



Ricerca di Sistema elettrico

Studio dell'attività catalitica di catalizzatori
a base di V_2O_5/CeO_2 per l'ossidazione
parziale selettiva di H_2S in biogas a basse
temperature

Vincenzo Palma, Daniela Barba

STUDIO DELL'ATTIVITÀ CATALITICA DI CATALIZZATORI A BASE DI V_2O_5/CEO_2 PER L'OSSIDAZIONE PARZIALE SELETTIVA DI H_2S IN BIOGAS A BASSE TEMPERATURE

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

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di Energia Elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo di sistemi di upgrading di biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Sviluppo di sistemi catalitici per il clean-up di biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale"*

Responsabile scientifico ENEA: Vincenzo Gerardi

Responsabile scientifico Università degli Studi di Salerno: Vincenzo Palma

Indice

SOMMARIO.....	5
1 INTRODUZIONE.....	6
2 PARTE SPERIMENTALE: MATERIALI E METODI	7
2.1 FORMULAZIONE DEL CATALIZZATORE V_2O_5/CeO_2 : EFFETTO DEL CARICO DI VANADIO.....	7
2.2 PREPARAZIONE DEL CATALIZZATORE IN POLVERE	9
2.3 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI.....	9
2.3.1 <i>Diffrazione di Raggi X e Spettroscopia Raman</i>	9
2.4 IMPIANTO DA LABORATORIO	10
2.4.1 <i>Condizioni Operative</i>	11
2.4.2 <i>Definizione di conversione e selettività</i>	11
3 RISULTATI.....	12
3.1 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE	12
3.2 PROVE DI ATTIVITÀ CATALITICA.....	13
3.2.1 <i>Influenza della temperatura</i>	13
3.2.2 <i>Influenza del tempo di contatto</i>	15
3.2.3 <i>Influenza del rapporto di alimentazione O_2/H_2S</i>	17
3.3 PROVA DI DURATA	19
4 CONCLUSIONI	21
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	22
BREVE CURRICULUM DEL GRUPPO DI RICERCA	23

Indice delle Figure

Figura 1: Conversione di H ₂ S al variare del carico di V ₂ O ₅ a T=150 °C	7
Figura 2: Selettività ad SO ₂ al variare del carico di V ₂ O ₅	8
Figura 3: Conversione di H ₂ S al variare della temperatura 150-250 °C	8
Figura 4: Selettività ad SO ₂ al variare della temperatura 150-245 °C	9
Figura 5: Schema dell'impianto da laboratorio	10
Figura 6: Rappresentazione del reattore e del forno	11
Figura 7: Spettri di diffrazione del supporto, della fase attiva e del catalizzatore	12
Figura 8: Spettri Raman del supporto, della fase attiva e del catalizzatore	13
Figura 9: Prova di attività catalitica a T=80 °C (Q _{TOT} =600 Ncc/min, τ = 40 ms, O ₂ /H ₂ S = 0,5)	14
Figura 10: Prova di attività catalitica a T=100 °C (Q _{TOT} =600 Ncc/min, τ = 40 ms, O ₂ /H ₂ S = 0,5)	14
Figura 11: Prova di attività catalitica a T=120 °C (Q _{TOT} =600 Ncc/min, τ = 40 ms, O ₂ /H ₂ S = 0,5)	15
Figura 12: Prova di attività catalitica a τ = 120 ms (Q _{TOT} =400 Ncc/min, T=80 °C, O ₂ /H ₂ S = 0,5)	16
Figura 13: Prova di attività catalitica a τ = 240ms (Q _{TOT} =400 Ncc/min, T=80 °C, O ₂ /H ₂ S = 0,5)	16
Figura 14: Prova di attività con rapporto di alimentazione O ₂ /H ₂ S = 1 (T=80 °C, τ = 240 ms)	17
Figura 15: Prova di attività con rapporto di alimentazione O ₂ /H ₂ S = 1,5 (T=80 °C, τ = 240 ms)	18
Figura 16: Prova di durata per il catalizzatore 20%V ₂ O ₅ /CeO ₂ a T= 80 °C, τ=240 ms, O ₂ /H ₂ S= 1	19
Figura 17: Prova di durata per il catalizzatore 20%V ₂ O ₅ /CeO ₂ a T= 120 °C, τ= 240 ms, O ₂ /H ₂ S= 1	20

Indice delle Tabelle

Tabella 1: Risultati riepilogativi (x H ₂ S, SO ₂ ppm) delle prove effettuate	15
Tabella 2: Velocità spaziale e massa di catalizzatore corrispondenti	16
Tabella 3: Risultati riepilogativi (x H ₂ S, SO ₂ ppm, Y SO ₂) delle prove effettuate	17
Tabella 4: Dati di riepilogo (xH ₂ S, SO ₂ ppm, ySO ₂) al variare del rapporto di alimentazione O ₂ /H ₂ S	18

Sommario

Il catalizzatore adoperato per l'abbattimento di H_2S mediante la reazione di ossidazione parziale selettiva è il sistema $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$, scelto a valle di un precedente screening di catalizzatori, per l'elevata attività e stabilità nonché per la bassa selettività ad SO_2 .

Il catalizzatore ha mostrato, però, una selettività crescente ad SO_2 all'aumentare della temperatura e utilizzando un rapporto di alimentazione superiore allo stechiometrico ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} > 0,5$).

Dal momento che l'obiettivo principale è quello di ridurre al minimo la formazione di SO_2 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.

Relativamente alla fase di preparazione del catalizzatore, individuato il carico ottimale di fase attiva, pari al 20% di V_2O_5 , sono state condotte prove sperimentali al variare dei parametri operativi, quali temperatura, tempo di contatto e rapporto di alimentazione $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$.

Risultati interessanti sono stati ottenuti dalle prove sperimentali all'aumentare del tempo di contatto da 40 ms a 240 ms che hanno evidenziato la possibilità di lavorare anche in condizioni di più bassa temperatura (80 °C), che ha garantito ottime prestazioni catalitiche con una conversione di H_2S quasi totale (99%) e una bassissima selettività ad SO_2 (<1%). In queste condizioni, infatti, la concentrazione di SO_2 ottenuta è stata di circa 3 ppm.

Alla temperatura di 80 °C, la presenza di ossigeno in eccesso, ossia l'utilizzo di un rapporto di alimentazione superiore allo stechiometrico, non ha comportato effetti drammatici sulla selettività del sistema ad SO_2 . Infatti per rapporti $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} = 1 - 1,5$, la concentrazione massima di SO_2 è stata di circa 28 ppm, con valori di selettività ad S ancora molto elevati e pari al 94%.

In queste condizioni, accanto all'elevata attività catalitica e alla bassa formazione di SO_2 , è stata riscontrata anche una buona stabilità del catalizzatore per circa 20 ore di prova. Per valori del tempo superiori a 20 ore si osserva una tendenza ad una graduale disattivazione, probabilmente legata alla condensazione dello zolfo nelle porosità del catalizzatore, dovuta alla bassa temperatura di reazione (80 °C).

1 Introduzione

Nel precedente accordo di collaborazione sono stati formulati e preparati catalizzatori strutturati a base di VO_x/CeO_2 per la purificazione di biogas da H_2S mediante la reazione di ossidazione parziale selettiva di H_2S a zolfo. Tali catalizzatori sono risultati attivi e molto selettivi nell'intervallo di temperatura di 150 – 200 °C in condizioni di rapporto di alimentazione stechiometrico.

La condizione stechiometrica, però, potrebbe non essere facilmente realizzabile in un impianto di digestione anaerobica in cui si possono verificare limitate infiltrazioni di aria che porterebbero all'ottenimento di rapporti di alimentazione $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ superiori a 0,5, con drammatiche conseguenze sulla selettività del sistema ad SO_2 .

In quest'ottica, poiché dal punto di vista termodinamico, la formazione di SO_2 si ottiene già alla temperatura di 150 °C, si rende necessario far avvenire la reazione di ossidazione parziale selettiva di H_2S in condizioni di più bassa temperatura rispetto a quelle investigate precedentemente.

Pertanto, nella prima parte dell'accordo, sono stati preparati nuovi catalizzatori in polvere VO_x/CeO_2 con un carico nominale di fase attiva pari al 20%, quale carico ottimale. Di tali campioni è stata valutata l'attività catalitica, la selettività del sistema a zolfo al variare delle condizioni operative di temperatura, di tempo di contatto e di rapporto di alimentazione.

In particolare, le prove sono state condotte, in un intervallo di temperatura di 80-120 °C, al variare del tempo di contatto (40 - 240 ms), al fine di individuare le condizioni operative ottimali che consentono di ottenere una buona attività unitamente ad una bassa selettività ad SO_2 . Successivamente, individuate le condizioni operative di temperatura e tempo di contatto, sono state effettuate prove sperimentali al variare della concentrazione di ossigeno, utilizzando rapporti di alimentazione $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ superiori alla condizione stechiometrica. Nella seconda fase delle attività, individuate le condizioni operative ottimali, sono state condotte prove di durata rivolte a verificare eventuali fenomeni di disattivazione.

2 Parte Sperimentale: Materiali e Metodi

2.1 Formulazione del Catalizzatore V_2O_5/CeO_2 : effetto del carico di vanadio

Come già anticipato, il catalizzatore impiegato per la reazione di ossidazione parziale selettiva di H_2S è a base di V_2O_5 supportato su CeO_2 .

Di seguito è riportato un breve stato dell'arte riguardante la formulazione del catalizzatore in polvere V_2O_5/CeO_2 ; l'attenzione è stata rivolta alla preparazione e caratterizzazione di catalizzatori con differenti carichi di fase attiva (variabili tra il 2,5% ed il 20% di V_2O_5) al fine di individuarne il carico ottimale, che garantisca buone prestazioni in termini di attività catalitica e di selettività ad SO_2 .

