



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

## Preparazione di catalizzatori strutturati per l'ossidazione parziale selettiva di H<sub>2</sub>S in biogas

*Vincenzo Palma, Daniela Barba*



Report RdS/2012/293

PREPARAZIONE DI CATALIZZATORI STRUTTURATI PER L'OSSIDAZIONE PARZIALE SELETTIVA DI H<sub>2</sub>S IN BIOGAS

Vincenzo Palma, Daniela Barba (Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università degli Studi di Salerno)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di Energia Elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse e scarti

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

## Indice

<b>Sommario</b> .....	<b>7</b>
<b>Introduzione</b> .....	<b>8</b>
<b>Corpo del rapporto - Descrizione delle attività svolte e risultati</b> .....	<b>9</b>
1 STATO DELL'ARTE: Catalizzatori per l'ossidazione catalitica selettiva .....	9
1.1 Catalizzatori a base di vanadio: Effetto del carico metallico.....	9
1.2 Catalizzatori a base di vanadio: Aggiunta di altri componenti.....	13
1.3 Catalizzatori strutturati .....	15
2 PARTE SPERIMENTALE .....	19
2.1 Preparazione dei catalizzatori in polvere.....	19
2.2 Preparazione dei catalizzatori strutturati.....	19
2.2.1 Pretrattamento del supporto .....	20
2.2.2 Deposizione del washcoat .....	20
2.2.3 Deposizione della fase attiva.....	21
2.3 Caratterizzazione dei catalizzatori .....	21
2.3.1 Analisi termogravimetrica .....	21
2.3.2 Test di adesione agli ultrasuoni .....	22
2.3.3 Diffrazione di raggi X.....	23
2.3.4 Spettroscopia Raman .....	24
2.3.5 Microscopia a scansione elettronica .....	24
2.4 Impianto da laboratorio .....	25
2.5 Condizioni operative .....	28
2.6 Definizione di conversione e selettività .....	28
3 RISULTATI E DISCUSSIONE- .....	29
3.1 Caratterizzazione dei catalizzatori in polvere.....	29
3.2 Catalizzatori in polvere: Effetto del carico di vanadio per la reazione di ossidazione parziale selettiva di H <sub>2</sub> S in biogas .....	31
3.3 Catalizzatori in polvere: Influenza della concentrazione di ossigeno sulla selettività a zolfo.....	34
3.4 Caratterizzazione dei catalizzatori strutturati .....	38
3.4.1 Analisi termogravimetrica .....	38
3.4.2 Test di adesione agli ultrasuoni .....	39
3.4.3 Diffrazione di raggi X.....	40
3.4.4 Microscopia a scansione elettrica .....	41
3.5 Catalizzatori strutturati: Prove di attività catalitica.....	44
3.5.1 Confronto tra catalizzatori in polvere e catalizzatori strutturati .....	47

<b>Conclusioni .....</b>	<b>49</b>
<b>Riferimenti bibliografici .....</b>	<b>51</b>

## Indice delle Figure

Fig. 1: Effetto di $O_2/H_2S$ sulla conversione di $H_2S$ e selettività a zolfo.....	9
Fig. 2: Conversione di $H_2S$ e selettività a zolfo per differenti carichi di vanadio. ....	10
Fig. 3:Variazione della conversione e della selettività ad $SO_2$ per i vari catalizzatori (0V-MZP ( $\diamond$ ), 2V-MZP ( $\bullet$ ), .....	11
Fig. 4: Conversione di $H_2S$ al variare della temperatura per differenti catalizzatori V/Fe-PILC. ....	12
Fig. 5: Selettività a S e a $SO_2$ per i vari catalizzatori al variare della temperatura.....	12
Fig. 6: Conversione di $H_2S$ e selettività a S dei catalizzatori a base di vanadio/antimonio al variare della temperatura. ....	13
Fig. 7 : Washcoat diluito utilizzato per l'impregnazione. ....	19
Fig. 8: Rappresentazione dei monoliti utilizzati.....	20
Fig. 9 Bilancia termogravimetrica SDTQ600 (a) e Spettrometro di massa Pfeiffer Vacuum Benchtop (b) ....	22
Fig. 10: Vasca ad ultrasuoni.....	23
Fig. 11. Diffratometro Brucker D8.....	23
Fig. 12: Schema dell'impianto da laboratorio. ....	25
Fig. 13: Rappresentazione del Reattore e del Forno. ....	26
Fig. 14: Monolite caricato nel reattore.....	27
Fig. 15: Spettri Raman del supporto e dei catalizzatori V-Ce con differenti carichi di vanadio. ....	29
Fig. 16: Spettri Raman del supporto e dei catalizzatori V-Ce nell'intervallo $700-1200\text{ cm}^{-1}$ .....	30
Fig. 17: Spettri di diffrazione dei catalizzatori V-Ce (2.55-5-8-10%) e del supporto $CeO_2$ . ....	31
Fig. 18: Andamento della conversione di $H_2S$ e $O_2$ nell'intervallo $T=150-250^\circ\text{C}$ in funzione del carico di vanadio. ....	32
Fig. 19: Concentrazione di $SO_2$ e selettività al variare della temperatura e in funzione del carico di vanadio. .....	33
Fig. 20: Conversione di $H_2S$ al variare della temperatura e in funzione del rapporto $O_2/H_2S$ .....	35
Fig. 21: Andamento della concentrazione di $SO_2$ al variare della temperatura e in funzione del rapporto $O_2/H_2S$ . ....	36
Fig. 22: Andamento della selettività ad $SO_2$ al variare della temperatura e in funzione di $O_2/H_2S$ . ....	36
Fig. 23 : Risultati analisi TG-DTG condotta su washcoat diluito in ambiente ossidante. ....	38
Fig. 24: Risultati dell'analisi TG-MS relativi al campione di washcoat diluito. ....	39
Fig. 25: Perdita di peso percentuale in funzione del tempo per i campioni di monolite non calcinato .....	40
Fig. 26: XRD della cordierite, washcoat e cordierite con washcoat. ....	41
Fig. 27 : Immagini SEM per i campioni di cordierite calcinata.....	42
Fig. 28: Immagini SEM per i campioni di cordierite calcinata con washcoat .....	43
Fig. 29: Prova di attività condotta sul monolite a nido d'ape calcinato. ....	44
Fig. 30: Prova di attività condotta sul monolite catalizzato a base di $V_2O_5$ (campione 1) a $T=160^\circ\text{C}$ . ....	45
Fig. 31: Prova di attività condotta sul monolite catalizzato a base di $V_2O_5$ (campione 1) a $T=205^\circ\text{C}$ . ....	46
Fig. 32 Prova di attività condotta sul monolite catalizzato a base di $V_2O_5$ (campione 2) $T=205^\circ\text{C}$ . ....	47

## Indice delle Tabelle

Tabella 1: Composizione della bombola contenente H <sub>2</sub> S .....	26
Tabella 2: Risultati riepilogativi in termini di conversione di H <sub>2</sub> S, O <sub>2</sub> per i vari catalizzatori. ....	33
Tabella 3: Risultati riepilogativi in termini di concentrazione e selettività a SO <sub>2</sub> dei vari catalizzatori. ....	34
Tabella 4: Confronto tra catalizzatori in polvere e strutturati a T=200°C. ....	48

## Sommario

In questo lavoro sono stati studiati catalizzatori per l'ossidazione catalitica selettiva di  $H_2S$  da applicare nel primo stadio di clean-up del biogas. Nella prima fase dell'accordo è stato compiuto uno studio preliminare di ricerca bibliografica per individuare le possibili formulazioni del catalizzatore e successivamente sono stati valutati, mediante prove sperimentali, l'effetto del carico di vanadio e del rapporto di alimentazione ( $O_2/H_2S$ ) sull'attività catalitica e sulla selettività del sistema a zolfo elementare.

L'aumento del carico di vanadio, però, non ha determinato notevoli incrementi nella conversione di  $H_2S$ ; l'attività maggiore ( $x_{H_2S}=91\%$ ) e una bassa selettività ad  $SO_2$  (4%) sono state osservate per il catalizzatore avente un carico di vanadio pari al 5%  $V_2O_5$  alla temperatura di  $200^\circ C$ ; per carichi superiori (8-10%  $V_2O_5$ ) è stato osservato un peggioramento dell'attività catalitica alla temperatura di  $200^\circ C$ .

Relativamente alla variazione del rapporto di alimentazione, è stato notato che, all'aumentare della concentrazione di ossigeno in alimentazione ( $O_2/H_2S=1$ ), è stato riscontrato un miglioramento dell'attività ( $x_{H_2S}=98\%$ ), ma anche un significativo aumento della selettività ad  $SO_2$  con valori prossimi al 40% alla temperatura di  $250^\circ C$ . Valori di selettività ad  $SO_2$  trascurabili sono stati ottenuti soltanto lavorando in difetto di ossigeno ( $O_2/H_2S=0.4$ ).

Nella seconda fase dell'accordo, è stato condotto uno studio volto alla preparazione di catalizzatori strutturati per l'ossidazione parziale selettiva di  $H_2S$  in Biogas.

La formulazione di questi catalizzatori è stata effettuata a partire da un monolite a nido d'ape di cordierite caratterizzato da 400cpsl quale supporto meccanico, ed un washcoat commerciale a base di ceria e allumina, quale supporto chimico per la deposizione delle specie attive necessarie per la preparazione del catalizzatore strutturato finale.

A valle delle attività di preparazione e caratterizzazione, sono state condotte delle prove di adesione del washcoat con test ad ultrasuoni, e infine, sono state condotte le prove di attività catalitiche su due campioni monoliti catalizzati e sul supporto tal quale, i cui risultati hanno evidenziato che il supporto non ha alcuna attività catalitica, mentre prestazioni paragonabili agli ottimi risultati ottenuti in precedenza dai catalizzatori in polvere sono state ottenute per i campioni di catalizzatori strutturati alla temperatura di  $200^\circ C$ . Infatti per entrambi i campioni la conversione di  $H_2S$  è risultata sempre superiore al 93%, con una bassa selettività ad  $SO_2$ , la cui concentrazione è risultata sempre inferiore a 10 ppm.

In definitiva, è stata prima individuata una formulazione promettente sui catalizzatori in polvere, e successivamente è stata selezionata ed ottimizzata una tecnica di preparazione di catalizzatori strutturati che si sono mostrati capaci di ossidare in modo selettivo l' $H_2S$ , con conversioni di comprese tra 93 e il 99% a  $200^\circ C$ , e selettività ad  $SO$  inferiori al 5%.

## Introduzione

Nel precedente accordo di collaborazione è stato effettuato un preliminare dimensionamento del reattore catalitico per lo stadio di clean-up del biogas attraverso la valutazione di parametri cinetici di base, quali ordine apparente di reazione ed energia di attivazione, per la reazione di ossidazione parziale selettiva di H<sub>2</sub>S.

Il catalizzatore adoperato è stato il sistema V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub>, scelto a valle di un precedente screening di catalizzatori, per l'elevata attività e stabilità nonché per la bassa selettività ad SO<sub>2</sub>.

Il catalizzatore ha mostrato, però, una selettività crescente ad SO<sub>2</sub> all'aumentare della temperatura e utilizzando un rapporto di alimentazione superiore allo stechiometrico (O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S>0.5).

Dal momento che l'obiettivo principale è quello di ridurre al minimo la formazione di SO<sub>2</sub> per mantenere elevata la selettività del sistema a zolfo e, allo stesso tempo, essendo intenzionati a studiare un sistema che operi anche con eccesso di ossigeno in alimentazione, una differente formulazione del catalizzatore finora usato è risultata pertanto necessaria. A tal proposito è stato condotto uno studio di natura bibliografica al fine di valutare i fattori da ottimizzare per la nuova formulazione del catalizzatore.

Relativamente alla fase di preparazione del catalizzatore, l'attenzione è stata rivolta alla formulazione di catalizzatori con differenti carichi di vanadio (5-20%) al fine di individuarne il carico ottimale, che garantisca buone prestazioni in termini di attività catalitica e di selettività ad SO<sub>2</sub>.

Conseguentemente è stato selezionato il supporto strutturato più idoneo per l'applicazione specifica per procedere alla formulazione di un catalizzatore strutturato. Sono stati scelti rispettivamente, un monolite di cordierite con struttura a nido d'ape caratterizzato da 400cps, ed un washcoat commerciale a base di ceria e allumina, quale supporto strutturato e supporto per le specie attive (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Sono state condotte le prove di attività sui due campioni monoliti catalizzati e sul supporto tal quale, che sono state confrontate con quelle ottenute precedentemente su campioni di catalizzatori in polvere, e che costituiscono il nostro riferimento, sia per l'attività catalitica che per la selettività.



## Descrizione delle attività svolte e risultati

### 1 STATO DELL'ARTE: Catalizzatori per l'ossidazione catalitica selettiva

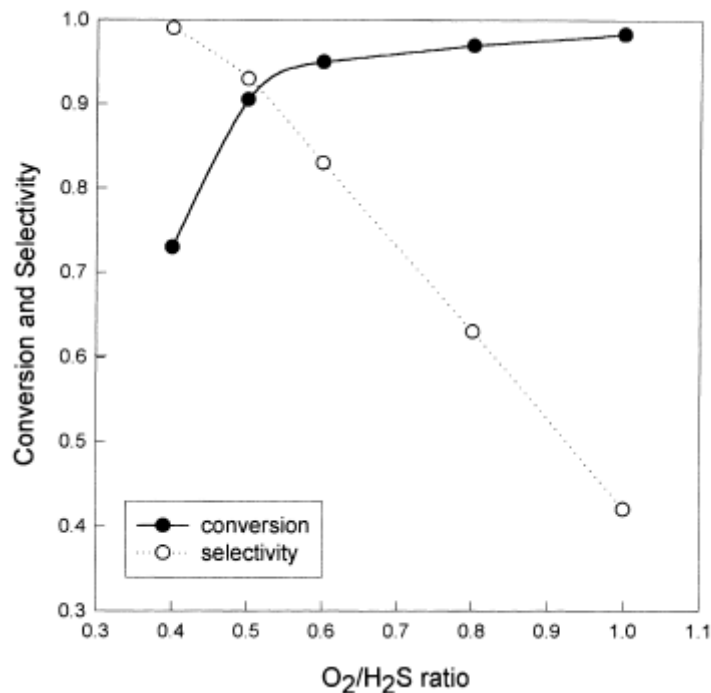
#### 1.1 Catalizzatori a base di vanadio: Effetto del carico metallico

I catalizzatori a base di vanadio sono risultati attivi e selettivi nell'ossidazione parziale di  $H_2S$  a zolfo nell'intervallo di temperatura 200-300°C [1].

Shin et al. [2] hanno studiato l'ossidazione selettiva di  $H_2S$  sul catalizzatore  $VO_x/SiO_2$  in un intervallo di temperatura di 200-350°C prendendo in considerazione l'effetto di diversi parametri (rapporto di alimentazione, temperatura, carico di vanadio) al fine di ottenere un'elevata selettività a zolfo.

Per un rapporto di alimentazione stechiometrico, è stata individuata un'elevata conversione e una selettività a zolfo superiore al 90%.

All'aumentare del rapporto  $O_2/H_2S$  da 0.4 ad 1, (Fig. 1) la conversione di  $H_2S$  è aumentata dal 72% al 99% mentre la selettività a zolfo è bruscamente diminuita dal 98% al 42%; la più alta resa a zolfo è stata ottenuta in corrispondenza del rapporto di alimentazione stechiometrico ( $O_2/H_2S=0.5$ ).



**Fig. 1:** Effetto di  $O_2/H_2S$  sulla conversione di  $H_2S$  e selettività a zolfo.

L'effetto del carico di vanadio e della temperatura relativamente alla conversione di  $H_2S$  e alla selettività a zolfo sono riportati nella figura seguente (Fig. 2).

V loading (wt.%)	Conversion and selectivity (%)	Without H <sub>2</sub> O, temperature (°C)				
		225	250	275	300	325
1.0	Conversion	50.1 <sup>b</sup>	75.2	89.0	91.5	92.0
	Selectivity	91.0 <sup>b</sup>	91.0	94.1	95.2	94.0
5.0	Conversion	96.0	96.0	94.1	92.0	92.2
	Selectivity	96.5	96.5	95.5	94.0	92.1
10.0	Conversion	98.0	97.3	95.0	93.2	90.1
	Selectivity	98.0	97.5	97.0	96.6	94.5
30.0	Conversion	98.0	95.5	93.4	91.7	91.0
	Selectivity	99.1	98.8	98.0	96.2	94.0
100.0	Conversion	98.2	97.2	96.0	94.1	92.0
	Selectivity	98.6	98.0	97.5	96.6	94.5
Equilibrium value	Conversion	96.7	95.0	93.0	90.6	87.8
	Selectivity	98.3	97.4	96.3	94.9	93.1

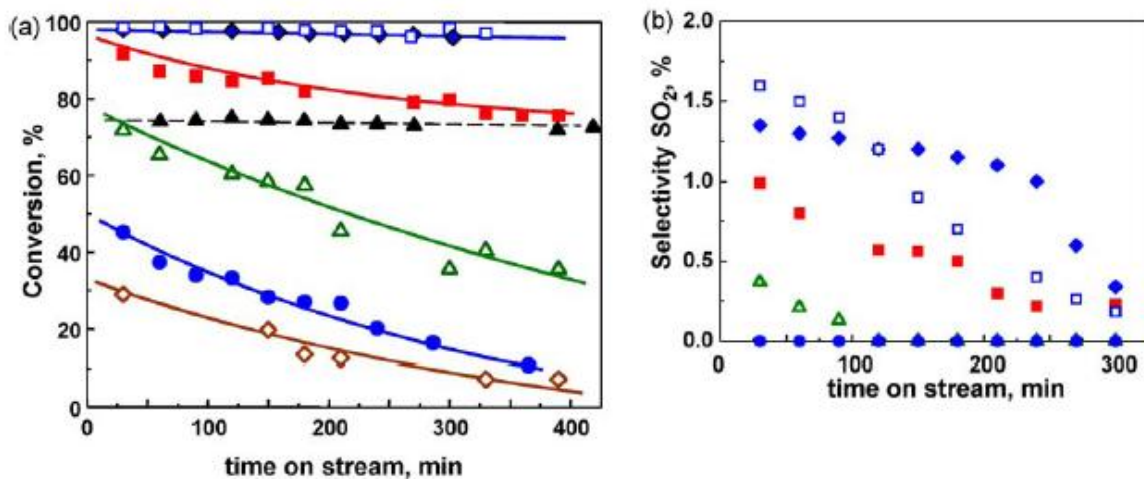
Fig. 2: Conversione di H<sub>2</sub>S e selettività a zolfo per differenti carichi di vanadio.

