



Ricerca di Sistema elettrico

Studio sperimentale della reazione di ossidazione parziale selettiva di H_2S a zolfo a bassa temperatura mediante attivazione fotocatalitica

Vincenzo Palma, Diana Sannino, Vincenzo Vaiano

STUDIO SPERIMENTALE DELLA REAZIONE DI OSSIDAZIONE PARZIALE SELETTIVA DI H₂S A ZOLFO A BASSA TEMPERATURA MEDIANTE ATTIVAZIONE FOTOCATALITICA

V. Palma, D. Sannino, V. Vaiano (Dipartimento di Ing. 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: Vito 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.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PROVE DI ATTIVITÀ FOTOCATALITICA.....	7
2.1 IMPIANTO DI LABORATORIO.....	7
2.2 CONDIZIONI OPERATIVE.....	8
3 RISULTATI.....	9
4 CONCLUSIONI.....	14
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	15

Sommario

L'Università di Salerno in passato ha studiato sistemi fotocatalitici in grado di rimuovere l'idrogeno solforato, per cui si è voluto approfondire tale ricerca in modo da verificare che l'ulteriore soluzione al problema della richiesta di una maggiore selettività verso l'ossidazione dell' H_2S a S e non a SO anche in condizioni di eccesso di ossigeno ed a temperature inferiori a 100 °C. Pertanto, si intende perseguire due linee di ricerca sperimentale rivolte entrambe ad estendere l'intervallo di operatività di tali catalizzatori a temperature minori, e in presenza di rapporti ossigeno/ H_2S maggiori di 0,5. In questo rapporto vengono descritti i test effettuati in un reattore fotocatalitico a letto fluido per verificare la possibilità di superare i limiti termodinamici di conversione e selettività individuati con le prove fatte nell'ambito del presente PAR 2013 sempre nel Dipartimento di Ingegneria industriale dell'Università di Salerno, descritte nel report RdS/PAR2013/236, eseguite con gli stessi catalizzatori a base di $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ a temperature tra gli 80 ed i 120 °C, con l'obiettivo di abbassare la temperatura operativa a valori inferiori.

In particolare, con questa attività di ricerca è stata valutata la possibilità di applicare un sistema fotocatalitico per l'abbattimento dell' H_2S in biogas. Lo studio è stato condotto determinando l'attività e la selettività sotto irradiazione di radiazioni UV del catalizzatore a base di $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ sopra menzionato. Per la realizzazione delle prove è stato impiegato un fotoreattore a letto fluido appositamente realizzato in acciaio, dotato di guarnizioni in grafite. Il reattore è stato illuminato da quattro lampade UV con una lunghezza d'onda della radiazione emessa di 365 nm, posizionate in prossimità delle pareti esterne del reattore e realizzate in pyrex. I risultati sperimentali hanno evidenziato una parziale conversione dell' H_2S ed una diminuzione della concentrazione di SO_2 alla temperatura di 50 °C e 65 °C. In tutte le condizioni operative investigate, sono stati evidenti fenomeni di disattivazione del catalizzatore, probabilmente legati all'adsorbimento e successiva ossidazione dell'anidride solforosa SO_2 sul supporto del catalizzatore, con formazione di solfati stabili difficilmente desorbibili. I risultati hanno quindi dimostrato che allo stato attuale, operando in presenza di radiazioni UV, senza apportare modifiche sostanziali alla sua composizione, non è possibile estendere verso le basse temperature l'attività del sistema $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$, ma per rendere più efficace tale soluzione, sarebbe necessario sviluppare uno specifico fotocatalizzatore, modificando innanzitutto la natura del supporto, in modo da renderlo capace di fotoattivare le molecole di H_2S adsorbite sulla sua superficie.

1 Introduzione

L'abbattimento dei composti odorosi (e più in generale di sostanze inquinanti) tramite ossidazione fotocatalitica è una tecnologia relativamente giovane, che ha visto la luce sul finire degli anni '70. Il principio base è costituito dall'impiego di una fonte di radiazioni di opportuna lunghezza d'onda e di un semiconduttore in veste di catalizzatore.

Il catalizzatore maggiormente impiegato è il biossido di titanio (TiO_2). Quando questo materiale è irradiato con fotoni di lunghezza d'onda minore di 385 nm, l'energia di "band gap" (3,2 eV) è superata ed un elettrone è promosso dalla banda di valenza alla banda di conduzione. Il risultato è la formazione di un elettrone libero e di una "lacuna elettronica" (electron-hole pair) che partecipano a reazioni chimiche.

Alcuni dei molti vantaggi sono:

- elevata efficienza di abbattimento a temperatura ambiente;
- non sono necessari combustibili ausiliari o additivi chimici;
- è possibile l'ossidazione completa dei sostanze inquinanti ad anidride carbonica ed acqua, senza l'inconveniente costituito dalla formazione di CO ed NO_x;
- i catalizzatori di solito impiegati sono economici (TiO_2 - ZnO);
- è applicabile ad un largo numero di composti organici;
- l'attività del catalizzatore è di difficile inibizione;
- è applicabile impiegando lampade UV a bassa potenza.

Le reazioni fotocatalitiche possono avvenire in fase omogenea o in fase eterogenea [1]. Nella fotocatalisi omogenea non è impiegato alcun catalizzatore solido; l'abbattimento degli inquinanti organici avviene per mezzo di ossidanti come l'ozono (O_3) ed il perossido d'idrogeno (H_2O_2), cui va accoppiato l'effetto delle radiazioni ultraviolette [2].

