



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio sperimentale di processi per l'adsorbimento di H₂S contenuto
nel biogas proveniente dalla digestione anaerobica di reflui
zootecnici per invio a MCFC

G. Bagnasco, C. Cammarano, L. Micoli, S. Ruggiano, D. Tafuri, M. Turco



STUDIO SPERIMENTALE DI PROCESSI PER L'ADSORBIMENTO DI H₂S CONTENUTO NEL BIOGAS PROVENIENTE DALLA DIGESTIONE ANAEROBICA DI REFLUI ZOOTECNICI PER INVIO A MCFC

G. Bagnasco, C. Cammarano, L. Micoli, S. Ruggiano, D. Tafuri, M. Turco
Dipartimento di Ingegneria Chimica, Università di Napoli Federico II

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

Introduzione	3
Tecniche e metodologie sperimentali	3
<u>Caratterizzazione delle proprietà tessiturali</u>	3
<u>Caratterizzazione delle proprietà chimiche di superficie e di bulk</u>	3
<u>Studio di fenomeni di adsorbimento</u>	3
<u>Preparazione di nuovi materiali</u>	4
<i>Preparazione di nuovi materiali mediante tecniche di scambio ionico</i>	4
<i>Preparazione di nuovi materiali mediante la tecnica di impregnazione sottovuoto</i>	4
Risultati	4
<u>Caratterizzazione delle proprietà tessiturali dei materiali forniti dall'ENEA</u>	4
<u>Risultati della preparazione di nuovi materiali mediante scambio ionico</u>	5
<u>Risultati preliminari delle misure di adsorbimento di H₂O</u>	6
<u>Risultati delle misure di adsorbimento di H₂</u>	6
Conclusioni	6
Appendice A	7
Appendice B	36

Introduzione

Il presente studio ha riguardato la messa a punto di tecniche e metodologie sperimentali da adoperare per la caratterizzazione di proprietà adsorbenti di materiali di impiego in processi di clean-up di correnti di alimentazione di celle a combustibile a carbonati fusi. Il presente rapporto segue il rapporto emesso alla fine della prima fase dell'Accordo (febbraio-marzo 2010), in cui sono state selezionate le classi di materiali da sottoporre ad una campagna sperimentale per la determinazione dei sistemi più adatti all'abbattimento di H₂S.

In particolare dal precedente rapporto è emerso che i materiali più efficienti nello studio dei processi di adsorbimento di H₂S sono gli ossidi metallici, i carboni attivi, le zeoliti e l'allumina attivata. In questo rapporto sono riportati i risultati delle misure sperimentali a cui sono stati sottoposti alcuni materiali appartenenti alle classe sopracitate, con la finalità di individuare la classe di materiali più adatta all'abbattimento dell'H₂S.

Tecniche e metodologie sperimentali

Caratterizzazione delle proprietà tessiturali

La capacità di adsorbimento di un materiale è strettamente correlata alla sua area superficiale e alla sua distribuzione porosimetrica. Per tale ragione ampio spazio è stato dato allo studio delle proprietà tessiturali dei materiali in esame. Tale caratterizzazione è stata effettuata mediante adsorbimento di azoto a 77 K, utilizzando uno strumento ASAP 2020 Micromeritics, munito di software dedicato per la caratterizzazione di solidi meso e microporosi. Tale strumento permette di ottenere le isoterme di adsorbimento di N₂ e, dall'elaborazione di esse mediante opportuni modelli matematici, i valori di area superficiale, volume dei pori e distribuzione porosimetrica. Sono stati applicati numerosi modelli matematici, tra i quali B.E.T. e Langmuir, inoltre per i solidi microporosi sono in fase di sviluppo nuovi modelli più accurati.

Caratterizzazione delle proprietà chimiche di superficie e di bulk

La presenza di siti acidi e le proprietà redox di un materiale influiscono direttamente sulla capacità dello stesso di adsorbire determinate molecole. La caratterizzazione delle proprietà acido-base e redox viene effettuata attraverso le tecniche di Desorbimento a Temperatura Programmata (TPD), Riduzione e Ossidazione a Temperatura Programmata (TPR e TPO) utilizzando un'apparecchiatura di laboratorio. Le misure sono effettuate sui materiali forniti dall'ENEA ed eventualmente modificati presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica o preparati presso questo stesso dipartimento. Le misure TPD di molecole sonda (NH₃ o CO₂) sono utilizzate per lo studio delle proprietà acide o basiche. Con tale tecnica è possibile determinare la concentrazione e distribuzione di forza dei siti acidi o basici di superficie. Utilizzando un'apparecchiatura in flusso, i materiali da esaminare vengono sottoposti ad adsorbimento a temperatura controllata e successivo desorbimento in programmata di temperatura. Le specie desorbite vengono misurate mediante un rivelatore a termoconduttività e uno spettrometro di massa. Le proprietà redox dei diversi materiali adsorbenti sono studiate utilizzando le tecniche TPR e TPO, mediante un'apparecchiatura in flusso munita di rivelatore a termoconduttività, utilizzando miscele H₂/Ar e O₂/He.

Studio di fenomeni di adsorbimento

Lo studio delle proprietà adsorbenti verso H₂S è effettuato utilizzando tecniche statico-volumetriche e tecniche in flusso. Le tecniche statico-volumetriche consentono di ottenere le isoterme di adsorbimento di H₂S ed eventualmente di altre sostanze H₂, H₂O, CO₂, CH₄ in diverse condizioni di temperatura. A tal fine l'attività preliminare ha riguardato l'implementazione dello strumento ASAP

2020 di Micromeritics con unità di chemisorzione e software dedicati e la realizzazione di misure di adsorbimento di H_2 su materiali di riferimento.

Le tecniche in flusso permettono di ottenere informazioni sulla capacità di adsorbimento e sulla temperatura ottimale di adsorbimento. I materiali da esaminare vengono sottoposti ad adsorbimento di singole molecole o miscele di esse ad una fissata temperatura e successivo desorbimento in programmata di temperatura in un impianto disponibile presso il laboratorio del Dipartimento di Ingegneria Chimica. Le specie desorbite vengono misurate mediante un rivelatore a termoconducibilità e uno spettrometro di massa. In questo modo si possono ottenere informazioni quantitative sulla capacità di adsorbimento e qualitative sul decorso di eventuali reazioni parassite dovute all'interazione delle molecole con la superficie adsorbente. Rispetto a quelle statiche volumetriche, presentano il vantaggio di una maggiore facilità e rapidità di esecuzione delle misure. Aspetto non trascurabile, è la possibilità di studiare le condizioni di rigenerazione dei materiali e le caratteristiche di selettività dell'adsorbimento dei materiali.

Preparazione di nuovi materiali

Dal report precedente è emerso che materiali zeolitici modificati con Cu o ZnO (gruppi funzionali adatti all'adsorbimento chimico di H_2S) si prestano molto bene all'utilizzo nei processi di desolforazione.

Per tale ragione zeoliti commerciali 4A, 5A, 3A, 13X, Y con ammonio, ZSM5 sono state sottoposte nei nostri laboratori a modifiche mediante scambio ionico o impregnazione sottovuoto.

Preparazione di nuovi materiali mediante tecniche di scambio ionico

Le zeoliti 4A, 5A, 3A, 13X, Y acquisite nel nostro laboratorio sono state sottoposte a scambio ionico mediante soluzioni di nitrato di rame ($Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5 H_2O$) e nitrato di zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Le zeoliti sono state messe a contatto con una soluzione di 300cc 0.1M di $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5 H_2O$ o $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ alla temperatura di $80^\circ C$ per 4h su una piastra riscaldante con agitazione magnetica. Successivamente sono state lavate con acqua bidistillata e poste in forno in flusso d'aria alla temperatura di $250^\circ C$ per 2h.

Preparazione di nuovi materiali mediante la tecnica di impregnazione sottovuoto

Le zeoliti 4A, 5A, 3A, 13X, Y acquisite nel nostro laboratorio sono state sottoposte ad impregnazione sottovuoto con soluzioni di nitrato di zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

Per realizzare il vuoto è stato utilizzato un impianto costituito da una beuta collegata mediante una valvola di non-ritorno ad un tubo venturi che realizza il vuoto col passaggio d'acqua al suo interno. Creato il vuoto, si fa gocciolare sulla zeolite, precedentemente posizionata nella beuta, un volume noto di soluzione. A seguito di questa operazione viene eseguita un'essiccazione in stufa ventilata a $120^\circ C$ per 1h. Segue la calcinazione in flusso d'aria a $250^\circ C$ per 2h. Al termine del processo sulla zeolite risulta la presenza di ZnO. Per l'impregnazione si è usata una soluzione 0.1 M di $Zn(NO_3)_2$.

Risultati

Caratterizzazione delle proprietà tessiture dei materiali forniti dall'ENEA

Sono stati presi in esame i seguenti materiali per ciascuna classe di appartenenza:

Ossidi misti: FCDS

Carboni attivi: Norit, Merck, SICAV30, SICAV4

Zeoliti: MSC534

Allumina attivata: SELXCOS

In tabella 1 è riportata una sintesi dei risultati delle misure di aree superficiali. Una descrizione completa e dettagliata di tali misure è riportata in Appendice A.

I valori di area superficiale ottenuti con diversi modelli (vedi Appendice A) sono tutti elevati e superiori a 200 m²/g. Va sottolineato che i diversi modelli forniscono valori confrontabili di area superficiale ad eccezione di quello di Langmuir che in genere è poco affidabile per solidi mesoporosi.

Tab.1 Sintesi delle misure di area superficiale

Campione	Area superficiale, m ² /g						
	Singolo punto	B.E.T.	Langmuir	t-plot		BJH	
				Micropore area	External surface area	BJH Adsorption cumulative volume pores 17 Å -3000 Å	BJH Desorption cumulative volume pores 17 Å -3000 Å
FCDS	234.3406	241.8505	333.4063	12.6536	229.1969	270.968	292.2460
Norit	854.7520	838.7451	1114.9539	622.9890	215.7561	88.459	100.8642
Merck	1193.9277	1209.2846	1444.3343	459.0378	750.2468	312.469	314.0495
SICAV30	729.5949	751.0117	898.6193	485.8111	265.2006	89.936	88.0639
SICAV40	1136.1130	1159.2044	1385.7171	571.1165	588.0878	221.365	224.1096
MSC534	466.5751	485.7259	581.1353	443.6661	42.0598	20.758	20.1293
SELXCOS	268.9533	282.4749	380.8764	-	299.1224	294.827	334.9033

Dalle misure di area superficiale effettuate sui campioni in esame è emerso che i materiali dotati di maggiore area superficiale risultano essere le zeoliti e i carboni attivi. Tali materiali sono stati ritenuti pertanto idonei ad una indagine più approfondita, effettuata mediante misure di adsorbimento di acqua e idrogeno. Inoltre per tale ragione si è deciso di acquisire nuovi materiali zeolitici commerciali da modificare con l'aggiunta di Cu e Zn.

Risultati della preparazione di nuovi materiali mediante scambio ionico

Zeoliti 4A, 5A, 3A, 13X, Y sono state sottoposte a preparazione mediante scambio ionico.

La realizzazione dello scambio ionico è stata confermata mediante misurazione del pH effettuata sulla soluzione salina prima e dopo l'avvenuto scambio ionico. I valori di pH inferiori a 7 sono dovuti all'idrolisi dello ione metallico (Cu²⁺ o Zn²⁺). L'aumento di pH trovato dopo lo scambio ionico è legato alla diminuzione della concentrazione dello ione metallico in soluzione.

In tabella 2 vengono riportati alcuni dei materiali preparati.

Tab.2 Materiali preparati mediante scambio ionico

Zeolite	Sale	Quantità soluzione salina	pH a Tamb prima dello scambio	pH a Tamb dopo lo scambio
4A	Cu(NO ₃) ₂ * 2.5 H ₂ O	300cc/0.1M	4.21	4.83
4A	Zn(NO ₃) ₂ * 6H ₂ O	300cc/0.1M	5.50	5.87
13X	Cu(NO ₃) ₂ * 2.5 H ₂ O	300cc/0.1M	4.21	4.97
13X	Zn(NO ₃) ₂ * 6H ₂ O	300cc/0.1M	5.50	5.96

Risultati preliminari delle misure di adsorbimento di H₂O

Le misure di adsorbimento di acqua sono state realizzate sui campioni più significativi: zeolite MSC354, carbone attivo NORIT e una zeolite 13X impregnata con ZnO.

Ciascun campione è stato pretrattato a 250°C per 2h, quindi sottoposto a corrente H₂O/He per 1h ed infine è stato monitorato il desorbimento di acqua riscaldando il campione a 10°C/min fino a 250°C. In tabella 3 sono riportati i risultati in termini di temperatura dei picchi di H₂O desorbita e quantità di H₂O desorbita di tali misure, misure descritte in dettaglio in Appendice B.

Tab.3 Risultati delle misure di adsorbimento di H₂O

Materiale	T_{max}, °C	H₂O adsorbita, mol g⁻¹
MSC354	191	2.67 x 10 ⁻³
Norit	108	1.2 x 10 ⁻⁵
13X/ZnO	201	4.06 x 10 ⁻³

Da tali misure è emerso che la quantità di H₂O è più elevata per il campione 13X/ZnO, mentre appare particolarmente bassa per il campione Norit, come ci si aspettava, essendo noto il carattere idrofobico dei carboni attivi.

Risultati delle misure di adsorbimento di H₂

Le misure di adsorbimento di idrogeno sono state realizzate sui campioni più significativi: MSC354, NORIT e una zeolite 13X impregnata con ZnO

Le misure effettuate con il metodo TPD su tutti i materiali oggetto di questo studio, non hanno fornito in ogni caso segnali apprezzabili di H₂ desorbito, mostrando che le quantità di H₂ adsorbito a temperatura ambiente sono assolutamente trascurabili.

