



## Ricerca di Sistema elettrico

# Allestimento di un set-up sperimentale per la verifica di un processo della famiglia dello zolfo modificato ed ottimizzato

Sau S., A.C. Tizzoni, T. Delise, A. Spadoni, N. Corsaro, E. Mansi,  
M. Lanchi, L. Turchetti

## ALLESTIMENTO DI UN SET-UP SPERIMENTALE PER LA VERIFICA DI UN PROCESSO DELLA FAMIGLIA DELLO ZOLFO MODIFICATO ED OTTIMIZZATO

S. Sau, A.C. Tizzoni, T. Delise, A. Spadoni, N. Corsaro, E. Mansi, M. Lanchi, L. Turchetti (ENEA)

Dicembre 2021

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: 1.2 Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: 3 Power to gas

Linea di attività: 3.53 Validazione su scala di laboratorio del processo di produzione di idrogeno da cicli termochimici della famiglia dello zolfo con reagenti solidi

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone. ENEA

Responsabile del Work package: Luca Turchetti, ENEA

*Si ringrazia il dipartimento di chimica dell'Università di Tor Vergata (in particolare la Signora Cadia D'Ottavi) per la preziosa assistenza fornita riguardo l'analisi XRD delle fasi solide.*

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 MATERIALI E METODI UTILIZZATI.....	5
3 RISULTATI.....	9
3.1 PARTE CICLO PRODUZIONE OSSIGENO.....	9
3.1.1 <i>Formazione solfato di ferro</i> .....	10
3.1.2 <i>Decomposizione solfato di ferro</i> .....	12
3.1.3 <i>Determinazione del Kps del solfato di ferro (III)</i> .....	15
3.2 PARTE CICLO PRODUZIONE IDROGENO.....	16
3.2.1 <i>Resa di formazione dello ioduro di ferro (II)</i> .....	18
3.3 REATTORE DI BUNSEN.....	19
4 CONCLUSIONI.....	19
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	20

## Sommario

La presente LA 3.53 si propone di completare i risultati ottenuti nella precedente annualità LA 3.46 allestendo un setup sperimentale, con reattori semi batch realizzati su scala laboratorio a livello di scala di laboratorio, le reazioni precedentemente selezionate e considerate.

L'attività ha riguardato la realizzazione di reattori per processi solido-liquido a temperature intermedie e per decomposizione di polveri (sistemi a letto fisso) a temperature più alte.

Come conseguenza dei risultati del precedente report (LA 3.46), la formazione e la decomposizione del solfato di ferro (III) è stata investigata per quanto riguarda la parte del ciclo dove viene generato ossigeno.

La stessa reattoristica è stata allestita ed utilizzata per studiare la formazione e decomposizione degli ioduri metallici, già descritti nella precedente linea di attività. I risultati evidenziano la possibilità di sintetizzare questi sali con le rese richieste, e la difficoltà di decomporre termicamente sostanze volatili come lo ioduro di stagno (IV) oppure ioduro di ferro(II) oltre i loro punti di fusione. Infatti, risulta complicato operare con le pressioni parziali e tempi di residenza che sarebbero necessarie.

In particolare, per lo step di formazione di solfati e ioduri, è stato utilizzato un setup dedicato con un reattore in Pyrex, mentre per la decomposizione, si è utilizzato un apposito forno tubulare e un reattore in quarzo.

Sono state verificate le rese di produzione e decomposizione del solfato, includendo anche una valutazione della costante di solubilità del solfato di ferro (III) ottenuto.

I prodotti di reazione sono stati analizzati e confermati, con diffrattometria XRD per le fasi solide, cromatografia ionica per le composizioni chimiche, spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde per rilevare presenza di metalli, mentre le evoluzioni dei gas sono state monitorate con gascromatografia.

## 1 Introduzione

Il presente documento si propone come completamento delle linee di attività LA 3.42 e LA 3.49 e riguarda la dimostrazione su scala di laboratorio delle reazioni selezionate e studiate nelle annualità precedenti.

Per motivi descritti nella LA 3.49 e di seguito nel testo, questa attività è stata portata a termine solo riguardo la sezione del ciclo riguardante la produzione di ossigeno, cioè la formazione e la decomposizione del solfato di ferro (III). Questo step è stato dettagliatamente investigato, includendo una valutazione della solubilità del solfato ottenuto. Come dimostrazione della sintesi degli ioduri, è stata investigata la reazione e la resa di produzione di  $FeI_2$ .

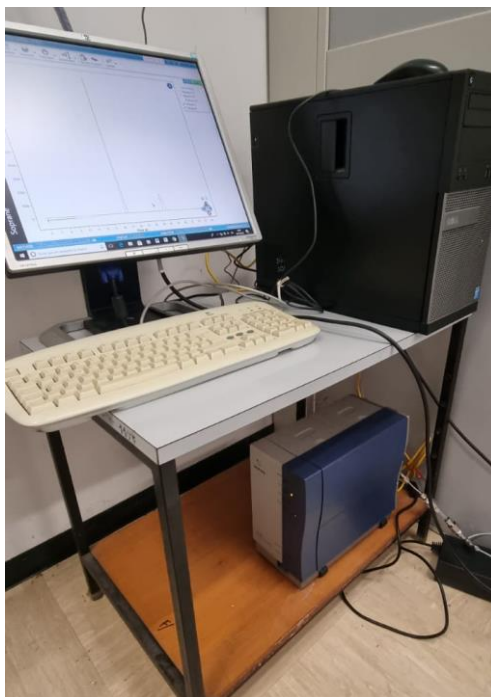
Infatti, come conseguenza di quanto evidenziato nel precedente report (LA 3.46) solo la sezione del ciclo riguardante la produzione di ossigeno, cioè la formazione e la decomposizione del solfato di ferro (III), produce rese di reazioni accettabili. Riguardo la decomposizione degli ioduri, le reazioni coinvolte sono state ugualmente investigate con sistemi su scala di laboratorio, come anche descritto nel report LA 3.46, ma i risultati evidenziano la difficoltà di decomporre termicamente sostanze volatili come lo ioduro di stagno (IV) oppure ioduro di ferro(II) oltre i loro punti di fusione. D'altro canto, la realizzazione di sistemi dove il flusso gassoso di uno ioduro deve essere regolato all'interno di reattori "plug-flow" è di difficile attuazione su questa scala, così come sembra problematica l'introduzione di soluzioni di questi sali, in quanto si richiederebbe un budget maggiore, non previsto in fase di progettazione della linea di attività, dove si supponeva, e si cercava, l'utilizzo e il riciclo di sostanze nello stato solido.

