

RELAZIONE RELATIVA ALLA BORSA DI RICERCA DA TITOLO:

“Sviluppo di sorbenti nanostrutturati $\text{MeO}_x/\text{SiO}_2$ (Me: Zn, Fe, Mn) per la rimozione di H_2S dal syngas”

Borsista: Luciano Atzori

Responsabile Scientifico: Carla Cannas

PERIODO: GIUGNO-OTTOBRE 2014

La prima parte del lavoro svolto è stata rivolta all'analisi della letteratura al fine di ottenere informazioni sulle problematiche relative alla tematica trattata. Nei primi mesi di decorrenza della borsa il lavoro è stato svolto in collaborazione con il dott. Mauro Mureddu, al fine di acquisire familiarità con le procedure e con la strumentazione necessaria per condurre le prove di rimozione di H_2S utilizzando sistemi $\text{Me}_y\text{O}_x/\text{SBA-15}$.

Proprio sulla base delle prove e dei sistemi utilizzati dal dott. Mauro Mureddu (titolare di una borsa di dottorato sulle stesse tematiche) si è deciso di preparare sistemi del tipo $\text{Mn}_y\text{O}_x/\text{SBA-15}$, che dall'analisi della letteratura sono risultati promettenti nella rimozione dell' H_2S .

A tal fine si è proceduto dapprima con la sintesi dell'SBA-15, materiale scelto come supporto per la dispersione della fase attiva.

La preparazione dei sistemi a base di ossido di manganese supportati su SBA-15 è stata effettuata con il metodo *incipient wetness impregnation* a partire da soluzioni acquose di quantità opportune di nitrato di manganese (II); in seguito all'impregnazione tutti i campioni sono stati calcinati a $500\text{ }^\circ\text{C}$ per 2h (velocità di riscaldamento $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Assumendo in fase di preparazione che la calcinazione dei nitrati portasse alla formazione di Mn_2O_3 , sono stati preparati tre sorbenti con differenti carichi di ossido: Mn_IWI10_T500 , Mn_IWI20_T500 e Mn_IWI40_T500 , in cui 10, 20 e 40 si riferiscono alla percentuale di ossido rispetto alla quantità di SBA-15 utilizzata.

In Fig. 1 vengono riportate le isoterme di adsorbimento-desorbimento (a) e le distribuzioni delle dimensioni dei pori (b) per l'SBA-15 e per i tre sorbenti preparati.