E' possibile osservare che valori elevati di conversione di H<sub>2</sub>S e selettività a zolfo possono essere raggiunti in un ampio intervallo di temperatura (T=225-275°C) e per differenti carichi di vanadio (dal 10% al 100%).

I catalizzatori aventi un carico di vanadio superiore al 10% non hanno mostrato disattivazione a basse temperature rivelando che il vanadio nella forma segregata è più attivo del vanadio presente in fase dispersa.

Soriano et al. [3] hanno studiato le prestazioni catalitiche di un catalizzatore a base di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supportato su una struttura mesoporosa a base di fosfato di zirconio nell'intervallo di temperatura di 180-260°C con una percentuale di ossido di vanadio variabile tra il 4 e il 16%.

Nella figura seguente (Fig. 3) sono riportati i valori della conversione di H<sub>2</sub>S e della selettività a SO<sub>2</sub> alla temperatura di 200°C.



**Fig. 3:**Variazione della conversione e della selettività ad SO<sub>2</sub> per i vari catalizzatori (0V-MZP (◇), 2V-MZP (●), 4V-MZP (△), 8V-MZP (■), 12V-MZP (□), 16V-MZP (◆))

E' stato ottenuto che la conversione di H<sub>2</sub>S e la stabilità del catalizzatore aumentano all'aumentare del carico di vanadio, soprattutto per carichi superiori all'8%; la massima formazione di zolfo è stata osservata utilizzando il catalizzatore con un carico di vanadio pari al 12% in cui il vanadio è principalmente presente come fase cristallina.

La disattivazione dei catalizzatori con basso carico di vanadio potrebbe essere legata alla scarsa abilità a formare specie V<sup>4+</sup> stabili, a differenza di ciò che accade nei catalizzatori con alto contenuto di vanadio per i quali è stata osservata la formazione dell'ossido di vanadio V<sub>4</sub>O<sub>9</sub> da V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristallino.

M. Park et al [4] hanno studiato la reazione di ossidazione selettiva a zolfo elementare nell'intervallo di temperatura 220-300°C su di un catalizzatore a base di vanadio supportato su ossido di ferro e montmorillonite. In tale studio è stato preso in considerazione l'effetto del carico di vanadio (2-10%) relativamente all'attività catalitica e alla selettività a zolfo.

La conversione di H<sub>2</sub>S riportata nella figura seguente (Fig. 4) aumenta all'aumentare della temperatura e del contenuto di vanadio (fino al 7%) probabilmente per la buona dispersione del vanadio sul supporto.

Una diminuzione della conversione si osserva, invece, per il catalizzatore avente un carico di vanadio pari al 10%, dovuta quasi sicuramente a forme di vanadio aggregate meno reattive che hanno comportato una diminuzione dell'area superficiale e del volume poroso.

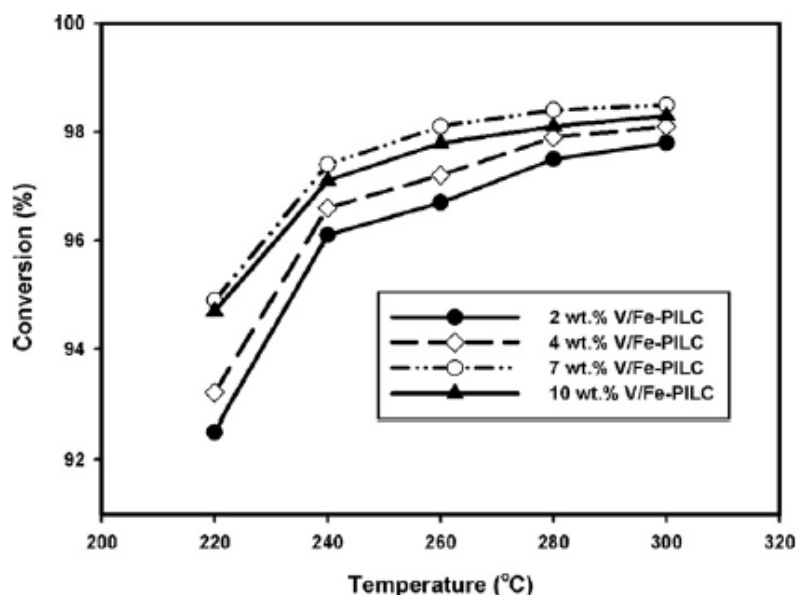


Fig. 4: Conversione di H<sub>2</sub>S al variare della temperatura per differenti catalizzatori V/Fe-PILC.

La selettività a zolfo (Fig. 5) risulta molto elevata (95-97%) e quasi costante nell'intervallo di temperatura di 220-300°C per tutti i catalizzatori V/Fe-PILC. A differenza dei risultati ottenuti in termini di conversione di H<sub>2</sub>S, la selettività a zolfo risulta poco sensibile alla variazione della temperatura e al contenuto di vanadio.

Catalyst	Temp. (°C)	S-SO <sub>2</sub> (%)	S-S (%)
2 wt.% V/Fe-PILC	220	3.2	96.8
	240	3.4	96.6
	260	3.8	96.2
	280	4.9	95.1
	300	3.7	96.3
4 wt.% V/Fe-PILC	220	3.0	97.0
	240	4.1	95.9
	260	3.3	96.7
	280	3.9	96.1
	300	4.5	95.5
7 wt.% V/Fe-PILC	220	3.7	96.3
	240	3.3	96.7
	260	3.6	96.4
	280	4.4	95.6
	300	4.2	95.8
10 wt.% V/Fe-PILC	220	3.6	96.4
	240	4.0	96.0
	260	3.8	96.2
	280	4.8	95.2
	300	4.7	95.3

Fig. 5: Selettività a S e a SO<sub>2</sub> per i vari catalizzatori al variare della temperatura.

## 1.2 Catalizzatori a base di vanadio: Aggiunta di altri componenti

Ossidi binari a base di vanadio/bismuto, vanadio/magnesio, vanadio/molibdeno vanadio/antimonio e ossidi ternari a base di vanadio/stagno/antimonio sono stati utilizzati per la reazione di ossidazione parziale di H<sub>2</sub>S a zolfo elementare [5,6,7].

Tra questi catalizzatori buoni risultati sono stati ottenuti con gli ossidi binari a base di vanadio/antimonio e con gli ossidi ternari.

Kuo-Tseng Li et al. [6] hanno testato per questa reazione tre catalizzatori a base di vanadio e antimonio con i seguenti rapporti atomici V/Sb = 5/1, 1/1 e 1/5 nell'intervallo di temperatura 180-280°C.

La migliore prestazione, come riportato in Fig. 6, è stata ottenuta nell'intervallo 200-260°C per il catalizzatore avente un rapporto V/Sb unitario per il quale la selettività a zolfo è stata totale e la conversione di H<sub>2</sub>S superiore al 90%.

temp (°C)	V/Sb = 1/0	V/Sb = 5/1	V/Sb = 1/1	V/Sb = 1/5
180				
conv. (%)	35.1	39.0	71.1	31.4
select. (%)	100	100	100	100
200				
conv. (%)	74.3	70.4	90.8	54.2
select. (%)	92.3	94.8	100	100
220				
conv. (%)	85.2	94.1	99.2	75.0
select. (%)	82.7	91.4	100	100
240				
conv. (%)	93.9	96.3	100	89.7
select. (%)	70.9	77.1	100	100
260				
conv. (%)	100	100	100	91.3
select. (%)	51.8	72.1	91.3	100
280				
conv. (%)	100	100	100	93.0
select. (%)	35.1	58.1	86.2	97.6

**Fig. 6:** Conversione di H<sub>2</sub>S e selettività a S dei catalizzatori a base di vanadio/antimonio al variare della temperatura.

Gli ossidi metallici contenenti vanadio/stagno/antimonio [7] con un rapporto Sn/V variabile tra 0.5-1 hanno esibito rese a zolfo pari al 100% in un ampio intervallo di temperature (180-240°C).

In Tab. 1 sono riportati i valori di rese a zolfo ottenute per diversi rapporti atomici V/Sn/Sb.

**Tab. 1** Resa a zolfo per i catalizzatori V/Sn/Sb a diversi rapporti atomici e nell'intervallo T=180-290°C.

temp (°C)	V/Sn/Sb = 1/0.3/1	V/Sn/Sb = 1/0.5/1	V/Sn/Sb = 1/0.7/1	V/Sn/Sb = 1/1/1	V/Sn = 1/1
180	42.4	100	100	100	63.8
200	51.7	100	100	100	86.4
220	67.2	100	100	100	94.4
230	73.7	100	100	100	99.0
240	86.4	100	100	100	83.3
250	88.2	98.2	82.3	82.5	46.8
260	92.6	75.6	61.8	77.1	22.8
270	97.4	19.8	25.2	53	0
280	100	0	0	22	
290	95.2			0	

Questi risultati sono stati di gran lunga migliori rispetto ai singoli ossidi ( $V_2O_5$ ,  $Sb_2O_4$ ,  $SnO_2$ ) e agli ossidi binari Sn/V, Sb/V, Sn/Sb.

### 1.3 Catalizzatori strutturati

I catalizzatori strutturati sono normalmente composti da tre componenti:

- Supporto strutturato
- Washcoat: strato di materiale poroso depositato sul supporto che diventa, a sua volta, supporto per l'elemento attivo
- Specie catalitica attiva

Il supporto strutturato deve possedere elevata stabilità termica e meccanica e garantire una elevata dispersione delle specie attive, evitando eventuali fenomeni di sinterizzazione [8].

I catalizzatori strutturati vengono generalmente preparati a partire da monoliti e schiume ceramiche [9,10,11].

I monoliti utilizzati generalmente sono a base di cordierite ( $2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e sono caratterizzati da una struttura geometrica a nido d'ape con tanti canali paralleli che garantiscono una elevata superficie di contatto gas/solido per unità di volume del catalizzatore e basse perdite di carico anche con portate elevate in alimentazione [8,12,13].

Tuttavia i monoliti presentano anche degli svantaggi legati alla bassa conducibilità termica in direzione radiale e all'assenza di interconnessioni tra i canali [8].

Le schiume ceramiche rappresentano una classe specifica di materiale poroso che consiste in arrangiamenti tridimensionali di celle poliedriche con dimensioni lineari medie che vanno dai  $10\mu\text{m}$  ai 7 mm.

Le celle possono essere circondate da pareti ceramiche. I pori presenti in tali pareti creano una struttura interconnessa formando le schiume a cella aperta, che sono di grande interesse dal punto di vista catalitico. Le più comuni sono a base di allumina, mullite, zirconia, carburo di silicio e silice. Le schiume presentano una bassa densità e capacità termica, alta resistenza specifica agli shock termici e alla corrosione chimica, infine, alla alta porosità. L'elevata porosità e la struttura che ne deriva comportano anche una diminuzione delle perdite di carico e minori resistenze nei fenomeni di trasferimento di materia e calore [11].

Il washcoat è costituito principalmente da un ossido inorganico. Le proprietà richieste sono [13]:

- Buona adesione al supporto
- Alta uniformità
- Buona stabilità termica
- Buona adesione da parte della specie attiva
- Evitare ogni possibile reazione tra supporto e specie attiva
- Elevata area superficiale

La buona adesione del washcoat al supporto è dipendente da diversi parametri operativi.

Prima di depositare il washcoat, è necessario effettuare il pretrattamento del supporto.

Tale procedura permette di migliorare l'adesione dello strato catalitico [14]. Tale pretrattamento ha lo scopo di creare, sulla superficie del supporto, uno strato di ossido o siti di ancoraggio per il washcoat oppure di stabilizzare la fase cristallina caratterizzante il supporto.

I metodi più comuni per depositare uno strato di washcoat su un supporto ceramico sono l'impregnazione o dip coating con una soluzione dell'ossido inorganico e la deposizione-precipitazione da sospensioni, sol-gel o composti misti [8,14].

L'elevata macroporosità dei supporti ceramici determina un buon risultato nell'operazione di dipcoating.

È necessario effettuare, inoltre, più impregnazioni ripetute, per non dover utilizzare una soluzione iniziale più concentrata, la cui elevata densità impedirebbe la formazione di uno strato di washcoat uniforme e ben coeso.

L'operazione di dipcoating viene effettuata generalmente nel caso dei monoliti [14].

Tale tecnica consiste nell'immersione del supporto in una sospensione o slurry, seguita da estrazione a velocità controllata ed essiccazione. Una tecnica alternativa al dipcoating è lo spray-coating, che consiste nell'applicare al supporto in maniera uniforme uno spray della polvere presente nella sospensione. Con entrambi i metodi è possibile ottenere lo stesso spessore di washcoat: ovviamente sono differenti sia le applicazioni sia le composizioni delle sospensioni di partenza. La sospensione di partenza è generalmente composta da polveri di ossidi inorganici, leganti, acidi come agenti peptizzanti e solvente (generalmente acqua) [14].

La deposizione sol-gel è basata su una soluzione o una dispersione colloidale di un precursore dell'ossido da depositare. Solitamente si parte da un alcossido precursore dell'ossido desiderato che, in presenza di acqua ed un agente peptizzante (di solito un acido monovalente), idrolizza per dare l'idrossido corrispondente (sol). Dopo questa fase avvengono all'interno della soluzione una serie di reazioni di polimerizzazione che modificano la viscosità del preparato. Un fattore chiave in tale processo risulta essere il tempo di gelificazione del sol [14], che può variare da pochi minuti a diverse settimane, a seconda delle caratteristiche del ricoprimento da ottenere e della concentrazione del sol. Un lungo tempo di gelificazione consente di ottenere composti che si depositano in strati più spessi, ma che tendono più facilmente a formare crepe.

La scelta della procedura di preparazione dipende dallo spessore desiderato di washcoat [14].

Il metodo sol-gel permette, solitamente, di produrre strati dallo spessore di circa 10  $\mu\text{m}$  mentre il metodo basato sulla sospensione può produrre strati di spessore variabile da 1 a 100  $\mu\text{m}$  ed è generalmente usato per ottenere strati più spessi di quelli ottenibili col metodo sol-gel.



Qualunque sia la metodologia di preparazione, di fondamentale importanza risulta la fase di eliminazione del solvente, che alla fine determina le proprietà morfologiche e di resistenza meccanica dello strato di ossido finale. Tale operazione viene solitamente effettuata tramite lenta essiccazione, alla quale segue la fase di calcinazione al fine di stabilizzare la fase cristallina dello strato di ossido depositato e le relative proprietà chimiche, termiche e meccaniche. Molto importanti risultano anche le proprietà termiche del washcoat. Il differente coefficiente di dilatazione termica del washcoat rispetto al supporto, infatti, può essere la causa della formazione di crepe profonde nella struttura del washcoat, di perdita di aderenza e del suo distacco dal supporto ceramico [9].

In letteratura esistono differenti esempi di washcoat da depositare su supporti ceramici.

Le metodologie di preparazione, i metodi di deposizione, i precursori utilizzati e le composizioni delle soluzioni sono molto variegate, ma i vari washcoat sono basati sull'utilizzo di quattro differenti sostanze: allumina, perovskite, ossido di cerio oppure zeoliti.

Il materiale di base più comunemente usato per la preparazione di washcoat è la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  che presenta, però, il difetto di essere poco stabile alle alte temperature e di subire transizioni di fase a temperature superiori a  $700^\circ\text{C}$  fino a dare la forma termodinamicamente stabile di  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  oltre i  $1000^\circ\text{C}$ . Quest'ultima è caratterizzata da una bassa area superficiale ed il suo impiego può essere limitato a scopi in cui viene richiesto al supporto un'elevata resistenza meccanica piuttosto che una elevata dispersione delle specie attive [9].

Villegas et al. [15] hanno effettuato l'impregnazione di un monolite ceramico ricoperto da un washcoat di allumina con una soluzione di nitrato di nichel per ottenere un aumento di peso del catalizzatore di circa il 5%. Essi hanno rilevato, nel loro studio, che la distribuzione del nichel è fortemente influenzata dalla metodologia di essiccazione dei monoliti impregnati, che può essere effettuata in un forno a  $100^\circ\text{C}$ , a temperatura ambiente e tramite un forno a micro-onde.

Su scala macroscopica si nota che la distribuzione del Ni è più omogenea nel caso in cui l'essiccazione avvenga a temperatura ambiente o in un forno a micro-onde. In quest'ultimo caso ciò è dovuto al fatto che l'evaporazione non avviene solo all'estremità dei canali, ma anche all'interno dei canali stessi. Su scala microscopica, invece, c'è un arricchimento in Ni in direzione radiale della superficie del washcoat, qualunque sia il metodo di essiccamento utilizzato. L'attività catalitica dovrebbe beneficiare di questo arricchimento, anche se esso conduce alla formazione di particelle di Ni più grandi sulla superficie del washcoat

Anche la dimensione delle particelle di polvere, utilizzata nella preparazione del washcoat, ha influenza sulle proprietà chimico-fisiche del campione ottenuto. Infatti, la riduzione delle dimensioni delle particelle di polvere deve essere spinta fino a pochi micron ( $2\text{-}5\ \mu\text{m}$ ) per assicurare un'adesione del washcoat depositato comparabile a quella dei catalizzatori commerciali.