Conclusioni

Dalle misure di area superficiale effettuate sui campioni in esame è emerso che i materiali dotati di maggiore area superficiale risultano essere le zeoliti e i carboni attivi. Tali materiali sono stati sottoposti pertanto ad una indagine più approfondita, effettuata mediante misure di adsorbimento di acqua e di idrogeno. In particolare dalle misure di adsorbimento di acqua effettuate su due zeoliti (MSC354 e 13X/ZnO) è emersa la maggiore capacità adsorbente di tali materiali rispetto al carbone attivo (Norit). La preparazione di materiali zeolitici modificati mediante scambio ionico e impregnazione ha confermato la facilità con la quale gruppi funzionali adatti all'adsorbimento chimico di H₂S possano essere introdotti nelle zeoliti. Questo, in aggiunta alla maggiore resistenza dei materiali zeolitici a trattamenti termici necessari per la rigenerazione del materiale a valle del processo di adsorbimento, ha permesso di orientare la ricerca futura sullo studio di materiali zeolitici commerciali, tal quali e modificati opportunamente nei nostri laboratori.

Appendice A

Caratterizzazione delle proprietà tessiturali dei materiali forniti dall'ENEA

Si riportano di seguito le isoterme di adsorbimento, i valori di area superficiale, volume e dimensioni dei pori e le distribuzioni porosimetriche per le diverse tipologie di materiali esaminati: ossidi, carboni attivi, zeoliti, allumina attivata. I materiali esaminati sono: FCDS, Norit, Merck, SICAV30, SICAV40, MSC534, SELXCOS.

Le misure di area superficiale sono state ottenute utilizzando diversi metodi:

- Modello a singolo punto

Si utilizza l'equazione

$$S_{1PT} = \frac{V_a \left(\frac{1}{P_r} - 1 \right) CSA \times (6.023 \times 10^{23})}{22414 \text{ cm}^3 \text{ STP} \times 10^{18} \text{ nm}^2 / \text{m}^2}$$

dove

P_r = pressione relativa (prossima a 0.3)

V_a = volume di N_2 adsorbito corrispondente a P_r (cm^3 STP/g)

CSA = area della sezione trasversale del gas di analisi (nm^2)

- Modello BET

Si utilizza l'equazione

$$S_{BET} = \frac{CSA \times (6.023 \times 10^{23})}{(22414 \text{ cm}^3 \text{ STP}) \times (10^{18} \text{ nm}^2 / \text{m}^2) \times (S + Y_{INT})}$$

dove

CSA = area della sezione trasversale del gas di analisi (nm^2)

S = pendenza del grafico di BET (g/cm^3 STP)

Y_{INT} = intercetta del grafico di BET (g/cm^3 STP)

- Modello Langmuir

Si utilizza l'equazione

$$S_{LAN} = \frac{CSA \times (6.023 \times 10^{23})}{(22414 \text{ cm}^3 \text{ STP}) \times (10^{18} \text{ nm}^2 / \text{m}^2) \times S}$$

dove

CSA = area della sezione trasversale del gas di analisi (nm^2)

S = pendenza del grafico di Langmuir (g/cm^3 STP)

- Modello t-plot per la misura dell'area superficiale dei micropori e della superficie "esterna", cioè la superficie totale al netto dei micropori

Permette di calcolare l'area dovuta ai micropori, cioè a pori di dimensioni inferiori a 20 Å.

Si utilizza l'equazione

$$S_{\mu P} = S_{TOT} - S_{EXT}$$

dove

S_{TOT} = area superficiale totale calcolata mediante BET.

S_{EXT} = area superficiale esterna, cioè al netto dei micropori, determinata dal t-plot.

- Modello BJH

Permette di determinare la distribuzione porosimetrica relativamente a pori di dimensioni comprese fra 17 e 3000 Å, cioè meso- e macropori. L'area superficiale viene calcolata sommando le aree corrispondenti ai diversi valori del diametro dei pori.

La misura del volume dei pori è stata ottenuta utilizzando diversi metodi:

- A singolo punto

Il volume totale dei pori corrisponde al valore del volume adsorbito a pressioni relative prossime alla saturazione ($p/p^\circ = 0.97-0.98$)

- t-plot

Consente la misura del volume dei micropori.

Si utilizza l'equazione

$$V_{\mu P} = \left(Y_{INT} \text{ cm}^3 / \text{g STP} \right) \left(\rho_{\text{liquid}} / \rho_{\text{STP}} \right)$$

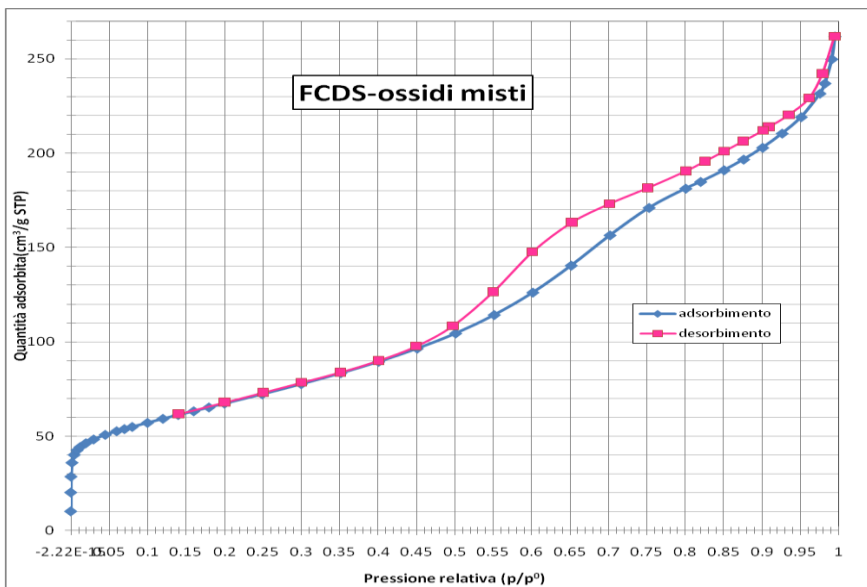
dove Y_{INT} è l'intercetta del t-plot [1]

- BJH

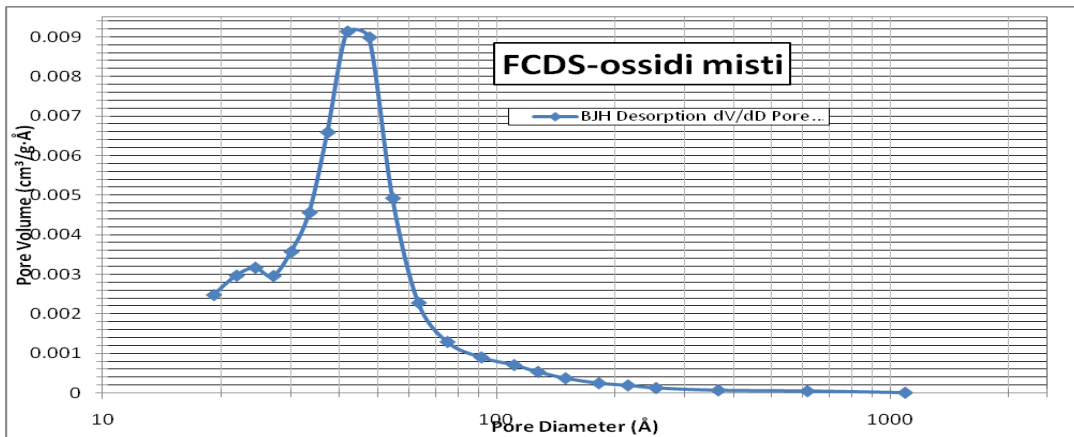
Consente la misura del volume dei meso- e macropori sommando i volumi corrispondenti ai diversi valori del diametro dei pori

Risultati

Ossidi misti



Il materiale presenta un'isoterma complessa che si può assimilare al tipo IIb secondo la classificazione IUPAC: l'isteresi è indicativa della presenza di mesopori, mentre un ginocchio presente a bassi valori di pressione relative indica la presenza di una certa microporosità. Dalla tabella si rileva un valore limitato del volume di micropori. Il volume dei mesopori è notevole e la distribuzione porosimetrica presenta un massimo a 45 Å. Il modello di BET appare adeguato per questo materiale.

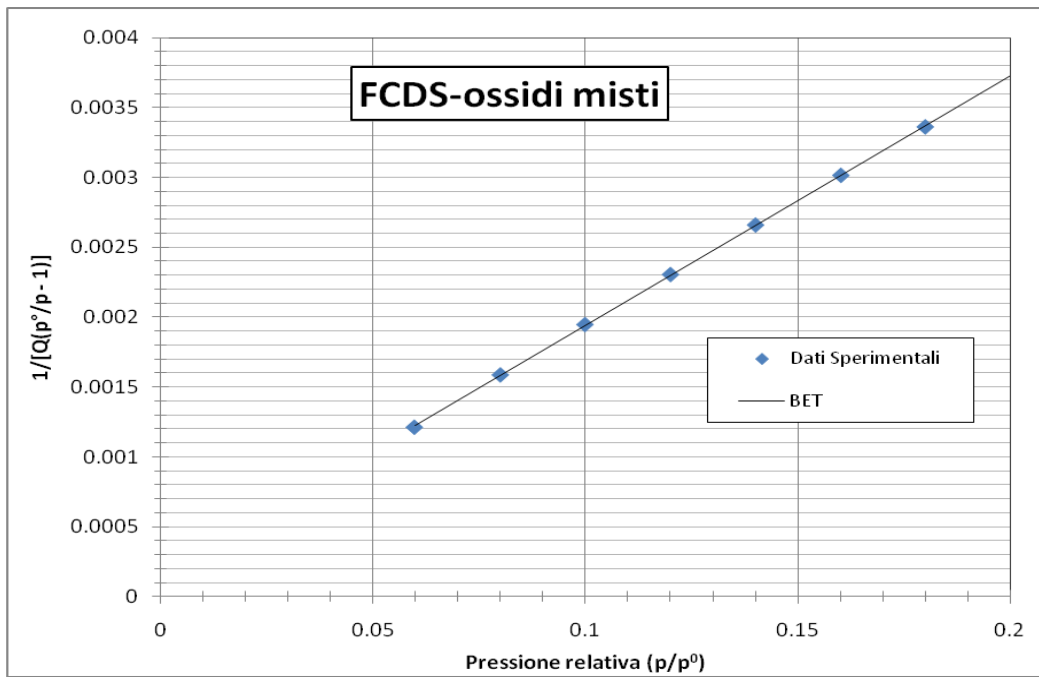


FCDS	
Surface Area	
Single point surface area at $p/p^\circ = 0.200145777$:	234.3406 m ² /g
BET Surface Area:	241.8505 m ² /g
Langmuir Surface Area:	333.4063 m ² /g
t-Plot Micropore Area:	12.6536 m ² /g
t-Plot External Surface Area:	229.1969 m ² /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	270.968 m ² /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	292.2460 m ² /g
Pore Volume	
Single point adsorption total pore volume of pores less than 799.087 Å diameter at $p/p^\circ = 0.975163151$:	0.358276 cm ³ /g
t-Plot micropore volume:	0.003982 cm ³ /g
BJH Adsorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	0.419548 cm ³ /g
BJH Desorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	0.418055 cm ³ /g
Pore Size	
Adsorption average pore width (4V/A by BET):	59.2558 Å
BJH Adsorption average pore diameter (4V/A):	61.933 Å
BJH Desorption average pore diameter (4V/A):	57.220 Å

FCDS

BET Surface Area Report

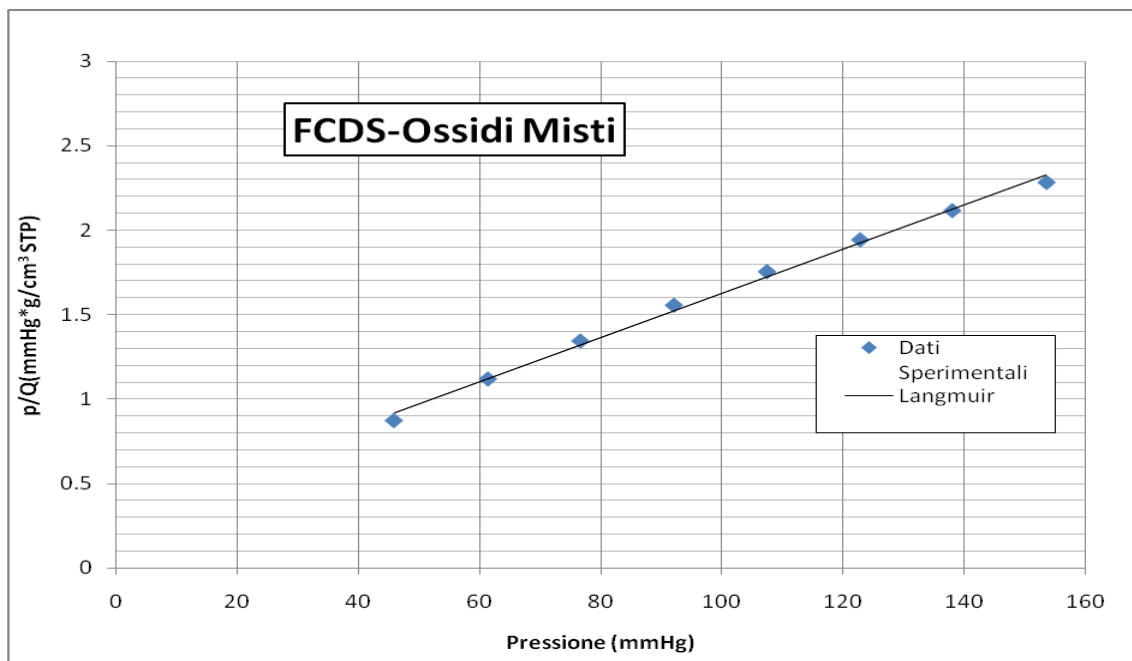
BET Surface Area:	$241.8505 \pm 0.8306 \text{ m}^2/\text{g}$
Slope:	$0.017846 \pm 0.000061 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
Y-Intercept:	$0.000154 \pm 0.000008 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
C:	116.921784
Qm:	$55.5570 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
Correlation Coefficient:	0.9999647
Molecular Cross-Sectional Area:	0.1620 nm^2



