

Università degli Studi di
Cagliari Facoltà di Scienze
MM. FF. NN.

**Titolo Del Progetto : ECONOMIA DELL'IDROGENO: TECNOLOGIE DI
PURIFICAZIONE DELL' IDROGENO**

COORDINATORE: CARLA CANNAS

DOTTORANDO: MAURO MUREDDU

ALTRE PERSONE COINVOLTE NEL PROGETTO:

ANNA MUSINU

ITALO FERINO

ELISABETTA ROMBI

MARIA GIORGIA CUTRUFELLO

Titolo specifico del dottorato di ricerca del Dottor Mauro Mureddu: **“Idrogeno da carbone: processi ecosostenibili di purificazione del syngas da H₂S e CO basati su materiali nanostrutturati”**

Supervisore: **Prof.ssa Anna Musinu**

Progetto di Ricerca

L'obiettivo del presente progetto di ricerca è lo studio di processi innovativi ed ecosostenibili per il trattamento di correnti di idrogeno (syngas da carbone) che conducano a idrogeno di purezza adeguata per l'uso nella tecnologia delle fuel cell. Il progetto è costituito da due temi principali: (1) la rimozione del solfuro di diidrogeno dal syngas per adsorbimento reattivo su sorbenti solidi di nuova concezione; (2) la rimozione del monossido di carbonio

dal syngas attraverso ossidazione selettiva del CO (PROX) a temperatura ambiente su catalizzatori innovativi nanostrutturati.

L'interesse scientifico verso questo campo di ricerca è in continua evoluzione visto che al giorno d'oggi, il panorama energetico mondiale è caratterizzato da un crescente interesse verso l'utilizzo del carbone come fonte energetica primaria di interesse strategico e, parallelamente, da un'attenzione sempre maggiore verso combustibili ad alta valenza ambientale, primo fra tutti l'idrogeno. Per queste ragioni si sono sviluppati, e si stanno perfezionando, vari processi di conversione del carbone in energia, fra i quali ricoprono un ruolo di primo piano i sistemi di gassificazione ^[1]. Uno degli ostacoli maggiori allo sviluppo su scala commerciale di tale tecnologia è rappresentato dalle esigenze della rimozione profonda dal gas di sintesi dei contaminanti presenti quali il solfuro di diidrogeno e il monossido di carbonio. Nonostante la diversità in termini di meccanismo di reazione e condizioni operative, si ritiene che l'utilizzo di sistemi nanostrutturati a base di ossido metallico ^[2] o metallo/supporto ^[3], dato l'elevato sviluppo superficiale, rappresenti la chiave per lo sviluppo di materiali avanzati caratterizzati da elevata attività e stabilità. Per quanto riguarda i sorbenti per la rimozione dell'H₂S la ricerca dovrebbe inoltre essere indirizzata verso lo studio di materiali capaci di resistere a cicli multipli di desolfurazione e rigenerazione; occorrerà quindi disperdere la fase attiva su un supporto che impedisca la sinterizzazione in fase rigenerativa ^[4], ^[5]. Per i catalizzatori per la reazione PROX, la nanostrutturazione avviene tramite confinamento dei metalli o ossidi metallici in matrici mesoporose, e le conseguenti interazioni metallo/supporto possono essere sfruttate per migliorare le performance catalitiche mediante effetti sinergici di promozione tra le nanoparticelle dei metalli e la natura del supporto ^[6].

Gli obiettivi del progetto prefigurabili nell'arco dei tre anni riguardano:

- 1) Lo studio e sviluppo di nuovi sorbenti e supporti innovativi costituiti da fasi attive a base di ossidi confinate in silice mesostrutturata per la rimozione di solfuro di diidrogeno da correnti di idrogeno, capaci di mantenere elevate performance in ripetuti cicli di adsorbimento/rigenerazione, ponendo quindi le basi per un miglioramento delle prestazioni. A tal scopo si affronterà la preparazione di due gruppi di sorbenti. Il primo a base di ZnO, Fe₂O₃ e ZnFe₂O₄ supportati su silici mesostrutturata ^[7], ^[8] (tipo SBA-15 e SBA-16) ed il secondo gruppo a base di ZnO dopato con Cu, Co o Ni sempre su supporto mesostrutturato ^[4]. I sorbenti dispersi su SBA-15 saranno

preparati attraverso opportune tecniche di impregnazione (impregnazione ad umido, incipiente impregnazione, tecnica dei due solventi, impregnazione combinata a tecniche sol-gel).

- 2) Scale up dei sorbenti che esplicano le migliori performance desolforanti e rigeneranti.

- 3) Studio e sviluppo di nuovi catalizzatori per la reazione PROX a base di Au e Au-Ag su silice ^[9] in modo tale da limitare al minimo il contenuto di Au attraverso la sua associazione con il poco costoso Ag ^[10], o catalizzatori a base di ossidi misti costituiti da ossido di cobalto in associazione con ceria, ossidi di ferro o di rame con lo scopo di eliminare dalla formulazione il costoso metallo nobile.

La loro caratterizzazione sarà portata avanti sia sui campioni freschi, sui campioni esausti, e nel caso dei sorbenti desolforanti anche sui rigenerati, attraverso un'attenta indagine chimico fisica. Saranno condotte analisi strutturali mediante Diffrazione di raggi-X (XRD) e attraverso spettroscopia infrarossa (FT-IR), analisi morfologiche mediante Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM e HRTEM), analisi tessiturali mediante misure di adsorbimento fisico di azoto a -196 °C e analisi termogravimetrica TGA.

I test di rimozione dell'H₂S saranno condotti all'interno di un reattore tubolare a letto fisso in quarzo. Per valutare la possibilità di rigenerare i sorbenti oggetto della presente ricerca, verranno effettuate misure di Ossidazione a Temperatura Programmata (TPO, Temperature-Programmed Oxidation).

Le prestazioni catalitiche dei catalizzatori PROX saranno studiate in reattori a flusso continuo a letto fisso in modo da simulare reali condizioni di esercizio.

Trattandosi di un progetto a tema di ricerca vincolato e finanziato dal CONSORZIO AUSI di Iglesias, il 70% dell'attività verrà svolta nei laboratori chimici del Palazzo Bellavista e dei laboratori IGEA in cui verrà portata avanti principalmente la fase di sintesi dei materiali e parte della caratterizzazione (Diffrazione di raggi-X). Il restante 30% dell'attività verrà svolta nei laboratori di "Stato Solido dei Materiali" e di "Chimica Industriale" del Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università di Cagliari.

Riferimenti

- [1] S. Cheah, D.L. Carpenter, K.A. Magrini-Bair, *Energy Fuels* 23 (2009) 5291-5307
- [2] P.R. Westmoreland, D.P. Harrison, *Environ. Sci. Technol.* 10 (1976) 659-661
- [3] M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, *Science* 281 (1998) 1647-1650
- [4] B.S. Liu, X.N. Wei, Y.P. Zhan, R.Z. Chang, F. Subhan, C.T. Au, *Appl. Catal., B* 102 (2011) 27-36
- [5] D. Montes, E. Tocuyo, E. Gonzalez, D. Rodriguez, R. Solano, R. Atencio, *Micropor Mesopor Mat*, 168 (2013) 111-120
- [6] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Gold Bulletin* 23 (2000) 41
- [7] X. Wang T. Sun, J. Yang, L. Zhao, J. Jia, *Chem. Eng. J.* 142 (2007) 48-55
- [8] X. Wang, J. Jia, L. Zhao, T. Sun, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5445-5451
- [9] A. Wang, Y.P. Hsieh, Y.F. Chen, C.Y. Mou, *J. Catal.* 237 (2006) 197-206
- [10] A.Q. Wang, J.H. Liu, S.D. Lin, T.S. Lin, C.Y. Mou, *J. Catal.* 233 (2005) 186-197

Attività finora svolta

1 Marzo- 30 Giugno 2012.

L'attività di ricerca ha avuto inizio in data 1 Marzo 2012. I primi due mesi sono stati dedicati prevalentemente all'organizzazione del laboratorio chimico (preventivi, ordini di vetreria, reattivi solidi e liquidi, preparazione degli spazi da adibire alla sintesi dei vari materiali) e ad un'approfondita ricerca bibliografica sulla tematica oggetto del progetto di ricerca.

L'attività sperimentale nei successivi due mesi è stata dedicata alla tematica relativa alla rimozione del solfuro di diidrogeno dal syngas. In particolare l'attività ha riguardato la sintesi dei materiali nanocompositi a base di ZnO nei locali del laboratorio chimico IGEA e una caratterizzazione preliminare.

1) Preparazione del supporto mesostrutturato a base di silice amorfa;

A tal fine si è proceduto con la sintesi della silice mesoporosa SBA-15. Proprietà quali, elevata area superficiale (fino a 1000 m²/g), struttura mesoporosa bidimensionale con pori di circa 6-7 nm, pareti spesse (3-4 nm), volume poroso di 1.0-1.3 cm³/g, rendono il materiale SBA-15 particolarmente adatto come supporto nel quale confinare la fase attiva voluta in forma nanocristallina, quindi potenzialmente molto reattiva. La silice mesoporosa SBA-15 è

stata preparata aggiungendo ad una soluzione acida l'agente templante Pluronic P123 (PEO20-PPO70-PEO20) e tetraetossisilano (TEOS) come precursore di silice. I reagenti sono stati combinati nei seguenti rapporti molari 1TEOS:5.5HCl:193H2O:0.017Pluronic. Il precipitato formatosi è stato recuperato dopo 48 ore per filtrazione, e calcinato a 500 °C per 6 ore per rimuovere il templante. L'intera durata della sintesi è di 5 giorni. Al fine di avere quantità sufficienti di supporto per la sintesi dei nanocompositi si sono condotte quattro sintesi (durante il mese di Aprile) per un totale di circa 8 grammi.