Agrafiotis et al. [16] hanno studiato la deposizione di washcoat a base di ossido di cerio su monoliti ceramici. L'ossido di cerio è caratterizzato da una elevata conducibilità ionica e capacità di immagazzinamento dell'ossigeno strutturale. Pertanto è stata studiata la preparazione di un washcoat a base di  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  per aggiungere alle proprietà dell'ossido di cerio, l'elevata area superficiale dell'allumina. Tale washcoat è stato preparato partendo sia da un precursore metallo-organico sia da una soluzione colloidale inorganica. Sono state usate quattro differenti metodologie di deposizione: coating diretto a partire dal sol, coating utilizzando una sospensione acquosa delle polveri ottenute dal sol, coating utilizzando una soluzione ottenuta mescolando una certa quantità del sol di partenza con le polveri ottenute dalla sol stessa, coating utilizzando uno slurry di  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  commerciale con la soluzione inorganica di ossido di cerio. Le condizioni operative cambiano a seconda del metodo utilizzato, ma, qualunque esso sia, la soluzione in eccesso viene allontanata al termine dell'impregnazione attraverso una corrente di aria compressa. L'operazione è seguita da essiccazione a  $100^\circ\text{C}$  e calcinazione a  $700$  o  $1000^\circ\text{C}$ . Dall'analisi dei vari metodi, il processo ibrido sol/polvere risulta essere il più promettente combinando un'opportuna ed agevole procedura di deposizione del carico desiderato di washcoat con le caratteristiche strutturali e di adesione desiderate, impedendo la penetrazione del sol nei pori del supporto e garantendo una migliore distribuzione della specie attiva.

Infine differenti studi [9,17] sono stati effettuati anche sulla deposizione su monoliti ceramici di uno strato di washcoat costituito da zeoliti. Tale tecnica presenta il vantaggio di depositare un supporto caratterizzato dall'elevatissima area superficiale e, se opportunamente realizzato, non presenta problemi legati ad eventuali limitazioni diffusive, che possono invece presentarsi nel caso delle classiche strutture zeolitiche. Le proprietà di adesione possono variare molto però a seconda della zeolite utilizzata. Interessanti sviluppi riguardano strutture ibride in cui vengono abbinate l'elevata area superficiale delle zeoliti con una elevata conducibilità ionica dell'ossigeno tipica dell'ossido di cerio [9].

## 2 PARTE SPERIMENTALE

### 2.1 Preparazione dei catalizzatori in polvere

La preparazione dei catalizzatori a base di vanadio supportati sull'ossido di cerio ( $\text{CeO}_2$ ) è stata effettuata considerando tre differenti carichi della fase attiva:

- 5%  $\text{V}_2\text{O}_5$
- 8%  $\text{V}_2\text{O}_5$
- 10%  $\text{V}_2\text{O}_5$

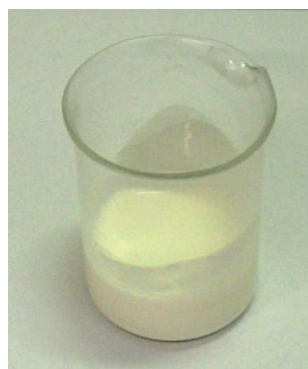
E' stato utilizzato come sale precursore della fase attiva il metavanadato di ammonio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) della Aldrich.

Il catalizzatore è stato preparato mediante l'impregnazione ad umido del supporto; dopo questa fase, il catalizzatore è stato essiccato in stufa alla temperatura di  $120^\circ\text{C}$  per una notte e calcinato alla temperatura di  $400^\circ\text{C}$  per 3h.

### 2.2 Preparazione dei catalizzatori strutturati

La preparazione dei catalizzatori strutturati è stata effettuata a partire da supporti ceramici di cordierite ( $2\text{MgO}-5\text{SiO}_2-2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in forma di monolite a nido d'ape da 400cps (celle per pollice quadrato).

I monoliti sono stati immersi nel washcoat di tipo commerciale, fornito da ECOCAT, avente una percentuale in peso di solidi iniziale (ossidi di cerio e di zirconio) pari a 43.39%. (Fig. 7).



**Fig. 7** : Washcoat diluito utilizzato per l'impregnazione.

Per la deposizione della specie attiva ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) è stato utilizzato come sale precursore il metavanadato di ammonio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ).

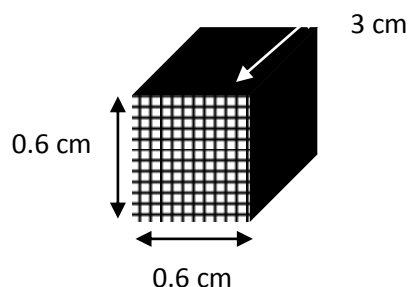
### 2.2.1 Pretrattamento del supporto

Allo scopo di valutare l'influenza della calcinazione del supporto sull'adesione dello strato di washcoat, l'operazione di dip-coating è stata realizzata inizialmente su supporti calcinati. L'operazione di calcinazione è stata eseguita in un forno a muffola in aria a 600°C per 2 h.

### 2.2.2 Deposizione del washcoat

Dopo la calcinazione, i supporti sono stati ricoperti con il washcoat tramite *dip-coating*.

Le dimensioni dei monoliti utilizzati sono: 0.60 cm x 0.60 cm x 3 cm (Fig. 8).



**Fig. 8:** Rappresentazione dei monoliti utilizzati.

Allo scopo di facilitare la procedura di dip-coating ottenendo uno strato omogeneo di washcoat, si è proceduto ad una diluizione con acqua bidistillata del materiale di partenza.

Successivamente è stata realizzata la procedura di dip coating, immergendo il supporto nello slurry per 10 min a temperatura ambiente.

Dopo 10 minuti, il supporto è stato rimosso dallo slurry e l'eccesso di slurry è stato asportato tramite aspirazione. Successivamente, i campioni sono stati essiccati in stufa a 120°C per 17 ore.

L'impregnazione delle specie attive nel washcoat è stata condotta con due modalità differenti.

Per il *campione 1*, si è scelto di aggiungere il sale precursore delle specie attive direttamente nel washcoat, per cui il metavanadato di ammonio è stato sciolto nel washcoat, e successivamente è stata effettuata l'impregnazione del monolite a nido d'ape. Dopo ogni fase di impregnazione, il monolite è stato essiccato e l'operazione descritta in precedenza per 2 volte, registrando il peso iniziale del supporto ed il peso dopo ciascuna impregnazione ed essiccazione per valutare il quantitativo di washcoat depositato. Successivamente il supporto è stato calcinato in aria a 600°C per 2h (10°C/min).

Per il *campione 2*, si è scelto di eseguire prima la deposizione dello strato di washcoat, e successivamente impregnare il monolite e il washcoat con la soluzione del sale precursore della specie attiva.

Anche in questo caso e successivamente è stata effettuata l'impregnazione del monolite a nido d'ape, fino alle fasi di essiccazione e calcinazione.

### 2.2.3 Deposizione della fase attiva

Questa procedura è valida soltanto per il campione 2, dove la specie attiva è stata depositata con il metodo dell'impregnazione.

Il *campione 2*, costituito dal monolite a cui era già stato aggiunto il washcoat secondo la procedura definita prima, è stato impregnato direttamente con la soluzione del sale precursore della specie attiva; in questo caso è stata preparata una soluzione 0,03 M di metavanadato di ammonio con cui sono state condotte tre impregnazioni a caldo (100°C) ognuna della durata di 30 minuti, ciascuna di esse seguite dall'essiccazione in stufa a 120°C per altri 30 minuti.

Tutti i campioni, dopo le fasi di deposizione ed essiccazione, sono stati calcinati a 400°C per 3h (10°C/min).

## 2.3 Caratterizzazione dei catalizzatori

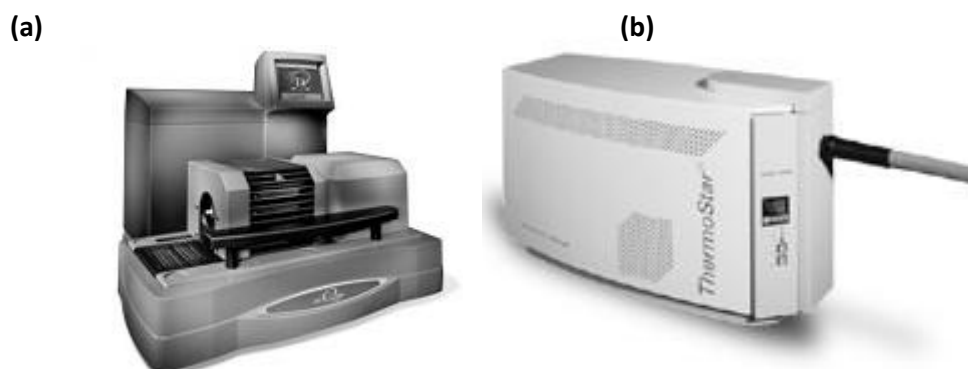
I catalizzatori preparati sono stati caratterizzati attraverso le seguenti tecniche:

- Analisi termogravimetrica
- Test di adesione ad ultrasuoni
- Diffrazione di raggi X (XRD)
- Spettroscopia Raman
- Microscopia a scansione elettronica (SEM)

### 2.3.1 Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica è utilizzata per registrare in continuo l'andamento del peso dei catalizzatori in funzione della temperatura o del tempo in atmosfera controllata.

Quando la misura è accoppiata alla spettrometria di massa, è possibile analizzare le specie rilasciate dal campione in seguito al riscaldamento. L'apparecchiatura utilizzata è la bilancia termogravimetrica Q600, TA Instruments (Fig. 9a), accoppiata ad uno spettrometro di massa Thermostar, Pfeiffer Vacuum (Fig. 9b).



**Fig. 9** Bilancia termogravimetrica SDTQ600 (a) e Spettrometro di massa Pfeiffer Vacuum Benchtop (b)

Le prove sono state effettuate ponendo il campione ~55 mg in una capsula di allumina

Il campione è introdotto all'interno del forno, dove è sottoposto ad un riscaldamento in programmata di temperatura. I gas prodotti in seguito al riscaldamento sono stati convogliati allo spettrometro di massa per essere analizzati, in modo da fornire lo spettro di tutte le specie prodotte.

Sono state effettuate misure in flusso d'aria ( $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). Le misure sono state condotte con velocità di riscaldamento di  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  nell'intervallo  $25\text{-}1000^\circ\text{C}$ .

Da tale analisi si ricava la curva di decomposizione termica. In aggiunta è possibile ottenere anche la sua derivata e l'andamento del flusso termico, da cui si ottengono informazioni aggiuntive.

La corrente gassosa in uscita dalla fornace viene inviata ad uno spettrometro di massa a quadrupolo, in modo da analizzare i prodotti della decomposizione termica del campione.

### 2.3.2 Test di adesione agli ultrasuoni

Tale tecnica di caratterizzazione è stata utilizzata per valutare la stabilità meccanica dello strato di washcoat depositato.

I campioni sono stati immersi in un beaker contenente etere di petrolio, posizionato in una vasca ad ultrasuoni CP104 (EIA S.p.A.) riempita di acqua bidistillata, alla temperatura di  $25^\circ\text{C}$ , operante al 60% della potenza nominale (Fig. 10)



**Fig. 10:** Vasca ad ultrasuoni

Prima di effettuare il test è stato misurato il peso iniziale dei campioni trattati.

Essi sono stati sottoposti a tale trattamento per 30 minuti.

Le variazioni di peso sono state registrate durante la prova ad intervalli regolari dopo aver essiccato a 120°C per 5 minuti il supporto trattato ed averlo lasciato raffreddare a temperatura ambiente.

Per ogni ciclo, il valore della perdita di peso è stata valutata sia rispetto al peso iniziale di campione (Eq. 1), sia rispetto al peso di washcoat (Eq. 2).

$$\text{Weight loss\%} = [(\text{Peso iniziale} - \text{Peso finale}) / \text{Peso iniziale}] \cdot 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\text{Weight loss \%} = [(\text{Peso iniziale} - \text{Peso finale}) / \text{Peso iniziale di washcoat}] \cdot 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

### 2.3.3 Diffrazione di raggi X

La diffrazione di raggi X è una tecnica non distruttiva utilizzata per l'identificazione e la caratterizzazione delle fasi cristalline presenti nei campioni analizzati.

Le misure di diffrazione con i raggi X sono state effettuate con un diffrattometro Brucker D8 (Fig. 11).



**Fig. 11.** Diffrattometro Brucker D8

Esso è composto da un generatore di raggi X, da un rivelatore per misurare la posizione e l'intensità dei raggi diffratti. Esso è progettato secondo la geometria di Bragg e lavora in riflessione consentendo un'elevata intensità del raggio diffratto.

Le analisi dei campioni sono state effettuate per valori di  $2\theta$  compresi nell'intervallo  $20^\circ$ - $80^\circ$  mentre sono state utilizzate, per investire il campione, radiazioni  $\text{CuK}\alpha$ .

#### 2.3.4 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman può fornire informazioni dettagliate sulla composizione chimica, struttura molecolare e sulle interazioni molecolari del campione analizzato. Quando una radiazione monocromatica colpisce una molecola una parte dei fotoni incidenti è diffusa elasticamente senza perdita di energia, cioè alla stessa frequenza della radiazione incidente (diffusione elastica o Rayleigh).

Questa tecnica è stata utilizzata allo scopo di individuare le specie  $\text{V}_2\text{O}_5$  presenti su ciascun campione in virtù del differente carico metallico utilizzato per la formulazione del catalizzatore.

Le misure sui catalizzatori preparati, sono state realizzate impiegando un laser operante nel vicino IR che emette una radiazione di lunghezza d'onda pari a 514 nm.

#### 2.3.5 Microscopia a scansione elettronica

La microscopia elettronica a scansione è una tecnica diretta per ricavare immagini accurate della superficie del campione, determinandone forma e dimensioni. Essa è ottenuta utilizzando un fascio di elettroni primario (0,5-30 KeV) diretto sulla superficie del campione ed analizzando sia gli elettroni secondari che quelli retrodiffusi in funzione della posizione del raggio primario.

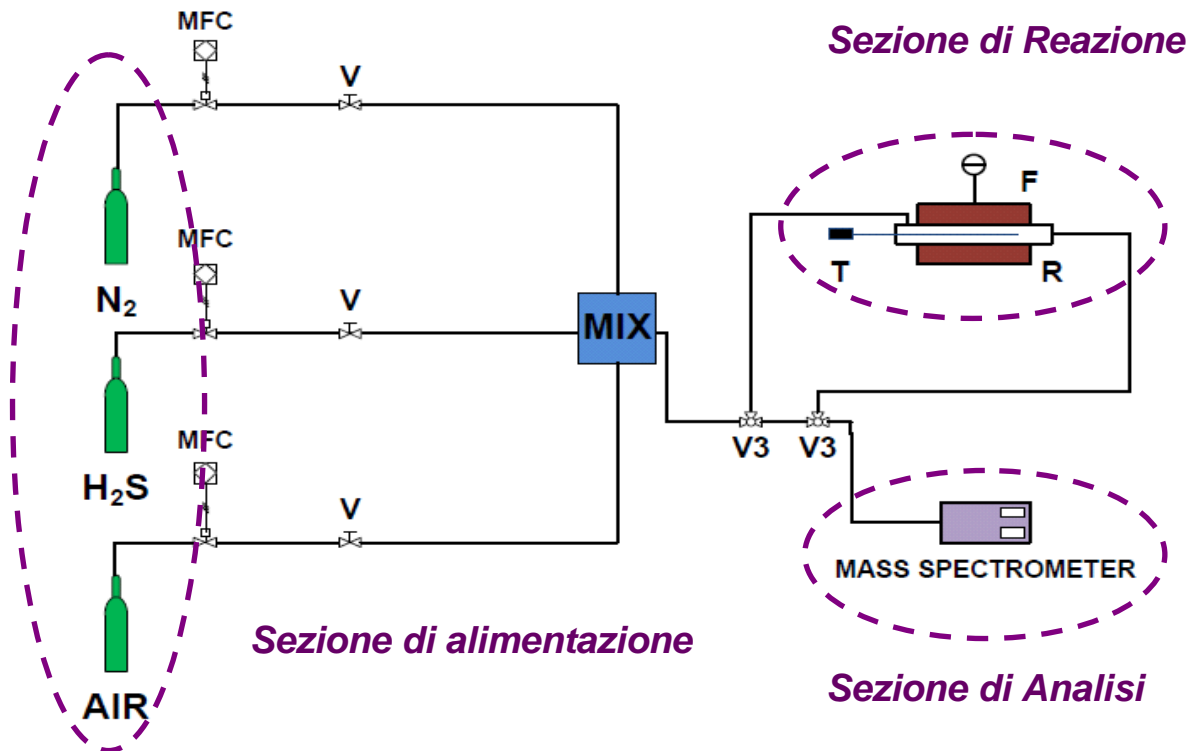
Gli elettroni secondari hanno basse energie (10-50 eV) e si originano dalla superficie del campione. Gli elettroni retrodiffusi provengono da uno strato invece più interno.

L'intensità degli elettroni secondari è governata dalla topografia superficiale del campione, per cui, raccogliendo le misure di intensità degli elettroni secondari in funzione della posizione del fascio primario e del suo movimento di scansione e, trasformandoli in segnali elettrici elaborati come pixels su uno schermo, si ottiene un'immagine molto accurata della superficie analizzata.