I sistemi allestiti possono, per esempio, essere adatti per dimostrare, su scala di laboratorio, la reazione  $NiI_2 \rightarrow Ni + I_2$ , ma questo processo è stata scartato per ragioni di sicurezza.

## 2 Materiali e metodi utilizzati

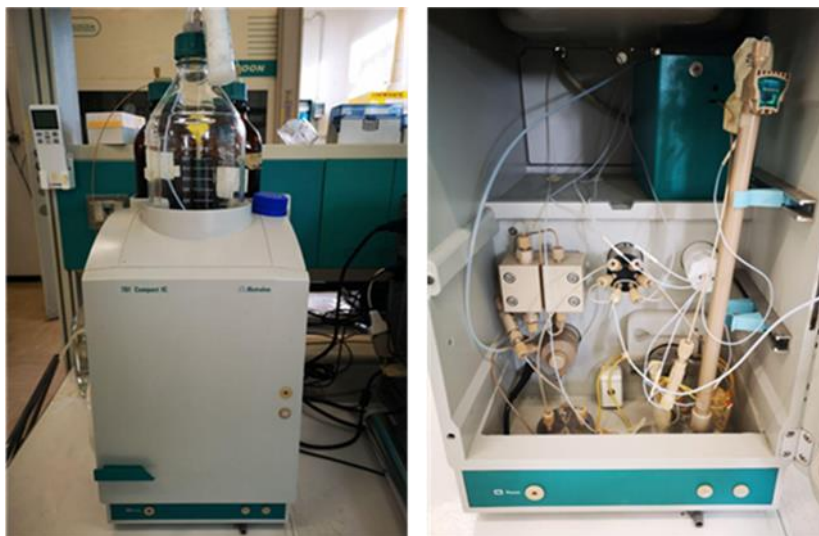
I reagenti utilizzati per le attività sperimentali sono di grado analitico: ossido di ferro  $Fe_2O_3$  (CAS 1309-37-1), solfato di ferro (III) penta idrato  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$  (CAS 15244-10-7), acido solforico azeotropico (al 96% CAS n.7664-93-9),  $FeO$  (CAS n. 1345-25-1) e acido iodidrico azeotropico (al 57% in peso CAS n.10034-85-2), acquistati da Sigma Aldrich. Eventuali acidi più diluiti, come, per esempio, acido solforico all'80% in peso, sono stati ottenuti diluendo la soluzione azeotropica.

Per analizzare il gas in uscita dalla prova di decomposizione del solfato di ferro (III), è stato utilizzato un gas cromatografo Micro GC CP-4900 di Varian (**Figura 1**).



**Figura 1- Micro GC CP-4900 di Varian**

Per valutare l'effettiva concentrazione dei solfati, degli ioduri e degli iodati, è stato utilizzato un cromatografo ionico "Metrohm 761 Compact IC" presente nei laboratori ENEA e due colonne diverse, una cationica "Metrosep c2 150" e una anionica "Metrosep A Supp 4" (Figura 2).



**Figura 2 - Sistema di cromatografia ionica per la determinazione quantitativa di nitrati e nitriti Metrohm 761 Compact IC**

Gli spettri di diffrazione con raggi X (XRD) sono stati ottenuti con il diffrattometro XRD 3000 Italstructure (Position Sensitive Detector INEL) equipaggiato con sorgente Fe Ka1, presente nei laboratori del dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche dell'Università di Roma TorVergata (Figura 3).



**Figura 3 – Immagine dello strumento di diffrazione utilizzato**

Per quantificare la presenza di ferro, è stata utilizzata la spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde (MP AES 4210- Agilent, **Figura 4**).



**Figura 4 - MP AES 4210- Agilent presente nei laboratori ENEA Casaccia**

Questa tecnica si basa sul fatto che un atomo eccitato di un elemento specifico emette luce in uno schema caratteristico di lunghezze d'onda (spettro di emissione) mentre ritorna allo stato fondamentale. All'interno di uno strumento MP-AES, l'energia a microonde generata da un magnetron industriale viene utilizzata per formare un plasma di azoto. L'utilizzo di un campo magnetico anziché elettrico per l'eccitazione genera un plasma molto robusto, in grado di gestire un'ampia gamma di tipi di campioni. Una guida d'onda a microonde ottimizzata crea campi elettromagnetici concentrati alla torcia. Quindi un campo magnetico assiale e un campo elettrico radiale si concentrano e contengono l'energia a microonde per creare un plasma (**Figura 4 e Figura 6**).

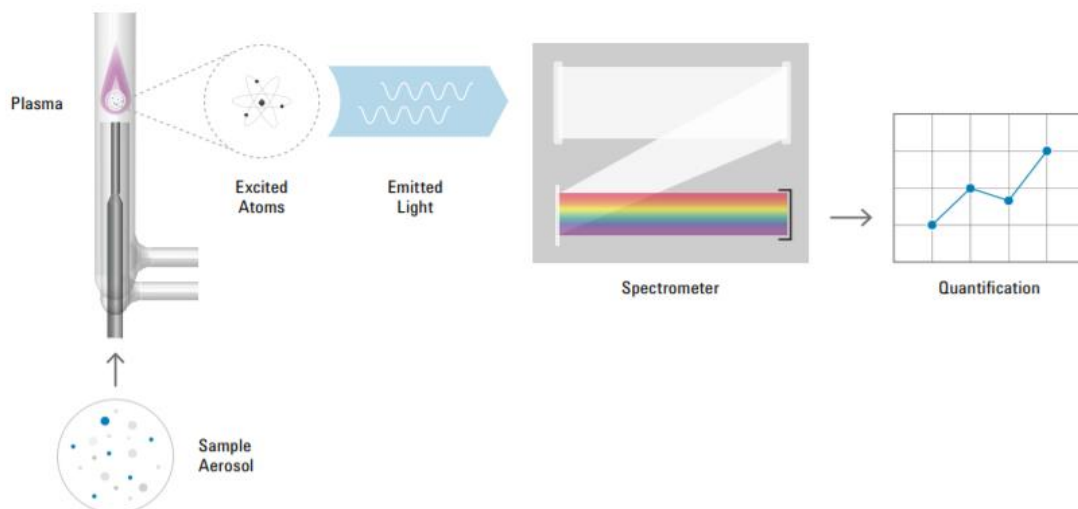


Figura 5 - MP-AES Spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde – schema di funzionamento