La tecnologia della fotocatalisi eterogenea è basata sull'impiego di un semiconduttore. I semiconduttori sono sostanze di natura cristallina che presentano, alle temperature ordinarie, una resistività intermedia tra quella delle sostanze conduttrici e quella delle sostanze isolanti. Queste sostanze sono caratterizzate da un salto di energia ristretto tra le bande di valenza e di conduzione.

L'assorbimento di una quantità di energia luminosa maggiore o uguale a quella corrispondente al salto di banda del semiconduttore (E_{bg}), dà luogo ad un trasferimento improvviso di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione ed alla conseguente creazione di lacune elettroniche (h^+) nella banda di valenza [3]. Tale trasferimento di carica introduce condizioni di non equilibrio che portano alla riduzione o all'ossidazione delle specie adsorbite sulla superficie del semiconduttore. La coppia elettrone-lacuna può evolvere in differenti modi: può ricombinarsi con emissione di energia termica e/o luminescenza; reagire con una specie accettore (A) o donatore (D) di elettroni dando luogo ad un processo riduttivo o ossidativo rispettivamente [4].

Molti dei materiali solidi che hanno effetto ai fini fotocatalitici, esibiscono le loro principali transizioni elettroniche nella regione del vicino ultravioletto (UVA) dello spettro elettromagnetico [5].

Il semiconduttore più utilizzato e più attivo nei processi fotocatalitici inerenti l'abbattimento dei composti solforati, è il biossido di titanio. Ciò è dovuto alla sua foto-stabilità, al suo basso costo, al suo non elevato salto energetico (3,03 eV per il rutilo, 3,20 eV per l'anatasio) ed al fatto che esso non presenta alcun fenomeno tossicologico.

Molti composti organici solforati sono stati trattati con processi fotocatalitici basati sull'impiego del biossido di titanio, sia in fase gassosa, sia in soluzione. La quasi totalità di questi processi porta all'abbattimento completo delle sostanze organiche. A. V. Vorontsov et al. [6] hanno sottoposto ad ossidazione fotocatalitica, in un reattore di tipo slurry impiegando quattro tipo di biossido di titanio depositato sulle pareti interne, dietilsolfuro con concentrazione compresa nell'intervallo 100-400 ppm. Le misure sperimentali hanno mostrato una conversione iniziale del 90% e una disattivazione dei catalizzatori impiegati.

Fra le principali sostanze trattate con catalizzatori a base di TiO_2 , ai fini dell'abbattimento sia in sistemi di tipo slurry sia in reattori eterogenei gas-solido a letto fisso ricordiamo il dietilsolfuro, l'idrogeno solforato [7], dimetil-tiofene [8], composti solforati eterociclici [9], dietilsolfuro e dimetildisolfuro [10]. È stata inoltre evidenziata la possibilità di ossidare fotocataliticamente mercaptani in soluzione acquosa impiegando biossido di titanio [11,16] in fotoreattori a letto fisso.

Recentemente è stata verificata l'efficacia di reattori fotocatalitici a letto fluido nella riduzione di ossidi di azoto (NO_x) [12-13] e nella ossidazione di sostanze organiche [14, 15, 17].

In generale, un fotoreattore a letto fluidizzato [18] presenta migliori prestazioni, fornendo un buon controllo della temperatura ed elevate velocità di trasferimento di calore. Per questi motivi questo tipo di reattore può essere una buona alternativa ai reattori slurry e ai reattori a letto fisso, ma la caratteristica che lo fa preferire, nelle reazioni fotocatalitiche, a tutti gli altri reattori è la capacità di garantire un elevato assorbimento della radiazione unito ad un basso scattering della stessa.

Lo scopo della presente attività di ricerca è quello di valutare l'attività e la selettività sotto irradiazione UV dei catalizzatori individuati precedentemente a base di $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ nell'intervallo di temperatura 50-65 °C. A tale scopo, i catalizzatori $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ in polvere sono stati provati in un fotoreattore a letto fluido ad alta efficienza di illuminazione, specificamente adattato alla attività di ricerca condotta.

2 Prove di attività fotocatalitica

Le prove di attività fotocatalitica sono state eseguite su un impianto realizzato nel laboratorio di Chimica Industriale presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Salerno.

2.1 Impianto di laboratorio

L'impianto è costituito da tre parti:

- sezione di alimentazione;
- sezione di reazione;
- sezione di analisi.

I tubi utilizzati per il trasporto dei gas sono realizzati in parte in teflon e in parte in acciaio inox con diametro esterno di un quarto di pollice (1/4"). I collegamenti sono realizzati mediante raccordi ad alta tenuta Swagelok e valvole a sfera a due o tre vie della Nupro, in acciaio inox, per evitare l'adsorbimento dei reagenti sulle pareti. 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.

Tutti i gas sono stati forniti dall'azienda SOL Spa, ed hanno un grado di purezza cromatografico. Per alimentare la portata desiderata di ogni gas sono stati impiegati tre controllori-misuratori di flusso di massa (mass flow controller, MFC) prodotti dalla Brooks e dalla Bronkhorst, in grado di realizzare il flusso richiesto anche in presenza di perdite di carico sino a $\Delta P=3$ atm.

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 N₂ di lavaggio al reattore e l'alimentazione alla sezione di analisi in modo da verificarne la composizione.