Nelle figure seguenti è riportato l'effetto del differente carico di fase attiva rispetto alla conversione di H_2S e alla selettività ad SO_2 (Figura 1-2), e l'incidenza della temperatura (150-200 °C) sulla selettività del sistema di reazione a zolfo elementare (Figura 3-4).

L'effetto del carico di V_2O_5 è stato studiato alla più bassa temperatura impiegata sino ad ora pari a 150 °C.

I risultati, riportati in Figura 1-2 mostrano chiaramente che all'aumentare del carico di vanadio dal 2,55% al 20%, è stato ottenuto un leggero incremento della conversione di H_2S a differenza della selettività ad SO_2 che ha mostrato un andamento decrescente con il carico.

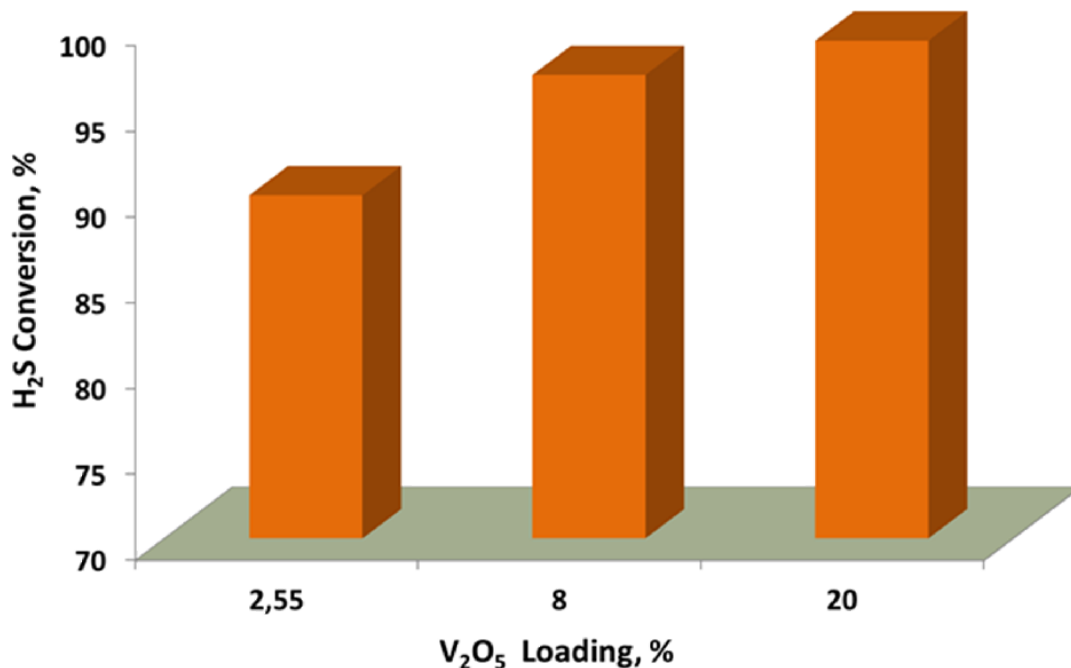


Figura 1: Conversione di H_2S al variare del carico di V_2O_5 a $T=150$ °C

In particolare, i risultati mostrano che la conversione di H_2S è superiore al 95% per tutti i campioni, ad eccezione del catalizzatore avente il più basso carico di V_2O_5 (2,55%), per il quale la conversione ha raggiunto un valore pari al 90%.

E' importante sottolineare che il catalizzatore 20% V_2O_5/CeO_2 ha mostrato la più bassa tendenza verso la formazione di SO_2 rispetto agli altri campioni per i quali la selettività è stata circa pari al 3%.

L'elevata attività e la bassissima selettività ad SO_2 può essere dovuta alla presenza di forme cristalline di V_2O_5 , particolarmente attive e selettive verso la reazione di ossidazione parziale di H_2S [1].

Dal momento che il catalizzatore 20% V_2O_5/CeO_2 ha mostrato le migliori prestazioni catalitiche, l'influenza della temperatura è stata studiata nell'intervallo 150 - 245 °C.

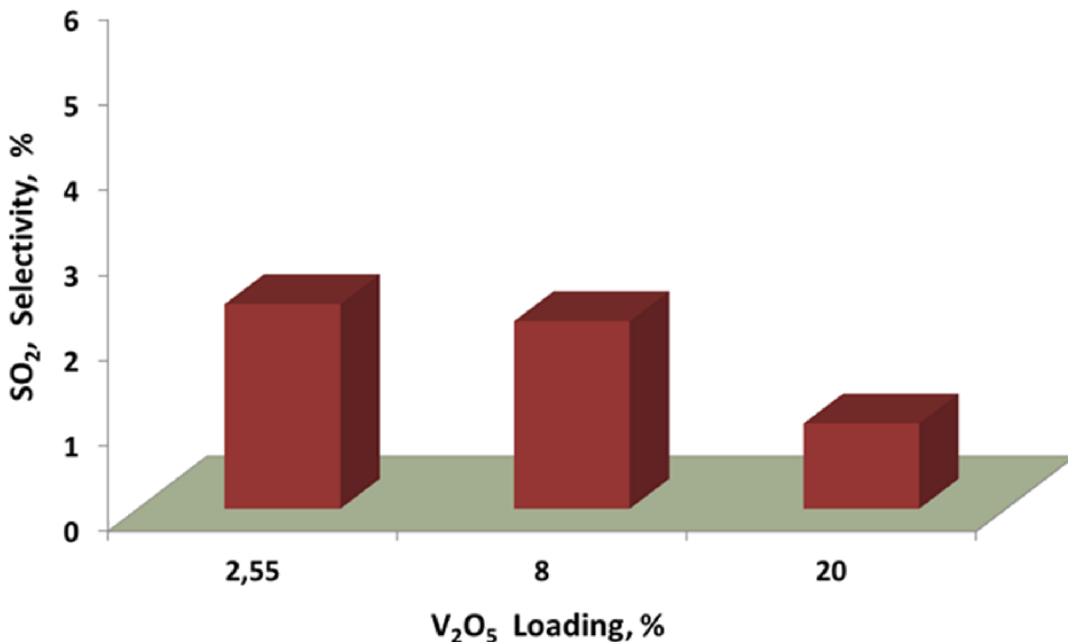


Figura 2: Selettività ad SO₂ al variare del carico di V₂O₅

Dai risultati sperimentali, riportati in Figura 3, emerge che la conversione di H₂S diminuisce all’aumentare della temperatura com’è previsto dall’equilibrio termodinamico.

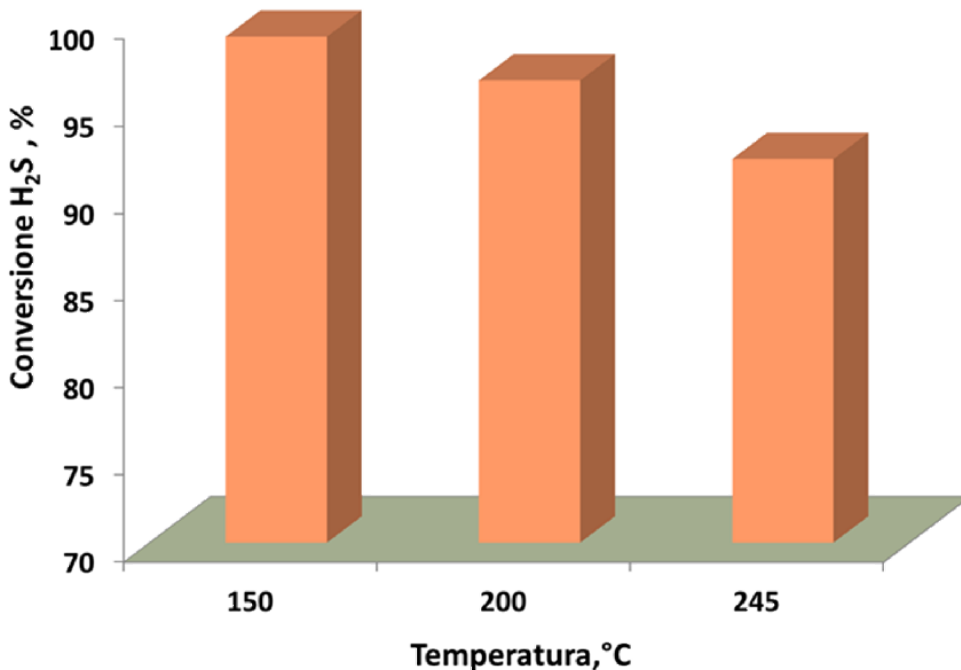


Figura 3: Conversione di H₂S al variare della temperatura 150-250 °C

Un andamento opposto è stato osservato per la selettività ad SO₂, che aumenta all’aumentare della temperatura in accordo con i dati di equilibrio (Figura 4).

Sulla base di questi risultati preliminari, è emerso che la temperatura di 150 °C è la temperatura alla quale si ottiene la più alta conversione di H₂S (98%) e la più bassa selettività ad SO₂ (~1%) e può essere considerata come punto di partenza per estendere l’intervallo di operatività a temperature ancora minori.