## 2.4 Impianto da laboratorio

Le prove sono state condotte utilizzando un impianto da laboratorio, il cui schema è riportato nella seguente figura (Fig. 12):



H <sub>2</sub> S, AIR, CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>	Gas da alimentare
MFC	Controllori di portata massica
MIX	Miscelatore
F	Forno
R	Reattore
T	Termocoppia
V	Valvola ad apertura manuale
V3	Valvola a tre vie
Mass spectrometer	Analizzatore

**Fig. 12:** Schema dell'impianto da laboratorio.

I tubi utilizzati per il trasporto dei gas sono in acciaio con un diametro esterno di 1/4".

I collegamenti sono realizzati mediante accordi Swagelok e valvole a sfera a 3 vie.

Il sistema di alimentazione prevede tre linee distinte: una per l'alimentazione della miscela H<sub>2</sub>S-N<sub>2</sub>, un'altra per l'alimentazione dell'aria che occorre alla reazione di ossidazione e un'altra ancora per inviare l'azoto di diluizione.

La bombola contenente H<sub>2</sub>S è stata fornita dalla SOL S.p.a ed ha la composizione riportata in tabella (Tabella 1):

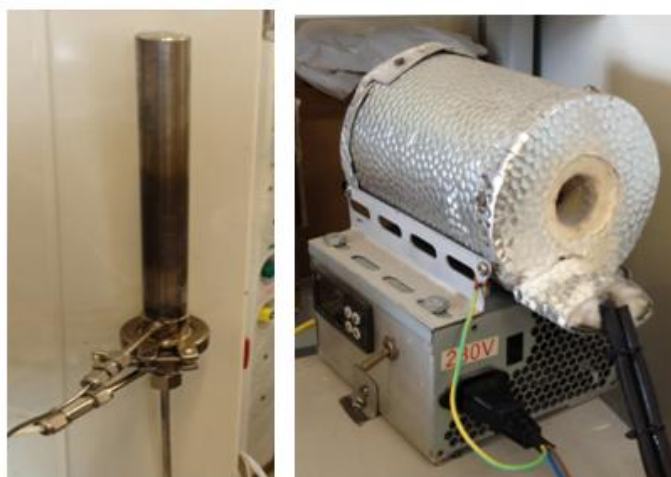
**Tabella 1:** Composizione della bombola contenente H<sub>2</sub>S

Componenti	Concentrazione
Idrogeno solforato, H <sub>2</sub> S	0.1 vol%
Azoto, N <sub>2</sub>	Resto/Bal.

L'alimentazione dell'H<sub>2</sub>S è realizzata mediante uno specifico riduttore di pressione montato direttamente sulla bombola, resistente alle sostanze acide e presenta una zona di lavaggio con N<sub>2</sub> nel caso di fermo dell'impianto. Per alimentare la portata desiderata, per ogni gas vengono utilizzati controllori di portata massica (MFC), in grado di realizzare il flusso richiesto.

Un sistema di valvole a tre vie consente di inviare l'alimentazione al reattore e gli effluenti alla sezione di analisi, oppure in posizione di by-pass, consente di inviare l'alimentazione alla sezione di analisi in modo da verificarne la composizione.

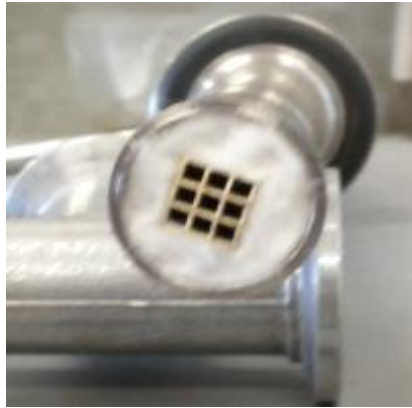
Il reattore è realizzato in acciaio ed è costituito da un tubo lungo 21 cm e da un diametro interno di 14 mm posizionato all'interno di un forno (Fig. 13).



**Fig. 13:** Rappresentazione del Reattore e del Forno.

Il forno presenta una zona isoterma di 4 cm, con una variazione di  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Il catalizzatore è posizionato all'interno della zona isoterma del forno.

Nel caso specifico delle prove relative ai catalizzatori strutturati, l'alloggiamento del monolite all'interno del reattore è riportato nell'immagine seguente (Fig. 14).



**Fig. 14:** Monolite caricato nel reattore

Un lettore di temperatura viene utilizzato per monitorare in continuo la temperatura del letto catalitico.

La termocoppia è posizionata all'interno di una guaina in acciaio del diametro interno di 6 mm concentrica al reattore.

Le concentrazioni di  $H_2S$ ,  $O_2$  presenti nella corrente in uscita dal reattore vengono inviati in uno spettrometro di massa HPR20 della Hiden.

Per evitare che lo zolfo possa essere introdotto all'interno dell'analizzatore e causare l'occlusione del capillare e il danneggiamento di parti fondamentali, viene posta, prima dell'ingresso della corrente nello strumento una "trappola per lo zolfo" che condensa selettivamente lo zolfo presente nella corrente gassosa. Solitamente, la maggior parte dello zolfo si deposita nella sezione di uscita del reattore, che è chiaramente la zona fredda essendo a temperature inferiori a  $100^\circ C$ .

La concentrazione di  $SO_2$ , eventualmente presente nella corrente in uscita dal reattore è monitorata invece da un analizzatore FT-IR multigas in continuo, costituito dallo spettrofotometro Nicolet Antaris IGS Thermo Electron, dotato di una specifica cella per gas.

## 2.5 Condizioni operative

Le prove di attività catalitica sono state effettuate nelle seguenti condizioni operative:

- Pressione = 1 atm
- Temperatura di reazione = 150-200°C
- Concentrazione H<sub>2</sub>S in ingresso = 200 ppm
- Rapporto di alimentazione O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S = 0.5
- Portata totale = 600 Ncm<sup>3</sup>/min

## 2.6 Definizione di conversione e selettività

I risultati delle prove di attività sono riportati in termini di conversione di H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub> e selettività a SO<sub>2</sub> e sono espressi mediante le seguenti equazioni:

$$x_{\text{H}_2\text{S}} (\%) = ((\text{H}_2\text{S}^{\text{IN}} - \text{H}_2\text{S}^{\text{OUT}}) / \text{H}_2\text{S}^{\text{IN}}) \cdot 100$$

$$x_{\text{O}_2} (\%) = ((\text{O}_2^{\text{IN}} - \text{O}_2^{\text{OUT}}) / \text{O}_2^{\text{IN}}) \cdot 100$$

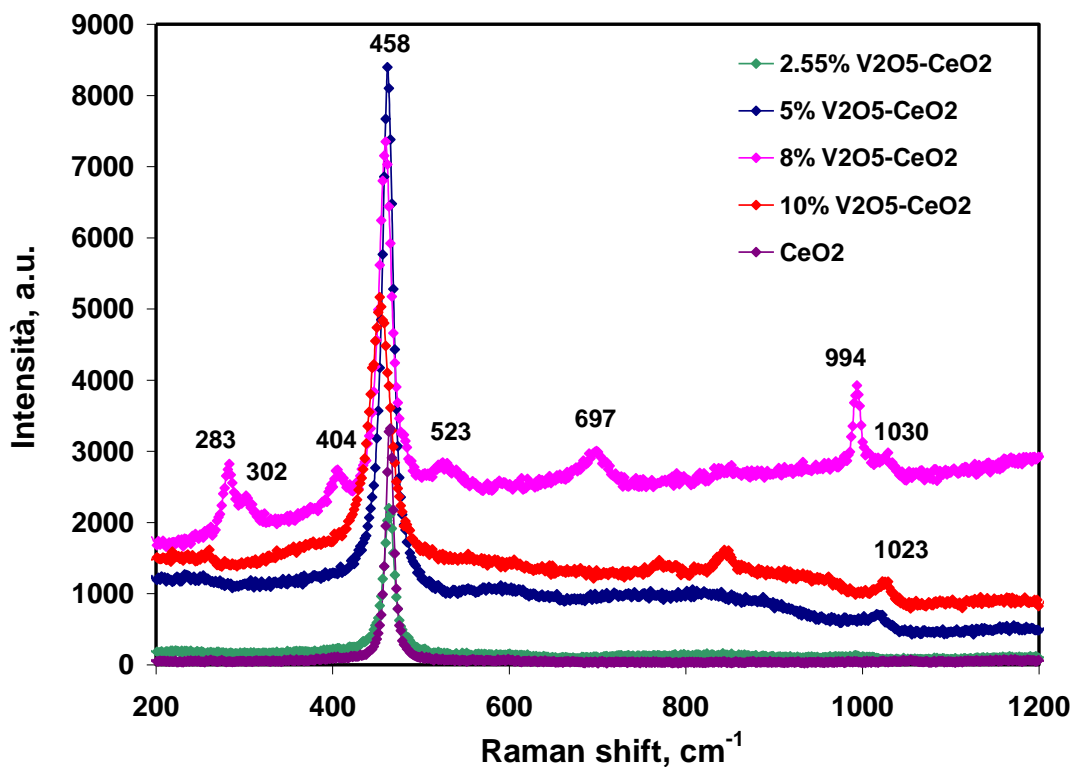
$$y_{\text{SO}_2} (\%) = (\text{SO}_2^{\text{OUT}} / (\text{H}_2\text{S}^{\text{IN}} - \text{H}_2\text{S}^{\text{OUT}})) \cdot 100$$

### 3 RISULTATI E DISCUSSIONE-

#### 3.1 Caratterizzazione dei catalizzatori in polvere

Le tecniche di caratterizzazione di seguito riportate sono state effettuate sui catalizzatori freschi.

In figura (Fig. 15) sono riportati gli spettri Raman relativi al supporto  $\text{CeO}_2$  e ai catalizzatori preparati con le diverse percentuali di vanadio ( $2.55 \div 10\% \text{V}_2\text{O}_5$ ).



**Fig. 15:** Spettri Raman del supporto e dei catalizzatori V-Ce con differenti carichi di vanadio.

L'ossido di cerio ha presentato un picco caratteristico a  $458 \text{ cm}^{-1}$ , mentre forme cristalline di  $\text{V}_2\text{O}_5$  hanno esibito picchi Raman caratteristici a 283, 302, 404, 523, 697,  $994 \text{ cm}^{-1}$  [18,19].

Dalla figura si può evincere che, per un basso carico di vanadio ( $2.55\%$  e  $5\% \text{V}_2\text{O}_5$ ) l'unico picco osservato è stato quello della ceria ( $458 \text{ cm}^{-1}$ ) imputabile all'elevata dispersione delle specie vanadio. Le forme cristalline di  $\text{V}_2\text{O}_5$ , sopra elencate, sono state osservate per il catalizzatore  $8\% \text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$  e tali forme sono risultate presenti nella misura in cui queste eccedono il monostrato [18].

Altri picchi, ottenuti per bande  $>1000 \text{ cm}^{-1}$  sui catalizzatori  $5\text{-}8\text{-}10\% \text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$  più chiaramente visibili nella figura seguente (Fig. 16), non sono risultati ascrivibili a  $\text{V}_2\text{O}_5$  ma a specie monovanadate nella forma  $\text{VO}_4^{3-}$  [20].

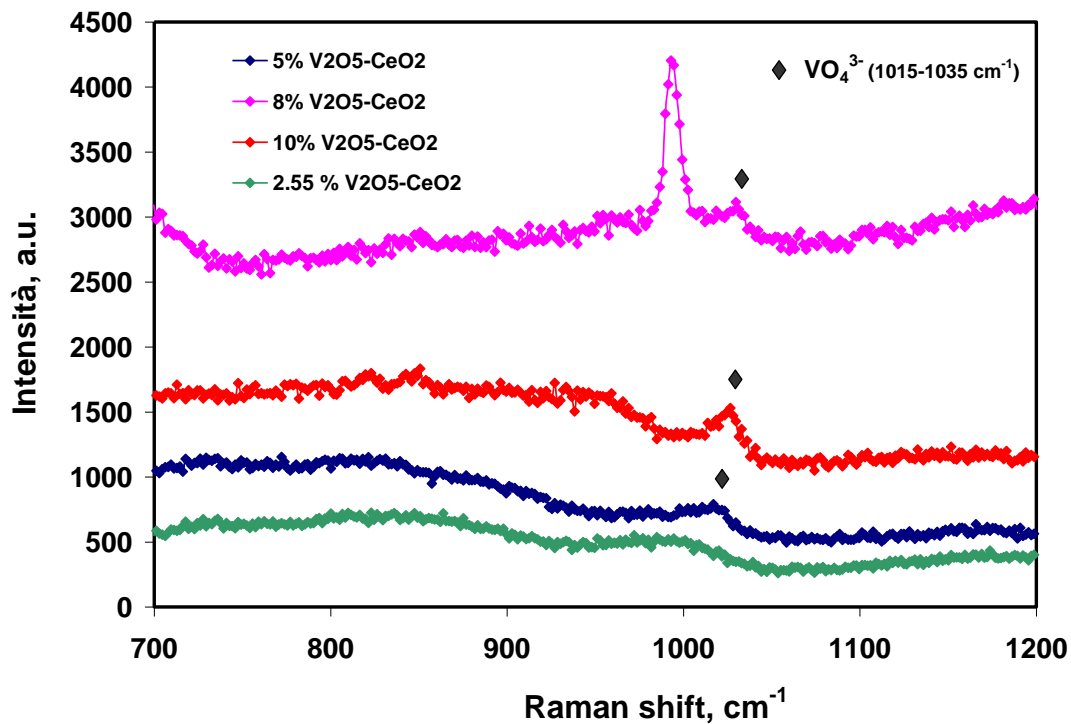


Fig. 16: Spettri Raman del supporto e dei catalizzatori V-Ce nell'intervallo 700-1200 cm<sup>-1</sup>.

Nella figura seguente (

Fig. 17) sono riportati gli spettri XRD dei vari catalizzatori V/Ce a confronto con gli spettri del supporto (CeO<sub>2</sub>).

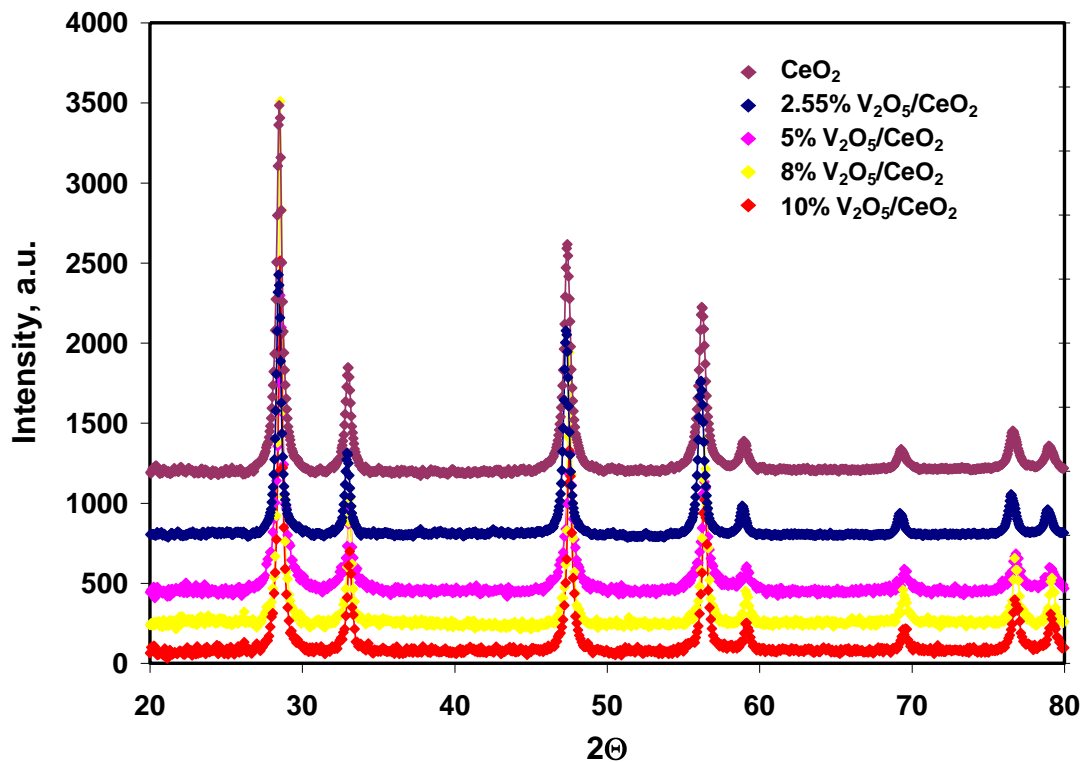


Fig. 17: Spettri di diffrazione dei catalizzatori V-Ce (2.55-5-8-10%) e del supporto  $\text{CeO}_2$ .

Gli unici picchi ottenuti sono quelli caratteristici dell'ossido di cerio probabilmente perché l'ossido di vanadio è altamente disperso sul supporto e di conseguenza la dimensione dei cristalliti risulta molto piccola.

Da studi di letteratura picchi ascrivibili al vanadio sono osservabili, infatti, per carichi uguali o superiori al 20% di  $\text{V}_2\text{O}_5$ . [18]

### 3.2 Catalizzatori in polvere: Effetto del carico di vanadio per la reazione di ossidazione parziale selettiva di $\text{H}_2\text{S}$ in biogas

Le prove di attività sono state eseguite sui seguenti catalizzatori:

- 5%  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$
- 8%  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$
- 10%  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$

nell'intervallo di temperatura 150-250°C, alimentando una corrente con una concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{O}_2$  in ingresso rispettivamente pari a 200 ppm e a 100 ppm.

Tali prove sono state condotte utilizzando una massa di catalizzatore di 20mg.

