



Ricerca di Sistema elettrico

## Dispositivi catalitici per l'abbattimento dell'H<sub>2</sub>S da biogas

*Vincenzo Palma, Daniela Barba*

## DISPOSITIVI CATALITICI PER L'ABBATTIMENTO DELL'H<sub>2</sub>S DA BIOGAS

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

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

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 catalitici per il clean-up 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: Vito Pignatelli

Responsabile scientifico Università degli Studi di Salerno: Vincenzo Palma

## Indice

SOMMARIO.....	5
1 INTRODUZIONE.....	7
2 CATALIZZATORI STRUTTURATI.....	8
3 PARTE SPERIMENTALE.....	10
3.1 PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI STRUTTURATI.....	10
3.1.1 Pretrattamento del supporto.....	10
3.1.2 Deposizione del washcoat.....	10
3.1.3 Deposizione della fase attiva.....	11
3.1.3.1 Impregnazione congiunta della fase attiva con il washcoat (metodo 1).....	11
3.1.3.2 Impregnazione della fase attiva dopo deposizione del washcoat (metodo 2).....	11
3.1.4 Deposizione dello spessore ottimale di washcoat.....	12
3.2 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI.....	13
3.2.1 Analisi termogravimetrica.....	13
3.2.2 Diffrazione di raggi X.....	13
3.2.3 Spettroscopia Raman.....	14
3.2.4 Microscopia a scansione elettronica.....	15
3.2.5 Analisi ED-XRF.....	15
3.2.6 Misure di area superficiale specifica.....	16
3.2.7 Porosimetria a mercurio.....	17
3.2.8 Impianto da laboratorio.....	18
3.2.9 Condizioni operative.....	20
3.2.10 Definizione di conversione e selettività.....	20
3.3 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE.....	21
3.3.1 Analisi termogravimetrica.....	21
3.3.2 Diffrazione di raggi X.....	22
3.3.3 Spettroscopia Raman.....	22
3.3.4 Microscopia a scansione elettronica.....	24
3.3.5 Analisi ED-XRF.....	26
3.3.6 Misure di area superficiale specifica.....	26
3.3.7 Porosimetria a mercurio.....	27
3.4 PROVE DI ATTIVITÀ CATALITICA.....	28
3.4.1 Effetto del metodo di preparazione. Impregnazione congiunta.....	28
3.4.2 Effetto del metodo di preparazione. Deposizione della fase attiva.....	29
4 CONCLUSIONI.....	33
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	35
BREVE CURRICULUM DEL GRUPPO DI RICERCA.....	36

## Indice delle Figure

Figura 1. Washcoat diluito utilizzato per l'impregnazione .....	10
Figura 2. Rappresentazione dei monoliti utilizzati.....	10
Figura 3. Determinazione dello spessore ottimale di washcoat ( $O_2/H_2S = 0,5$ ; $T = 200\text{ °C}$ ; $Q = 800\text{ Ncm}^3/\text{min}$ ).....	12
Figura 4. Bilancia termogravimetrica SDTQ600 (a) e spettrometro di massa Pfeiffer Vacuum Benchtop (b).....	13
Figura 5. Diffrattometro Brucker D8.....	14
Figura 6. Spettrometro in Via Raman Renishaw.....	14
Figura 7. ARL QUANT'X EDXRF.....	15
Figura 8. Costech Sorptometer 1040.....	16
Figura 9. Porosimetro Pascal 140 e Pascal 240.....	18
Figura 10. Schema dell'impianto da laboratorio .....	19
Figura 11. Rappresentazione del reattore e del forno.....	19
Figura 12. Monolite caricato nel reattore.....	20
Figura 13. Risultati analisi TG-DTG condotta in flusso d'aria sul washcoat diluito al 30% di solidi .....	21
Figura 14. Risultati dell'analisi TG-MS relativi al campione di washcoat diluito.....	21
Figura 15. XRD della cordierite, washcoat e cordierite con washcoat .....	22
Figura 16. Spettro Raman del washcoat .....	23
Figura 17. Spettro Raman del campione preparato con la tecnica dell'impregnazione congiunta.....	23
Figura 18. Spettri Raman del campione con un carico di $V_2O_5$ del 15% fresco e dopo prova .....	24
Figura 19. Immagini SEM per i campioni di cordierite calcinata.....	25
Figura 20. Immagini SEM per i campioni di cordierite calcinata con washcoat.....	25
Figura 21. Analisi quantitativa del washcoat impregnato sulla cordierite .....	26
Figura 22. Volume poroso e distribuzione porosimetrica del washcoat calcinato .....	27
Figura 23. Prova di attività catalitica condotta sul campione preparato per impregnazione congiunta a $T=200\text{ °C}$ .....	28
Figura 24. Prova di attività catalitica condotta sul campione 2 a $T=200\text{ °C}$ .....	29
Figura 25. Prova di attività catalitica condotta sul campione 2 a $T=150\text{ °C}$ .....	30
Figura 26. Prova di attività catalitica condotta sul campione 8 a $T=200\text{ °C}$ .....	30
Figura 27. Prova di attività catalitica condotta sul campione 8 a $T=150\text{ °C}$ .....	31
Figura 28. Prova di attività catalitica condotta sul campione 19 a $T=200\text{ °C}$ .....	31
Figura 29. Prova di attività catalitica condotta sul campione 19 a $T=150\text{ °C}$ .....	32
Figura 30. Catalizzatore strutturato da impiegare nell'impianto pre-pilota.....	34

## Indice delle Tabelle

Tabella 1. Caratteristiche dei campioni preparati al variare del carico di fase attiva ( $V_2O_5$ ).....	12
Tabella 2. Composizione della bombola contenente $H_2S$ .....	19
Tabella 3. Area superficiale specifica del catalizzatore supportato su monolite nei diversi stadi di preparazione.....	26
Tabella 4. Risultati della porosimetria a mercurio condotta sul washcoat calcinato .....	27
Tabella 5. Dati di riepilogo dei campioni alla temperatura di $200\text{ °C}$ .....	32

## Sommario

Sulla base dei risultati ottenuti nel precedente accordo di collaborazione, è stato condotto uno studio volto alla scelta del supporto strutturato (carrier) ottimale per la preparazione del catalizzatore e successivamente al dimensionamento del reattore catalitico per il trattamento di una portata di Biogas fino a 500 NL/h.

La formulazione di questi catalizzatori è stata effettuata a partire da un supporto a base di cordierite con struttura a nido d'ape caratterizzato da 226 cpsi (celle per pollice quadrato) e utilizzando un washcoat commerciale a base di ceria e zirconia, rispettivamente quali supporto strutturato e supporto per le specie attive per la preparazione del catalizzatore finale.

Nel precedente accordo, sono state condotte le prove di attività catalitica su due monoliti catalizzati e sul supporto tal quale. I risultati di tale studio hanno evidenziato che il supporto non ha alcuna attività catalitica, mentre buone prestazioni sono state ottenute per i campioni di catalizzatori strutturati a base di vanadio nell'intervallo di temperatura 150-200 °C.

