



Ricerca di Sistema elettrico

Attività e stabilità di catalizzatori a base di V_2O_5/CeO_2 per l'ossidazione parziale selettiva di H_2S in corrente ricca di CO_2

Vincenzo Palma, Daniela Barba

ATTIVITÀ E STABILITÀ DI CATALIZZATORI A BASE DI V_2O_5/CeO_2 PER L'OSSIDAZIONE PARZIALE SELETTIVA DI H_2S IN CORRENTE RICCA DI CO_2

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

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

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.....	5
1 INTRODUZIONE.....	6
2 PARTE SPERIMENTALE: MATERIALI E METODI.....	7
2.1 PREPARAZIONE DEL CATALIZZATORE IN POLVERE.....	7
2.2 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI.....	7
2.2.1 <i>Diffrazione di Raggi X</i>	7
2.2.2 <i>Determinazione dell'Area Superficiale Specifica</i>	8
2.3 IMPIANTO DA LABORATORIO.....	9
2.3.1 <i>Condizioni Operative</i>	11
3 RISULTATI.....	12
3.1 FORMULAZIONE OTTIMALE DEL CATALIZZATORE V_2O_5/CEO_2	12
3.2 PROVE DI ATTIVITÀ CATALITICA: INFLUENZA DEI PRINCIPALI COMPONENTI DEL BIOGAS.....	14
3.3 EFFETTO DELLA CONCENTRAZIONE INIZIALE DI H_2S	17
3.4 DIMENSIONAMENTO DEL REATTORE CATALITICO.....	19
3.4.1 <i>Valutazione della richiesta energetica per il preriscaldamento della corrente da 25°C a 150°C</i>	19
4 CONCLUSIONI.....	20
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	21

Indice delle Figure

Figura 1. Diffrattometro Brucker D8	7
Figura 2. Sorptometer 1040 "Kelvin" della Costech International	8
Figura 3. Saturatore per l'alimentazione dell'acqua	9
Figura 4. Schema dell'impianto da laboratorio	10
Figura 5. Rappresentazione del reattore e del forno	11
Figura 6. Conversione di H ₂ S al variare del carico di V ₂ O ₅ a T=150°C.....	12
Figura 7. Selettività ad SO ₂ al variare del carico di V ₂ O ₅ a T=150°C	13
Figura 8. Spettri di diffrazione del supporto, della fase attiva e dei catalizzatori V/Ce	13
Figura 9. Prova di attività catalitica del catalizzatore 20% V ₂ O ₅ /CeO ₂ a T=150°C.....	15
Figura 10. Effetto della concentrazione di CO ₂ sulle prestazioni catalitiche (SO ₂ , x H ₂ S) a T=150°C	15
Figura 11. Prova di attività catalitica con CO ₂ , CH ₄ a T=150°C	16
Figura 12. Prova di attività catalitica con H ₂ O a T=150°C.....	16
Figura 13. Effetto della concentrazione di H ₂ S su conversione (x H ₂ S) e selettività ad SO ₂ (y SO ₂) a T=100°C	17
Figura 14. Effetto della concentrazione di H ₂ S su conversione (x H ₂ S) e selettività ad SO ₂ (y SO ₂) a T=150°C	18

Indice delle Tabelle

Tabella 1. Dimensione media dei cristalliti del supporto, della fase attiva e dei catalizzatori V/Ce.....	14
Tabella 2: Aree superficiali di campioni freschi (CeO ₂ , 20%V/Ce) e dopo prova	17
Tabella 3: Concentrazione e selettività ad SO ₂ a T=100°C.....	18
Tabella 4: Concentrazione e selettività ad SO ₂ a T=150°C.....	18
Tabella 5. Specifiche del <i>carrier strutturato</i>	19
Tabella 6. Dimensioni del catalizzatore strutturato	19

Sommario

Il catalizzatore adoperato per l'abbattimento di H₂S mediante la reazione di ossidazione parziale selettiva è il sistema V₂O₅/CeO₂, scelto a valle di un precedente screening di catalizzatori, per l'elevata attività e stabilità nonché per la bassa selettività ad SO₂.

A seguito dell'individuazione del carico ottimale di fase attiva, pari al 20% di V₂O₅, sono state condotte prove sperimentali alla temperatura di 150°C per studiare l'effetto dei principali componenti presenti in una corrente di biogas reale saturata in acqua a temperatura ambiente.

Le prime prove sono state condotte simulando la composizione di una corrente gassosa uscente da una sezione di upgrading del biogas, alimentando differenti concentrazioni di CO₂ (10-50%vol), con un rapporto CO₂/H₂S ≤ 1000. I risultati non hanno evidenziato alcun effetto rispetto alla formazione di SO₂ e composti indesiderati come COS e CS₂. L'aggiunta del CH₄ alla corrente di alimentazione contenente CO₂, H₂S, O₂ non ha comportato alcuna variazione delle prestazioni del catalizzatore in termini di conversione di H₂S, selettività ad SO₂ e, anche in questo caso, non è stata osservata formazione di prodotti carboniosi.

Infine è stato studiato l'effetto dell'umidità (1,3%vol) in presenza di H₂S e O₂, i cui risultati hanno evidenziato un lieve incremento della selettività ad SO₂, dovuto probabilmente ad un blando effetto ossidante dell'acqua. Le prestazioni del catalizzatore sono state studiate alla temperatura di 100°C e 150°C lavorando con una concentrazione di H₂S in ingresso compresa tra 80 e 500 ppm.

I risultati hanno mostrato che le condizioni più diluite (80-100 ppm) hanno comportato una conversione totale di H₂S a 100°C, ma una maggiore selettività ad SO₂ al diminuire della concentrazione di H₂S alimentata. Una buona stabilità del catalizzatore è stata riscontrata alla temperatura di 100°C in presenza di una bassa concentrazione di H₂S in alimentazione (80-100 ppm), mentre fenomeni di disattivazione sono stati osservati per concentrazioni maggiori di H₂S (>200 ppm).

Infine è stato stimato il volume di catalizzatore strutturato in forma di monolite per trattare una portata di biogas pari a 1 m³/h, che è di circa 100 cm³ con 440 canali, tale da garantire un tempo di contatto di circa 400 ms.

E' stata, inoltre, quantificata la potenza termica richiesta per riscaldare la corrente di 1 m³/h di biogas fino alla temperatura di reazione nell'intervallo operativo di 100-150°C.

1 Introduzione

Nel precedente accordo di collaborazione è stato ottenuto che, il catalizzatore a base di V_2O_5/CeO_2 avente un carico di V_2O_5 pari al 20%, è stato molto selettivo verso l'ossidazione dell' H_2S a zolfo elementare anche a basse temperature impiegando tempi di contatto maggiori, esibendo un'efficienza di conversione superiore al 98% ($T= 80\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau= 240\text{ ms}$) e una buona stabilità fino a 20 ore di prova.