E' da sottolineare che non è stato possibile utilizzare il reattore preesistente nel laboratorio in quanto le guarnizioni di tenuta erano realizzate in silicone, materiale non resistente alla presenza di gas acidi quali H₂S e SO₂. Per tale motivo è stato necessario riprogettare il reattore fotocatalitico a letto fluido in acciaio, dotandolo di guarnizioni in grafite con flange di tenuta. In particolare, le flange di tenuta delle pareti in vetro sono state appositamente realizzate in acciaio speciale per limitare i fenomeni di corrosione dovuti alla presenza di H₂S nella fase gassosa. La riprogettazione, la realizzazione ed il collaudo del fotoreattore hanno richiesto circa 4 mesi. Dopo la realizzazione il collaudo del reattore, è stato effettuato verificando l'inerzia, la tenuta e la resistenza di tale sistema alimentando una corrente gassosa contenente sia H₂S che SO₂ in presenza di aria alla temperatura di 65 °C, che rappresenta la massima temperatura operativa prevista dall'accordo di collaborazione.

Il reattore a letto fluido impiegato (Figura 1) ha una sezione rettangolare d'ingresso pari a 40 mm x 6 mm. Le due pareti di dimensioni maggiori, sono realizzate in Pyrex dello spessore di 2 mm.

Alla sommità del reattore la sezione si espande fino ad un massimo di 50 mm x 50 mm in modo da realizzare una forte diminuzione della velocità del gas e quindi evitare un eccessivo trasporto di particelle di catalizzatore. Il reattore è illuminato da quattro lampade UV (Philips, potenza nominale: 8 W) posizionate sulle pareti esterne del reattore. La lunghezza d'onda della radiazione emessa è di 365 nm.

Un controllore PID connesso ad un sistema di riscaldamento costituito da resistenze elettriche, posizionato direttamente nel reattore, permette di controllare la temperatura di reazione, che viene monitorata mediante l'utilizzo di una termocoppia posta all'interno del letto catalitico.

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

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.

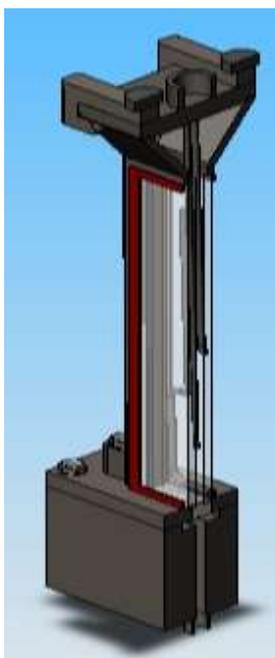


Figura 1. Schema del reattore fotocatalitico a letto fluido

2.2 Condizioni Operative

Le prove di attività fotocatalitica sono state effettuate sul catalizzatore 20% V_2O_5/CeO_2 , nelle seguenti condizioni operative:

- Pressione = 1 atm
- Temperatura di reazione = 50-65 °C
- Concentrazione H_2S in ingresso = 500 ppm
- Rapporto di alimentazione $O_2/H_2S = 0,5$
- Massa catalizzatore: 1,2 g
- Portata totale = 39-50 NL/h.

3 Risultati

In Figura 2 e Figura 3 sono riportati l'andamento della conversione di H₂S e della concentrazione di SO₂ ottenuti alla temperatura 50 °C e con una portata totale pari a 39 NL/h.

Durante la prima fase della prova il reattore non è stato illuminato, in maniera tale da poter valutare l'attività del catalizzatore in assenza di radiazioni luminose alla temperatura di 50 °C.

Infatti per i primi 150 minuti circa, è possibile osservare una chiara diminuzione della concentrazione di H₂S, legata all'inevitabile adsorbimento del reagente sulla superficie del catalizzatore e alla sua parziale conversione.