Dal confronto (effettuato a  $T = 200$  °C) tra i catalizzatori in polvere e i catalizzatori strutturati è emerso che questi ultimi hanno mostrato un'attività catalitica più elevata di quella riscontrata per i campioni in polvere e concentrazioni di  $SO_2$  inferiori a 10 ppm.

Nella prima fase di questo accordo, sulla base dei risultati preliminari ottenuti in precedenti ricerche, il lavoro è stato incentrato sull'individuazione dello spessore ottimale di washcoat e del carico ottimale di fase attiva ( $V_2O_5$ ).

Inoltre, nella parte sperimentale, si è anche verificata la possibilità di preparare il catalizzatore strutturato secondo un metodo alternativo (impregnazione congiunta) e apparentemente più rapido rispetto a quello precedentemente proposto (impregnazione disgiunta), pertanto, nella preparazione dei campioni strutturati sono state impiegate due diverse tecniche: in un caso si è scelto di partire da un washcoat a cui erano stati già aggiunti i sali precursori delle specie attive (*metodo 1*), e nell'altro aggiungendo le specie attive solo dopo la fase di deposizione del washcoat sul monolite, mediante impregnazione in una soluzione del sale precursore (*metodo 2*).

Nella seconda parte i campioni preparati sono stati caratterizzati mediante le seguenti tecniche, quali, analisi XRD, SEM-EDAX, analisi ED-XRF, adsorbimento di azoto a 77 K, porosimetria a mercurio; in particolare, la tecnica basata sulla spettroscopia Raman è stata utilizzata per caratterizzare i campioni preparati nelle due modalità differenti al fine di individuare le specie chimiche presenti, ed avere informazioni sull'efficacia dei metodi di preparazione.

In seguito sono state effettuate prove di attività catalitica per individuare le condizioni operative ottimali al fine di ottenere un'elevata efficienza di abbattimento dell' $H_2S$  e la minima resa ad  $SO_2$  per poi procedere al dimensionamento del reattore catalitico.

Nel corso delle prove, i campioni preparati con il *metodo 1* non hanno manifestato un'elevata efficienza di abbattimento dell' $H_2S$  ( $x_{H_2S}=77\%$ ) alla temperatura di 200 °C e al contempo sono risultati poco stabili, mostrando una forte tendenza alla disattivazione.

I risultati ottenuti dai campioni preparati con il *metodo 2* nell'intervallo di temperatura di 150-200 °C, aventi rispettivamente un carico di  $V_2O_5$  pari al 2%, 8%, 19%, sono stati simili in termini di efficienza di conversione dell' $H_2S$  e di selettività ad  $SO_2$ ; infatti la conversione di  $H_2S$  è risultata sempre molto prossima ai limiti termodinamici, essendo pari a circa il 90%, con risultati analoghi anche per la selettività ad  $SO_2$  che è risultata sempre molto bassa, con valori inferiori al 2 % anche a 200 °C.

Le prove di caratterizzazione hanno consentito di individuare le motivazioni alla base della differente reattività dei diversi campioni preparati. Infatti, per i campioni preparati con il metodo dell'impregnazione congiunta, è stata verificata una notevole formazione di vanadato di cerio ( $CeVO_4$ ) ottenuta probabilmente già durante la fase di impregnazione e poi di essiccazione e calcinazione, per reazione tra la ceria e i precursori dell'ossido di vanadio.

Nel corso delle prove, tali campioni non hanno manifestato un'elevata efficienza di abbattimento dell' $H_2S$  ( $x_{H_2S}=77\%$ ) alla temperatura di 200 °C e al contempo sono risultati poco stabili, mostrando una forte tendenza alla disattivazione.

La migliore attività catalitica riscontrata per i campioni preparati con il metodo dell'impregnazione disgiunta (*metodo 2*) è stata attribuita alla presenza di forme aggregate di pentossido di vanadio ( $V_2O_5$ ) che secondo quanto riportato in letteratura, tra le specie del Vanadio, sono le forme più attive e selettive per questo tipo di reazione.

Inoltre, è stata condotta un'approfondita caratterizzazione dei campioni preparati con il metodo dell'impregnazione congiunta (*metodo 1*) che ha evidenziato la formazione di notevoli quantità di Vanadato di Cerio, che è risultato molto meno attivo, selettivo e stabile.

Pertanto, dopo aver svolto tutte le attività sperimentali per individuare la tecnica più efficace per la preparazione dei catalizzatori strutturati a nido d'ape per la reazione di ossidazione parziale selettiva di  $H_2S$ , sono state condotte prove di adesione del washcoat e di attività catalitica i cui risultati hanno evidenziato che, a partire da monoliti di cordierite con 226 cps, e con un washcoat a base di ceria, zirconia e allumina, è possibile preparare dei catalizzatori strutturati capaci di ossidare in modo selettivo l' $H_2S$ , in condizioni di alimentazione stechiometrica ottenendo valori conversioni di  $H_2S$  e selettività molto prossime ai limiti termodinamici, e rispettivamente pari a di circa il 90% e il 2% a 200 °C a partire da una concentrazione iniziale di  $H_2S$  pari a 500 ppm.

## 1 Introduzione

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

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

Il catalizzatore ha mostrato, però, una selettività crescente ad SO<sub>2</sub> all'aumentare della temperatura e utilizzando un rapporto di alimentazione superiore allo stechiometrico (O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S > 0,5).

Dal momento che l'obiettivo principale è quello di ridurre al minimo la formazione di SO<sub>2</sub> per mantenere elevata la selettività del sistema a zolfo, è stato condotto uno studio di natura bibliografica al fine di valutare i fattori da ottimizzare per la nuova formulazione del catalizzatore.

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

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

Conseguentemente è stato selezionato il supporto strutturato più idoneo per l'applicazione specifica, quale procedere alla formulazione di un catalizzatore strutturato. Sono stati scelti rispettivamente, un monolite di cordierite con struttura a nido d'ape caratterizzato da 226 cpsi, ed un washcoat commerciale a base di ceria e zirconia, quale supporto strutturato e supporto per le specie attive (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Inoltre è stato anche valutato che il metodo del dipcoating, se condotto con cicli di deposizione, essiccazione e calcinazione, consente di ottenere gli spessori desiderati (50-150 μm), con una ottima stabilità meccanica in termini di adesione.

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

## 2 Catalizzatori strutturati

I catalizzatori strutturati sono normalmente composti da tre componenti:

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

Il supporto strutturato deve possedere elevata stabilità termica e meccanica e garantire una elevata dispersione delle specie attive, evitando eventuali fenomeni di sinterizzazione [1].

I catalizzatori strutturati vengono generalmente preparati a partire da monoliti e schiume ceramiche [2].