FCDS

Langmuir Surface Area Report

Langmuir Surface Area:	$333.4063 \pm 8.7876 \text{ m}^2/\text{g}$
Slope:	$0.013057 \pm 0.000344 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
Y-Intercept:	$0.320192 \pm 0.036387 \text{ mmHg}\cdot\text{g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
b:	$0.040778 \text{ 1}/\text{mmHg}$
Qm:	$76.5888 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
Correlation Coefficient:	0.997922
Molecular Cross-Sectional Area:	0.1620 nm^2

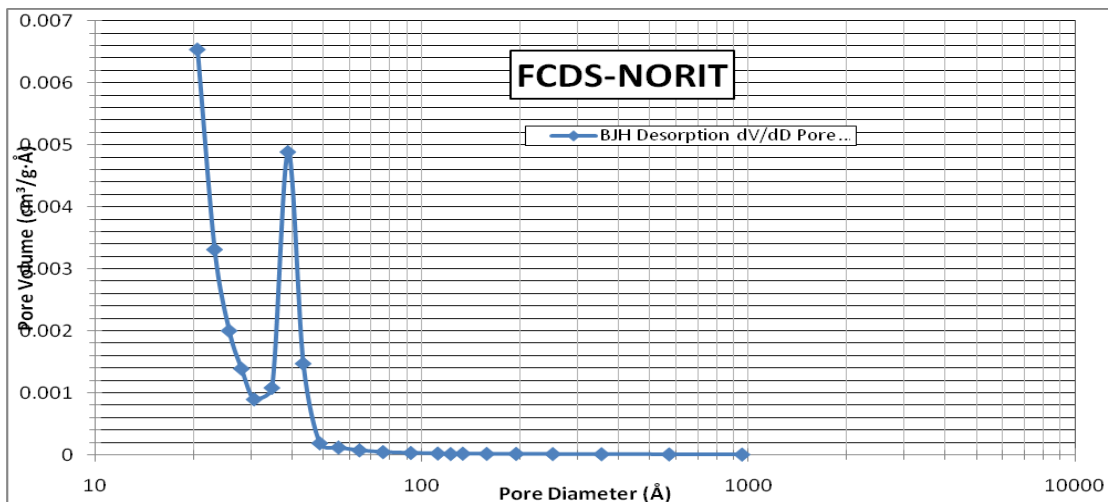
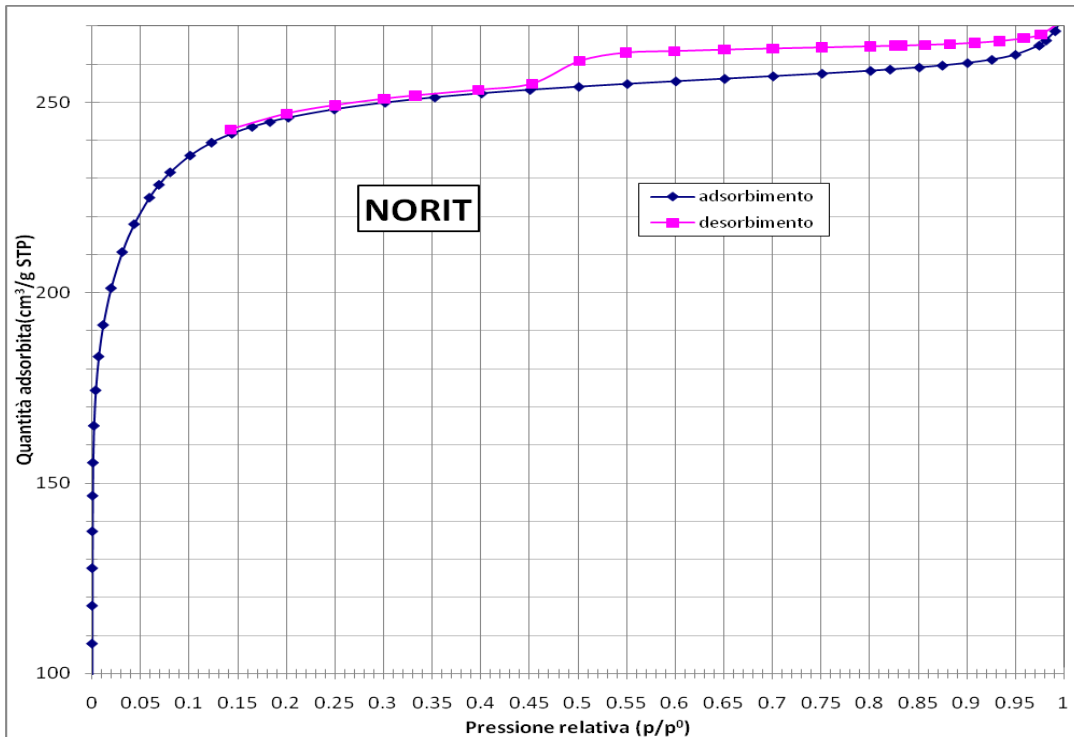


Carboni attivi

Tutti i materiali presentano isoterme del I tipo caratteristiche dei solidi microporosi. La presenza di un'isteresi per valori di pressione relativa superiori a 0.4 è indicativa di una certa mesoporosità.

Come atteso, l'analisi con t-plot fornisce valori notevoli di volumi di micropori.

I valori di area superficiale sono tutti elevati, compresi fra 800 e 1200 m²/g. I valori ricavati con i modelli BET e a singolo punto sono in genere confrontabili fra loro, mentre più elevati risultano quelli ottenuti con il modello di Langmuir. Va sottolineato che per questa tipologia di materiali questo modello sembra più attendibile rispetto agli altri.

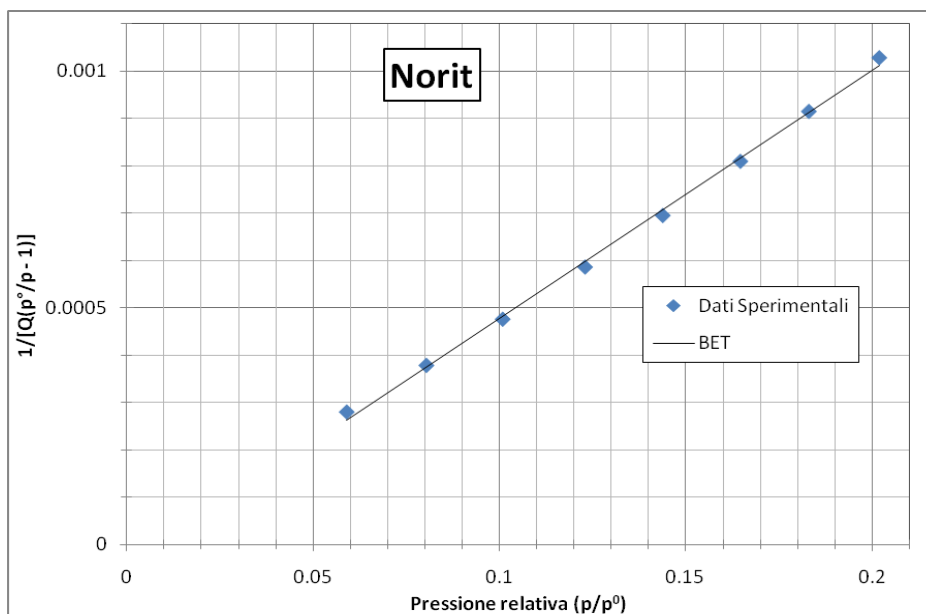


NORIT	
Surface Area	
Single point surface area at $p/p^\circ = 0.201981490$:	854.7520 m ² /g
BET Surface Area:	838.7451 m ² /g
Langmuir Surface Area:	1114.9539 m ² /g
t-Plot Micropore Area:	622.9890 m ² /g
t-Plot External Surface Area:	215.7561 m ² /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	88.459 m ² /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	100.8642 m ² /g
Pore Volume	
Single point adsorption total pore volume of pores less than 776.554 Å diameter at $p/p^\circ = 0.974425785$:	0.409893 cm ³ /g
t-Plot micropore volume:	0.285844 cm ³ /g
BJH Adsorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	0.079629 cm ³ /g
BJH Desorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	0.083524 cm ³ /g
Pore Size	
Adsorption average pore width (4V/A by BET):	19.5479 Å
BJH Adsorption average pore diameter (4V/A):	36.007 Å
BJH Desorption average pore diameter (4V/A):	33.124 Å

NORIT

BET Surface Area Report

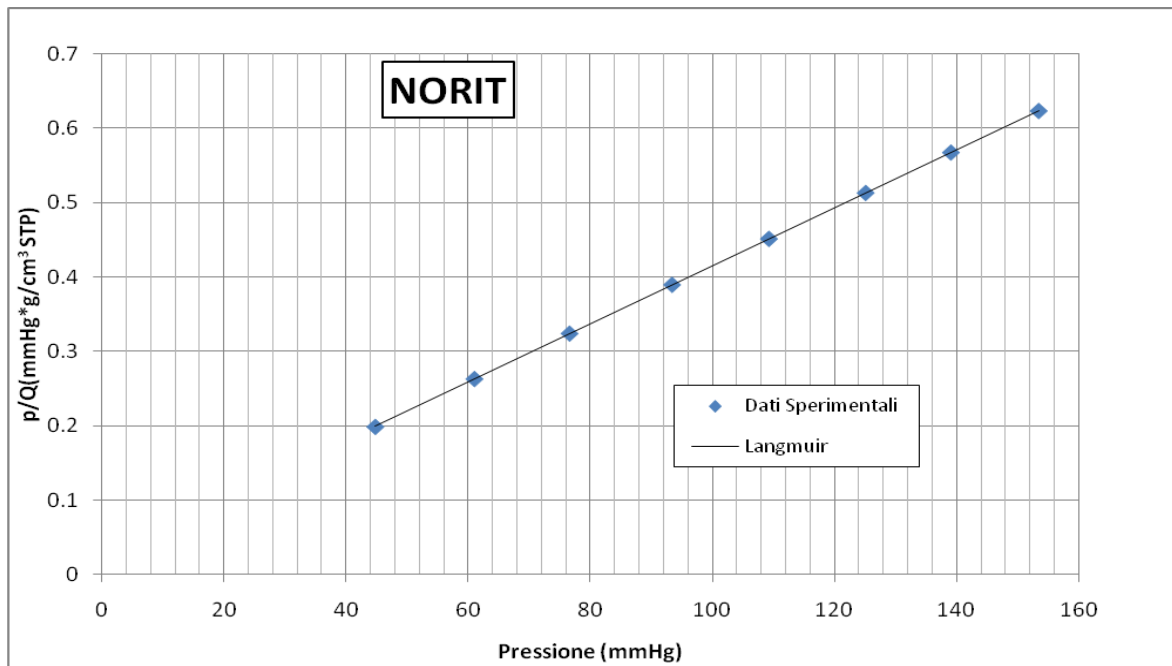
BET Surface Area:	$838.7451 \pm 15.4691 \text{ m}^2/\text{g}$
Slope:	$0.005236 \pm 0.000095 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
Y-Intercept:	$-0.000046 \pm 0.000013 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
C:	-112.334572
Qm:	$192.6733 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
Correlation Coefficient:	0.9990183
Molecular Cross-Sectional Area:	0.1620 nm^2

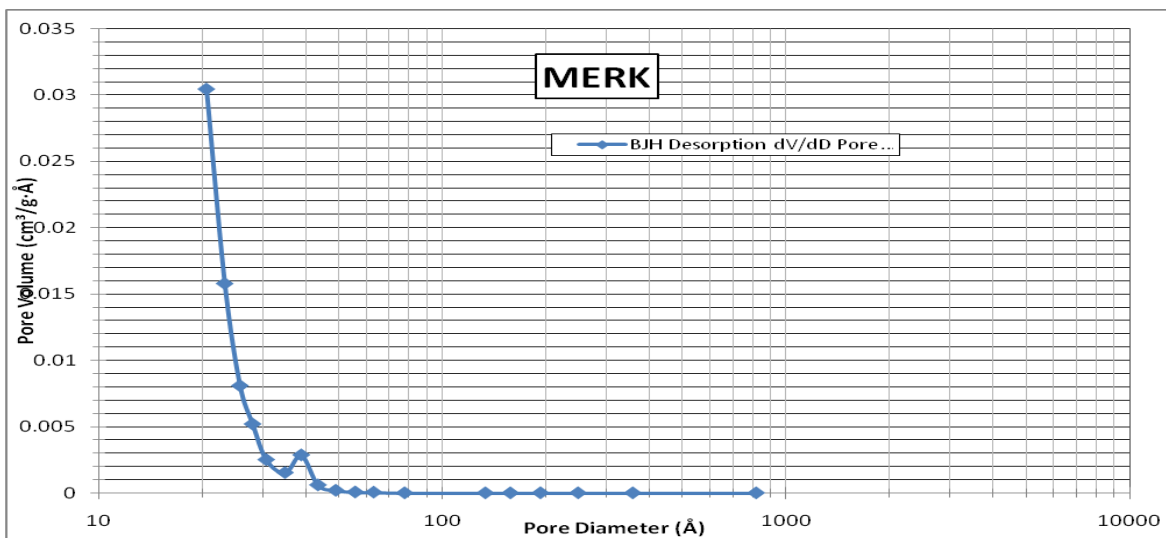
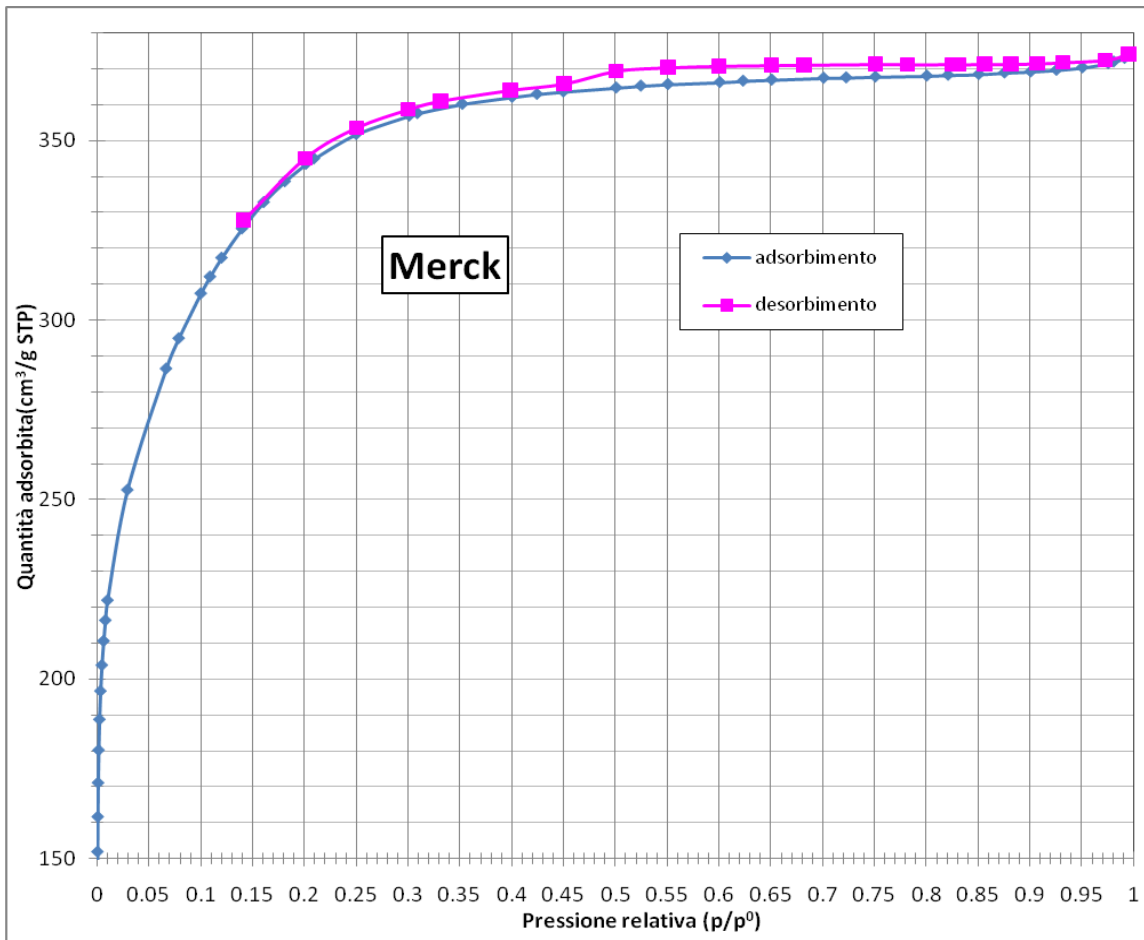


