

Ricerca di Sistema elettrico



Rimozione di HCl e di H₂S da syngas: uso di sorbenti solidi (LA4.5)

Benedetta de Caprariis, Marco Scarsella, Paolo De Filippis



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Rimozione di HCl e di H₂S da syngas: uso di sorbenti solidi

B. de Caprariis, M. Scarsella P. De Filippis

Con il contributo di Marco Orsini

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica -ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: *Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali*

Linea di attività: LA 4.5

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti, ENEA

Responsabile del Work Package: Maria Luisa Grilli, ENEA

Responsabile Linea di Attività: UNIROMA1-DICMA

Mese inizio previsto: gennaio 2023

Mese inizio effettivo: gennaio 2023

Mese fine previsto: dicembre 2024

Mese fine effettivo: dicembre 2024

Indice

1	Risultati attesi	4
2	Risultati ottenuti.....	5
3	Prodotti attesi	6
4	Prodotti sviluppati	7
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	8
6	Sintesi delle attività svolte	9
7	Dettaglio delle attività svolte.....	10
7.1	Set-up sperimentale e materiali sorbenti utilizzati	10
7.1.1	Risultati prove con H ₂ S in N ₂	12
7.1.2	Risultati prove con H ₂ S nella miscela campione di syngas e con la biomassa	14
7.1.3	Risultati prove di rigenerazione	15
7.1.4	Assorbimento di HCl.....	15
8.	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	16
9.	Pubblicazioni scientifiche.....	17
10.	Eventi di disseminazione.....	18

Indice delle figure

Figura 1: Set-up sperimentali.....	10
Figura 2: XRD dei materiali sorbenti sintetizzati a) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (H: Fe_2O_3 ; M: Fe_3O_4 ; W: FeO ; A: Al_2O_3) b) Fango Rosso (AR;: trattato con acidi, CRM900: Calcinato a 900 °C e FRM: come ricevuto; H: hematite, B: boehmite, S: sodalite, Gi: gibbsite, Gr: grossite, A: anatase, C: calcite, Q: quartz, R: rutilo, K: katoite, N: nepheline, AIS: aluminum iron silicate).....	11
Figura 3: Abbattimento del H_2S per i diversi materiali sintetizzati alle diverse temperature.....	12
Figure 4: Conversione del H_2S per i tre ossidi.....	13
Figure 5: Conversione di H_2S in funzione della temperatura per i diversi materiali.....	13
Figure 6: XRD del fango rosso tal quale ridotto dopo prova e del $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ dopo prova.....	14
Figura 7: Conversioni e quantitativi di H_2S in uscita per i vari materiali testati a 600 °C.....	14
Figura 8: Concentrazione di H_2S in uscita dalla gassificazione.....	15

Indice delle tabelle

Tabella 1: Condizioni operative utilizzate nei test di assorbimento.....	10
--	----

1 Risultati attesi

1. Sintesi di materiali per l'assorbimento dell'acido solfidrico ad elevata temperatura
2. Ottimizzazione del processo di assorbimento del H₂S con una miscela di gas campione
3. Abbattimento del H₂S fino a valori di 10-20 ppm con i materiali sintetizzati
4. Abbattimento del H₂S fino a valori di 10-20 ppm con materiali a basso costo come scarti industriali
5. Studio della effettiva possibilità di rigenerare i materiali utilizzati per l'assorbimento del H₂S e studio delle condizioni operative da utilizzare
6. Abbattimento di HCl a livelli di 10-20 ppm dal syngas con il sorbente che ha ottenuto le migliori prestazioni per l'abbattimento del H₂S