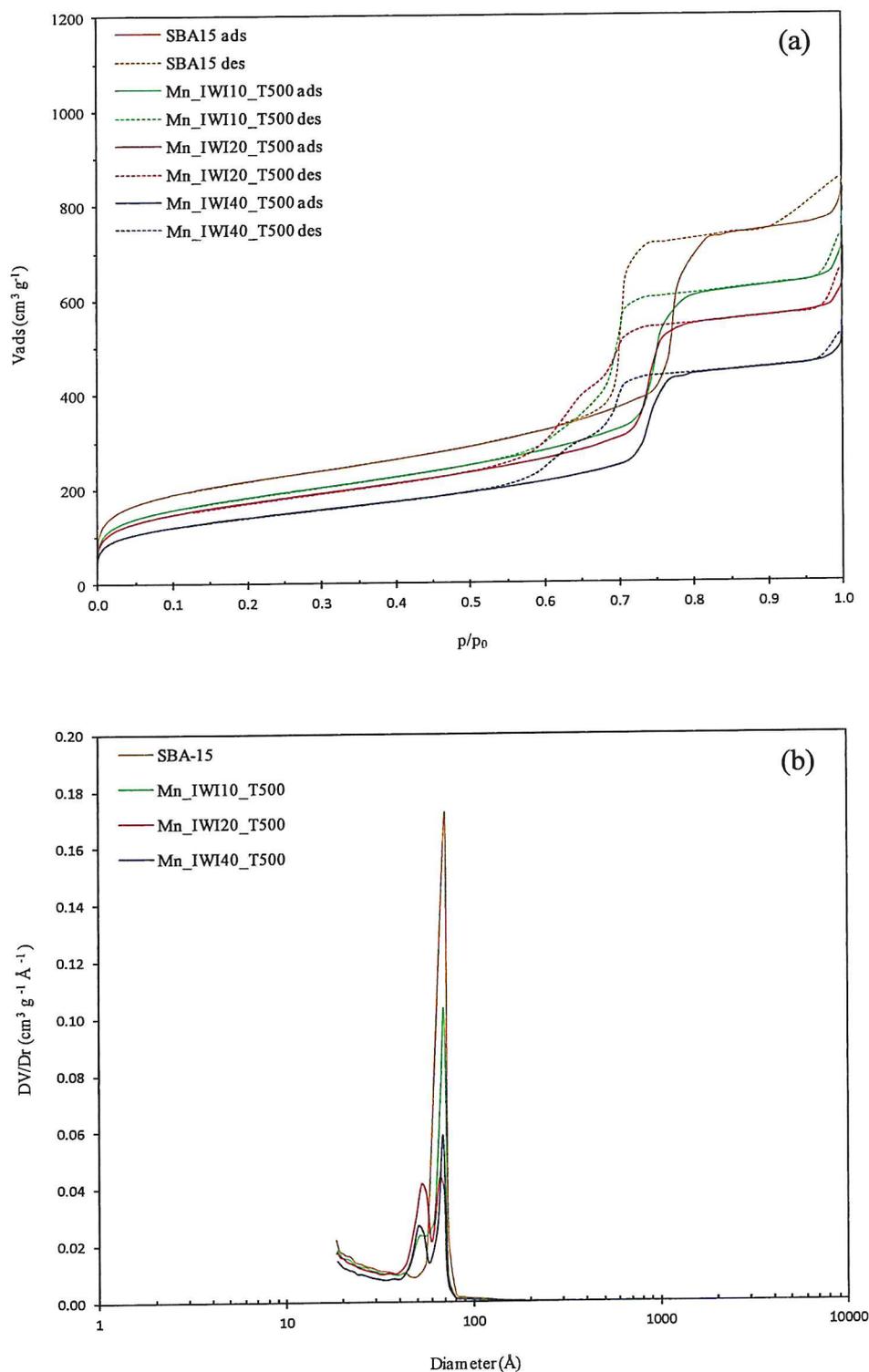


Figura 1. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di N_2 (a) e distribuzione delle dimensioni dei pori (b) per SBA-15, Mn_IWI10_T500, Mn_IWI20_T500 Mn_IWI40_T500.

La forma delle isoterme di adsorbimento-desorbimento dell'SBA-15 (Figura 1a) sono di tipo IV con la presenza di un ciclo di isteresi di forma H1 (secondo le definizioni IUPAC),

tipico di un sistema mesoporoso con una distribuzione stretta e uniforme della dimensione dei pori. Anche le isoterme relative a ciascuno dei sorbenti preparati (Figura 1a) hanno forma di tipo IV, indicando che le caratteristiche mesoporose del materiale vengono preservate in seguito all'introduzione della fase attiva. Tuttavia le curve di desorbimento presentano due punti di flesso a valori di p/p_0 pari a circa 0.50 e 0.65 dovuti alla presenza di due famiglie di pori; tale caratteristica è messa in risalto dalle distribuzioni delle dimensioni dei pori (Figura 1b), in cui si evidenzia una prima famiglia (corrispondente a $p/p_0 = 0.65$) probabilmente dovuta a pori dell'SBA-15 in cui la deposizione della fase attiva o non è avvenuta o l'ha fatto solo in minima parte, e una seconda famiglia di pori (corrispondente a $p/p_0 = 0.50$) in cui invece la deposizione ha avuto luogo. L'assenza di una distribuzione omogenea della fase attiva sul supporto potrebbe essere ascritta ad una scarsa interazione tra gli ossidi di manganese e i silanoli dell'SBA-15; informazioni a riguardo potranno essere ottenute in futuro mediante spettroscopia IR e analisi XPS.

In Tabella 1 sono stati riportati, per l'SBA-15 e per ciascuno dei sorbenti preparati, i valori di area superficiale specifica (S_{BET}), volume poroso (V_p) e dei massimi delle distribuzioni delle dimensioni dei pori calcolate con il metodo B.J.H. (D_p); tali valori evidenziano come l'introduzione della fase attiva sul supporto siliceo determina una diminuzione dell'area superficiale specifica e del volume poroso, con un effetto che, come atteso, è maggiore all'aumentare del carico di ossido.