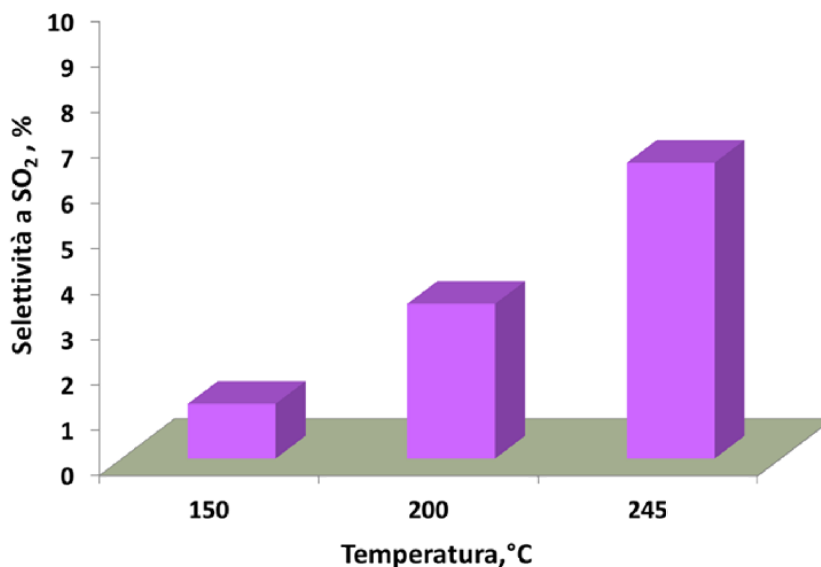


Figura 4: Selettività ad SO₂ al variare della temperatura 150-245 °C

2.2 Preparazione del catalizzatore in polvere

La preparazione del catalizzatore a base di vanadio supportato sull'ossido di cerio (CeO₂) è stata effettuata considerando un carico nominale di V₂O₅ pari al 20%.

E' stato utilizzato come sale precursore della fase attiva il metavanadato di ammonio (NH₄VO₃) 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 °C per una notte e calcinato alla temperatura di 400 °C per 3 ore. Dopo la fase di calcinazione, il catalizzatore è stato macinato al fine di ottenere la granulometria desiderata di 38-180 µm.

2.3 Caratterizzazione dei catalizzatori

2.3.1 Diffrazione di Raggi X e Spettroscopia Raman

Per la caratterizzazione dei catalizzatori sono state impiegate le tecniche basate sulla diffrazione di raggi X e spettroscopia Raman. La descrizione delle due tecniche e delle apparecchiature impiegate sono riportate nel rapporto RdS/2013/175 "Dispositivi catalitici per l'abbattimento dell'H₂S da Biogas" presentato dagli stessi autori nell'ambito del precedente PAR 2012.

In particolare, la diffrazione con i raggi X è stata impiegata per l'identificazione e la caratterizzazione delle fasi cristalline presenti nei campioni analizzati. Tali misure sono state effettuate con un diffrattometro Brucker D8. Questo diffrattometro è composto da un generatore di raggi X, da un rilevatore per misurare la posizione e l'intensità dei raggi diffratti. Le analisi dei campioni sono state effettuate per valori di 2θ compresi nell'intervallo 20°-80° mentre sono state utilizzate, per investire il campione, radiazioni CuKα.

Per ottenere informazioni dettagliate sulla composizione chimica, struttura molecolare e sulle interazioni molecolari del campione analizzato è stata utilizzata la spettroscopia Raman. Gli Spettri Raman sono stati realizzati con lo spettrometro in ViaRaman Renishaw, in cui l'informazione lunghezza d'onda/intensità è inviata al PC ed elaborata dal software Wire 2.0 per dare lo spettro Raman. 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 785 nm.

2.4 Impianto da laboratorio

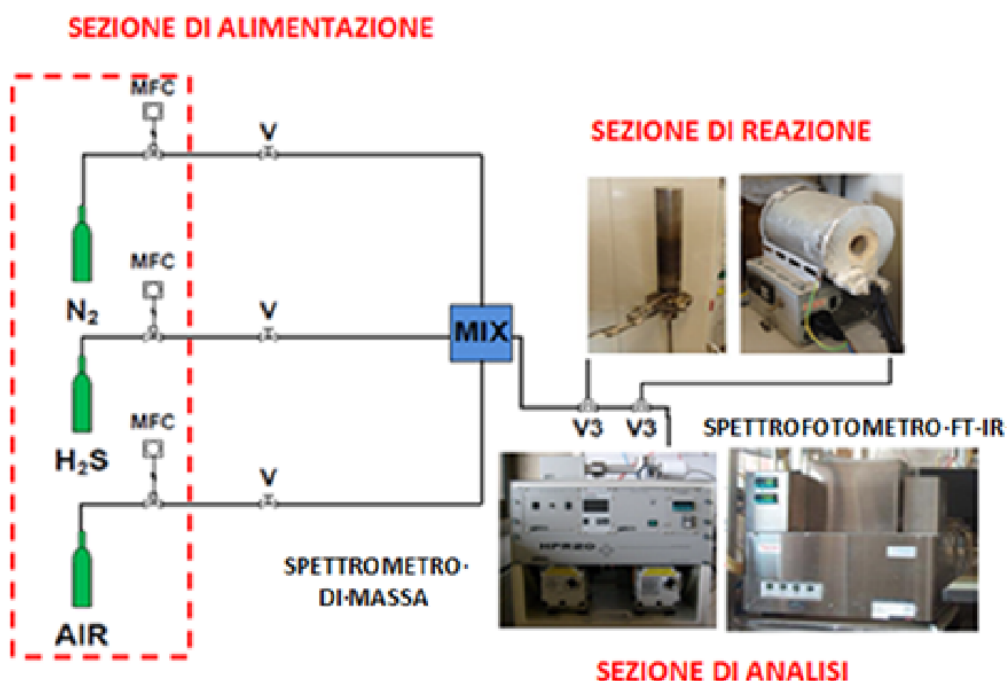
Le prove sono state condotte utilizzando un impianto da laboratorio, il cui schema è riportato nella Figura 5. La descrizione dell'impianto, presente nel sopraindicato rapporto RdS/2013/175, viene di seguito ripetuta per comodità del lettore.

I tubi utilizzati per il trasporto dei gas sono in acciaio con un diametro esterno di 1/4". I collegamenti sono realizzati mediante raccordi Swagelok e valvole a sfera a 4 vie.

Il sistema di alimentazione prevede tre linee distinte: una per l'alimentazione della miscela H₂S-N₂, un'altra per l'alimentazione dell'aria che occorre alla reazione di ossidazione e un'altra ancora per inviare l'azoto di diluizione.

Un sistema di valvole a tre quattro vie consente di inviare l'alimentazione al reattore e gli effluenti alla sezione di analisi, oppure in posizione di by-pass, consente di inviare N₂ di lavaggio al reattore e l'alimentazione alla sezione di analisi in modo da verificarne la composizione.

L'alimentazione dell'H₂S è realizzata mediante uno specifico riduttore di pressione montato direttamente sulla bombola, resistente alle sostanze acide e presenta una zona di lavaggio con N₂ 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.



N ₂ , H ₂ S, AIR	Gas da alimentare
MFC	Controllori di portata massica
MIX	Miscelatore
V	Valvola ad apertura manuale
V4	Valvola a quattro vie
Spettrometro di massa	Analizzatore H ₂ S, O ₂ , H ₂ O
Spettrofotometro FT-IR	Analizzatore SO ₂

Figura 5: Schema dell'impianto da laboratorio

Il reattore è realizzato in acciaio ed è costituito da un tubo lungo 210 mm e da un diametro interno di 14 mm posizionato all'interno di un forno (Figura 6).

Il forno presenta una zona isoterma di 40 mm, con una variazione di ± 1 °C. Il catalizzatore è posizionato all'interno della zona isoterma del forno.

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 H₂S ed O₂ presenti nella corrente in uscita dal reattore vengono inviati in uno spettrometro di massa HPR20 della Hiden.

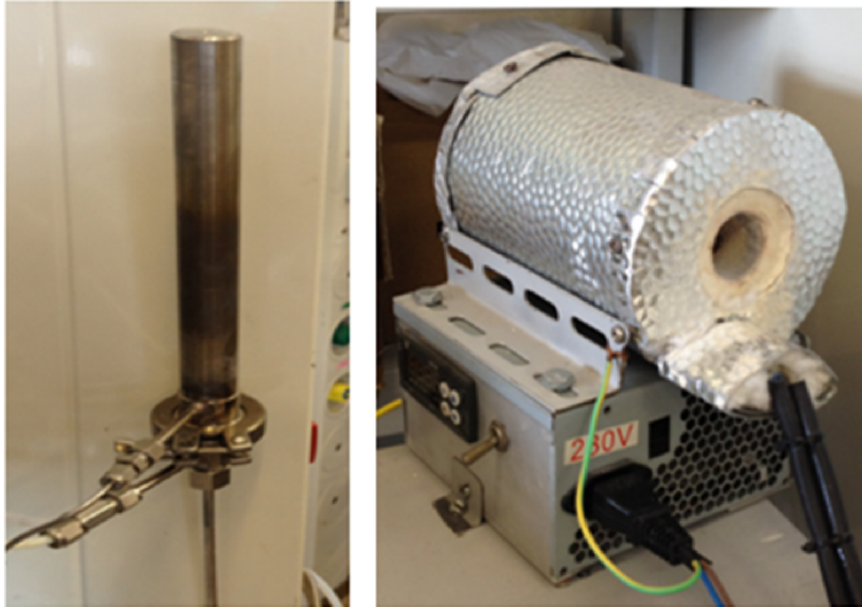


Figura 6: Rappresentazione del reattore e del forno

Per evitare che eventuali vapori di zolfo possano accidentalmente raggiungere l'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 specifica trappola che condensa selettivamente lo zolfo eventualmente presente nella corrente gassosa da analizzare. 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 °C. La concentrazione di SO₂, 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.

2.4.1 Condizioni Operative

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

- Pressione = 1 atm
- Temperatura di reazione = 80-120 °C
- Concentrazione H₂S in ingresso = 500 ppm
- Rapporto di alimentazione O₂/H₂S = 0,5-1,5
- Tempo di contatto: 40÷240 ms
- Portata totale = 400-600 Ncm³/min

2.4.2 Definizione di conversione e selettività

I risultati delle prove di attività sono riportati in termini di conversione di H₂S e selettività a SO₂ e sono espressi mediante le seguenti equazioni:

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

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

dove H₂S, e SO₂, sono rispettivamente le concentrazioni in ppm dei diversi composti.

