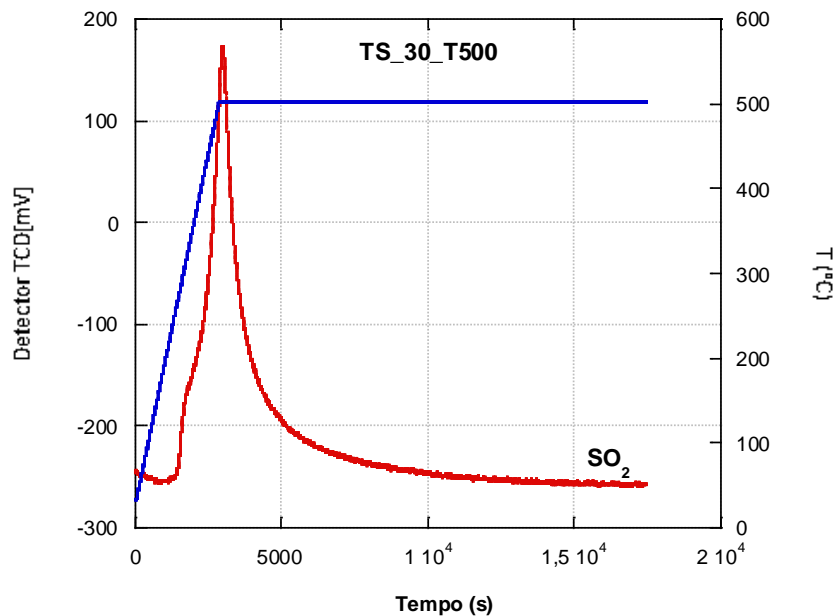


Figura 11. Segnale TCD relativo al trattamento TPO del composito TS\_30\_T500

Avendo nel precedente progetto già effettuato lo studio dei diversi effetti (effetto del carico di ZnO, effetto del metodo di sintesi e effetto del trattamento termico) sulla capacità di rimozione dell' $\text{H}_2\text{S}$ , si è proceduto con lo studio sulla rigenerabilità del composito e sul comportamento durante i diversi cicli di rigenerazione. A tal fine sono stati eseguiti cinque cicli consecutivi di solforazione/rigenerazione. Il risultato ottenuto, riportato nei profili di concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}$  (curve di breakthrough) di Figura 12, è singolare e confortante. Notiamo infatti, che andando dal primo al secondo ciclo di solforazione, il tempo di breakthrough diviene enormemente più grande ed anche la pendenza delle curve è minore. Andando invece dal secondo ciclo di solforazione sino al quinto le curve divengono man mano sempre più simili, soprattutto nel primo tratto (sotteso ai 100 ppm), indicando che la capacità di rimozione del solfuro di idrogeno non diminuisce all'aumentare del numero dei cicli. Questo fatto è alquanto positivo in quanto nelle fasi pure non supportate, accade esattamente il contrario, ovvero all'aumentare del numero dei cicli di solforazione/rigenerazione, la capacità di rimozione va via via diminuendo all'aumentare dei cicli. Questo è generalmente attribuito alla variazione di proprietà fisiche dovute a fenomeni di espansione/contrazione della fase pura di ZnO durante i diversi cicli. L'espansione avviene durante il ciclo di solforazione, nel passaggio da ZnO a ZnS, mentre la contrazione accade nel ciclo di rigenerazione quando il solfuro viene convertito nuovamente nella fase ossido. Coscienti di questo fatto, per contenere questi fenomeni di espansione/contrazione, abbiamo disperso la fase attiva di ZnO all'interno della silice mesostrutturata SBA-15. Il risultato raggiunto è andato oltre le nostre aspettative, ottenendo un composito che migliora le prestazioni passando dal primo al secondo ciclo di solforazione, e che



riesce a tenere la capacità di breakthrough al di sotto dei 100 ppm sino a cinque cicli consecutivi senza perdita di efficienza di rimozione dell'H<sub>2</sub>S.