In Fig. 18 sono stati riportati i valori di conversione di H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub> al variare della temperatura in funzione del diverso carico metallico e la conversione di H<sub>2</sub>S all'equilibrio termodinamico; per confronto, nello stesso grafico, sono stati riportati anche i risultati relativi al catalizzatore 2.55% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub> fino ad ora utilizzato.

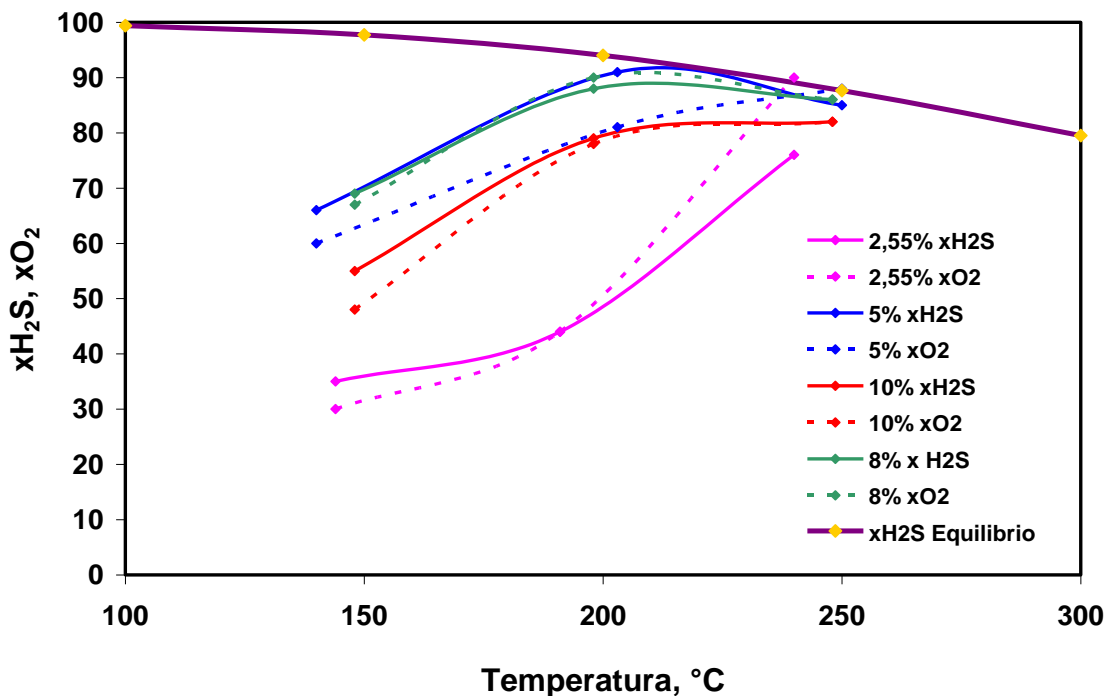


Fig. 18: Andamento della conversione di H<sub>2</sub>S e O<sub>2</sub> nell'intervallo T=150-250°C in funzione del carico di vanadio.

Per i tutti i campioni, a meno del 2.55% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub>, l'andamento della conversione di H<sub>2</sub>S alle temperature più alte (T=200-250°C), è risultato speculare all'andamento della conversione dell'H<sub>2</sub>S valutata in condizioni di equilibrio; a temperature più basse poiché la cinetica non risulta favorita è possibile osservare lo scostamento dei valori sperimentali di conversione di H<sub>2</sub>S da quelli di equilibrio.

L'attività più elevata è stata riscontrata per il campione 5% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub> alla temperatura di 200°C.

Il catalizzatore con il più basso carico di vanadio (2.55% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ha presentato una brusca riduzione dell'attività per temperature inferiori a 200°C, a differenza degli altri, per i quali la conversione di H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub> è stata sempre superiore al 40% anche se in misura diversa per i vari catalizzatori.

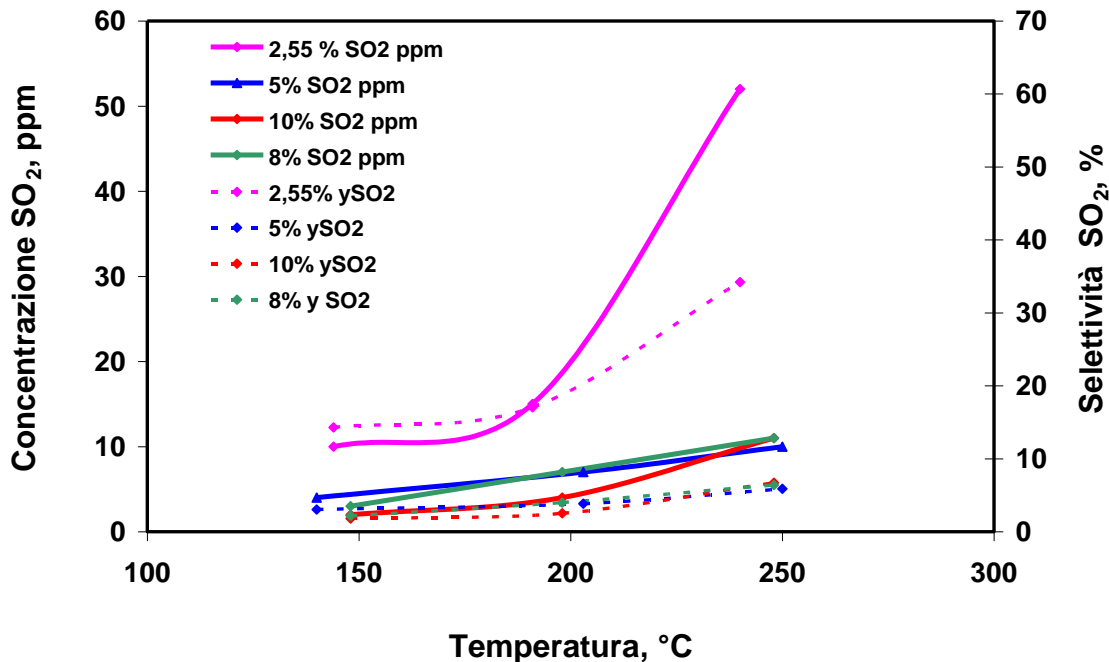
Nella tabella seguente (Tabella 2) sono stati riportati i valori di conversione di H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub> ad ogni valore di temperatura considerato e per ogni catalizzatore.



**Tabella 2:** Risultati riepilogativi in termini di conversione di H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub> per i vari catalizzatori.

Catalizzatori	T=150°C		T=200°C		T=250°C	
	xH <sub>2</sub> S	xO <sub>2</sub>	xH <sub>2</sub> S	xO <sub>2</sub>	xH <sub>2</sub> S	xO <sub>2</sub>
2.55 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CeO <sub>2</sub>	35	30	44	44	76	90
5 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CeO <sub>2</sub>	66	60	91	81	85	88
8 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CeO <sub>2</sub>	69	67	88	90	86	86
10 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CeO <sub>2</sub>	55	48	79	78	82	82

Nella figura seguente (Fig. 19) è stato riportato l'andamento della selettività ad SO<sub>2</sub> e la relativa concentrazione in funzione della temperatura e del carico di vanadio utilizzato nella formulazione del catalizzatore.



**Fig. 19:** Concentrazione di SO<sub>2</sub> e selettività al variare della temperatura e in funzione del carico di vanadio.

Anche in questo caso le prestazioni migliori in termini di selettività a SO<sub>2</sub> sono state ottenute lavorando con catalizzatori aventi una percentuale di carico metallico superiore al 2.55%, per i quali i valori di selettività a SO<sub>2</sub>, soprattutto ad alta temperatura (T=250°C), sono risultati molto simili e inferiori al 10%; in particolare nell'intervallo di temperatura 150-200°C la selettività a SO<sub>2</sub> ha assunto mediamente un valore prossimo al 2-3%.

I valori di selettività a SO<sub>2</sub> con i corrispondenti valori di concentrazione ad ogni valore di temperatura considerato e per ogni catalizzatore sono stati elencati nella tabella seguente (Tabella 3).

**Tabella 3:** Risultati riepilogativi in termini di concentrazione e selettività a SO<sub>2</sub> dei vari catalizzatori.

Catalizzatori	T=150°C		T=200°C		T=250°C	
	SO <sub>2</sub>	y SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	y SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	y SO <sub>2</sub>
2.55 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CeO <sub>2</sub>	10	14	15	17	52	34
5 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CeO <sub>2</sub>	4	3	7	4	10	6
8 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CeO <sub>2</sub>	3	2	7	4	11	6
10 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CeO <sub>2</sub>	2	2	4	3	11	8

### 3.3 Catalizzatori in polvere: *Influenza della concentrazione di ossigeno sulla selettività a zolfo*

Nell'ottica di voler studiare l'influenza della concentrazione di ossigeno in alimentazione sulla selettività del sistema a zolfo, le prove sono state eseguite lavorando con un rapporto di alimentazione non stechiometrico (O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S=0.5); più precisamente le prove sono state effettuate lavorando in difetto di ossigeno, con un rapporto di alimentazione O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S=0.4 e con eccesso di ossigeno, con un rapporto di alimentazione O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S=1.

Le prove sono state condotte nell'intervallo di temperatura 150-250°C, con una concentrazione di H<sub>2</sub>S pari a 200 ppm e con una velocità spaziale di  $1.2 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$  (~0.5 g<sub>CAT</sub>) utilizzando come catalizzatore il sistema 5%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub>. Tale catalizzatore è stato scelto sulla base dei risultati ottenuti in termini di attività e selettività ad SO<sub>2</sub> precedentemente discussi.

I risultati, riportati in funzione del rapporto di alimentazione O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S utilizzato e della temperatura, sono stati espressi in termini di conversione di H<sub>2</sub>S, concentrazione di SO<sub>2</sub> prodotta e selettività ad SO<sub>2</sub>.

Nella figura seguente (Fig. 20) è stato riportato l'andamento della conversione di H<sub>2</sub>S.

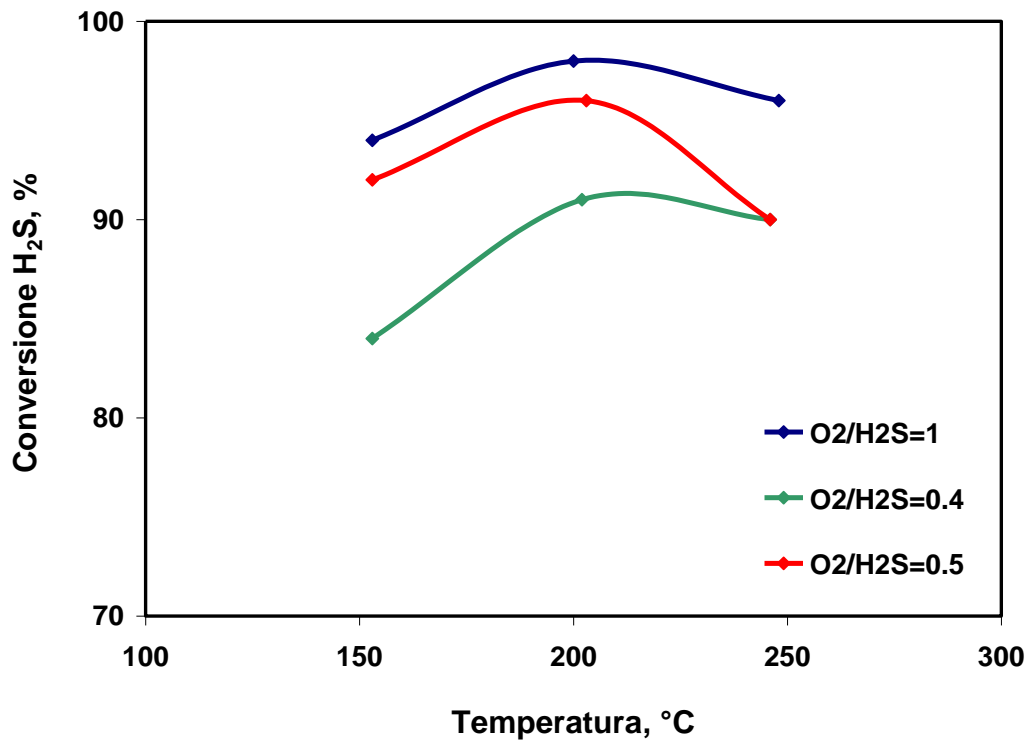


Fig. 20: Conversione di H<sub>2</sub>S al variare della temperatura e in funzione del rapporto O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S.

La conversione di H<sub>2</sub>S, a parità di temperatura, aumenta all'aumentare della concentrazione di ossigeno inviata al reattore, ossia all'aumentare del rapporto di alimentazione; per O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S=1 la conversione è pari al 98% alla temperatura di 200°C.

I risultati hanno mostrato la condizione ottimale di temperatura (T=200°C) per la quale i valori di conversione sono risultati superiori al 90% indipendentemente dal rapporto di alimentazione utilizzato.

L'influenza del rapporto di alimentazione in termini di selettività ad SO<sub>2</sub> e concentrazione ottenuta è mostrato nelle figure seguenti (Fig. 21, Fig. 22).

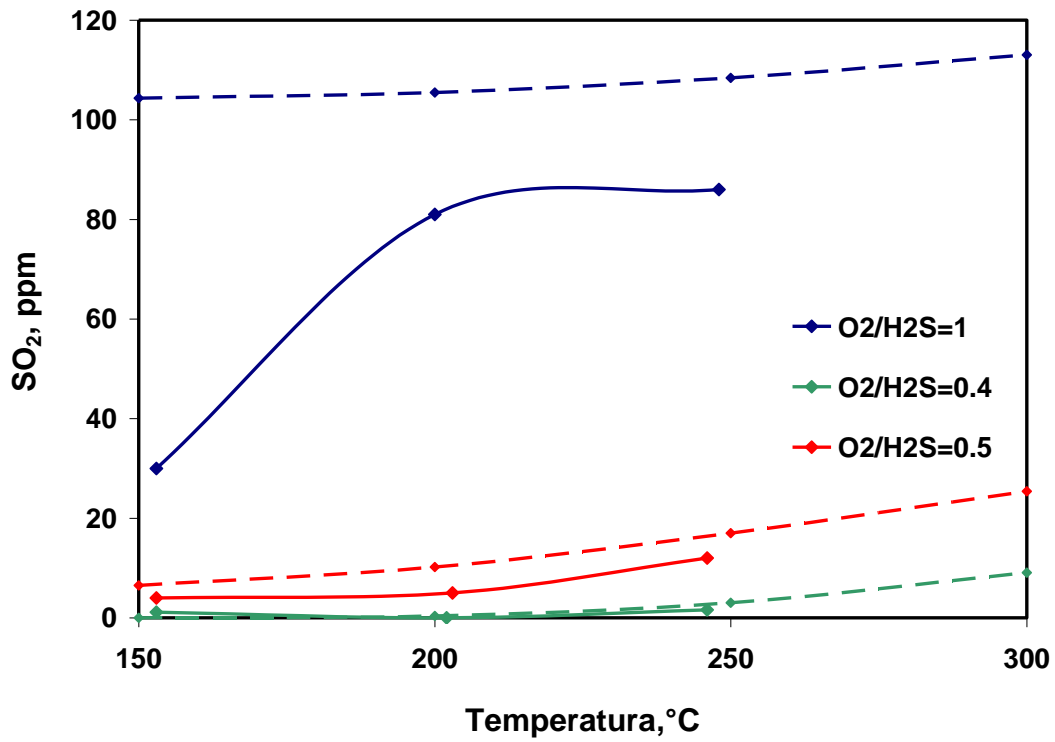


Fig. 21: Andamento della concentrazione di SO<sub>2</sub> al variare della temperatura e in funzione del rapporto O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S.

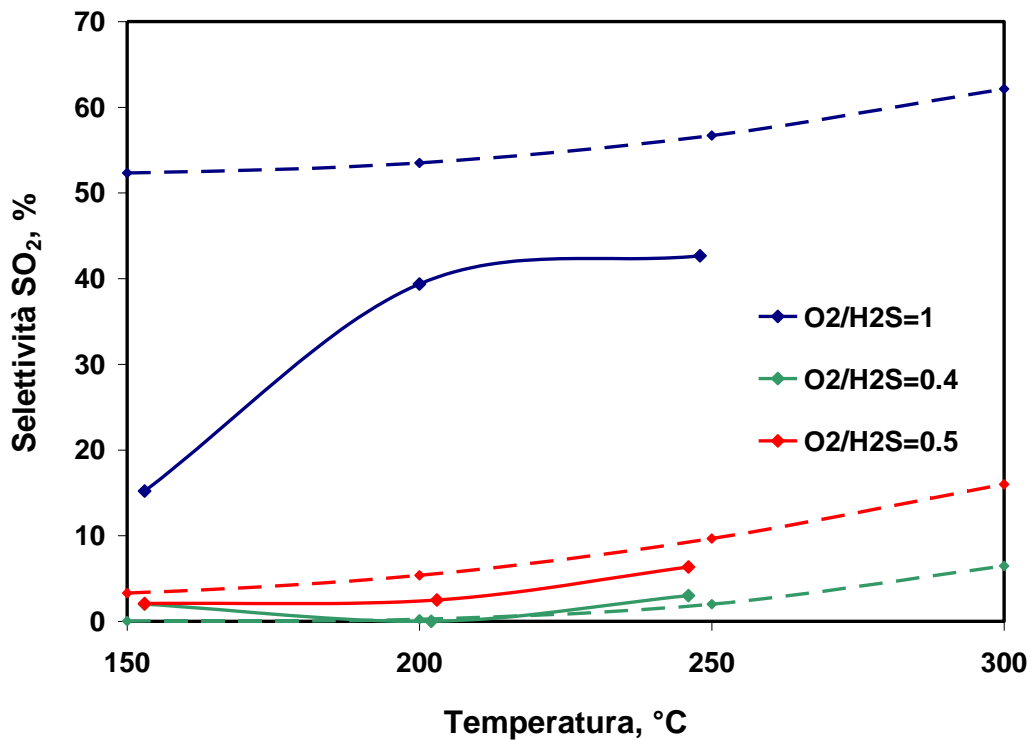


Fig. 22: Andamento della selettività ad SO<sub>2</sub> al variare della temperatura e in funzione di O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S.