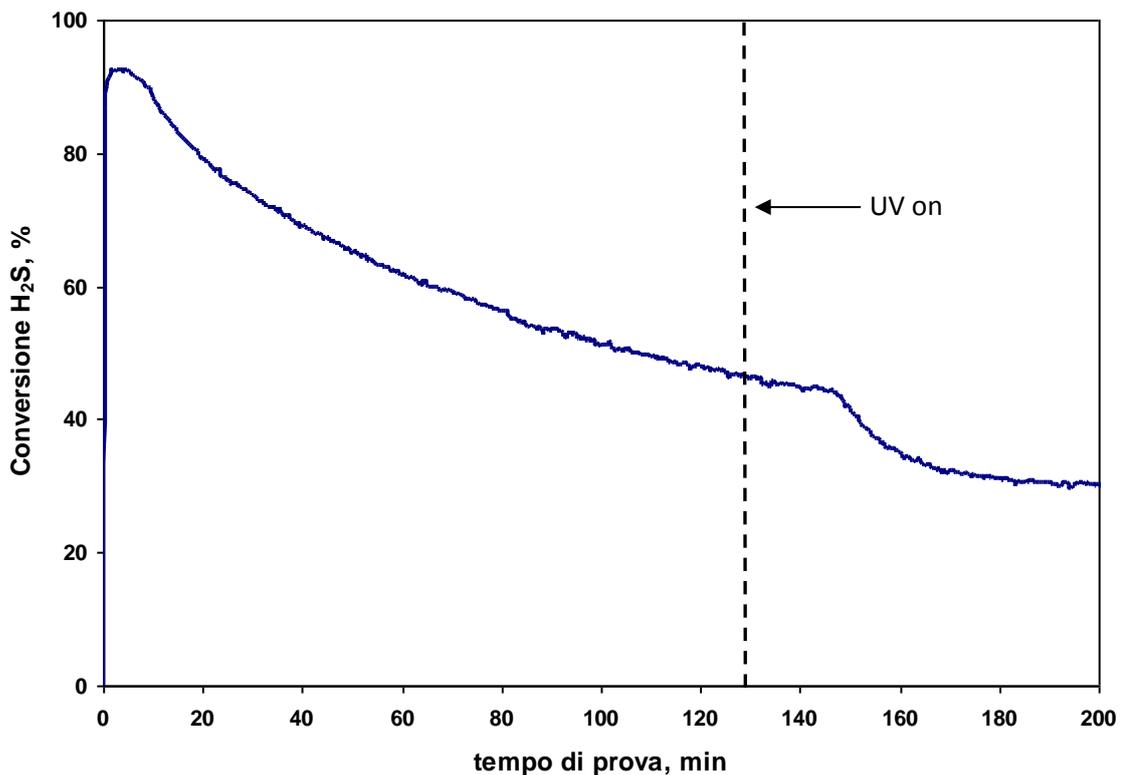


Figura 2. Andamento della conversione di H₂S in funzione del tempo di prova; portata totale: 39 NL/h; temperatura di reazione: 50 °C

L'andamento della conversione di H₂S alla temperatura di 50 °C e con 39 NL/h, ha mostrato un massimo nei primi minuti di prova, per poi decrescere lentamente raggiungendo una conversione pari 44% dopo 150 minuti. Tale andamento è sintomatico della presenza di fenomeni di disattivazione del sistema catalitico.

Per tempi superiori ai 150 min si è attivata l'irradiazione UV, e si è subito notato una piccola, ma apprezzabile diminuzione della conversione che è diminuita ulteriormente fino a ad un valore di circa il 30%, mostrando però un andamento della concentrazione di H₂S più costante nel tempo, indicando una maggiore stabilità.

È importante però osservare che, per quanto riguarda la formazione di SO₂, si è riscontrato un risultato sicuramente più interessante, come si può verificare dall'andamento della concentrazione di SO₂ in funzione del tempo riportato in Figura 3.

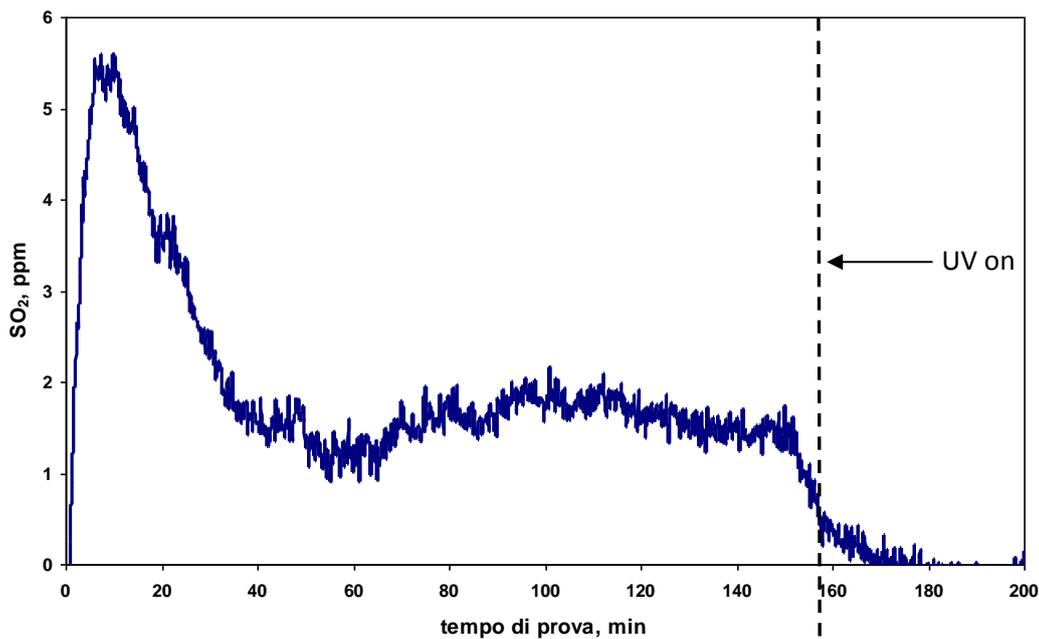
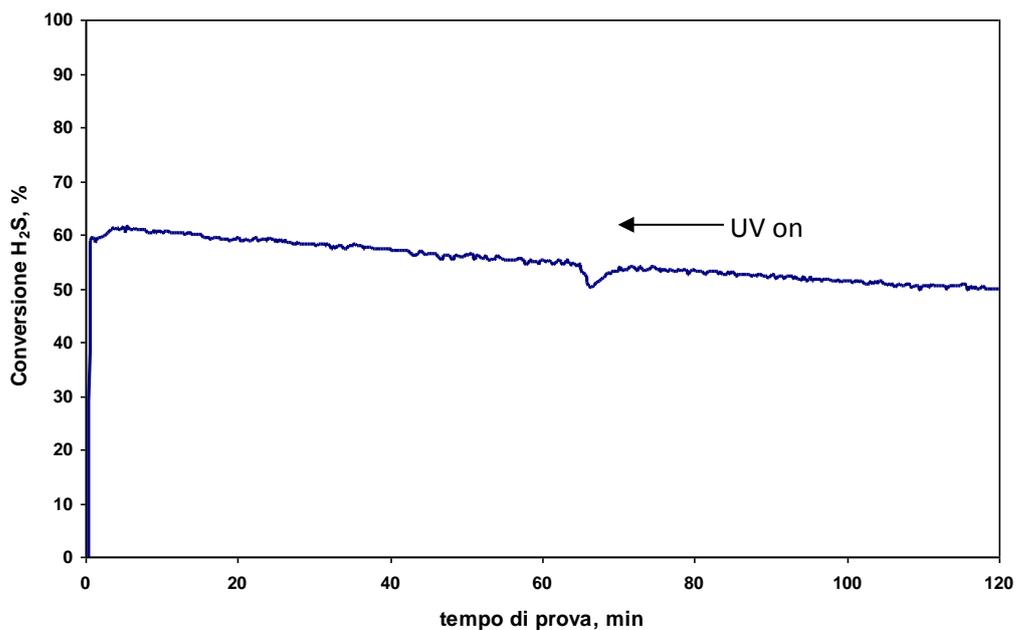


