

Corso di Laurea Triennale in
Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio



Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale

Elaborato di laurea

**PURIFICAZIONE DA H₂S DI BIOGAS MEDIANTE
MATERIALI MESOPOROSI**

Relatore:

Prof. Ing. Bruno de Gennaro

Candidato:

Alessandro Sorrentino

Matricola : N49000446

Anno Accademico 2016-2017



SOMMARIO

- Introduzione
- Capitolo I : Caratteristiche del solfuro di idrogeno
- Capitolo II : Processi di rimozione e purificazione
- Capitolo III : MIL-101 : dettagli sperimentali
- Conclusioni



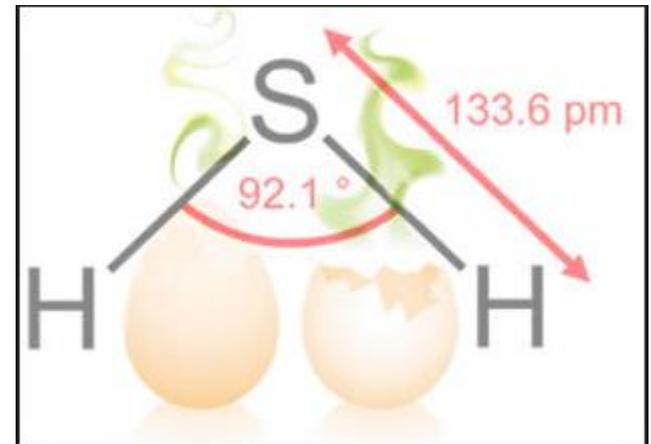
➤ **Obiettivi della tesi**

- *Studiare la natura e le caratteristiche del solfuro di idrogeno*
- *Analizzare le principali tecniche di purificazione e rimozione*
- *Le strutture metallorganiche (MOF) come nuova tecnologia : cos'è il MIL-101 (Cr) , come si ottiene,vantaggi e risultati.*
- *Analizzare i dati sperimentali attraverso lo studio delle isoterme di adsorbimento*
- *Valutazione e confronto tra i vari metodi di rimozione ; breve analisi sul funzionamento e sulle caratteristiche principali di processo.*

Caratteristiche del solfuro di idrogeno

Il solfuro di idrogeno è il sottoprodotto principale dell'opera di idrodesolforazione del petrolio. In natura il solfuro di idrogeno si forma per decomposizione delle proteine contenenti zolfo da parte dei batteri, si trova pertanto nei gas di palude, nel petrolio greggio e nel gas naturale.

- Gas incolore
- Odore particolarmente sgradevole
- E' un gas tossico
- Composto aggressivo, può danneggiare le apparecchiature



Limiti normativi

L'Organizzazione mondiale della sanità (**OMS**) consiglia di fissare il limite di rilascio di idrogeno solforato a 0,005 parti per milione (ppm);

EFFETTI DELL'H₂S	CONCENTRAZIONE
Soglia dell' attivazione dell'odorato	0.05 ppm (50 ppb)
Odore offensivo	3 ppm
Soglia dei danni alla vista	50 ppm
Paralisi olfattoria	100 ppm
Edema polmonare, intossicazione acuta	300 ppm
Danni al sistema nervoso, apnea	500 ppm
Collasso, paralisi, morte immediata	1000 ppm

Effetti dell'H₂S a varie concentrazioni nell'aria

- Il valore guida contro gli odori molesti fissato è di 7 µg/m³
- Concentrazioni medie : 40 µg/m³ (0,03 ppm) su 24h
- Concentrazioni di punta : 100 µg/m³ (0,07 ppm) per 30 minuti

Effetti e rischi per la salute

- *L'H₂S può essere assorbito per respirazione, digestione e contatto con la pelle.*
- *un contatto quotidiano, anche con basse dosi di H₂S ha effetti di alta tossicità per la salute umana causando talvolta la morte*
- *Ad alte concentrazioni paralizza il nervo olfattivo rendendo impossibile la percezione del suo sgradevole odore e può causare incoscienza nell'arco di pochi minuti.*

MONITORAGGIO



Campionatori passivi

- Radiello



Campionatori attivi o diretti

- Sensore o rilevatore.