Per tempi più lunghi, invece, è stata osservata la tendenza alla graduale disattivazione, probabilmente legata alla condensazione dello zolfo nelle porosità del catalizzatore, dovuta alla bassa temperatura di reazione.

Sulla base dei risultati ottenuti, nella presente annualità si valuterà la possibilità di lavorare a bassa temperatura ($T<150^\circ\text{C}$) e con correnti più diluite in H_2S , con concentrazioni inferiori a 500 ppm e si continuerà l'attività di sviluppo e di validazione dei processi a secco sull'abbattimento catalitico dell' H_2S , nell'ipotesi di trattare gli off-gas ricchi in CO_2 .

In tal senso, la ricerca è stata approfondita in modo da verificare l'efficacia di tale tecnologia come possibile soluzione al problema della richiesta di una maggiore selettività verso l'ossidazione dell' H_2S a S e non a SO_2 , estendendo l'intervallo di operatività del catalizzatore con gas simulati ed elevato contenuto di CO_2 ed un rapporto CO_2/H_2S intorno a 1000, rappresentativo di una composizione di una corrente gassosa uscente da una sezione di upgrading del biogas. La corrente di off-gas è stata simulata con un gas contenente CO_2 , CH_4 , H_2S e saturata in acqua a temperatura ambiente.

Per la conduzione di tali prove è stato modificato l'impianto da laboratorio, aggiungendo 3 linee distinte, rispettivamente per l'alimentazione del metano, dell'anidride carbonica e dell'acqua.

Le prime prove sperimentali sono state condotte in presenza di CO_2 , al fine di valutare il possibile effetto ossidante, variando la concentrazione in ingresso tra il 10-50 %vol. Successivamente, è stato valutato l'effetto dei principali componenti del biogas (CH_4 e CO_2) alla temperatura di 150°C .

Nell'ottica di voler studiare le prestazioni del catalizzatore 20% V_2O_5/CeO_2 a temperature inferiori a 150°C e con una concentrazione di H_2S in ingresso più diluita (<500 ppm), sono state condotte prove alla temperatura di 100°C .

Infine si è proceduto al dimensionamento del reattore per trattare una portata di biogas pari a $1\text{ m}^3/\text{h}$, ed alla valutazione energetica richiesta per riscaldare la corrente di biogas fino alla temperatura di reazione pari a $100\text{-}150^\circ\text{C}$.

2 Parte Sperimentale: Materiali e Metodi

2.1 Preparazione del catalizzatore in polvere

Per la preparazione dei catalizzatori a base di vanadio/ceria è stato impiegato come sale precursore della fase attiva il metavanadato di ammonio (NH_4VO_3) e come supporto l'ossido di cerio (CeO_2), entrambi forniti dalla Sigma Aldrich.

Sono stati preparati catalizzatori aventi due carichi di fase attiva pari al 20% e al 50% in peso di V_2O_5 .

I catalizzatori sono stati preparati mediante l'impregnazione ad umido del supporto; dopo questa fase, i catalizzatori sono stati essiccati in stufa alla temperatura di 120°C per una notte e calcinati alla temperatura di 400°C per 3h. Dopo la fase di calcinazione, i catalizzatori sono stati macinati al fine di ottenere la granulometria desiderata di 38-180 μm .

2.2 Caratterizzazione dei catalizzatori

2.2.1 Diffrazione di Raggi X

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 (Figura 1. Diffrattometro Brucker D8).



Figura 1. 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 2θ compresi nell'intervallo 20° - 80° mentre sono state utilizzate, per investire il campione, radiazioni $\text{CuK}\alpha$.

La determinazione delle dimensioni dei cristalliti è stata effettuata attraverso la *relazione di Scherrer* (Eq.1) in cui $\langle L \rangle$ rappresenta la dimensione lineare mediata sul volume, β l'ampiezza del picco di diffrazione più intenso e misurata a metà altezza (FWHM), k una costante legata alla forma del cristallo ed in genere compresa tra 0,87 e 1.

$$\langle L \rangle = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq.1})$$

La formula di *Scherrer* presenta, però, dei limiti di applicabilità legati a dimensioni dei cristalliti molto piccole (minori di 10 \AA) oppure a concentrazioni troppo basse (inferiori al 5%) della fase da determinare.

2.2.2 Determinazione dell'Area Superficiale Specifica

La determinazione dell'area superficiale di un catalizzatore poroso avviene utilizzando metodi chimico-fisici indiretti, ossia misurando la quantità di gas adsorbito al variare della pressione. L'analisi dell'area superficiale è stata condotta in condizioni dinamiche tramite l'utilizzo dello strumento Sorptometer 1040 "Kelvin" della Costech International (Figura 2).



Figura 2. Sorptometer 1040 "Kelvin" della Costech International

La misura dell'area superficiale sfrutta il metodo B.E.T. acronimo derivato dagli scienziati ideatori (Brunauer, Emmett, Teller) secondo il quale le molecole di azoto vengono adsorbite sul materiale creando vari strati successivi e il ricoprimento della superficie può avvenire con differenti costanti di velocità in funzione dello stato dei siti (occupati o meno). Durante l'adsorbimento dell'azoto sulla superficie del campione, la pressione parziale del gas inizialmente diminuisce per poi ricominciare ad aumentare fino al raggiungimento del valore iniziale. La misura viene condotta per punti di pressione nota, in corrispondenza dei quali si calcola la quantità di gas adsorbita. Si costruisce così l'isoterma di adsorbimento che riporta il volume adsorbito in funzione della pressione. L'equazione B.E.T. è la seguente:

$$P/[V \cdot (P^\circ - P)] = 1/(c \cdot V_m) + (c - 1) P/(c \cdot V_m \cdot P^\circ)$$

dove:

P° = pressione di saturazione

P = pressione parziale del gas

c = costante che dipende dalla coppia solido/gas e dalla temperatura

V_m = volume del monostrato

Noto il volume del monostrato si risale alla superficie specifica del campione, considerando l'area occupata dalle singole molecole di azoto pari a $16,2 \text{ \AA}^2$ e moltiplicando per il numero di molecole relative al volume del monostrato.

Il metodo B.E.T. non fornisce però una differenziazione della superficie catalitica da quella totale.