I monoliti utilizzati generalmente sono a base di cordierite ( $2\text{MgO} - 5\text{SiO}_2 - 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e sono caratterizzati da una struttura geometrica a nido d'ape con tanti canali paralleli che garantiscono una elevata superficie di contatto gas/solido per unità di volume del catalizzatore e basse perdite di carico anche con portate elevate in alimentazione [1,3,4].

Tuttavia i monoliti presentano anche degli svantaggi legati alla bassa conducibilità termica in direzione radiale e all'assenza di interconnessioni tra i canali [1].

Il washcoat è costituito principalmente da un ossido inorganico.

Le proprietà richieste sono [4]:

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

Prima di depositare il washcoat, è necessario effettuare il pretrattamento del supporto. Questa procedura permette di migliorare l'adesione dello strato catalitico [5]. Tale pretrattamento ha lo scopo di creare, sulla superficie del supporto, uno strato di ossido o siti di ancoraggio per il washcoat oppure di stabilizzare la fase cristallina caratterizzante il supporto.

I metodi più comuni per depositare uno strato di washcoat su un supporto ceramico sono l'impregnazione, o *dipcoating*, con una soluzione dell'ossido inorganico e la deposizione-precipitazione da sospensioni, sol-gel o composti misti [1,5].

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

È necessario effettuare, inoltre, più impregnazioni ripetute, per non dover utilizzare una soluzione iniziale più concentrata, la cui elevata densità impedirebbe la formazione di uno strato di washcoat uniforme e ben coeso. Ad ogni modo, la buona adesione del washcoat al supporto è dipendente da diversi parametri operativi. L'operazione di dipcoating viene effettuata generalmente nel caso dei monoliti [5].

Tale tecnica consiste nell'immersione del supporto in una sospensione o slurry, seguita da estrazione a velocità controllata ed essiccazione. Una tecnica alternativa al dipcoating è lo spray-coating, che consiste nell'applicare al supporto in maniera uniforme uno spray della polvere presente nella sospensione.

Con entrambi i metodi è possibile ottenere lo stesso spessore di washcoat: ovviamente sono differenti sia le applicazioni sia le composizioni delle sospensioni di partenza. La sospensione di partenza è generalmente composta da polveri di ossidi inorganici, leganti, acidi come agenti peptizzanti e solvente (generalmente acqua) [5].

Qualunque sia la metodologia di preparazione, di fondamentale importanza risulta la fase di eliminazione del solvente, che alla fine determina le proprietà morfologiche e di resistenza meccanica dello strato di ossido finale. Tale operazione viene solitamente effettuata tramite lenta essiccazione, alla quale segue la fase di calcinazione al fine di stabilizzare la fase cristallina dello strato di ossido depositato e le relative proprietà chimiche, termiche e meccaniche. Molto importanti risultano anche le proprietà termiche del washcoat. Il differente coefficiente di dilatazione termica del washcoat rispetto al supporto, infatti, può



essere la causa della formazione di crepe profonde nella struttura del washcoat, di perdita di aderenza e del suo distacco dal supporto ceramico [6].

In letteratura esistono differenti esempi di washcoat da depositare su supporti ceramici. Le metodologie di preparazione, i metodi di deposizione, i precursori utilizzati e le composizioni delle soluzioni sono molto variegata, ma i vari washcoat sono basati sull'utilizzo di quattro differenti sostanze: allumina, perovskite, ossido di cerio oppure zeoliti.

Il materiale di base più comunemente usato per la preparazione di washcoat è la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  che presenta, però, il difetto di essere poco stabile alle alte temperature e di subire transizioni di fase a temperature superiori a  $700^\circ\text{C}$  fino a dare la forma termodinamicamente stabile di  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  oltre i  $1000^\circ\text{C}$ . Quest'ultima è caratterizzata da una bassa area superficiale ed il suo impiego può essere limitato a scopi in cui viene richiesto al supporto un'elevata resistenza meccanica piuttosto che una elevata dispersione delle specie attive [6].

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

Agrafiotis et al. [7] hanno studiato la deposizione di washcoat a base di ossido di cerio su monoliti ceramici. L'ossido di cerio è caratterizzato da una elevata conducibilità ionica e capacità di immagazzinamento dell'ossigeno strutturale. Pertanto è stata studiata la preparazione di un washcoat a base di  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  per aggiungere alle proprietà dell'ossido di cerio, l'elevata area superficiale dell'allumina.

Shi et al. [8] hanno studiato il comportamento di un supporto costituito da un monolite ceramico su cui è stato depositato un washcoat a base di ceria allo scopo di valutare quale percentuale di ceria porta alla migliore deposizione di uno strato di ossido metallico con caratteristiche tali da massimizzare l'attività catalitica e nel contempo ottenere la massima capacità di immagazzinamento dell'ossigeno (OSC). Secondo alcuni studi, infatti, la ceria si dissolve poco nella cordierite e reagisce difficilmente con essa. Di conseguenza c'è la possibilità che la ceria sia presente come fase separata da quella ceramica.

Per ottenere un'elevata capacità di immagazzinamento dell'ossigeno strutturale (OSC) la ceria deve essere finemente e uniformemente distribuita sulla superficie del monolite.

La deposizione della specie attiva può essere effettuata con tecniche quali impregnazione, scambio ionico e deposizione-precipitazione [9]. L'impregnazione con una soluzione del sale precursore della specie attiva è però il metodo più semplice e viene generalmente preferito perché assicura la riproducibilità dei campioni garantendo il controllo del carico depositato [10].

### 3 PARTE SPERIMENTALE

#### 3.1 Preparazione dei catalizzatori strutturati

La preparazione dei catalizzatori strutturati è stata effettuata a partire da supporti ceramici di cordierite ( $2\text{MgO}-5\text{SiO}_2-2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in forma di monolite a nido d'ape da 226 cps (celle per pollice quadrato). I monoliti sono stati immersi nel washcoat di tipo commerciale, fornito da ECOCAT, avente una percentuale in peso di solidi iniziale (ossidi di cerio e di zirconio) pari a 43,39% (Figura 1).



Figura 1. Washcoat diluito utilizzato per l'impregnazione

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

##### 3.1.1 Pretrattamento del supporto

Allo scopo di valutare l'influenza della calcinazione del supporto sull'adesione dello strato di washcoat, l'operazione di dipcoating è stata realizzata inizialmente su supporti calcinati. L'operazione di calcinazione è stata eseguita in un forno a muffola in aria a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  per 2 ore.

##### 3.1.2 Deposizione del washcoat

Dopo la calcinazione, i supporti sono stati ricoperti con il washcoat tramite *dipcoating*. Le dimensioni dei monoliti utilizzati sono:  $0,60\text{ cm} \times 0,60\text{ cm} \times 3\text{ cm}$  (Figura 2).

