



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Alimentazione di celle a carbonati fusi con biogas: sperimentazione dei processi e progettazione di un sistema completo digestore/clean-up; prove in cella con gas simulati, con componenti sia tradizionali che innovativi.

Abbattimento di H<sub>2</sub>S mediante adsorbimento  
Studio sperimentale

*G. Monteleone, M. De Francesco, S. Galli, M. Marchetti, V. Naticchioni*

ALIMENTAZIONE DI CELLE A CARBONATI FUSI CON BIOGAS: SPERIMENTAZIONE DEI PROCESSI E PROGETTAZIONE DI UN SISTEMA COMPLETO DIGESTORE/CLEAN-UP; PROVE IN CELLA CON GAS SIMULATI, CON COMPONENTI SIA TRADIZIONALI CHE INNOVATIVI. ABBATTIMENTO DI H<sub>2</sub>S MEDIANTE ADSORBIMENTO. STUDIO SPERIMENTALE

G. Monteleone, M. De Francesco, S. Galli, M. Marchetti, ENEA

V. Naticchioni, Università di Roma "La Sapienza" – Dip. Ing. Chimica, Materiali e Ambiente

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con utilizzo di biogas e biomasse

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

# **INDICE**

1. **Introduzione**
2. **Descrizione dell'apparato sperimentale**
  - 2.1 **Stazione Sperimentale**
  - 2.2 **Analisi della Composizione**
  - 2.3 **Il Sistema di Acquisizione Dati**
3. **Risultati Sperimentali**
  - 3.1 **Caratterizzazione Chimico-Fisica**
  - 3.2 **Preparazione campioni e condizioni operative**
  - 3.3 **Confronto tra capacità di adsorbimento di vari carboni**
  - 3.4 **Prove a diverse velocità spaziali**
  - 3.5 **Prove di rigenerazione**
4. **Test preliminari su nuovi materiali sintetizzati**
  - 4.1 **Introduzione**
  - 4.2 **Procedura di sintesi**
  - 4.3 **Risultati sperimentali**
5. **Conclusioni**

## **Bibliografia**

## 1 INTRODUZIONE

Il presente rapporto si riferisce alle attività sperimentali, relative allo studio di processi di rimozione dei composti dello zolfo, condotte nell'ambito del progetto CERSE - Tema di ricerca 5.2.5.11 "Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative", Linea C. **Alimentazione di celle a carbonati fusi con biogas: sperimentazione dei processi e progettazione di un sistema completo digestore/clean-up; prove in cella con gas simulati, con componenti sia tradizionali che innovativi.**

All'interno del rapporto sono riportati dettagli costruttivi della stazione sperimentale realizzata, procedure di prova seguite e risultati sperimentali ottenuti.

## 2 DESCRIZIONE DELL'APPARATO SPERIMENTALE

### 2.1 Stazione sperimentale

L'apparato sperimentale per lo studio del processo di adsorbimento dell' $H_2S$  è stato appositamente progettato e realizzato all'interno del progetto, utilizzando per lo scopo strumenti ed apparecchiature realizzate in materiali inerti all' $H_2S$ . Questo per evitare che tale composto, estremamente reattivo interagisse con i materiali costituenti le attrezzature sperimentali, alterando i dati misurati. In particolare tutte le linee a contatto con l' $H_2S$  sono state realizzate in *sulfinert*<sup>®</sup> ed il reattore in quarzo.

In fig. 2.1.1 si riporta lo schema della stazione sperimentale.

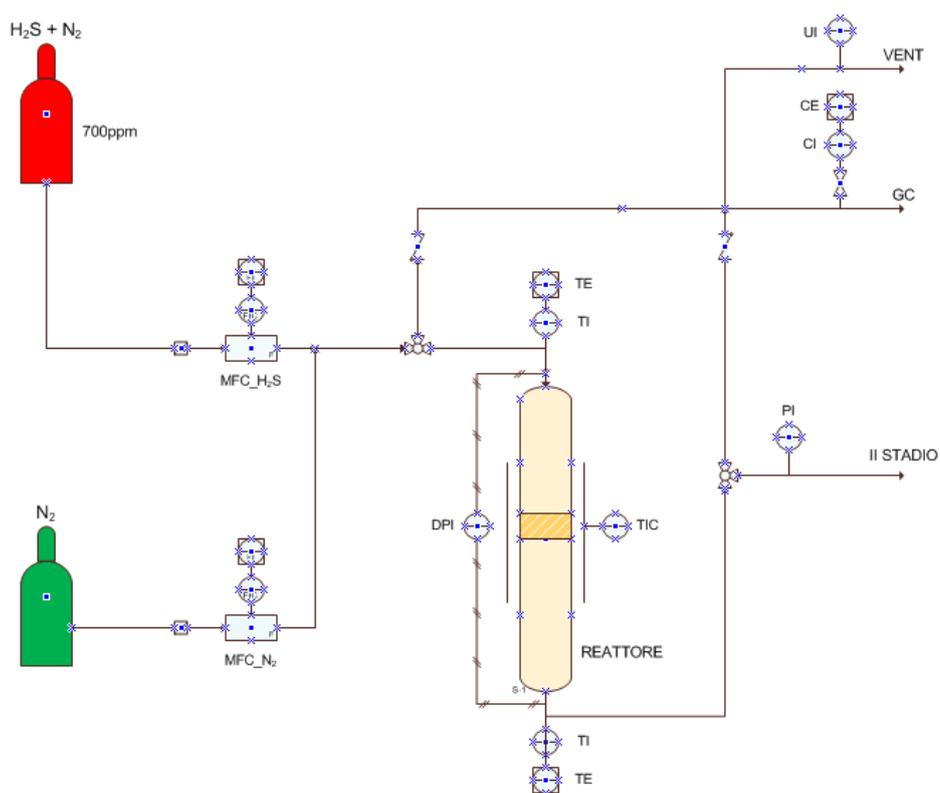


Fig 2.1.1 Schema stazione sperimentale

Il cuore della stazione sperimentale è costituito da un reattore cilindrico di quarzo, con diametro interno di 1.5 cm ed altezza di 30 cm. Al suo interno è posizionato un setto poroso con maglie da 150 $\mu$ , che sostiene il letto di polvere da testare; a monte e a valle del letto è posto un rilevatore di pressione differenziale, per la misura delle perdite di carico incontrate dal gas nel processo di adsorbimento e per evidenziare eventuali impaccamenti, ostruzioni, intasamenti. Nel reattore sono state inserite, inoltre, due termocoppie: la prima è posizionata all'interno del letto adsorbente per misurare la temperatura raggiunta dal carbone nella fase di rigenerazione e per rilevare l'eventuale presenza di reazioni esotermiche, qualora non si verificasse adsorbimento puro; la seconda è posta a valle del letto e misura la temperatura in uscita del gas. Il reattore è riscaldato mediante una fascia riscaldante a resistenza, la cui temperatura può essere controllata fino a 300°C circa.

La miscela gassosa, costituita da N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, è preparata a partire da 2 bombole (una contenente azoto puro, l'altra una miscela di H<sub>2</sub>S in N<sub>2</sub> a concentrazione nota) e viene mandata al reattore da 2 misuratori/controllori di portata, ai quali sono stati anteposti due filtri a cestello. Le portate variano tra 0 e 200ml/min.

Durante la preparazione della miscela il reattore viene bypassato azionando un elettrovalvola a tre vie e misurando la concentrazione di H<sub>2</sub>S; vengono effettuate, inoltre, misure di umidità, in uscita del reattore per valutare l'eventuale formazione di H<sub>2</sub>O nel letto di carbone.

Le linee sono interamente realizzate in *sulfinert*<sup>®</sup>, acciaio inossidabile rivestito internamente in silice, che funge da barriera ed impedisce ai composti attivi (H<sub>2</sub>S) di reagire o dare adsorbimento sull'acciaio.

## **2.2 Analisi della composizione**

La composizione del gas è analizzata in parallelo mediante un gascromatografo e da un rilevatore **elettrochimico**. Le misure di concentrazione devono essere molto accurate, sia in ingresso, sia soprattutto in uscita al reattore: per questo si utilizzano 2 sistemi di misura. Il gascromatografo fornisce dati molto accurati anche al di sotto di 0.1 ppm di H<sub>2</sub>S, ma in maniera discontinua (1 misura ogni 5 min. circa); il rilevatore elettrolitico, a fronte di un errore maggiore (10% del fondo scala), fornisce misure in continuo (1 misura ogni secondo, circa).

## **2.3 Il sistema di acquisizione dati**

Per poter monitorare e registrare i dati acquisiti dagli strumenti presenti sull'impianto, è utilizzato un sistema di acquisizione dati che consente di convertire i segnali analogici rilevati dai sensori in valori numerici resi accessibili all'operatore attraverso un'apposita interfaccia. Nel caso specifico è utilizzato un Data Logger Agilent HP 75000. La conversione avviene attraverso delle schede multiplexer, connesse a dei moduli terminali, a cui sono collegati i cavi degli strumenti di misura.

Nella tabella seguente (Tab 2.1) è riportato lo schema dei vari segnali acquisiti dal Data Logger:

Tab. 2.3.1 Elenco segnali acquisiti

nome	canale	funzione	segnale	Conversione
T up	0	Temperature nel letto	1-5V	°C
T down	1	Temperatura gas uscente	1-5V	°C
MFC N <sub>2</sub>	2	Portata N <sub>2</sub> entrante	4-20mA	0-200 ml/min
MFC H <sub>2</sub> S	3	Portata (N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S) entrante	4-20mA	0-200 ml/min
RH	4	Umidità relativa uscente	1-5V	g/m <sup>3</sup>
P abs	5	Pressione assoluta	1-5V	Bar
$\Delta P$	6	Perdite di carico nel letto	1-5V	0-200 ml/min
C H <sub>2</sub> S	7	Concentrazione H <sub>2</sub> S out	1-5V	0-200 ml/min

Per il monitoraggio e la gestione dei dati acquisiti, è utilizzato un SW apposito che riconosce i valori dei segnali in ingresso e li converte, in tempo reale in unità di misura ingegneristiche. Attraverso tale SW, Vee Agilent, è stata creata una interfaccia grafica per la gestione da parte dell'operatore dell'apparato sperimentale. Attraverso il SW stesso inoltre i dati acquisiti sono registrati e memorizzati su files formato *excel*. In fig. 2.3.1 si riporta un'immagine dell'interfaccia grafica realizzata.