Il processo che porta all'ottenimento dell'area superficiale è costituito da due fasi:

- **Fase di pretrattamento:** il pretrattamento è un'operazione che ha lo scopo di liberare la superficie del campione da complessi eventualmente adsorbiti dall'atmosfera (H_2O , CO_2) senza modificare la natura chimica del catalizzatore.
- **Fase di misura:** la misura viene effettuata in seguito alle modalità di analisi scelte: la modalità di analisi utilizzata è multipoint. Un sistema a carosello robotizzato muove il tubo contenente il campione fuori dal fornello di degassaggio senza esporlo alla contaminazione ambientale che vanificherebbe gli effetti del pretrattamento. Esso viene poi immerso in azoto liquido e sottoposto al flusso di una miscela gassosa contenente He e N_2 , regolata da appositi flussimetri. Fissata la pressione relativa P/P° ha inizio l'adsorbimento a 77 K poiché il campione è immerso in un dewar contenente azoto liquido. Una volta terminata la fase di adsorbimento si può procedere al desorbimento. Il volume di azoto adsorbito sarà

funzione di una variazione di tensione riportata dal rilevatore di conducibilità collegato all'uscita del tubo contenente il campione. Per realizzare un rapido e netto desorbimento dell'azoto adsorbito in precedenza, lo strumento riporta il campione a temperatura ambiente rimuovendolo dal dewar di azoto liquido che comporterà la generazione di un picco di desorbimento, la cui area sottesa rappresenterà il volume di azoto adsorbito. La misura del volume viene effettuata dal picco di desorbimento perché si compie un errore minore dal momento che il picco è più stretto e, dunque, l'errore sulla linea di base è minore. L'operazione di adsorbimento/desorbimento viene ripetuta 4 volte per ciascuna misura di area superficiale, aumentando ogni volta il rapporto P/P° tramite una variazione della composizione relativa della corrente gassosa utilizzata per l'adsorbimento. In questo modo si ottengono tutti i punti necessari per la rappresentazione dell'isoterma di adsorbimento, che vengono interpretati tramite la B.E.T.

2.3 Impianto da laboratorio

Le prove sono state condotte utilizzando un impianto da laboratorio, il cui schema è riportato nella Figura 4. 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 4 vie.

Il sistema di alimentazione prevede sei linee distinte:

- Miscela H_2S-N_2
- Miscela O_2/N_2
- CH_4
- CO_2
- H_2O
- N_2 di diluizione

L'alimentazione dell'acqua viene effettuata impiegando un saturatore, dispositivo in cui il gas viene fatto gorgogliare in un liquido fino alle condizioni di saturazione; l'operazione è stata realizzata saturando una nota portata di azoto a temperatura ambiente. La temperatura dell'acqua è stata monitorata all'esterno del gorgogliatore mediante una termocoppia (TC). Nella Figura 3 è riportata l'immagine del saturatore impiegato per alimentare l'acqua all'impianto.

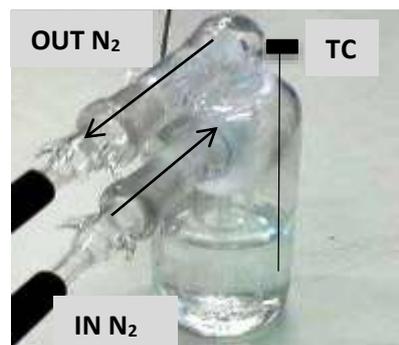
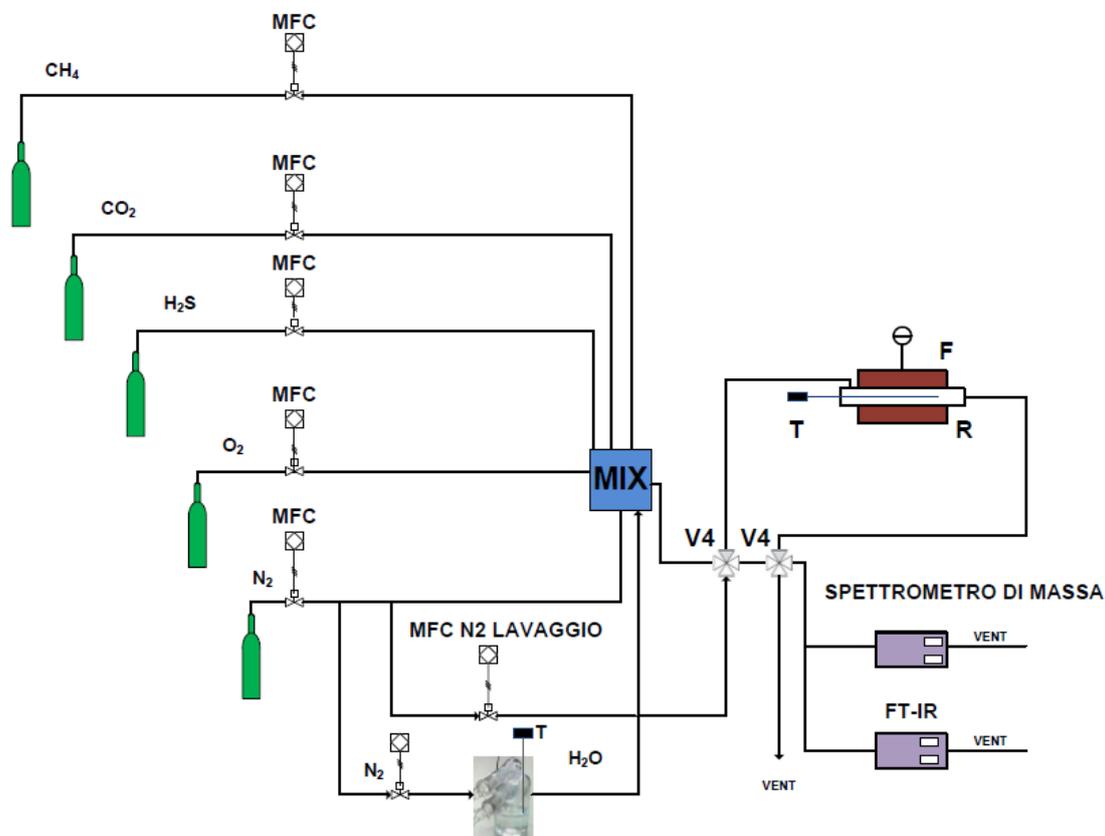


Figura 3. Saturatore per l'alimentazione dell'acqua

Un sistema di valvole a 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 N_2 di lavaggio al reattore e l'alimentazione alla sezione di analisi in modo da verificarne la composizione.



5

LEGENDA	
MFC	Controllori di portata massica
MIX	Miscelatore
V4	Valvola a quattro vie
F	Forno
R	Reattore
T	Termocoppia
Spettrometro di massa	Analizzatore H ₂ S, O ₂ , H ₂ O, CH ₄ , CO ₂
Spettrofotometro FT-IR	Analizzatore SO ₂

Figura 4. Schema dell’impianto da laboratorio

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.

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 5).