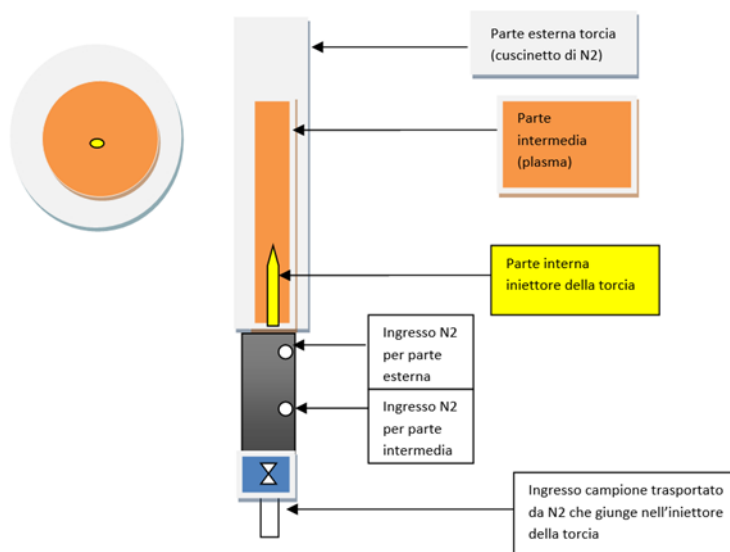


Figura 6 - MP-AES Spettroscopia a emissione atomica al plasma a microonde – dettaglio della torcia dello strumento

Le analisi TGA/DTA sono state effettuate mediante uno strumento Mettler Toledo TGA/DSC1.

### 3 Risultati

Tutto il ciclo può essere riassunto come descritto nella seguente **Tabella 1**, già riportata nel precedente report della LA 3.49.

**Tabella 1 – Ciclo completo proposto con le reazioni bilanciate per la produzione di 1 mole di ossigeno**

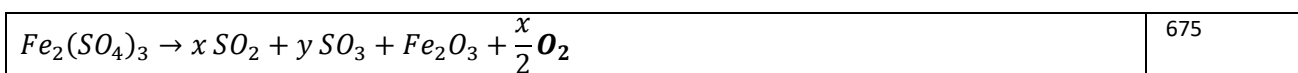
		T (°C)	Entalpia di reazione ad 1 bar (kJ/mol)
I	$3.4 H_2O (l) + I_2(acq) + 1.4 SO_3(acq) + SO_2(acq) \rightarrow 2HI(acq) + 2.4 H_2SO_4(acq)$	80-120	esotermica
II	$0.8 Fe_2O_3(s) + 2.4 H_2SO_4(acq) \rightarrow 0.8 Fe_2(SO_4)_3(s) + 2.4 H_2O (g)$	330	185
III	$0.8 Fe_2(SO_4)_3(s) \rightarrow 0.8 Fe_2O_3(s) + SO_2(g) + 1.4 SO_3(g) + 0.5 O_2(g)$	675	412
IV	$\frac{1}{2} SnO_2(s) + 2 HI(acq) \rightarrow \frac{1}{2} SnI_4(s) + H_2O(g)$	Circa 110	15
V	$\frac{1}{2} SnI_4(g) \rightarrow \frac{1}{2} Sn(l) + I_2(g)$	750	66
VI	<i>Evaporazione 2.4 moli di H<sub>2</sub>O dalla (II)</i>		49
VII	SOMMA (I+II+III+IV+V+VI): $\frac{1}{2} SnO_2(s) \rightarrow \frac{1}{2} Sn(l) + \frac{1}{2} O_2(g)$		
VIII	<ul style="list-style-type: none"> <li><u>Utente finale:</u></li> </ul> $\frac{1}{2} Sn (l) + H_2O(g) \rightarrow \frac{1}{2} SnO_2(s) + H_2(g)$	550	esotermica
	<ul style="list-style-type: none"> <li><u>Globalmente (somma VII+VIII):</u></li> </ul> $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$		

#### 3.1 Parte ciclo produzione ossigeno

Nella **Tabella 2** sono riassunte le reazioni considerate nel lato produzione ossigeno.

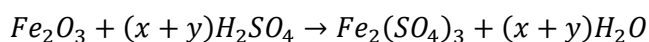
**Tabella 2 - Reazioni considerate nel lato produzione ossigeno**

Reazioni produzione ossigeno: x+y=3	T (°C)
$Fe_2O_3 + (x + y)H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + (x + y)H_2O$	330



### 3.1.1 Formazione solfato di ferro

Come primo step, è stato studiato il processo di formazione del solfato di ferro (III), assemblando un sistema sperimentale dedicato:



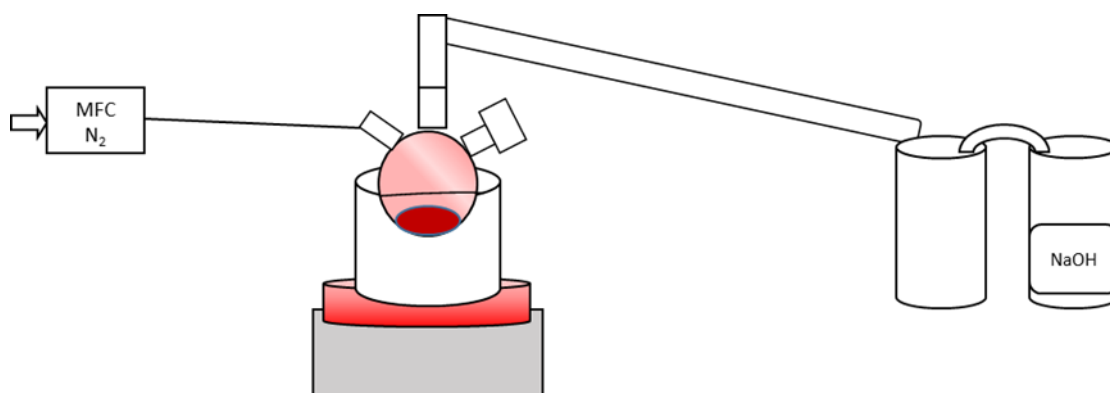
Eq. 1

Questa reazione vede la reazione di formazione del solfato di ferro (III)  $Fe_2(SO_4)_3$  partendo dall'ossido di ferro (III) e facendolo reagire con acido solforico  $H_2SO_4$  al 50%, ottenuto per previa diluzione dell'acido solforico al 96%.

La reazione avviene in rapporto stechiometrico di 1 mole di  $Fe_2O_3$  con 3 moli di  $H_2SO_4$  per dare 1mole di  $Fe_2(SO_4)_3$  e 3 moli di  $H_2O$ .