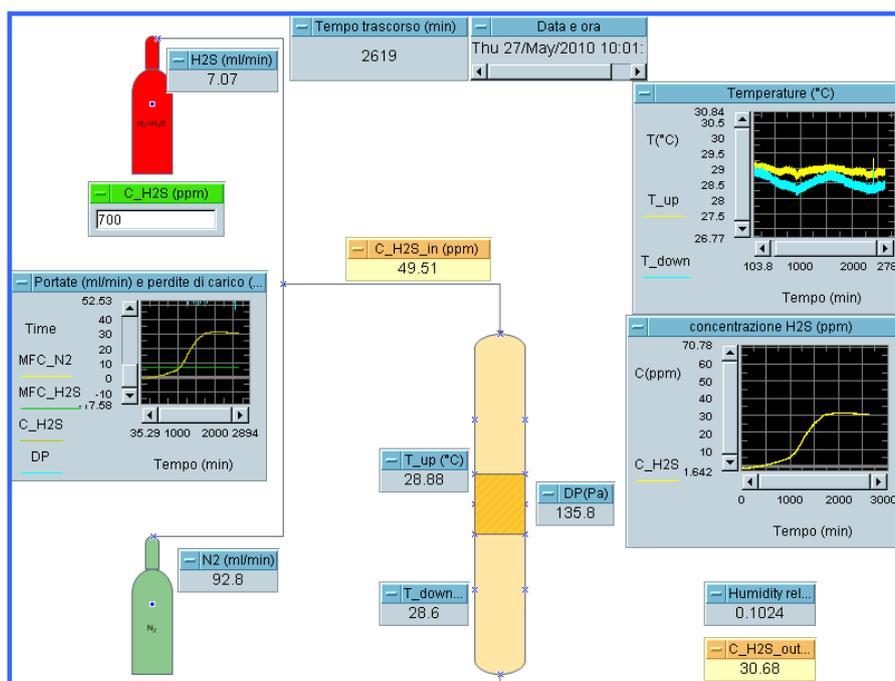


Fig 2.2.1 Sistema di acquisizione dati - Interfaccia grafica

### 3 RISULTATI SPERIMENTALI

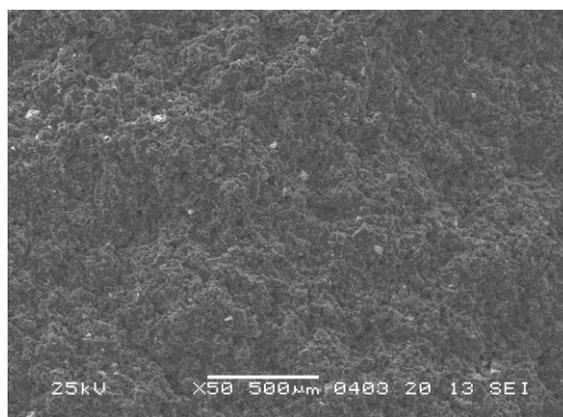
#### 3.1 Caratterizzazione Chimico-Fisica

Al fine di conoscere le caratteristiche morfologiche, chimico-fisiche dei campioni e di monitorarne eventuali cambiamenti dovuti a pretrattamenti e reazioni, tutti i campioni sono stati sottoposti ad analisi:

- diffraattometrica
- porosimetrca
- termogravimetrica
- Microscopica (SEM)
- Spettrofotometrica (EDX)

##### 3.1.1 Sicav SV40

Il campione SV40 è un carbone attivo amorfo (Fig. 3.1.1) a carattere alcalino, prodotto dalla Sicav in cilindretti estrusi aventi diametro di 3-4 mm e lunghezza variabile.



*Fig 3.1.1 Immagine al SEM di un carbone SV40*

Dalle analisi porosimetriche condotte sul campione è risultata una superficie specifica di  $923 \text{ m}^2/\text{g}$ , equamente divisa tra area esterna ( $475 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ed area interna ai pori ( $448 \text{ m}^2/\text{g}$ ). L'andamento delle isoterme di adsorbimento (Fig. 3.1.2) mostra una ripida salita della quantità di gas adsorbita per bassi valori di pressione relativa indicando una marcata componente microporosa. Per valori di  $P/P_0 < 0.4$  si nota la presenza di un'isteresi legata alla componente mesoporosa del materiale che presenta una distribuzione del diametro dei pori  $< 30 \text{ \AA}$ .

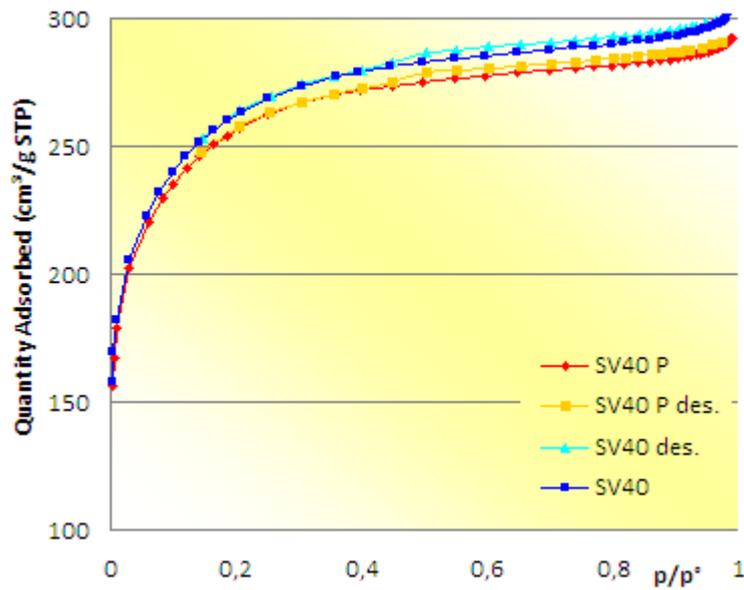


Fig 3.1.2 Isotherme di adsorbimento-desorbimento del carbone SV40 tal quale e pretrattato

Il pretrattamento del campione (riscaldamento a 150°C per 1h30' e a 300°C per 1h in flusso d'azoto) comporta una leggera diminuzione dell'area specifica (905 m<sup>2</sup>/g) dovuta alla perdita di sostanze volatili, ma non dà luogo a modificazioni strutturali, come confermano i diagrammi termo gravimetrici (Fig. 3.1.3).

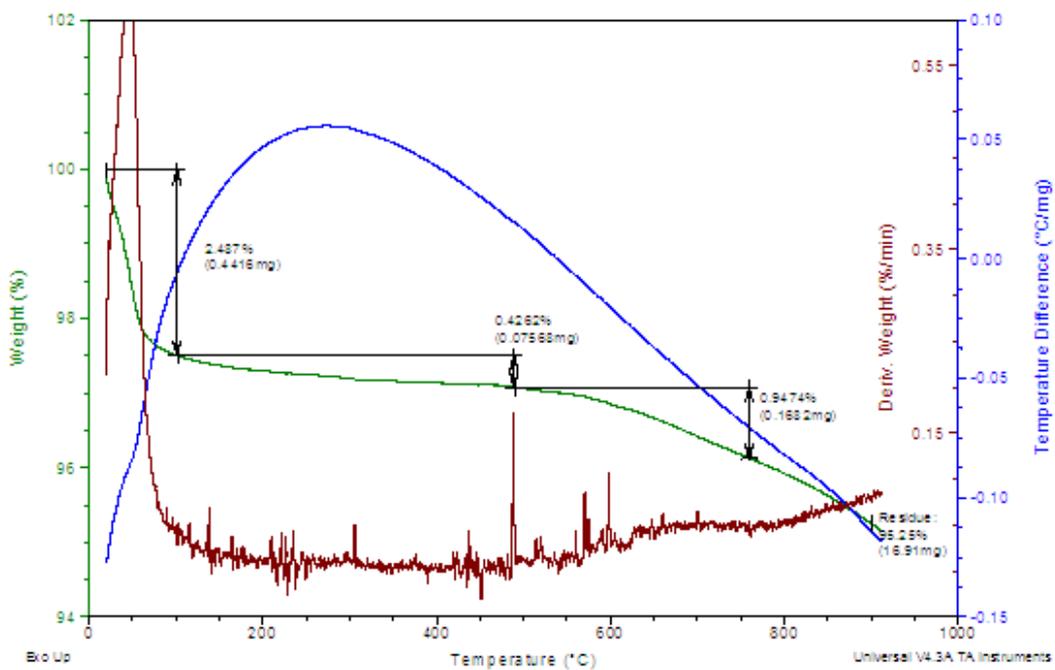


Fig 3.1.3 Analisi TGA-DSC su carbone SV40

L'analisi termogravimetrica mostra una diminuzione del peso del campione del 2.5%, a temperature comprese tra 80 e 120°C tipiche della perdita di umidità che peraltro inizia già a temperatura ambiente ed il residuo a 900°C risulta pari al 95.3 %. Gli spikes della TGA non indicano perdite di peso ma sono legati al movimento tra i grani del campione.

La microanalisi eseguita durante l'acquisizione delle immagini SEM mostra che questo carbone presenta piccole quantità di zolfo dovuto presumibilmente a inquinamento atmosferico, ferro e alluminio, probabili tracce dei processi di produzione ed estrusione.

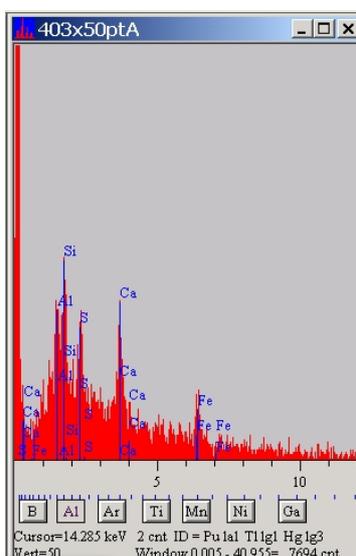


Fig. 3.1.4 Spettro della microanalisi del campione SV40

### 3.1.2 Sicav SI30K

L'SI30K (Fig 3.1.5) è un carbone attivo prodotto dalla Sicav, analogo del carbone SV40, ma impregnato con KOH al 10% e pertanto presenta un carattere fortemente alcalino ed è venduto come adsorbente per i composti acidi.

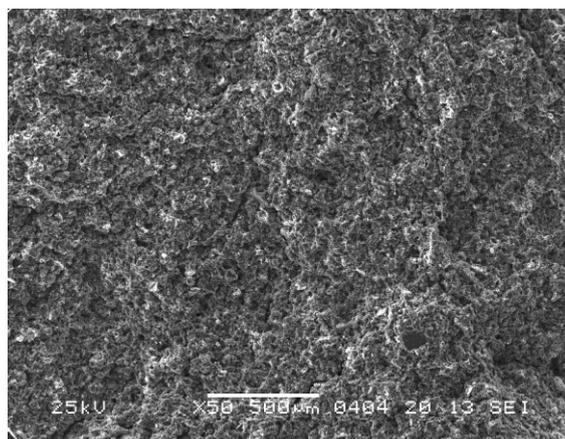


Fig 3.1.5 Immagine al SEM del carbone SI30K

Dall'analisi porosimetrica non si notano sostanziali differenze della superficie specifica fra il campione tal quale e quello pretrattato: il primo presenta una superficie specifica di  $694 \text{ m}^2/\text{g}$  (di cui  $323 \text{ m}^2/\text{g}$  è l'area interna ai pori), mentre il secondo ha una superficie specifica di  $689 \text{ m}^2/\text{g}$  (di cui  $349 \text{ m}^2/\text{g}$  come area interna). Anche in questo caso l'andamento delle isoterme di adsorbimento-desorbimento (Fig. 3.1.6) mostra la presenza di un ciclo di isteresi dovuto alla presenza di mesopori che non vengono ostruiti dalla presenza di KOH.