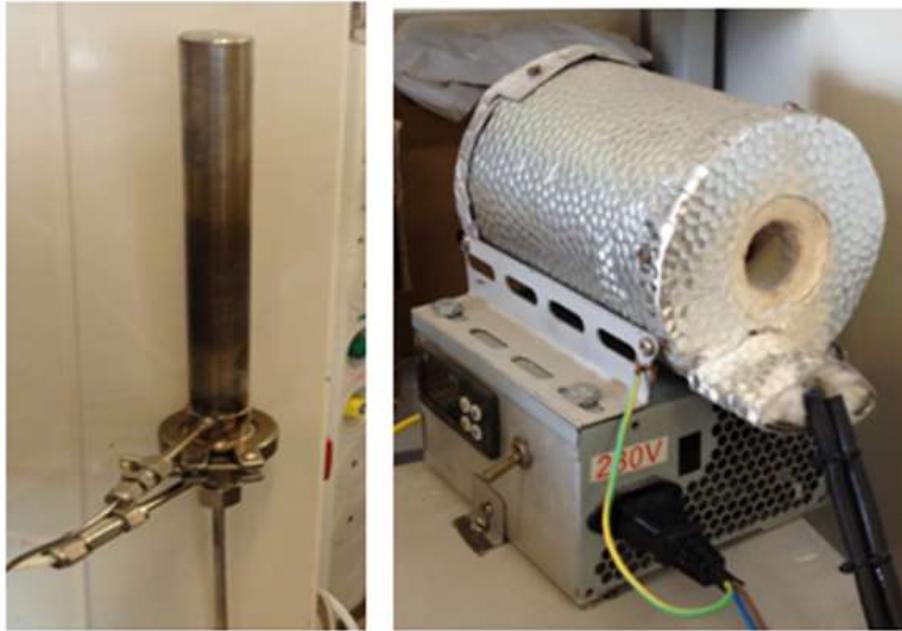


Figura 5. Rappresentazione del reattore e del forno

Il forno presenta una zona isoterma di 40 mm, con una variazione di $\pm 1^\circ\text{C}$. 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 presenti nella corrente in uscita dal reattore vengono inviati in uno spettrometro di massa HPR20 della Hiden.

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.

2.3.1 Condizioni Operative

L'effetto dei principali componenti presenti in una tipica corrente di biogas (CH_4 , CO_2 , H_2O) è stato studiato nelle seguenti condizioni operative:

- Pressione atmosferica
- Temperatura = 150°C
- 500 ppm di H_2S
- 250 ppm di O_2
- 37,4 %vol di CH_4
- 37,4 %vol di CO_2
- 1,3 %vol di H_2O

La portata totale alimentata è pari a $600 \text{ Ncm}^3/\text{min}$, impiegando una massa di catalizzatore di 0,5 g ($\tau=37\text{ms}$). I risultati delle prove di attività sono riportati in termini di conversione di H_2S e selettività a SO_2 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 H_2S , e SO_2 , sono rispettivamente le concentrazioni in ppm delle due specie chimiche.

3 RISULTATI

3.1 Formulazione *ottimale* del Catalizzatore V_2O_5/CeO_2

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 .

L'attenzione è stata rivolta alla preparazione di catalizzatori con differenti carichi di fase attiva (variabili tra il 2,55% e il 50% di V_2O_5) al fine di individuarne il carico ottimale, che garantisca buone prestazioni in termini di attività catalitica, selettività ad SO_2 e durata.

Nelle figure seguenti (
Figura 6

Figura 7) è riportato l'effetto del differente carico di fase attiva rispetto alla conversione di H_2S e alla selettività ad SO_2 .

L'effetto del carico di V_2O_5 è stato studiato alla più bassa temperatura di reazione per la quale non sono stati osservati fenomeni di disattivazione da parte dello zolfo nei pori del supporto.

I risultati, riportati in
Figura 6

Figura 7, mostrano chiaramente che all'aumentare del carico di vanadio dal 2,55% al 50%, 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.

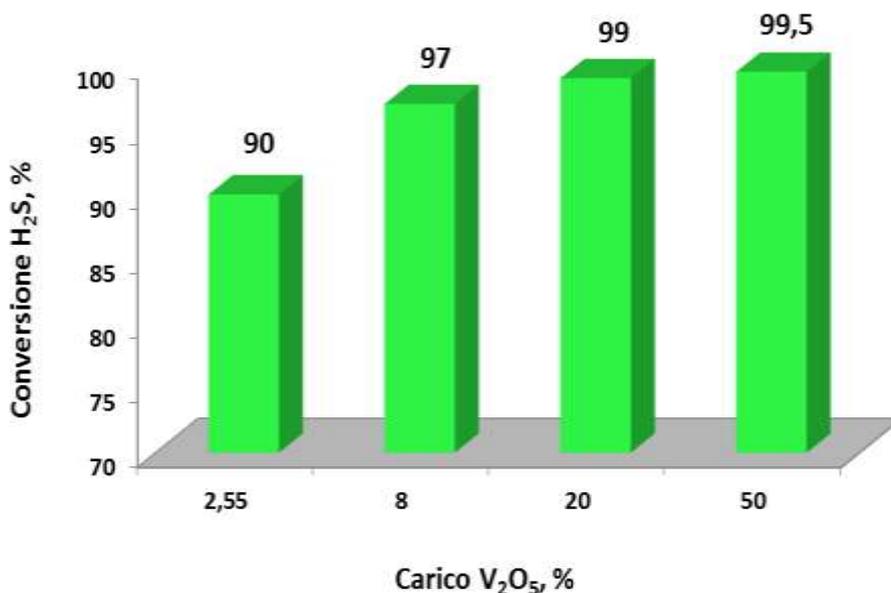


Figura 6. Conversione di H_2S al variare del carico di V_2O_5 a $T=150^\circ C$

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%.

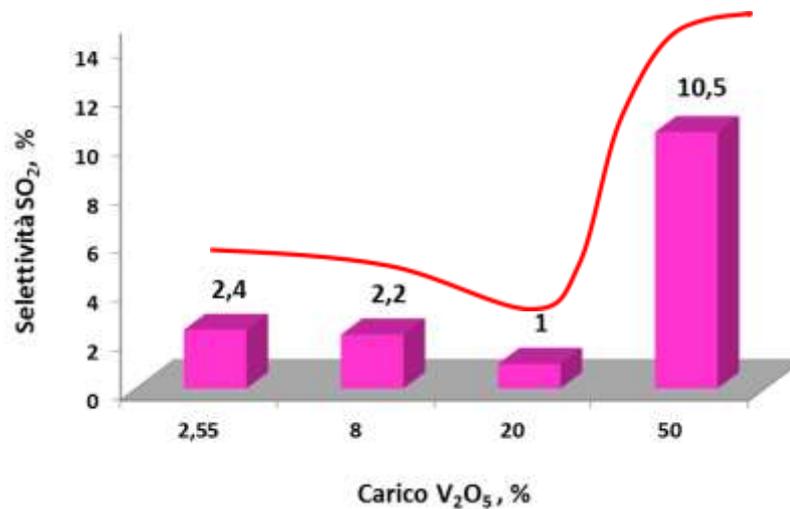


Figura 7. Selettività ad SO₂ al variare del carico di V₂O₅ a T=150°C

E' importante sottolineare che il catalizzatore 20% V₂O₅/CeO₂ ha mostrato la più bassa tendenza verso la formazione di SO₂ rispetto agli altri campioni a più basso carico di Vanadio, per i quali la selettività è stata circa pari al 2%. Un'inversione di tendenza, invece, è stata riscontrata con il catalizzatore avente il carico più alto di specie attiva, che ha esibito una modesta selettività ad SO₂ (~10%) sempre a T=150°C.