2) *Impregnazione post-sintesi (two-step) del supporto precedentemente sintetizzato con soluzioni acquose di nitrati metallici costituenti la fase attiva attraverso "incipiente-impregnazione" e "tecnica dei due solventi";*

Poiché l'SBA-15 è un materiale caratterizzato da un elevato volume poroso, l'impregnazione appare essere un metodo adatto per applicazioni in cui il precursore della fase attiva deve essere disperso all'interno dei canali mesoporosi; particolare attenzione deve essere posta per evitare distribuzioni disomogenee del precursore. In particolare, si è focalizzata l'attenzione verso sistemi a base di ossido di zinco confinato come componente principale della fase attiva. E' stato selezionato l'ossido di zinco, data la sua alta costante di equilibrio per la rimozione dell'H₂S. L'equilibrio termodinamico per la desolforazione del ZnO è molto favorevole, permettendo di raggiungere concentrazioni finali di H₂S di pochi ppm, ma la cinetica della reazione è piuttosto lenta. Si è pensato inoltre di dopare la fase attiva di ZnO con metalli di transizione quali Cu, Co e Ni in piccole concentrazioni. A tal fine si è proceduto durante il mese di Maggio con la messa a punto un metodo di impregnazione innovativo denominato "Two-solvents" (TS). I metodi di impregnazione "one-solvent" consentono di disperdere anche carichi elevati di fase attiva sul supporto mettendo a contatto per un certo tempo la soluzione del precursore con il supporto sotto forma di polvere. Il metodo "Two-solvents" derivante dal metodo classico "incipient-wetness-impregnation", consiste nel sospendere la polvere di SBA-15 in un primo solvente idrofobico, e poi porla in contatto con la quantità di soluzione acquosa contenente il precursore, nel nostro caso zinco nitrato esaidrato. Abbiamo quindi posto una quantità di soluzione acquosa contenente la fase attiva eguagliando il volume poroso del supporto. Dal mese di giugno si sta cercando di mettere a punto la sintesi di ossidi di zinco drogati con rame, attraverso il metodo di co-impregnazione con approccio "Two-solvents" condotta a diverse percentuali di carico di fase attiva e di relativo dopante.

3) *Calcinazione a temperature comprese tra i 500 e 700 °C in forno a muffola.*

Per consentire la decomposizione dei relativi nitrati, sia della fase attiva che del dopante, abbiamo condotto delle calcinazioni a temperatura programmata in forno a muffola dei compositi sintetizzati in modo da convertirli direttamente nel campione finale ed essere così successivamente caratterizzati e testati.

4) *Caratterizzazione morfologica e strutturale dei nanocompositi*

Finora i campioni sintetizzati sono stati prevalentemente caratterizzati attraverso la diffrazione di raggi-X, con l'ausilio del diffrattometro *Philips Panalytical* di proprietà dell'AUSI ubicato nei laboratori IGEA conducendo misure sia a basso che alto angolo (low- e wide-angle) ed attribuendo le fasi sinteticamente ottenute mediante il software *Analyze*.

Data l'elevata durata di analisi, sono state condotte finora solo alcune misure di adsorbimento fisico di azoto a -196 °C nel laboratorio di "Chimica Industriale" del Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche soprattutto sul supporto mesoporoso SBA-15 tal quale per la determinazione del volume poroso, misura necessaria per effettuare le impregnazioni successive. Sono state inoltre ricavati i valori di area superficiale e diametro dei pori dalle isoterme di adsorbimento e desorbimento di N₂.

1 luglio - 20 Dicembre 2012.

In vista dei promettenti risultati ottenuti sul sistema ZnO, sono in corso sintesi di co-impregnazione per dopare il sistema a base di ZnO con metalli di transizione quali Cu e Co. È stata inoltre condotta una approfondita caratterizzazione morfologica e strutturale dei materiali ottenuti.

Le fasi di lavoro che sono state finora portate avanti per la sintesi e caratterizzazione dei nanocompositi sono le seguenti:

1) *Impregnazione post-sintesi (two-step) del supporto precedentemente sintetizzato con soluzioni acquose di nitrati metallici costituenti fase attiva e dopante attraverso la "tecnica dei due solventi";*

Dal mese di luglio ad oggi si è cercato di mettere a punto ed ottimizzare la sintesi di ossidi di zinco dopati inizialmente con Rame e Cobalto, attraverso il metodo di co-impregnazione con approccio “Two-solvents” condotta a diverse percentuali di carico di fase attiva e di relativo dopante. Si è optato per un carico totale (Fase attiva + Dopante) del 20 wt.% e con quantità di dopante variabili dal 2.5 al 5 wt.%. Tale valore costituisce un compromesso tra buona dispersione della fase attiva sul supporto e buona capacità desolforante. Per l’ottimizzazione della metodologia di sintesi, i sistemi sintetizzati sono stati sottoposti ad una approfondita caratterizzazione, mediante l’uso di diverse tecniche chimico-fisiche.

2) *Caratterizzazione morfologica e strutturale dei nanocompositi a base di zinco e dopati*

In *Figura 1* sono riportati i diffrattogrammi XRD del supporto puro e dei campioni compositi a base di ossido di zinco e dopati con Cu e Co. Si può notare che nell’intervallo angolare investigato ($2\theta = 15^\circ - 70^\circ$; λ CuK α) è visibile per tutti i compositi, come atteso, una larga banda centrata attorno a $2\theta = 23^\circ$ dovuta alla silice amorfa. I dati XRD, nel caso del composito a base di ossido di zinco non dopato, non mettono in evidenza nessun picco di diffrazione corrispondente alla fase di ossido di zinco cristallina. L’assenza di riflessi associati alla fase ZnO suggerisce la formazione di particelle di ossido di zinco molto piccole, nanocristalline o nanoamorfe. Tale risultato indica una elevata dispersione dell’ossido sul supporto.

Anche nel caso del composito dopato con rame, nessun riflesso cristallino corrispondente o al dopante o alla fase attiva di ossido di zinco è osservabile. Tale risultato può essere dovuto al fatto che le particelle sono ancora ben disperse all’interno o sulla superficie dell’SBA-15 e con dimensioni molto piccole. Questi dati suggeriscono una probabile sostituzione dello zinco col rame senza modificarne la struttura (vicarianza). Tale effetto si manifesta “indipendentemente dalla concentrazione”, infatti dopando sia con il 2.5 che con il 5 wt.% di rame il risultato finale è il medesimo.

Sostanziali differenze sono messe in luce nel diffrattogramma del composito dopato con cobalto. Esso infatti presenta dei riflessi cristallini piuttosto larghi, indicanti la formazione di una fase nanocristallina. Tutti i riflessi cristallini a $2\theta = 36.3^\circ$, 58.5° e 64.3° sono attribuibili ai piani cristallini (311), (511) e (440), associati ad una singola fase identificabile con l’ossido

di Cobalto $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ con cella cubica (PDF Card 80-1545, *Figura 2*). L'allargamento dei riflessi indica la formazione di una fase cristallina nanostrutturata. Tale risultato può essere dovuto al fatto che le particelle sono ben disperse all'interno o sulla superficie dell'SBA-15. Ulteriori indagini attraverso la microscopia elettronica in trasmissione sono necessarie per investigare circa la presenza di particelle esterne al supporto mesostrutturato. Possiamo comunque con certezza affermare che in questo caso si assiste ad una separazione di fase tra l'ossido di zinco, che presumibilmente rimane in forma amorfa o comunque come cluster o particelle molto piccole, e l'ossido di cobalto che invece ha la tendenza a cristallizzare piuttosto che sostituire lo zinco nella struttura dello ZnO.

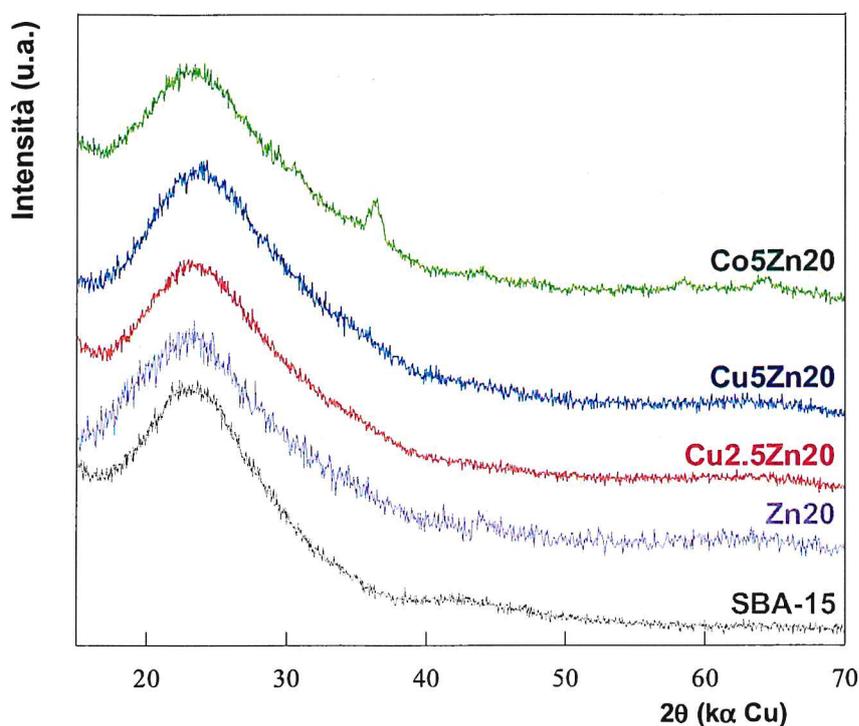


Figura 1. Diffratogrammi XRD del supporto SBA-15 e dei sistemi nanocompositi a base di ZnO (puro e dopato con Cu e Co) nell'intervallo angolare $2\theta = 15^\circ - 70^\circ$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$)