Per far avvenire la reazione è stato assemblato un sistema posto sotto cappa chimica, composto da un pallone a 3 vie da 250ml nel quale vengono introdotti i reagenti; il sistema viene posto alla temperatura di circa 100°C e la reazione viene fatta avvenire sotto flusso di azoto (circa 25 ml/min).

L'uscita del pallone è collegata a due trappole: la prima vuota per sicurezza, e la seconda trappola, contenente NaOH circa 1N, per intrappolare l'eventuale  $SO_2$  o  $H_2SO_4$  non reagito. Il sistema è schematizzato nella **Figura 7**.



**Figura 7 – Schema del setup sperimentale per la reazione di formazione del solfato di ferro  $Fe_2(SO_4)_3$  a partire da  $Fe_2O_3 + 3 H_2SO_4$ .**

La **Figura 8** riporta i particolari della preparazione del sistema sperimentale per la formazione del solfato di ferro (III): da sinistra, l'ossido di ferro (III) in polvere  $Fe_2O_3$  utilizzato, l'inserimento dei reagenti nel pallone con ancorotta magnetica per l'agitazione sul mantello scaldante, la trappola vuota di sicurezza e la trappola contenente una soluzione di NaOH 1N.



**Figura 8 – Particolari della preparazione del sistema sperimentale per la formazione del solfato di ferro (III): da sinistra, l'ossido di ferro (III)  $Fe_2O_3$  utilizzato, l'inserimento dei reagenti nel pallone con ancorotta magnetica per l'agitazione, la trappola vuota di sicurezza e la trappola contenente una soluzione di NaOH 1N.**

Il setup sperimentale completamente assemblato è illustrato in **Figura 9**; a destra viene anche riportato il prodotto di reazione, ottenuto portando a secco quanto ottenuto dalla prova.



**Figura 9 - Il setup sperimentale completamente assemblato; a destra il prodotto di reazione ottenuto portando a secco quanto prodotto. Il tempo di reazione è stato di circa 1 ora.**

Per confermare di aver effettivamente ottenuto il solfato di ferro (III), il prodotto della reazione è stato analizzato con diffrazione XRD (**Figura 10**). Per misurare la resa di reazione, la parte solubile del solido risultante è stata estratta con acqua deionizzata, e il liquido è stato diluito e analizzato rispetto alla quantità di solfati mediante cromatografia ionica. Essendo  $Fe_2O_3$  e  $Fe_2(SO_4)_3$  le uniche fasi presenti, la resa di formazione del solfato si può calcolare come segue:

$$\eta = \frac{\left(\frac{mol\ SO_4^{2-}}{3}\right) \cdot \text{Peso molecolare } Fe_2(SO_4)_3}{\text{Peso campione analizzato}}$$

**Eq. 2**

Ottenendo un valore di circa 0.6 per  $\eta$ . Per arrivare a una formazione unitaria, come ottenuto per le prove in TGA mostrate nel report L3.46, bisogna aumentare il tempo di contatto fra l'ossido e la soluzione di acido

solforico, e questo può essere ottenuto migliorando il sistema di termostatazione impiegato per la reazione.

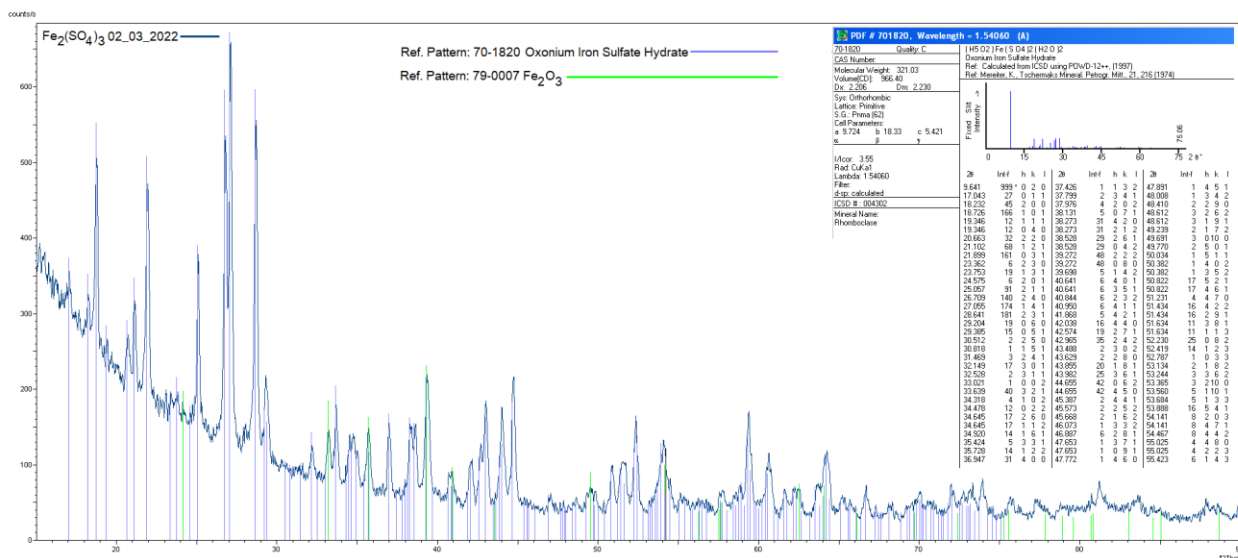


Figura 10 – Analisi XRD sul prodotto ottenuto dalla reazione  $Fe_2O_3 + 3 H_2SO_4$ . Come si può notare dal pattern di diffrazione, si conferma essere solfato di ferro (III)  $Fe_2(SO_4)_3$ , con un percentuale di  $Fe_2O_3$  non reagito.