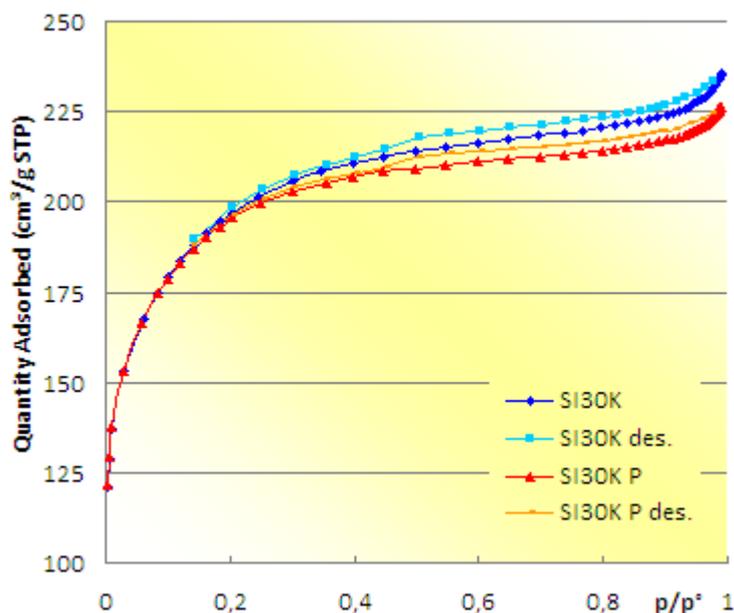


Fig 3.1.6 Isotherme di adsorbimento-desorbimento dei campioni SI30K tal quale e pretrattato

L'effetto del pretrattamento risulta, come si vedrà in seguito, estremamente dannoso, in quanto riduce drasticamente la capacità adsorbente del carbone. Il pretrattamento elimina infatti gran parte dei gruppi OH<sup>-</sup> presenti sulla superficie del carbone e responsabili del sequestro dei composti acidi.

L'analisi termogravimetrica (Fig. 3.1.7) mostra come il campione perda circa il 16% del suo peso a seguito del riscaldamento, contro il 2.5% del campione non impregnato, ciò è legato oltre che alla perdita di umidità, alla decomposizione di ossidi e carbonati di potassio presenti in superficie.

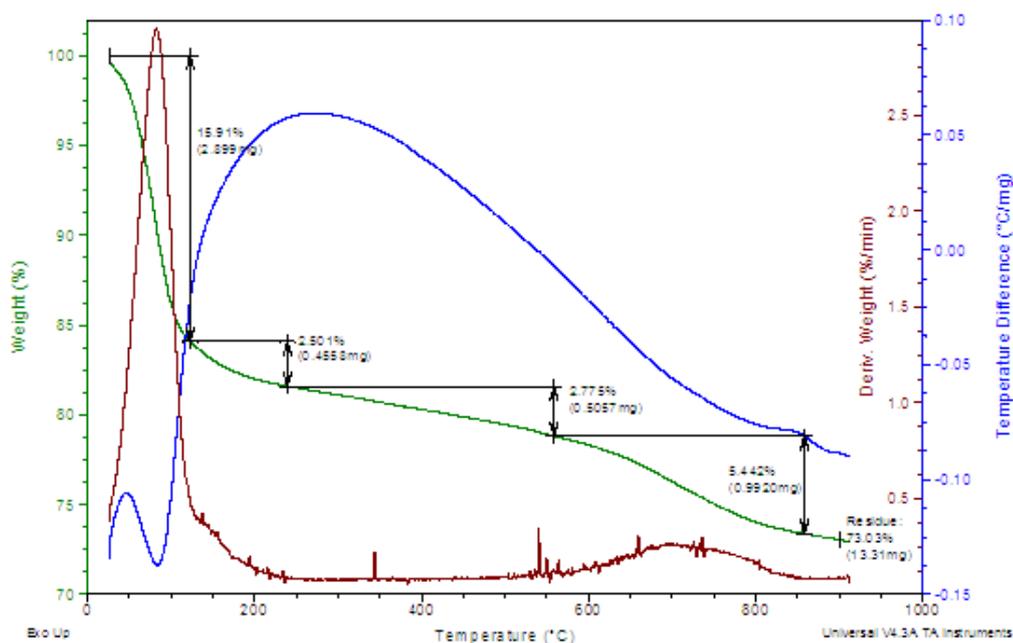


Fig 3.1.7 Analisi TGA-DSC del carbone SI30K

La microanalisi (Fig. 3.1.8) condotta durante l'acquisizione delle immagini SEM ha rilevato una considerevole componente di potassio come atteso insieme a piccole quantità di ferro, zolfo e alluminio anche in questo caso imputabili ai processi di produzione ed estrusione.

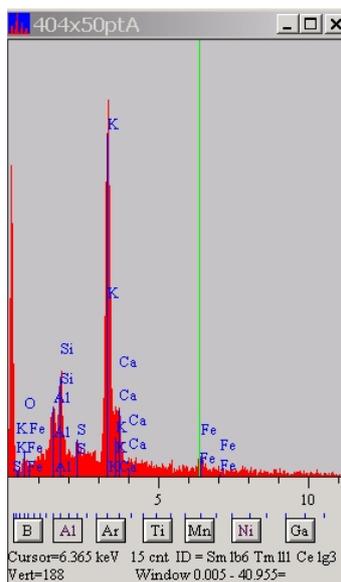


Fig. 3.1.8 Spettro della microanalisi del campione SI30K

### 3.1.3 Merck

Il carbone attivo prodotto dalla Merck è amorfo come gli altri con una superficie più liscia, ha caratteristiche acide e viene venduto in pellets con diametro 2-3 mm e lunghezza variabile. In Fig. 3.1.9 è riportata un'immagine SEM del campione in pellets.

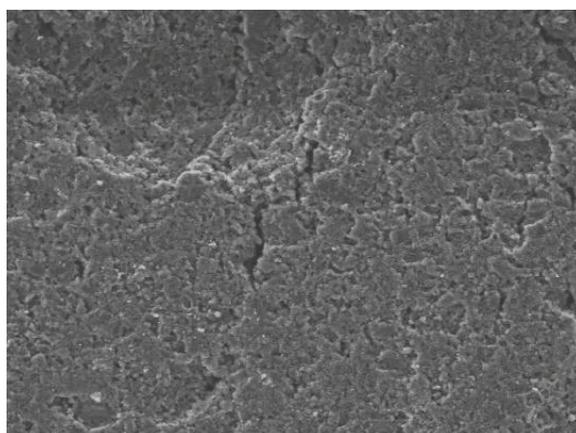


Fig. 3.1.9 Immagine al SEM di un carbone acido Merck

L'analisi porosimetrica conferma il dato dell'area specifica fornita dal produttore. Tale superficie specifica del campione tal quale ( $1203 \text{ m}^2/\text{g}$ ) risulta leggermente superiore a quella del campione pretrattato; in entrambi i casi l'area interna ai pori è nettamente inferiore alla superficie esterna ( $472 \text{ m}^2/\text{g}$  contro  $731 \text{ m}^2/\text{g}$  nel campione tal quale,  $456 \text{ m}^2/\text{g}$  contro  $735 \text{ m}^2/\text{g}$  nel campione pretrattato) (Fig. 3.1.10). Anche per questo campione è presente una piccola isteresi indicante una componente mesoporosa del campione.

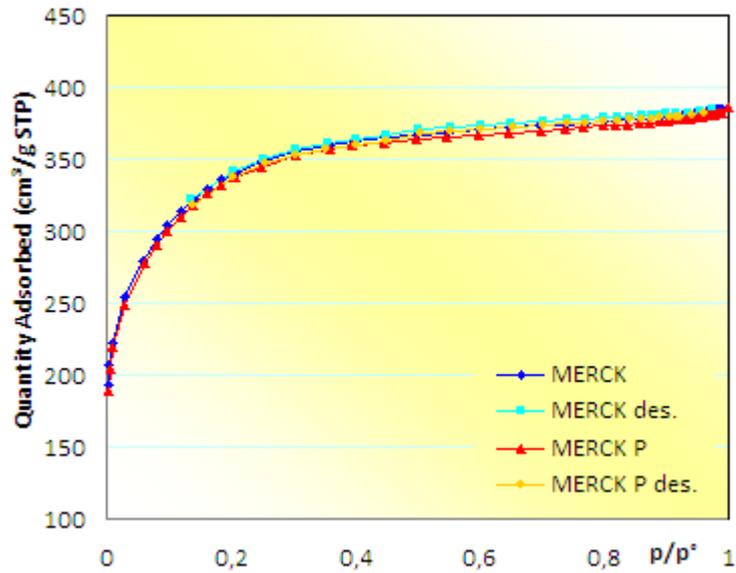


Fig 3.1.10 curve di adsorbimento-desorbimento del carbone MERCK tal quale e pretrattato

La microanalisi condotta sul carbone acido Merck mostra la presenza di una discreta quantità di ferro, alluminio, silicio e zolfo (Fig. 3.1.11).

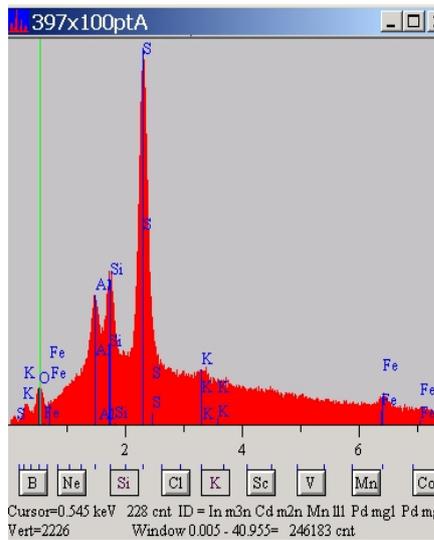
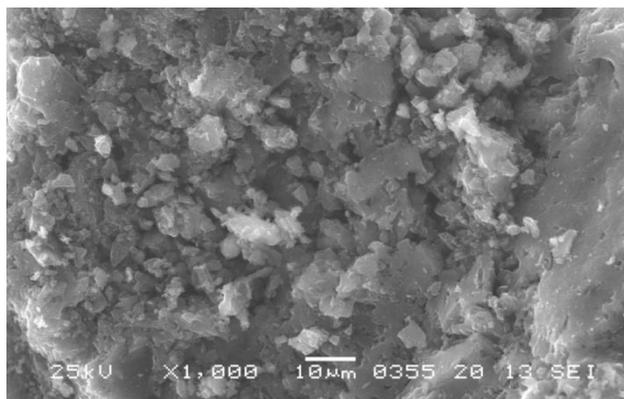


Fig. 3.1.11 Spettro della microanalisi del campione Merck.