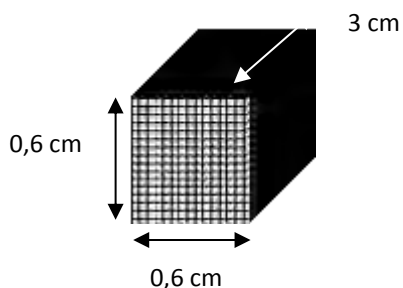


Figura 2. Rappresentazione dei monoliti utilizzati

Allo scopo di facilitare la procedura di dipcoating ottenendo uno strato omogeneo di *washcoat*, si è proceduto ad una diluizione con acqua bidistillata del materiale di partenza fino ad ottenere una percentuale di solidi pari al 30% (vedere il paragrafo 3.3.1 Analisi termogravimetrica).

Successivamente è stata realizzata la procedura di dipcoating, immergendo il supporto nello slurry per 10 min a temperatura ambiente. Dopo 10 minuti, il supporto è stato rimosso dallo slurry e l'eccesso di slurry è stato asportato tramite aspirazione. Successivamente, i campioni sono stati essiccati in stufa a 120 °C per 30 minuti.

### 3.1.3 Deposizione della fase attiva

L'impregnazione della fase attiva nel washcoat è stata condotta con due modalità differenti al fine di valutare il metodo di preparazione ottimale mediante le prove di attività catalitica.

I due metodi di preparazione utilizzati sono:

- Impregnazione congiunta della fase attiva con il washcoat;
- Impregnazione della fase attiva dopo la deposizione e stabilizzazione del washcoat.

#### 3.1.3.1 Impregnazione congiunta della fase attiva con il washcoat (metodo 1)

Con il metodo dell'impregnazione congiunta, sono stati preparati tre campioni con spessore di washcoat variabile (50-150-226  $\mu\text{m}$ ).

La soluzione del sale precursore della fase attiva (0,02 M) è stata aggiunta direttamente nel washcoat e tenuta in agitazione per circa 30 minuti alla temperatura di 100 °C. In seguito sono state effettuate le impregnazioni a caldo (100 °C) per 15 minuti dei monoliti.

Dopo ogni fase di impregnazione, i monoliti sono stati essiccati a 120 °C in stufa per 30 minuti e le operazioni sono state ripetute più volte, registrando il peso iniziale del supporto ed il peso dopo ciascuna impregnazione ed essiccazione per valutare il quantitativo di washcoat depositato. Successivamente i campioni sono stati calcinati in aria a 400 °C per 2 ore (10 °C/min).

#### 3.1.3.2 Impregnazione della fase attiva dopo deposizione del washcoat (metodo 2)

Questo metodo di preparazione è stato utilizzato per ottenere campioni con un differente carico di fase attiva ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), variabile tra il 2% e il 20%, al fine di individuare il carico ottimale rispetto alla reazione di ossidazione parziale di  $\text{H}_2\text{S}$  a zolfo in termini di prestazioni catalitiche.

L'impregnazione dei monoliti con la soluzione del sale precursore della fase attiva è stata effettuata in seguito alla deposizione e stabilizzazione del washcoat mediante calcinazione (550 °C, 2 ore).

È stata preparata una soluzione 0,5 M, più concentrata rispetto alle precedenti, per consentire, mediante un numero non troppo elevato di impregnazioni, di ottenere il carico di vanadio desiderato.

I campioni sono stati impregnati a caldo alla temperatura di 70 °C per 15 min; successivamente sono stati essiccati a 120 °C in stufa per 30 min. Inoltre, al termine di ogni ciclo impregnazione/essiccazione, i campioni sono stati calcinati a 400 °C per 2 ore, onde evitare che il sale depositato potesse sciogliersi nuovamente nella soluzione nelle impregnazioni successive. Queste operazioni sono state ripetute fino al raggiungimento del carico di fase attiva desiderato.

Le caratteristiche in termini di peso di washcoat e di percentuale di fase attiva depositata, teorica ed effettiva, sono riportati nella Tabella 1.

**Tabella 1. Caratteristiche dei campioni preparati al variare del carico di fase attiva (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

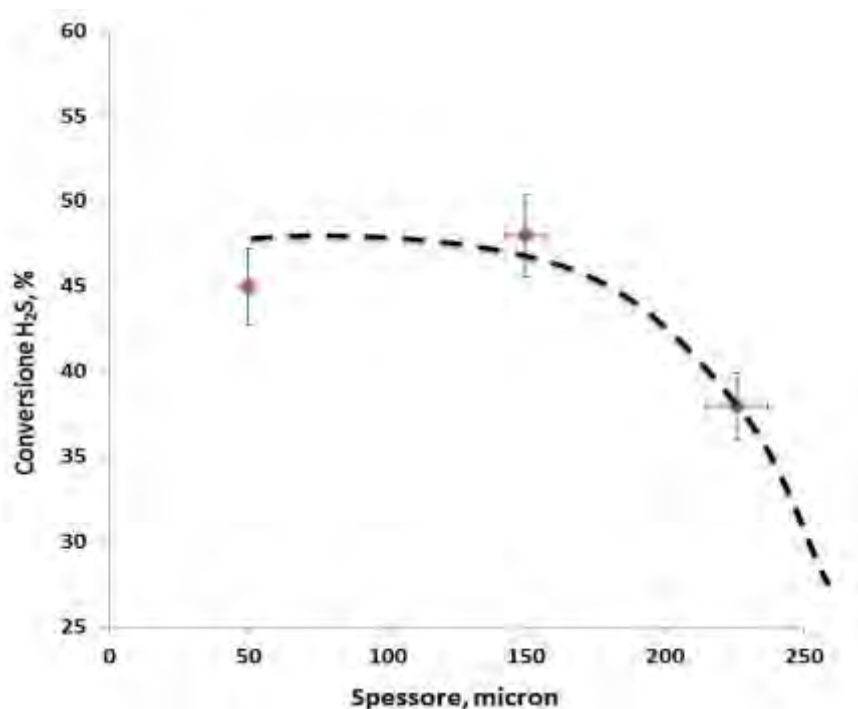
CAMPIONE	SPESSORE (μm)	WASHCOAT (g)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g)	% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> teorica*	% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> effettiva
Campione 2	167	0,160	0,004	2	2
Campione 5	147	0,140	0,008	5	5,3
Campione 8	138	0,130	0,012	8	8,2
Campione 12	136	0,130	0,016	11	12
Campione 15	114	0,110	0,02	15	15,3
Campione 19	117	0,110	0,024	20	19

\*La percentuale di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> è stata calcolata rispetto ai grammi di washcoat depositato

### 3.1.4 Deposizione dello spessore ottimale di washcoat

Per la determinazione dello spessore ottimale di washcoat in funzione dell'attività catalitica, sono stati preparati tre campioni con spessori di washcoat rispettivamente pari a 50, 150 e 226 μm corrispondenti rispettivamente ad una massa di washcoat di 0,07 g, 0,200 g e 0,246 g.

Le prove sui 3 campioni sono state effettuate alimentando 500 ppm di H<sub>2</sub>S, alla temperatura di 200 °C e lavorando con un tempo di contatto pari ad 8 ms, in condizioni lontane dall'equilibrio, in modo da poter apprezzare la variazione di conversione dell'H<sub>2</sub>S al variare dello spessore di washcoat. L'andamento della conversione di H<sub>2</sub>S con lo spessore di washcoat è riportato nella Figura 3.