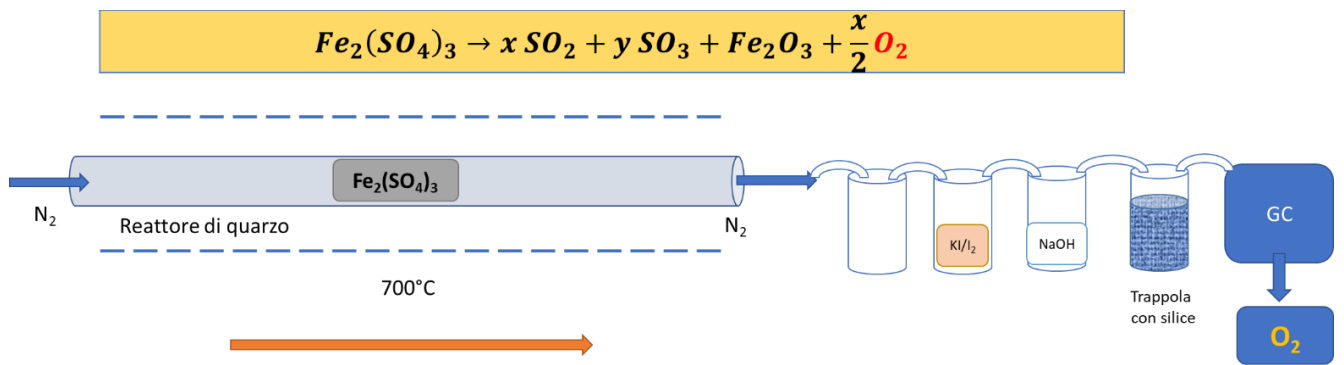
### 3.1.2 Decomposizione solfato di ferro

L’obiettivo del secondo step è stato studiare la reazione per il processo di decomposizione del solfato di ferro (III) ottenuto precedentemente:



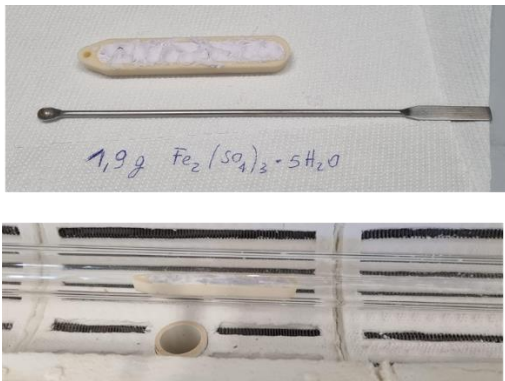
La prova è stata effettuata sempre sotto cappa chimica, introducendo nella parte centrale, in un reattore in quarzo, circa 2 grammi di  $Fe_2(SO_4)_3$ . Il reattore è stato posizionato in un forno tubolare per alte temperature, alimentato da un riscaldatore elettrico controllato.

Il sistema è stato portato fino 700°C sotto flusso costante di azoto (25ml/min), mantenuto a questa temperatura per 30 min e raffreddato lentamente. All’uscita del reattore sono state poste in serie 4 trappole: la prima vuota di sicurezza, la seconda con una soluzione di  $KI/I_2$  per determinare gli iodati, gli ioduri e i solfati prodotti, la terza con soluzione di  $NaOH$  1N per intrappolare  $SO_2$  e  $SO_3$ , con formazione dei rispettivi acidi ed infine una trappola di silice per allontanare eventuale umidità prima di collegare il sistema al gas cromatografo, per la determinazione in tempo reale dell’evoluzione di ossigeno durante la fase di decomposizione. La Figura 11 illustra lo schema dell’intero setup sperimentale assemblato.



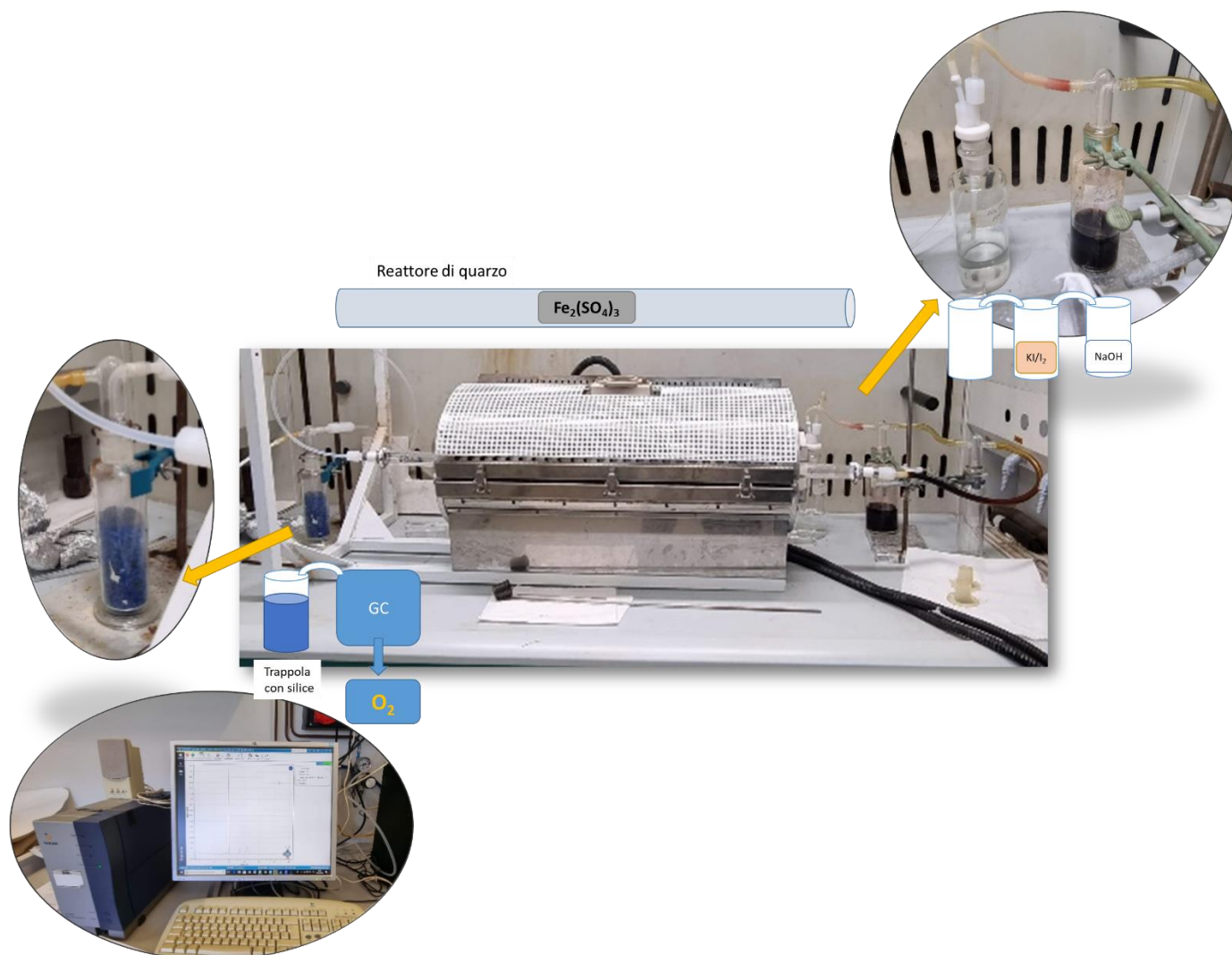
**Figura 11 - Schema del setup sperimentale per la reazione di decomposizione del solfato di ferro  $Fe_2(SO_4)_3$ .**

In **Figura 12** sono riportate le fasi preliminari di preparazione del setup per la prova di decomposizione del solfato di ferro (III): da sinistra, in alto, il solfato di ferro  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5 H_2O$  utilizzato, l'inserimento del campione all'interno del reattore di quarzo in una navicella di allumina, il reattore posizionato all'interno del forno tubolare.