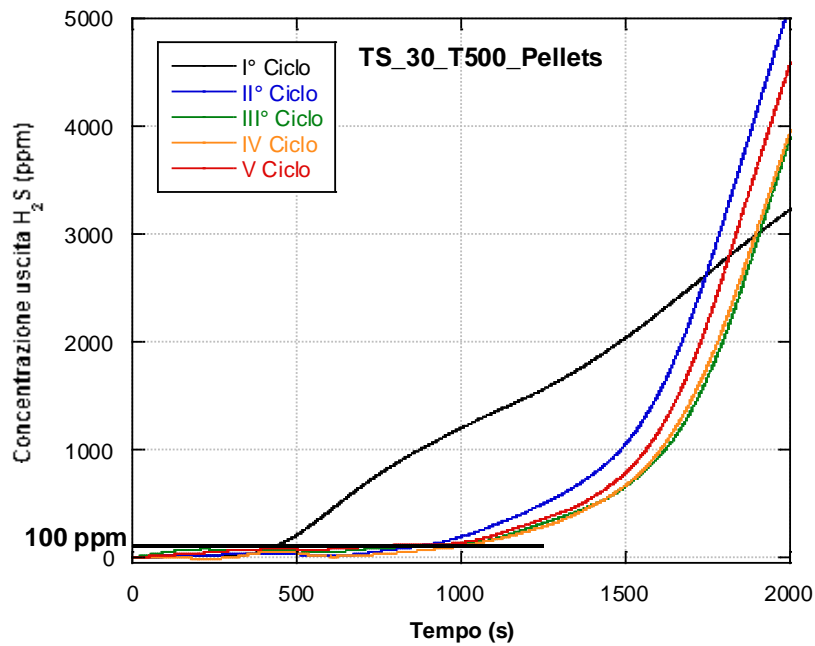


Figura 12. Curve di breakthrough dei pellet TS\_30\_T500 durante 5 cicli consecutivi di solforazione/rigenerazione

Riportiamo di seguito il diffrattogramma del composito allo stato solforato al quinto ciclo di solforazione nell'intervallo angolare  $2\theta = 8^\circ - 80^\circ$ .

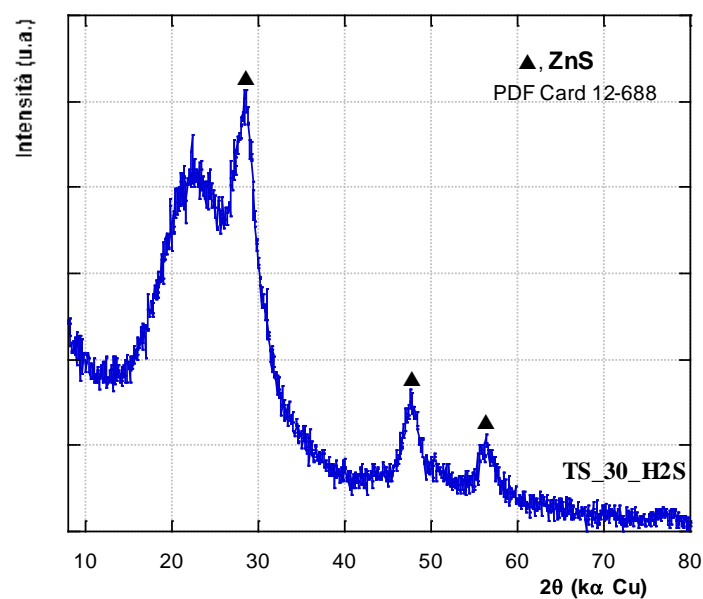


Figura 13. Diffrattogrammi XRD del composito TS\_30\_T500 dopo il quinto ciclo di solforazione

Sono individuabili, dopo il test di rimozione, tre riflessi cristallini ben risolti, attribuibili alla fase ZnS (PDF-Card 12-688). Non possiamo però escludere anche allo stato solforato la coesistenza della fase di ZnO insieme a quella del solfuro, che indicherebbe la non completa reazione  $\text{ZnO} \rightarrow \text{ZnS}$ .

## **Riferimenti bibliografici**

- [1] S. Wadhvani, A.K. Wadhvani, R.B. Agarwal (2002), “Clean coal technologies-recent advances”, proceedings of the First International Conference on Clean Coal Technologies for Our Future, Chia Laguna (Sardinia), Italy, 21-23 October 2002
- [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, 5291-5307, (2009)
- [3] Westmoreland, D.P. Harrison, “Evaluation of Candidate Solids for High-Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases” *Environmental Science and Technology*, Vol. 10 No. 7, pp. 659-661, (1976)
- [4] Grindley T., Steinfeld G., “Development and Testing of Regenerable Hot Coal-Gas Desulfurization Sorbents”, DOE/MC/16545-1125, (1981)
- [5] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 279, (1998)
- [6] Wang X. et al., Low-temperature H<sub>2</sub>S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles, *Chem. Eng. J.*, doi:10.1016/j.cej.2007.11.013, (2007).
- [7] M. Imperor-Clerc, D. Bazin, P. Beaunier, A. Davidson, *Chem. Mater.* 16, 1813, (2004)
- [8] Ayala R.E., Marsh D., “Characterization and long-range reactivity of zinc ferrite in high-temperature desulfurization process”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 55-60, (1991)

## C) Catalizzatori per la reazione di Water Gas Shift (WGS)

### C1- Caratterizzazione dei catalizzatori commerciali freschi

#### C1.1 WGS\_Pt

Il campione si presenta sotto forma di granuli sferico-lenticolari di diametro piuttosto regolare (ca. 3.0-3.5 mm), costituiti da un nucleo interno bianco e da un sottile strato esterno nero, il cui peso medio è ca. 15 mg.