Figura 3. Andamento della concentrazione di SO₂ in funzione del tempo di prova; portata totale: 39 NL/h; temperatura di reazione: 50 °C

In assenza di radiazioni luminose, la formazione di SO₂ ha raggiunto un massimo pari a circa 9 ppm dopo 9 minuti, per poi diminuire, e si è stabilizzata dopo circa 50 min, attestandosi ad un valore pari a circa 2 ppm. All’atto della accensione della sorgente UV, la concentrazione di SO₂ è diminuita in modo repentino, fino ad un valore prossimo allo zero.

In Figura 4 e Figura 5 sono riportati l’andamento della conversione di H₂S e della concentrazione di SO₂ ottenuti alla temperatura 65 °C e con una portata totale pari a 39 NL/h.



Andamento della conversione di H₂S in funzione del tempo di prova; portata totale: 39 NL/h; temperatura di reazione: 65°C

Figura 4.

Dalla Figura 4 si riscontra che l'andamento della conversione di H_2S alla temperatura di $65\text{ }^{\circ}C$ e con 39 NL/h , in assenza di radiazioni UV ha mostrato un valore massimo nei primi minuti di prova, per poi decrescere costantemente nel tempo, raggiungendo una conversione pari circa il 55% dopo circa 1 ora. Tale andamento è in accordo con quanto osservato nella prova condotta a $50\text{ }^{\circ}C$, confermando anche in queste condizioni la presenza di una sensibile disattivazione del catalizzatore.

Successivamente all'attivazione della radiazione UV, effettuata a circa 65 min, non si è notato nessuna apprezzabile variazione della conversione, che ha invece mostrato un andamento monotono decrescente anche in queste condizioni.

Per quanto concerne la formazione di SO_2 , alla temperatura di $65\text{ }^{\circ}C$ la concentrazione di SO_2 è più elevata di quella ottenuta alla temperatura di $50\text{ }^{\circ}C$ già in condizioni di assenza della radiazione UV (dark).

All'atto della irradiazione del fotoreattore, anche in questo caso si è riscontrato un risultato più interessante rispetto al dato di conversione. Infatti, come si evince dalla Figura 5, l'andamento della concentrazione di SO_2 in funzione del tempo mostra un chiaro effetto benefico della radiazione UV, che consente una sensibile diminuzione della formazione di SO_2 . Infatti, essa è diminuita da circa 17 ppm (in assenza di radiazioni UV) a circa 9 ppm dopo 110 minuti di prova, corrispondenti a circa 35 minuti di illuminazione.