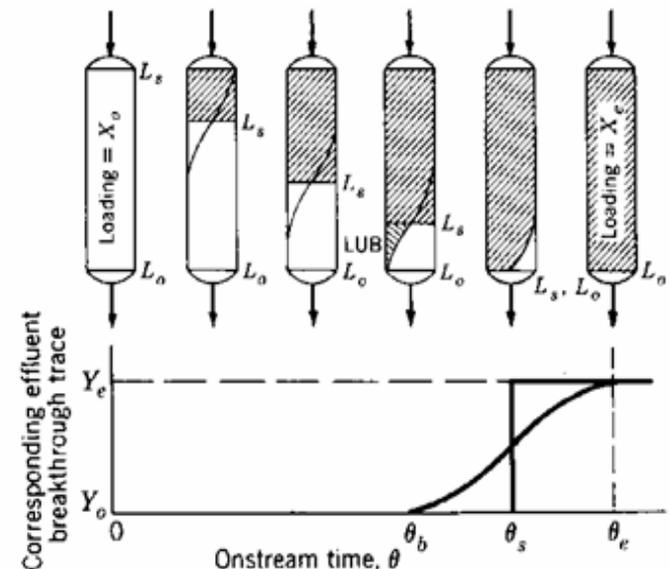
Processi di rimozione e purificazione

- ❑ *Scrubbing biologico*
- ❑ *Scrubbing chimico con ossidazione*
- ❑ *Scrubbing fisico ad acqua pressurizzata*
- ❑ *Adsorbimento su carbone attivo*
- ❑ *MOF : Metal-organic framework*

Adsorbimento su carboni attivi di H_2S

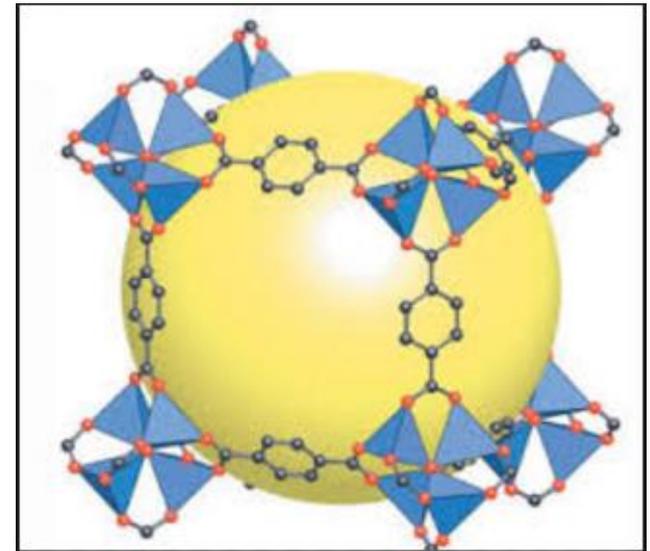
Uno dei processi di adsorbimento utilizzato per la rimozione di H_2S vede l'impiego di carboni attivi funzionalizzati; questo può essere considerato un processo di tipo misto chimico-fisico.

- il composto viene adsorbito sulla superficie
- si ossida con una reazione di ossidazione
- superficie specifica più alta possibile
- I prodotti di reazione a $T_{reaz} < 150^\circ$ zolfo e acqua
- Studio delle isoterme di adsorbimento
- il carbone viene rigenerato da un flusso di vapore o azoto.



Metal Organic Framework (MOF) , Cos'è?

- *Strutture cristalline porose costituite da cluster di ossidi metallici collegati da leganti organici*
- *Creano numerosi micropori, esponendo la massima superficie riportata rispetto a qualsiasi altro materiale*
- *Sono una massiccia serie di reti circolari e di gabbie*
- *Rigenerazione di un assorbente tramite strippaggio con vapore*