**Figura 3. Determinazione dello spessore ottimale di washcoat (O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S = 0,5; T = 200 °C; Q = 800 Ncm<sup>3</sup>/min)**

Dall'andamento riportato, è possibile notare una diminuzione della conversione di H<sub>2</sub>S per spessori maggiori di 150 μm probabilmente dovuta all'instaurarsi di fenomeni di diffusione interna all'interno del washcoat. Per questo motivo, i campioni successivi saranno preparati con uno spessore di washcoat compreso tra 50-150 μm.

## 3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori

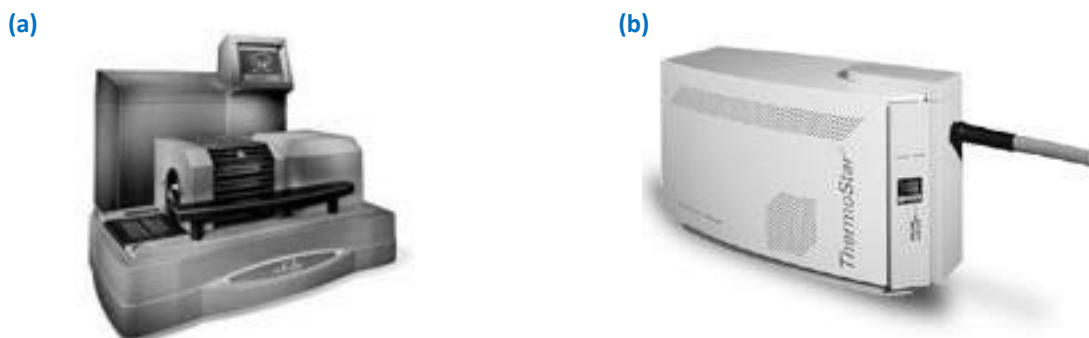
I catalizzatori preparati sono stati caratterizzati attraverso le seguenti tecniche:

- Analisi termogravimetrica
- Diffrazione di raggi X (XRD)
- Spettroscopia Raman
- Microscopia a scansione elettronica (SEM)
- Analisi ED-XRF
- Misure di Area Superficiale Specifica (SSA)
- Porosimetria a Mercurio

### 3.2.1 Analisi termogravimetrica

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

Quando la misura è accoppiata alla spettrometria di massa, è possibile analizzare le specie rilasciate dal campione in seguito al riscaldamento. L'apparecchiatura utilizzata è la bilancia termogravimetrica Q600, TA Instruments (Figura 4a), accoppiata ad uno spettrometro di massa ThermoStar, Pfeiffer Vacuum (Figura 4b).



**Figura 4. Bilancia termogravimetrica SDTQ600 (a) e spettrometro di massa Pfeiffer Vacuum Benchtop (b)**

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

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

Sono state effettuate misure in flusso d'aria (100 cm<sup>3</sup>/min). Le misure sono state condotte con velocità di riscaldamento di 10 °C/min nell'intervallo 25-1000 °C.

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

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

### 3.2.2 Diffrazione di raggi X

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

Le misure di diffrazione con i raggi X sono state effettuate con un diffrattometro Brucker D8 (Figura 5)



**Figura 5. Diffrattometro Brucker D8**

Esso è composto da un generatore di raggi X, da un rivelatore per misurare la posizione e l'intensità dei raggi diffratti. Esso è progettato secondo la geometria di Bragg e lavora in riflessione consentendo un'elevata intensità del raggio diffratto. Le analisi dei campioni sono state effettuate per valori di  $2\theta$  compresi nell'intervallo  $20^\circ$ - $80^\circ$  mentre sono state utilizzate, per investire il campione, radiazioni  $\text{CuK}\alpha$ .

### 3.2.3 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman può fornire informazioni dettagliate sulla composizione chimica, struttura molecolare e sulle interazioni molecolari del campione analizzato. Quando una radiazione monocromatica colpisce una molecola una parte dei fotoni incidenti è diffusa elasticamente senza perdita di energia, cioè alla stessa frequenza della radiazione incidente (diffusione elastica o Rayleigh). Una frazione piccolissima viene invece diffusa anelasticamente a frequenza diversa dalla radiazione incidente, cedendo (diffusione Raman Stokes) o acquisendo (diffusione Raman anti-Stokes) energia dall'interazione con la molecola. Tali vibrazioni vengono emesse nella parte dello spettro che corrisponde alla zona dell'infrarosso, le bande vibrazionali, tipiche dei legami chimici che costituiscono il materiale, che consentono così la caratterizzazione.

L'intensità della luce diffusa è tipicamente  $10^{-3}$  -  $10^{-5}$  dell'intensità incidente per lo scattering elastico,  $10^{-7}$  -  $10^{-10}$  per lo scattering anelastico. La differenza di energia tra la luce incidente e la luce diffusa è proporzionale all'energia vibrazionale della molecola. Tali differenze corrispondono alla separazione di due livelli vibrazionali e sono le frequenze caratteristiche delle molecole urtate dalla luce incidente: l'insieme di queste differenze genera lo spettro Raman del composto. Spettri Raman sono stati realizzati con lo spettrometro In Via Raman Renishaw, mostrato nella Figura 6.



**Figura 6. Spettrometro in Via Raman Renishaw**

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.

### 3.2.4 Microscopia a scansione elettronica

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

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

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

### 3.2.5 Analisi ED-XRF

La spettrofotometria XRF è una tecnica di analisi non distruttiva che permette di conoscere la composizione elementare di un campione attraverso lo studio della radiazione di fluorescenza X. Tale radiazione è emessa dagli atomi del campione in seguito a eccitazione (che può dare anche effetto fotoelettrico), che si ottiene tipicamente irraggiando il campione con raggi X e gamma ad alta energia.

Quando un atomo del campione è esposto a radiazione incidente di energia opportuna vi è una certa probabilità che un elettrone, inizialmente in uno stato di energia  $E_1$  sia da esso strappato producendo una lacuna; questo fenomeno è noto come effetto fotoelettrico. Il sistema viene a trovarsi in una condizione fuori equilibrio, che può essere ristabilito quando un altro elettrone di energia  $E_2 > E_1$  sostituisce il posto lasciato vuoto liberando un fotone di energia  $E = E_1 - E_2$ . Non tutte le transizioni tra stati elettronici sono ammesse, ma solo quelle che soddisfano le regole di selezione previste dalla meccanica quantistica. Il termine fluorescenza si riferisce al fatto che in seguito all'irraggiamento si ottiene una riemissione di radiazione con lunghezza d'onda maggiore di quella incidente. La radiazione di fluorescenza emessa da un elemento chimico presenta uno spettro caratteristico con righe ad energie note e tabulate, che dipendono dal suo spettro di livelli energetici e che lo rendono in linea di principio riconoscibile da ogni altro elemento. L'apparecchiatura ED-XRF della Thermo Scientific è riportata nella Figura 7.