Tabella 1. S_{BET} : area superficiale specifica; V_p : volume poroso; D_p : diametro dei pori

Campione	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	D_p (Å)
SBA-15	763	1.25	72
Mn_IWI10_T500	653	1.05	51 ; 69
Mn_IWI20_T500	613	0.93	53 ; 66
Mn_IWI40_T500	503	0.74	51 ; 69

In Figura 2 sono stati riportati per ciascuno dei sorbenti preparati i pattern di diffrazione di raggi X nell'intervallo angolare (2θ) 15-65 °; in ciascuno di essi è possibile

individuare un ampio picco ad un valore di 2 theta di circa 23 ° associato alla silice amorfa. Sono inoltre chiaramente visibili segnali riconducibili ad una fase associata a MnO₂ (PDF card 24-735), mentre solamente nel caso del sorbente con il maggior contenuto di ossido è stato possibile individuare dei segnali riconducibili a Mn₂O₃ (PDF card 41-1442). I risultati ottenuti dalla diffrazione a raggi X suggeriscono che nella preparazione futura di sistemi Mn_yO_x/SBA-15 debbano essere svolte prove per studiare come la natura e le condizioni di calcinazione del precursore dell'ossido incidano sulla tipologia di fasi che si formano e sulla dispersione di queste sui supporti silicei; inoltre sarebbe interessante preparare i sorbenti anche con metodi differenti dalla *incipient wetness impregnation*, in modo da valutare l'influenza del metodo di preparazione sulla dispersione della fase attiva.

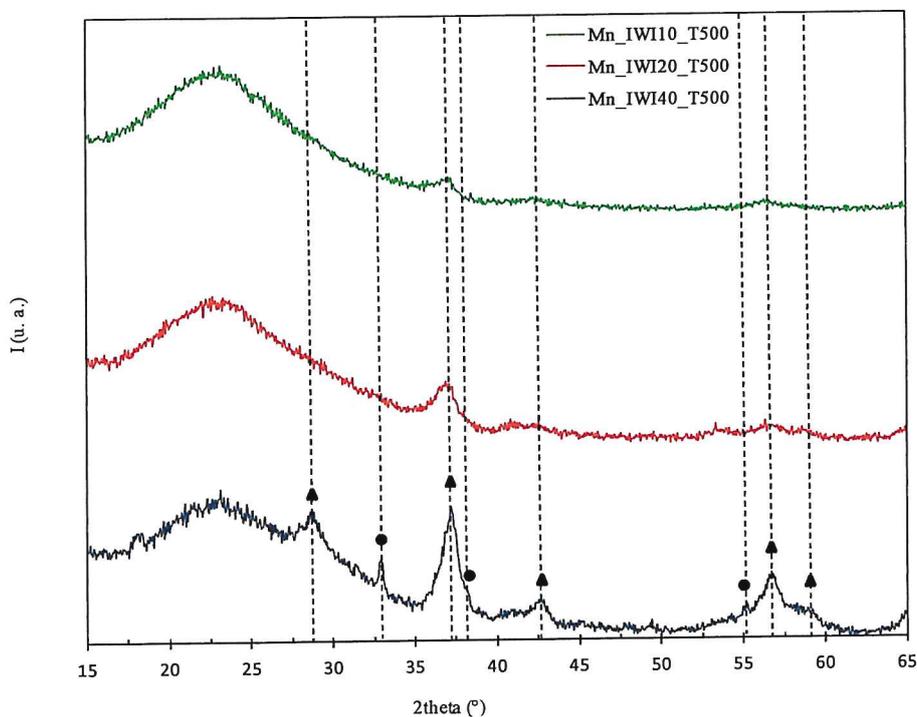


Figura 2. Pattern di diffrazione di raggi X dei sorbenti Mn_IWI10_T500, Mn_IWI20_T500 e Mn_IWI40_T500.
▲ MnO₂ (PDF card 24-735), ● Mn₂O₃ (PDF card 41-1442).

Le capacità desolforanti di tutti i sorbenti preparati sono state valutate mediante le curve di *breakthrough* ottenute utilizzando 0.050 g di campione; le prove sono state svolte a

300 °C e utilizzando una miscela di alimentazione all'1.5% (in volume) in H₂S (miscela H₂S-He) con una velocità di flusso pari a 20 cm³ min⁻¹. Dalle curve sperimentali è stato ricavato il *breakthrough time*, attraverso il quale è stata determinata la *sulphur retention capacity* (SRC):

$$SRC = \frac{F_s \cdot B_t}{W}$$

in cui F_s rappresenta la velocità di flusso in massa di solfuro (mg s⁻¹), B_t il *breakthrough time* (s) e W la massa del sorbente (g).

Su ciascuno dei campioni solforati sono state condotte prove di rigenerazione a 500 °C (velocità di riscaldamento 10 °C min⁻¹) con un flusso d'aria pari a 20 cm³ min⁻¹. I campioni così rigenerati sono stati nuovamente sottoposti a solforazione.