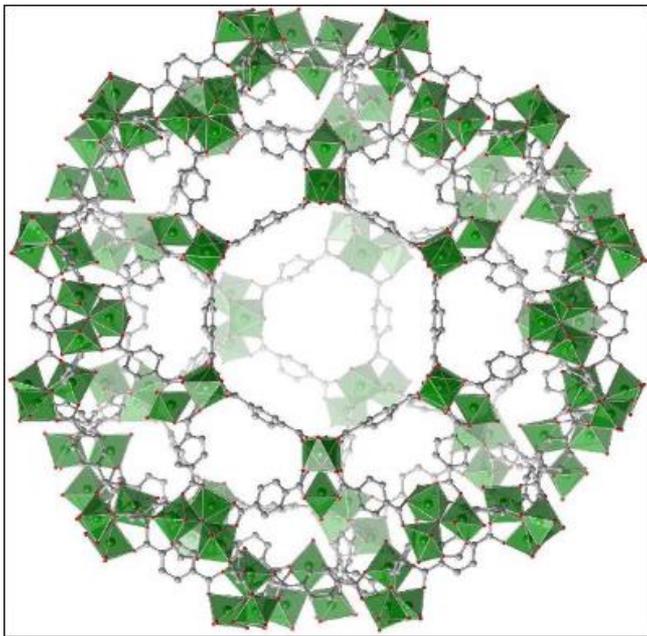


MIL-101 : le proprietà

- ❑ *La sua struttura cubica presenta cellule di notevole volumetria e pori larghi (da 3.0 a 3.4 nm) ed inoltre è particolarmente stabile in aria atmosferica e non viene alterato quando trattato con solventi di natura organica a T ambiente.*
- ❑ *la rigenerazione di questi solidi può essere possibile in condizioni blande ($T < 423$ K)*
- ❑ *è particolarmente stabile in aria atmosferica*
- ❑ *non viene alterato quando trattato con solventi di natura organica a T ambiente.*

MIL-101, dettagli sperimentali

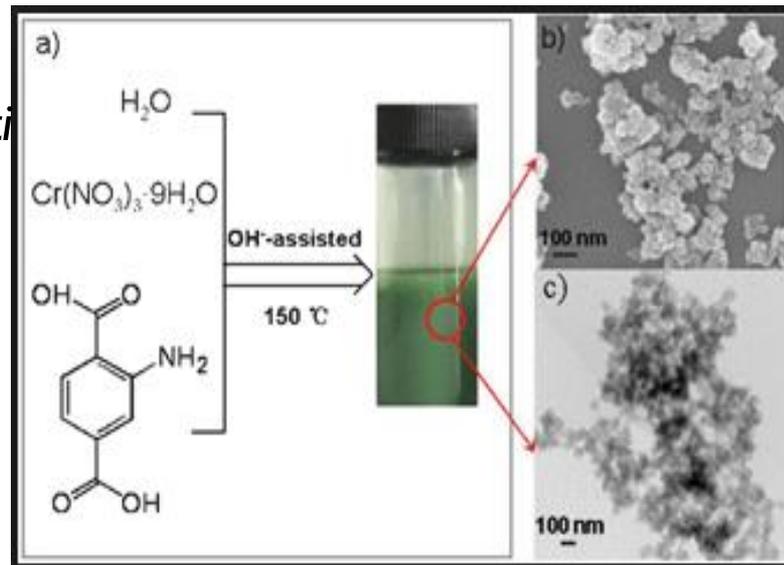
- Composizione chimica
- Processo di sintesi
- Analisi diffrattometrica, studio della struttura



- Isotherme di assorbimento di H_2S a quattro diverse temperature
- Analisi parametri SIPS

Sintesi del MIL-101

- 4,00 g di $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Baker) sciolti in 43,20 g di acqua ultra-purificata
- 1,64 g di acido tereftalico e 5,0 ml di una soluzione di acido idrofluoridrico
- soluzione diluita mantenuta in agitazione per circa 5 min
- risultante messa in un autoclave e conservato in stufa a 493 K per 8 h
- cristalli di acido tereftalico eliminati tramite filtrazione
- Il prodotto ottenuto, di colore verdastro, essiccato a 333 K per una notte



Analisi al Microscopio a scansione SEM

L'analisi Microscopica del **MIL-101** attraverso il **SEM** è fondamentale nello studio della struttura del sintetizzato :