L'elevata attività e la bassissima selettività ad SO₂ ottenuta con il catalizzatore 20% V₂O₅/CeO₂ può essere dovuta alla presenza di forme cristalline di V₂O₅, particolarmente attive e selettive verso la reazione di ossidazione parziale di H₂S [1]. L' aumento di selettività ad SO₂ osservata per il campione avente un carico nominale di vanadio pari al 50% è invece dovuta probabilmente ad una maggiore segregazione di V₂O₅ cristallino come confermato anche dagli spettri di diffrazione XRD riportati di seguito.

Nella figura seguente (

Figura 8) sono riportati gli spettri XRD relativi ai campioni V₂O₅, CeO₂ e ai catalizzatori V₂O₅/CeO₂ con carico di vanadio al 20 e al 50% in peso.

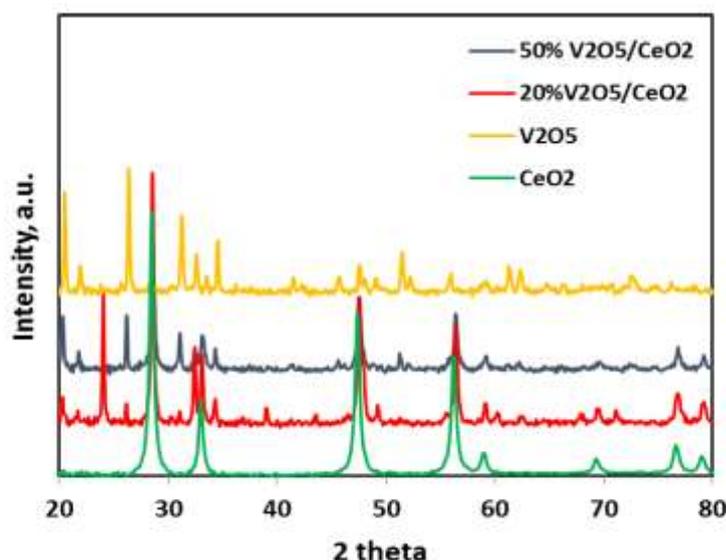


Figura 8. Spettri di diffrazione del supporto, della fase attiva e dei catalizzatori V/Ce

Gli spettri relativi all'ossido di cerio evidenziano la struttura cubica fluoritica tipica di questo ossido. I picchi caratteristici della ceria sono osservati a $2\theta \approx 28,3^\circ; 32,8^\circ; 47,3^\circ; 56,1^\circ$ [2].

I picchi caratteristici del V_2O_5 sono sempre più visibili con l'aumento del carico di vanadio. Come riportato anche in letteratura, quando il carico di vanadio è basso e fino al 10% in peso, non si osserva nessun picco riconducibile a V_2O_5 cristallino, indicando così una elevata dispersione delle specie di vanadio sul supporto. Nel campione con carico di vanadio nominale al 20% appaiono i picchi caratteristici della specie $CeVO_4$, visibili a $2\theta \approx 24^\circ; 32,4^\circ; 33,1^\circ$.

Il vanadato di cerio si forma, per interazione tra il supporto e le specie VO_x , sulla superficie del catalizzatore secondo la reazione:



Come riportato nella letteratura corrente, la formazione del $CeVO_4$ è dovuta a vari fattori, tra cui la temperatura di calcinazione e il carico di Vanadio [[2]]. Nonostante ciò, per il campione al 50% in peso non si osserva nessun picco riconducibile al vanadato di cerio ($CeVO_4$), mostrando che la reazione (Eq.2) non è avvenuta sulla superficie del catalizzatore.

In Tabella 1 sono riportate le dimensioni medie dei cristalliti del supporto (CeO_2), della fase attiva (V_2O_5) e dei catalizzatori preparati, ottenute mediante la formula di Scherrer (Eq.1).

Tabella 1. Dimensione media dei cristalliti del supporto, della fase attiva e dei catalizzatori V/Ce

Campione	<L> CeO_2 , nm	<L> V_2O_5 , nm
CeO_2	18	-
20% V_2O_5/CeO_2	20	32
50% V_2O_5/CeO_2	23	35
V_2O_5	-	37

In ciascun campione sono state distinte le dimensioni dei cristalliti di CeO_2 e di V_2O_5 .

La deposizione della specie attiva è accompagnata da un aumento della dimensione dei cristalliti del supporto al crescere del carico di V_2O_5 .

Inoltre, con l'incremento del carico di vanadio, le dimensioni dei cristalliti di V_2O_5 aumentano e si avvicinano a quelle dei cristalliti dell'ossido non supportato.

3.2 Prove di attività catalitica: Influenza dei principali componenti del Biogas

L'andamento della prova di attività catalitica del catalizzatore 20% V_2O_5/CeO_2 alla temperatura di $150^\circ C$ è riportata nella figura seguente (Figura 9).

La corrente di alimentazione costituita da H_2S e O_2 , inizialmente nella posizione di by-pass, è inviata al reattore dopo circa 32 minuti: da questo momento è immediatamente possibile osservare un calo significativo della concentrazione dell' H_2S e formazione dell' SO_2 .

La concentrazione dell' H_2S raggiunge valori stazionari (≈ 7 ppm) dopo pochi minuti dall'inizio della prova.

Lo stesso vale per l' SO_2 , che raggiunge una concentrazione finale di circa 2 ppm.

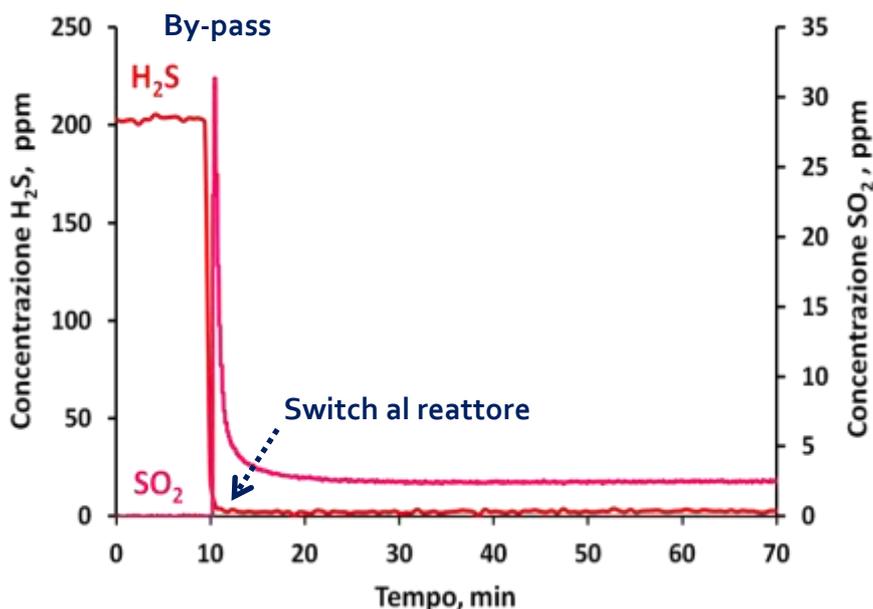


Figura 9. Prova di attività catalitica del catalizzatore 20% V₂O₅/CeO₂ a T=150°C

Il catalizzatore ha mostrato una buona attività e stabilità per tutta la durata della prova.