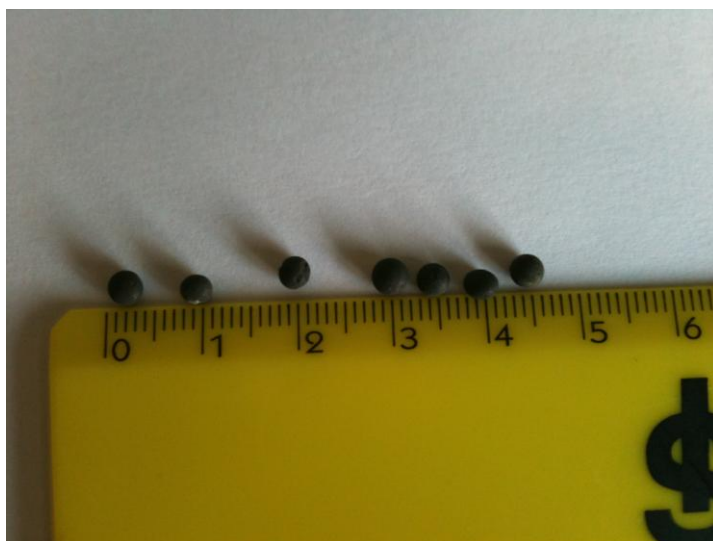


Figura 14. Aspetto macroscopico del campione fresco WGS\_Pt

#### C1.1.1 Diffrazione di raggi X (XRD)

Il diffrattogramma mostrato in Figura 15, acquisito nell'intervallo angolare da  $8^\circ$  a  $80^\circ$ , riporta i riflessi cristallini del campione fresco a base di Platino. Esso è costituito da una serie di riflessi piuttosto larghi e sovrapposti. Il confronto dei dati sperimentali con la banca dati mette in evidenza la presenza di una fase di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PDF-Card 47-1770), caratterizzata da bande piuttosto larghe, e una fase di Platino (PDF-Card 4-802), che presenta segnali che si sovrappongono con quelli della fase di ossido di alluminio.

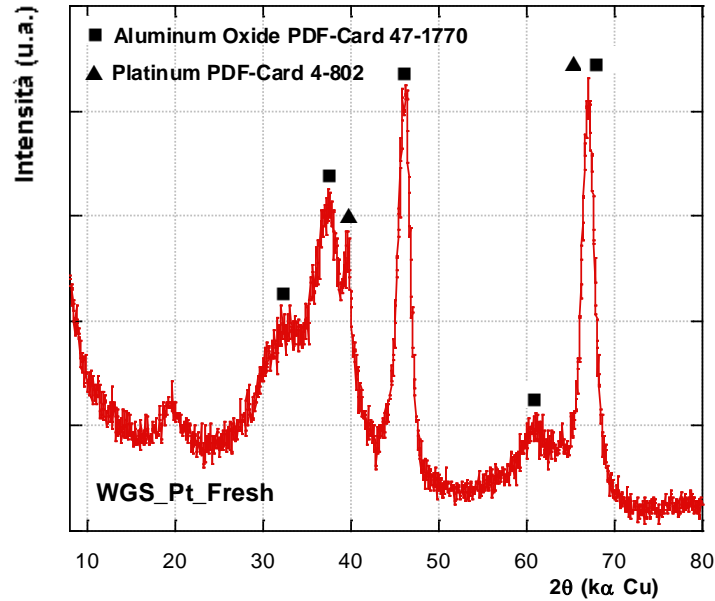


Figura 15. Diffratogramma XRD del campione fresco WGS\_Pt nell'intervallo angolare  $2\theta = 8^\circ - 80^\circ$  ( $\lambda_{CuK\alpha}$ )

### C1.1.2 Adsorbimento fisico di $N_2$

In Figura 16 si riportano le isoterme di adsorbimento e di desorbimento di  $N_2$  a  $-196^\circ C$  del campione fresco a base di Platino (WGS\_Pt). La forma dell'isoterma di adsorbimento è di tipo IV, ma mostra una brusca impennata ad elevati valori di  $P/P_0$ . La forma del ciclo di isteresi è intermedia tra H1 e H3. L'area superficiale specifica ( $S_{BET}$ ) determinata applicando il metodo BET (Brunauer-Emmett-Teller) e il volume poroso totale ( $V_p$ ) hanno valori abbastanza elevati: si è trovato una  $S_{BET} = 160 \text{ m}^2/\text{g}$  e un  $V_p = 0.67 \text{ cm}^3/\text{g}$ . La distribuzione delle dimensioni dei pori, determinata applicando il metodo BJH al ramo di desorbimento, risulta piuttosto larga e compresa nel range 10-35 nm.