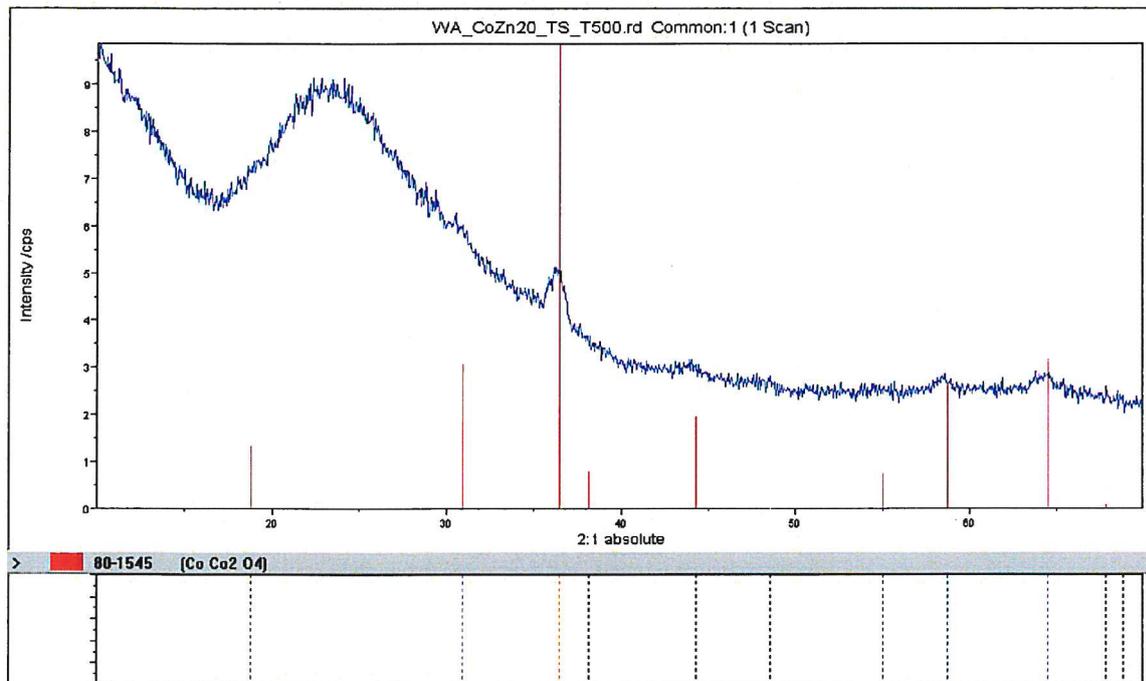


Figura 2. Diffrattogramma XRD del sistema nanocomposito a base di ZnO dopato con Co

In *Figura 3a* si riportano le isoterme di adsorbimento-desorbimento di N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ del supporto SBA-15 e dei campioni composti a base di ossido di zinco e dopati con Cu e Co. La forma delle isoterme di adsorbimento è del tipo IV con un ciclo di isteresi del tipo H1, tipici dell'SBA-15 e che indicano la presenza di mesopori cilindrici di dimensioni uniformi. Il ramo di adsorbimento delle isoterme mostra una netta inflessione ad un valore di pressione relativa $P/P_0 = 0.6-0.8$, che indica la tipica condensazione capillare dell'adsorbato all'interno dei mesopori. In tutti i composti, le curve non vengono significativamente modificate dopo il carico della fase attiva anche se, come atteso, vi è un abbassamento dell'area superficiale e del volume poroso. La *Figura 3b* mostra la distribuzione delle dimensioni dei pori, determinata applicando il metodo BJH (Barrett-Joiner-Halenda) al ramo di desorbimento dell'isoterma. La distribuzione delle dimensioni dei pori del supporto SBA-15 risulta piuttosto stretta e centrata attorno ad un diametro medio D_p pari a 6.4 nm. La distribuzione della dimensione dei pori diviene lievemente più larga e con un leggero abbassamento del diametro massimo dei pori per effetto del *doping*. Questo è consistente con la presenza di "layer" o nanoparticelle di ZnO sulla superficie delle pareti o nei canali della SBA-15.

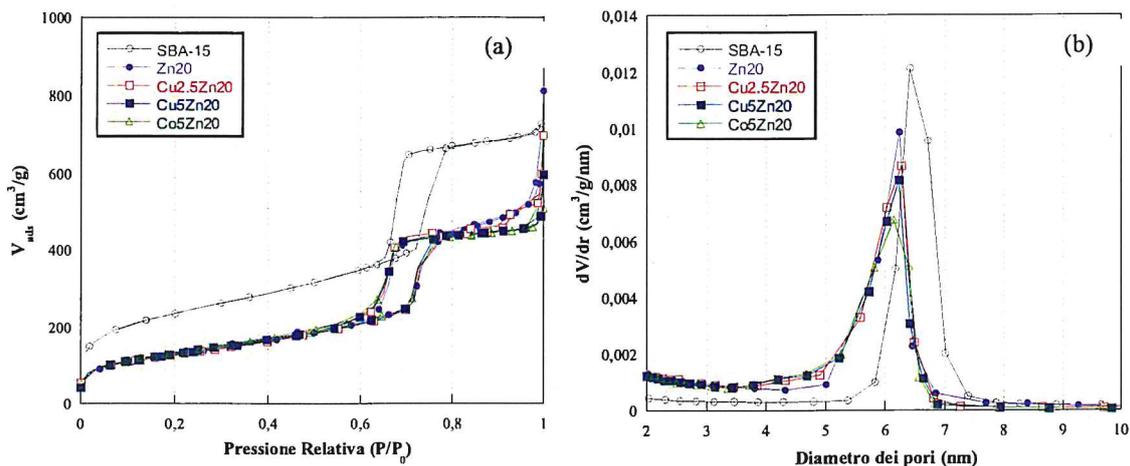


Figura 3. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di N₂ a -196 °C (a) e distribuzione delle dimensioni dei pori dei compositi sintetizzati (b)

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 N₂ dei campioni sintetizzati

Campione	S_{BET} (m ² /g)	D_p (nm)	V_p (cm ³ /g)
SBA-15	810	6.4	1.17
Zn20	453	6.2	0.88
Cu2.5Zn20	456	6.2	0.92
Cu5Zn20	470	6.2	0.75
Co5Zn20	481	6.1	0.75

Tali caratterizzazioni hanno rivelato che la tecnica di impregnazione impiegata ha permesso un'alta dispersione della fase attiva sul supporto e che la mesoporosità viene preservata insieme ad un'alta area superficiale.

Proseguimento del lavoro:

La ricerca finora condotta ha evidenziato come il confinamento della fase attiva di ZnO su un supporto mesostrutturato come SBA-15 permetta di ottenere dei nanocompositi

caratterizzati da un'elevata dispersione degli ossidi nella matrice e da una elevata area superficiale, nettamente superiore se confrontate a quelle degli ossidi metallici puri. I risultati preliminari ottenuti sono da considerarsi promettenti, anche se rappresentano un punto di partenza in quanto ognuno di essi ha aperto l'orizzonte di indagine su nuove problematiche che richiederanno nuovi studi e una più estesa caratterizzazione strutturale. Molto interessante risulterà lo studio dell'effetto di precursori metallici diversi dai nitrati usati per la sintesi che prevede il doping sulla sostituzione nella struttura dell'ossido di zinco, in particolare nel caso dell'ossido di cobalto.

20 Dicembre 2012 – 18 Luglio 2013.

L'attività di ricerca condotta durante questi sette mesi è proseguita seguendo sempre la tematica riguardante la rimozione del solfuro di diidrogeno, ma dedicandosi a sistemi nanocompositi diversi dall'ossido di zinco. Infatti, come accennato nelle sezioni precedenti, l'ossido di zinco è un perfetto candidato sotto il profilo termodinamico, in quanto consente di abbassare la concentrazione di H_2S sotto i limiti stabiliti, ma non altrettanto sotto il profilo cinetico, soprattutto nelle condizioni operative da noi utilizzate come pressione, temperatura e velocità spaziale. Per tale motivo si è optato per l'utilizzo di un nuovo sistema nanocomposito a base di ossido di ferro (Fe_2O_3) come fase attiva, e di silice SBA-15, come supporto mesostrutturato. In particolare l'attività ha riguardato la sintesi dei materiali nanocompositi a base di Fe_2O_3 nei locali del laboratorio chimico IGEA e una caratterizzazione morfologica e strutturale insieme ai test di solforazione/rigenerazione per valutare le prestazioni sia in fase di rimozione dell' H_2S che di rigenerazione del composito stesso. Le fasi di lavoro finora portate avanti per la sintesi e caratterizzazione dei nanocompositi sono le seguenti:

1) Impregnazione post-sintesi (two-step) del supporto precedentemente sintetizzato con soluzioni acquose di nitrati metallici costituenti fase attiva attraverso la "tecnica dei due solventi";

Durante i primi due mesi del 2013 si è proceduto con la messa a punto della sintesi di ossidi di ferro attraverso la strategia sintetica "Two-solvents". Si è optato per un carico del 20 wt.%. Tale valore costituisce un compromesso tra buona dispersione della fase attiva sul supporto e buona capacità desolforante.

2) Caratterizzazione morfologica e strutturale dei nanocompositi a base di ferro

In *Figura 4* sono riportati i diffrattogrammi XRD del supporto puro e del campione a base di ferro. Si può notare che nell'intervallo angolare investigato ($2\theta = 15^\circ - 70^\circ$; λ CuK α) è visibile per tutti i compositi, come atteso, una larga banda centrata attorno a $2\theta = 23^\circ$ dovuta alla silice amorfa. I dati XRD, nel caso del composito a base di ossido di zinco, non mettono in evidenza nessun picco di diffrazione corrispondente alla fase di ossido di zinco cristallina. L'assenza di riflessi associati alla fase ZnO suggerisce la formazione di particelle di ossido di zinco molto piccole, nanocristalline o nanoamorfe. Tale risultato indica una elevata dispersione dell'ossido sul supporto e può essere dovuto al fatto che le particelle sono ben disperse all'interno o sulla superficie dell'SBA-15 e con dimensioni molto piccole. Sostanziali differenze sono messe in luce nel diffrattogramma del composito a base di ferro. Esso infatti presenta dei riflessi cristallini piuttosto larghi, indicanti la formazione di una fase nanocristallina. I riflessi cristallini a $2\theta = 35.5^\circ$ e 62.5° sono attribuibili ai piani cristallini (311) e (440), associati alla fase identificabile con l'ossido di Ferro (γ -Fe₂O₃), ovvero nella fase maghemite (PDF Card 39-1346, *Figura 5*). L'allargamento dei riflessi indica la formazione di una fase cristallina nano strutturata che può non completamente escludere anche la formazione di altri ossidi di ferro (III) come l'ematite (α -Fe₂O₃). Ulteriori indagini attraverso la microscopia elettronica in trasmissione sono necessarie per investigare circa la presenza di particelle esterne al supporto mesostrutturato.