In Figura 3 sono riportate le curve di *breakthrough* relative alla solforazione dei sorbenti freschi, mentre in Tabella 2 vengono riportati i valori di B_t (ottenuti mediante sottrazione del bianco) e SRC per i sorbenti freschi e rigenerati.

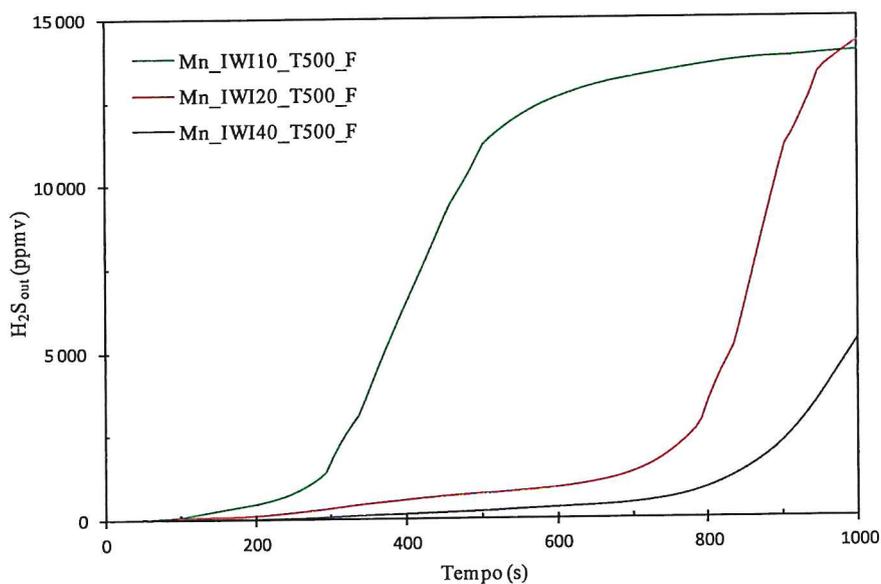


Figura 3. Curve di *breakthrough* per i campioni freschi.

Tabella 2. Tempo di *breakthrough* (B_t) e *sulphur retention capacity* (SRC) per i sorbenti freschi (F) e rigenerati (R).

Sorbente	B_t (s)	SRC ($\text{mg}_S \text{g}_{\text{sorbente}}^{-1}$)
Mn_IWI10_T500_F	56	7
Mn_IWI10_T500_R	6	1
Mn_IWI20_T500_F	142	18
Mn_IWI20_T500_R	94	12
Mn_IWI40_T500_F	290	38
Mn_IWI40_T500_R	180	23

Come atteso, i valori di B_t e SRC aumentano con la quantità di fase attiva caricata sul supporto. Al fine di poter calcolare la SRC in funzione della massa di fase attiva, in seguito sarà necessario effettuare delle analisi ICP in modo tale da determinare la quantità effettiva di manganese presente sui sorbenti.

Le prove di solforazione effettuate sui sorbenti rigenerati hanno evidenziato un peggioramento delle capacità desolforanti rispetto ai campioni freschi, causato dall'incompleta rigenerazione a 500 °C (a questo proposito non può essere esclusa la formazione di solfati che potrebbe incidere sulla rigenerabilità dei sorbenti). Indicazioni a questo riguardo sono state ottenute dai profili dei segnali TCD e QMS registrati durante la rigenerazione, in cui si è potuto osservare sia una esigua formazione di SO_2 che uno scarso consumo di O_2 . Allo scopo di ottenere maggiori informazioni sulla riusabilità dei sistemi $\text{Mn}_y\text{O}_x/\text{SBA-15}$, in futuro sarà necessario eseguire prove di rigenerazione a temperature più elevate (700 °C), indagando anche come trattamenti a temperature differenti incidano sulla struttura dei sorbenti. Sarà inoltre utile effettuare studi su più cicli di solforazione-rigenerazione al fine di valutare in maniera esaustiva la riusabilità dei sorbenti.

Sebbene sia necessario condurre ulteriori prove per ottenere un quadro completo delle loro capacità desolforanti (in particolare sulla rigenerabilità), i sistemi $\text{Mn}_y\text{O}_x/\text{SBA-15}$ sono risultati sorbenti promettenti nella rimozione dell' H_2S da correnti gassose. In particolare, confrontando i risultati ottenuti con i sorbenti freschi a base di ossido di manganese con quelli di prove precedenti effettuate su sistemi $\text{ZnO}/\text{SBA-15}$ (analoghi sia per metodi di preparazione che per carico della fase attiva), i sistemi $\text{Mn}_y\text{O}_x/\text{SBA-15}$ risultano migliori sia in termini di B_t che di SRC.