2 Risultati ottenuti

1. Sono stati testati diversi sorbenti solidi sintetizzati in laboratorio contenenti ossidi di metalli di transizione con il metodo della co-precipitazione. A questi ossidi metallici è stata aggiunta allumina come promotore strutturale in modo da conferire resistenza termica e meccanica alle particelle. L'ossido di allumina è stato aggiunto con una percentuale in peso del 10 % rispetto all'ossido del metallo attivo nell'assorbimento. Sono stati sintetizzati sorbenti a base di ossido di Fe- Al_2O_3 , ossido di Zn- Al_2O_3 e ossido di Ni- Al_2O_3 .
2. Sono stati fatti test con miscele campione contenente N_2 come gas principale e 100 ppm di H_2S , sono stati variati le temperature di prova in un intervallo 400-650 °C e il tempo di prova in modo da valutare la saturazione del materiale. Il Fe, ridotto in parte, ha dato risultati incoraggianti e si è dimostrato stabile fino a 550 °C poi il tasso di abbattimento che raggiunge il 85 % comincia a decrescere. Lo Zn risulta stabile fino a 600 °C con un tasso di abbattimento del 80 % mentre il Ni risulta stabile anche a temperature più elevate con un tasso di abbattimento intorno al 80 %.
3. Lo stesso processo è stato testato con una miscela di gas campione contenente il 30 % di H_2 , il 20 % di CO_2 e la restante parte azoto con 100 ppm di H_2S per simulare una miscela di syngas. I risultati non sono variati in modo consistente rispetto a quelli ottenuti con la miscela N_2 - H_2S , nel caso del Fe e del Ni il tasso di abbattimento è risultato essere inferiore, intorno al 60 % soprattutto a temperature elevate ($T > 600$ °C) in quanto parte del metallo si trova in forma metallica.
4. Come materiale a basso costo è stato utilizzato il fango rosso, scarto del processo della produzione di alluminio, che contiene ossidi aventi attività nell'assorbimento come CaCO_3 e Fe_2O_3 . Il fango rosso è stato sottoposto a diversi pretrattamenti, un trattamento acido per rimuovere il CaCO_3 e un trattamento di calcinazione a 900 °C per trasformare il CaCO_3 in CaO , attivo per l'assorbimento del H_2S . Le prove sono state effettuate con la miscela N_2 - H_2S e si sono ottenuti buoni tassi di abbattimento del H_2S , raggiungendo per il fango rosso calcinato a 900 °C 23 ppm di H_2S in uscita a 500 °C. A temperature maggiori l'abbattimento di H_2S è stato inferiore a causa della non stabilità del FeS e CaS a temperature maggiori.
5. Sono state fatte prove anche con catalizzatori di idrogenazione di tipo Ni-Mo supportato su Al_2O_3 che sono soliti essere solforati prima di essere utilizzati. L'abbattimenti di H_2S è stato buono in tutto il range di temperature con una quantità in uscita di 20 ppm a 600 °C.
6. Sono state fatte prove di rigenerazione con risultati incoraggianti, tutti i materiali testati sono stati trattati con aria a 800 °C, si è calcolata la SO_2 in uscita. Tutti i materiali sono stati rigenerati in queste condizioni.
7. E' stata fatta una prova con HCl partendo da un quantitativo di 30 ppm utilizzando come sorbente ossido di Fe su Al_2O_3 e ha mostrato buoni tassi di abbattimento, pari al 80 %.

3 Prodotti attesi

Il report è il deliverable atteso per questo progetto

4 Prodotti sviluppati

Rapporto tecnico

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non si evidenziano scostamenti tra le attività e i risultati attesi e quelli ottenuti.

6 Sintesi delle attività svolte

Sono stati sintetizzati e testati sorbenti solidi contenenti ossidi di metalli di transizione (Fe, Zn, Ni) promossi con il 10% di Al_2O_3 per migliorarne la stabilità termica e meccanica. Le prove, condotte con miscele $\text{N}_2\text{-H}_2\text{S}$ (100 ppm) a 400-650 °C, hanno mostrato che Fe è stabile fino a 550 °C (85% abbattimento), Zn fino a 600 °C (80%) e Ni oltre 600 °C (80%). Con miscele simili al syngas (30% H_2 , 20% CO_2 , N_2 , 100 ppm H_2S), i tassi di abbattimento per Fe e Ni sono calati a circa il 60% oltre i 600 °C.

Il fango rosso, scarto industriale trattato chimicamente e calcinato a 900 °C, ha mostrato buoni risultati con 23 ppm di H_2S residuo a 500 °C. Catalizzatori Ni-Mo su Al_2O_3 hanno garantito abbattimenti consistenti (18 ppm a 600 °C). Sono stati condotti test di rigenerazione con aria a 700 °C, che hanno evidenziato pieno recupero dei materiali. Un sorbente Fe- Al_2O_3 ha raggiunto il 90% di abbattimento di HCl (30 ppm).

7 Dettaglio delle attività svolte

Sono state fatte diverse tipologie di prove sperimentali, in questo paragrafo verranno descritti i materiali e metodi, la caratterizzazione dei materiali e i risultati ottenuti.