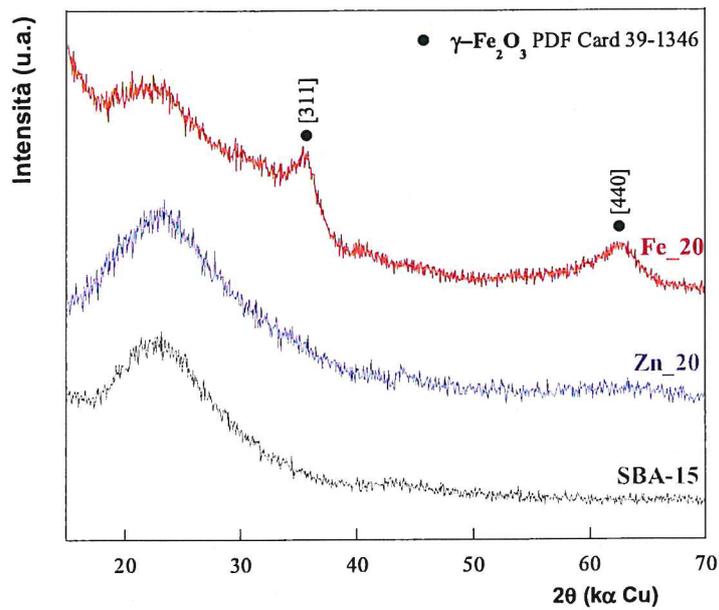


Figura 4. Diffattogrammi XRD del supporto SBA-15 e dei sistemi nanocompositi a base di ZnO e Fe₂O₃ al 20 wt.% di carico nell'intervallo angolare 2θ = 15° - 70° (λ_{CuKα})

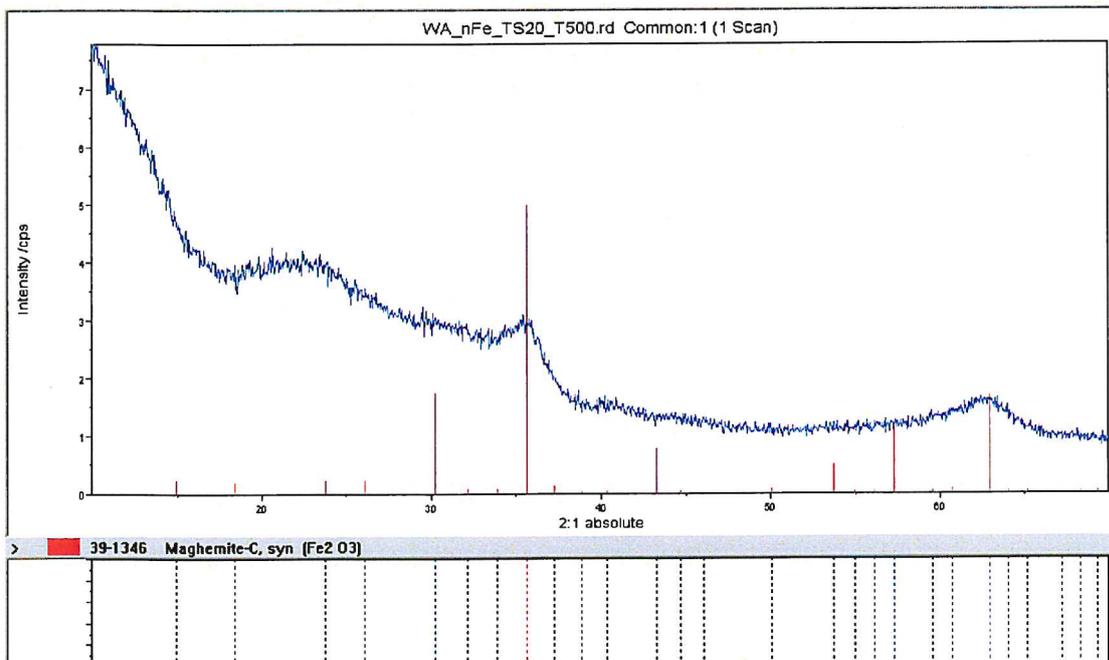


Figura 5. Diffattogramma XRD del sistema nanocomposito a base di ossido di ferro

In *Figura 6a* si riportano le isoterme di adsorbimento-desorbimento di N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ del supporto SBA-15 e dei campioni compositi a base di ossido di ferro a confronto con quello di zinco. La forma delle isoterme di adsorbimento è del tipo IV con un ciclo di isteresi del tipo H1, tipici dell'SBA-15 e che indicano la presenza di mesopori cilindrici di dimensioni uniformi. Il ramo di adsorbimento delle isoterme mostra una netta inflessione ad un valore di pressione relativa $P/P_0 = 0.6-0.8$, che indica la tipica condensazione capillare dell'adsorbato all'interno dei mesopori. Nel composito a base di zinco, la curva non viene significativamente modificata dopo il carico della fase attiva anche se, come atteso, vi è un abbassamento dell'area superficiale e del volume poroso. Nel caso del composito a base di ferro, il ramo di adsorbimento mostra un andamento con due punti di inflessione; il primo ad un valore $P/P_0 = 0.4$, ed un secondo a $P/P_0 = 0.6$. La *Figura 5b* mostra la distribuzione delle dimensioni dei pori, determinata applicando il metodo BJH (Barrett-Joiner-Halenda) al ramo di desorbimento dell'isoterma. La distribuzione delle dimensioni dei pori del supporto SBA-15 risulta piuttosto stretta e centrata attorno ad un diametro medio D_p pari a 6.4 nm. La distribuzione della dimensione dei pori diviene lievemente più larga e con un leggero abbassamento del diametro massimo dei pori per effetto del caricamento del 20 wt.% nel caso dell'ossido di zinco. Questo è consistente con la presenza di "layer" o nanoparticelle di ZnO sulla superficie delle pareti o nei canali della SBA-15. E' invece chiaramente visibile come nel caso dell'ossido di ferro sia presente una distribuzione bimodale dei pori. Insieme ad un massimo centrato a circa 6.3 nm, vi è infatti un'altra famiglia di pori il cui diametro cade intorno a 3.6 nm.

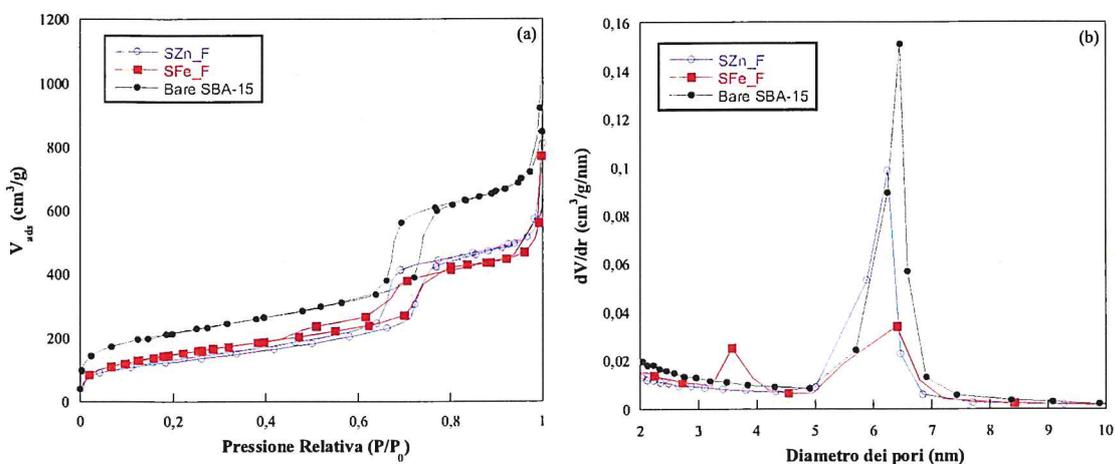


Figura 6. Isotherme di adsorbimento-desorbimento di N₂ a -196 °C (a) e distribuzione delle dimensioni dei pori dei compositi sintetizzati (b)

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

Tabella 2. Dati di fisisorbimento di N₂ dei campioni sintetizzati

Sample	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (nm)
Pure SBA-15	770	1.20	6.4
SZn_F	482	0.91	6.2
SFe_F	545	0.87	3.6 - 6.4

3) Risultati sperimentali delle prove di adsorbimento

Descrizione dell'apparato strumentale per le misure di adsorbimento di H₂S

Per l'esecuzione delle prove sperimentali di adsorbimento dell'H₂S è stato necessario progettare e realizzare un apparato in scala da laboratorio che simulasse le condizioni del gas proveniente dalla gassificazione del carbone. Ciò è stato fatto effettuando una modifica dello strumento TPD/R/O della Thermoquest, disponibile presso il laboratorio di "Chimica Industriale" del Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università di Cagliari, predisponendo un sistema per alimentare un flusso regolabile di H₂S in miscela con He (Figura 7). Inoltre, per mettere in sicurezza l'apparecchiatura, 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.



Figura 7: Apparato da laboratorio per le misure di adsorbimento di H₂S

La reazione gas-solido tra H₂S e sorbente si realizza in un reattore a letto fisso operante a pressione atmosferica, all'interno del quale viene posto il materiale in studio. Il reattore è alloggiato all'interno di un forno tubolare, governato da un controllore di temperatura. Lo studio di adsorbimento del gas viene effettuato inviando sul campione una miscela di H₂S in elio di opportuna concentrazione e analizzando la composizione in uscita dal reattore sia mediante un rivelatore a termocoducibilità (TCD) che con uno spettrometro di massa (MS).

Descrizione delle prove di adsorbimento di H₂S

Tutte le prove di rimozione dell'H₂S sono state condotte all'interno di un reattore tubolare in quarzo (20 cm di lunghezza e 1 cm di diametro interno) depositando 50 mg di campione sotto forma di polvere su un letto di lana di quarzo. La corrente gassosa, contenente l'1.5 % in volume di H₂S in elio, viene alimentata al reattore con un flusso di 20 ml/min; le portate desiderate (ovvero un flusso di 0.3 ml/min di H₂S e 19.7 ml/min di He) sono state realizzate mediante l'utilizzo di controllori di flusso (mass-flow controller system).

Prima della reazione i campioni vengono attivati in-situ in flusso di azoto per 30 minuti a 300°C (raggiunta con una rampa di 20 °C/min) e mantenuti a tale temperatura per l'intera durata della prova. Attraverso uno spettrometro di massa (MS), accoppiato allo strumento TPD/R/O, vengono seguite le variazioni della concentrazione delle specie derivanti dal

trattamento (H_2O , H_2S , SO_2) e i segnali vengono successivamente elaborati da un computer attraverso il software di gestione "GasWorks".

Quando il campione in esame raggiunge la saturazione, con conseguente andamento costante del segnale MS dell' H_2S , 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.