NORIT

Langmuir Surface Area Report

Langmuir Surface Area:	$1114.9539 \pm 1.2656 \text{ m}^2/\text{g}$
Slope:	$0.003904 \pm 0.000004 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
Y-Intercept:	$0.024953 \pm 0.000472 \text{ mmHg}\cdot\text{g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
b:	$0.156471 \text{ 1}/\text{mmHg}$
Qm:	$256.1229 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
Correlation Coefficient:	0.999996
Molecular Cross-Sectional Area:	0.1620 nm^2



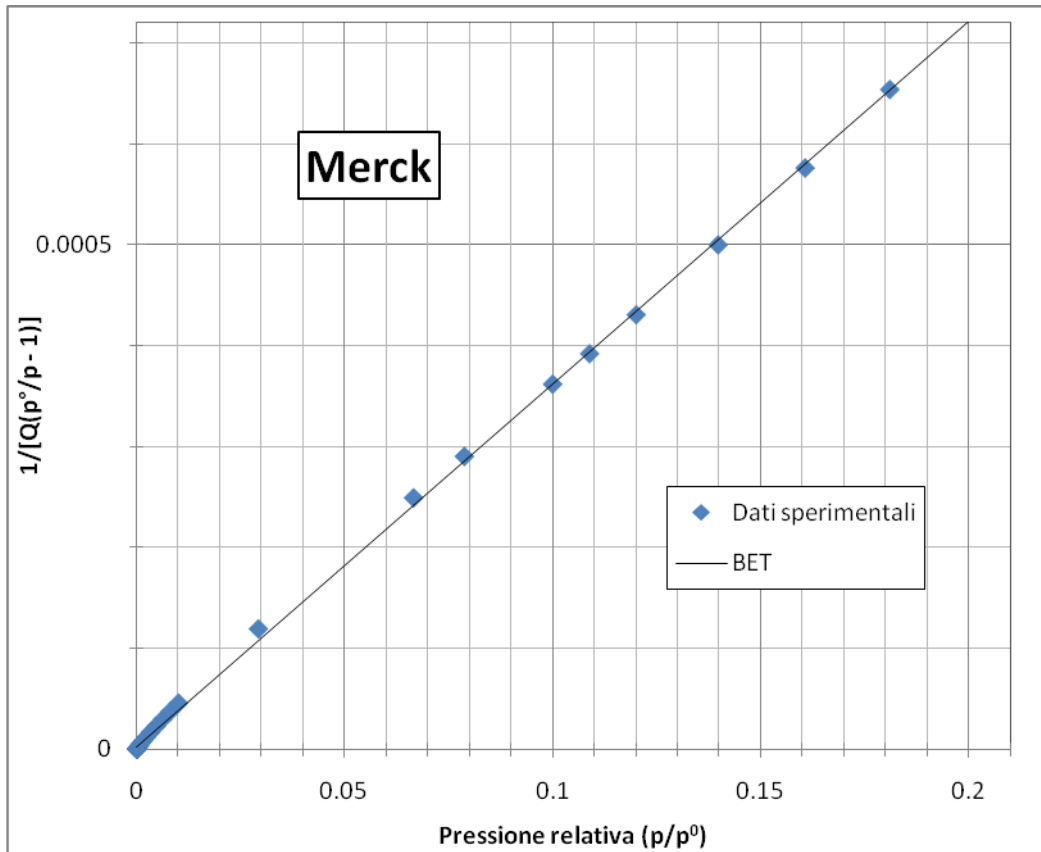


MERCK	
Surface Area	
Single point surface area at $p/p^\circ = 0.201437623$:	1193.9277 m ² /g
BET Surface Area:	1209.2846 m ² /g
Langmuir Surface Area:	1444.3343 m ² /g
t-Plot Micropore Area:	459.0378 m ² /g
t-Plot External Surface Area:	750.2468 m ² /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	312.469 m ² /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	314.0495 m ² /g
Pore Volume	
Single point adsorption total pore volume of pores less than 804.566 Å diameter at $p/p^\circ = 0.975336114$:	0.574623 cm ³ /g
Single point desorption total pore volume of pores less than 300.073 Å diameter at $p/p^\circ = 0.932033919$:	0.575080 cm ³ /g
t-Plot micropore volume:	0.201119 cm ³ /g
BJH Adsorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	0.194183 cm ³ /g
BJH Desorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	0.191580 cm ³ /g
Pore Size	
Adsorption average pore width (4V/A by BET):	19.0070 Å
Desorption average pore width (4V/A by BET):	19.0222 Å
BJH Adsorption average pore diameter (4V/A):	24.858 Å
BJH Desorption average pore diameter (4V/A):	24.401 Å

MERCK

BET Surface Area Report

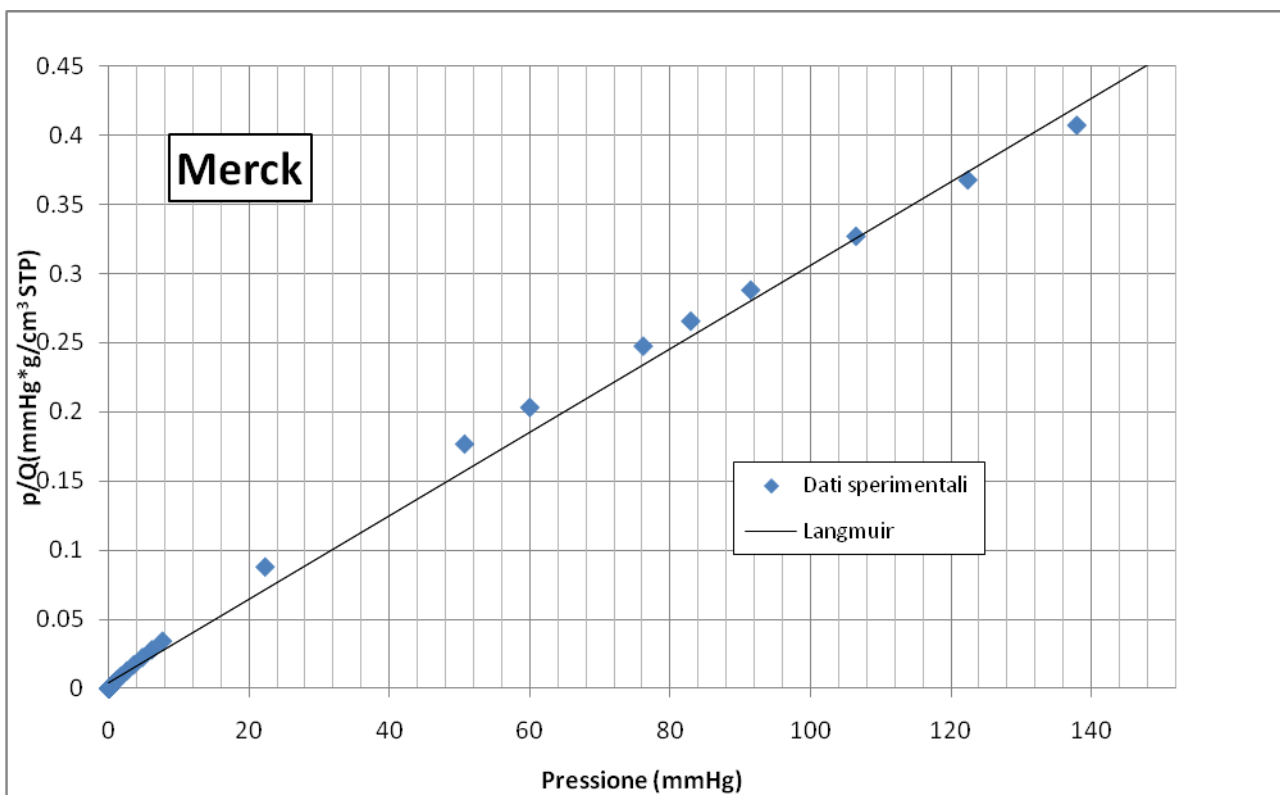
BET Surface Area:	1209.2846 ± 3.8912 m ² /g
Slope:	0.003597 ± 0.000012 g/cm ³ STP
Y-Intercept:	0.000003 ± 0.000001 g/cm ³ STP
C:	1394.389181
Qm:	277.7922 cm ³ /g STP
Correlation Coefficient:	0.9998298
Molecular Cross-Sectional Area:	0.1620 nm ²

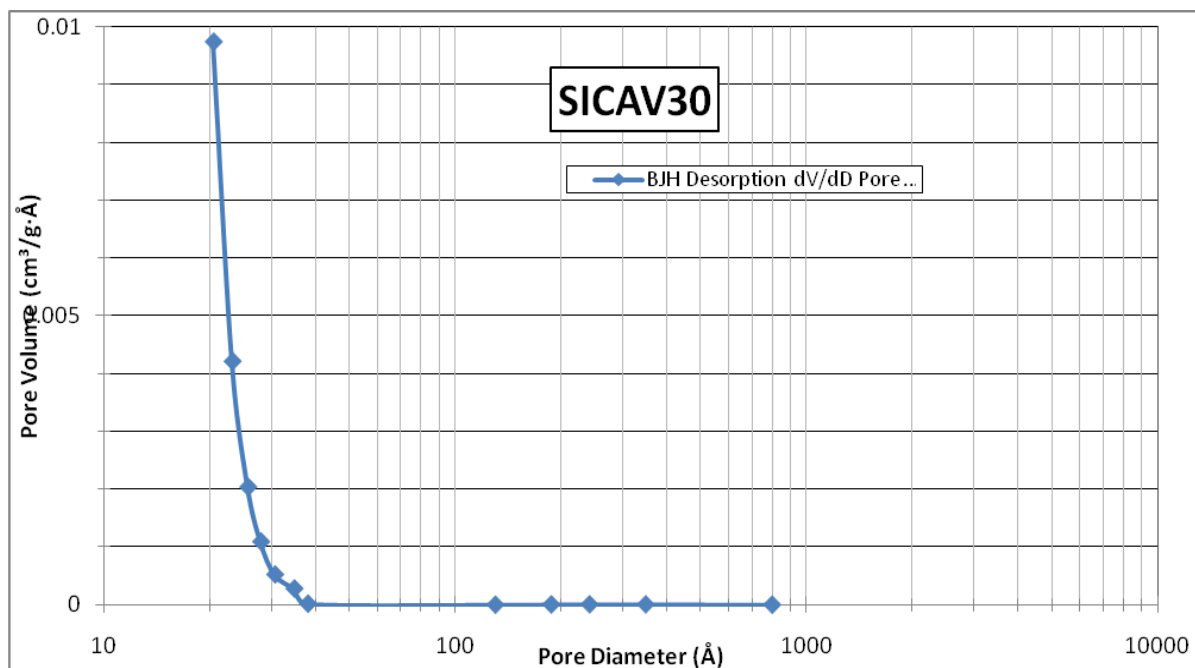
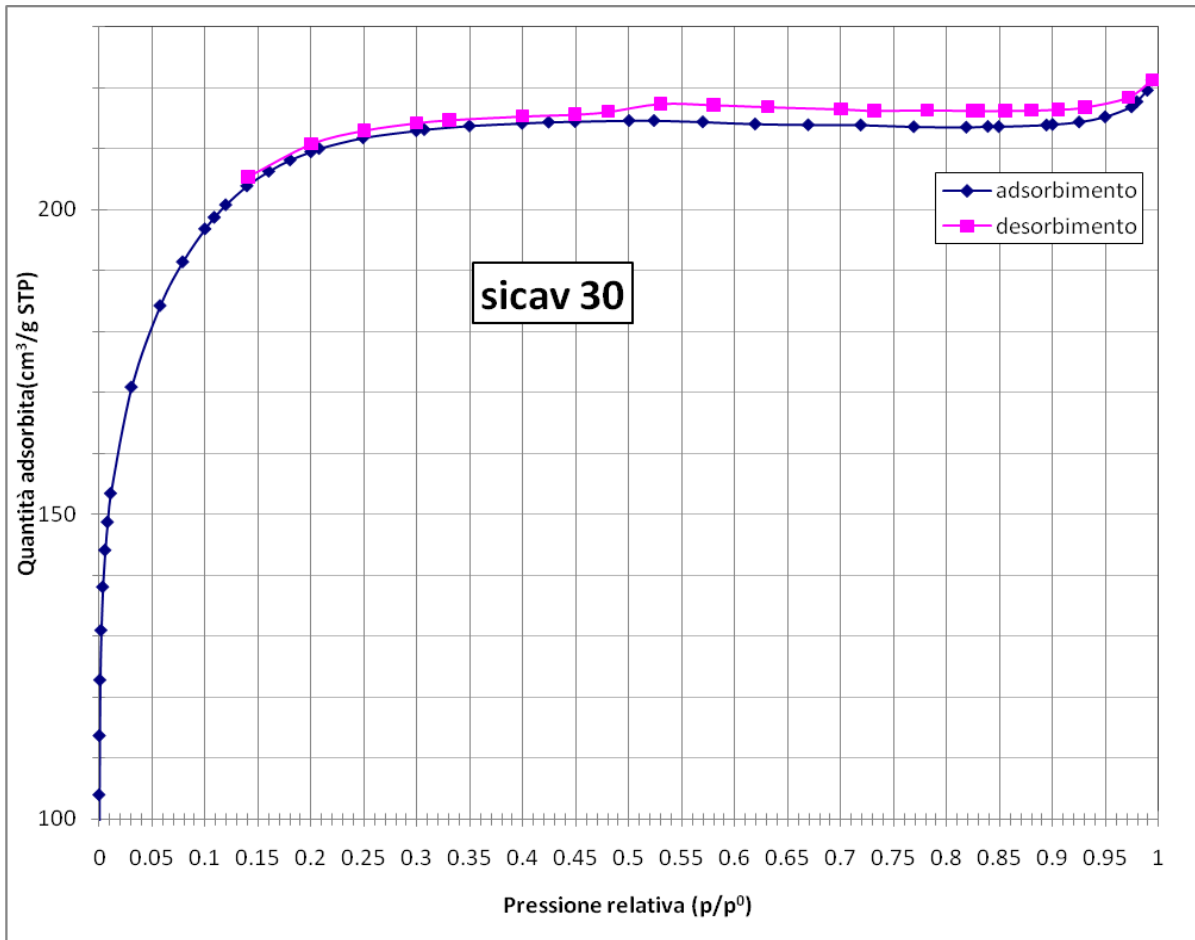