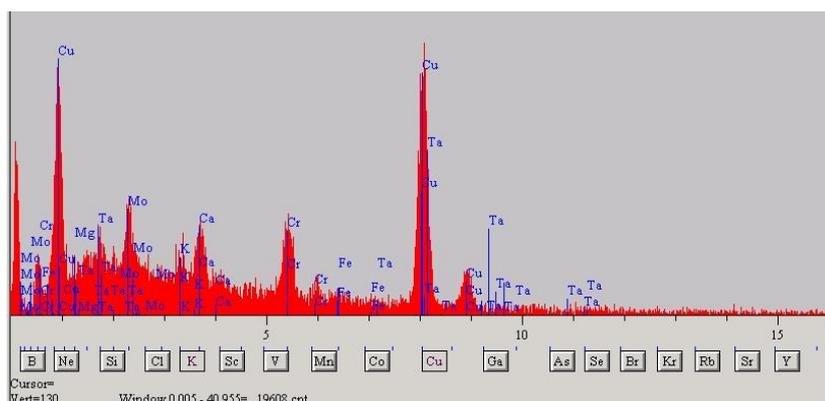
### 3.1.4 Norit RGM3

L'RGM3 è un carbone attivo amorfo prodotto dalla Norit. Come si vede dall'immagine SEM (Fig 3.1.12) questo carbone presenta una morfologia del tutto differente dai campioni Sicav. Esso è caratterizzato da aggregati lamellari tipici dei carboni mentre i campioni Sicav presentano aggregati granulari.



*Fig 3.1.11 Immagine al SEM di un carbone RGM3*

È impregnato con metalli pesanti ( $\text{Cu}^{\text{II}} < 8\%$  e  $\text{Cr}^{\text{VI}} < 4\%$ ) come certifica il fornitore e conferma la microanalisi. Lo spettro raccolto, riportato in Fig. 3.1.13 evidenzia anche la presenza di Fe, Mo e Ca, omogeneamente distribuiti.



*Fig.3.1.13 Spettro della microanalisi del campione RGM3*

La presenza di metalli, al massimo grado di ossidazione, sulla superficie del carbone dovrebbe garantire un ottimo adsorbimento di tipo chimico, in grado di eliminare  $\text{H}_2\text{S}$  dalla corrente gassosa mediante reazioni di ossidoriduzione. È possibile, tuttavia, che tale carbone non sia perfettamente rigenerabile, se non a temperature molto elevate.

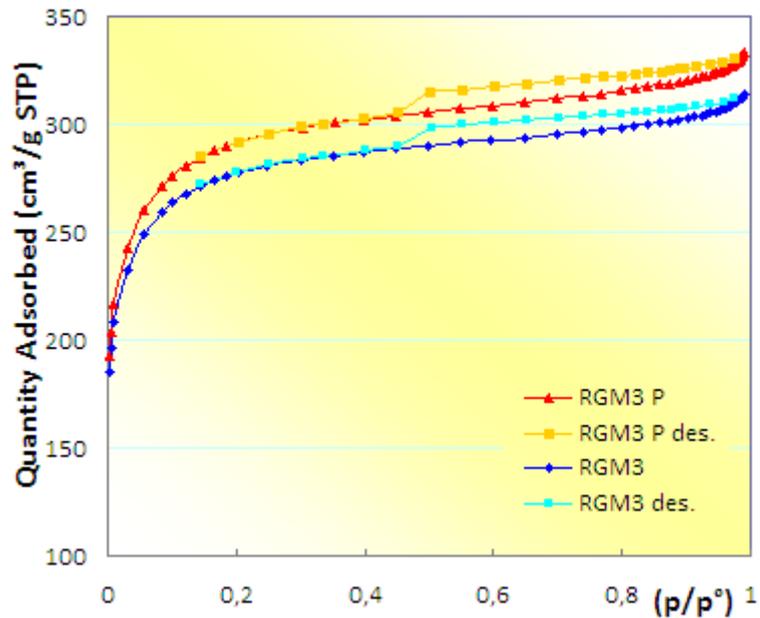


Fig 3.1.14 Curve di adsorbimento-desorbimento del carbone RGM3 tal quale e pretrattato

L'andamento delle isoterme di adsorbimento-desorbimento (Fig. 3.1.14) evidenziano una caratteristica fondamentale dell'RGM3 che è l'elevata area superficiale interna costituita da una marcata componente microporosa. Il campione tal quale ha una superficie specifica di  $978 \text{ m}^2/\text{g}$ , di cui  $684 \text{ m}^2/\text{g}$  come superficie interna; se pretrattato il carbone presenta una superficie specifica maggiore, pari a  $1026 \text{ m}^2/\text{g}$ , ma il valore della superficie interna resta pressoché inalterato. L'elevata microporosità, unita all'azione ossidante dei metalli, dovrebbe garantire una buona capacità adsorbente, soprattutto lavorando a velocità spaziali tali da consentire alla corrente gassosa di penetrare a fondo nei micropori.

L'analisi termica è stata condotta, in previsione di una possibile rigenerazione, sia in flusso di azoto (Fig. 3.1.15) che in flusso d'aria (Fig. 3.1.16). Nel primo caso si nota, dopo una brusca diminuzione di peso a circa  $100^\circ\text{C}$ , dovuta all'evaporazione dell'umidità, una perdita di peso costante, con un residuo pari a circa l'82% del campione iniziale.

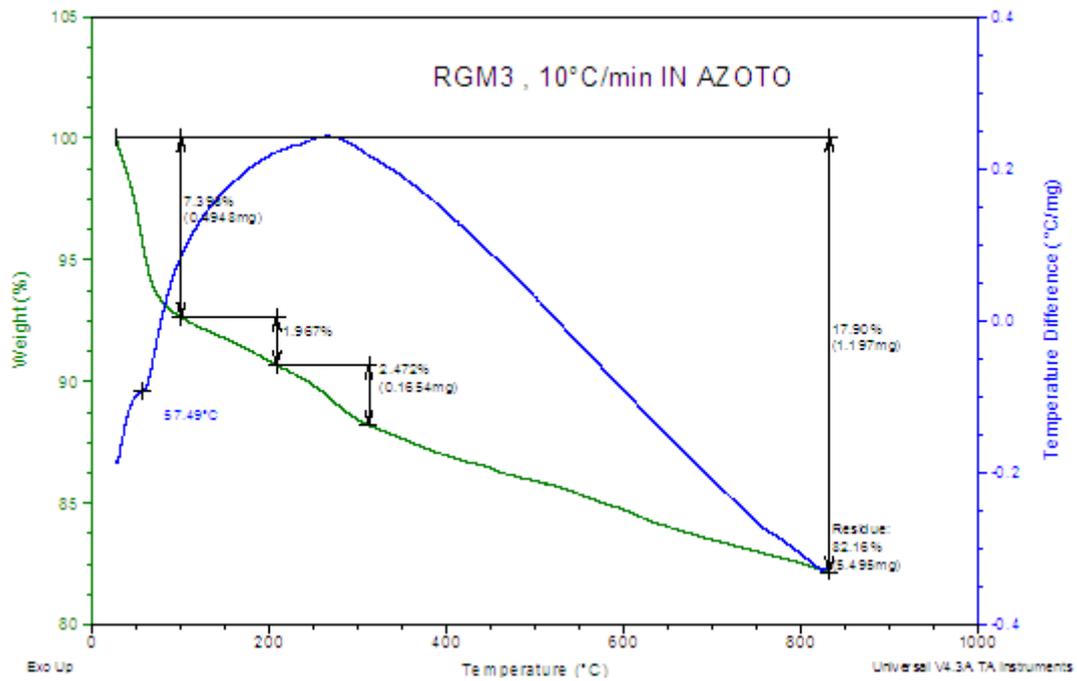


Fig 3.1.15 Analisi TGA-DSC in corrente d'azoto del carbone RGM3

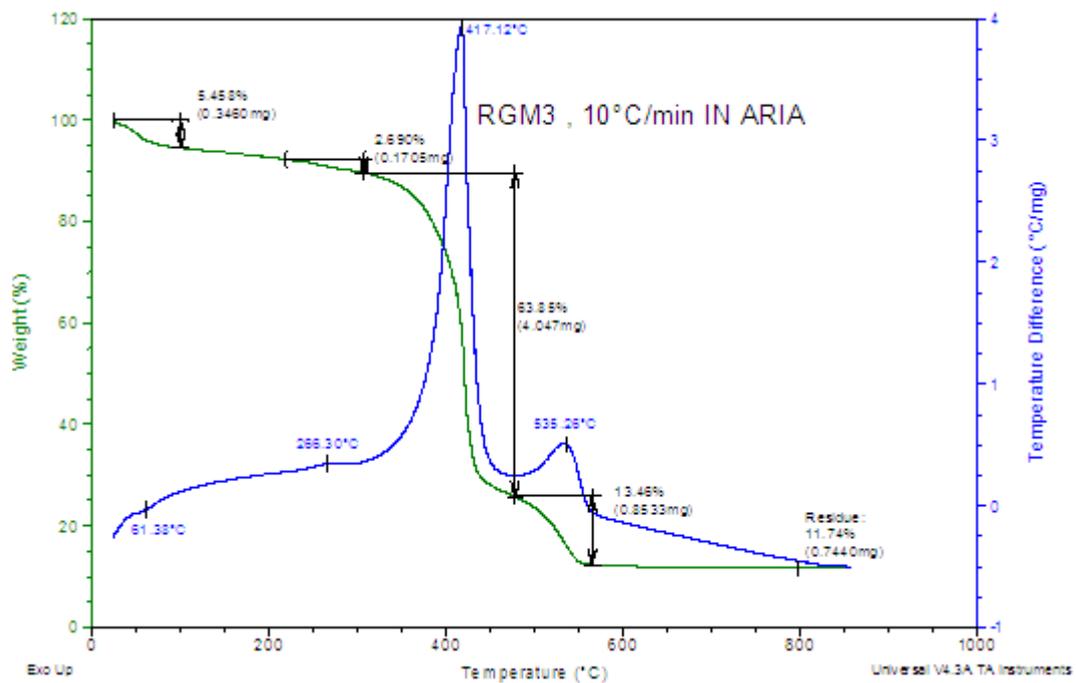


Fig 3.1.16 Analisi TGA-DSC in aria del carbone RGM3

L'analisi in flusso d'aria evidenzia, invece, una forte reazione esotermica a circa 417°C, che porta alla perdita di quasi il 64% del campione, dovuta al fatto che il polverino di carbonio brucia. Mentre la perdita che si registra intorno ai 550°C è legata alla decomposizione degli ossidi metallici presenti.