Curve di breakthrough

L'attività desolforante dei diversi sorbenti in studio è stata determinata attraverso lo studio delle curve di "breakthrough". Dall'ottenimento di tali curve, siamo in grado di ricavare due parametri fondamentali per confrontare i diversi materiali in studio; essi sono:

- "*Tempo di breakthrough*" o "*tempo di breakpoint*", definito come il tempo intercorso tra l'inizio dell'attività desolforante e il momento in cui la concentrazione di H_2S raggiunge un determinato valore di soglia (nel nostro caso tale valore è preso pari a 100 ppm);

- "*Capacità di breakthrough*" espressa in milligrammi di zolfo per grammo di sorbente, che fornisce un risultato quantitativo sulla capacità effettiva di rimozione dell' H_2S . Questa è stata calcolata attraverso la seguente espressione:

$$mg \text{ di zolfo} / g \text{ di sorbente} = (F_s * B_t) / W$$

dove F_s rappresenta la portata massica riferita allo zolfo (mg/sec), B_t rappresenta il "tempo di breakthrough", e W indica il peso di sorbente fresco posto all'interno del reattore (nel nostro caso tale valore è pari a 50 mg).

La procedura sperimentale per la realizzazione delle curve di breakthrough è stata opportunamente programmata al fine di consentire misurazioni affidabili e ripetibili. In questo paragrafo sono riportati i risultati ottenuti nel corso dell'indagine sperimentale. Per maggiore chiarezza si preferisce organizzare i dati distinguendo le prove realizzate con le polveri nanostrutturate di ossidi metallici puri da quelle eseguite sui sistemi supportati su SBA-15.

Nella figura sottostante (*Figura 8*) riporteremo le curve di breakthrough dei due nanocompositi a base di ossido di zinco e ferro supportato su silice mesostrutturata SBA-15 e di cui è stata testata la capacità di rimozione dell' H_2S .

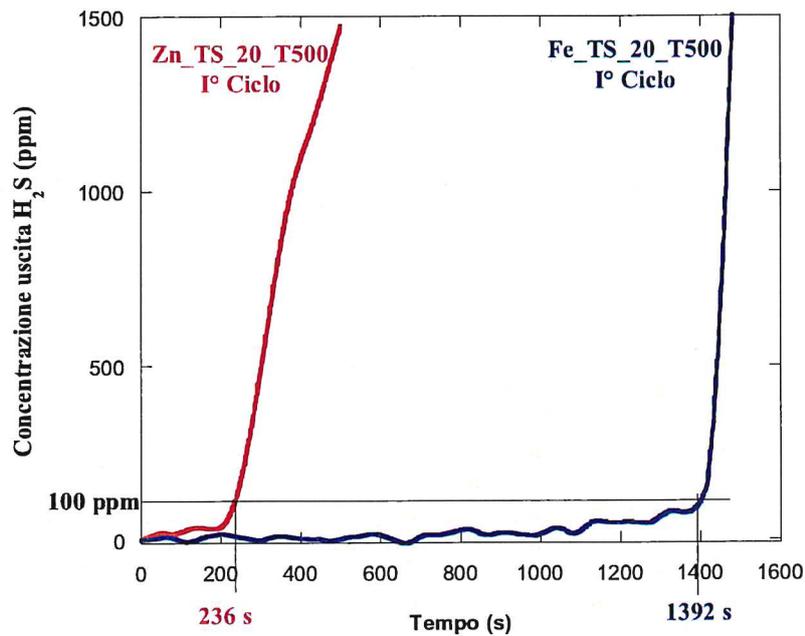


Figura 8: Curve di breakthrough per i campioni a base di ZnO e Fe_2O_3 con un carico del 20 wt.%

La concentrazione in uscita al reattore è crescente con andamento sigmoidale; inizialmente è molto bassa, poiché i due solidi sono in grado di adsorbire tutto il gas immesso nel reattore; man mano che i tratti iniziali della colonna si saturano, la zona di trasferimento di materia trasla verso l'uscita del reattore e si osservano valori di concentrazione uscenti sempre crescenti fino a che, saturatosi anche l'ultimo tratto di letto adsorbente, si riscontra una concentrazione di H_2S pari a quella di alimentazione (tratto di curva non mostrato in figura). È interessante notare che il sorbente a base di Fe_2O_3 arriva alla "saturazione dei 100 ppm" in un tempo assai maggiore rispetto a quello a base di ZnO , indicando quindi una maggiore performance desolforante. I risultati relativi all'analisi quantitativa sono stati

estrapolati dalle curve di breakthrough, considerando un valore di concentrazione di H₂S in uscita pari a 100 ppm. Nella tabella in basso (Tabella 3) possiamo notare come, sia la capacità di ritenzione dello zolfo per grammo di fase attiva, che di sorbente (fase attiva + supporto) risulta estremamente maggiore nel caso del composito a base di Ferro e come il supporto da solo non possiede capacità desolforante.

Tabella 3: Tempo e capacità di breakthrough dei compositi a base di Zn e Fe prendendo come limite 100 ppm in H₂S all'uscita del reattore

Sample	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	Breakthrough time (s)	Retention capacities (mg S/ g Active Phase)	Retention capacities (mg S/ g Sorbent)
Pure SBA- 15	770	1.20	50	-	-
SZn_F	482	0.91	178	52	10.5
SFe_F	579	0.87	1346	400	80.2

Prosecuzione del lavoro:

La ricerca finora condotta ha evidenziato come il confinamento della fase attiva di Fe₂O₃ su SBA-15, condotta nei primi sette mesi del 2013, permetta di ottenere dei nanocompositi caratterizzati da un'elevata dispersione dell'ossido nella matrice e da una elevata area superficiale, nettamente superiore se confrontate a quelle degli ossidi metallici puri. Inoltre nelle condizioni operative da noi utilizzate risulta essere estremamente più attivo nei confronti della rimozione dell'H₂S rispetto al composito a base di ZnO (sempre confinato su SBA-15) precedentemente sintetizzato. I risultati preliminari ottenuti si rivelano assai incoraggianti e promettenti, anche se rappresentano un punto di partenza in quanto ognuno di essi ha aperto l'orizzonte di indagine su nuove problematiche che richiederanno nuovi studi e una più estesa caratterizzazione strutturale. Infatti, molto interessante sarà indirizzare lo studio per comprendere l'andamento della capacità di ritenzione dello zolfo all'aumentare dei

cicli di solforazione. In aggiunta, l'interesse commerciale dei sorbenti, è determinato non solo dal comportamento sotto il punto di vista della capacità di rimozione del gas, ma anche dalla sua rigenerabilità e durata attraverso diversi cicli di solforazione-rigenerazione. Infatti, i principali problemi legati al processo di rigenerazione sono associati alla elevata temperatura a cui esso avviene, che può indurre sinterizzazione o perdita di reattività del sorbente. Dovremmo quindi affrontare lo studio del complicato meccanismo desolforativo-rigenerativo nel caso dei sistemi a base di Fe.

18 Luglio 2013 – 30 Aprile 2014.

In vista dei promettenti risultati ottenuti sul sistema a base di ferro, in particolare sulle prestazioni desolforanti di quest'ultimo se confrontate con quelle dell'ossido di zinco, si è proseguito sino al 30 Settembre 2013 con i test multipli di solforazione-rigenerazione allo scopo di studiare l'andamento della capacità di ritenzione dello zolfo all'aumentare dei cicli di solforazione. Questo studio è stato portato avanti su entrambi i sorbenti da noi sintetizzati a base di ossido di zinco e di ossido di ferro, confrontati con un sorbente commerciale non-supportato a base di ZnO (Katalco_{JM} 32-5). A tutto ciò è seguita un'approfondita caratterizzazione morfologica e strutturale dei materiali dopo i vari cicli.

Successivamente, dal 2 Ottobre 2013 al 2 Aprile 2014, usufruendo della maggiorazione della borsa di dottorato finanziata dal C-AUSI prevista per i periodi di permanenza all'estero, il dottorando Mauro Mureddu ha svolto uno stage di sei mesi all'estero al fine di migliorare e completare il percorso formativo e di ricerca. Per tale motivo è stato selezionato come luogo di stage e formazione un importante impianto di gassificazione IGCC (Integrated Gassification Combined Cycle) come la Centrale Termica di Puertollano (ELCOGAS), che rappresenta il più grande e avanzato impianto europeo a livello di ricerca e sviluppo tecnologico. Il Prof. Francisco Garcia Pena, direttore dell'ELCOGAS, ha dato la disponibilità ad accogliere il Dottor Mureddu nel periodo indicato per lo svolgimento dello stage. Obiettivo generale dello stage è stato quello di collaborare con il team di ricerca R&D della Elcogas per accrescere le conoscenze e le abilità riguardanti i sistemi di trattamento e pulizia del syngas in particolar modo da H₂S e CO. Nello specifico, il dottorando si è occupato nella valutazione dell'integrazione della tecnologia di desolforazione a media-temperatura attraverso l'uso di

sorbenti solidi nell'impianto esistente della centrale di Puertollano. Il programma lavorativo di ricerca durante i sei mesi è stato così suddiviso:

- 1) Descrizione della tecnologia. Principi basilari, caratteristiche della tecnologia, esperienze correnti e stato di sviluppo;
- 2) Integrazione concettuale dell'unità di desolforazione a sorbenti solidi nel processo IGCC di Puertollano;
- 3) Valutazione dettagliate delle alternative e layout proposti al punto 2) con calcoli sul bilancio di massa ed energia dell'intero processo;
- 4) Confronto in termini di efficienza energetica tra la tecnologia preesistente (attraverso l'uso di solventi amminici) e la tecnologia con sorbenti.

I risultati ottenuti durante il periodo estero saranno proposti sotto forma di "report tecnici", supervisionati dai responsabili scientifici dell'impianto di Puertollano.

Per quanto riguarda il lavoro svolto durante il periodo di riferimento al consorzio AUSI e al Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università di Cagliari, i risultati ottenuti verranno riportati di sotto.

1) Risultati sperimentali delle prove di adsorbimento

Per l'esecuzione delle prove sperimentali di adsorbimento dell' H_2S rimandiamo alla sezione precedente di **"Descrizione dell'apparato strumentale per le misure di adsorbimento di H_2S "**.