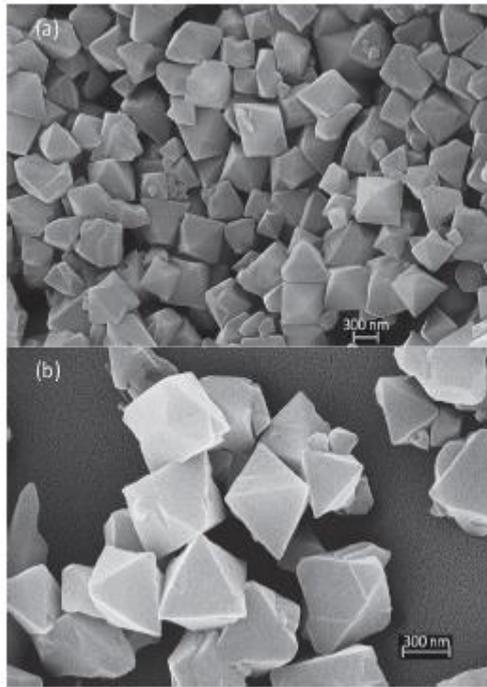
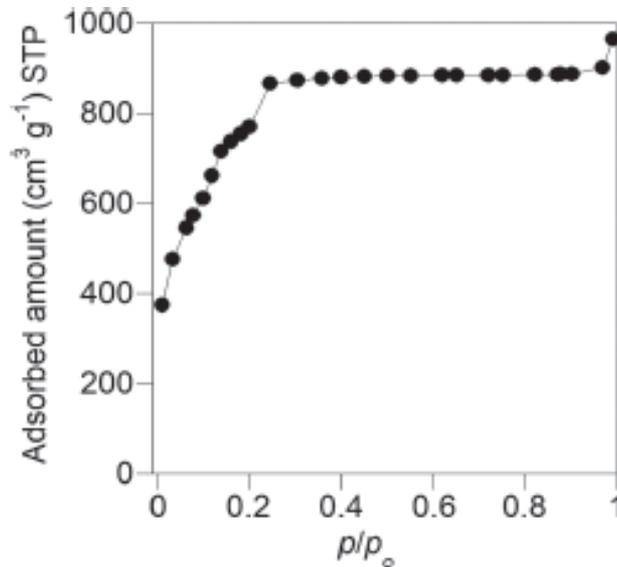


Fig. 2. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) images of synthesized MIL-101 (Cr) crystals.

- Il sintetizzato si presenta con cristalliti chiaramente visibili con struttura ottaedrica ben definita
- Il Processo di sintesi è influenzato sia dal tempo che dalla temperatura di reazione
- La formazione del **MIL-101** avviene nel ristretto intervallo di temperature tra i 473 e i 493 K.

Isoterme di adsorbimento dell' N₂

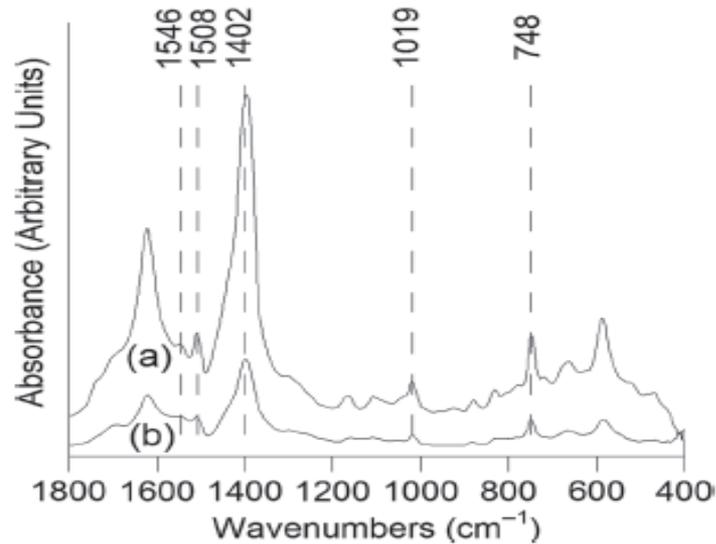
Questa curva esibisce una quantità di N₂ assorbita elevata già a pressioni relative basse. D'altra parte, il forte aumento della quantità adsorbita di N₂ a pressioni relative comprese nell'intervallo tra 0.20 e 0.25 suggerisce un fenomeno di condensazione capillare dovuto alle piccole dimensioni delle gabbie mesoporose della struttura.



Le isoterme risultanti possono essere classificate come isoterme favorevoli di tipo I e di tipo IV (**o BET**).

p/p₀ rapporto tra pressione totale e pressione parziale. Sulle ordinate è riportata la capacità di assorbimento

Analisi in trasformata di Fourier (FTIR)