**Figura 12 - Fasi preliminari di preparazione del setup per la prova di decomposizione del solfato di ferro (III): da sinistra, in alto, il solfato di ferro  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5 H_2O$  utilizzato, l'inserimento del campione all'interno del reattore di quarzo in una navicella di allumina, il reattore posizionato all'interno del forno tubolare.**

L'intero setup sperimentale per la decomposizione del solfato di ferro (III) assemblato, con i particolari ingranditi ed evidenziati, è illustrato nella seguente **Figura 13**.



**Figura 13 - Setup sperimentale per la decomposizione del solfato di ferro (III) assemblato: sono evidenziati in particolare, le trappole utilizzate, il gas cromatografo e il forno tubolare con il reattore di quarzo all'interno.**

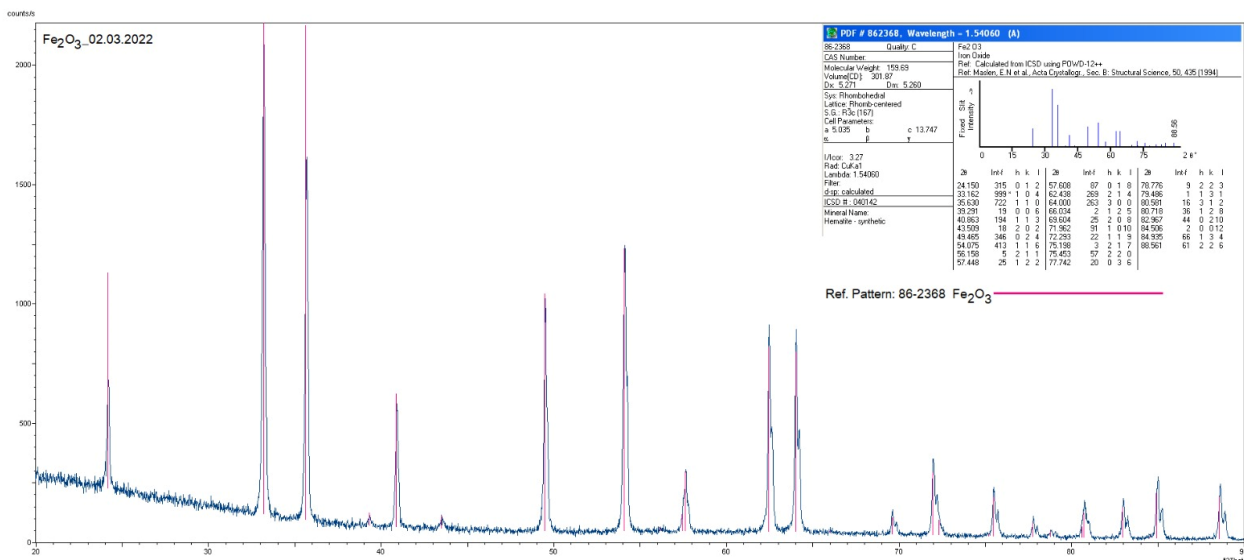
Riguardo il tempo di reazione, la lenta evoluzione di ossigeno non ha permesso un'efficace rilevazione con il gas cromatografo per cui, per una stima di questo parametro, si rimanda a quando riportato nel report della LA 3.49.

Il contenuto delle trappole posizionate in serie all'uscita del reattore è stato analizzato per determinare la SO<sub>2</sub> prodotta rispetto all'SO<sub>3</sub>, come mostrato in Figura 14, cioè misurare la resa definita come  $x/(x+y)$  dall'Errore. **L'origine riferimento non è stata trovata.** A questo scopo è stato utilizzato un metodo già descritto in un precedente articolo scientifico[1]. Questa metodologia sfrutta la formazione di ioduri dovuta allo iodio presente nella seconda trappola, che viene quindi portato a volume e tamponata a pH basico (circa 9) in maniera da ottenere la dismutazione dello iodio residuo a ioduro e iodato. Essendo la SO<sub>3</sub> meno volatile, essa può essere presente anche nelle altre trappole, il cui contenuto è ugualmente portato a volume ed analizzato. Attraverso l'analisi IC è possibile determinare la presenza di solfati, iodati e ioduri, dalla quale si calcola l'SO<sub>2</sub> effettivamente prodotta.



**Figura 14 – Aspetto della seconda trappola prima e dopo la reazione di decomposizione del solfato di ferro (III).**

Il risultato finale mostra una resa di 0.47, come aspettabile alle temperature di reazione impostate[1] e per una decomposizione quantitativa. Questo è dimostrato dal risultato con la diffrazione XRD riportato in **Figura 15**, che conferma come unico prodotto di decomposizione l'ossido di ferro (III)  $Fe_2O_3$ .



**Figura 15 - Analisi XRD sul prodotto ottenuto dalla decomposizione solfato di ferro (III)  $Fe_2(SO_4)_3$  : come si può notare dal pattern di diffrazione, si conferma essere ossido di  $Fe_2O_3$  .**

### 3.1.3 Determinazione del Kps del solfato di ferro (III)

La costante di solubilità del solfato di ferro (III) a temperatura ambiente è stata determinata saturando una soluzione di acido solforico al 96% (**Figura 16**) e determinando la concentrazione di  $Fe^{3+}$  e  $SO_4^{2-}$  del surnatante, la prima tramite MP-AES, la seconda con cromatografia ionica.