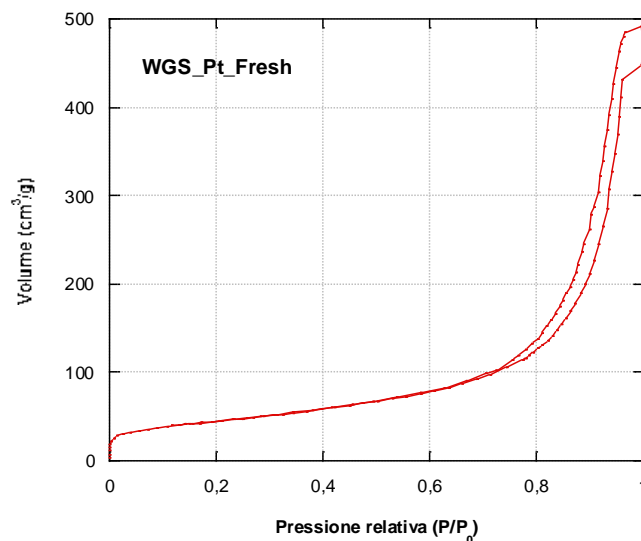


Figura 16. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di  $N_2$  a  $-196^\circ C$  del campione fresco WGS\_Pt

## C1.2 WGS\_Fe-Cr

Il campione si presenta sotto forma di pellet cilindrici di forma molto regolare, con diametro di 5.5 mm e altezza di 3.5 mm, costituiti da una parte interna di colore marrone e rivestiti da un sottilissimo strato esterno color grigio-argenteo, il cui peso medio è ca. 150 mg.

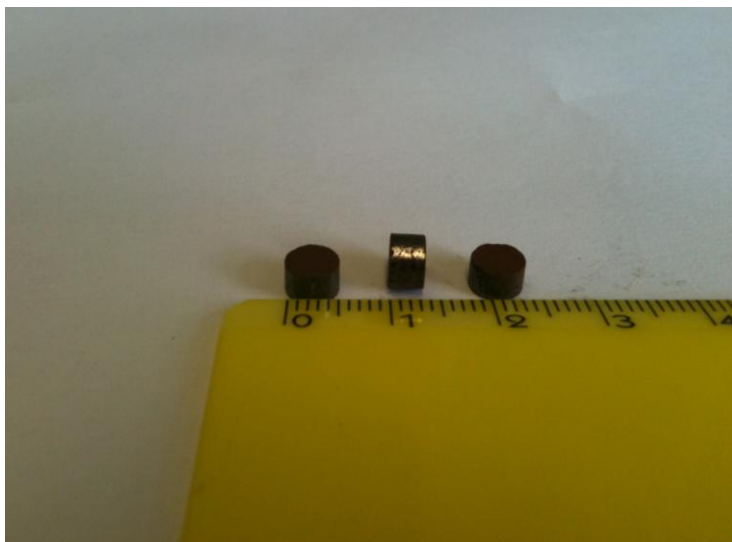


Figura 17. Aspetto macroscopico del campione fresco WGS\_Fe-Cr

### C1.2.1 Diffrazione di raggi X (XRD)

In Figura 18 riportiamo il diffrattogramma del campione fresco WGS\_Fe-Cr.

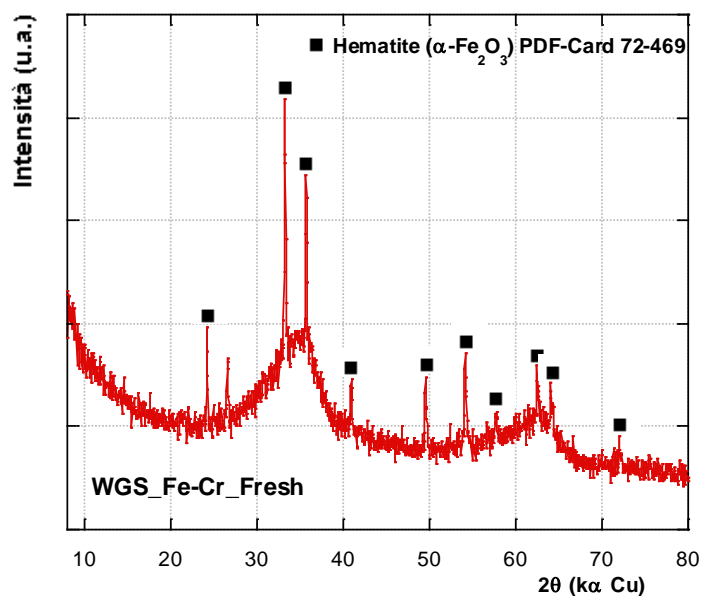


Figura 18. Diffrattogramma XRD del campione fresco WGS\_Pt nell'intervallo angolare  $2\theta = 8^\circ - 80^\circ$  ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ )

I riflessi cristallini osservabili sono associabili ad una fase prevalente individuata come  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (PDF-Card 72-469) in una matrice amorfa. È presente un riflesso a  $2\Theta = 26.6^\circ$  attribuibile all'ossido di Cromo.