7.1 Set-up sperimentale e materiali sorbenti utilizzati

Sono state utilizzate due tipologie di apparati sperimentali, uno per le prove fatte con gas campione (Figura 1a) e l'altro per le prove di gassificazione della biomassa (Figura 1b). Gusci di nocciole sono stati alimentati al gassificatore, l'analisi elementare di tale biomassa è stata eseguita con un EA3000, Eurovector e i risultati in percentuali in peso, dry ash free sono: C: 47%, H: 6.3%, O: 46.3, S:0.34%, N:0.06%; dalla analisi immediata eseguita in TGA risulta una quantità di umidità pari al 17 % e una quantità di ceneri pari al 4.3 %.

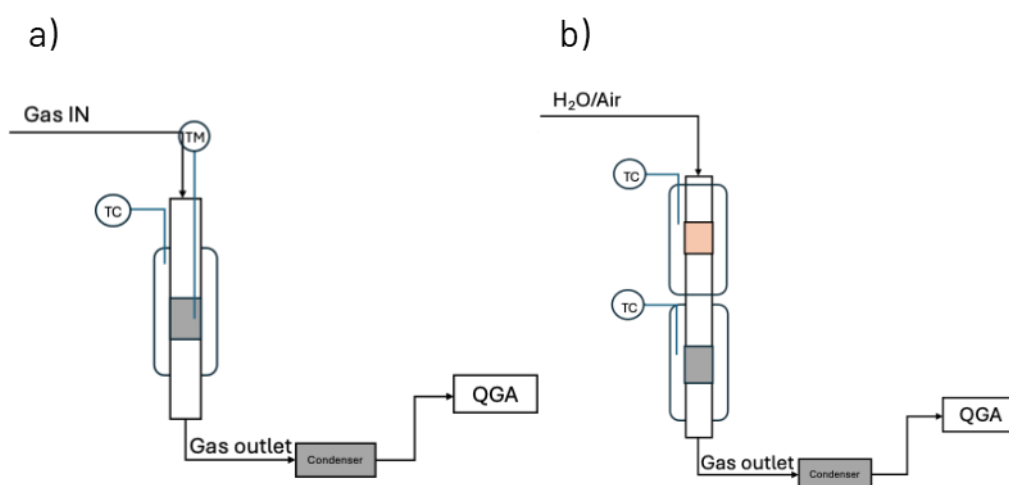


Figura 1: Set-up sperimentali.

Le condizioni utilizzate sono riportate in tabella 1. Per la gassificazione di biomassa sono state utilizzate due zone calde a temperature diverse, nella zona dove viene caricata la biomassa (5 g) la temperatura viene mantenuta a 850 °C per facilitare le reazioni di gassificazione mentre la zona dove è posto il letto di sorbente viene mantenuta a 600 °C. I reattori sono di quarzo, 1.5 cm di diametro.

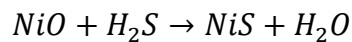
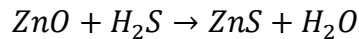
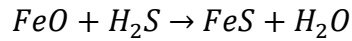
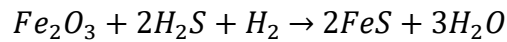
Tabella 1 Condizioni operative utilizzate nei test di assorbimento

Temperatura (°C)	450-650
Massa di sorbente (g)	1
Tempo di prova (min)	15-120 min
Portata di gas IN (ml/min)	120
H ₂ S (ppm)	100

I gas in uscita vengono fatti passare in un condensatore per eliminare eventuali tracce di acqua e di tar nelle prove di gassificazione e poi analizzati con uno spettrometro di massa QGA-Hiden.

I materiali ossido di Fe, Zn e Ni con Al₂O₃ sono stati sintetizzati per co-precipitazione a partire dai nitrati di metalli. Dopo la sintesi, le particelle sono state prima essiccate in un forno a 110 °C

per 24 ore e successivamente calcinate in aria in una muffola a 350 °C per 2 ore e a 900 °C per altre 2 ore. I campioni ottenuti sono stati macinati e setacciati per ottenere una granulometria compresa tra 125 μ m e 20 μ m. Il materiale composto da $Fe_2O_3-Al_2O_3$ è stato utilizzato tal quale e parzialmente ridotto, le reazioni generali che si aspettano per questi tre metalli sono:



Come si può vedere nel caso del Fe è necessario avere una forma ridotta, cioè la wurstite FeO. Per questo motivo esso è stato ridotto per 30 min con una corrente 30 % H_2 e 70 % N_2 a 700 °C. Nel caso del suo utilizzo nella miscela di syngas la riduzione non è stata effettuata.