3 RISULTATI

3.1 Tecniche di caratterizzazione

Gli spettri di diffrazione di Raggi X del supporto, della fase attiva e del catalizzatore 20% V₂O₅/CeO₂ sono riportati nella Figura 7

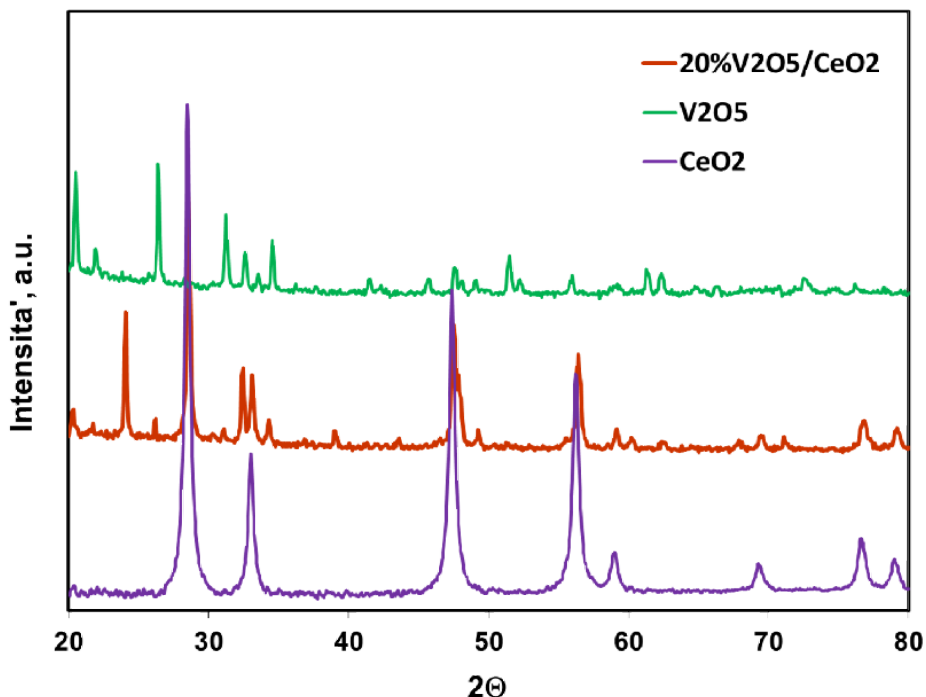
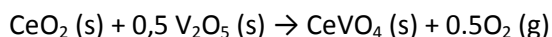


Figura 7: Spettri di diffrazione del supporto, della fase attiva e del catalizzatore

Gli spettri del supporto, osservati a $2\theta \sim 28,3^\circ, 32,8^\circ, 47,3^\circ$ and $56,1^\circ$ sono riconducibili alla struttura cristallina cubica di CeO₂ [1].

Per il catalizzatore con un carico di vanadio nominale del 20% in peso, sono stati osservati picchi riconducibili all'ortovanadato di cerio (CeVO₄) a $2\theta \sim 24^\circ, 32,4^\circ$ e $33,1^\circ$, la cui presenza potrebbe essere spiegata con la formazione della soluzione solida tra CeO₂ e specie VO_x (mono/polivanadati) presenti sulla superficie del catalizzatore secondo la seguente reazione:



la quale potrebbe essere favorita, come riportato in letteratura dalle alte temperature di calcinazione e per elevati carichi di vanadio [3].

Gli spettri Raman del supporto, della fase attiva e del catalizzatore sono riportati nella Figura 8.

Tipici picchi Raman di V₂O₅ sono stati osservati a 289, 305, 410, 530, 706, 998 cm⁻¹ e riconducibili ai modi vibrazionali di V₂O₅ cristallina [4].

Come si evince dalla figura, per il catalizzatore 20% V₂O₅/CeO₂, è possibile osservare il picco caratteristico di CeO₂ a 458 cm⁻¹ e un bassissimo contenuto di V₂O₅ cristallino a 998 cm⁻¹ [5].

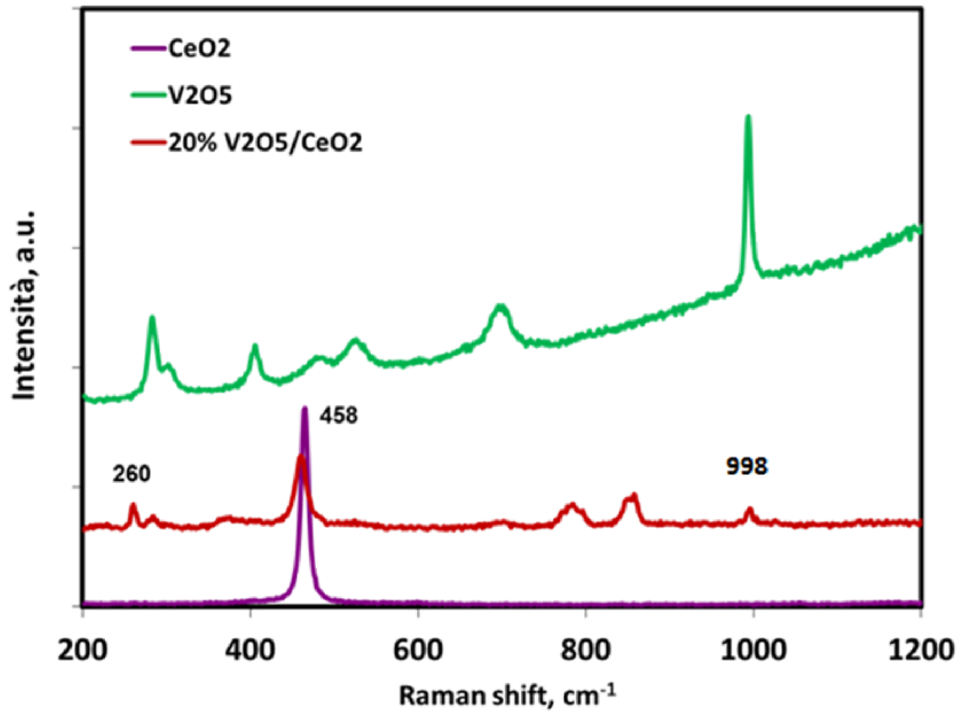


Figura 8: Spettri Raman del supporto, della fase attiva e del catalizzatore

3.2 Prove di attività catalitica

Le prove di attività catalitica sono state effettuate sul catalizzatore 20% V_2O_5/CeO_2 al fine di valutare l'efficienza di abbattimento dell' H_2S , la selettività ad SO_2 e la stabilità al variare dei seguenti parametri operativi:

- Temperatura (80 - 120 °C)
- Tempo di contatto (40-240 ms)
- Rapporto di alimentazione molare $O_2/H_2S = 0,5 - 1,5$

3.2.1 Influenza della temperatura

Nelle Figure 9, 10 e 11 è riportato l'andamento dei profili di concentrazione di H_2S e di SO_2 a 80 °C, 100 °C e 120 °C. Allo scopo di evidenziare eventuali fenomeni di disattivazione, le prove sono state condotte ad un tempo di contatto estremamente basso e pari a soli 40 ms.

La miscela di alimentazione è inviata inizialmente in by-pass al reattore per circa 30 min al fine di ottenere valori di concentrazione stabili dei reagenti; la diminuzione della concentrazione dell' H_2S e l'aumento della concentrazione dell' SO_2 denota l'invio della miscela di alimentazione al reattore.

Le prove condotte in condizioni più severe di temperatura (80-100 °C), come si evince dalle Figure 9 e 10, mostrano la tendenza del catalizzatore alla disattivazione osservabile sin dall'inizio della prova.

La conversione di H_2S , dopo 5 ore di prova, è circa pari al 35% alla temperatura di 80 °C, raggiungendo un valore prossimo al 70% a 100 °C. Relativamente alla concentrazione di SO_2 , il valore è molto basso e inferiore a 2 ppm.

Alla temperatura di 120 °C (Figura 11), il profilo di concentrazione di H_2S risulta più stabile e la conversione è sensibilmente più alta (~82%) unitamente al valore della concentrazione di SO_2 che è circa pari a 3 ppm.