MERCK

Langmuir Surface Area Report

Langmuir Surface Area:	$1444.3343 \pm 15.1311 \text{ m}^2/\text{g}$
Slope:	$0.003014 \pm 0.000032 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
Y-Intercept:	$0.004397 \pm 0.001659 \text{ mmHg}\cdot\text{g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
b:	$0.685518 \text{ 1}/\text{mmHg}$
Qm:	$331.7869 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
Correlation Coefficient:	0.998194
Molecular Cross-Sectional Area:	0.1620 nm^2



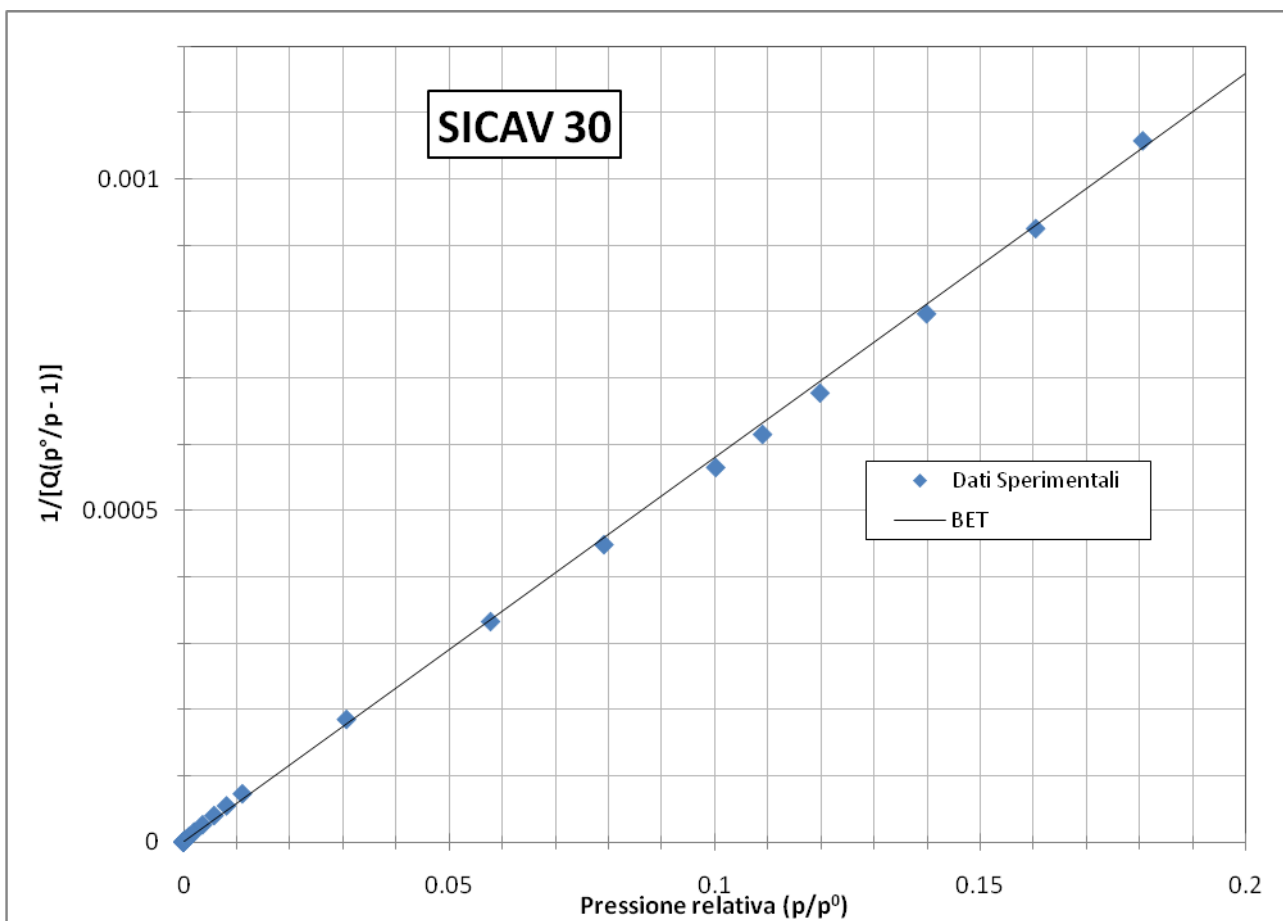


SICAV30	
Surface Area	
Single point surface area at $p/p^\circ = 0.200255130$:	729.5949 m ² /g
BET Surface Area:	751.0117 m ² /g
Langmuir Surface Area:	898.6193 m ² /g
t-Plot Micropore Area:	485.8111 m ² /g
t-Plot External Surface Area:	265.2006 m ² /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	89.936 m ² /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	88.0639 m ² /g
Pore Volume	
Single point adsorption total pore volume of pores less than 780.575 Å diameter at $p/p^\circ = 0.974560520$:	0.335535 cm ³ /g
Single point desorption total pore volume of pores less than 293.705 Å diameter at $p/p^\circ = 0.930511956$:	0.335389 cm ³ /g
t-Plot micropore volume:	0.207699 cm ³ /g
BJH Adsorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	0.060869 cm ³ /g
BJH Desorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	0.057965 cm ³ /g
Pore Size	
Adsorption average pore width (4V/A by BET):	17.8711 Å
Desorption average pore width (4V/A by BET):	17.8633 Å
BJH Adsorption average pore diameter (4V/A):	27.072 Å
BJH Desorption average pore diameter (4V/A):	26.329 Å

SICAV30

BET Surface Area Report

BET Surface Area:	$751.0117 \pm 3.9248 \text{ m}^2/\text{g}$
Slope:	$0.005796 \pm 0.000030 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
Y-Intercept:	$0.000001 \pm 0.000002 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
C:	10407.786635
Qm:	$172.5195 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
Correlation Coefficient:	0.9996472
Molecular Cross-Sectional Area:	0.1620 nm^2

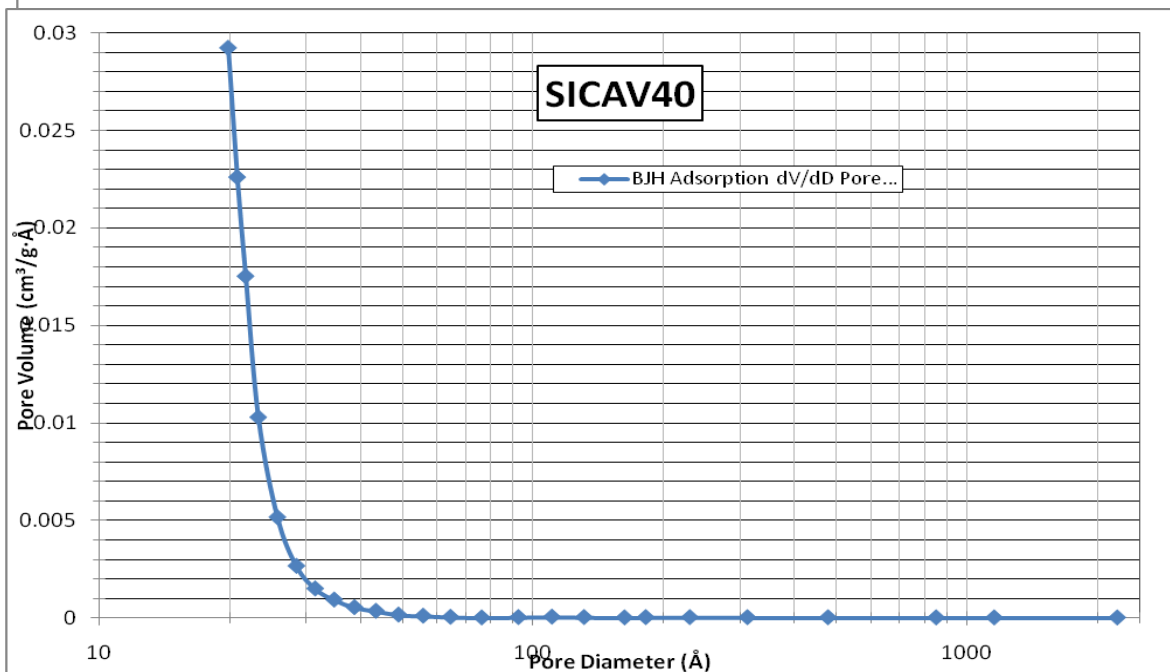
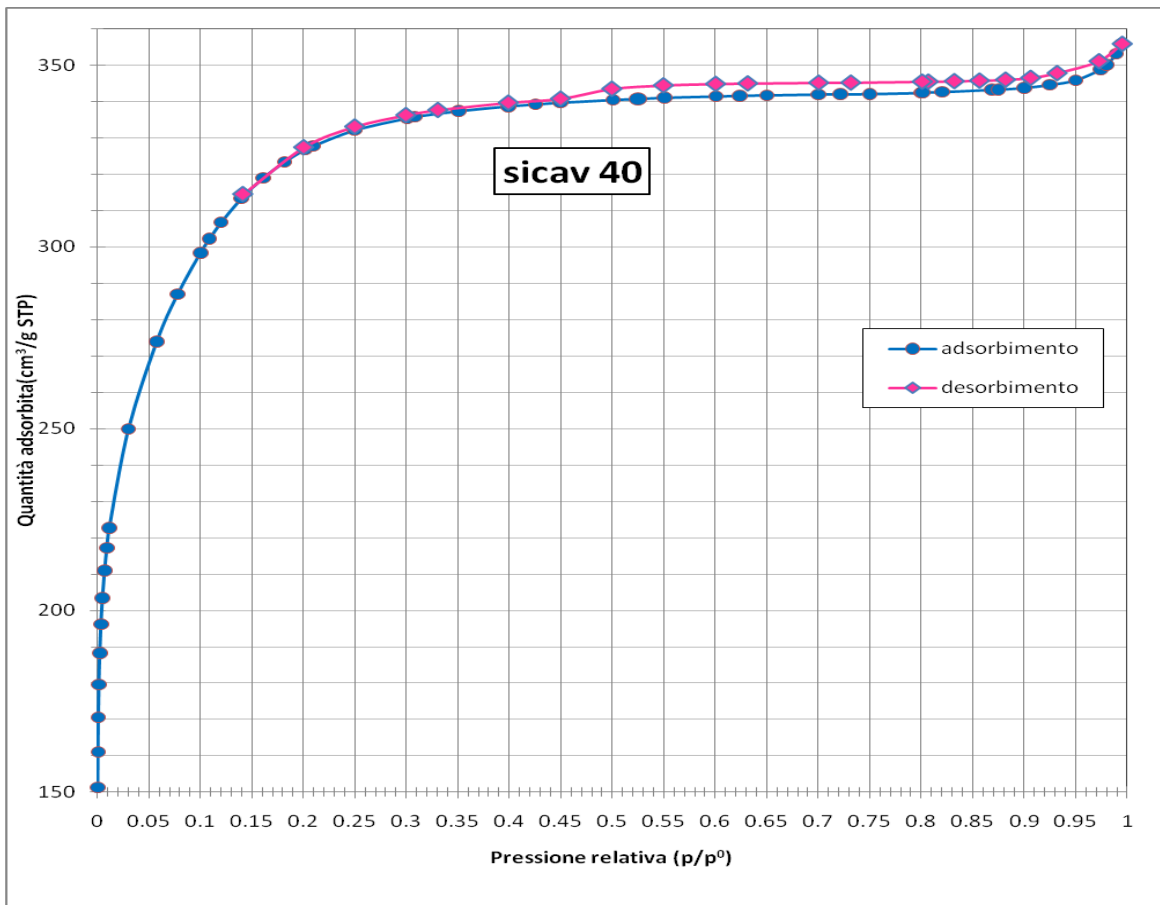