Il fango rosso è stato utilizzato tal quale, dopo calcinazione a 900 °C, che implica la trasformazione di $CaCO_3$ in CaO e la formazione di spinelli di Ca-Fe-Al e dopo lavaggio acido per rimuovere il $CaCO_3$ e aumentarne l'area specifica. La procedura di attivazione acida è stata eseguita seguendo l'approccio di Pratt e Christoverson. Inizialmente, 10 g di fango rosso fresco sono stati mescolati con 190 g di acqua distillata per 15 minuti. Successivamente, sono stati aggiunti 18 g di una soluzione di HCl al 37% e la miscela è stata fatta bollire per 45 minuti. Dopo questa fase, è stata aggiunta acqua distillata per portare il volume della soluzione a 800 ml. La soluzione risultante è stata precipitata aggiungendo una soluzione di ammoniaca fino a raggiungere un pH di 8. La sospensione ottenuta è stata miscelata per 30 minuti a 50 °C, seguita da filtrazione sottovuoto. Il materiale solido è stato successivamente lavato più volte con acqua distillata. I precipitati sono stati raccolti ed essiccati in forno durante la notte. Prima di essere utilizzato il fango rosso è stato parzialmente ridotto con le modalità descritte per l'ossido di Fe.

I materiali sono stati caratterizzati con XRD e BET. In Figura 2 vengono riportate le XRD del ossido di Fe e Al_2O_3 , del fango rosso tal quale, calcinato e trattato con acidi.

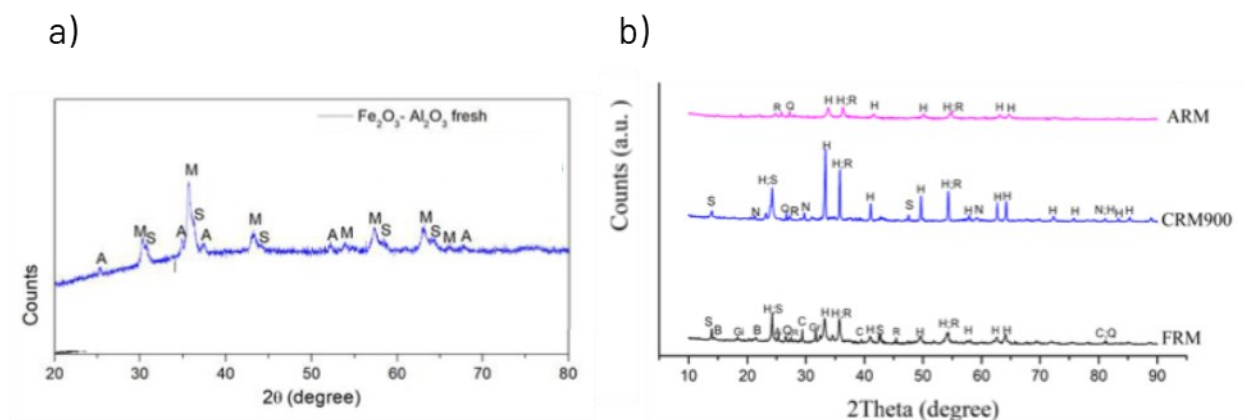


Figura 2: XRD dei materiali sorbenti sintetizzati a) $Fe_2O_3-Al_2O_3$ (H: Fe_2O_3 ; M: Fe_3O_4 ; W: FeO ; A: Al_2O_3) b) Fango Rosso (AR:: trattato con acidi, CRM900: Calcinato a 900 °C e FRM: come ricevuto; H: hematite, B: boehmite, S: sodalite, Gi: gibbsite, Gr: grossite, A: anatase, C: calcite, Q: quartz, R: rutile, K: katoite, N: nepheline, AIS: aluminum iron silicate)

L'area superficiale calcolata con metodo BET risulta essere 22 m²/g per Fe₂O₃-Al₂O₃, 17 m²/g, 9 m²/g e 65 m²/g per il fango rosso tal quale, calcinato e trattato. Le diverse aree superficiale hanno una influenza notevole sulle prestazioni del sorbente definendo la quantità di siti attivi esposti al gas.