**Figura 7. ARL QUANT'X EDXRF**

Nel caso della spettrofotometria a minima energia (ED-XRF), la radiazione fluorescente, emessa dal campione in analisi, viene tutta raccolta da un detector, per lo più a stato solido che è tipicamente un semiconduttore. Questo detector è in grado di trasformare i fotoni X a differente energia in impulsi elettrici

di differente intensità che, raccolti e analizzati elettronicamente, consentono di ricostruire ed analizzare lo spettro XRF del campione.

### 3.2.6 Misure di 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 8).



Figura 8. Costech Sorptometer 1040

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:

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

dove:

$P^\circ$  = pressione di saturazione

$P$  = pressione parziale del gas

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

$V_m$  = volume del monostrato

Nota 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 ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) senza modificare la natura chimica del catalizzatore. Esso viene effettuato in un intervallo di temperatura di  $100\text{-}450 \text{ }^\circ\text{C}$ . In funzione del tipo di strumento, si può realizzare o meno un pretrattamento più spinto trattando il campione a caldo e sottovuoto.



- 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 degasaggio 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<sub>2</sub>, 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.

### 3.2.7 Porosimetria a mercurio

Tale tecnica viene utilizzata per valutare il volume poroso del washcoat, la dimensione media dei pori e la distribuzione porosa. Lo strumento è costituito da una sezione di analisi e da un contenitore di vetro, chiamato dilatometro, nel quale viene inserito il campione a cui è applicato un circuito elettrico.

La misura consiste nel riempire il dilatometro, contenente una quantità nota di campione, con il mercurio.

Il mercurio può penetrare in un poro di raggio  $r$  solo se è sottoposto ad una pressione  $P$ , secondo la relazione di Washburn:

$$P \cdot r = - 2 \cdot \sigma \cos \theta$$

dove  $\theta$  è l'angolo di contatto tra liquido e solido, misurato dal lato del liquido, e  $\sigma$  è la tensione superficiale del liquido. Nel caso del mercurio  $\theta$  è di solito 140° mentre  $\sigma$  è pari a 480 dyne/cm.

Il mercurio, caratterizzato da un angolo di bagnabilità negativo, entra spontaneamente in pori di raggio pari a 75000 Å a pressione atmosferica. Aumentando la pressione, entra in pori sempre più piccoli fino a circa 20 Å alla pressione di 4000 atm secondo la seguente equazione:

Si incrementa, quindi la pressione e si misura la variazione delle caratteristiche elettriche del circuito, dovuta ad una variazione di altezza del livello di mercurio. Il sistema di analisi trasduce tale variazione delle grandezze elettriche nella corrispondente variazione di livello, in modo da determinare il volume di mercurio penetrato nei pori del campione. Si può quindi misurare il volume di mercurio penetrato al variare della pressione applicata, ed avere quindi informazioni sul volume complessivo di mercurio intriso e sulla distribuzione porosimetrica del campione.

L'analisi è stata condotta tramite l'utilizzo degli strumenti "PASCAL 140" e "PASCAL 240" della THERMO FINNIGAN (Figura 9).



Figura 9. Porosimetro Pascal 140 e Pascal 240

Il porosimetro PASCAL 140 consiste in un monoblocco suddiviso in due sezioni:

- la sezione di controllo (parte superiore) contenente le schede elettroniche e il pannello di comando;
- la sezione analitica (parte inferiore) contenente i dispositivi elettromeccanici e pneumatici.

Una quantità nota di campione viene posizionata all'interno del dilatometro che è alloggiato su un supporto e protetto da una gabbia di Faraday; mediante l'impiego di una pompa da vuoto si raggiungono livelli di vuoto fino ad almeno 10 Pa. Per il riempimento del dilatometro si utilizza un serbatoio, avente una capacità massima di 500 mm<sup>3</sup> di mercurio, un'elettrovalvola a pinza e una pompa peristaltica per il mercurio.

La pressione viene quindi fatta aumentare fino ad un valore di 2 atm, permettendo di rilevare pori fino ad un raggio di 37500 Å.

Il secondo strumento, "PASCAL 240", presenta un autoclave contenente olio dielettrico dove si raggiunge la pressione di 2000 atm, permettendo di misurare pori con raggio di circa 38 Å.

### 3.2.8 Impianto da laboratorio

Le prove sono state condotte utilizzando un impianto da laboratorio, il cui schema è riportato in Figura 10.



N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> S, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
Spettrofotometro FT-IR	Analizzatore SO <sub>2</sub>

**Figura 10. Schema dell'impianto da laboratorio**

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

Il sistema di alimentazione prevede tre linee distinte: una per l'alimentazione della miscela H<sub>2</sub>S-N<sub>2</sub>, un'altra per l'alimentazione dell'aria che occorre alla reazione di ossidazione e un'altra ancora per inviare l'azoto di diluizione. La bombola contenente H<sub>2</sub>S è stata fornita dalla SOL S.p.A. ed ha la composizione riportata in Tabella 2:

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

Componenti	Concentrazione
Idrogeno solforato, H <sub>2</sub> S	0,1 vol%
Azoto, N <sub>2</sub>	Resto/Bal.

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 N<sub>2</sub> di lavaggio al reattore e l'alimentazione alla sezione di analisi in modo da verificarne la composizione.

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

Il reattore è realizzato in acciaio ed è costituito da un tubo lungo 21 cm e da un diametro interno di 14 mm posizionato all'interno di un forno (Figura 11).



**Figura 11. Rappresentazione del reattore e del forno**

Il forno presenta una zona isoterma di 4 cm, con una variazione di  $\pm 1$  °C. Il catalizzatore è posizionato all'interno della zona isoterma del forno. L'alloggiamento del monolite all'interno del reattore è riportato in Figura 12.



Figura 12. Monolite caricato nel reattore

Un lettore di temperatura viene utilizzato per monitorare in continuo la temperatura del letto catalitico. La termocoppia è posizionata all'interno di una guaina in acciaio del diametro interno di 6 mm concentrica al reattore.

Le concentrazioni di H<sub>2</sub>S ed O<sub>2</sub> presenti nella corrente in uscita dal reattore vengono inviati in uno spettrometro di massa HPR20 della Hiden.

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 SO<sub>2</sub>, 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.

### 3.2.9 Condizioni operative

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

- Pressione = 1 atm
- Temperatura di reazione = 150-200 °C
- Concentrazione H<sub>2</sub>S in ingresso = 500 ppm
- Rapporto di alimentazione O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S = 0,5
- Portata totale = 400 Ncm<sup>3</sup>/min

### 3.2.10 Definizione di conversione e selettività

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

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

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

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

dove H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> sono rispettivamente le concentrazioni in ppm dei diversi composti.

### 3.3 Tecniche di caratterizzazione

#### 3.3.1 Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica è stata effettuata sul washcoat di partenza per verificare che la percentuale di solidi presente fosse quella desiderata (~30%).