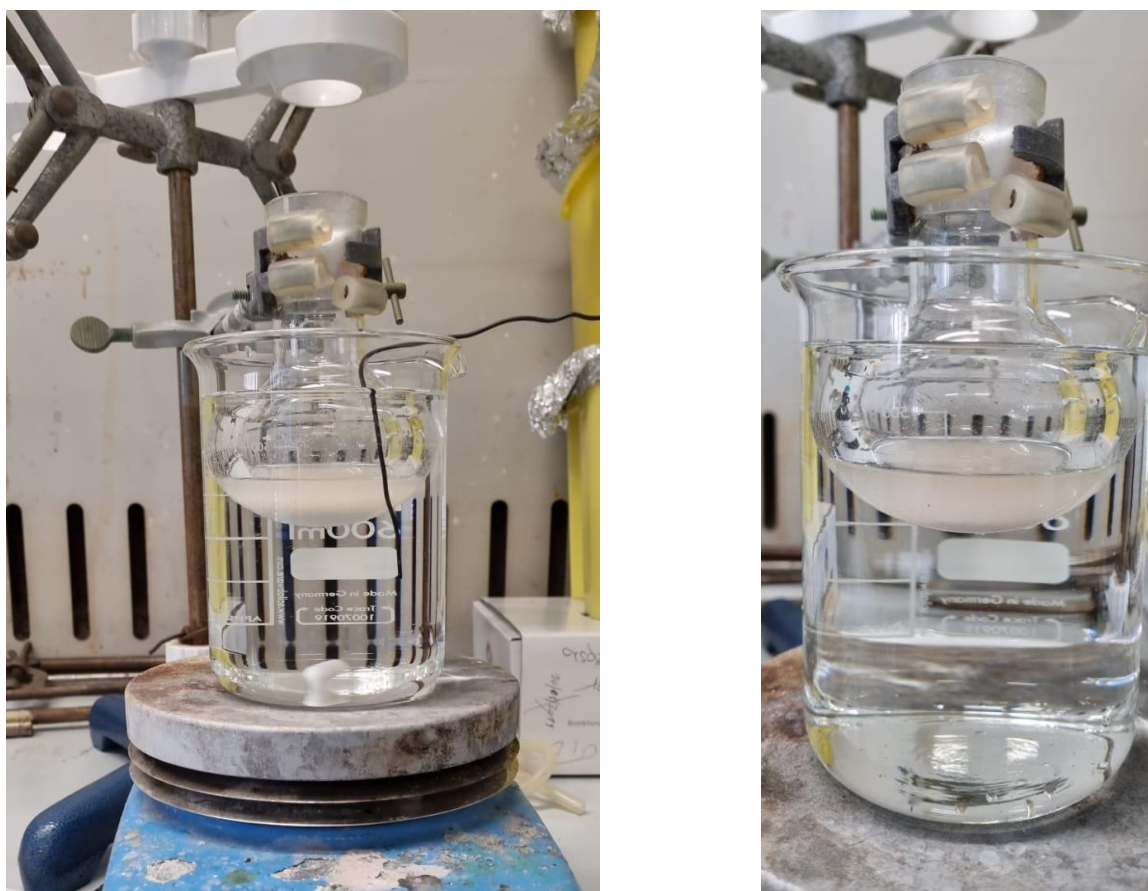


Figura 16 – Setup per la determinazione della costante di solubilità del solfato di ferro (III) a temperatura ambiente

Definendo la costante di solubilità come segue:

$$K_{ps} = [Fe^{3+}]^2 * [SO_4^{2-}]^3 \quad \text{Eq. 4}$$

È possibile ricavare il valore di  $295.8 \text{ mol}^5 / \text{l}^5$ . Questo valore così alto conferma la non possibilità pratica di separare questo prodotto per precipitazione.

### 3.2 Parte ciclo produzione idrogeno

Come già descritto nel report della precedente linea di attività, gli ioduri considerati come alternativa allo ioduro di nichel, hanno mostrato caratteristiche non vantaggiose rispetto alla decomposizione dello ioduro, mentre possono essere sintetizzati con rese elevate. Inoltre, la tossicità di questi sali si è costantemente aggiornata nel tempo, in particolare riguardo la pericolosità di sostanze sensibilizzanti per gli organi respiratori, per cui, pur essendo preferibili a composti sospetti cancerogeni come  $NI_2$ , queste specie sono probabilmente di difficilmente proponibili su larga scala per scopi pratici.

Considerando lo ioduro di stagno (IV) come l'alternativa comunque più promettente, i pochi dati disponibili per questo sale sono stati utilizzati per una valutazione tecnico economica approssimata, presentata nel report LA 3.53 "Analisi tecnico-economica preliminare di un processo di produzione di idrogeno mediante un ciclo termochimico della famiglia dello zolfo modificato".

Per quanto riguarda le prove su scala di laboratorio previste su questa linea di attività, non è stato possibile completarle per lo ioduro stannico, sia per le già citate ragioni di sicurezza, sia perché il budget disponibile non ha permesso la realizzazione di un reattore di decomposizione dove l' $\text{SnI}_4$ , che è gassoso alla temperatura di reazione, deve essere introdotto nel sistema ad una portata costante e con pressioni necessarie a favorire la cinetica di reazione.

A titolo di esempio riguardo l'allestimento di un sistema a TRL 4 per formazione e decomposizione di ioduri metallici, si descrivono i sistemi utilizzati per la sintesi e decomposizione dello ioduro ferroso, che è meno tossico di quello di stagno, e che, presentando un più alto punto di fusione, risulta più manipolabile in un reattore a letto fisso.

I risultati sono già descritti nel report La 3.46, paragrafo 3.5, a cui si rimanda. La Figura 17 mostra l'apparato sperimentale per la sintesi dello ioduro, mentre la **Figura 18** illustra il reattore di decomposizione. Riguardo quest'ultimo, si evidenzia la difficoltà nel fare reagire sostanze volatili, vista la non possibilità di regolare il tempo di reazione e la pressione parziale di queste specie.



**Figura 17 – Sistema utilizzato per la sintesi di  $\text{FeI}_2$ . È analogo a quello utilizzato per la sintesi dei solfati, ma l'azoto è usato come carrier gas e la trappola contiene una soluzione di KI in grado di trattenere lo iodio formato per riduzione (da parte dello ioduro) dell'ossido ferrico presente come impurezza (figura a destra). La reazione avviene intorno a  $100^\circ\text{C}$  e l'acido e l'acqua residui vengono rimossi a circa  $200^\circ\text{C}$ . Il tempo di reazione è stato di circa 2 ore.**



**Figura 18–** Decomposizione termica di  $\text{FeI}_2$ : lo ioduro è evaporato dal contenitore in allumina e si è depositato all'uscita del reattore, e parzialmente nella trappola con KI, la quale simula il reattore di Bunsen presente nel ciclo termochimico.