7.1.1 Risultati prove con H₂S in N₂

Le prove effettuate con gas modello composto principalmente da azoto con 100 ppm di zolfo sono state eseguite a cinque temperature per tutti i sorbenti utilizzati. In Figura 3 si riportano i risultati ottenuti dai sorbenti sintetizzati ad hoc alle diverse temperature. Il tasso di abbattimento è stato calcolato come H₂S out/H₂S in, il cui valore è quello letto dal QGA nella corrente gassosa in uscita. Le prove a diverse temperature sono state fatte per 15 min di tempo di reazione.

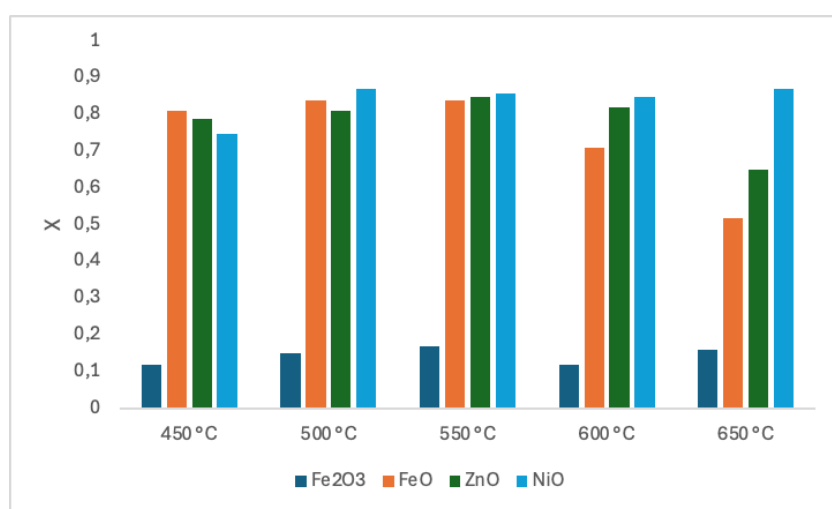


Figura 3: Abbattimento del H₂S per i diversi materiali sintetizzati alle diverse temperature.

Si nota che il Ni risulta stabile a tutte le temperature mentre il Fe che mostra un tasso di abbattimento del 90 % risulta meno attivo a temperature maggiori di 550 °C. Questo è dovuto al fatto che il FeS che si forma per reazione dell'ossido di Fe e l'acido solfidrico non è stabile a tali temperature.

Le prove con i tre ossidi sono state ripetute a diversi tempi di reazione per andare a valutare la massima quantità di H₂S che può essere adsorbita dai materiali solidi. Si riporta l'andamento del H₂S nel tempo per la prova di durata di 120 min in Figura 4. Il FeO avente un'area superficiale maggiore dovuta alla preventiva riduzione del materiale ha una maggiore capacità assorbente.

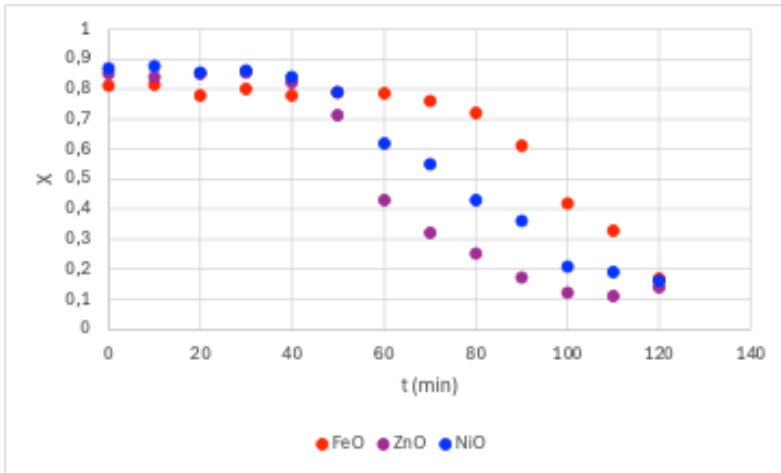


Figura 4 : Conversione del H2S per i tre ossidi.