La capacità di rimozione dell' H_2S da parte del composito Fe_TS_20_T500 è stata determinata attraverso lo studio delle curve di breakthrough. Prima di iniziare a valutare l'efficacia dei sistemi sintetizzati, 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 desolforazione. Il risultato ha dimostrato che il tempo di ritardo è dovuto solamente al tempo che intercorre tra l'acquisizione del segnale e quello di apertura della bombola di H_2S . 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 9 e 10* le curve di

breakthrough relative al campione sintetizzato a base di ossido di zinco e ferro (Zn_TS_20_T500 e Fe_TS_20_T500) durante i primi tre cicli di solforazione-rigenerazione. Il risultato ottenuto mette in evidenza che se poniamo a confronto il primo ciclo di solforazione, il tempo di breakthrough dell'ossido di ferro è enormemente maggiore rispetto a quello dell'ossido di zinco, con un $B_t = 1390$ s e $B_t = 228$ s per il campione Fe_TS_20_T500 e Zn_TS_20_T500, rispettivamente. Passando invece al secondo ciclo di solforazione il tempo di breakthrough praticamente si dimezza a $B_t = 717$ s per il campione Fe_TS_20_T500 indicante quindi un peggioramento in termini di capacità di ritenzione, che rimane malgrado ciò nettamente superiore rispetto a quella dell'ossido di zinco. Per quanto riguarda il composito a base di ossido di zinco il tempo di breakthrough al secondo ciclo di solforazione aumenta con un $B_t = 278$ s.

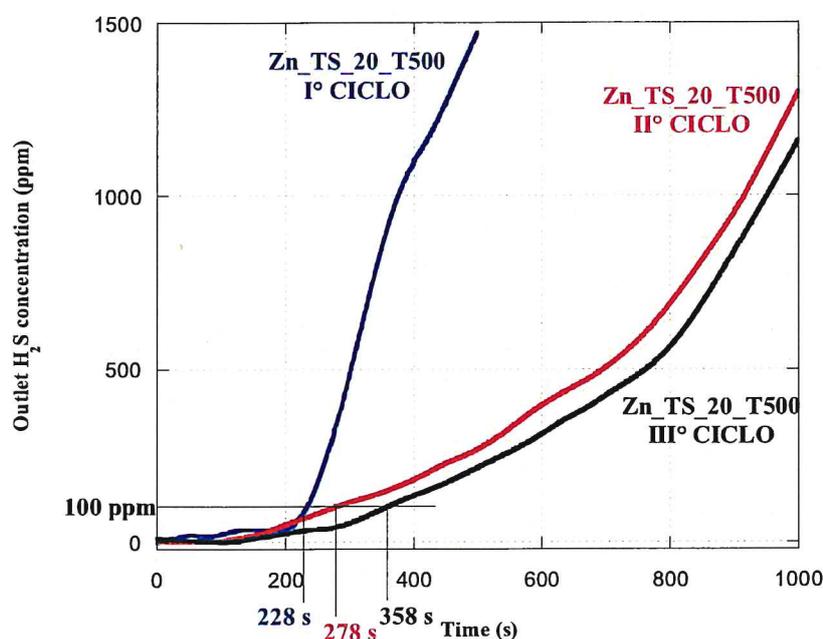


Figura 9: Curve di breakthrough per il campione a base di ZnO con un carico del 20 wt.% durante tre cicli consecutivi di solforazione-rigenerazione

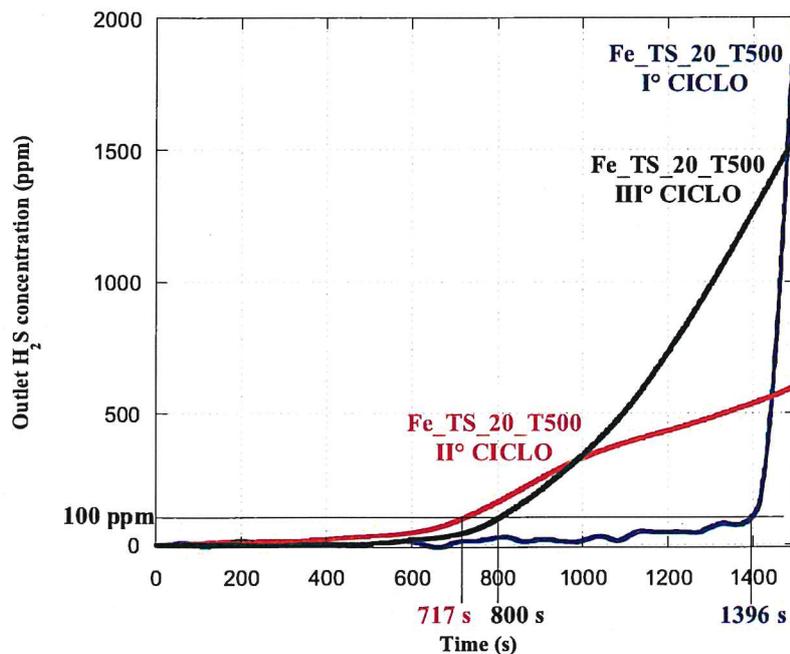


Figura 10: Curve di breakthrough per il campione a base di Fe_2O_3 con un carico del 20 wt.% durante tre cicli consecutivi di solforazione-rigenerazione

Riportiamo in Tabella 4 i valori di “Sulphur Retention Capacity” ricavati dalle curve di breakthrough di *Figura 9* e *10* e dalle curve (non mostrate) del sorbente commerciale Katalco_{JM} 32-5.

Tabella 4: Tempo e capacità di breakthrough dei composti a base di Zn e Fe durante tre cicli di solforazione-rigenerazione confrontati con il sorbente commerciale non-supportato Katalco_{JM} 32-5.

Sample	Run number ^a	B _t (s)	SRC (mgS/gActive phase)	SRC (mgS/gSorbent)
Katalco _{JM} _F	1	103	6	6
Katalco _{JM} _R	2	26	2	2
Katalco _{JM} _R	3	26	2	2
Zn_F	1	180	53	10
Zn_R	2	230	68	13
Zn_R	3	250	74	14
Fe_F	1	1350	401	80
Fe_R	2	670	199	40
Fe_R	3	710	211	42

^a 1= Fresh sorbent; 2 = after 1st regeneration; 3 = after 2nd regeneration

Come dedotto dall'andamento delle curve di breakthrough, un medesimo andamento si riflette sui dati riportati in Tabella 4. Il processo di rigenerazione non è in grado di ripristinare una significativa attività di assorbimento per il campione commerciale a base di ZnO, poiché sia il tempo di breakthrough che la capacità di ritenzione dello zolfo del campione rigenerato risultano notevolmente inferiori rispetto a quelli del sorbente fresco. Per contro, un miglioramento delle prestazioni del campione rigenerato rispetto al fresco si osserva per il composito Zn_TS_20_T500. Per il sorbente Fe_TS_20_T500 il processo di rigenerazione risulta in un parziale recupero dell'attività desolforante, con i valori di B_t e SRC per il sorbente allo stato rigenerato essendo praticamente dimezzati rispetto al sorbente allo stato fresco. Nessun ulteriore aumento o diminuzione significativi nel comportamento di assorbimento sono riscontrabili per entrambi i compositi ripetendo il ciclo di assorbimento e rigenerazione. Ad ogni modo, le superiori caratteristiche di rimozione del composito a base di ferro sono degni di nota: il tempo di breakthrough e la capacità di ritenzione dello zolfo del campione rigenerato sono di gran lunga superiori a quelli del sorbente basato a base di ZnO (Zn_TS_20_T500), sia allo stato fresco che rigenerato.

Caratterizzazione morfologica e strutturale dei nanocompositi a base di ferro allo stato solforato e rigenerato

In *Figura 11* sono riportati i diffrattogrammi XRD dei campioni a base di ferro e zinco allo stato fresco, solforato e rigenerato. Si può notare che nell'intervallo angolare investigato ($2\theta = 15^\circ - 70^\circ$; λ CuK α) è visibile per tutti i compositi, come atteso la larga banda centrata attorno a $2\theta = 23^\circ$ dovuta alla silice amorfa. I dati XRD, nel caso del composito a base di ossido di zinco, non mettono in evidenza nessun picco di diffrazione corrispondente alla fase di ossido di zinco cristallina. L'assenza di riflessi associati alla fase ZnO suggerisce la formazione di particelle di ossido di zinco molto piccole, nanocristalline o nanoamorfe. Tale risultato indica una elevata dispersione dell'ossido sul supporto e può essere dovuto al fatto che le particelle sono ben disperse all'interno o sulla superficie dell'SBA-15 e con dimensioni molto piccole. Sostanziali differenze sono messe in luce nel diffrattogramma del composito a base di ferro. Esso infatti presenta dei riflessi cristallini piuttosto larghi, indicanti la formazione di una fase nanocristallina. I riflessi cristallini a $2\theta = 35.5^\circ$ e 62.5° sono attribuibili ai piani cristallini (311) e (440), associati alla fase identificabile con l'ossido di Ferro (γ -Fe₂O₃), ovvero nella fase maghemite (PDF Card 39-1346). L'allargamento dei

riflessi indica la formazione di una fase cristallina nano strutturata che può non completamente escludere anche la formazione di altri ossidi di ferro (III) come l'ematite (α - Fe_2O_3).

Per quanto riguarda i campioni allo stato solforato, nel composito a base di zinco sono chiaramente presenti i riflessi cristallini dovuti al prodotto formato dalla reazione gas-solido, ovvero il solfuro di zinco (PDF Card 12-688). Per il campione a base di ferro, è presente un piccolo picco centrato a $2\theta = 33^\circ$, attribuito al riflesso più intenso (101) della fase FeS_2 pirite (PDF Card 71-2219). È osservabile inoltre una larga banda che si sovrappone al riflesso principale della pirite che potrebbe suggerire la presenza di una fase amorfa di solfuro di ferro o, non da escludere, la presenza di maghemite non reagita.

Nei compositi allo stato rigenerato, nel caso dell'ossido di zinco non si riscontra alcuna differenza sostanziale con quello fresco, confermando quindi la presenza di particelle di ossido di zinco molto piccole, nanocristalline o nanoamorfe. Nel composito a base di ferro, dopo rigenerazione compaiono nuovamente i riflessi attribuibili alla fase maghemite benché più deboli e più larghi rispetto al fresco.