### C1.2.2 Adsorbimento fisico di $\text{N}_2$

In Figura 19 si riportano le isoterme di adsorbimento e di desorbimento di  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  del campione fresco WGS\_Fe-Cr.

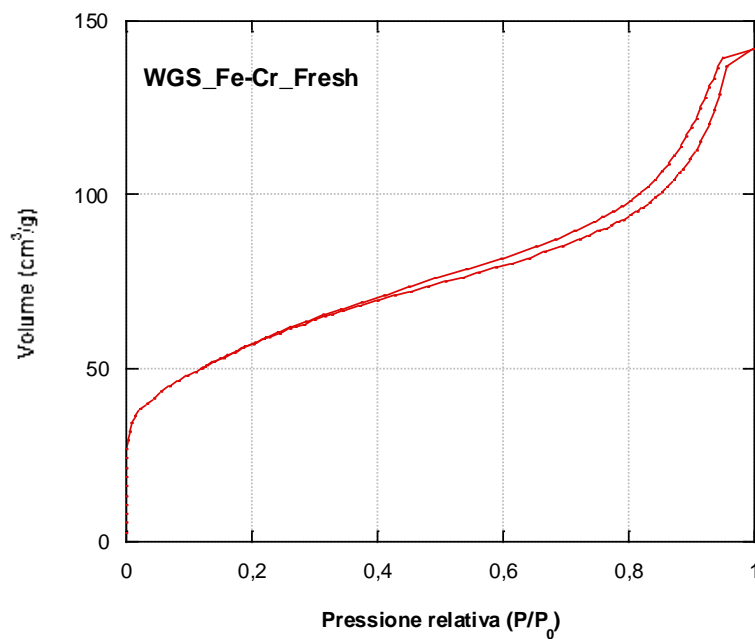


Figura 19. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  del campione fresco WGS\_Fe-Cr

La forma dell'isoterma di adsorbimento è di tipo IV e quella del ciclo di isteresi è intermedia tra H1 e H3. L'area superficiale specifica ( $S_{\text{BET}}$ ) determinata applicando il metodo BET (Brunauer-Emmett-Teller) e il volume poroso totale ( $V_p$ ) hanno dato i seguenti risultati:  $S_{\text{BET}} = 204 \text{ m}^2/\text{g}$  e un  $V_p = 0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

## C2- Caratterizzazione del catalizzatore commerciale esausto

### C2.1 WGS\_Pt (Esausto)

Il campione esausto si presenta visivamente molto simile a quello fresco, ovvero sotto forma di granuli sferico-lenticolari di diametro piuttosto regolare (ca. 3.0-3.5 mm), costituiti da un nucleo interno bianco e da un sottile strato esterno grigio scuro.



Figura 20. Aspetto macroscopico del campione esausto WGS\_Pt

### C2.2 Diffrazione di raggi X (XRD)

In Figura 21 il diffrattogramma del catalizzatore esausto viene confrontato con quello del campione fresco: si può notare come vi sia una perfetta sovrapposizione di tutti i segnali, ad indicare che l'utilizzo del catalizzatore non comporta alcuna variazione della fase presente. Si rivela ancora la presenza di una fase di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PDF-Card 47-1770), caratterizzate da bande piuttosto larghe, e una fase di Platino (PDF-Card 4-802), che presenta segnali che si sovrappongono con quelli della fase di ossido di alluminio. Inoltre non vi è variazione delle dimensioni delle particelle primarie.