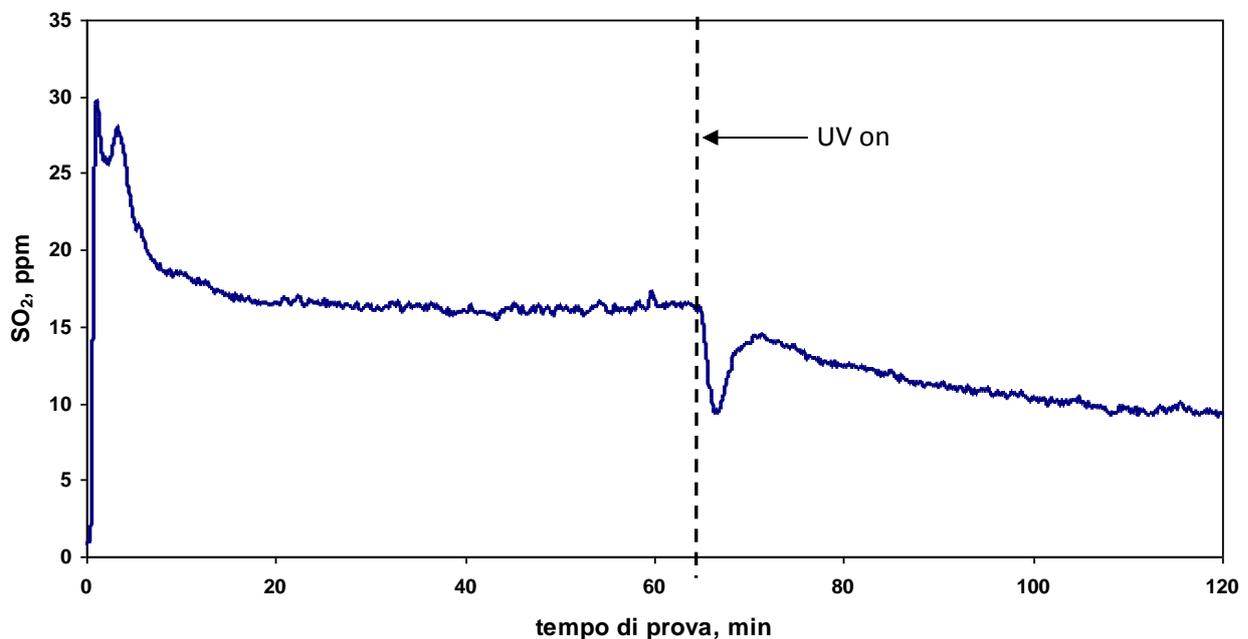


Figura 5. Andamento della concentrazione di SO_2 in funzione del tempo di prova; portata totale: 39 NL/h ; temperatura di reazione: $65\text{ }^{\circ}C$

Anche nella prova condotta alla portata di 50 NL/h i risultati hanno evidenziato un andamento qualitativo simile a quelli ottenuti alla portata di 39 NL/h , con una progressiva disattivazione sia in assenza che in presenza di radiazioni UV. In particolare, alla temperatura di $50\text{ }^{\circ}C$, dopo circa un'ora, e in assenza di radiazione UV, la conversione di H_2S è risultata pari a 39% con una produzione di SO_2 pari a circa 10 ppm.

L'accensione della sorgente di radiazioni UV è avvenuta a circa 65 min, e si può osservare che in presenza di radiazione, la conversione è diminuita fino ad un valore di circa il 29% dopo 50 minuti di illuminazione. Contestualmente la produzione di SO_2 è diminuita fino ad un valore prossimo allo zero.

In Figura 6 e Figura 7 sono riportati i dati di conversione di H_2S e selettività ad SO_2 dopo 30 minuti di reazione sia in assenza (dark) che in presenza di radiazioni ultraviolette per entrambe le portate investigate.