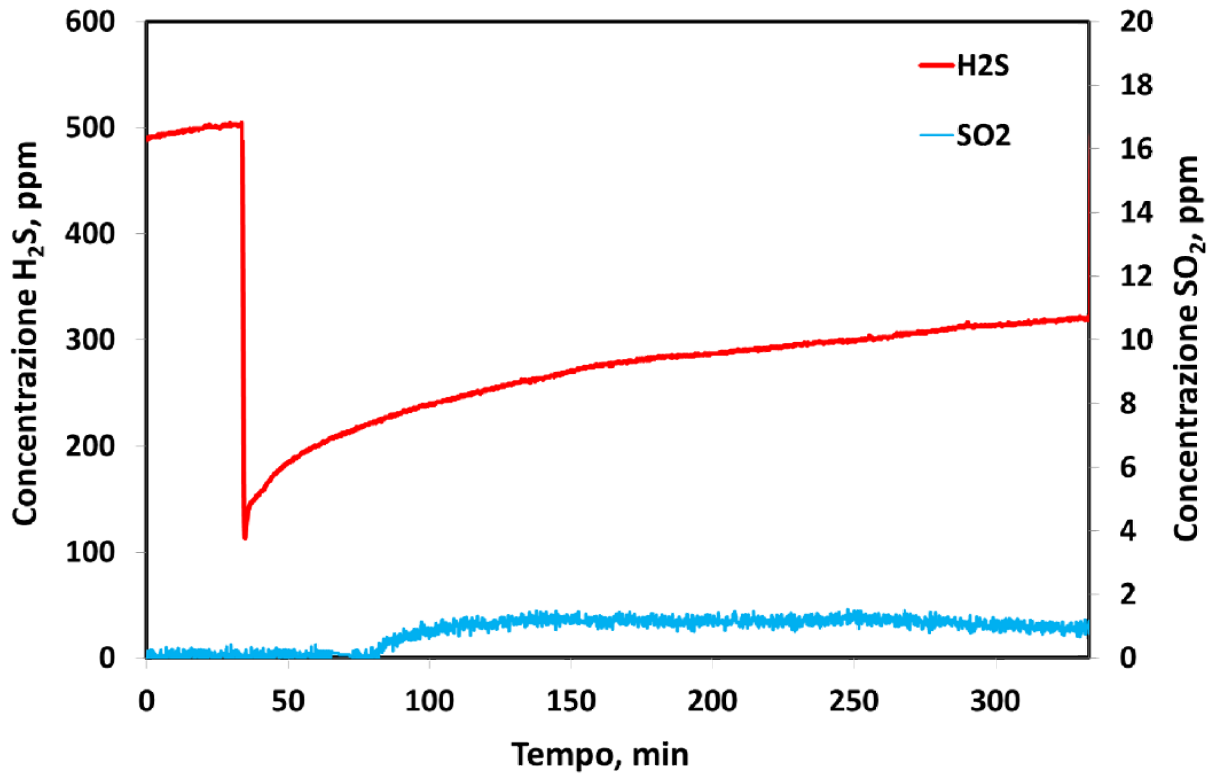


Figura 9: Prova di attività catalitica a T=80 °C ($Q_{TOT}=600$ Ncc/min, $\tau = 40$ ms, $O_2/H_2S = 0,5$)

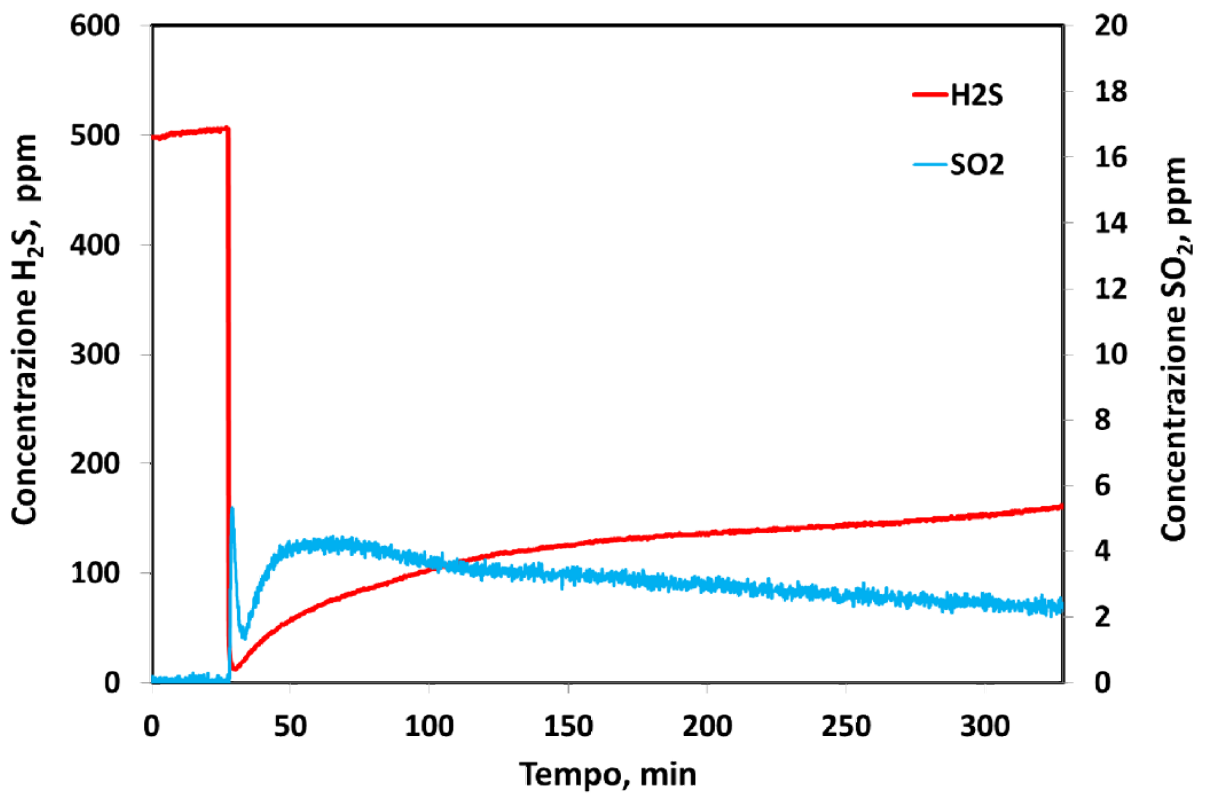


Figura 10: Prova di attività catalitica a T=100 °C ($Q_{TOT}=600$ Ncc/min, $\tau = 40$ ms, $O_2/H_2S = 0,5$)

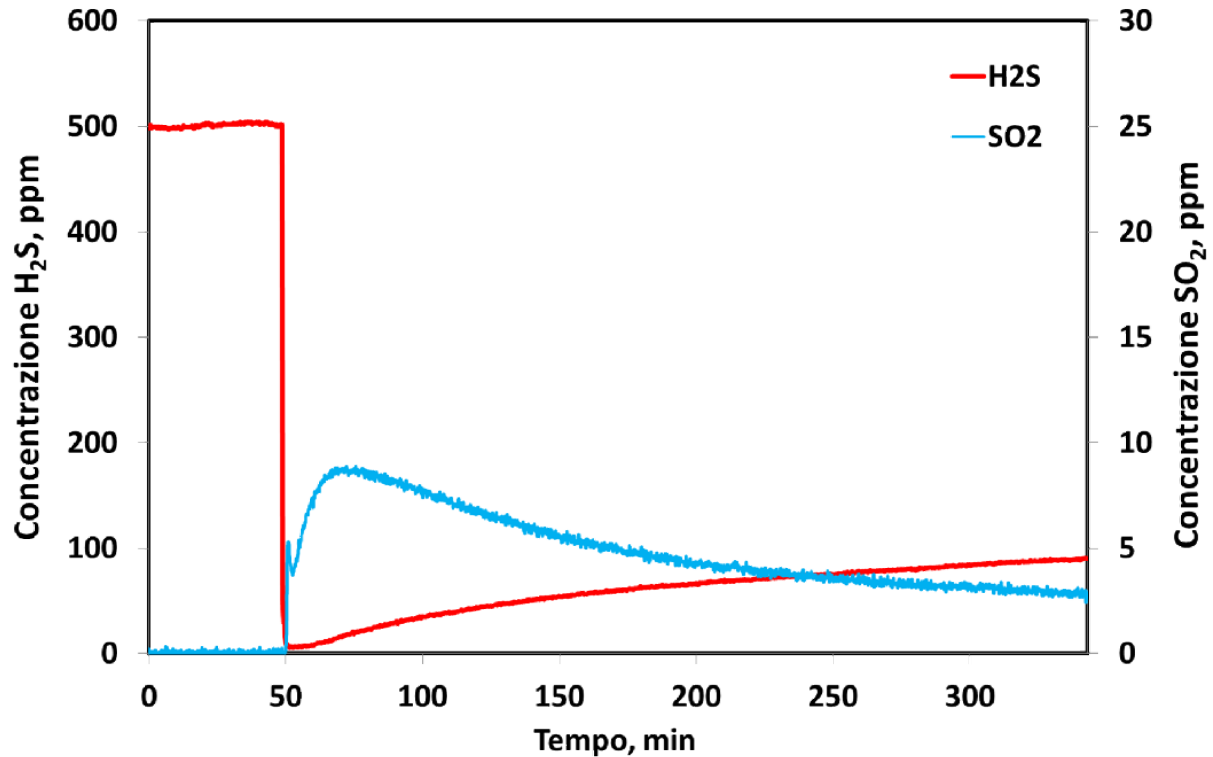


Figura 11: Prova di attività catalitica a $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($Q_{\text{TOT}}=600\text{ Ncc/min}$, $\tau = 40\text{ ms}$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} = 0,5$)

Nella Tabella 1 sono riepilogati i valori di conversione di H_2S e di concentrazione di SO_2 al variare della temperatura. Per confronto sono riportati anche i risultati ottenuti alla temperatura di $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ nelle stesse condizioni operative.

Tabella 1: Risultati riepilogativi ($x\text{ H}_2\text{S}$, $\text{SO}_2\text{ ppm}$) delle prove effettuate al variare della temperatura ($80 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 40 ms)

Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	$x\text{H}_2\text{S}$, %	SO_2 , ppm
80	36	1
100	68	2,4
120	82	3
150	96	13

Dal confronto dei dati emerge che, lavorando con un tempo di contatto basso e pari a 40 ms , buone prestazioni catalitiche in termini di conversione di H_2S (96%) sono state osservate solo a più alta temperatura ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$), in corrispondenza della quale però, si verifica anche un aumento della concentrazione di SO_2 .

3.2.2 Influenza del tempo di contatto

L'effetto del tempo di contatto sull'attività catalitica e sulla selettività del sistema ad SO_2 è stato studiato alla temperatura di $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un rapporto di alimentazione stechiometrico ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{S} = 0,5$) e una portata totale in ingresso pari a 400 Ncc/min .

Nella Tabella 2 sono riportati, per ogni valore del tempo di contatto, la velocità spaziale (GHSV) e la massa di catalizzatore caricata nel reattore.

Tabella 2: Velocità spaziale e massa di catalizzatore corrispondenti al tempo di contatto impiegato nelle prove

Tempo di contatto, ms	GHSV, h ⁻¹	Massa catalizzatore, g
40	6·10 ⁴	0,5
120	3·10 ⁴	1
240	1,5·10 ⁴	2

Nelle Figure 12 e 13 sono riportati i profili di concentrazione di H₂S e SO₂ nel corso della prova rispettivamente a 120 ms e 240 ms .