SICAV30

Langmuir Surface Area Report

Langmuir Surface Area:	$898.6193 \pm 6.6688 \text{ m}^2/\text{g}$
Slope:	$0.004844 \pm 0.000036 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
Y-Intercept:	$0.005629 \pm 0.002069 \text{ mmHg}\cdot\text{g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
b:	$0.860574 \text{ 1}/\text{mmHg}$
Qm:	$206.4274 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
Correlation Coefficient:	0.999285
Molecular Cross-Sectional Area:	0.1620 nm^2



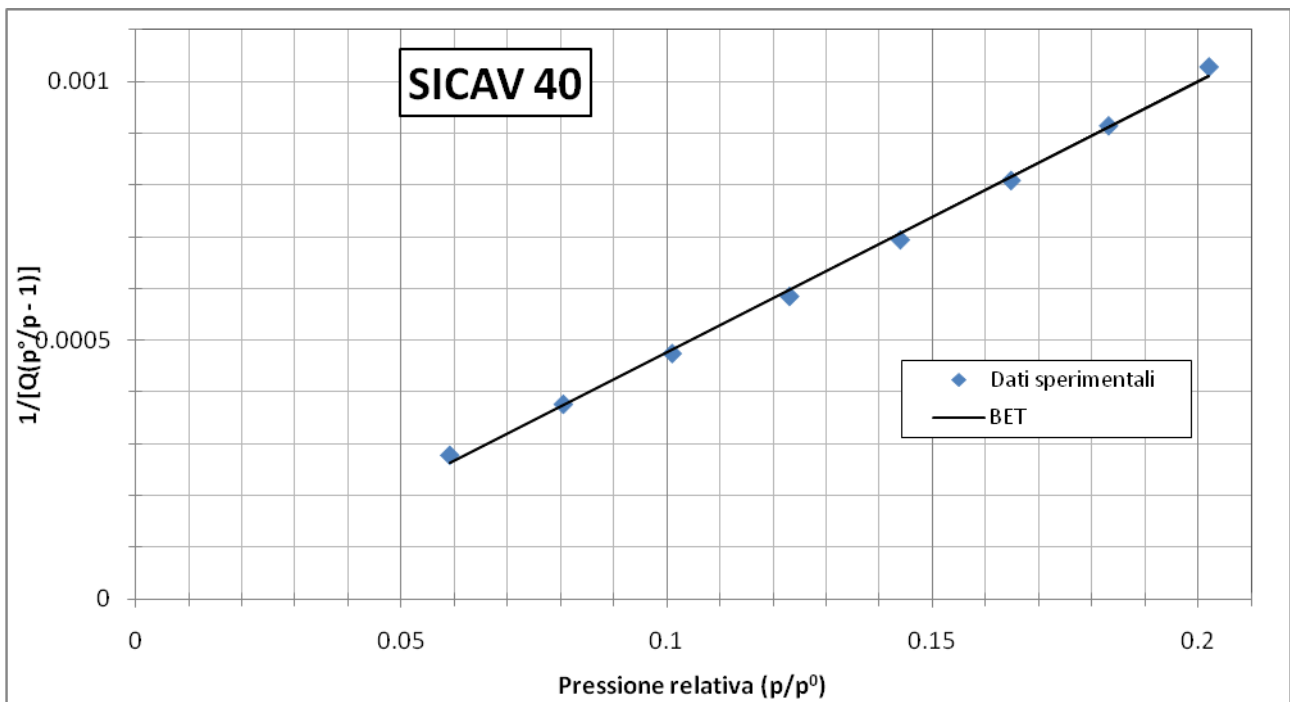


SICAV40	
Surface Area	
Single point surface area at $p/p^\circ = 0.201259527$:	1136.1130 m ² /g
BET Surface Area:	1159.2044 m ² /g
Langmuir Surface Area:	1385.7171 m ² /g
t-Plot Micropore Area:	571.1165 m ² /g
t-Plot External Surface Area:	588.0878 m ² /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	221.365 m ² /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	224.1096 m ² /g
Pore Volume	
Single point adsorption total pore volume of pores less than 773.305 Å diameter at $p/p^\circ = 0.974315861$:	0.539628 cm ³ /g
Single point desorption total pore volume of pores less than 297.649 Å diameter at $p/p^\circ = 0.931462477$:	0.538017 cm ³ /g
t-Plot micropore volume:	0.246526 cm ³ /g
BJH Adsorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	0.149991 cm ³ /g
BJH Desorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	0.149722 cm ³ /g
Pore Size	
Adsorption average pore width (4V/A by BET):	18.6206 Å
Desorption average pore width (4V/A by BET):	18.5651 Å
BJH Adsorption average pore diameter (4V/A):	27.103 Å
BJH Desorption average pore diameter (4V/A):	26.723 Å

SICAV40

BET Surface Area Report

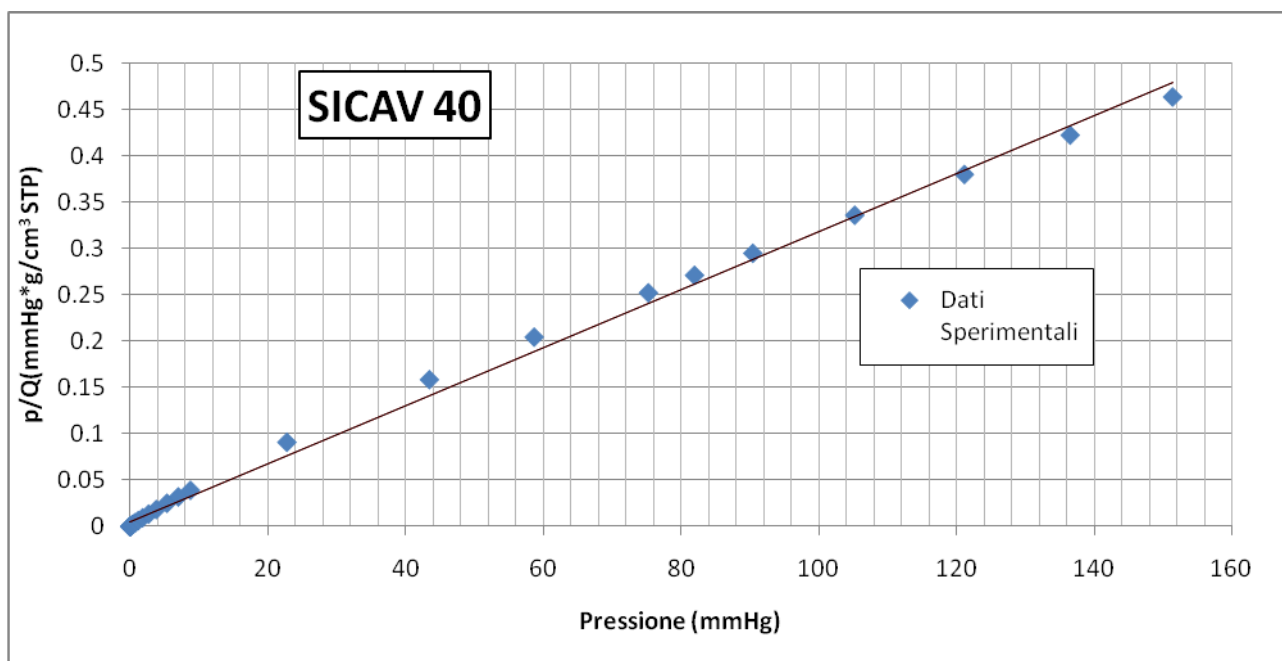
BET Surface Area:	$1159.2044 \pm 4.0792 \text{ m}^2/\text{g}$
Slope:	$0.003753 \pm 0.000013 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
Y-Intercept:	$0.000002 \pm 0.000001 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
C:	1843.321205
Qm:	$266.2879 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
Correlation Coefficient:	0.9997965
Molecular Cross-Sectional Area:	0.1620 nm^2



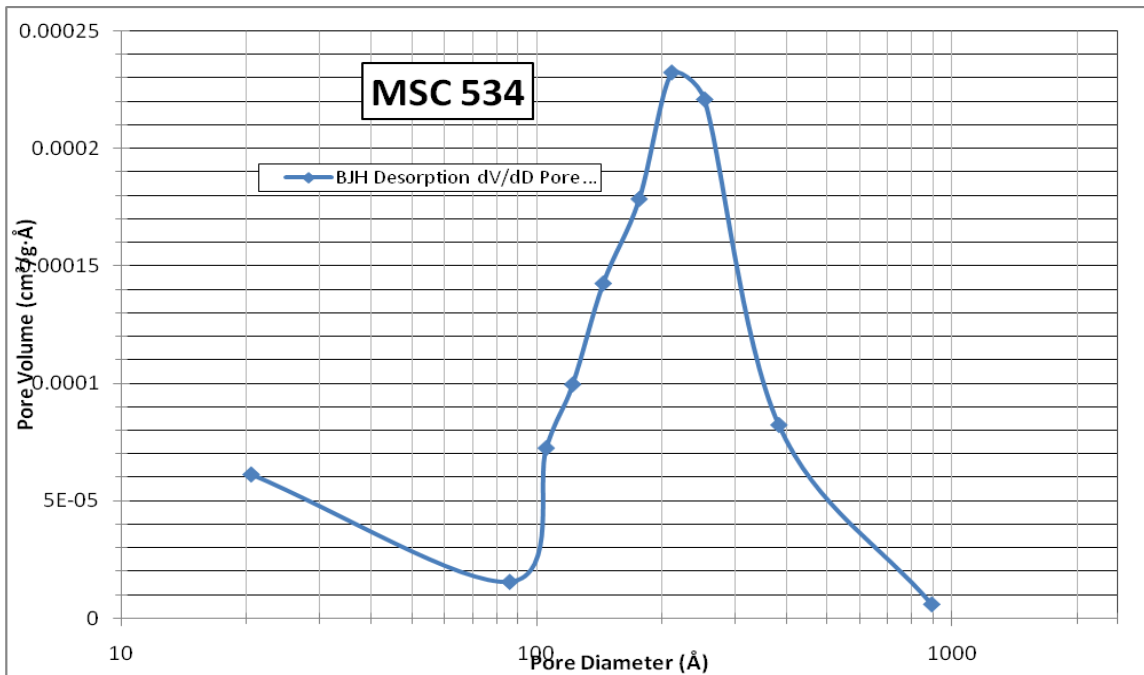
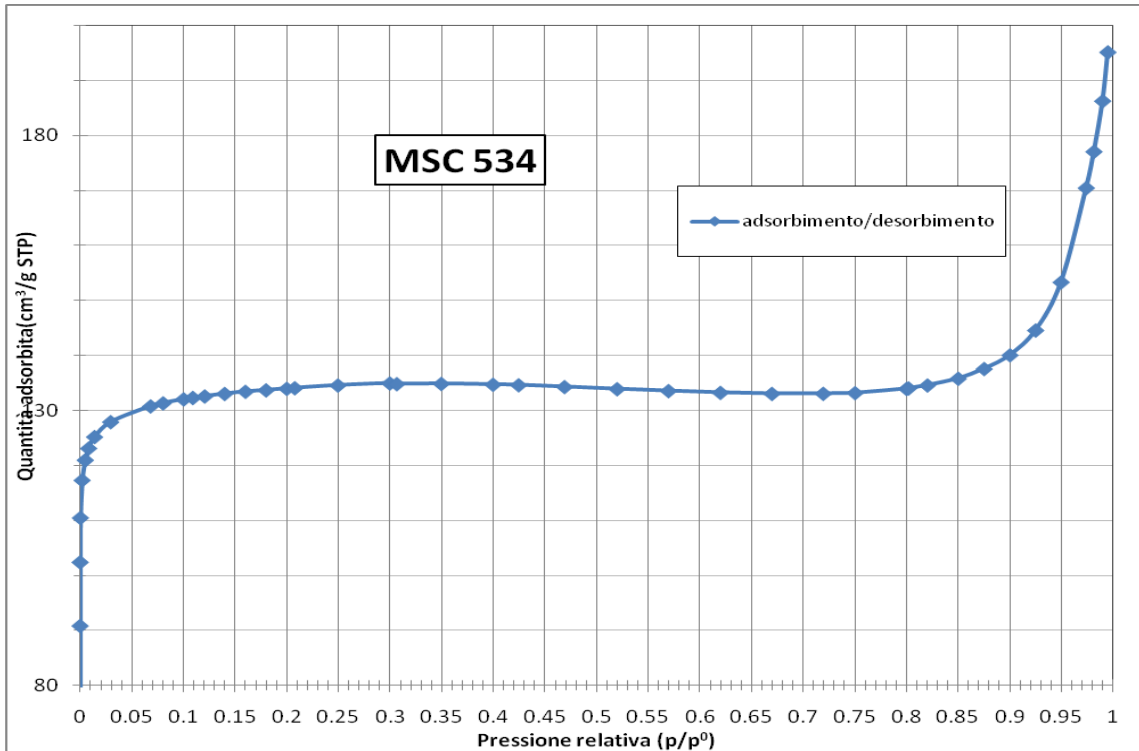
SICAV40

Langmuir Surface Area Report

Langmuir Surface Area:	$1385.7171 \pm 12.5603 \text{ m}^2/\text{g}$
Slope:	$0.003141 \pm 0.000028 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
Y-Intercept:	$0.004168 \pm 0.001475 \text{ mmHg}\cdot\text{g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
b:	$0.753666 \text{ 1}/\text{mmHg}$
Qm:	$318.3216 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
Correlation Coefficient:	0.998647
Molecular Cross-Sectional Area:	0.1620 nm^2