In tabella 3.1 sono riassunte tutte le caratteristiche salienti dei campioni selezionati per le prove di adsorbimento:

Tabella 3.1. Caratteristiche fondamentali dei carboni attivi selezionati

	<b>SV 40</b>	<b>S130K</b>	<b>RGM-3</b>	<b>Carbone Acido</b>
<b>Marca</b>	SICAV	SICAV	Norit	MERCK
<b>Dimensioni</b>	3-4 mm	d = 3 -4mm	3 mm	2-3 mm
<b>Tipologia</b>	Carbone Attivo	Carbone Attivo Impregnato con KOH	Carbone Attivo Impregnato con metalli	Carbone Attivo acido
<b>Composizione Datasheet</b>	no datasheet	KOH 10%	Cu <sup>II</sup> < 8% Cr <sup>VI</sup> < 4%	no datasheet
<b>Area Specifica (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	923	694	978	1203
<b>Area Specifica dopo pretrattamento (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	905	689	1026	1191
<b>Volume dei micropori (mL g<sup>-1</sup>)</b>	0.20	0.14	0.30	0.20
<b>Acidità (n°<sub>eq</sub> H<sup>+</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	-	-	-	0.79
<b>Basicità (n°<sub>eq</sub> H<sup>+</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	0.30	0.88	0.04	-
<b>Composizione XRF</b>	S, Fe, Al	K, Fe, Al	Cu, Cr, Ca, Mo, Fe	Fe, S, Si, Al
<b>Perdita di peso % dopo pretrattamento</b>	6,1	18,5	6,4	18,1
<b>SEM Polvere</b>	Aggregati granulari	Aggregati granulari	Aggregati lamellari	Aggregati granulari
<b>Applicazioni</b>	materiale adsorbente generico	Rimozione di mercaptani e gas acidi	Adsorbimento in gas con modeste quantità di composti solforati	Adsorbimento in processi di filtrazione

### **3.2 Preparazione dei campioni e condizioni operative**

A valle della caratterizzazione chimico-fisica i materiali selezionati (4 campioni di carbone attivo: SICAV SV40, SICAV SI30K, NORIT RGM3, MERCK) sono stati macinati in polvere e setacciati con diametro tra 255 e 350  $\mu\text{m}$ , al fine di ottenere il massimo sviluppo superficiale ed una dimensione compatibile con le apparecchiature sperimentali disponibili (setto poroso all'interno del reattore di quarzo p con diametro interno delle maglie pari a 150  $\mu\text{m}$ ).

I campioni sono stati provati sia tal quali sia a seguito di un trattamento termico (nel seguito identificati con le sigle NP e P).

Il trattamento termico è stato condotto in atmosfera inerte, seguendo due stadi:

- 1) a 120° C per 12 ore in flusso di azoto, e successivamente
- 2) a 300° C per 1 ora, sempre in flusso di azoto.

Nella tabella 3.1 sono riportate le principali caratteristiche chimiche e fisiche dei campioni selezionati.

I campioni selezionati sono stati sottoposti a prove dinamiche, mantenendoli sotto una corrente di flusso di azoto di 200 ml/min con una concentrazione di idrogeno solforato di 50 ppm.

Un primo screening tra i diversi materiali è stato effettuato lavorando con una velocità spaziale pari a 20000  $\text{h}^{-1}$  (GHSV = Gas Hourly Space Velocity, definita come rapporto adimensionale tra la portata di gas ed il volume del letto adsorbente), al fine di accelerare le prove di confronto tra carboni e di valutare l'adsorbimento con velocità superficiali più elevate.

Successivamente la velocità spaziale è stata ridotta a 10000 $\text{h}^{-1}$ , 5000 $\text{h}^{-1}$  e 1500 $\text{h}^{-1}$ , riducendo le portate gassose e/o aumentando la quantità di carbone.

Per ogni test sono stati caricati nel reattore in quarzo 300 mg (0.6 cc) circa di ciascun carbone attivo (per prove on GHSV di 1500  $\text{h}^{-1}$  e 5000  $\text{h}^{-1}$  sono stati impiegati circa 600 mg di carbone).

Tutte le prove sono state condotte a pressione atmosferica, mantenendo, attraverso una resistenza elettrica esterna, la temperatura nel reattore a 30 °C, per di evitare eventuali fluttuazioni della temperatura dovute all'ambiente.

### **3.3 Confronto tra capacità di adsorbimento di vari carboni**

La capacità di adsorbimento dei carboni attivi selezionati è stata valutata confrontando tra loro le così dette "curve di *breakthrough*", ottenute attraverso prove dinamiche in flusso di azoto contaminato con 50 ppm di H<sub>2</sub>S.

Tali curve sperimentali, del tipo di quella logistica o sigmoide, sono state ricavate mantnendo il campione di carbone sotto flusso fino al punto in cui la corrente uscente dal letto di carbone attivo non avesse una

concentrazione costante e sostanzialmente quasi uguale a quella entrante, indicando quindi la saturazione del campione di carbone attivo.

La figura 3.3.1 mostra gli andamenti nel tempo dell'adsorbimento della corrente di H<sub>2</sub>S in azoto sui vari carboni attivi provati. Sull'asse delle ordinate è riportato il rapporto tra la concentrazione di idrogeno solforato in uscita (c<sub>o</sub>) e quello in ingresso (c<sub>i</sub>).

Come atteso il peggior comportamento è stato mostrato dal carbone MERCK AC, sia trattato che non trattato. Infatti, malgrado la più elevate superficie specifica (1191-1203 m<sup>2</sup>/g) di questo carbone, l'effetto dell'acidità della superficie (vedi tab. 3.1), limita l'affinità con l'H<sub>2</sub>S.

Anche il carbone SICAV 40 non mostra delle buone prestazioni. In particolare si può notare come rispetto al SICAV 30K, sebbene abbia un'area superficiale più estesa, la capacità di adsorbimento sia notevolmente ridotta. In questo caso evidentemente la presenza del gruppo funzionale (il SICAV 30K è impregnato con KOH) ha un'influenza maggiore verso l'adsorbimento dell'H<sub>2</sub>S, rispetto all'area superficiale.

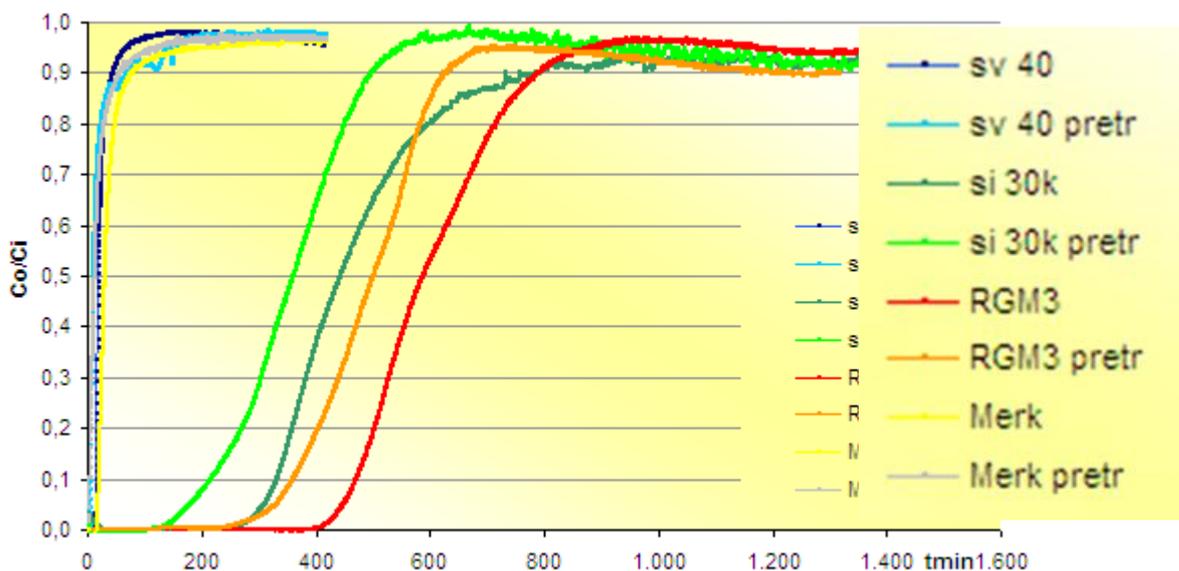


Fig 3.3.1 – Adsorbimento di H<sub>2</sub>S su carboni attivi : curve di breakthrough

(F<sub>N2</sub>=200 ml/min – 50 ppm H<sub>2</sub>S – 30 C – P= 1 bar)

La prestazione migliore è mostrata quindi dal NORIT RGM3 AC, conseguenza evidentemente sia dell'elevata superficie specifica sia della presenza di metalli (Cu<sup>II</sup> e Cr<sup>VI</sup>), che potrebbero presentare proprietà redox e favorire, in parallelo all'adsorbimento) la reazione di ossidazione dell'idrogeno solforato con formazione di solfuri.

La maggiore capacità di adsorbimento del campione non trattato (mostrato da parte di tutti i campioni) può trovare una spiegazione nella maggiore presenza di ossigeno sulla superficie disponibile per la reazione di ossidazione (H<sub>2</sub>S + ½ O<sub>2</sub> -> H<sub>2</sub>O + S) o nel ruolo svolto dall'acqua durante la rimozione dell'H<sub>2</sub>S, che sembra possa avere un effetto positivo favorendo la dissociazione dell'H<sub>2</sub>S.

Inoltre le dimensioni della struttura microporosa della superficie del RGM3 AC con pori di dimensioni a 10 Å potrebbero favorire la reattività nei confronti della molecola di H<sub>2</sub>S, che ha dimensioni simili.

### 3.4 Prove a diverse velocità spaziali

Come indicato nel par. precedente le prove di screening tra i vari materiali selezionati, sono state condotte ad elevate velocità spaziali (20000h<sup>-1</sup>), con l'obiettivo di ridurre la durata delle singole prove. Tali condizioni sono lontane dalle condizioni operative reali in processi di adsorbimento su carboni attivi.

Una volta individuato il carbone con capacità adsorbente migliore (Norit RGM3), si sono allora effettuate ulteriori prove dinamiche con questo carbone a velocità decrescenti, avvicinandosi via via ai valori di GHSV indicati dai produttori di carboni attivi (1000÷2000 h<sup>-1</sup>). Ciò che era atteso era un miglioramento delle prestazioni in virtù del fatto che, presentando tale carbone un'elevata microporosità, all'aumentare dei tempi di contattori sarebbe favorito anche un utilizzo della superficie interna dei pori da parte della corrente gassosa.

Sono state condotte prove di adsorbimento di H<sub>2</sub>S, sempre a concentrazione iniziale di 50 ppm, con velocità spaziali di 1500, 5000 e 10000 h<sup>-1</sup>. A 10000 h<sup>-1</sup> si è mantenuta una portata di gas di 200 ml/min, raddoppiando il quantitativo di carbone utilizzato (600 mg); nel secondo caso si è lavorato con 600 mg di carbone, portando la portata gassosa a 100 ml/min. infine, per ottenere la velocità spaziale di 1500 h<sup>-1</sup>, è stata inviata una portata di 30 ml/min, sempre caricando il reattore con circa 600 mg di carbone attivo.

Nella Fig. 3.4.1 sono riportate le curve di *breakthrough*, per il carbone RGM3 con le quattro 4 velocità spaziali.