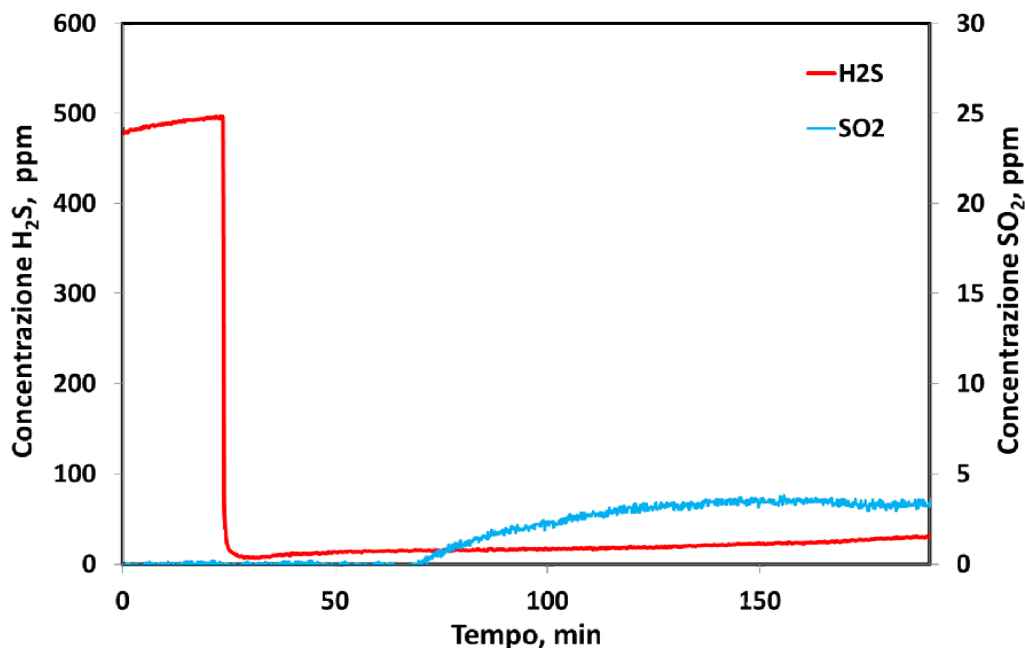


Figura 12: Prova di attività catalitica a $\tau = 120$ ms ($Q_{TOT}=400$ Ncc/min, $T=80$ °C, $O_2/H_2S = 0,5$)

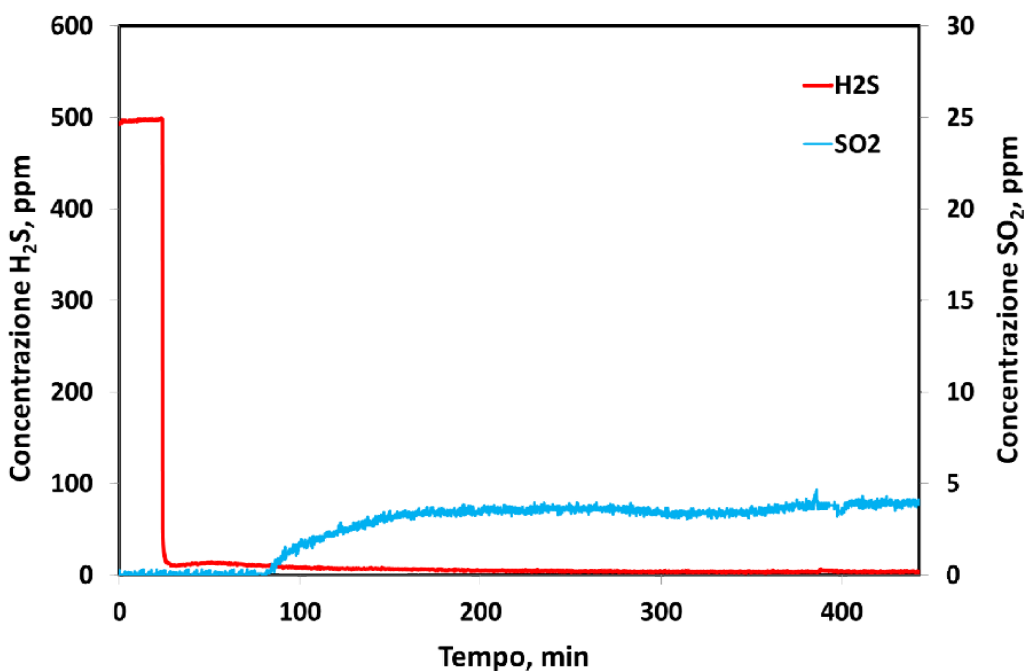


Figura 13: Prova di attività catalitica a $\tau = 240$ ms ($Q_{TOT}=400$ Ncc/min, $T=80$ °C, $O_2/H_2S =0,5$)

L'aumento del tempo di contatto da 40 ms a 120 e 240 ms ha determinato un incremento dell'attività catalitica e una bassa produzione di SO₂ durante la prova (<5 ppm), la cui formazione tra l'altro, può essere osservata dopo un circa un ora dall'inizio della prova. Inoltre, all'aumentare del tempo di contatto, si osserva anche una maggiore durata. Infatti, per $\tau = 240$ ms la conversione dell'H₂S è risultata quasi totale (99%) e nel corso dell'intera durata della prova non sono stati evidenziati fenomeni di disattivazione (Figura 13).

Di seguito sono riportati in Tabella 3 i valori riepilogativi della conversione di H₂S e della concentrazione di SO₂ in uscita in corrispondenza di ciascun tempo di contatto.

Tabella 3: Risultati riepilogativi (x H₂S, SO₂ ppm, Y SO₂) delle prove effettuate al variare del tempo di contatto (80 °C, O₂/H₂S=0,5)

Tempo di contatto, ms	xH ₂ S, %	SO ₂ , ppm	Y SO ₂ , %
40	36	1	0,6
120	94	3,3	0,7
240	99	4	0,8

Dai risultati riportati in tabella, si evince che il tempo di contatto ha avuto un effetto determinante sull'attività catalitica, comportando un incremento del valore di conversione di H₂S dal 36% a 40 ms al 99% a 240 ms, ed ha influito molto poco sulla selettività del sistema ad SO₂.

3.2.3 Influenza del rapporto di alimentazione O₂/H₂S

Le prove di attività catalitica al variare del rapporto di alimentazione O₂/H₂S tra 0,5 ed 1,5 sono state effettuate alla temperatura di 80 °C e ad un tempo di contatto pari a 240 ms.

Nella figura seguente (Figura 14) è riportato l'andamento della prova condotta con un rapporto di alimentazione O₂/H₂S = 1, ossia alimentando la stessa concentrazione di H₂S e O₂ in ingresso pari a 500 ppm.

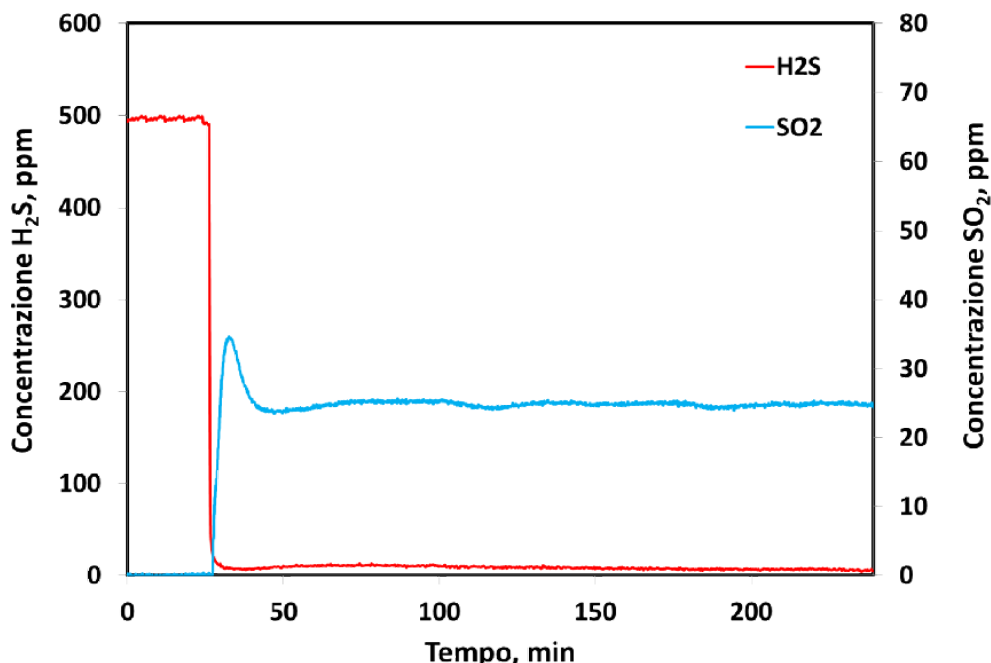


Figura 14: Prova di attività con rapporto di alimentazione O₂/H₂S = 1 (T=80 °C, $\tau = 240$ ms)

I profili di concentrazione relativi all'H₂S e all'SO₂ risultano piuttosto stabili nel corso della prova; in particolare la conversione di H₂S è quasi totale sin dall'inizio della prova, mentre risulta abbastanza modesta la formazione di SO₂, la cui concentrazione è stata pari a 25 ppm.

Un andamento analogo è stato ottenuto anche in presenza di un eccesso di ossigeno ancora più alto e pari $O_2/H_2S = 1,5$. I risultati di tale prova sono riportati nella Figura 15.