Zeoliti



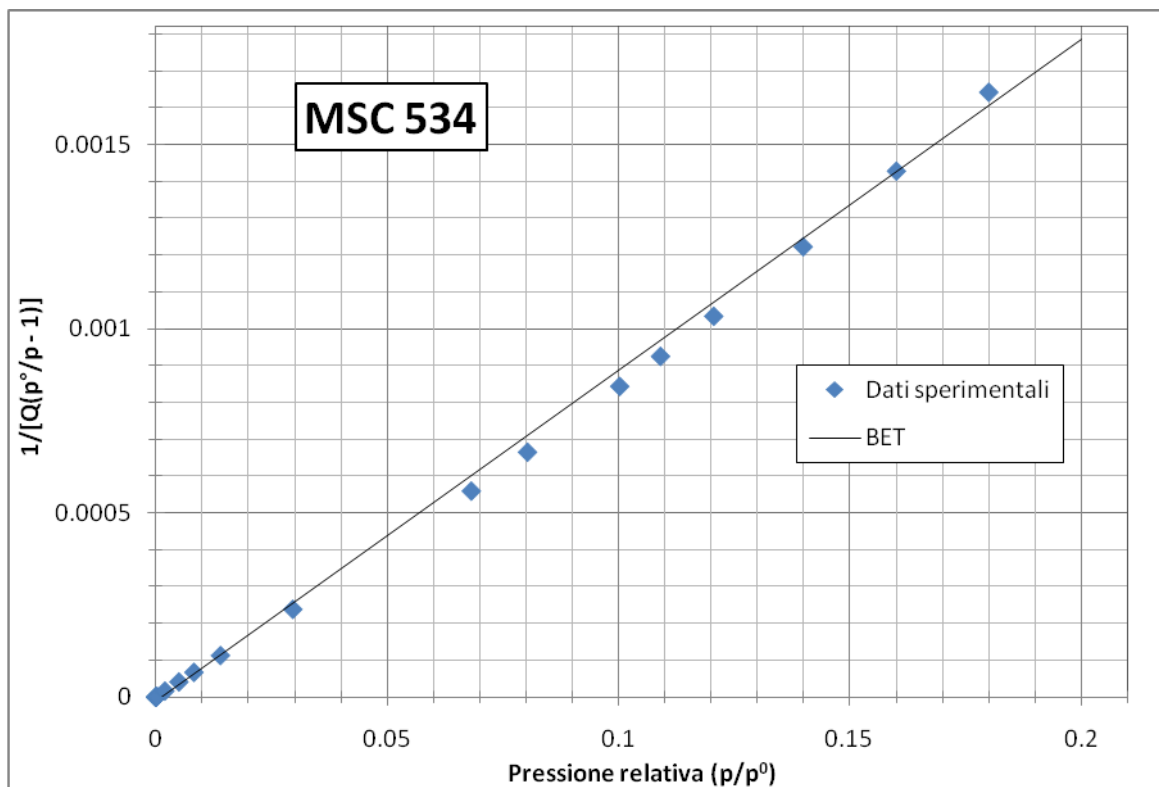
Il materiale presenta un'isoterma del I tipo caratteristica di solidi microporosi, e in particolare di zeoliti. L'area superficiale in questo materiale è determinata in misura largamente prevalente dai micropori.

MSC534	
Surface Area	
Single point surface area at $p/p^\circ = 0.200084905$:	466.5751 m ² /g
BET Surface Area:	485.7259 m ² /g
Langmuir Surface Area:	581.1353 m ² /g
t-Plot Micropore Area:	443.6661 m ² /g
t-Plot External Surface Area:	42.0598 m ² /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	20.758 m ² /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	20.1293 m ² /g
Pore Volume	
Single point adsorption total pore volume of pores less than 773.824 Å diameter at $p/p^\circ = 0.974333485$:	0.263730 cm ³ /g
Single point desorption total pore volume of pores less than 326.060 Å diameter at $p/p^\circ = 0.937617510$:	0.249390 cm ³ /g
t-Plot micropore volume:	0.188849 cm ³ /g
BJH Adsorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	0.104858 cm ³ /g
BJH Desorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	0.102487 cm ³ /g
Pore Size	
Adsorption average pore width (4V/A by BET):	21.7184 Å
Desorption average pore width (4V/A by BET):	20.5375 Å
BJH Adsorption average pore diameter (4V/A):	202.057 Å
BJH Desorption average pore diameter (4V/A):	203.658 Å

MSC534

BET Surface Area Report

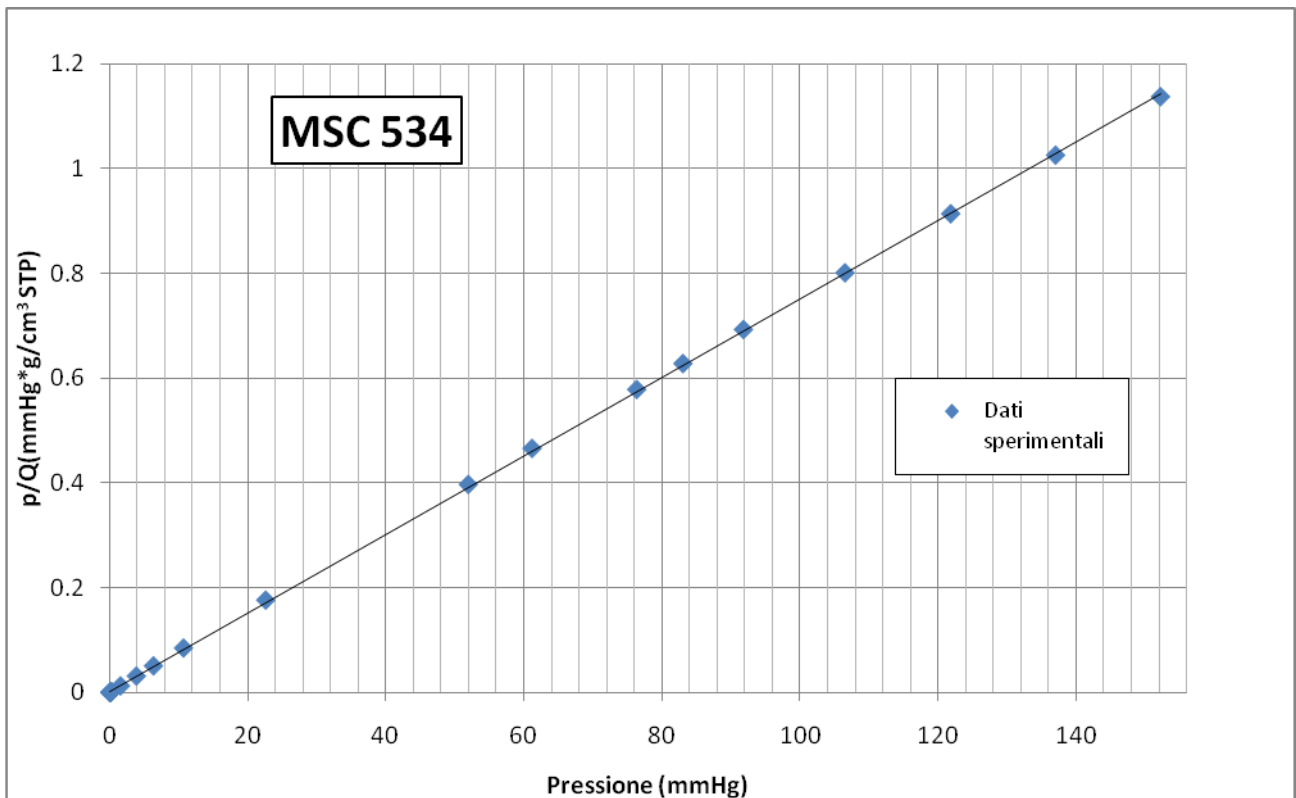
BET Surface Area:	$485.7259 \pm 4.9740 \text{ m}^2/\text{g}$
Slope:	$0.008973 \pm 0.000091 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
Y-Intercept:	$-0.000011 \pm 0.000008 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
C:	-834.288183
Qm:	$111.5791 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
Correlation Coefficient:	0.9988591
Molecular Cross-Sectional Area:	0.1620 nm^2



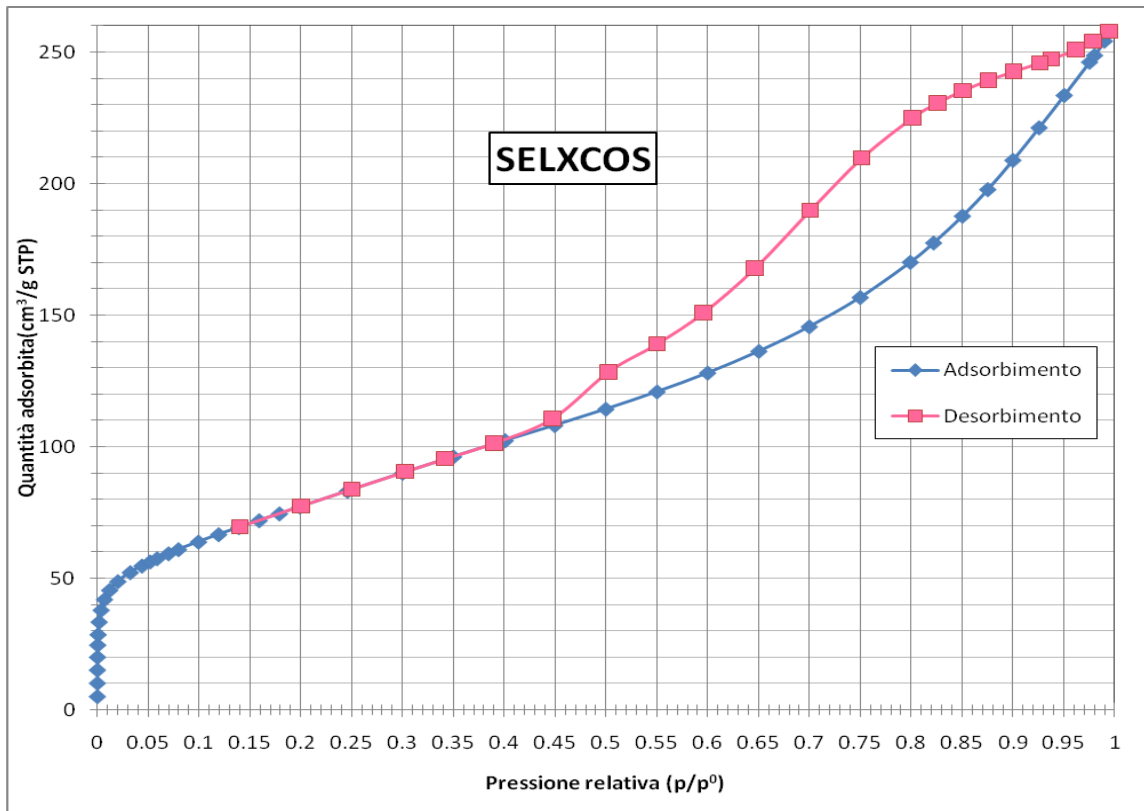
MSC534

Langmuir Surface Area Report

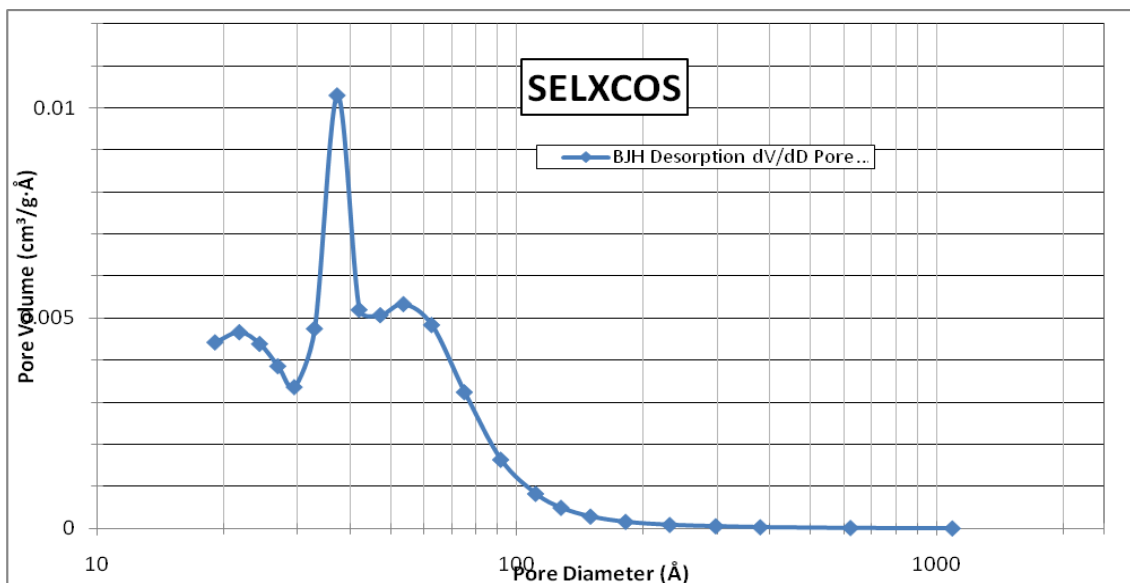
Langmuir Surface Area:	$581.1353 \pm 1.0411 \text{ m}^2/\text{g}$
Slope:	$0.007491 \pm 0.000013 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
Y-Intercept:	$0.002107 \pm 0.000850 \text{ mmHg}\cdot\text{g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
b:	$3.554453 \text{ 1}/\text{mmHg}$
Qm:	$133.4961 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
Correlation Coefficient:	0.999965
Molecular Cross-Sectional Area:	0.1620 nm^2



Allumina attivata



Il materiale mostra un'isoterma di adsorbimento complessa che si può considerare intermedia tra quelle del tipo IIb e del tipo IVb, con ampia isteresi indicativa della presenza di mesopori. Inoltre il ginocchio osservato a bassi valori di pressione relativa indica la presenza di una certa microporosità.