Nelle figure seguenti (

Figura 10,

Figura 11,

Figura 12) sono riportati i risultati delle prove realizzate in presenza dei principali componenti del Biogas quali CO₂, CH₄ e H₂O.

Le prime prove sono state effettuate al variare della concentrazione di CO₂ tra il 10 e il 50%vol al fine di esaminare il possibile effetto ossidante rispetto alla reazione di ossidazione parziale di H₂S.

In

Figura 10 sono riportati i valori di conversione dell'H₂S e la concentrazione di SO₂.

Dal grafico si può notare che, per qualsiasi valore di concentrazione di CO₂, sia la conversione dell'H₂S che la concentrazione di SO₂ hanno esibito gli stessi valori della prova in cui non è alimentata CO₂ nel sistema.

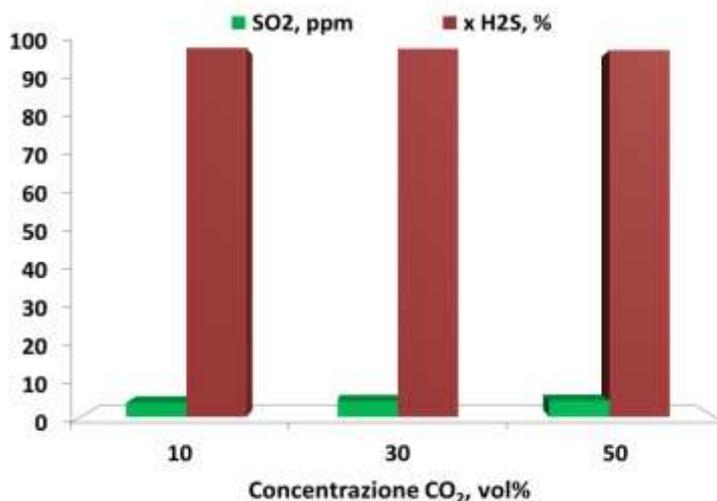


Figura 10. Effetto della concentrazione di CO₂ sulle prestazioni catalitiche (SO₂, x H₂S) a T=150°C

L'effetto simultaneo dei principali componenti del biogas è stato studiato alla temperatura di 150°C, alimentando una corrente di CH₄ e CO₂ pari al 37.4 %vol, impiegando un rapporto di alimentazione O₂/H₂S=0.5. Gli andamenti relativi alle concentrazioni di H₂S, SO₂, e i frammenti ascrivibili rispettivamente a COS e CS₂, sono mostrati nella figura seguente (Figura 11).

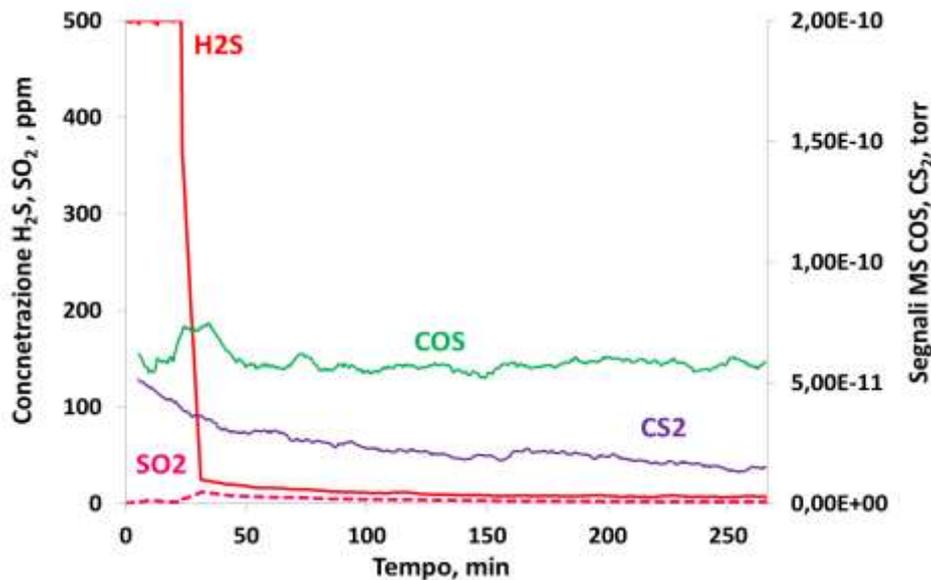


Figura 11. Prova di attività catalitica con CO₂, CH₄ a T=150°C

Come si evince dal grafico, i profili di concentrazione di H₂S e SO₂, hanno un andamento analogo a quello esibito in assenza di CH₄ e CO₂. La conversione finale di H₂S è del 99% circa mentre la selettività è pari a 0.4%. Inoltre non è stata osservata formazione di composti indesiderati, quali COS e CS₂, come riportato dai segnali estremamente bassi dello spettrometro di massa.

Successivamente è stato studiato l'effetto dell'H₂O, alimentando una corrente a temperatura ambiente (31°C) pari all'1,33 %vol. I profili di concentrazione di H₂S, SO₂ e H₂O sono mostrati nella figura seguente (Figura 12).

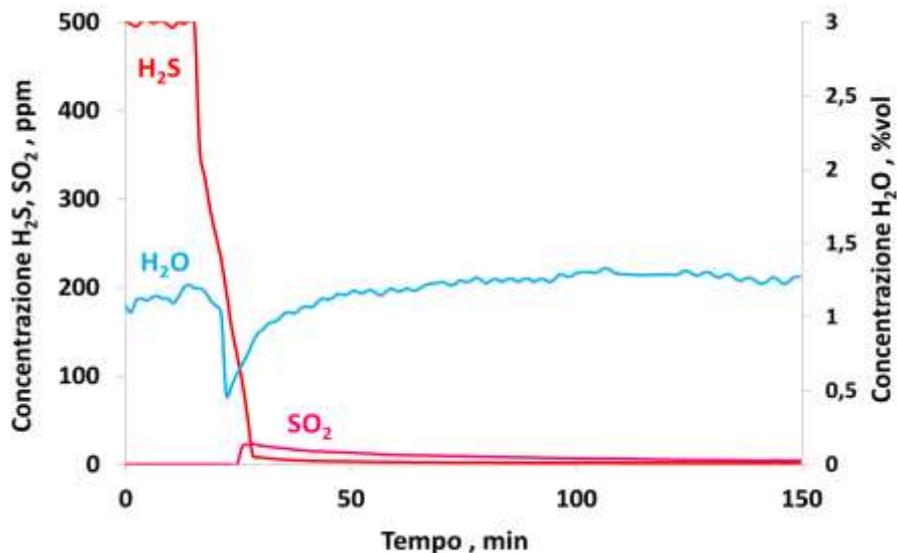


Figura 12. Prova di attività catalitica con H₂O a T=150°C

Dalla

Figura 12 si osserva che la concentrazione dell'acqua rimane stabile al valore iniziale. La conversione dell'H₂S resta invariata rispetto a quella ottenuta in assenza di acqua (~99%), mentre la selettività aumenta leggermente assumendo un valore pari a 0.8%. Questo risultato, corrispondente ad una concentrazione di SO₂ pari a 4 ppm, può essere dovuto probabilmente all'effetto ossidante dell'H₂O. A valle delle prove sperimentali, è stata effettuata la misura dell'area superficiale specifica dei campioni dopo prova, i cui valori sono riportati nella tabella che segue (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**):