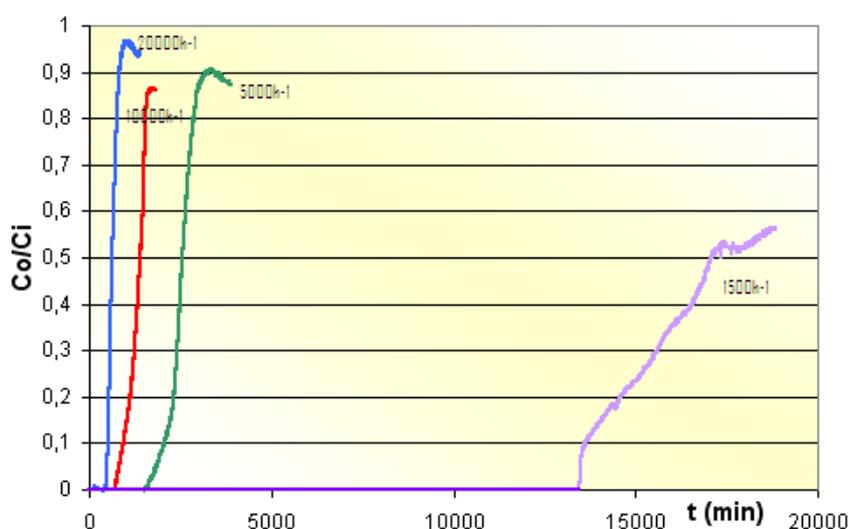


Fig 3.4.1 - Prove di adsorbimento su carbone RGM3 a diverse velocità spaziali

(F<sub>N2</sub>=200-600 ml/min – 50 ppm H<sub>2</sub>S – 30 C – P= 1 bar - 300-600 mg )

Si nota chiaramente (fig. 3.4.2) come la capacità adsorbente (definita come  $\text{g H}_2\text{S/g carbone}$ ) aumenti considerevolmente per alti tempi di permanenza nel reattore, in virtù della maggiore penetrazione del gas nella microporosità del carbone. In particolare la prova condotta alla velocità spaziale di circa  $1500 \text{ h}^{-1}$  è stata interrotta dopo circa 12 giorni, quando ancora il carbone non era del tutto saturo.

Si è passati da una capacità di adsorbimento operativa di  $1.71 \text{ g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{CA}}$  per velocità spaziale pari a  $20000 \text{ h}^{-1}$ , ad una di  $4.5 \text{ g}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{CA}}$  a velocità spaziale pari a circa  $1500 \text{ h}^{-1}$ . Questi valori sono stati ottenuti considerando una concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}$  uscente dallo stadio di adsorbimento pari a 5 ppm.

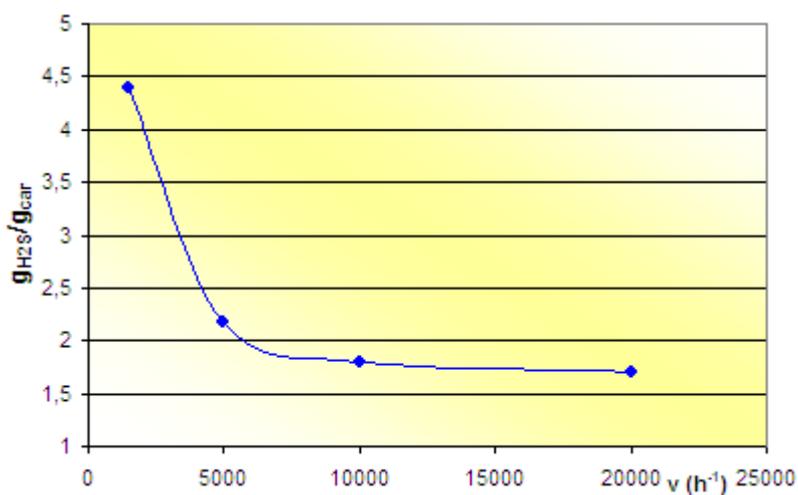


Fig.3.4.2 - Andamento della capacità adsorbente al variare della velocità spaziale

(carbone attivo RGM3 -  $F_{\text{N}_2}=200-600 \text{ ml/min}$  -  $50 \text{ ppm H}_2\text{S}$  -  $30 \text{ C}$  -  $P=1 \text{ bar}$ )

L'analisi BET (Fig. 3.4.3) condotta sui campioni esausti mostra una netta diminuzione della superficie specifica a seguito dell'adsorbimento condotto a basse velocità spaziali. Il campione che ha lavorato alla GHSV di  $1500 \text{ h}^{-1}$  presenta infatti una superficie specifica di  $786 \text{ m}^2/\text{g}$ , contro i  $956 \text{ m}^2/\text{g}$  di quello che aveva lavorato a  $20000 \text{ h}^{-1}$ ; anche il volume dei micropori risulta sensibilmente diminuito ( $0.249 \text{ cm}^3/\text{g}$  contro  $0.308 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).

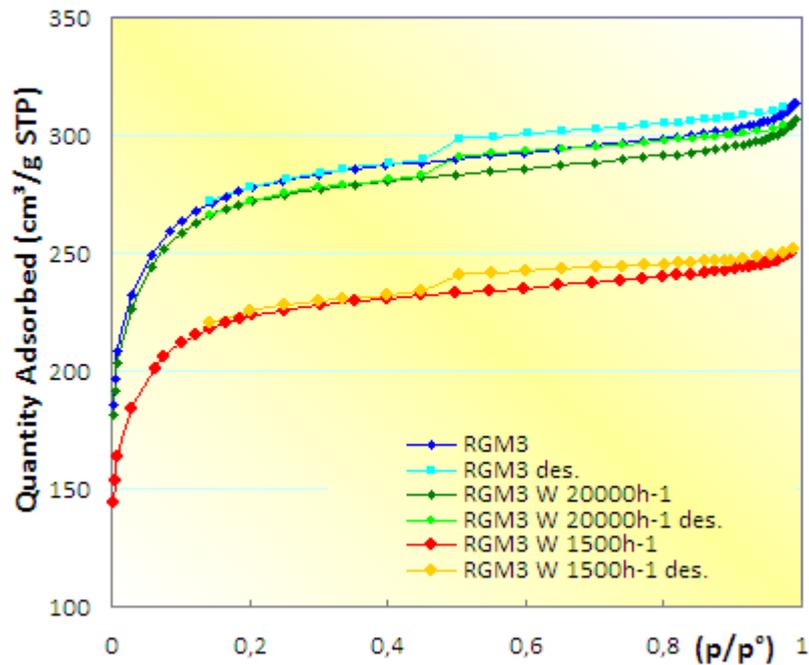


Fig. 3.4.3 Analisi BET dopo la lavorazione a diverse velocità spaziali

(carbone attivo RGM3 -  $F_{N_2}=200-600$  ml/min - 50 ppm  $H_2S$  - 30 C - P= 1 bar )

### 3.5 Prove di rigenerazione

Per poter utilizzare il carbone in un processo ciclico di rimozione dell' $H_2S$  è necessario verificare sperimentalmente la sua rigenerabilità. E' necessario premettere che in letteratura viene indicata una parziale rigenerabilità dei carboni attivi, la quale peggiora ad ogni ciclo.

Sono state condotte, a tal fine, delle prove di desorbimento in temperatura ed in flusso di aria e azoto sul carbone RGM3 che aveva lavorato alla velocità spaziale di  $20000 h^{-1}$ . Come analizzato in precedenza, questo carbone attivo, non dovrebbe essere completamente rigenerabile, in virtù della reazione di ossidazione dei metalli impregnati sul carbone, dei legami che si creano tra questi e lo zolfo e della caratteristica microporosità

La rigenerazione in-situ è stata condotta seguendo due procedure differenti: riscaldando il letto di carbone con una resistenza elettrica esterna e mantenendo un flusso di azoto, in un caso, e un flusso di aria nel secondo caso. La temperatura è stata aumentata alla velocità di circa  $10^\circ C/min$  fino a  $300^\circ C$  ed è stata mantenuta a tale valore per circa 4 ore.

I risultati dell'analisi BET, effettuata prima e dopo la rigenerazione sono riportati in fig. 3.5.1 per la rigenerazione con azoto e fig.3.5.2 con aria.

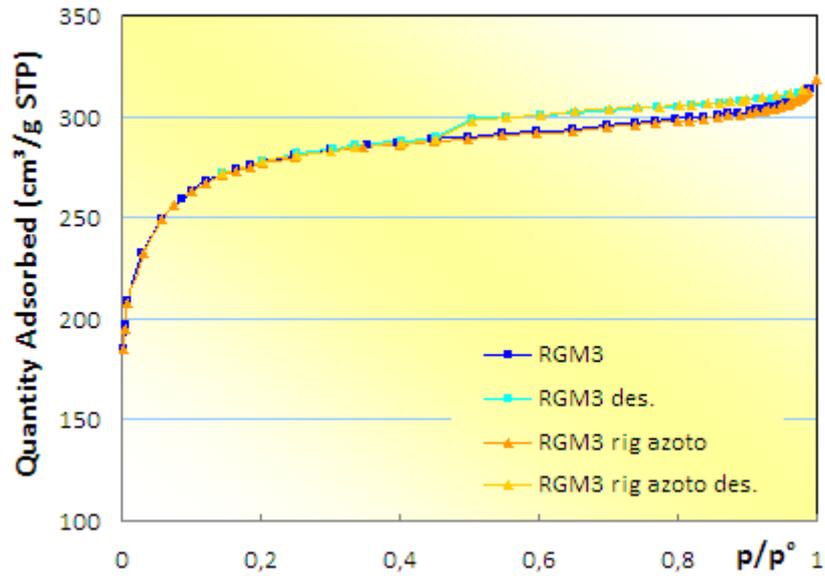


Fig. 3.5.1 Confronto BET prima e dopo la rigenerazione in flusso di azoto

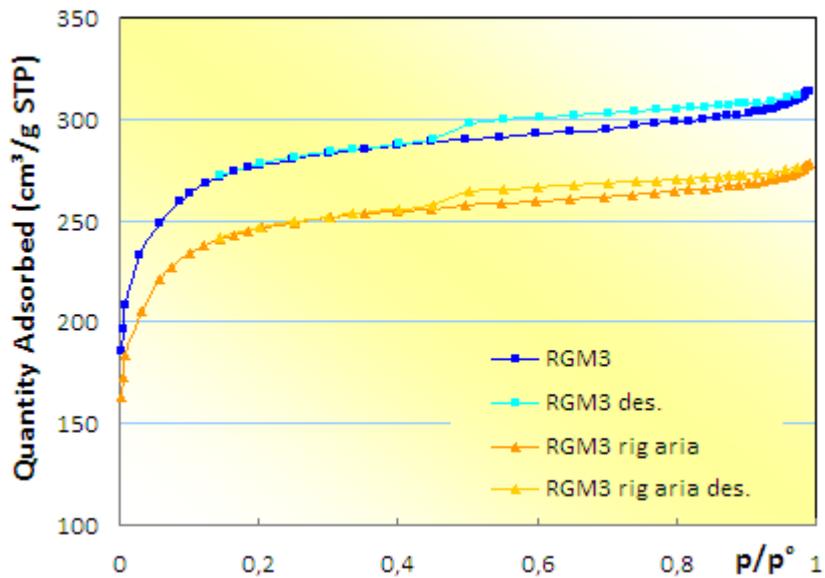


Fig. 3.5.2 Confronto BET prima e dopo la rigenerazione in flusso d'aria

Nel caso della rigenerazione con azoto (Fig. 3.5.1), risulta che il campione rigenerato presenta la stessa superficie specifica di quello vergine.