### 3.2.1 Resa di formazione dello ioduro di ferro (II)

Attraverso la determinazione del ferro e dello ioduro presenti nel campione ottenuto per sintesi (**Figura 17**), è possibile determinare la percentuale in peso di ioduro nella fase solida e quindi la resa di reazione. Dai risultati della linea di attività precedente (LA 3.46), il processo è prevedibilmente lento e perciò è stato fatto durare circa 3 ore. Determinando le percentuali in peso di ioduri e ferro, è stato possibile stabilire una resa di reazione maggiore del 99%. A questo punto è stato determinato il calore latente di fusione del  $\text{FeI}_2$  (**Figura 19**), che risulta di circa 15 kJ/mol.

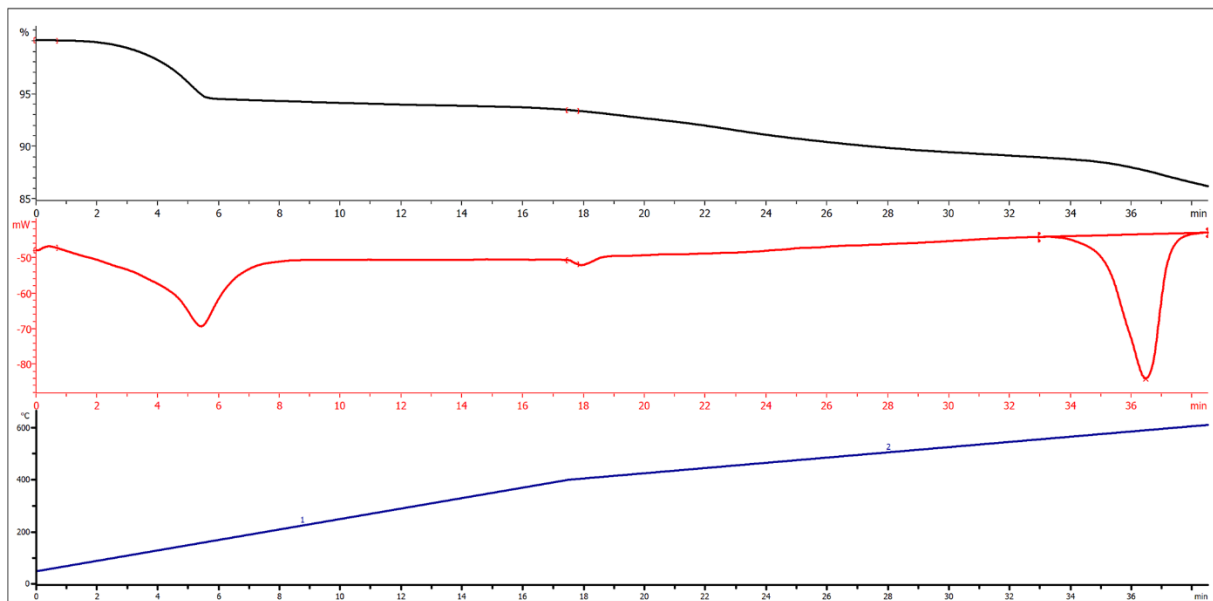


Figura 19 – Analisi TGA/DTA del prodotto ottenuto da  $\text{FeO} + 2\text{HI}$  (HI al 57% in peso), utilizzando l'apparecchiatura di Figura 17. Il picco corrispondente alla fusione dello ioduro è indicato da una linea di integrazione.

### 3.3 Reattore di Bunsen

Questa parte era già stata dimostrata in passato sulla scala richiesta, nell'ambito del progetto nazionale TEPSI[2] e i risultati ottenuti sono disponibili in varie pubblicazioni scientifiche precedentemente prodotte[3][4].

## 4 Conclusioni

Con lo scopo di studiare su scala di laboratorio la fattibilità di un ciclo water splitting termochimico basato su solfati e ioduri come intermedi, sono stati allestiti dei reattori semi batch su scala di laboratorio. In particolare, i previsti intermedi solidi sono stati prodotti e decomposti utilizzando due tipi di sistemi appositamente realizzati: un reattore in Pirex con agitazione magnetica per la sintesi di solfati o ioduri ed un reattore in quarzo con un alloggiamento per i sali, riguardo i processi di decomposizione.

Il primo sistema ha mostrato la sua validità per la preparazione ed il recupero di solfati e ioduri. Il secondo sistema è risultato poco idoneo alla decomposizione di sali volatili, come gli ioduri di stagno e ferro, in quanto è complicata una regolazione delle pressioni parziali e dei tempi di residenza delle fasi gassose di queste sostanze.

Per questo motivo, una precisa valutazione delle rese relative alla formazione e decomposizione si è potuta effettuare solo per il solfato di ferro (III), il quale era risultato il miglior intermedio sulla base delle considerazioni effettuate durante le attività relative alle annualità precedenti.

Per concludere, i risultati sperimentali ottenuti hanno evidenziato che in un ciclo con solidi intermedi come alternativa realistica ad altri processi di splitting termochimico, i solfati possono essere convenientemente utilizzati, mentre una reattoristica più complessa va adottata per gli ioduri.

Tenendo anche presenti i risultati dell'analisi tecnico-economica preliminare, condotta in questa linea di attività[5], dove si ottiene un costo di produzione dell'idrogeno inferiore a quello del ciclo "zolfo-iodio", ma

comunque superiore al valore all'attuale a quello associato all'elettrolisi alcalina, si può concludere che questo tipo di processi possono rappresentare una strada complementare all'elettrolisi nel caso di disponibilità di calore di scarto a basso costo.

## 5 Riferimenti bibliografici

1. A.C. Tizzoni, N. Corsaro, C. D'Ottavi, S. Licoccia, S. Sau, P.T. Oxygen production by intermediate metal sulphates in sulphur based thermochemical water splitting cycles. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 4065–4083.
2. FISIR National project TEPSI, 2005-2009.
3. Giaconia, A.; Sau, S.; Caputo, G.; Felici, C.; Tarquini, P. Continuous flow operation of a bunsen reactor in the sulfur-iodine thermochemical water-splitting cycle. In Proceedings of the AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings; 2007.
4. Liberatore, R., Lanchi, M., Caputo, G., Felici, C., Giaconia, A., Sau, S., Tarquini, P. Hydrogen production by flue gas through sulfur-iodine thermochemical process: Economic and energy evaluation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 8939–8953.
5. Raffaele Liberatore, M.L. *Analisi tecnico-economica preliminare di un processo di produzione di idrogeno mediante un ciclo termochimico della famiglia dello zolfo modificato\_Report RdS/PTR(2021)/303*;