In Fig. 22 è stata riportata la concentrazione di  $\text{SO}_2$  ottenuta sperimentalmente, confrontata con la rispettiva concentrazione di equilibrio alle varie condizioni operative (di temperatura e di rapporto di alimentazione).

E' evidente che la formazione di  $\text{SO}_2$  aumenta all'aumentare del rapporto di alimentazione e della temperatura. In particolare, per rapporti di alimentazione  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} \leq 0.5$  la concentrazione è risultata bassa, inferiore a 10 ppm alla temperatura di  $250^\circ\text{C}$ .

Questi risultati sono stati confermati dai valori di selettività calcolati (Fig. 22) che hanno denotato una selettività inferiore al 7% alla temperatura più alta in condizioni stechiometriche.

Per il rapporto di alimentazione  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}=0.4$  e alla temperatura di  $200^\circ\text{C}$ - $250^\circ\text{C}$  la selettività ad  $\text{SO}_2$  è risultata nulla.

I valori di concentrazione e di selettività ad  $\text{SO}_2$  sono stati, inoltre, inferiori ai rispettivi valori di equilibrio evidenziando una buona selettività da parte del catalizzatore verso la reazione di ossidazione parziale di  $\text{H}_2\text{S}$  a zolfo.

### 3.4 Caratterizzazione dei catalizzatori strutturati

#### 3.4.1 Analisi termogravimetrica

I risultati dell'analisi termogravimetrica accoppiata alla spettrometria di massa condotta sul washcoat diluito sono riportati in Fig. 23, Fig. 24.

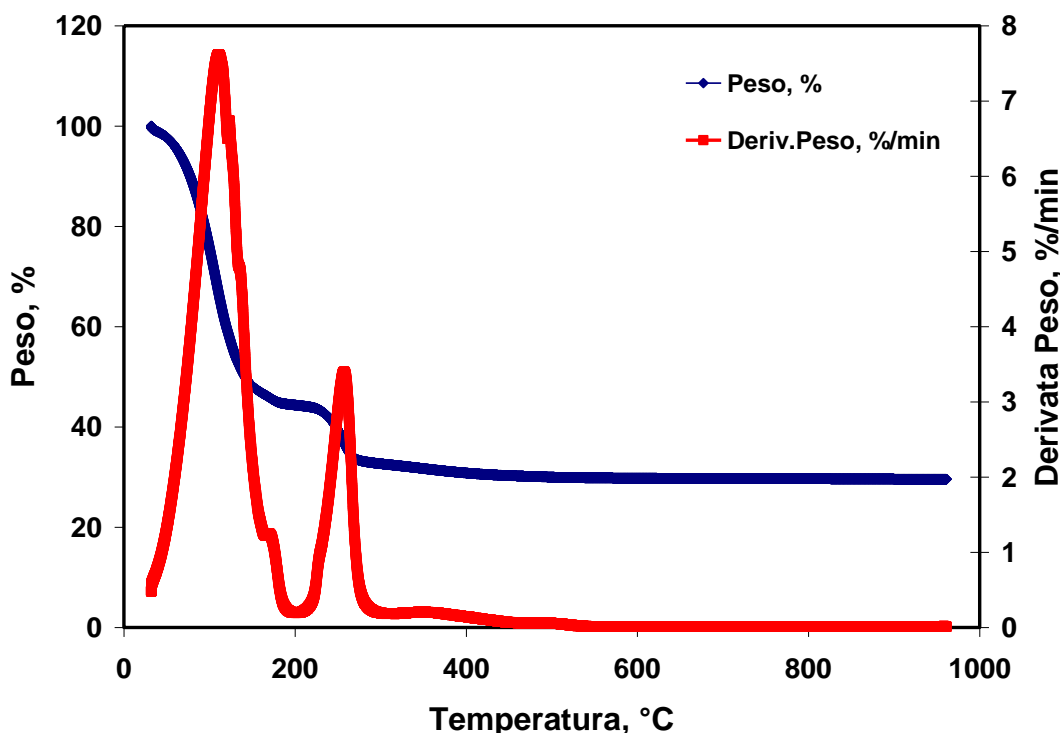


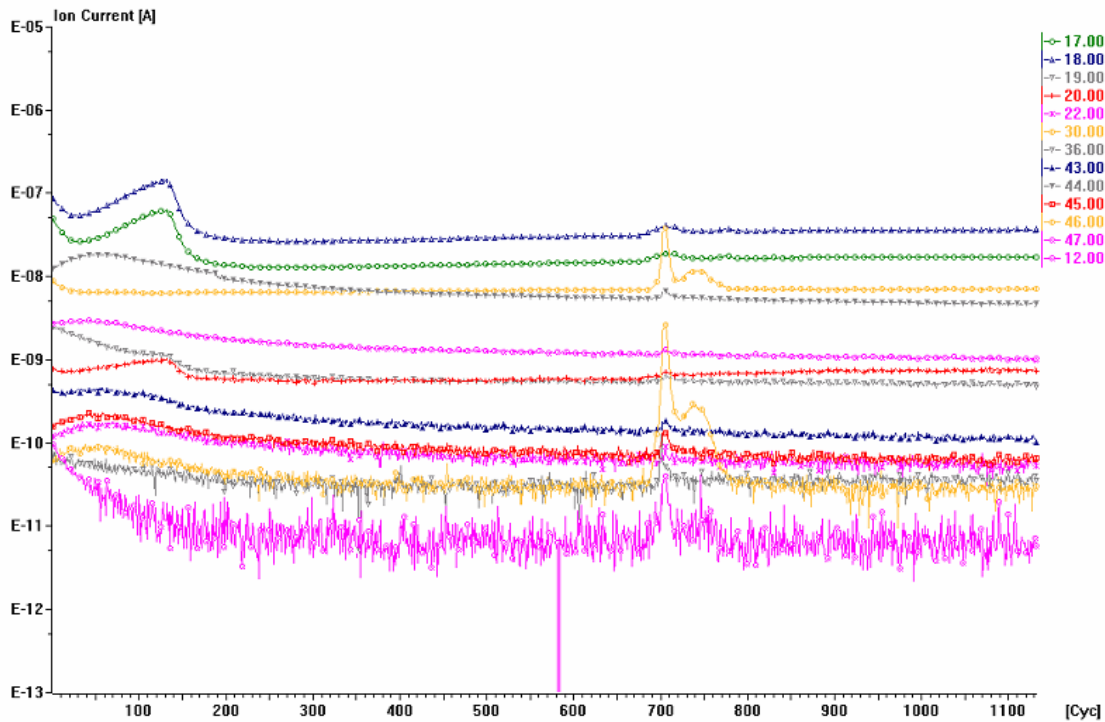
Fig. 23 : Risultati analisi TG-DTG condotta su washcoat diluito in ambiente ossidante.

E' possibile osservare una prima perdita di peso nell'intervallo di temperatura 100-120°C imputabile al rilascio di acqua non legata ed una successiva perdita a temperature più elevate, nell'intervallo di temperatura di 200-300°C dovuta alla perdita di acqua legata e alla decomposizione dell'acido nitrico e dei solventi organici utilizzati durante la preparazione dello slurry.

In particolare si nota una perdita di peso a bassa temperatura del 55% ed una successiva perdita a più alta temperatura del 14%. La percentuale di solidi residua è di ~30%.

I risultati della spettroscopia di massa associata sono stati di fondamentale importanza per distinguere le differenti perdite. In particolare tra i 100 ed i 120°C sono stati rilevati i frammenti 17 e 18 assegnati all'allontanamento di acqua. Alla temperatura di circa 300°C sono stati rilevati i frammenti caratterizzati da un valore di m/z pari a 17, 18, 30, 43, 44, 45, 46.

In particolare i segnali  $m/z$  17, 18 sono relativi al rilascio di  $H_2O$ , i segnali  $m/z$  30, 46 sono associabili agli ossidi di azoto e all'acido nitrico, i segnali  $m/z$  44 e  $m/z$  43, 45 sono rispettivamente della  $CO_2$  e dei solventi organici.



**Fig. 24:** Risultati dell'analisi TG-MS relativi al campione di washcoat diluito.

### 3.4.2 Test di adesione agli ultrasuoni

I risultati dei test ad ultrasuoni condotti sui supporti sono riportati nella figura seguente (Fig. 25), in termini di perdita di peso percentuale in funzione del tempo di esposizione agli ultrasuoni.

Sul monolite non calcinato è stato depositato uno strato di washcoat corrispondente al 30,8% dopo essiccazione, ed al 27,9% dopo calcinazione. Pertanto sulla base della densità apparente e della quantità depositata è stato valutato uno spessore di washcoat finale di circa 70  $\mu m$ .

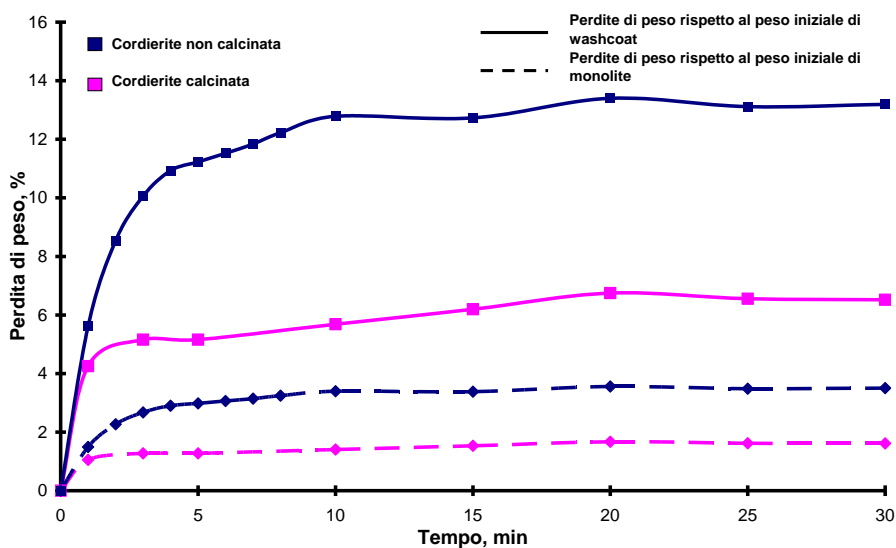


Fig. 25: Perdita di peso percentuale in funzione del tempo per i campioni di monolite non calcinato e monolite calcinato impregnati con washcoat.

A questo punto, ripetendo le valutazioni relative allo strato di finale di washcoat atteso, abbiamo un valore di circa 50 µm.

Nel caso del monolite calcinato è stato depositato uno strato di washcoat corrispondente al 28,6% in peso dopo essiccazione, che si riduce al 26,2% dopo la fase di calcinazione.

Dopo il test ad ultrasuoni lo spessore di washcoat atteso è di circa 50 µm.

Considerando che in precedenza sono state condotte prove di esposizione agli ultrasuoni del solo monolite non ricoperto di washcoat che non hanno evidenziato significative perdite di peso, si può sicuramente affermare che le perdite riscontrate sono attribuibili esclusivamente allo strato di washcoat.

In definitiva i risultati sperimentali mostrano chiaramente che l'adesione dello strato di washcoat al supporto migliora sensibilmente nel caso in cui questo venga preventivamente calcinato.

### 3.4.3 Diffrazione di raggi X

I risultati delle misure di diffrazione di raggi X effettuate su campioni di washcoat calcinato, cordierite calcinata, cordierite impregnata con washcoat sono riportati nella figura seguente (Fig. 26).



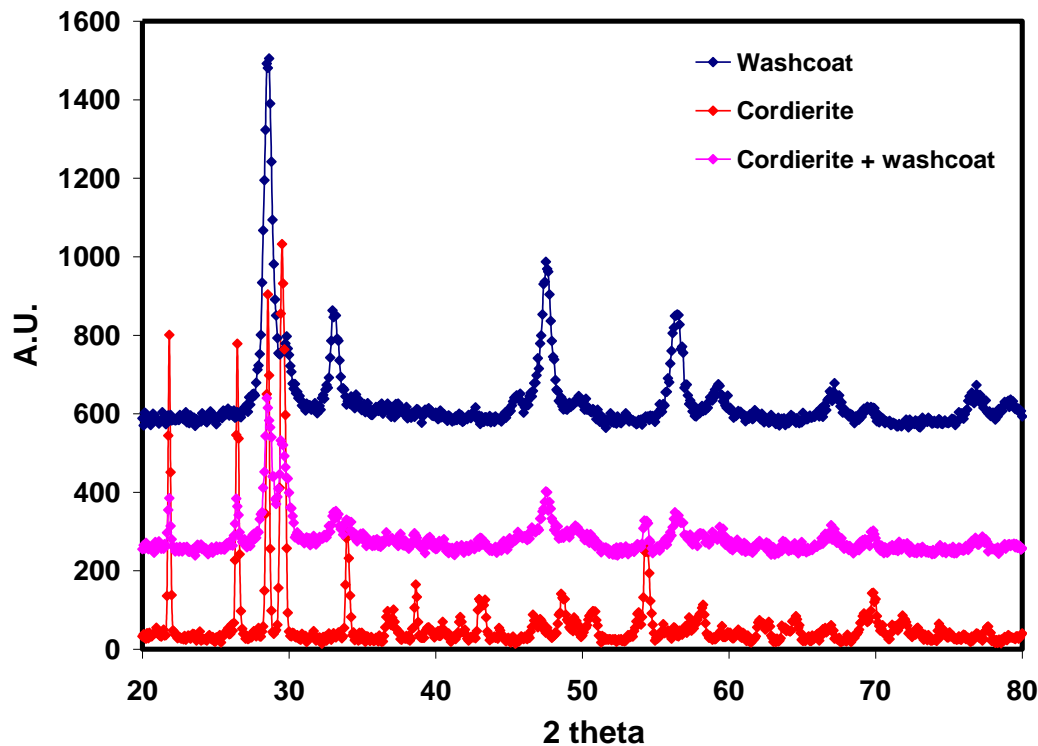


Fig. 26: XRD della cordierite, washcoat e cordierite con washcoat.

Per la cordierite si evidenziano 6 picchi fondamentali, a  $21.5^\circ$ ,  $26.2^\circ$ ,  $28.2^\circ$ ,  $29.3^\circ$ ,  $33.7^\circ$  e  $54.1^\circ$ , di cui quello a  $29.3^\circ$  è il più intenso.

Per il washcoat si osservano i picchi caratteristici delle soluzioni solide a base di  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ .

Nel caso del monolite ricoperto con il washcoat, si osserva che il rapporto tra l'intensità dei picchi a  $28.2^\circ$  e  $29.3^\circ$  non è uguale a quello ottenuto per il solo supporto; esso cambia per effetto della presenza del washcoat.

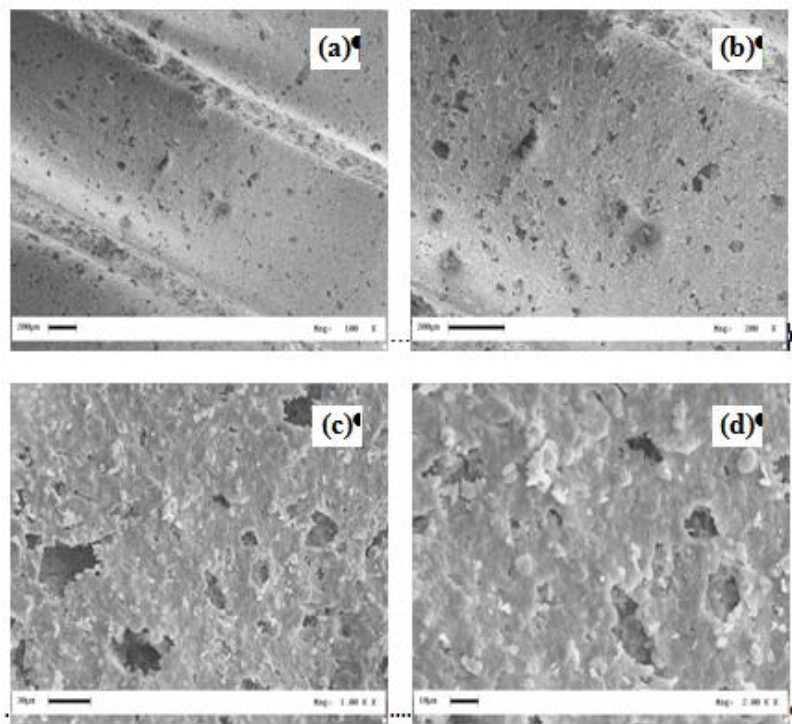
#### 3.4.4 Microscopia a scansione elettrica

Tale tecnica di caratterizzazione è stata utilizzata per analizzare direttamente l'omogeneità dello strato di washcoat e l'eventuale presenza di macroporosità del supporto.

In particolare, sono state riprese immagini a diversi ingrandimenti di un campione di cordierite calcinata e riportate in Fig. 27.

Da tali immagini viene evidenziata la struttura a canali del supporto (Fig. 27a, Fig. 27b).

Ad ingrandimenti ancora maggiori spicca invece la struttura della cordierite, caratterizzata da pori dalle elevate dimensioni (Fig. 27c, Fig. 27d).