Nel caso della rigenerazione con aria, l'effetto dell'interazione dell'O<sub>2</sub> con i siti attivi superficiali del carbone provoca una diminuzione della superficie specifica (analisi BET di figura 3.5.2).

Il vantaggio di utilizzare aria, anziché azoto, sta nel fatto che l'ossigeno dovrebbe reagire con i composti dello zolfo formati dopo l'adsorbimento/ossidazione, liberando alcuni siti attivi; allo stesso tempo, però, si libera SO<sub>2</sub>, in concentrazioni tali da dover prevedere un sistema di abbattimento della SO<sub>2</sub> prodotta.

Come ulteriore verifica i campioni rigenerati sono stati testati nelle stesse condizioni di lavoro precedenti la rigenerazione (portata di gas pari a 200 ml/min, concentrazione di H<sub>2</sub>S pari a 50 ppm, peso carbone pari a 300 mg, velocità spaziale di circa 20000 h<sup>-1</sup>) ( Fig. 3.5.3).

Il campione rigenerato con azoto si è saturato in circa 2 h, contro le 13 h della prima prova: il carbone al secondo adsorbimento ha un'efficienza di 0.17 g<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>CA</sub> contro il valore di 1.71 g<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/g<sub>CA</sub> registrato al primo test (valori calcolati con le curve di *breakthrough* con una concentrazione di H<sub>2</sub>S uscente di 5 ppm).

La rigenerazione con aria fornisce invece risultati migliori, anche se il tempo in cui il gas uscente è esente da tracce di H<sub>2</sub>S si riduce comunque; inoltre si nota chiaramente un comportamento discontinuo a stadi nel desorbimento dell'H<sub>2</sub>S dal carbone, la cui struttura superficiale appare probabilmente modificata dall'adsorbimento/ossidazione e dalla successiva rigenerazione con flusso di ossigeno, rendendo dunque instabile il processo.

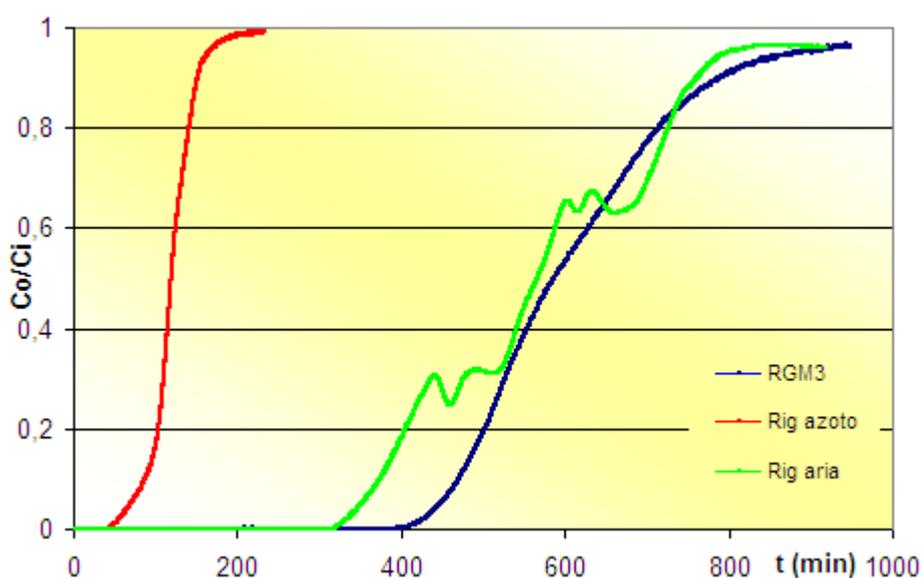


Fig. 3.5.3 - Confronto tra adsorbimento prima e dopo la rigenerazione con azoto ed aria  
(carbone attivo RGM3 -  $F_{N_2}=200$  ml/min - 50 ppm H<sub>2</sub>S - 30 C - P= 1 bar - 300 mg )

In parallelo alle prove di rigenerazione e adsorbimento sono state condotte analisi con la metodologia della fluorescenza a raggi X (tabella 3.5.1), sul carbone utilizzato.

Tabella 3.5.1 - Contenuto di S, dati da EDX

	Tal quale	Ads.	Dopo rigen.	Ads. dopo Rigen.
<b>RGM3 pret.</b>	2.9 c/s	11.0 c/s		
<b>RGM3 Rigen. N<sub>2</sub></b>	2.6 c/s	13.1 c/s	12.3 c/s	14.6 c/s
<b>RGM3 Rigen. aria</b>	2.6 c/s	13.1 c/s	10.6 c/s	16.2 c/s

Da tali analisi è emerso quanto segue:

- il contenuto di zolfo totale sul carbone è rimasto elevato anche dopo la rigenerazione.
- in terza colonna si nota come l'effetto della rigenerazione con aria è maggiore rispetto a quello della rigenerazione con azoto (il contenuto di zolfo si riduce maggiormente)
- il contenuto di S dopo l'adsorbimento nei campioni rigenerati (quarta colonna), risulterebbe addirittura maggiore rispetto a quello nei campioni esausti, prima di essere rigenerati. Tale comportamento anomalo, può essere spiegato dal fatto che temperatura elevata e flusso gassoso, durante la rigenerazione, hanno portato ad uno "spolveramento" del campione, rendendo una maggiore superficie esposta all'analisi.

I risultati ottenuti confermano una rigenerazione solo parziale del carbone (che dovrebbe tra l'altro peggiorare ad ogni ciclo). Inoltre bisogna considerare il consumo energetico richiesto (riscaldamento e soffiante per invio aria) e la necessità di uno stadio per la rimozione della SO<sub>2</sub> che si forma.

Quanto sopra conferma la convenienza di considerare i carboni non rigenerabili (dati i costi non elevati di tale tipologia di materiali).

#### **4. TEST PRELIMINARI SU NUOVI MATERIALI SINTETIZZATI**

##### **Introduzione**

Data la necessità di avere un materiale che garantisca l'abbattimento fine di H<sub>2</sub>S (1-2 ppm) e che funga anche da sicurezza nel caso di concentrazioni anomale transitorie e che nel contempo fosse anche rigenerabile al 100% si è scelto di utilizzare oro metallico finemente disperso su differenti supporti.

La scelta dell'oro come sito attivo per l'adsorbimento selettivo di H<sub>2</sub>S nasce da molteplici valutazioni e considerazioni. È noto che il gruppo funzionale -SH possiede, così come altri gruppi organici -CN, -COOH, -NH<sub>2</sub>, un'elevata polarità e affinità per le superfici metalliche come Au, Cu, Ag, Pd, Pt, Hg. Tale proprietà è

alla base di molteplici ricerche per applicazioni industriali in sensoristica, apparecchi elettromedicali ed ottici, biosensori ecc. L'interazione S-Au è la più promettente e studiata [1-4] ed è stata utilizzata in numerose campi. Gli stessi sensori per determinare la concentrazione di H<sub>2</sub>S nell'ambiente utilizzano film sottili di Au [5].

Il biogas contiene diversi composti solforati come mercaptani lineari e ciclici, tioli anche se l'acido solfidrico è in ogni caso l'inquinante a più alto tenore. Dalla letteratura è noto che i composti organici contenenti zolfo ed in particolar modo i tioli lineari danno luogo alla formazione di monostrati ordinati (self-assembled monolayer) sulle superfici di oro (Fig.4.1). Non è facile determinare la tipologia del legame S-Au, molti autori sono concordi nel definirlo un legame semi-covalente avente un'energia di 45Kcal/mol quindi un legame facilmente scindibile.

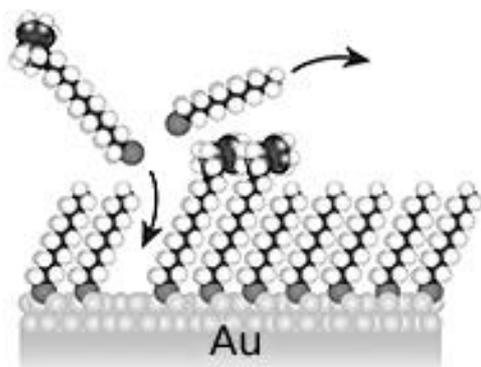


Fig. 4.1 Schema di monostrato ordinato su superficie di oro

Partendo da queste considerazioni sono stati prodotti 2 materiali contenenti Au nanometrico:

- 1) Au-Merck (5 wt%): Oro metallico depositato per impregnazione su carbone attivo acido ad elevata area superficiale, la cui struttura tipo è riportata in Fig.4.2
- 2) Au-SBA-15 (1.7 wt%): Oro metallico depositato per impregnazione su silicato mesoporoso sintetizzato appositamente con elevata area superficiale (per la struttura tipo vedere Fig. 4.3)

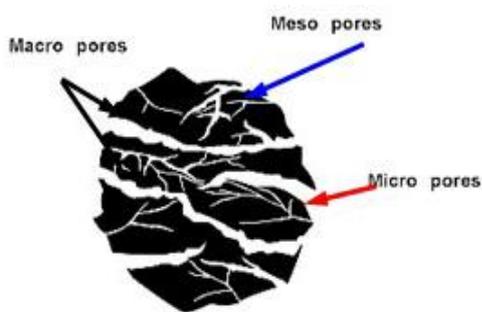


Fig. 4.2 Struttura di un carbone attivo

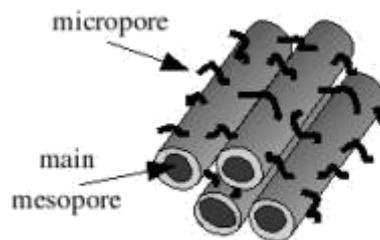


Fig. 4.3 Struttura SBA-15

#### Procedura di sintesi

- **Protocollo per C/Au 5%**

Il protocollo di questa preparativa è tratto dal: Brevetto italiano N° 48485A90 del 1990

- 1) Si pesano 10.000 g di carbone Merck 2515 e si mettono in una beuta con circa 200 mL di H<sub>2</sub>O. si porta il tutto a circa 80°C per 30 minuti per eliminare tutta l'aria contenuta nei pori del carbone (questo si chiama "C").