Le stesse prove sono state fatte con le tre tipologie di fanghi rossi e con il catalizzatore Ni-Mo su Al_2O_3 per tre temperature. I risultati sono riportati in Figura 5. Le prove sono state fatte sia per il materiale tal quale sia per il materiale ridotto. Come si nota i fanghi rossi non ridotti non hanno attività tranne il fango rosso calcinato a $900\text{ }^\circ\text{C}$ che ha un'attività di circa il 50 % a $500\text{ }^\circ\text{C}$ che poi si riduce vista la non stabilità del CaS. Il catalizzatore Ni Mo ha un'elevata attività che si mantiene in tutto l'intervallo di temperature.

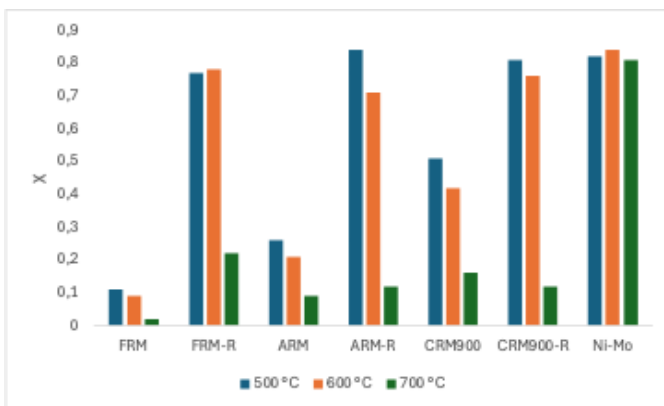


Figura 5: Conversione di H2S in funzione della temperatura per i diversi materiali.

In Figura 6 si riportano le XRD di alcuni dei materiali dopo prova e come si vede, i picchi del FeS e del NiS sono visibili.

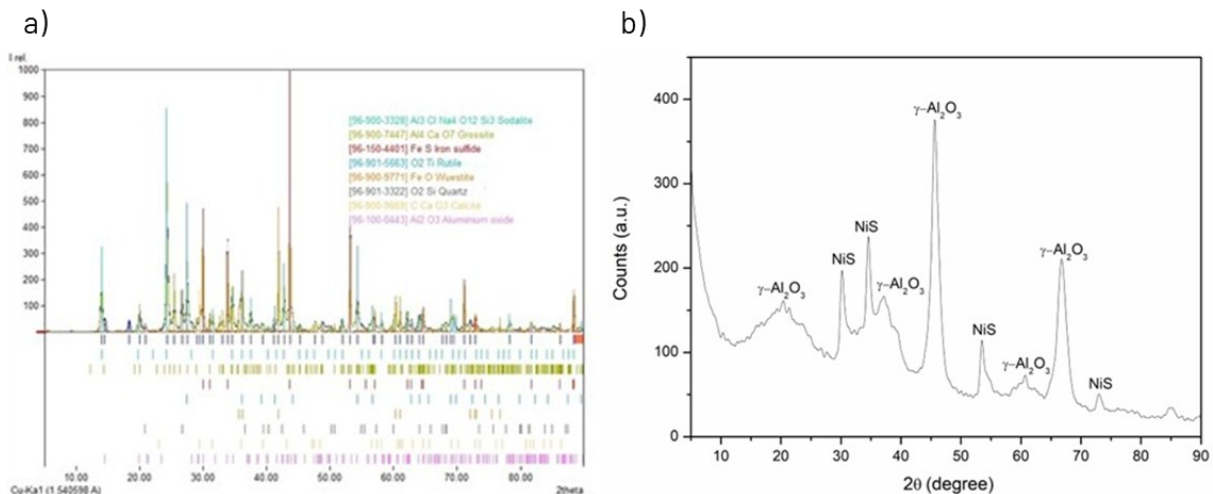


Figura 6: XRD del fango rosso tal quale ridotto dopo prova e del NiO-Al₂O₃ dopo prova.

7.1.2 Risultati prove con H₂S nella miscela campione di syngas e con la biomassa

La miscela campione utilizzata è composta dal 30 % H₂, 20 % di CO₂, 50 % di N₂ con 100 ppm di H₂S su base secca. Vengono poi aggiunti 10 ml/min di acqua. I risultati sono riportati in Figura 7 per la temperatura di 600 °C, i ppm di H₂S in uscita sono anche riportati. Si può notare che il catalizzatore Ni-Mo presenta le migliori performances arrivando ad un contenuto di H₂S in uscita intorno ai 20 ppm.