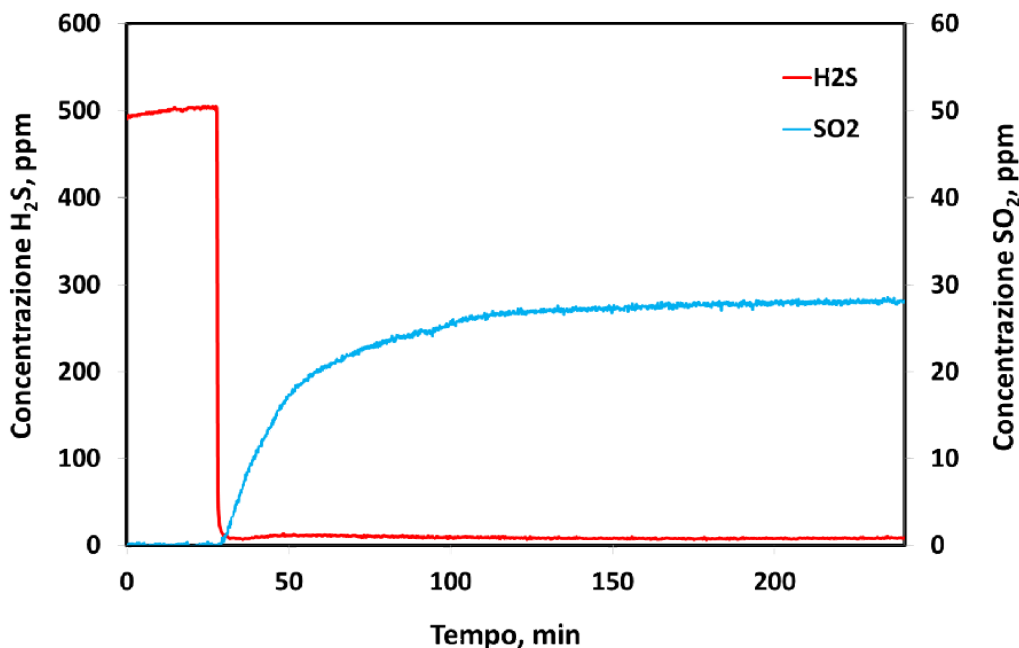


Figura 15: Prova di attività con rapporto di alimentazione $O_2/H_2S = 1,5$ ($T=80\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 240\text{ ms}$)

Anche in questo caso la conversione di H_2S assume un valore costante e pressoché totale durante tutta la prova, mentre il valore della concentrazione di SO_2 in uscita è stato di 28 ppm, leggermente più alto del valore ottenuto con il rapporto $O_2/H_2S = 1$.

Tabella 4: Dati di riepilogo (x_{H_2S} , SO_2 ppm, y_{SO_2}) al variare del rapporto di alimentazione O_2/H_2S

O_2/H_2S	x_{H_2S} , %	SO_2 , ppm	Y_{SO_2} , %
0,5	99	4	0,8
1	99	25	5
1,5	98,2	28	5,7

L'analisi dei dati sperimentali ottenuti al variare del rapporto di alimentazione O_2/H_2S (Tabella 4) ha evidenziato che si ha un significativo incremento della concentrazione di SO_2 solo passando dal valore stechiometrico a valori superiori. Ulteriori incrementi non apportano significativi aumenti della formazione di SO_2 , mentre la conversione di H_2S non cambia in quanto già all'equilibrio.

3.3 Prova di durata

La prova di stabilità è stata effettuata sul catalizzatore 20% V_2O_5/CeO_2 nelle seguenti condizioni operative : temperatura ($T=80\text{ }^\circ\text{C}$), tempo di contatto ($\tau=240\text{ ms}$) e rapporto di alimentazione ($O_2/H_2S = 1$).

Nella Figura 16 sono riportati i profili di concentrazione dell' H_2S e di SO_2 nel corso della prova che ha avuto una durata complessiva di 30 ore. La prova, nella sua integralità è costituita da due differenti prove condotte in due giorni consecutivi, una della durata di 7 ore e l'altra di 23 ore.

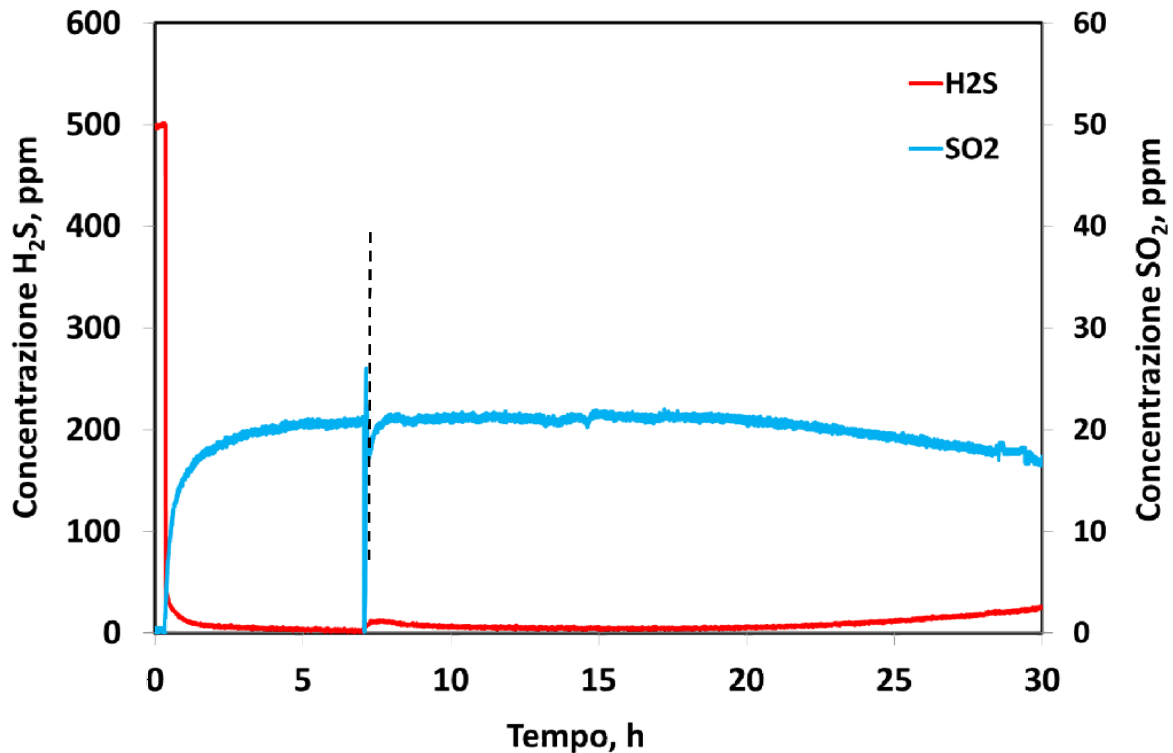


Figura 16: Prova di durata per il catalizzatore 20% V_2O_5/CeO_2 a $T= 80\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=240\text{ ms}$, $O_2/H_2S= 1$

Il catalizzatore è risultato molto attivo nelle prime 20 ore di prova come si evince dagli andamenti delle concentrazioni di H_2S e SO_2 che sono stati piuttosto stabili; la conversione di H_2S è risultata quasi totale, mentre la concentrazione di SO_2 in uscita è stata di 20 ppm.

Una lieve tendenza alla disattivazione, è stata osservata dopo circa 25 ore di prova, rivelata dall'aumento della concentrazione dell' H_2S in uscita e dalla diminuzione della concentrazione di SO_2 prodotta.

Tale fenomeno è probabilmente legato alla deposizione dello zolfo sulla superficie del catalizzatore che, alla temperatura di $80\text{ }^\circ\text{C}$, rimane condensato sulla superficie bloccando i siti attivi. Inoltre, in queste condizioni, l'accumulo di zolfo nel letto catalitico determina anche un aumento continuo delle perdite di carico.

Al termine delle 30 ore, la conversione finale di H_2S ha assunto un valore pari al 95%, mentre il valore della concentrazione di SO_2 è stato circa pari a 17 ppm.

Per confronto, la prova di durata è stata effettuata anche alla temperatura di $120\text{ }^\circ\text{C}$ nelle stesse condizioni operative. L'andamento delle concentrazioni di H_2S e SO_2 sono mostrati nella Figura 17.

A tale temperatura, come si evince dai profili di concentrazione di H_2S e SO_2 , non si osserva alcuna tendenza alla disattivazione del catalizzatore. La conversione di H_2S è superiore al 99% per tutto il corso della prova, mentre la concentrazione finale di SO_2 è stata di circa pari a 80 ppm, corrispondente ad un valore di selettività pari al 16%. L'incremento della temperatura da $80\text{ }^\circ\text{C}$ a $120\text{ }^\circ\text{C}$ ha comportato un considerevole aumento della concentrazione di SO_2 in uscita dal reattore, la cui formazione inizia ad essere particolarmente favorita a tale temperatura.

Pertanto, sulla base dei risultati ottenuti, per evitare la disattivazione del catalizzatore per lunghi tempi di prova, è preferibile lavorare ad una temperatura di almeno $120\text{ }^\circ\text{C}$ in modo tale da consentire allo zolfo di abbandonare la superficie.