- 2) Si prepara una soluzione di  $\text{HAuCl}_4$  ( $\text{Au} = 500 \text{ mg}$ ) in 250 mL di acqua regia 4M (questo si chiama "M").
- 3) Si elimina tutta l'acqua in eccesso dalla beuta contenente "C" e vi si versa la soluzione "M". La beuta viene tappata con una pellicola di Parafilm a cui viene praticato un piccolo foro per la fuoriuscita dei gas prodotti dalla reazione. La soluzione così ottenuta viene messa a dibattere a temperatura ambiente per 48 ore (il solido ottenuto si chiama "CM")
- 4) Si elimina tutta la soluzione residua "M" dalla beuta e si esegue un lavaggio con  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 5) Al composto "CM" vengono aggiunti 100 mL di acido ossalico 1M (questo si chiama "R") a temperatura ambiente e si lascia riposare per 30 minuti.
- 6) Quindi si riscalda a  $70\text{-}80^\circ\text{C}$  per 30 minuti fino a completa riduzione dell'oro (si ottiene "CMR").
- 7) Il composto viene raffreddato e lavato ripetutamente con  $\text{H}_2\text{O}$  e messo a dializzare fino a che la conducibilità dell'acqua di scarto sia inferiore a  $10 \mu\text{S}$ .
- 8) Infine si essicca in stufa a  $110^\circ\text{C}$  overnight.

L'analisi quantitativa dell'oro introdotto nel materiale viene effettuata tramite spettroscopia UV-Vis della soluzione risultante al punto 4).

- **Protocollo per Au-SBA-15 (1.7%)**

- **Sintesi SBA-15**

- 1) 8 g di Pluronic P-123 vengono dissolti in una beuta da 1 L tramite l'aggiunta di una miscela contenente 120 g HCl 2N e 30g di  $\text{H}_2\text{O}$  deionizzata.
- 2) Si mantiene il tutto in agitazione a  $40^\circ\text{C}$  per 2 ore.
- 3) Si aggiungono 17 g di TEOS (tetraetilortosilicato) goccia a goccia e si mantiene sotto agitazione a  $40^\circ\text{C}$  per 24 ore con dispositivo a ricadere.
- 4) Si lascia digerire alla temperatura a  $80^\circ\text{C}$  per altre 24 ore.
- 5) Il composto viene quindi recuperato, lavato con  $\text{H}_2\text{O}$  distillata e calcinato in aria a  $540^\circ\text{C}$  per 8 ore.

Questa procedura porta alla sintesi di 5 g di SBA-15.

- **Impregnazione Au- SBA-15**

- 1) 5 g di SBA-15 vengono asciugati in stufa a  $200^\circ\text{C}$  overnight.
- 2) Il campione viene disperso in 250 ml di toluene a temperatura ambiente e si aggiungono 25g di TMAPS (N-trimetossisililpropil-N,N,N-trimetilammonio cloruro al 50% in metanolo) e si mantiene in agitazione per 24 ore con dispositivo a ricadere.
- 3) Si porta la soluzione a  $70^\circ\text{C}$  per 24 ore sempre con dispositivo a ricadere.
- 4) Si filtra il precipitato e si eseguono due lavaggi in toluene ed uno in acetone.
- 5) Il campione viene messo in una soluzione di  $\text{HAuCl}_4$  0.001M (circa 500ml) e si mantiene in agitazione per 30 minuti.
- 6) Il campione viene filtrato, lavato e asciugato in aria.
- 7) Si procede alla riduzione dell'oro tramite aggiunta di 100ml di soluzione di  $\text{NaBH}_4$  0.1M in costante agitazione per 10 minuti.
- 8) Si lava il precipitato con acqua e acetone e lo si secca in stufa a  $60^\circ\text{C}$ .

Questa procedura porta alla formazione di Au-SBA-15 dove l'oro è ancorato alla superficie interna del supporto mediante il legante TMAPS. Anche per questo campione la determinazione del contenuto di oro è stata eseguita mediante spettroscopia UV-Vis.

## Risultati sperimentali

Successivamente ad una serie di caratterizzazioni chimico-fisiche di routine sui materiali per stabilirne area specifica (Porosimetria), cristallinità (XRPD), comportamento termico (TGA-DSC), composizione chimica (Spettrofotometria XRF) sono stati eseguiti i test di adsorbimento.

Le condizioni di lavoro scelte per le prove di adsorbimento sono state analoghe a quelle scelte per i test dei carboni attivi:

- velocità spaziale di  $20000\text{h}^{-1}$ ;
- concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}$  pari a 50 ppm;
- quantità di campione di 300 mg

Le condizioni sopra riportate sono state scelte per accelerare i tempi di misura e per rendere confrontabili i risultati con quelli ottenuti sui carboni attivi.

I due campioni Au-Merck e Au-SBA-15 hanno dimostrato rispettivamente una capacità di adsorbimento (espressa come g  $\text{H}_2\text{S}$  / g carbone) di 0.07% e 0.04%.

Nel considerare tali valori bisogna tener conto del fatto che i test sono stati eseguiti in condizioni lontane da quelle di esercizio, in particolare la velocità spaziale di processo è circa 10 volte inferiore ( $1500\text{-}3000\text{ h}^{-1}$ ) e che la concentrazione è di un ordine di grandezza superiore, fattore chiave nella capacità adsorbente. A velocità spaziali così elevate le molecole gassose non riescono a diffondere nella struttura porosa del carbone e a raggiungere le particelle di Au, nel caso della silice mesoporosa invece i suoi canali vengono ostruiti dal deposito di oro risultando inaccessibili per il gas e quindi scarsamente attiva.

Sui campioni sono state effettuate prove di rigenerazione, in particolare il campione Au-Merck è stato sottoposto ai seguenti step:

1. Flusso di azoto (200 cc/min) alla temperatura di  $250^\circ\text{C}$  per 4 ore circa
2. Flusso di aria (200 cc/min) alla temperatura di  $250^\circ\text{C}$  per 4 ore circa
3. Flusso di vapore ( ) alla temperatura di  $150^\circ\text{C}$  per 2 ore circa
4. Contatto tramite soluzione salina ( $\text{NaHCO}_3$ ) con Alluminio metallico (Rigenerazione elettrochimica)

A seguito di ogni trattamento è stata eseguita la microanalisi tramite EDX per controllarne il grado di rigenerazione, sono stati ottenuti i risultati riportati in tabella 4.1:

Tabella 4.1.

	Au-Merck	Au-SBA-15
Tal quale	3.94 c/s	0.85 c/s
Post test di adsorbimento	4.48 c/s	0.83 c/s
Post Rigenerazione in $\text{N}_2$	4.45 c/s	
Post Rigenerazione in aria	4.48 c/s	
Post Rigenerazione in vapore	4.39 c/s	
Post rigenerazione elettrochimica	3.60 c/s	

I dati ottenuti per il campione Au-Merck mostrano che dopo il test di adsorbimento effettivamente il segnale dello zolfo aumenta e che tale valore resta pressoché costante dopo i vari tentativi di rigenerazione. L'unico

metodo rigenerativo efficace è quello elettrochimico che oltre ad eliminare lo zolfo adsorbito nel test elimina anche una parte di quello presente nel carbone vergine.

Nel caso del campione Au-SBA-15 si nota che il valore di zolfo in c/s resta praticamente inalterato confermando che le particelle di oro hanno assunto delle dimensioni tali da ostruire i pori del supporto, nonostante siano state ridotte con  $\text{NaBH}_4$  in tempi brevi.

## 5. CONCLUSIONI ED ATTIVITÀ FUTURE

### Carboni commerciali

Alcuni carboni attivi commerciali sono stati selezionati e caratterizzati dal punto di vista chimico-fisico per legare le proprietà dei vari materiali alla risposte ottenute durante i test dinamici di adsorbimento.

Test sperimentali sul processo di adsorbimento sono stati condotti utilizzando i carboni selezionati, effettuando un primo screening che ha consentito di individuare il materiale con le migliori performances verso la rimozione dell' $\text{H}_2\text{S}$ , nello specifico il carbone Norit RGM3.

Tutti i materiali sono stati testati tal quali e dopo aver subito un trattamento termico per eliminare eventuali impurezze presenti sulla superficie, tra cui l'acqua. In tutti i casi è emerso che la presenza di piccole quantità di umidità migliora l'adsorbimento.

Il carbone RGM3 è stato provato in diverse condizioni operative con lo scopo di ottimizzarne l'efficienza e la capacità di adsorbimento. Dati sperimentali confermano la necessità di operare a bassissime velocità spaziali ( $1000\div 2000 \text{ h}^{-1}$ ).

Ulteriori test potranno essere condotti per studiare l'effetto della concentrazione dell' $\text{H}_2\text{S}$  nel gas da purificare, l'effetto competitivo della presenza della  $\text{CO}_2$ , il comportamento in presenza della miscela reale di biogas, la risposta del materiale sulla lunga durata, etc.

### Nuovi materiali sintetizzati

Le prove condotte sui primi materiali sintetizzati hanno evidenziato che il legame Au-S è un legame difficilmente scindibile attraverso i metodi classici di rigenerazione, contrariamente a quanto riportato nel caso dei monostrati organizzati (SAM). Inoltre la capacità adsorbente nei test iniziali non risponde alle esigenze di progetto.

Al fine di ottenere un materiale che sia in grado di adsorbire quantità maggiori di  $\text{H}_2\text{S}$ , che sia meno costoso e facilmente rigenerabile si stanno attualmente conducendo prove sperimentali su rame con differente granulometria ricoperto di argento mediante electroless deposition. Attualmente sono stati eseguiti i primi test sperimentali (velocità spaziali  $20000 \text{ h}^{-1}$ ) che hanno portato ad un adsorbimento pari allo 0.14% e le prime rigenerazioni in soluzione di  $\text{NaBH}_4$  (20 wt%) condotte a temperatura ambiente.

Tra gli obiettivi futuri quello di studiare nel dettaglio la capacità adsorbente del materiale alle velocità spaziali d'esercizio, migliorare l'adsorbimento disperdendo il metallo su composti a maggiore area specifica (ad es. carboni) ed investigare nel dettaglio i metodi di rigenerazione. Sono già in fase di caratterizzazione

materiali costituiti di nichel e ferro su cui è depositato via electroless l'argento, tali materiali possiedono caratteristiche ferromagnetiche che permetterebbero una rigenerazione facilitata.

## Bibliografia

- [1] A. Badia, L. Demers, L. Dickinson, F. G. Morin, R. B. Lennox and L. Reven *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11104-11105
- [2] José A. Rodriguez and Jan Hrbek, [The Chemical Physics of Solid Surfaces, Volume 10](#), Chapter 13, **2002**, Pages 466-494
- [3] Masihul H., B. Donal & B. Mathias, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1132.
- [4] Doomes E.E., P.N. Floriano, R.C. Tittsworth, R.L. McCarley & E.D. Poliakoff, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10193.
- [5][http://www.siegrist.de/fileadmin/user/upload/products/Meccos\\_Biogas/DB\\_MECCOS\\_Biogas\\_Analyser\\_E.pdf](http://www.siegrist.de/fileadmin/user/upload/products/Meccos_Biogas/DB_MECCOS_Biogas_Analyser_E.pdf)