Tabella 2. Aree superficiali di campioni freschi (CeO₂, 20%V/Ce) e dopo prova

CAMPIONE	SSA (m ² /g)
CeO ₂	80
20% V/Ce	32
20% V/Ce dopo prova con H ₂ S, O ₂	12
20% V/Ce dopo prova con CH ₄	17
20% V/Ce dopo prova con CO ₂	18

Dai risultati ottenuti si osserva una diminuzione dell'area superficiale specifica in seguito all'aggiunta di vanadio sul supporto. Un'ulteriore diminuzione dell'area superficiale specifica si osserva per i catalizzatori dopo le prove di attività probabilmente dovuta alla deposizione di una parte dello zolfo prodotto nei pori del supporto.

Per quanto riguarda i campioni testati in presenza di CH₄ e CO₂, non si osservano sostanziali differenze nei valori dell'area superficiale specifica.

3.3 Effetto della concentrazione iniziale di H₂S

L'effetto della concentrazione di H₂S in ingresso variabile tra 80 e 500 ppm è stata studiata alla temperatura di 100 e 150°C. Le prove sono state effettuate lavorando con un rapporto di alimentazione (O₂/H₂S) stechiometrico.

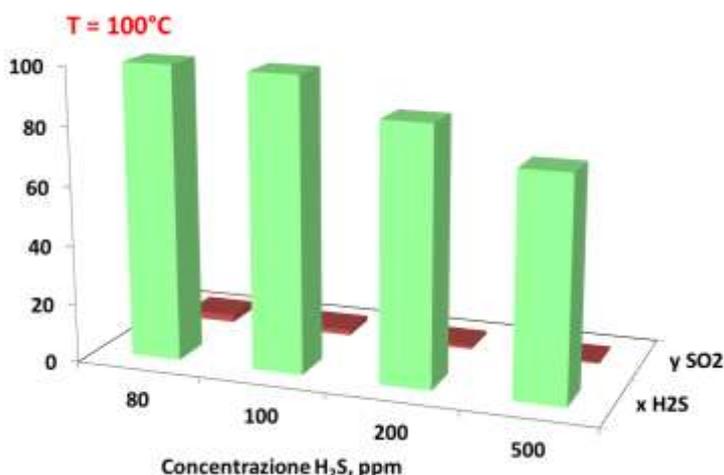


Figura 13. Effetto della concentrazione di H₂S su conversione (x H₂S) e selettività ad SO₂ (y SO₂) a T=100°C

I risultati sono riportati in termini di conversione di H₂S e selettività ad SO₂ in funzione della concentrazione iniziale di H₂S (

Figura 13-

Figura 14) per entrambe le temperature.

Alla temperatura di 100°C, come si evince dalla figura seguente, la conversione è totale solo per le condizioni più diluite, corrispondenti a 80 e 100 ppm di H₂S in ingresso, mentre diminuisce per concentrazioni superiori a 200 ppm; in particolare, la conversione risulta inferiore all'80% alimentando 500 ppm di H₂S. Quest'ultimo risultato è dovuto al fatto che, lavorando con concentrazioni più elevate (200-500 ppm), lo zolfo prodotto è maggiore e, alla temperatura di 100°C, la sua pressione parziale è tale per cui resta intrappolato nei pori del supporto determinandone la disattivazione nel tempo e il peggioramento dell'attività catalitica.

Al contrario, alla temperatura di 150°C, la conversione di H₂S è sempre superiore al 99% e non si osservano fenomeni di disattivazione (

Figura 14) perché lo zolfo riesce ad abbandonare la superficie del catalizzatore.

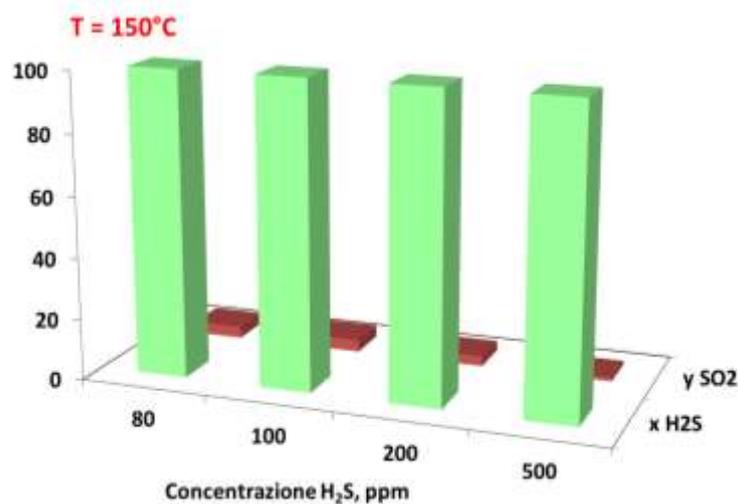


Figura 14. Effetto della concentrazione di H₂S su conversione (x H₂S) e selettività ad SO₂ (y SO₂) a T=150°C

Per quanto riguarda la selettività ad SO₂, il sistema risulta meno selettivo a zolfo a temperatura più alta (T=150°C), soprattutto nelle condizioni più diluite (80-100 ppm) per le quali il valore è compreso tra il 3 e 4%. Il valore di selettività risulta pari all'1% con 500 ppm di H₂S in ingresso.

A temperatura più bassa (T=100°C), la concentrazione di SO₂, indipendentemente dalla concentrazione di H₂S in ingresso, è circa pari a 2 ppm. La selettività ad SO₂ assume un valore piuttosto costante e pari all'1%, tranne nella condizione in cui la concentrazione di H₂S alimentata è pari ad 80 ppm, per la quale il valore è pari a 2,5%.

Di seguito sono riportati i valori di concentrazione di SO₂ e la rispettiva selettività in funzione dell'H₂S alimentata e della temperatura impiegata (Tabella 3-Tabella 4).