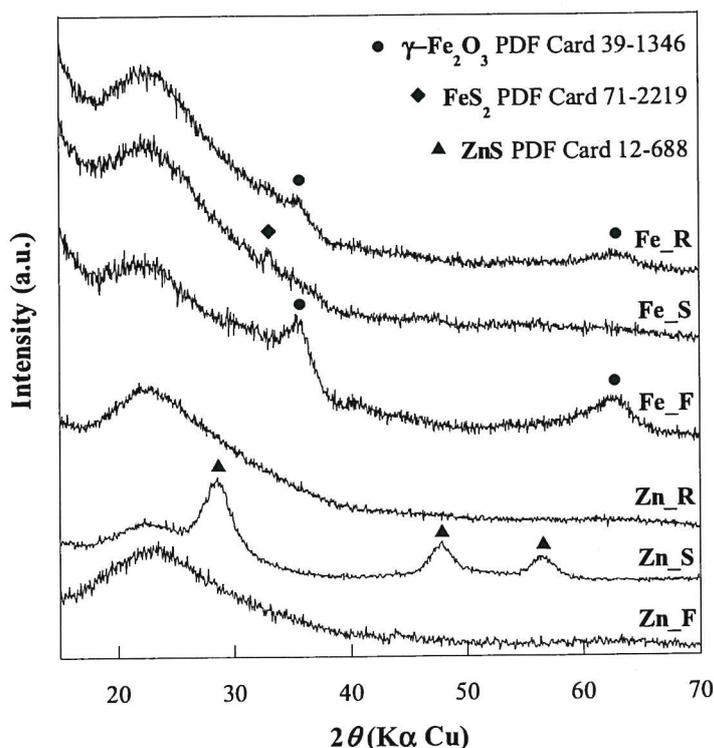


Figura 11. Diffratogrammi XRD dei sistemi nanocompositi a base di ZnO e Fe_2O_3 al 20 wt.% allo stato fresco, solforato e rigenerato, nell'intervallo angolare $2\theta = 15^\circ - 70^\circ$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$)

In *Figura 12* si riportano gli spettri FT-IR dei compositi in polvere a base di zinco e ferro allo stato fresco, solforato e rigenerato. Essi appaiono molto simili ed è chiaramente visibile a 1630 cm^{-1} la banda dovuta alle vibrazioni di bending H-OH dell' H_2O adsorbita nei pori e sulla superficie. Le bande di assorbimento a 460 , 800 e 1080 cm^{-1} corrispondono a differenti modi vibrazionali della silice: bending, simmetrico e asimmetrico rispettivamente. Inoltre il picco a 460 cm^{-1} è presente anche nel composito Zn_F e può essere attribuito sia all'ossido di zinco che essere praticamente sovrapposto con quello dovuto al gruppo O-Si-O. La banda a 960 cm^{-1} è dovuta alle vibrazioni di stretching del gruppo Si-OH. Si può notare come questa sia quasi del tutto assente nel composito a base di zinco indicando una interazione tra la fase ZnO e i gruppi silanolici della matrice silicea. Quest'ultima evidenza è estremamente importante, rendendo la fase attiva di ossido di zinco "differentemente disponibile" per la reazione gas-solido, a differenza del composito a base di ferro dove nessuna interazione intercorre tra la fase attiva e la matrice di silice. L'evidenza più interessante fornita da questa importante tecnica di caratterizzazione è stata nel composito rigenerato a base di ossido di ferro (Fe_R) dove oltre ai segnali comuni a tutti i campioni vi è la presenza di due ulteriori bande di bassa intensità a 470 cm^{-1} e 610 cm^{-1} attribuibili al gruppo SO_4^{2-} del solfato di ferro.

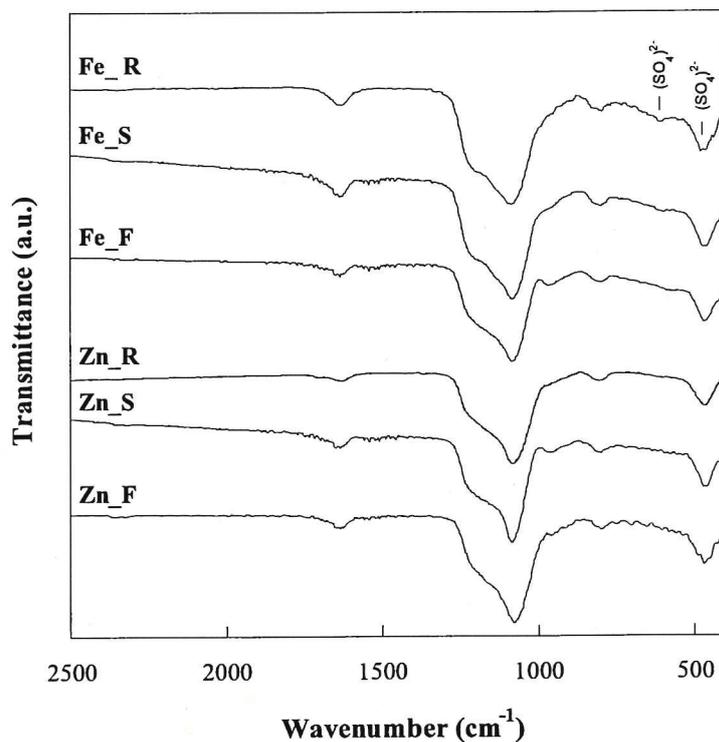


Figura 12. Spettri FT-IR dei sistemi nanocompositi a base di ZnO e Fe₂O₃ al 20 wt.% allo stato fresco, solforato e rigenerato, nell'intervallo angolare $2\theta = 15^\circ - 70^\circ$ ($\lambda_{CuK\alpha}$)

In Tabella 5 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) dei compositi allo stato fresco, solforato e rigenerato. Possiamo notare che per entrambi i compositi a base di zinco e ferro, sia area superficiale che volume dei pori diminuiscono passando dal fresco al solforato al rigenerato. Questa diminuzione, in particolar modo nel caso del ferro, non può giustificare la drastica diminuzione di performance durante i tre cicli di solforazione. Quest'ultima quindi, è stata attribuita alla formazione della fase di solfato di ferro, individuata dall'FT-IR, che si forma durante la rigenerazione. Questa fase formatasi, risultando inerte nei confronti dell'H₂S, diminuisce la quantità di fase attiva disponibile per la rimozione dell'idrogeno solforato.

Tabella 5. Dati di fisisorbimento di N₂ dei sistemi nanocompositi a base di ZnO e Fe₂O₃ al 20 wt.% allo stato fresco, solforato e rigenerato

Sample	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)	T _w (nm)
Katalco _{JM} _F	9	-	-	-
Zn_F	482	0.90	6.2	5.2
Zn_S	406	0.76	3.8	7.2
Zn_R	332	0.69	5.4	
Fe_F	545	0.87	3.6 ; 6.4	-
Fe_S	525	0.84	3.9 ; 6.0	-
Fe_R	463	0.80	3.5 ; 6.0	-

Proseguimento del lavoro:

L'attività di ricerca condotta ha evidenziato come il confinamento della fase attiva di Fe₂O₃ su SBA-15, permetta di ottenere dei nanocompositi caratterizzati da un'elevata capacità di rimozione dell'H₂S, fino a sessantasette volte superiore rispetto al sorbente commerciale a base di ossido di zinco (Katalco 32-5). Le differenze nella morfologia e cristallinità della fase attiva, nonché nelle caratteristiche tessiturali dei compositi, sembrano legati alla mancanza o presenza di interazioni tra la fase di ossido e la matrice di silice. Dopo la rigenerazione del campione solforato, le caratteristiche di assorbimento del composito a base di ossido di zinco appaiono migliorate, e le prestazioni vengono mantenute anche ripetendo il ciclo di assorbimento e rigenerazione. Il sorbente a base di ferro mostra la più alta capacità di ritenzione dello zolfo. Le sue prestazioni diminuiscono significativamente al secondo ciclo di assorbimento dovuto principalmente alla formazione di una fase di solfato di ferro, ma viene mantenuto al terzo ciclo di adsorbimento. Vale la pena notare che, sebbene le prestazioni diminuiscono durante il secondo ciclo di solforazione, queste rimangono di gran lunga superiori rispetto al composito a base di ossido di zinco (sia fresco che rigenerato). Tali risultati si rivelano assai incoraggianti e promettenti. Molto interessante sarà quello di affrontare due studi paralleli che riguardano da una parte uno studio approfondito della

minore temperatura di rigenerazione che da risultati preliminari è risultata molto più bassa nel caso del sorbente a base di ossido di ferro, e dall'altra continuare lo studio con la sintesi e la caratterizzazione strutturale di nanocompositi a base di ossido di zinco dopati con diversi cationi metallici e testarne successivamente il comportamento desolforativo-rigenerativo e paragonarlo alla controparte non dopata.

Presentazioni al Collegio dei Docenti

- 29 Maggio 2012: presentazione orale del progetto di ricerca oggetto del dottorato e relativa relazione scritta.
- 27 Giugno 2013: presentazione orale della relazione annuale oggetto del dottorato e relativa relazione scritta.

Pubblicazioni

"ZnO/SBA-15 composites for mid-temperature removal of H₂S: synthesis, performance and regeneration studies", M. Mureddu, I. Ferino, E. Rombi, M.G. Cutrufello, P. Deiana, A. Ardu, A. Musinu, G. Piccaluga, C. Cannas, *Fuel*, 102 (2012) 691-700.

Rapporto tecnico: *"Sintesi e sperimentazione di materiali innovativi per il trattamento del syngas da carbone"*, M.G. Cutrufello, E. Rombi, R. Monaci, I. Ferino, M. Mureddu, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, **Report Ricerca di Sistema Elettrico Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA – Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili, la cattura ed il sequestro della CO₂ con Responsabile del Progetto:** Ing. Stefano Giammartini, ENEA.

Pubblicazione su sito internazionale di interesse nel settore energetico: *"ZnO/SBA-15 composites for mid-temperature removal of H₂S: synthesis, performance and regeneration studies"* M. Mureddu, I. Ferino, E. Rombi, M.G. Cutrufello, P. Deiana, A. Ardu, A. Musinu, G. Piccaluga, C. Cannas, **Renewable Energy Global Innovations** (2013) {ISSN 2291-2460} : <http://reginnovations.org/>

"Colloidal Bi₂S₃ Nanocrystals: Quantum Size Effects and Midgap States", M. Aresti, M. Saba, R. Piras, D. Marongiu, G. Mula, F. Quochi, A. Mura, C. Cannas, M. Mureddu, A. Ardu, G. Ennas, V. Calzia, A. Mattoni, A. Musinu, G. Bongiovanni, *Advanced Functional Materials*, 24 (2014) 3341-3350.

Comunicazioni a Congresso: autore delle seguenti comunicazioni, orali e poster

Contributo Orale:

“Preparation and characterization of ZnO/SBA-15 nanocomposites: Studies on desulphurization and regeneration performance for mid-temperature H₂S removal”. **M. Mureddu**, I. Ferino, M.G. Cutrufello, E. Rombi, A. Ardu, A. Musinu, G. Piccaluga, C. Cannas. IX Edizione del Convegno “La Parola ai Giovani” svolto a Sassari il 19 Settembre 2012.