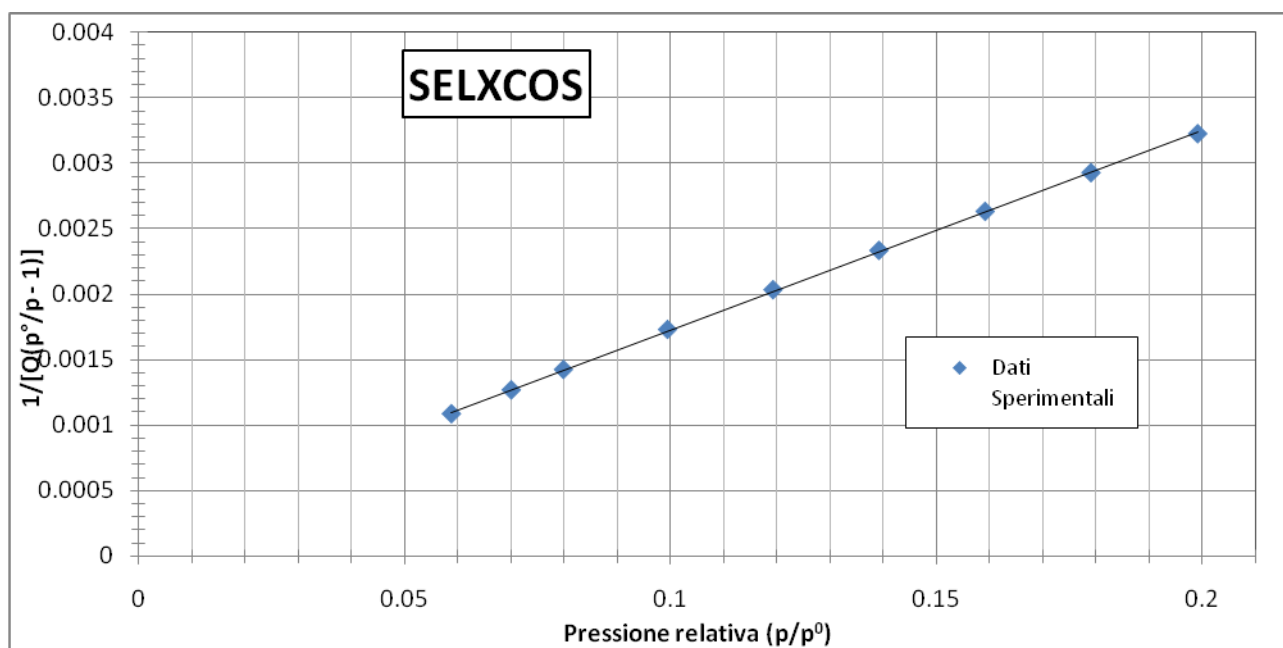


SELXCOS	
Surface Area	
Single point surface area at $p/p^\circ = 0.199103525$:	268.9533 m ² /g
BET Surface Area:	282.4749 m ² /g
Langmuir Surface Area:	380.8764 m ² /g
t-Plot External Surface Area:	299.1224 m ² /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	294.827 m ² /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	334.9033 m ² /g
Pore Volume	
Single point adsorption total pore volume of pores less than 803.763 Å diameter at $p/p^\circ = 0.975310928$:	0.380932 cm ³ /g
t-Plot micropore volume:	-0.011158 cm ³ /g
BJH Adsorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	0.421040 cm ³ /g
BJH Desorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å diameter:	0.414216 cm ³ /g
Pore Size	
Adsorption average pore width (4V/A by BET):	53.9421 Å
BJH Adsorption average pore diameter (4V/A):	57.124 Å
BJH Desorption average pore diameter (4V/A):	49.473 Å

SELXCOS

BET Surface Area Report

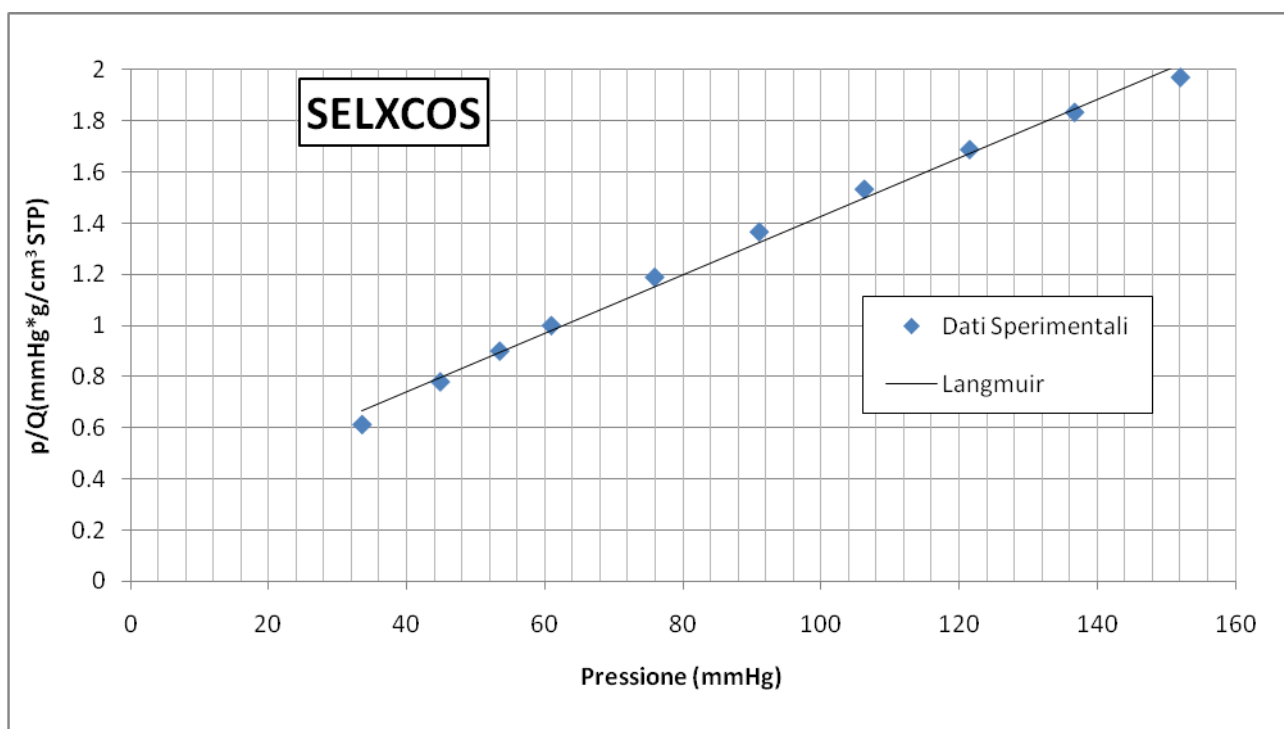
BET Surface Area:	$282.4749 \pm 1.3479 \text{ m}^2/\text{g}$
Slope:	$0.015204 \pm 0.000073 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
Y-Intercept:	$0.000207 \pm 0.000010 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
C:	74.342903
Qm:	$64.8890 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
Correlation Coefficient:	0.9999195
Molecular Cross-Sectional Area:	0.1620 nm^2



SELXCOS

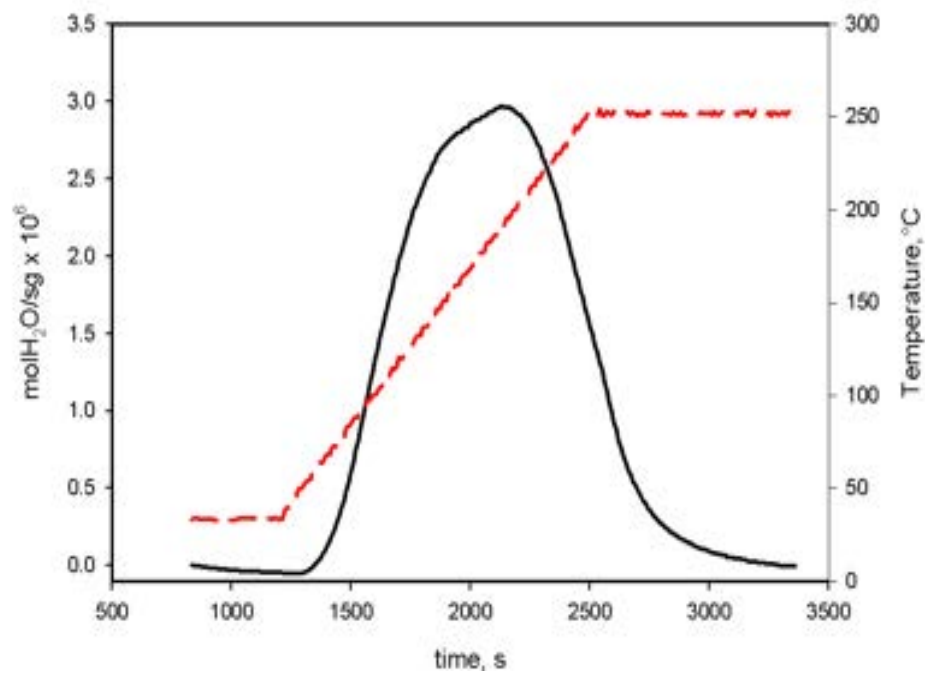
Langmuir Surface Area Report

Langmuir Surface Area:	$380.8764 \pm 10.1248 \text{ m}^2/\text{g}$
Slope:	$0.011429 \pm 0.000304 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
Y-Intercept:	$0.285836 \pm 0.029082 \text{ mmHg}\cdot\text{g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
b:	$0.039986 \text{ 1}/\text{mmHg}$
Qm:	$87.4934 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
Correlation Coefficient:	0.997185
Molecular Cross-Sectional Area:	0.1620 nm^2

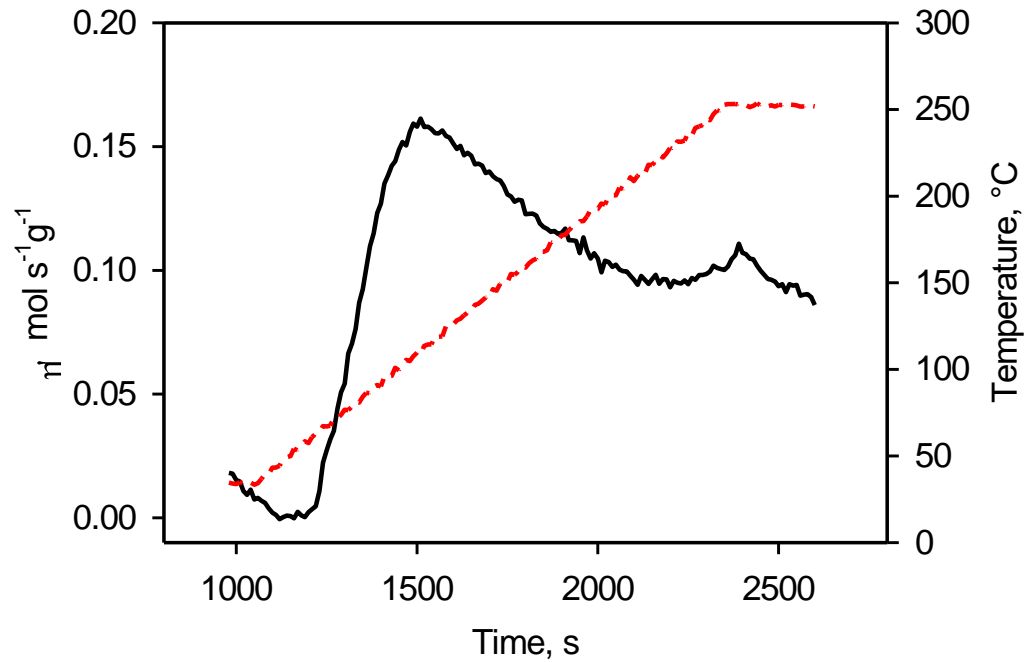


Appendice B

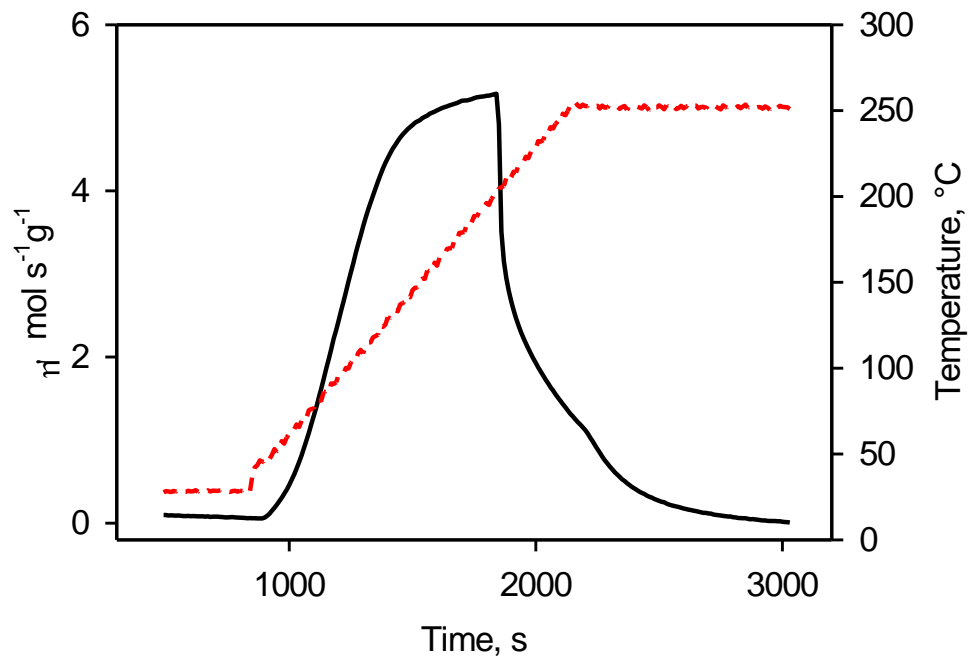
Risultati preliminari delle misure di adsorbimento di H₂O



TPD di acqua su materiale MSC35A



TPD di acqua su materiale Norit



TPD di acqua su zeolite 13X/ZnO