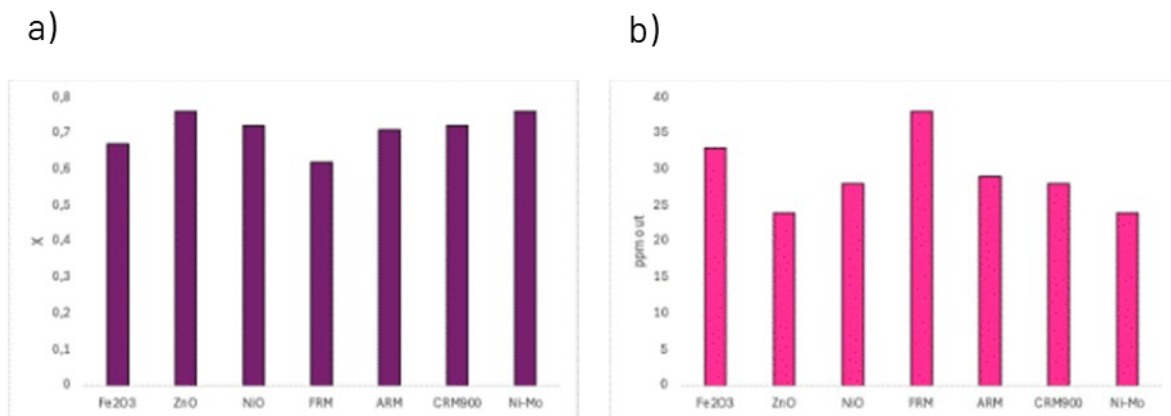


Figura 7: Conversioni e quantitativi di H₂S in uscita per i vari materiali testati a 600 °C.

Le prove con la biomassa sono state effettuate solo con il materiale Ni Mo, si è prima fatta una prova in bianco per andare a misurare la quantità di H₂S in uscita dalla gassificazione. In Figura 8 viene riportato l'andamento del H₂S prodotto durante la prova e durante la prova con il materiale assorbente.

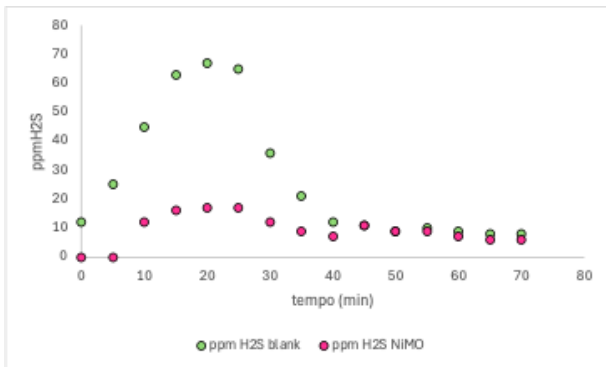


Figura 8: Concentrazione di H₂S in uscita dalla gassificazione.

7.1.3 Risultati prove di rigenerazione

Le prove di rigenerazione sono state effettuate a 900 °C in una corrente di aria, è stata misurata la SO₂ in uscita dall'operazione di combustione ed è stata confrontata con la quantità di H₂S assorbita. In tutti i casi si è ottenuta una rigenerazione completa dei sorbenti.

7.1.4 Assorbimento di HCl

Le prove di assorbimento di HCl sono state fatte solo con il materiale sintetizzato a base Fe parzialmente ridotto prima della prova. Il quantitativo di HCl in uscita dalla prova è stato misurato per titolazione con uno strumento Mettler Toledo dopo che la corrente viene fatta passare in una trappola con acqua per assorbire l'acido cloridrico residuo. In uscita il quantitativo di HCl era di circa 8 ppm, confermando la possibilità di assorbire entrambe gli acidi con efficacia.

8. Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

La LA 4.5 non prevede consulenze scientifiche.

9. Pubblicazioni scientifiche

Pur non essendo state prodotte pubblicazioni scientifiche, è in fase di scrittura un articolo sulle attività della LA 4.5.

10. Eventi di disseminazione

Oral presentation abstract inviato alla 3th International Freiberg Conference on Circular Carbon Technologies, 15-19 September 2025 in Prague, Czech Republic, che si terrà a settembre 2025 dal titolo "Ni-Mo catalyst for the abatement of H₂S from syngas at high temperature."