I risultati dell'analisi termogravimetrica accoppiata alla spettrometria di massa condotta sul washcoat diluito sono riportati in Figura 13 e 14.

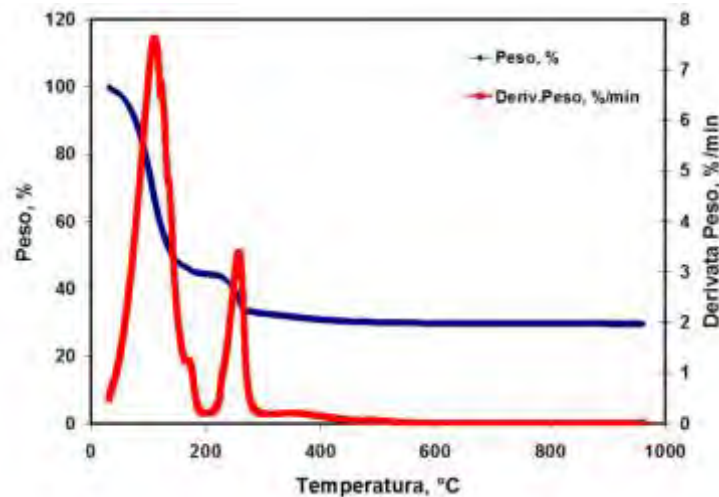


Figura 13. Risultati analisi TG-DTG condotta in flusso d'aria sul washcoat diluito al 30% di solidi

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

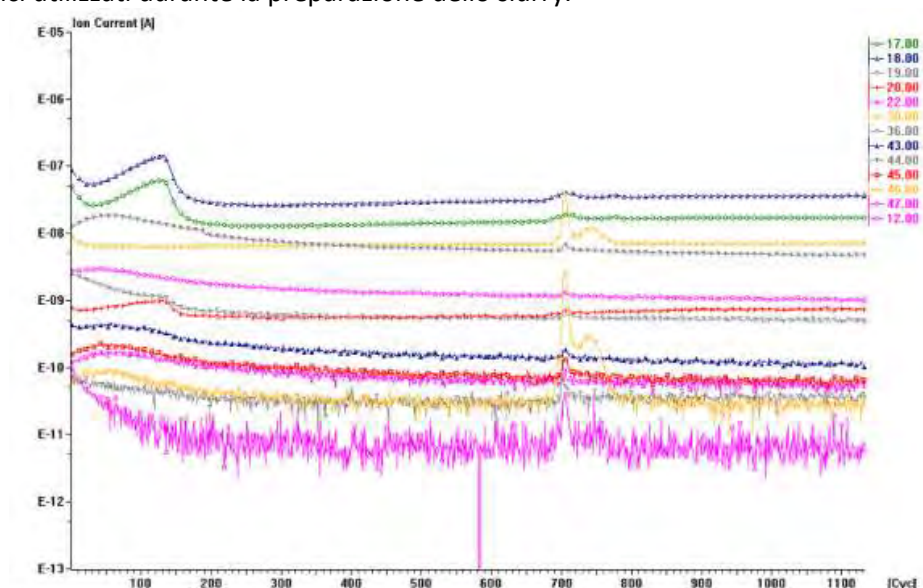


Figura 14. Risultati dell'analisi TG-MS relativi al campione di washcoat diluito

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

I risultati della spettroscopia di massa associata condotta sulla corrente gassosa uscente dalla bilancia TGA sono stati di fondamentale importanza per distinguere le differenti perdite. In particolare tra i 100 ed i 120 °C sono stati rilevati i frammenti 17 e 18 assegnati all'allontanamento di acqua. Alla temperatura di circa 300 °C sono stati rilevati i frammenti caratterizzati da un valore di m/z pari a 17, 18, 30, 43, 44, 45 e 46 i cui profili sono riportati in Figura 14.

In particolare i segnali m/z 17, 18 sono relativi al rilascio di H<sub>2</sub>O, i segnali m/z 30, 46 sono associabili agli ossidi di azoto e all'acido nitrico, i segnali m/z 44 e m/z 43, 45 sono rispettivamente della CO<sub>2</sub> e dei solventi organici.

### 3.3.2 Diffrazione di raggi X

I risultati delle misure di diffrazione di Raggi X effettuate su campioni di washcoat calcinato, cordierite calcinata, cordierite impregnata con washcoat sono riportati nella Figura 15.

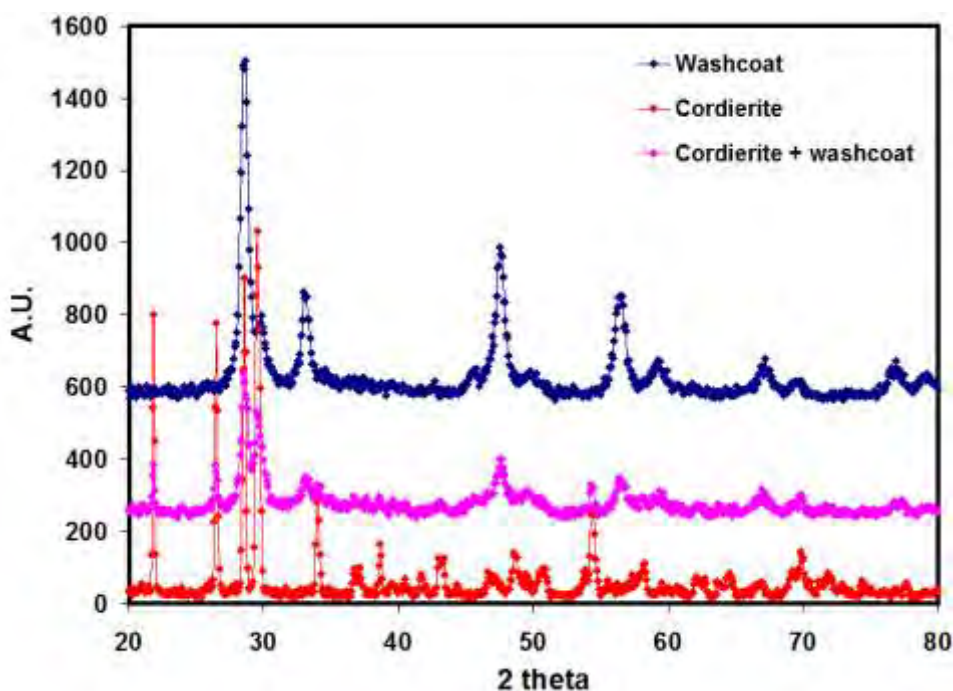


Figura 15. XRD della cordierite, washcoat e cordierite con washcoat

Per la cordierite si evidenziano 6 picchi fondamentali, a 21,5°, 26,2°, 28,2°, 29,3°, 33,7° e 54,1°, di cui quello a 29,3° è il più intenso. Per il washcoat si osservano i picchi caratteristici delle soluzioni solide a base di CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

Nel caso del monolite ricoperto con il washcoat, si osserva che il rapporto tra l'intensità dei picchi a 28,2° e 29,3° non è uguale a quello ottenuto per il solo supporto; esso cambia per effetto della presenza del washcoat.