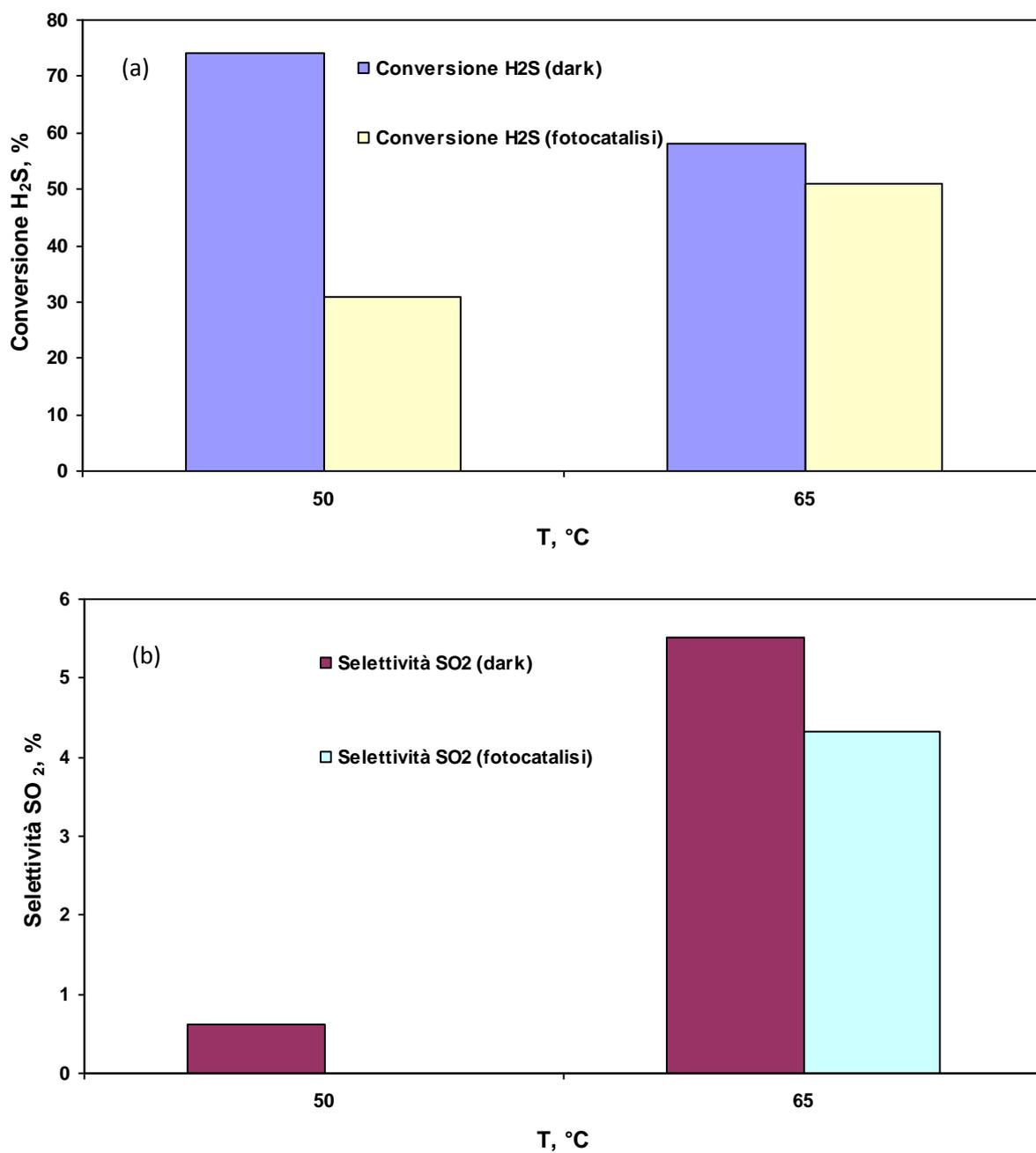


Figura 6. Conversione H₂S (a) e selettività ad SO₂ (b) in funzione della temperatura di reazione; portata totale: 39 NL/h

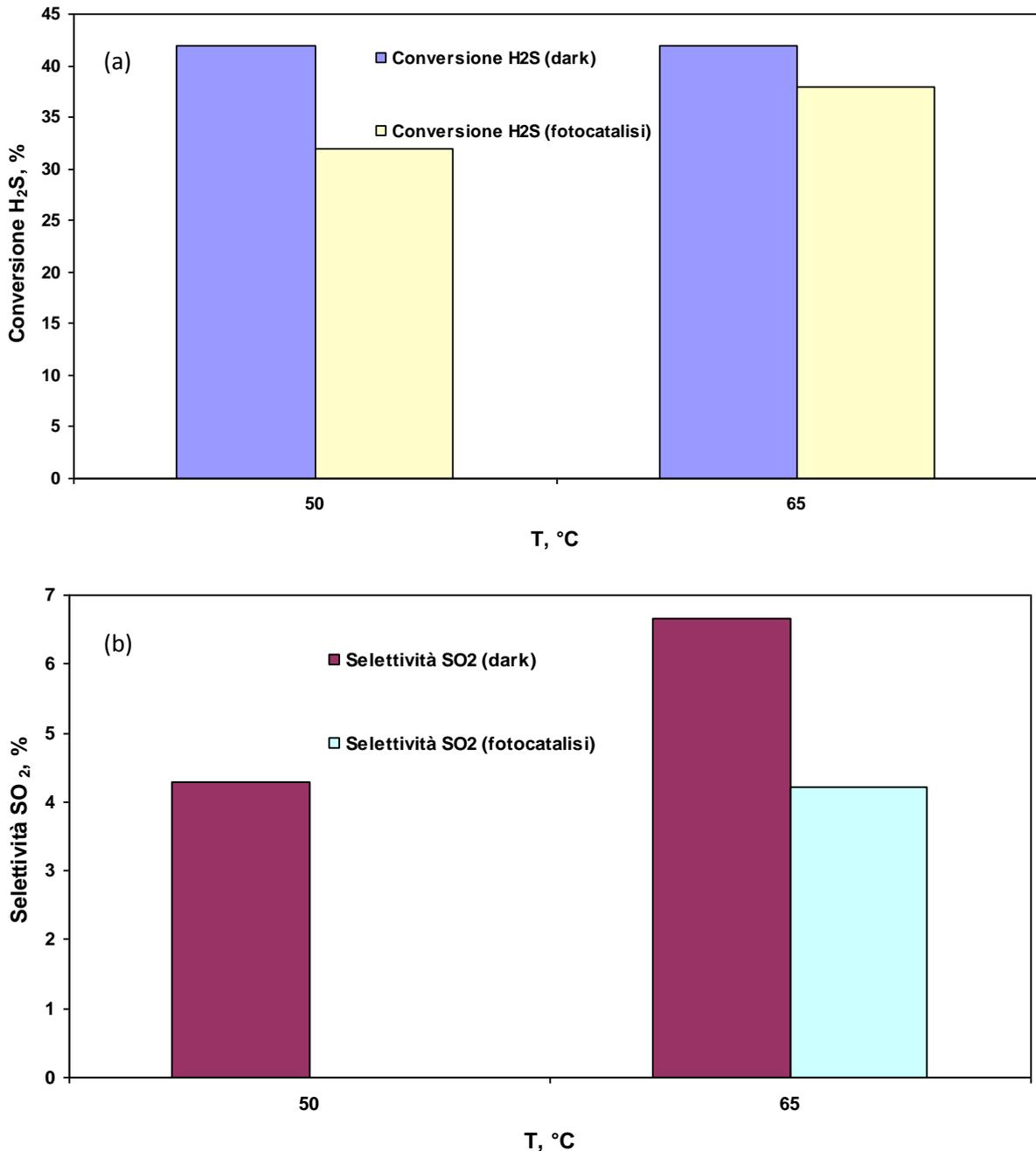


Figura 7. Conversione H₂S (a) e selettività ad SO₂ (b) in funzione della temperatura di reazione; portata totale: 50 NL/h

Si può notare che la reazione fotocatalitica è in grado di inibire la formazione di SO₂ alla temperatura di 50 °C. E' da rilevare, però, che sono sempre stati evidenti fenomeni di disattivazione del catalizzatore.