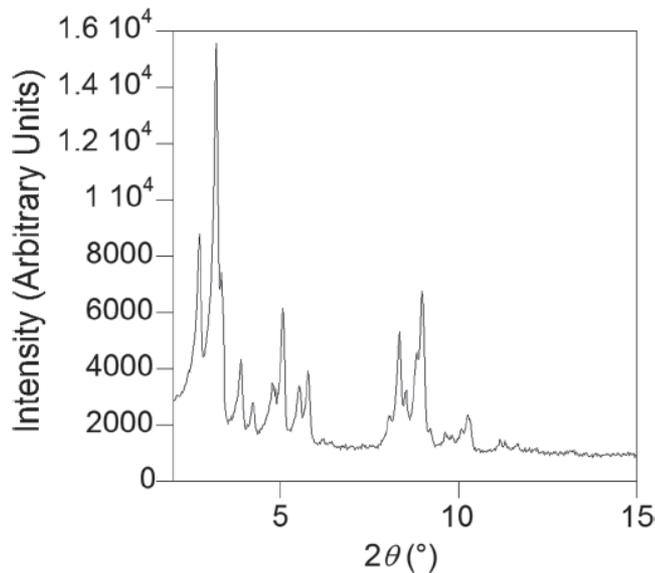


Spettri in trasformata di Fourier (**FTIR**) del **MIL-101** prima e dopo l'adsorbimento di H_2S .

i valori delle bande più rilevanti a 1546, 1508 e 1402 cm^{-1} possono essere associati all'allungamento del gruppo COO (ione carbossile) mostrando chiaramente la presenza di legami bicarbossilici all'interno dei cristalli.

L'analisi diffrattometrica del MIL-101

L'analisi diffrattometrica del **MIL-101** attraverso l'**XRPD** (diffrazione a raggi X) conferma la simmetria cubica della struttura ($a= 8,88$ nm, perfettamente in linea con il valore guida di 8.9 nm).



Nel grafico sono rapportate l'intensità di risposta del raggio e l'angolo di incisione.

Questa analisi conferma ,attraverso lo studio dei piani principali di incisione del raggio ,che il seguente sintetizzato presenta una struttura perfettamente simmetrica

X-ray diffraction (XRD) pattern of synthesized MIL-101 (Cr).

Isoterme di adsorbimento sul MIL-101

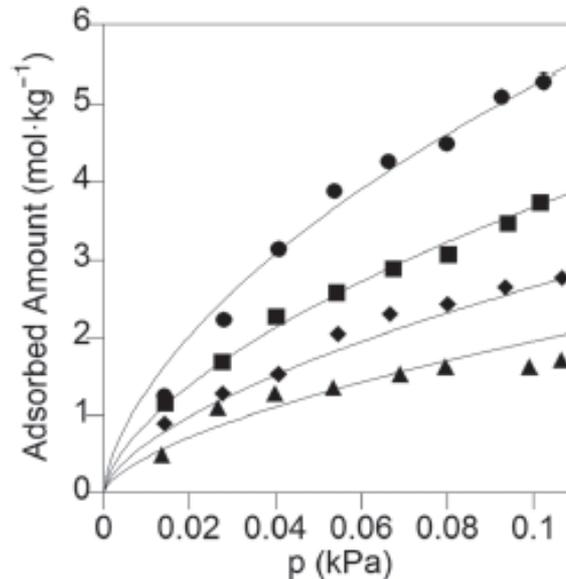


Fig. 5. H₂S adsorption isotherms on MIL-101 (Cr) at $T = 273$ K (circles), 298 K (squares), 323 K (diamonds), and 348 K (triangles). Continuous lines: best fitting Sips theoretical isotherms.

Le isoterme di assorbimento sul **MIL-101** a varie temperature, quali: 273, 298, 323 e 348 K considerando una pressione del composto che oscilla tra 0 e 0,1 kPa

Analisi dei risultati

- ❑ *nell'intervallo di pressione considerato, le isoterme tendono asintoticamente al loro valore massimo*
- ❑ *la quantità di H_2S adsorbito dipende fortemente dal valore della pressione*
- ❑ *la quantità del composto adsorbito diminuisce con l'aumentare della temperatura, indicando un chiaro comportamento esotermico del processo.*
- ❑ *isoterme di Langmuir-Freundlich*

Conclusioni

- ❑ I risultati hanno mostrato che il campione possiede un'elevata cristallinità e una notevole area superficiale, nonché una dimensione dei pori più che soddisfacente.
- ❑ Il processo è risultato essere molto efficiente
- ❑ Il processo è completamente reversibile senza danneggiare i substrati interessati.
- ❑ Coerenza tra i risultati sperimentali e quelli di modello
- ❑ Vantaggi rispetto ai metodi tradizionali : possiamo operare a pressioni inferiori e con temperature non elevatissime
- ❑ Rendimento soddisfacente (93 %) anche dopo aver sostenuto cicli rigenerativi



***GRAZIE A TUTTI I PRESENTI
PER L'ATTENZIONE***

Alessandro Sorrentino