Tabella 3. Concentrazione e selettività ad SO₂ a T=100°C

H ₂ S in ingresso, ppm	SO ₂ , ppm	Selettività ad SO ₂ , %
80	2	2,5
100	1,8	1,8
200	2	1,1
500	2,3	0,5

Tabella 4. Concentrazione e selettività ad SO₂ a T=150°C

H ₂ S in ingresso, ppm	SO ₂ , ppm	Selettività ad SO ₂ , %
80	3	3,7
100	4	4,0
200	6,5	3,2
500	6,5	1,3

Come si può osservare, alla temperatura di 150°C, condizione per la quale è termodinamicamente più favorita la formazione di SO₂ che non a 100°C, la concentrazione varia tra 3 ppm e 6,5 ppm, mentre a più bassa temperatura il valore è ridotto di circa un terzo.

In base ai risultati conseguiti, può essere conveniente lavorare alla temperatura di 100°C impiegando correnti più diluite in H₂S, altrimenti, nel caso di correnti contenenti almeno 200 ppm di H₂S, è necessario lavorare alla temperatura di 150°C per evitare fenomeni di disattivazione da parte dello zolfo.

In ogni caso è importante tener presente che, a parità di conversione di H₂S, la selettività ad SO₂ a 100°C è circa del 4%, mentre a 150°C è solo pari all'1%.

3.4 Dimensionamento del reattore catalitico

Il dimensionamento del reattore è stato effettuato per trattare una portata di Biogas pari a 1m³/h.

Prima del dimensionamento del reattore, si è proceduto all'individuazione delle dimensioni del catalizzatore strutturato a forma di monolite a nido d'ape.

Le specifiche del *carrier* a base di cordierite (2MgO-5SiO₂-2Al₂O₃), sul quale sono state eseguiti i calcoli, sono riportate nella tabella seguente (Tabella 5).

Tabella 5. Specifiche del carrier strutturato

Larghezza Canale, cm	0,15
Spessore Canale, mm	1,10
Spessore Parete, mm	0,23
Densità di Celle, cpsi	226

La sezione trasversale è stata calcolata fissando la lunghezza del monolite e tenendo conto che la velocità del gas dev'essere circa pari a 28 cm/s al fine di evitare problemi di diffusione esterna.

Le dimensioni del monolite a base cilindrica da alloggiare nel reattore sono di seguito riportate (Tabella 6):

Tabella 6. Dimensioni del catalizzatore strutturato

Diametro, cm	3,6
Lunghezza, cm	10
Volume monolite, cm ³	102
Numero di canali	444

Il tempo di contatto, ottenuto come rapporto tra il volume di monolite e la portata volumetrica totale (1 m³/h), è risultato essere pari a circa 370 ms.

3.4.1 Valutazione della richiesta energetica per il preriscaldamento della corrente da 25°C a 150°C

L'energia richiesta per riscaldare la corrente di 1 m³/h di biogas proveniente da un digestore anaerobico fino alla temperatura di reazione pari a 150°C è circa pari a 50 W.

La potenza termica è stata valutata mediante la seguente formula (Eq.3):

$$Q = F \cdot \int_{298}^{423} c_{p \text{ medio}} \cdot dT \quad (\text{Eq.3})$$

dove:

Q è la potenza termica richiesta [W]

F è la portata molare della corrente di Biogas [moli/s]

C_pMEDIO è il calore specifico medio della miscela reagente (H₂S, O₂) [J mol⁻¹ K⁻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% e al 50% al fine di individuarne la formulazione ottimale che garantisse buone prestazioni catalitiche, bassa selettività ad SO_2 e lunga durata.

Il catalizzatore 20% V_2O_5/CeO_2 ha mostrato la più bassa tendenza verso la formazione di SO_2 rispetto agli altri campioni e un'elevata attività, che è probabilmente dovuta alla presenza di forme cristalline non molto segregate di V_2O_5 , particolarmente attive e selettive verso la reazione di ossidazione parziale di H_2S .

Le prove sperimentali sono state suddivise in due fasi: nella prima fase è stata simulata la composizione di una corrente gassosa uscente da una sezione di upgrading del biogas, nella seconda fase è stato testato il catalizzatore lavorando con concentrazioni di H_2S in ingresso inferiori a 500 ppm.

La corrente di off-gas è stata simulata con un gas contenente CO_2 , CH_4 , H_2S e saturata in acqua a temperatura ambiente. Per la conduzione di tali prove è stato opportuno modificare l'impianto da laboratorio, aggiungendo 3 linee distinte, rispettivamente per l'alimentazione del metano, dell'anidride carbonica e dell'acqua.

Le prime prove sono state effettuate al variare della concentrazione di CO_2 (10-50 %vol) in presenza di H_2S , O_2 , con un rapporto $CO_2/H_2S \leq 1000$ alla temperatura di $150^\circ C$. I risultati non hanno evidenziato alcun effetto rispetto alla formazione di SO_2 e composti indesiderati come COS , CS_2 .

Anche l'aggiunta successiva del CH_4 alla corrente di alimentazione contenente CO_2 , H_2S , O_2 non ha comportato alcuna variazione delle prestazioni del catalizzatore in termini di conversione di H_2S , selettività ad SO_2 e, anche in questo caso, non è stata osservata formazione di COS e CS_2 .

Infine è stato esaminato l'effetto dell'umidità (1,3%vol) in presenza di H_2S e O_2 , i cui risultati hanno evidenziato un leggero incremento della selettività ad SO_2 , dovuto probabilmente ad un lieve effetto ossidante dell'acqua.

Le prestazioni del catalizzatore sono state studiate alla temperatura di $100^\circ C$ e $150^\circ C$ lavorando con una concentrazione di H_2S in ingresso compresa tra 80 e 500 ppm.

I risultati hanno mostrato che l'alimentazione più diluita ($H_2S = 80-100$ ppm) ha comportato una conversione totale di H_2S a $100^\circ C$, ma una maggiore selettività ad SO_2 al diminuire della concentrazione di H_2S alimentata. Una buona stabilità del catalizzatore è stata riscontrata alla temperatura di $100^\circ C$ in presenza di una bassa concentrazione di H_2S in ingresso (≤ 100 ppm), mentre fenomeni di disattivazione sono stati osservati per concentrazioni maggiori di H_2S (>200 ppm), dovuti all'ostruzione delle porosità del supporto da parte dello zolfo prodotto in misura maggiore che non riesce ad abbandonare la superficie del catalizzatore. In ogni caso è importante tener presente che, a parità di conversione di H_2S e di concentrazione di H_2S in ingresso, la selettività ad SO_2 a $100^\circ C$ è circa del 3%, mentre a $150^\circ C$ è solo pari all'1%.

Infine è stato stimato il volume di catalizzatore strutturato in forma di monolite per trattare una portata di Biogas pari a $1 m^3/h$ che è stato di circa $100 cm^3$ e con 440 canali, in modo tale da garantire un tempo di contatto di circa ~ 400 ms.

E' stata, inoltre, quantificata la potenza termica richiesta per riscaldare la corrente di $1m^3/h$ di biogas fino alla temperatura di reazione nell'intervallo operativo di $100-150^\circ C$.

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., Jiazhen, 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] 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.
- [4] Smith, J.M., Van Hess, H.G., Abbott M.M., “Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics”, 7th edition.