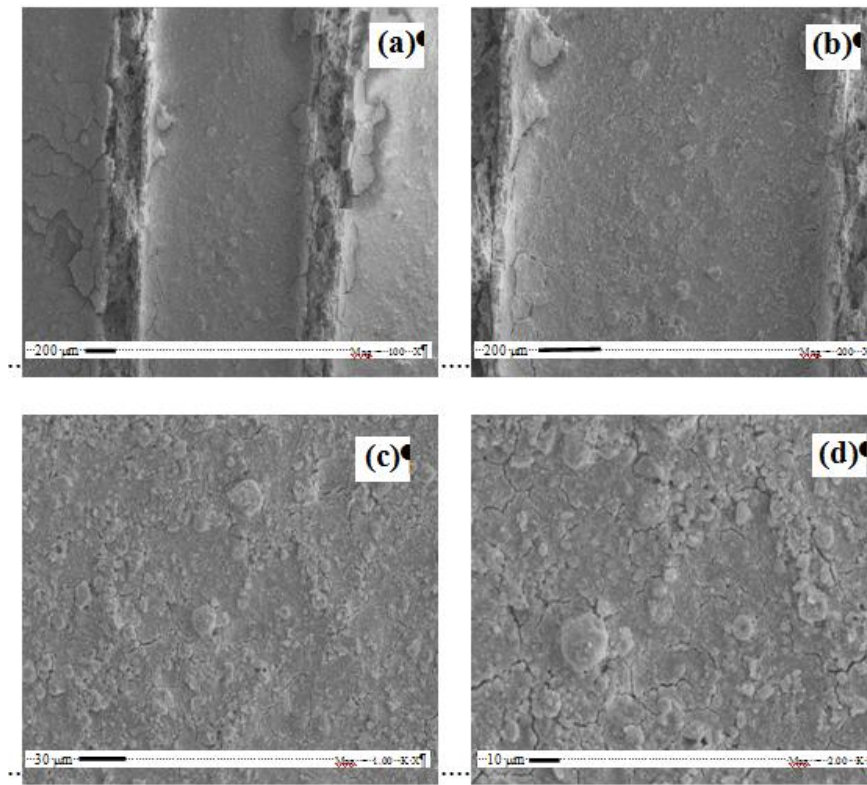
**Fig. 27** : Immagini SEM per i campioni di cordierite calcinata.

Tale tecnica è stata utilizzata, inoltre, per la caratterizzazione di un campione di cordierite sul quale è stato depositato lo strato di washcoat.

Le immagini ottenute confermano la deposizione di uno strato omogeneo ed uniforme di washcoat nei canali della cordierite (Fig. 28).

In ulteriori immagini (Fig. 28c) si evidenzia che la deposizione del washcoat porta al completo ricoprimento delle macroporosità della cordierite. In particolare tali porosità hanno costituito ulteriori punti di ancoraggio per lo strato di washcoat depositato. Per ingrandimenti maggiori

(Fig. 28d) le immagini mostrano la presenza di microcrepe anche sullo strato di washcoat, le quali, secondo la letteratura, se di estensione ridotta come in questo caso, costituiscono a loro volta ulteriori punti di ancoraggio per la specie attiva e generano altra superficie disponibile per la reazione chimica.



**Fig. 28:** Immagini SEM per i campioni di cordierite calcinata con washcoat

### 3.5 Catalizzatori strutturati: Prove di attività catalitica

Le prove di attività catalitica sono state effettuate sui seguenti campioni:

- Monolite tal quale (cordierite)
- Campione 1
- Campione 2

Ciascun campione è stato ottenuto da differenti tecniche di preparazione precedentemente descritte (2.2 Preparazione dei catalizzatori strutturati).

Tali campioni sono stati confrontati allo scopo di individuare i contributi di ciascuno rispetto all'attività catalitica e alla selettività del sistema ad SO<sub>2</sub>.

Nella figura seguente (Fig. 29) sono riportati i profili di concentrazione di H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ottenuti dalla prova effettuata sulla cordierite tal quale alla temperatura di 200°C.

I risultati riportati sono relativi a 60 min di prova.

I profili di H<sub>2</sub>S e O<sub>2</sub>, relativi ai primi 40 minuti di prova, corrispondono all'alimentazione inviata in by-pass al reattore.

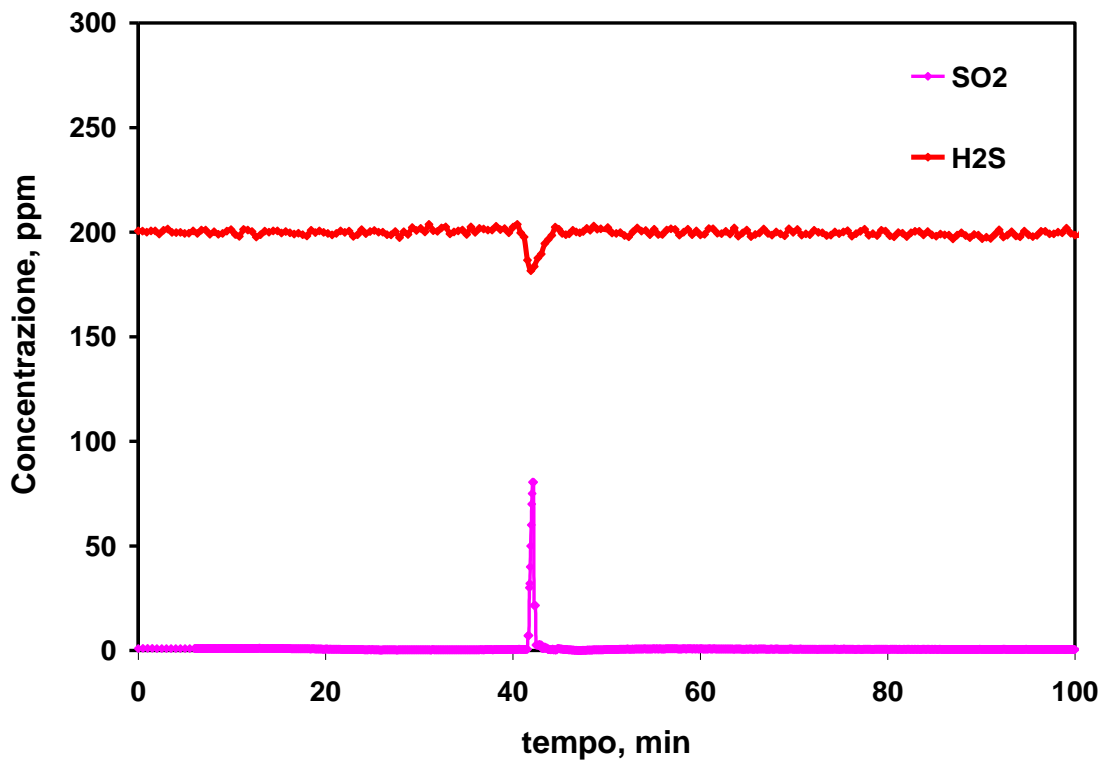


Fig. 29: Prova di attività condotta sul monolite a nido d'ape calcinato.

Dalla figura si può notare che il solo supporto non è attivo rispetto alla reazione di ossidazione parziale selettiva; infatti come si evince dal profilo di concentrazione dell' $H_2S$ , nel momento in cui la miscela di alimentazione è inviata al reattore, si ha il repentino raggiungimento del valore iniziale di concentrazione, pari a 200 ppm per l' $H_2S$ .

Le prove di attività condotte sul primo monolite catalizzato (*campione 1*) sono state effettuate in due condizioni di temperatura differenti al fine di confrontare l'attività e la selettività del sistema ad  $SO_2$ .

Nella figura seguente (Fig. 30) è riportata la prova effettuata alla temperatura di  $160^\circ C$  in termini di concentrazione di  $H_2S$ ,  $O_2$ ,  $SO_2$  e del segnale del frammento 18 relativo alla presenza di  $H_2O$ .

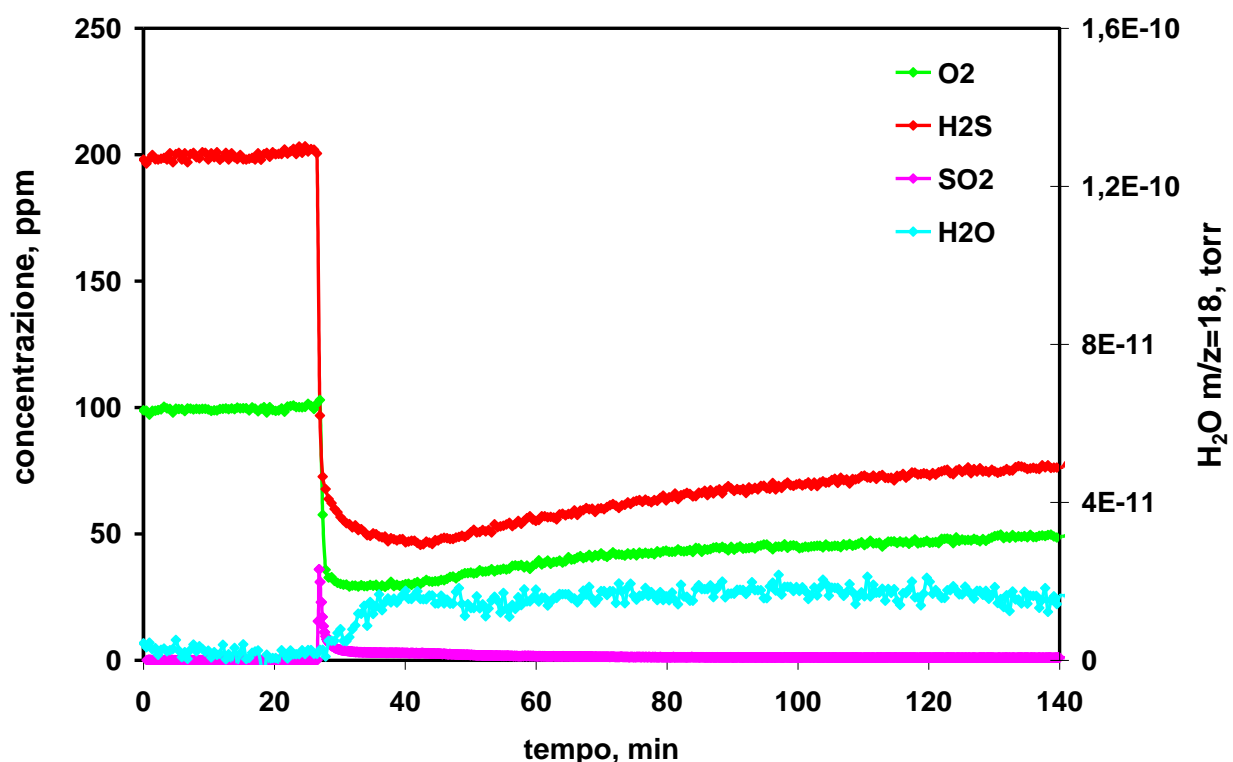


Fig. 30: Prova di attività condotta sul monolite catalizzato a base di  $V_2O_5$  (campione 1) a  $T=160^\circ C$ .

A bassa temperatura è possibile osservare una modesta conversione di  $H_2S$  e di  $O_2$ , rispettivamente pari al 62% e al 52% e una concentrazione trascurabile di  $SO_2$ . La differenza nei valori di conversione dei reagenti potrebbe essere spiegata considerando che, in queste condizioni di temperatura, il fenomeno dell'adsorbimento dell' $H_2S$  sulla superficie del catalizzatore può essere ancora alquanto favorito, comportando una conversione apparente di  $H_2S$  maggiore rispetto al valore ottenuto dal consumo di ossigeno.

Il segnale relativo alla massa  $m/z=18$  denota, dal punto di vista qualitativo, la presenza di  $H_2O$  che si è prodotta nel corso della reazione.

Risultati completamente differenti sono stati ottenuti conducendo la prova a più alta temperatura (T=205°C) (Fig. 31).

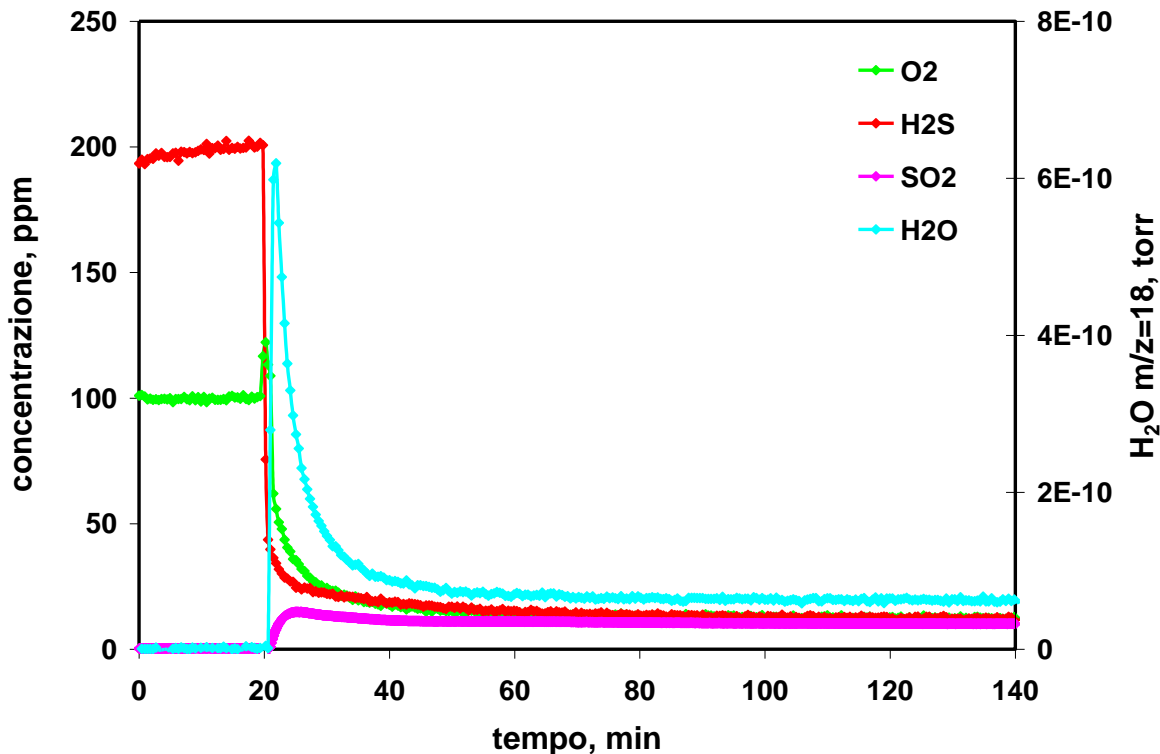


Fig. 31: Prova di attività condotta sul monolite catalizzato a base di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (campione 1) a T=205°C.

A parità di durata della prova (2h), in questo caso è stata riscontrata un'elevata attività catalitica e una maggiore stabilità. I profili di concentrazione di H<sub>2</sub>S ed O<sub>2</sub> denotano il raggiungimento di valori stazionari appena dopo 40 min di prova.

La conversione finale dell'H<sub>2</sub>S è risultata pari al 93%, mentre la conversione di O<sub>2</sub> è stata ~90%.

A tale temperatura è stata ottenuta anche una bassa formazione di SO<sub>2</sub>, la cui concentrazione sin da subito ha raggiunto un valore di regime pari a 10 ppm.

La formazione di H<sub>2</sub>O, stabile durante la prova, è segnalata dalla presenza del frammento 18.

Una buona prestazione in termini di attività catalitica e stabilità è stata ottenuta per il monolite impregnato direttamente nella soluzione del sale precursore della fase attiva (Fig. 32).

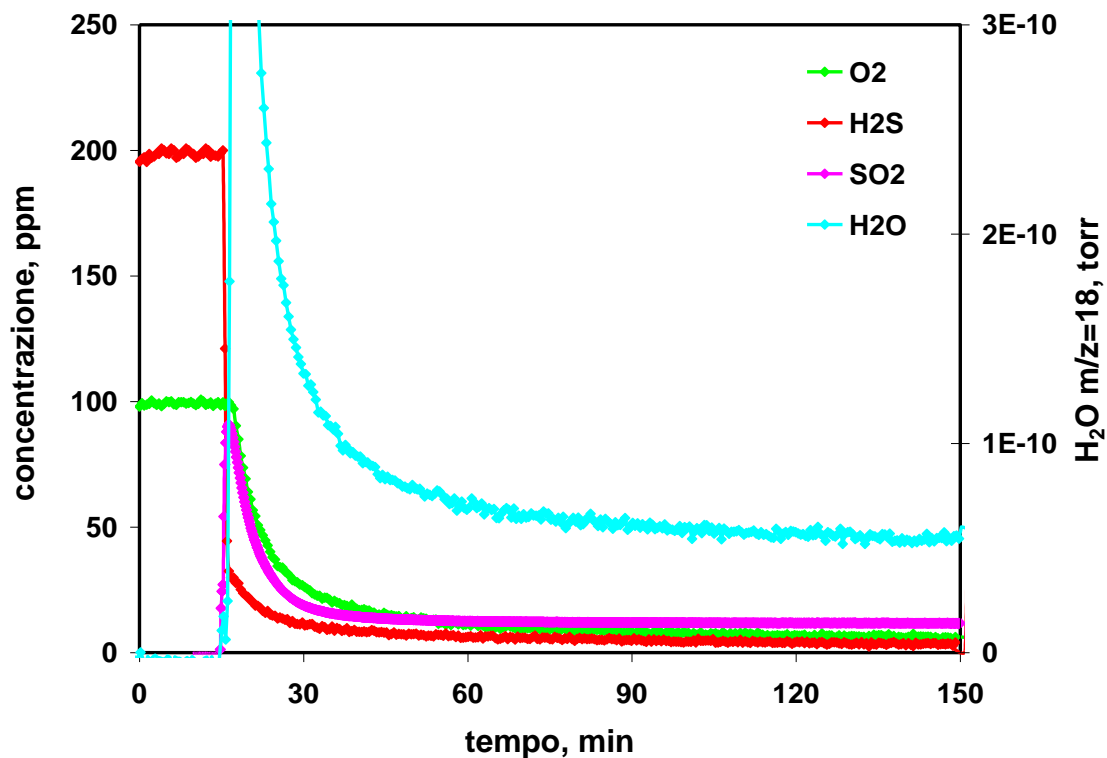


Fig. 32 Prova di attività condotta sul monolite catalizzato a base di  $V_2O_5$  (campione 2)  $T=205^\circ C$ .