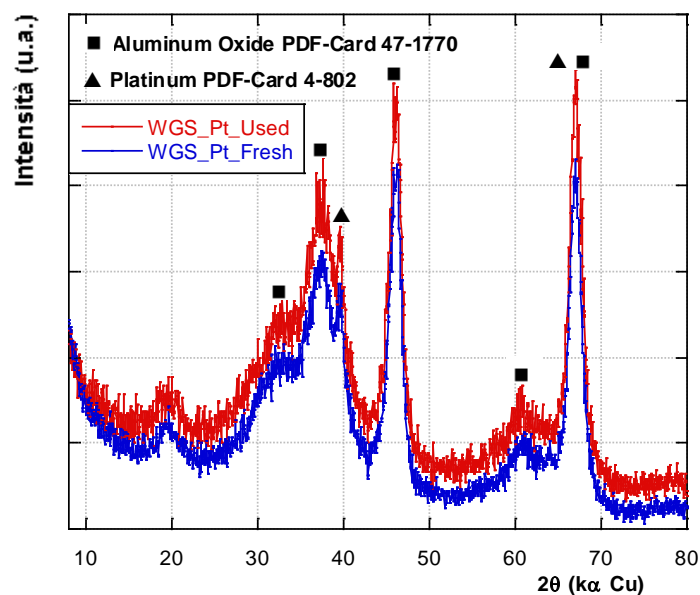


Figura 21. Diffratogramma di raggi X del campione WGS\_Pt fresco e esausto

### C2.3 Adsorbimento fisico di N<sub>2</sub>

In Figura 22 vengono riportate le isoterme di adsorbimento-desorbimento di N<sub>2</sub> a -196 °C del campione WGS\_Pt nello stato fresco e esausto; possiamo notare che vi è anche in questo caso una sovrapposizione pressoché perfetta delle curve ad indicare che l'utilizzo del catalizzatore non comporta una variazione delle proprietà tessiturali. L'area superficiale specifica ( $S_{BET}$ ) determinata applicando il metodo BET (Brunauer-Emmett-Teller) e il volume poroso totale ( $V_p$ ) del catalizzatore esausto hanno dato i seguenti risultati: si è trovato una  $S_{BET} = 167 \text{ m}^2/\text{g}$  e un  $V_p = 0.68 \text{ cm}^3/\text{g}$ . La distribuzione delle dimensioni dei pori, determinata applicando il metodo BJH al ramo di desorbimento, risulta piuttosto eterogenea come nel caso del catalizzatore fresco.

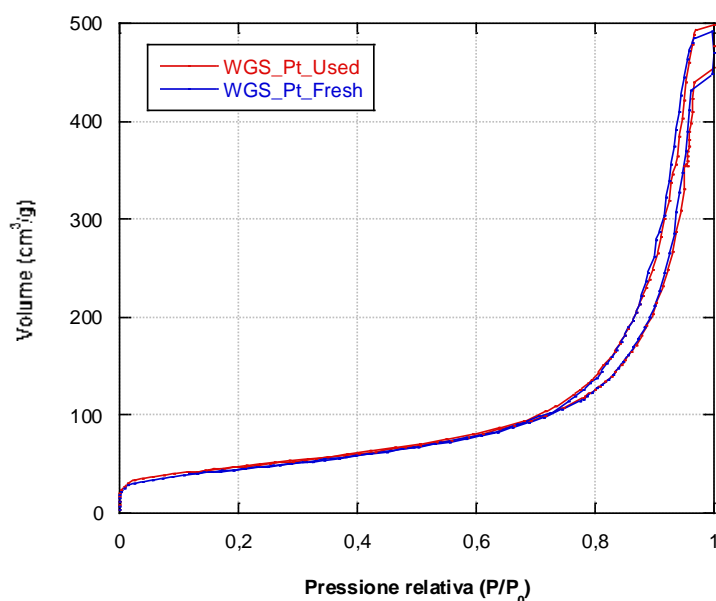


Figura 22. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di N<sub>2</sub> a -196 °C del campione WGS\_Pt fresco e esausto



Le tecniche usate sinora per la caratterizzazione del catalizzatore WGS\_Pt fresco e esausto non hanno messo in evidenza significative differenze che possano giustificare l'inattività del catalizzatore dopo l'utilizzo. Ulteriori analisi saranno quindi necessarie al fine di mettere in luce le possibili modificazioni indotte dall'utilizzo, in particolare sulla superficie del catalizzatore.