Contributo Orale:

“Regenerable MeO/SBA-15 nanocomposites for mid-temperature H₂S removal from syngas coal gasification”. **M. Mureddu**, C. Cannas, E. Rombi, I. Ferino, M.G. Cutrufello, A. Ardu, G. Piccaluga, A. Musinu. “IX National Meeting INSTM on Materials Sciences and Technology”, Palace Hotel, Bari (Italy) from June 30th to July 3rd 2013.

Contributo Poster:

“Bi₂S₃ nanocrystals by chemical bath deposition and colloidal route for non-toxic solar cells”. **Mauro Mureddu**, C. Cannas, A. Musinu, R. Piras, M. Saba, M. Aresti, F. Quochi, A. Mura and G. Bongiovanni. Conferenza Internazionale “Energy from the Sun: Computational Chemists and Physicists Take Up the Challenge”, September 10-14, 2012, Chia Laguna- Cagliari, Italy.

Contributo Poster:

“Regenerable MeO/SBA-15 nanocomposites for mid-temperature H₂S removal from syngas coal gasification”. **M. Mureddu**, C. Cannas, E. Rombi, I. Ferino, M.G. Cutrufello, A. Ardu, G. Piccaluga, A. Musinu. “IX National Meeting INSTM on Materials Sciences and Technology”, Palace Hotel, Bari (Italy) from June 30th to July 3rd 2013.

Contributo Poster:

“Ordered Mesoporous SBA-15 silica as support for MeO (Me = Zn, Fe) Nanophases Fabricated by Two-Solvents Strategy”. **M. Mureddu**, C. Cannas, E. Rombi, I. Ferino, M.G. Cutrufello, A. Ardu, G. Piccaluga, A. Musinu. “SiO₂ Advanced Dielectrics and Related Devices – X International Symposium”, Cagliari (Italy) from June 16th to June 18th 2014.

Coautore di presentazioni poster e presentazioni orali:

Contributo Poster:

“Preparation of photoconductive nanostructured Bi₂S₃ by chemical bath deposition and colloidal route”. A. Musinu, C. Cannas, Mauro Mureddu, R. Piras, G. Bongiovanni, A. Mura, F. Quochi, M. Saba. Congresso

Internazionale Nano Israel 2012 “The 3rd International Nanotechnology Conference & Exhibition”, March 26-27, 2012, Tel Aviv (Israele).

Contributo Poster:

“*Synthesis of nanostructured Bi_2S_3 by chemical bath deposition and colloidal route for non-toxic solar cells*”. A. Musinu, M. Mureddu, C. Cannas, M. Saba, A. Mura and G. Bongiovanni. “IX National Meeting INSTM on Materials Sciences and Technology”, Palace Hotel, Bari (Italy) from June 30th to July 3rd 2013.

Attività formativa

Ha frequentato i seguenti **insegnamenti avanzati**:

Corso di “*Energie Rinnovabili*” tenuto dal docente Michele Saba presso il Dipartimento di Fisica dell’Università degli Studi di Cagliari dal 28/02/2012 al 31/05/2012 con esito positivo e con il conferimento di 3 CFR.

“*Functional molecular materials based on electronically delocalised molecules*” tenuto dal Prof. Neil Robertson dal 12/04/2012 al 30/04/2012 presso il Dipartimento di Chimica Inorganica ed Analitica, Università di Cagliari, con il conferimento di 2.5 CFR.

“*Ciclo di Nanobiotecnologie*” tenuto dal Prof. Ian James Bruce dal 8/05/2012 al 21/05/2012 presso il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università di Cagliari, con il conferimento di 1.25 CFR.

“*Semiconductor Nanowires; Experimental Solid State Physics*” tenuto dalla Prof.ssa Angela Rizzi dal 3/05/2013 al 31/05/2013 presso il Dipartimento di Fisica, Università di Cagliari, con il conferimento di 1 CFR.

“*Acid Base Solid Catalysts: Characterization and Biofuels production*” tenuto dal Prof. David Robert Brown dal 18/06/2013 al 24/06/2013 presso il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università di Cagliari, con superamento della prova finale scritta e conferimento di 1 CFR.

“*Magnetic states in strongly correlated transition metal oxides: spin-, ce- and multi-glasses*” tenuto dal Prof. Roland Mathieu dal 9/07/2013 al 11/07/2013 presso il Dipartimento di Fisica, Università di Cagliari, con il conferimento di 0.75 CFR.

“*Commercial Patent Information Sources*” tenuto dal Prof. Stephen Adams dal 22/05/2014 al 23/05/2014 presso il Dipartimento di Giurisprudenza, Università di Cagliari, con il conferimento di 2 CFR.

Ha partecipato ai seguenti **Congressi Internazionali**:

Conferenza Internazionale “*Energy from the Sun: Computational Chemists and Physicists Take Up the Challenge*”, September 10, 2012 to September 14, 2012, Chia Laguna- Cagliari, Italy con il conferimento di 7.5 CFR.

Convegno “*Tecnologie Zero Emission per la Competitività, lo Sviluppo Industriale e l’ambiente*”, Centro Ricerche Sotacarbo S.p.A. – Carbonia, 21 Novembre 2012, con il conferimento di 1 CFR.

Ha frequentato i seguenti **Seminari di Ricerca Avanzati**:

“*Application of Magnetic Nanoparticles for Theranostic: Magnetic fluid hyperthermia*” tenuto dal Prof. Claudio Sangregorio il 19/04/2012 presso il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università di Cagliari, con il conferimento di 0.125 CFR.

“*How do sliding interfaces induces chemical reaction?*” tenuto dal Prof. Wilfred T. Tysoe il 24 e 31/05/2012 presso il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università di Cagliari, con il conferimento di 0.375 CFR.

“*XRD Workshop: Stato dell’arte e nuove frontiere*” tenuto dal Dr. Eugenio Casini il 18/10/2012 presso il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università di Cagliari, con il conferimento di 0.125 CFR.

“*Synthesis and Engineering of Easy and Cheap Silver Based Optical Sensors*” tenuto dal Dr. Giuseppe Giallongo il 9/01/2013 presso il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università di Cagliari, con il conferimento di 0.125 CFR.

“*Next Generations of Magnetic Nanoparticles for Clinical Applications*” tenuto dalla Prof.ssa Nguyen T.K. Thanh il 4/04/2013 presso il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università di Cagliari, con il conferimento di 0.125 CFR.

“*From Dipeptides to Protein Structure; Backbone Structures of 19 Dipeptides in Aqueous Solution*” tenuto dal Prof. Joze Grdadolnik il 22/05/2013 presso il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università di Cagliari, con il conferimento di 0.125 CFR.

“*I primi tre anni di attività di Nanofacility Piemonte nel campo della nano fabbricazione di nano strutture e dispositivi quantistici*” tenuto dal Dr. Luca Boarino e dalla Dott.ssa Natascia De Leo il 3/06/2013 presso il Dipartimento di Fisica, Università di Cagliari, con il conferimento di 0.125 CFR.

“*Una Scienza incentrata sul cambiamento*” tenuto dal Prof. Roald Hoffmann il 7/06/2013 presso il Dipartimento di Medicina, Università di Cagliari, con il conferimento di 0.125 CFR.

“From single chemisensor to functionalised nanoparticles for toxic metals and proteins” tenuto dal Prof. Carlos Lodeiro il 9/04/2014 presso il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università di Cagliari, con il conferimento di 0.125 CFR.

“Workshop on Carbon Capture and Storage, CO2 emission reduction through an improvement of power generation efficiency” tenuto dal Prof. Jeoff Morrison e dal Dr. Toby Lockwood il 14/07/2014 presso il centro ricerche Sotacarbo, Carbonia, con il conferimento di 0.125 CFR.

Attività didattica e di tutorato

Attestato attività: Corso “*Superfici e Nanostrutture*” sostenuto dalla Prof.ssa A. Musinu, attività di tutoraggio (laboratorio) sulle “*Tecniche di Impregnazione Two-Solvents*” e “*Sintesi di ossidi metallici confinati su silice mesostrutturata*” per un totale di 10 ore, 10 - 11 Gennaio 2013.

Seminario tenuto: Corso “*Superfici e Nanostrutture*” lezione dal titolo “*Materiali mesostrutturati: sintesi e applicazioni*” per gli studenti del corso della laurea magistrale in Chimica.

Attività di Orientamento 2013 con attestato attività: Corso per gli studenti del V° anno dell’Istituto Minerario di Iglesias svolto nel laboratorio chimico IGEA S.p.A., orientamento (teorico) sulla “*Tecnica di Diffrazione di raggi-X*” per un totale di 4 ore, 31 Gennaio e 01 Febbraio 2013.

Attestato attività: All’interno del corso “*Laboratorio di Chimica dei Materiali*” tenuto dalla Dr.ssa Carla Cannas per gli studenti del del Corso di Laurea in Scienza dei Materiali, attività di tutoraggio (laboratorio) per un totale di 30 ore dal 3/05/2013 al 24/05/2013.

Scuole di dottorato

Ha frequentato le seguenti scuole internazionali:

Attestato di partecipazione e valutazione finale: “*International Sulcis Summer School on CCS Technologies- Scuola estiva di cattura e stoccaggio della CO2*- Centro Ricerche Sotacarbo – Carbonia 23 – 26 Luglio 2013 con il conferimento di 4 CFR.

Attestato di partecipazione: “*2nd edition of International Sulcis Summer School on CCS Technologies- Scuola estiva di cattura e stoccaggio della CO2*- Centro Ricerche Sotacarbo – Carbonia 14 – 18 Luglio 2014 con il conferimento di 4 CFR.

Periodo di Ricerca all'estero

Dal 2 Ottobre 2013 per la durata di sei mesi stage presso il Dipartimento R&D di Ingegneria della Centrale Termica IGCC della ELCOGAS (Spagna) sotto la supervisione del Prof. Francisco Garcia Peña (Engineering R&D Director).

Languages

Inglese. Giugno 2013: esame con Certificazione Livello Europeo B1 (PET, *Preliminary English Test*) con risultato: "Pass with Merit".

Cagliari, 23/07/2014

In fede
Coordinatore del progetto:
Dott.ssa Carla Cannas

Il dottorando:
Dr. Mauro Mureddu