I profili di concentrazione di  $H_2S$ ,  $O_2$ ,  $SO_2$  sono stati stabili durante la prova (~2h), e sono state registrate conversioni piuttosto elevate di  $H_2S$  ed  $O_2$ , rispettivamente pari al 99% e al 94%.

In questo caso la concentrazione finale di  $SO_2$ , stabile durante l'intera durata della prova, non è stata superiore a 10 ppm.

### 3.5.1 Confronto tra catalizzatori in polvere e catalizzatori strutturati

Il confronto tra i catalizzatori in polvere e i catalizzatori strutturati è stato effettuato sui campioni aventi un carico nominale di  $V_2O_5$  pari al 5% in peso.

Il confronto, effettuato alla temperatura di  $200^\circ C$ , è riportato nella tabella seguente (Tabella 4) in termini di conversione di  $H_2S$ , di  $SO_2$  prodotta e di selettività ad  $SO_2$ .

I dati dei catalizzatori in polvere sono relativi a prove condotte e discusse nel precedente accordo di collaborazione.

**Tabella 4:** Confronto tra catalizzatori in polvere e strutturati a T=200°C.

<b>Ca campione</b>	<b>x H<sub>2</sub>S, %</b>	<b>SO<sub>2</sub>, ppm</b>	<b>Y SO<sub>2</sub>, %</b>
<i>Catalizzatore in polvere V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub> (5%)</i>	95	2	1
<i>Catalizzatore Strutturato Campione 1</i>	93	10	5
<i>Catalizzatore Strutturato Campione 2</i>	99	10	5

Come si evince dalla tabella, le prestazioni catalitiche dei campioni strutturati sono molto simili a quelle del catalizzatore in polvere per quanto riguarda l'abbattimento dell'H<sub>2</sub>S, mentre risultati lievemente differenti sono stati ottenuti in termini di concentrazione di SO<sub>2</sub> prodotta, che è risultata più elevata di circa 8 ppm, corrispondenti ad una selettività di circa il 5%.

La concentrazione maggiore di SO<sub>2</sub> riscontrata per i catalizzatori strutturati potrebbe essere legata al sia alla diversa dispersione del vanadio che può realizzare sul washcoat, sia ad un carico effettivo di vanadio non esattamente equivalente a quello del catalizzatore in polvere.

La diversa dispersione del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> potrebbe essere dovuta alla presenza dell'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nella composizione del washcoat commerciale, che tipicamente è aggiunta per garantire le necessarie qualità di adesione e stabilità del washcoat alle pareti del monolite.

Tutto ciò si riflette sia in una minore dimensione media dei cristalliti, sia in una minore concentrazione di specie polivanadati, che in accordo con quanto riportato dalla letteratura, sembrano garantire la minor formazione di SO<sub>2</sub>, che è invece, particolarmente favorita in assenza di forme segregate di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



## Conclusioni

Nella prima fase dell'accordo è stato compiuto uno studio preliminare di ricerca bibliografica per individuare le possibili formulazioni del catalizzatore e successivamente sono stati valutati, mediante prove sperimentali, l'effetto del carico del vanadio e del rapporto di alimentazione ( $O_2/H_2S$ ) sull'attività catalitica e sulla selettività del sistema a zolfo elementare.

Relativamente all'effetto del carico di vanadio, come confermato anche dagli spettri Raman, è emerso che specie segregate di vanadio non favoriscono la formazione di  $SO_2$  diversamente da quanto si verifica per il catalizzatore avente un carico molto basso di vanadio (2.55%  $V_2O_5$ ).

Infatti, la selettività ad  $SO_2$  è risultata essere inferiore al 7% in condizioni di rapporto di alimentazione stechiometrico e alla temperatura più alta investigata ( $T=250^\circ C$ ).

L'aumento del carico di vanadio, però, non ha determinato notevoli incrementi nella conversione di  $H_2S$ ; l'attività maggiore è stata osservata per il catalizzatore avente un carico di vanadio pari al 5%  $V_2O_5$  alla temperatura di  $200^\circ C$  ( $x_{H_2S}=91\%$ ) in corrispondenza della quale la selettività ad  $SO_2$  è stata del 4%; per carichi superiori (8-10%  $V_2O_5$ ) è stato osservato un peggioramento dell'attività catalitica osservabile già alla temperatura di  $200^\circ C$ .

Relativamente alla variazione del rapporto di alimentazione, è stato notato che, all'aumentare della concentrazione di ossigeno in alimentazione ( $O_2/H_2S=1$ ), è stato riscontrato un miglioramento dell'attività ( $x_{H_2S}=98\%$ ), ma anche un significativo aumento della selettività ad  $SO_2$  con valori prossimi al 40% alla temperatura di  $250^\circ C$ . Valori di selettività ad  $SO_2$  trascurabili sono stati ottenuti soltanto lavorando in difetto di ossigeno ( $O_2/H_2S=0.4$ ).

Nella seconda fase dell'accordo, è stato condotto uno studio volto alla preparazione di catalizzatori strutturati per l'ossidazione parziale selettiva di  $H_2S$  in Biogas.

È stato effettuato uno studio bibliografico riguardante le tipologie dei supporti tipicamente impiegati, le procedure di preparazione, i metodi di deposizione del washcoat e della fase attiva e le problematiche inerenti ciascun metodo di preparazione.

Successivamente, sono stati scelti rispettivamente, un monolite di cordierite con struttura a nido d'ape caratterizzato da 400cps, ed un washcoat commerciale a base di ceria e allumina, quale supporto strutturato e supporto per le specie attive per a preparazione del catalizzatore finale.

Dopo la fase di preparazione, è stato condotto uno studio sperimentale di verifica della adesione dello strato di washcoat attraverso prove specifiche di resistenza agli ultrasuoni. I risultati di tali prove hanno evidenziato la necessità di un pretrattamento termico del supporto meccanico. Inoltre è stato anche valutato che il metodo del dip-coating, se condotto con cicli di deposizione, essiccazione e calcinazione,

consente di ottenere gli spessori desiderati (50-100micrometri), con una ottima stabilità meccanica in termini di adesione.

Infine, sui due campioni monoliti catalizzati e sul supporto tal quale, sono state condotte le prove di attività catalitiche, che sono state confrontate con quelle ottenute precedentemente su campioni di catalizzatori in polvere, e che costituiscono il nostro riferimento, sia per l'attività catalitica che per la selettività.

I risultati hanno evidenziato che il supporto non ha alcuna attività catalitica, mentre buone prestazioni sono state ottenute per i due campioni di catalizzatori strutturati a base di vanadio alla temperatura di 200°C.

Per entrambi i campioni la conversione di H<sub>2</sub>S è risultata sempre superiore al 90% e la concentrazione di SO<sub>2</sub> inferiore sempre a 10 ppm. L'attività di questi campioni è stata inoltre caratterizzata un'elevata stabilità durante il corso della prova.

In particolare, il campione 2, ha esibito le migliori prestazioni in termini di attività (xH<sub>2</sub>S=99%) e una bassa selettività ad SO<sub>2</sub> (5%).

Dal confronto (effettuato a T=200°C) tra i catalizzatori in polvere e i catalizzatori strutturati è emerso che questi ultimi hanno mostrato un'attività catalitica elevata, che si attesta sui valori migliori ottenuti anche dai campioni in polvere, e una ottima selettività ad SO<sub>2</sub>, che seppure lievemente maggiore di quella ottenuta dai migliori campioni in polvere, risulta comunque bassa, con concentrazioni di SO<sub>2</sub> inferiori a 10 ppm. Anche per quanto riguarda la disattivazione, non sono stati osservati andamenti apprezzabilmente differenti rispetto alle ottime prestazioni ottenute dai campioni in polvere.

Nella preparazione dei due campioni strutturati sono stati impiegate due diverse tecniche; in un caso si è scelto di partire da un washcoat a cui erano stati già aggiunti i sali precursori delle specie attive, e nell'altro aggiungendo le specie attive solo dopo la fase di deposizione del washcoat sul monolite, mediante impregnazione in una soluzione del sale precursore.

I risultati hanno portato a prestazioni leggermente migliori per il campione 2, che possono essere sicuramente spiegati con una maggiore uniformità della distribuzione delle specie attive legata alla maggiore solubilità del sale nella soluzione acquosa rispetto al washcoat.

In definitiva, è stata ottimizzata una tecnica di preparazione di catalizzatori strutturati, e sono state condotte prove di adesione del washcoat e di attività catalitica per cui è stato dimostrato sperimentalmente che a partire da monoliti di cordierite con 400cps, e con un washcoat a base di ceria e allumina, è possibile preparare dei catalizzatori strutturati capaci di ossidare in modo selettivo l'H<sub>2</sub>S, con conversioni di circa il 95% a 200°C, e bassissime selettività ad SO<sub>2</sub>.

## Riferimenti bibliografici

1. Li, K.T., Huang, “*Vanadium-based mixed-oxide catalysts for selective oxidation of hydrogen sulphide to sulphur*”, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol.35, (1996) pp.621-626.
2. M.Y.Shin, J.S.Chung, “*Selective oxidation of H<sub>2</sub>S to elemental sulphur over VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts*”, App.Catal. A (2001) pp. 213-225.
3. M:D. Soriano, J. Jimenez, “*Selective oxidation of H<sub>2</sub>S to sulphur over vanadia supported on mesoporous zirconium phosphate heterostructure*,” App.Catal.B, 92 (2009), pp.271-279.
4. K.V.Bineesh, M.Kim,”*Selective catalytic oxidation of H<sub>2</sub>S over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-supported Fe-pillared montmorillonite clay*”, Catal. Today, 175, (2011), pp.183-188.
5. K. Tseng Li, M. Huang, “*Vanadium-based mixed-oxide catalysts for selective oxidation of hydrogen sulfide to sulphur*”, Ind.Eng.Chem.Res, 35, (1996), pp.621-626.
6. K. Tseng Li, Ni-Shen Shyu, “*Catalytic oxidation of hydrogen sulfide to sulphur on vanadium antimonate*”, Ind.Eng.Chem.Res, 36, (1997), pp.1480-1484.
7. K. Tseng Li, Kuo-Shan Wu, “*Selective oxidation of hydrogen sulphide to sulphur on vanadium-based catalysts containing tin and antimony*”, Ind.Eng.Chem.Res, 40, (2001), pp.1052-1057.
8. M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, “*Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts*”, Catalysis Today 77, (2003) 299–314.
9. Meng-Fei Luo, Mai He, “*Toluene oxidation on Pd catalysts supported by CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> washcoated cordierite honeycomb*”, Applied Catalysis B: Environmental 69 (2007) 213–218.
10. R. Gonzalez -Velasco, “*Synthesis of cordierite monolithic honeycomb by solid state reaction of precursor oxides*”, Journal Of Materials Science 34 (1999) 1999 – 2002.
11. Leonardo Giani, Cinzia Cristiani, “*Washcoating method for Pd/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition on metallic foams*”, Applied Catalysis B: Environmental 62 (2006) 121–131.
12. Aidu Qi, Shudong Wang, “*La-Ce-Ni-O monolithic perovskite catalysts potential for gasolina autothermal reforming system*”, Applied Catalysis A: General 281 (2005) 233–246.
13. Ryuji Kikuchi, Shingo Maeda, “*Catalytic activity of oxide-supported Pd catalysts on a honeycomb for low-temperature methane oxidation*”, Applied Catalysis A: General 239 (2003) 169–179.
14. Valerie Mille, “*Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces*”, Applied Catalysis A: General 315 (2006) 1–17.
15. L. Villegas a, F. Masset a, N. Guilhaume, “*Wet impregnation of alumina-washcoated monoliths: Effect of the drying procedure on Ni distribution and on autothermal reforming activity*”, Applied Catalysis A: General 320 (2007) 43–55.

- 16 C. Agrafiotis, A. TseTsekou, C. J. Stournaras, A. Julbe, L. Dalmazio, C. Guizard, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 15.
- 17 Juan M. Zamaro, Maria A. Ulla, Eduardo E. Miro', "*Zeolite washcoating onto cordierite honeycomb reactors for environmental applications*", *Chemical Engineering Journal* 106 (2005) 25–33.
- 18 Xiaodong Gu, Jiazen Ge, "*Structural, redox and acid - base properties of  $V_2O_5/CeO_2$  catalyst,*" *Thermochimica Acta*, 451 (2006), pp. 84-93.
- 19 M.D.Soriano, J.Jimenez-Jimenez, "*Selective oxidation of  $H_2S$  to sulphur over vanadia supported on mesoporous zirconium phosphate heterostructure*", *App. Catal.B*, 92, (2009), pp.271-279.
- 20 W. Daniell, A. Ponchel "*Characterization and catalytic behavior of  $VO_x-CeO_2$  catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane*", *Topics in Catalysis* Vol. 20, (2002), p.71.

## CURRICULUM VITAE DEL GRUPPO DI RICERCA

**Prof. Vincenzo Palma**, professore associato di Chimica Industriale presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Salerno (Italia).

Nel 1991 si è laureato in Chimica Industriale presso la Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali dell'Università degli Studi di Napoli con il massimo dei voti. Dal Settembre 1995 al 2005 è stato Ricercatore di Chimica Industriale e dall'Ottobre 2005 è professore associato di Chimica Industriale e Catalisi presso la Facoltà di Ingegneria dell'università di Salerno.

Negli ultimi 20 anni ha studiato nel campo della catalisi eterogenea, accumulando esperienza nel campo della riduzione catalitica inquinanti ambientali e della produzione di syngas.

È responsabile scientifico di progetti di ricerca italiani ed europei e autore e co-autore di oltre 100 pubblicazioni, rapporti scientifici, brevetti e presentazioni a conferenze internazionali.

### Ing. Daniela Barba,

#### INFORMAZIONI PERSONALI

Nome	<b>DANIELA BARBA</b>
Indirizzo	VIA LAGO LACENO 8, 84084, PONTECAGNANO FAIANO (SA)
Telefono	349-6405451
E-mail	daniela.barba@ymail.com
Nazionalità	Italiana
Data di nascita	30/10/1984

#### ESPERIENZA LAVORATIVA

- Date (da - a) Maggio 2011-Aprile 2012
- Nome e indirizzo del datore di lavoro Dipartimento di Ingegneria Industriale (DIIN)-  
Università degli Studi di Salerno
- Tipo di azienda o settore Chimica Industriale, Catalisi
- Tipo di impiego Corso di formazione per attività di ricerca nel campo della produzione distribuita di idrogeno" PON01\_02545
  
- Date (da - a) Maggio-Novembre 2011
- Posizione Ricoperta Borsista di Ricerca
- Nome e indirizzo del datore di lavoro Dipartimento di Ingegneria Industriale (DIIN)-  
Università degli Studi di Salerno
- Tipo di azienda o settore Chimica Industriale, Catalisi
- Tipo di impiego Attività di Ricerca avente ad oggetto "Catalizzatori per l'ossidazione parziale selettiva di H<sub>2</sub>S in biogas proveniente da digestori anaerobici"

**ISTRUZIONE E  
FORMAZIONE**

- |  |   |
|--|---|
| • Date (da – a)  | 2007 - 2010   |
| • Nome e tipo di istituto di istruzione o formazione         | Universita' degli Studi di SALERNO - Facolta' di INGEGNERIA |
| • Qualifica conseguita                                       | LAUREA SPECIALISTICA IN INGEGNERIA CHIMICA                  |
| • Livello nella classificazione nazionale/<br>Voto di Laurea | Post Riforma<br>110/110 con lode                            |

**INVIO CONTRIBUTI SCIENTIFICI A CONVEGNI**

2-5 Settembre 2011- International Conference on Materials and Technology for Green Chemistry, Tallinn, Estonia.  
*"New catalyst for H<sub>2</sub>S removal from biogas to feed MCFC"* (Poster)

22-25 Settembre 2011-5<sup>th</sup> IDECAT Conference on Catalysis, Bologna, IT.  
*"Innovative catalyst for biogas purification from H<sub>2</sub>S to fed MCFC"* (Poster)

**PARTECIPAZIONE A CONVEGNI**

11-16 Settembre 2011- XXIV Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana (SCI), Lecce, IT.  
*"Catalysts for H<sub>2</sub>S abatement to feed MCFC"* ( Presentazione Orale)

14-16 Dicembre 2011- European Fuel Cells (EFC), Roma, IT.  
*"Screening of catalysts for H<sub>2</sub>S abatement from biogas to feed MCFC"* ( Presentazione Orale)

9-12 Aprile 2012- Fuel Cells 2012 Science and Technology, Berlino , Germania  
*"Catalysts for H<sub>2</sub>S removal from biogas to feed MCFC at low temperature"* (Poster)

20-22 Giugno 2012-The Energy & Materials Research Conference, Torremolinos, Spagna  
*"Clean-up of biogas from H<sub>2</sub>S by selective oxidation on the V-Ce catalysts"* (Poster)

9-11 Luglio 2012-Cat4Bio Conference on 15<sup>th</sup> International Congress on Catalysis 2012  
*"H<sub>2</sub>S abatement from biogas by selective oxidation to sulphur on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst"*

25-29 Agosto 2012-Pres 2012, Praga, Repubblica Ceca  
*"H<sub>2</sub>S removal in biogas by direct catalytic oxidation to sulphur on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst"*