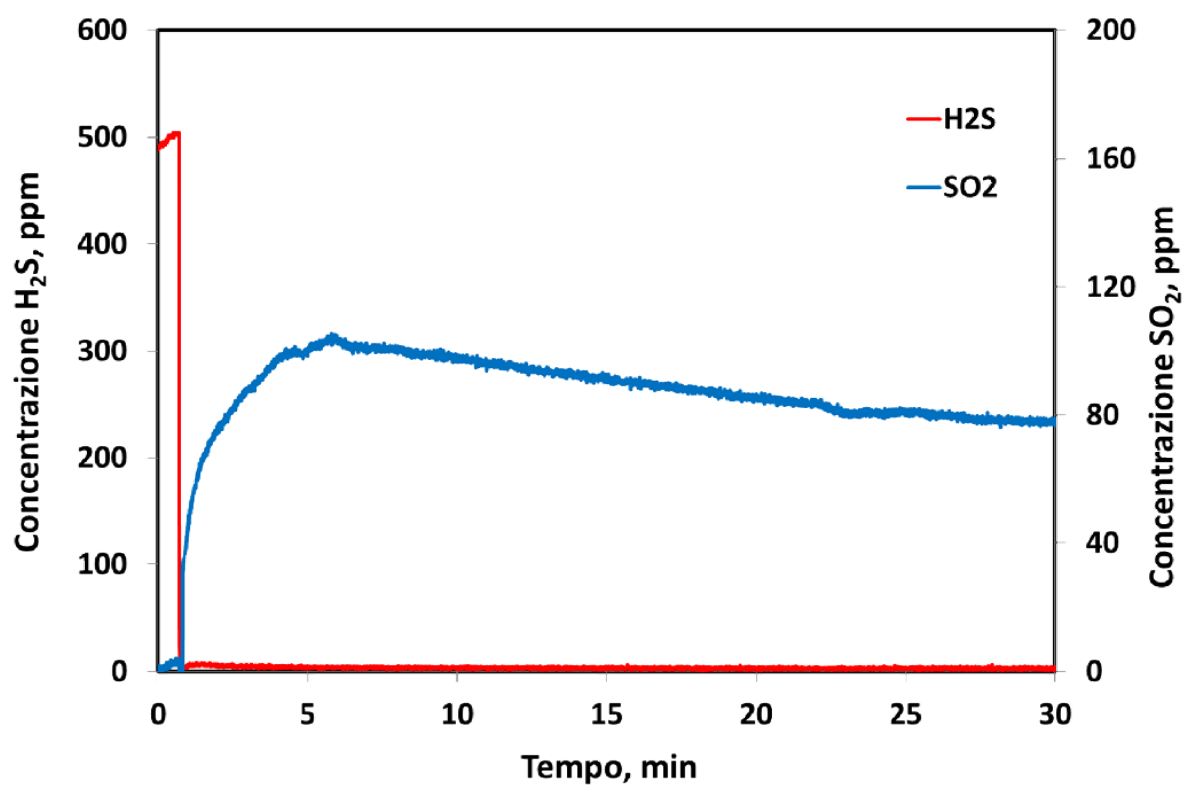


Figura 17: Prova di durata per il catalizzatore 20%V₂O₅/CeO₂ a T= 120 °C, τ = 240 ms, O₂/H₂S= 1

4 Conclusioni

Le attività di ricerca svolte in questa annualità hanno riguardato la preparazione di catalizzatori in polvere V_2O_5/CeO_2 per l'ossidazione parziale selettiva di H_2S presente nel biogas a bassa temperatura.

Sono stati preparati catalizzatori con un carico nominale di fase attiva pari al 20%, successivamente caratterizzati mediante le tecniche di diffrazione di raggi X e spettroscopia Raman, che hanno evidenziato le specie VO_x presenti sul catalizzatore e responsabili dell'attività catalitica. In particolare, dagli spettri Raman, è stata riscontrata la presenza dell'ortovanadato di cerio ($CeVO_4$), probabilmente formatasi per reazione tra V_2O_5 e CeO_2 durante la fase di calcinazione del catalizzatore e di alcune forme cristalline di V_2O_5 , probabilmente specie attive e selettive per la reazione di interesse.

Le prove di attività catalitica sono state effettuate al variare dei principali parametri operativi di temperatura, tempo di contatto e rapporto di alimentazione.

L'influenza della temperatura è stato studiato nell'intervallo di 80-120 °C, utilizzando un rapporto di alimentazione stechiometrico e una massa di catalizzatore pari a 0,5 g, corrispondente ad un tempo di contatto di 40 ms. I risultati hanno evidenziato, soprattutto ad 80 °C, una bassa efficienza di conversione dell' H_2S e una forte tendenza alla disattivazione a causa di un tempo di contatto troppo basso per una reazione che a tale temperatura si svolge con una cinetica piuttosto lenta.

A tal punto, le prove sono state condotte alla temperatura di 80 °C al variare del tempo di contatto da 40 ms a 240 ms; le migliori prestazioni catalitiche sono state ottenute al tempo di contatto maggiore per il quale la concentrazione di SO_2 è stata di circa 4 ppm e la conversione di H_2S prossima al 100%.

L'effetto del rapporto di alimentazione (O_2/H_2S) da 0,5 a 1,5 è stato studiato alla temperatura di 80°C e utilizzando un tempo di contatto di 240 ms. L'eccesso dell'ossigeno in alimentazione non ha provocato effetti drammatici sulla selettività del sistema ad SO_2 a tale temperatura: infatti la massima concentrazione di SO_2 ottenuta impiegando un rapporto $O_2/H_2S=1,5$ è stata di circa 28 ppm, corrispondente ad una selettività del 5%. La conversione di H_2S , in queste condizioni di rapporto di alimentazione superiore allo stechiometrico, è risultata praticamente totale.

Infine, è stata condotta una prova di durata di 30h sul catalizzatore 20% V_2O_5/CeO_2 nelle condizioni operative di temperatura di 80 °C, tempo di contatto pari a 240 ms e rapporto $O_2/H_2S = 1$.

Un'apparente disattivazione è stata osservata dopo circa 20 ore di prova imputabile alla deposizione dello zolfo sulla superficie del catalizzatore che determina l'occlusione dei siti attivi disponibili all' H_2S nel corso del tempo. Tale fenomeno non è stato riscontrato effettuando la stessa prova alla temperatura di 120 °C, perché la temperatura più alta consente allo zolfo di abbandonare la superficie del catalizzatore.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] Palma ,V., Barba, D., Ciambelli, P., "Selective Oxidation of H₂S to Sulphur from Biogas on V₂O₅/CeO₂ Catalysts", Chemical Engineering Transactions, (2013), 32, pp. 631-636.
- [2] Gu, X., Jiazen, Ge J., Zhang, H., Aurox, A., Shen J., "Structural, redox and acid - base properties of V₂O₅/CeO₂ catalyst", Thermochimica Acta, 451, (2006), pp.84-93.
- [3] W. Daniella, A. Ponchela,, S. Kubaa, "Characterization and catalytic behavior of VOx–CeO₂ catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane", Topics in Catalysis, 20, (2002), pp. 1-4.
- [4] Holgrado, J.P., Soriano, M.D., Jimenez, J., (2010), "Operando XAS and Raman study on the structure of a supported vanadium oxide catalyst during the oxidation of H₂S to sulphur", Catalysis Today, 155, (2010), pp. 296-301.
- [5] M.D.Soriano, J.Jimenez-Jimenez, "Selective oxidation of H₂S to sulphur over vanadia supported on mesoporous zirconium phosphate heterostructure", App. Catal.B, 92, (2009), pp.271-279.

Breve Curriculum del Gruppo di Ricerca

Prof. Vincenzo Palma

Il prof. Vincenzo Palma, attualmente Professore Associato di Chimica Industriale e Tecnologica (SSD ING/IND 27), si è laureato nel 1991 in Chimica Industriale con il massimo dei voti, presso l'Università degli Studi di Napoli "Federico II" discutendo una tesi sperimentale dal titolo "Studio di un catalizzatore a base di Cu/K/V per l'abbattimento catalitico del particolato carbonioso".

Dal Settembre 1995 ad Ottobre 2005 è stato ricercatore di Chimica Industriale presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica e Alimentare dell'Università degli Studi di Salerno.

Dal 5 Ottobre 2005 è in servizio presso lo stesso Dipartimento di Ingegneria Chimica e Alimentare dell'Università degli Studi di Salerno in qualità di professore associato ed è titolare dei corsi di Chimica Industriale e di Catalisi Industriale del C.d.S. in Ingegneria Chimica della stessa Facoltà.

La sua attività di ricerca si svolge essenzialmente nel campo della catalisi eterogenea, con particolare attenzione sia ai processi catalitici di abbattimento di inquinanti gassosi provenienti dai processi di combustione di combustibili fossili, sia all'intensificazione di processo nella conversione di idrocarburi per la produzione di gas di sintesi.

L'attività scientifica nel corso degli anni si è ampliata su diversi argomenti, quali lo studio della combustione catalitica e non di carboni e di loro miscele, lo studio di catalizzatori monolitici a base di perovskiti per la reazione di combustione catalitica di metano, la caratterizzazione cinetica di monoliti commerciali per la reazione di riduzione catalitica selettiva di NOx (processo SCR) e lo sviluppo, a partire dalla formulazione del catalizzatore in polvere, di filtri catalitici per l'abbattimento di particolato carbonioso emesso da bruciatori di gasolio e da motori Diesel. Più recentemente, una parte delle attività ha considerato l'applicazione delle microonde alla catalisi eterogenea, in particolare è stata studiata la rigenerazione assistita di filtri ceramici, catalitici e non, impiegati nella filtrazione del particolato carbonioso.

Successivamente, lo studio si è rivolto anche ai processi catalitici di conversione degli idrocarburi per la produzione di idrogeno, con particolare attenzione ai processi di reforming autotermico di idrocarburi leggeri e allo steam reforming di etanolo a bassa temperatura.

Ing. Daniela Barba

L'Ing Daniela Barba, si è laureata nel 2010 in Ingegneria Chimica con il massimo dei voti, presso l'Università degli Studi di Salerno discutendo una tesi sperimentale dal titolo "Screening di catalizzatori per l'abbattimento di H₂S da biogas da alimentare a celle a combustibile a carbonati fusi".

Immediatamente dopo il conseguimento della laurea, lavora come collaboratore scientifico presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Salerno, sotto la guida del Prof. Vincenzo Palma.