## **C3- Attività catalitica nella reazione di Water Gas Shift**

### **C3.1 Apparecchiatura**

Le prove catalitiche sono state eseguite in un microimpianto assemblato in laboratorio, schematizzato in Figura 23. La reazione avviene in un microreattore continuo a letto fisso in quarzo, all'interno del quale viene posto il catalizzatore. Il reattore è alloggiato all'interno di un forno tubolare, governato da un controllore di temperatura, collegato ad una termocoppia di cromo-allumel rivestita in acciaio, inserita all'interno del reattore stesso e contenuta in una termoguaina in quarzo. La camicia esterna del reattore è riempita con carborundum in polvere, tenuto in agitazione da un flusso di aria compressa. L'acqua viene prelevata da un serbatoio mediante una pompa di precisione per liquidi che la invia ad una camera di miscelazione, riscaldata a 200 °C per mezzo di resistenze collegate ad un variatore di tensione, in cui l'acqua viene vaporizzata e miscelata con il CO (24.99 % in N<sub>2</sub>) prima di essere inviata al reattore. I reagenti miscelati entrano quindi nel reattore, dove vengono a contatto con il catalizzatore. I flussi dei gas reagenti e di quelli usati per l'attivazione dei catalizzatori (idrogeno, aria o azoto) sono opportunamente controllati attraverso controllori di flusso. L'acqua in uscita dal reattore viene trattenuta attraverso un condensatore di vetro immerso nel ghiaccio e una trappola riempita con setacci molecolari. La miscela gassosa secca in uscita dal reattore viene inviata attraverso una linea calda – mantenuta a 160 °C per mezzo di resistenze collegate ad un variatore di tensione – ad una valvola campionatrice automatica riscaldata anch'essa a 160 °C. A opportuni intervalli di tempo la valvola viene attivata, prelevando un campione di effluente dal reattore e inviandolo al gas-cromatografo per l'analisi; nel periodo in cui la valvola è a riposo i gas uscenti dal reattore vengono inviati, attraverso la linea calda, direttamente allo scarico.