La diminuzione di SO₂ in presenza di radiazioni luminose è concorde con quanto recentemente riscontrato in letteratura in lavori concernenti la rimozione fotocatalitica di SO₂ su fotocatalizzatori a base di CeO₂ dopata con carbonio [19]. In presenza di CeO₂, l'anidride solforosa SO₂ si può ossidare ad anidride solforica (SO₃) causando una diminuzione della concentrazione di SO₂ nella fase gassosa. L'anidride solforica formata sulla superficie del catalizzatore, non riesce a desorbire perché si trasforma in solfato di superficie determinando una progressiva disattivazione del catalizzatore.

4 Conclusioni

Sono state condotte prove di attività fotocatalitica effettuate sul catalizzatore 20% V_2O_5/CeO_2 , preparato ed impiegato già in un'altra attività di ricerca condotta in una diversa linea, nello stesso accordo di collaborazione ENEA-UNISA. Il catalizzatore, è stato provato in differenti condizioni operative impiegando un reattore fotocatalitico a letto fluidizzato irradiato da lampade UV con picco di emissione a 365 nm. Il fotoreattore a letto fluido è stato specificamente riprogettato e realizzato in acciaio con guarnizioni in grafite, allo scopo di renderlo compatibile alla presenza di H_2S .

Il catalizzatore 20% V_2O_5/CeO_2 , pur non essendo specificamente preparato per essere impiegato in presenza di radiazioni UV, ha mostrato comunque una certa attività e selettività nei confronti della reazione di ossidazione parziale dell' H_2S , anche a temperature molto inferiori a quelle in cui è tipicamente attivo.

Ad ogni modo, in tutte le condizioni operative investigate, sono stati evidenti fenomeni di disattivazione del catalizzatore. Infatti, la conversione di H_2S ha mostrato un profilo decrescente, sintomatico della disattivazione del sistema catalitico.

I risultati sperimentali hanno evidenziato che la presenza di radiazione UV è in grado di inibire la formazione di SO_2 alla temperatura di 50 °C e di farla diminuire alla temperatura di 65°C.

Tale fenomeno può essere spiegato considerando che, in presenza di CeO_2 , l'anidride solforosa SO_2 è probabilmente ossidata ad anidride solforica (SO_3) causando una diminuzione della concentrazione di SO_2 nella fase gassosa. L'anidride solforica formata è però non in grado di desorbire dalla superficie del catalizzatore (trasformandosi in solfato di superficie) determinando una progressiva disattivazione del catalizzatore, come riscontrato nelle prove sperimentali.

In definitiva, si può concludere che operando in presenza di radiazioni UV, senza apportare modifiche sostanziali alla sua composizione, non è possibile estendere verso le basse temperature l'attività del sistema V_2O_5/CeO_2 , ma per rendere più efficace tale soluzione, sarebbe necessario sviluppare uno specifico fotocatalizzatore, modificando innanzitutto la natura del supporto, in modo da renderlo capace di fotoattivare le molecole di H_2S adsorbite sulla sua superficie.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] E. Pelizzetti and N. Serpone (Eds.), *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*, Reidel, Dordrecht, 1986.
- [2] D.F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, 25 (1991), 1522.
- [3] N. Serpone, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 38 (1995), 369.
- [4] N. Serpone, E. Borgarello and E. Pelizzetti, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988), 2760.
- [5] E. Pelizzetti, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 38 (1995), 453.
- [6] A. V. Vorontsov, E. V. Savinov, L. Davydov, P. G. Smirniotis, *Appl. Catal B: Environmental*, 32 (2001), 11.
- [7] M. C. Canela, R.M. Alberici, W. F. Jardim, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 112 (1998), 73.
- [8] M. Sokmen, D. W. Allen, A. T. Hewson, M. R. Clench, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 141 (2001), 63.
- [9] Aboel-Magd A. Abdel-Wahab, A. El-Aal, M. Gaber, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 114 (1998), 213.
- [10] H. Nishikawa, Y. Takahara, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 172 (2001), 247.
- [11] M Hossein Habibi, S. Tangestanejad, B. Yadollahi, *Appl. Catal B: Environmental*, 33 (2001), 57.
- [12] S. Matsuda, H. Hatano, A. Tsutsumi, *Chem. Eng Journal*, 82 (2001) 183.
- [13] T.H. Lim, S.M. Jeong, S.D. Kim, J. Gyenis: *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 134 (2000) 209.
- [14] M. Kim, W. Nam., G. Y Han., *J. Chem. Eng.*, 21 (2004), 721.
- [15] C. Ping, N. Qian, Z. Ya-li., 78 (2004) 61,. CODEN: HYZHEN ISSN: 1001-0017. Journal written in Chinese.
- [16] M. Stea, *Tesi di Laurea in Ingegneria per l'ambiente ed il territorio*, Università di Salerno (2002)
- [17] Ciambelli, P.; Sannino, D.; Palma, V.; Vaiano, V., *Photocatalysed selective oxidation of cyclohexane to benzene on MoOx/TiO2*, *Catal. Today* 99(1-2) (2005) 143-149.
- [18] P. Ciambelli, D Sannino , V. Vaiano , V. Palma , S. Vaccaro "Catalysed photooxidative dehydrogenation of cyclohexane to benzene in a fluidized bed reactor", 7th World Congress of Chemical Engineering, 10-14 Luglio, Glasgow Scotland 2005.
- [19] N. Wang, H. Fan, S. Ai, *Lignin templated synthesis of porous carbon-CeO₂ composites and their application for the photocatalytic desulphuration*, *Chemical Engineering Journal* (2014), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.051>.