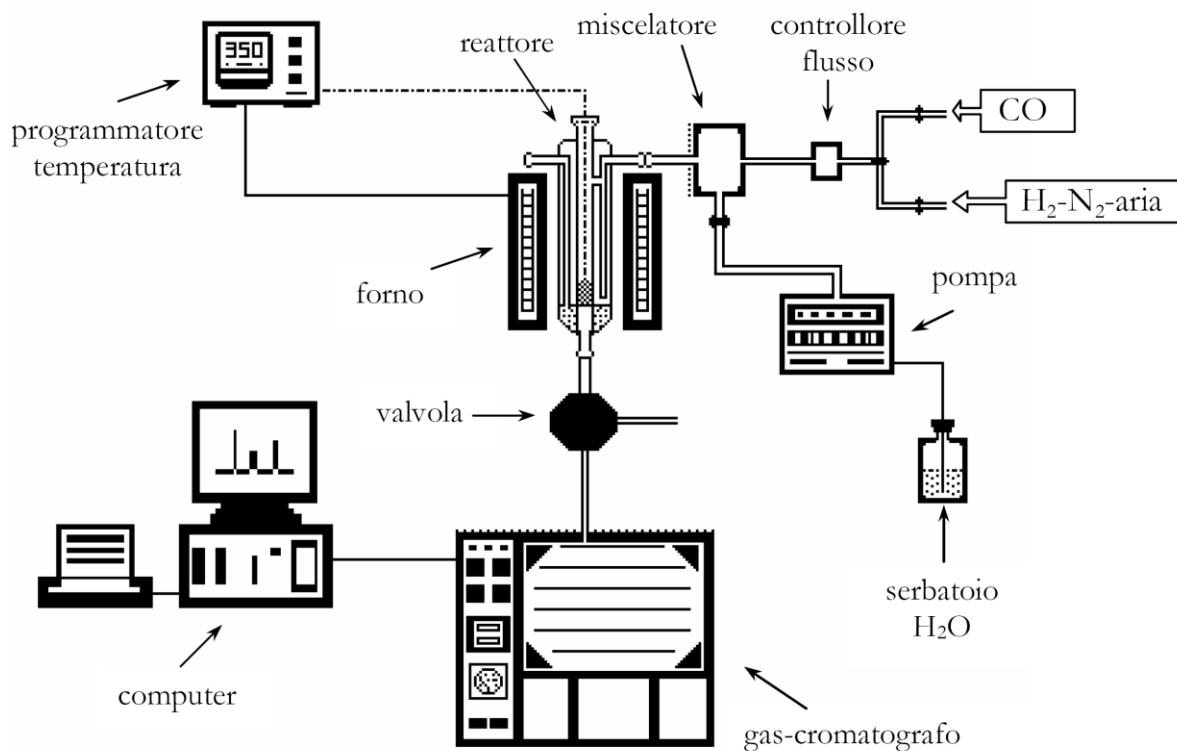


Figura 23. Schema dell'apparecchiatura utilizzata per le prove catalitiche

### C3.2 Conduzione delle prove

Le prove catalitiche vengono condotte su 150 mg di catalizzatore, preventivamente ridotto in polvere, miscelati con 100 mg di quarzo (entrambi di granulometria di 40-80 mesh) e depositati su 150 mg di letto di quarzo (40-120 mesh) per evitare fenomeni di trascinamento del catalizzatore da parte dell'acqua. La miscela reagente è costituita da: 15.1 % mol CO, 39.6 % mol H<sub>2</sub>O, carrier N<sub>2</sub>, il flusso totale dei gas è di 25 ml/min, equivalente ad una velocità spaziale (GHSV) di 10 000 ml/g·h. Prima della reazione i catalizzatori vengono attivati *in-situ* in flusso di azoto a 500 °C per 6 ore. I test catalitici vengono eseguiti a pressione atmosferica in un ampio intervallo di temperature, tra 200 e 400 °C, prelevando il campione un'ora dopo il raggiungimento dell'equilibrio termico. L'analisi in linea dei gas in uscita dal reattore viene effettuata utilizzando un gas-cromatografo HP 6890 PLUS dotato di colonna capillare in silice fusa (Carboxen<sup>TM</sup> 1010 Plot, Supelco) e rivelatore TCD con He come gas di trasporto. Il segnale proveniente dal TCD viene elaborato da un computer che mediante un software di gestione (Chem-Station, Agilent Technologies) controlla l'intera procedura analitica e fornisce la composizione percentuale della miscela uscente dal reattore. Da tali dati viene calcolata la conversione del CO, utilizzata per descrivere il comportamento catalitico dei sistemi in esame.

### C3.3 Risultati catalitici

I risultati dei test catalitici eseguiti sui campioni WGS\_Pt e WGS\_Fe-Cr sono riassunti in Figura 24. Nelle condizioni sperimentali utilizzate, il sistema WGS\_Fe-Cr risulta più attivo del campione WGS\_Pt nell'intervallo di temperature 200-300 °C, mentre le prestazioni dei due catalizzatori sono praticamente coincidenti ad alta temperatura. La scarsa attività a bassa temperatura del sistema a base di Platino è in parte imputabile al fatto che una porzione significativa della polvere con cui è stato caricato il reattore, ottenuta polverizzando i pellet, è costituita dal supporto inerte di allumina.

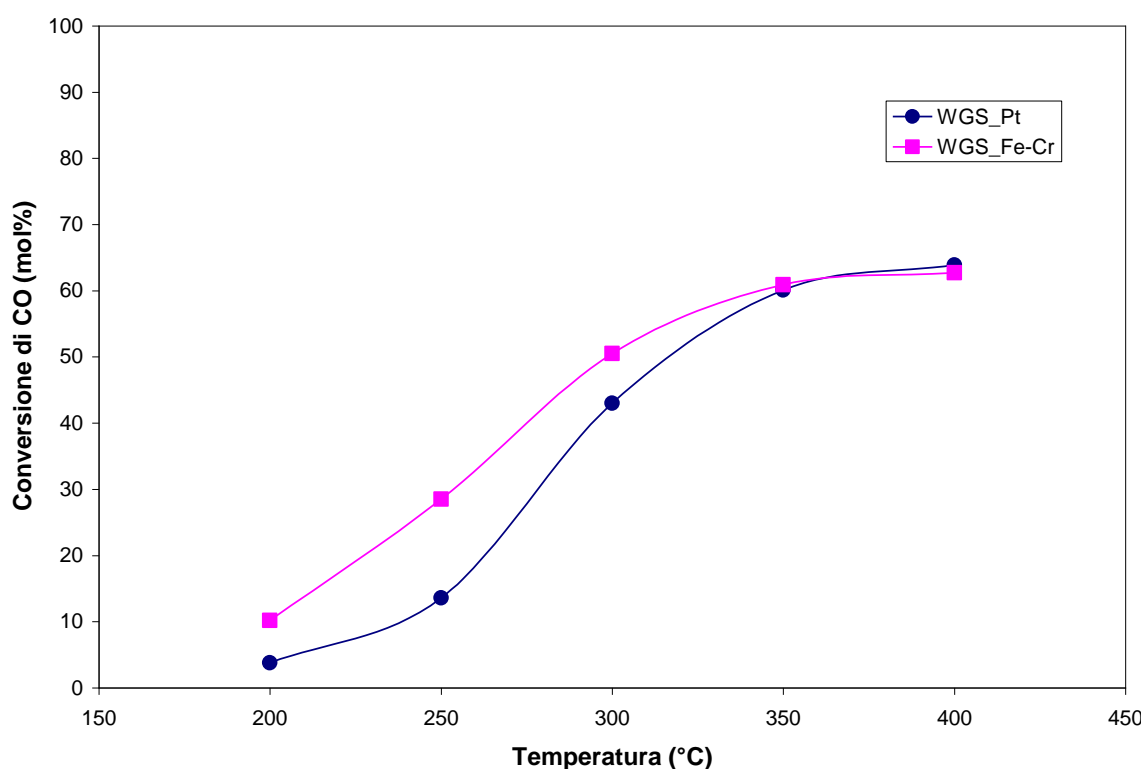


Figura 24. Attività catalitica per i campioni WGS\_Pt e WGS\_Fe-Cr