### 3.3.3 Spettroscopia Raman

Tale tecnica è stata utilizzata per ottenere informazioni sulla natura chimica superficiale del carrier strutturato, della composizione del washcoat utilizzato e delle specie chimiche presenti nei campioni preparati con i due differenti metodi di preparazione studiati (3.1.3 Deposizione della fase attiva). Relativamente alla cordierite, non sono stati individuati spettri caratteristici delle specie costituenti il supporto.

Nel caso del washcoat, invece, è stato riscontrato il solo spettro Raman riconducibile alla ceria (460 cm<sup>-1</sup>) come si evince dalla Figura 16 [11].

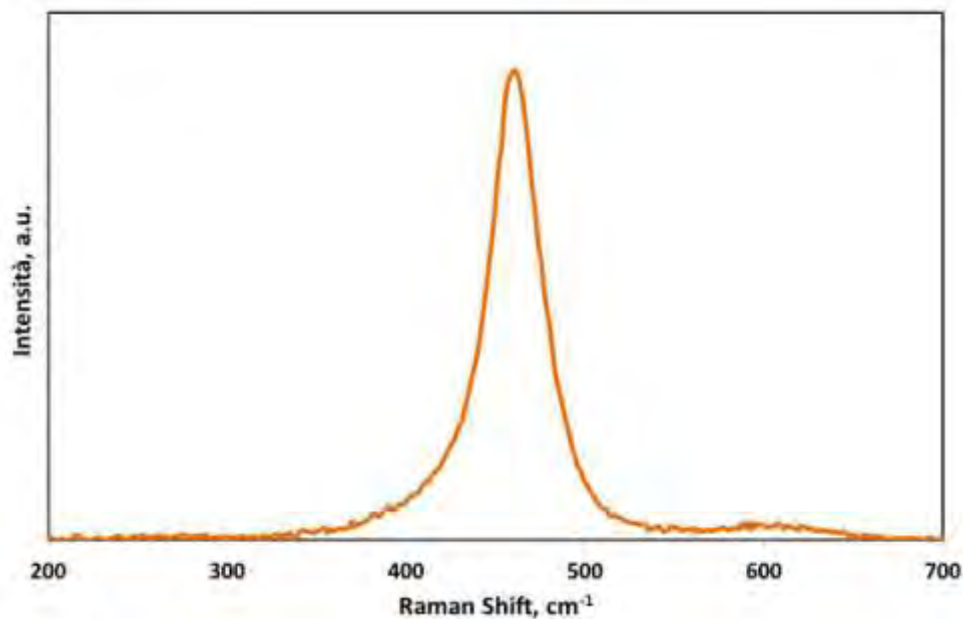


Figura 16. Spettro Raman del washcoat

Gli spettri Raman riportati nelle figure seguenti sono stati effettuati su campioni freschi, prima che venissero impiegati nelle prove di attività catalitica.

Per il campione preparato con il metodo dell'impregnazione congiunta del washcoat con il sale precursore della fase attiva sciolto direttamente nello slurry, è possibile individuare il picco caratteristico della ceria a  $458 \text{ cm}^{-1}$  e altri picchi ( $260, 377, 785, 792, 857 \text{ cm}^{-1}$ ) riconducibili alla presenza del vanadato di cerio ( $\text{CeVO}_4$ ) (Figura 17) [11,12].

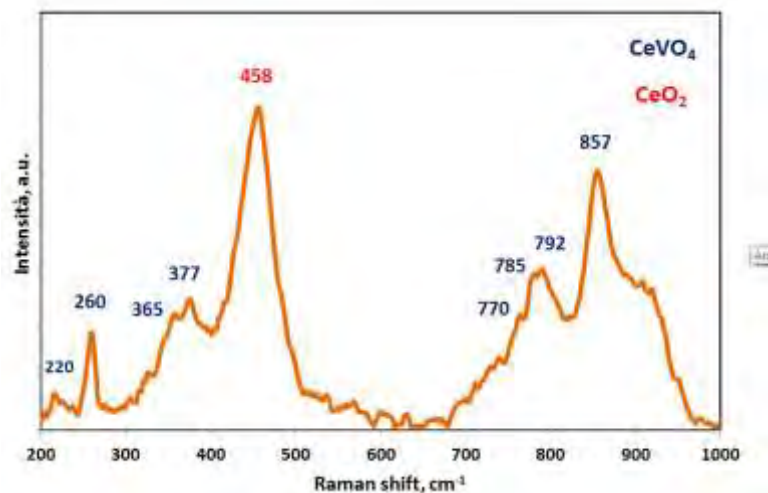
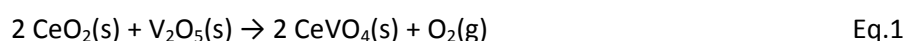


Figura 17. Spettro Raman del campione preparato con la tecnica dell'impregnazione congiunta

Il vanadato di cerio è ottenuto a partire da una soluzione solida di  $\text{CeO}_2$  con  $\text{V}_2\text{O}_5$  durante la fase di calcinazione. La reazione che porta alla formazione di  $\text{CeVO}_4$  è riportata di seguito (Eq.1):



Questo risultato spiegherebbe anche l'assenza di picchi a  $\sim 1023 \text{ cm}^{-1}$  ascrivibili a polivanadati [13].

In letteratura sono contemplati diversi fattori che possono portare alla formazione di  $CeVO_4$ , quali l'alta temperatura di calcinazione e un elevato contenuto di vanadio [12]. In letteratura è riportato che in opportune condizioni di reazione, il vanadato di cerio può formarsi già a partire dai 300 °C [12].

Nella Figura 18 sono riportati i risultati ottenuti su uno dei campioni preparati con il metodo della deposizione della fase attiva dopo la deposizione e stabilizzazione del washcoat mediante calcinazione; più precisamente è stato utilizzato il campione avente un carico nominale di fase attiva ( $V_2O_5$ ) pari al 19%, abbastanza elevato da permettere l'identificazione delle forme di vanadio presenti.

Per confronto, è riportato anche lo spettro Raman dello stesso campione dopo prova. Dallo spettro riportato in Figura 18, per entrambi i campioni, è possibile ascrivere tutti i picchi a forme cristalline di  $V_2O_5$ , che hanno esibito picchi Raman caratteristici a 144, 203, 283, 302, 404, 489, 523, 697, 994  $cm^{-1}$  [11].

In particolare, per il campione caratterizzato dopo prova, non si osservano significative differenze, in quanto sono presenti tutti e soli gli stessi segnali del campione fresco. I differenti risultati ottenuti dagli spettri Raman effettuati su campioni preparati con le due tecniche di impregnazione sono molto interessanti e potrebbero suggerire prestazioni catalitiche differenti.

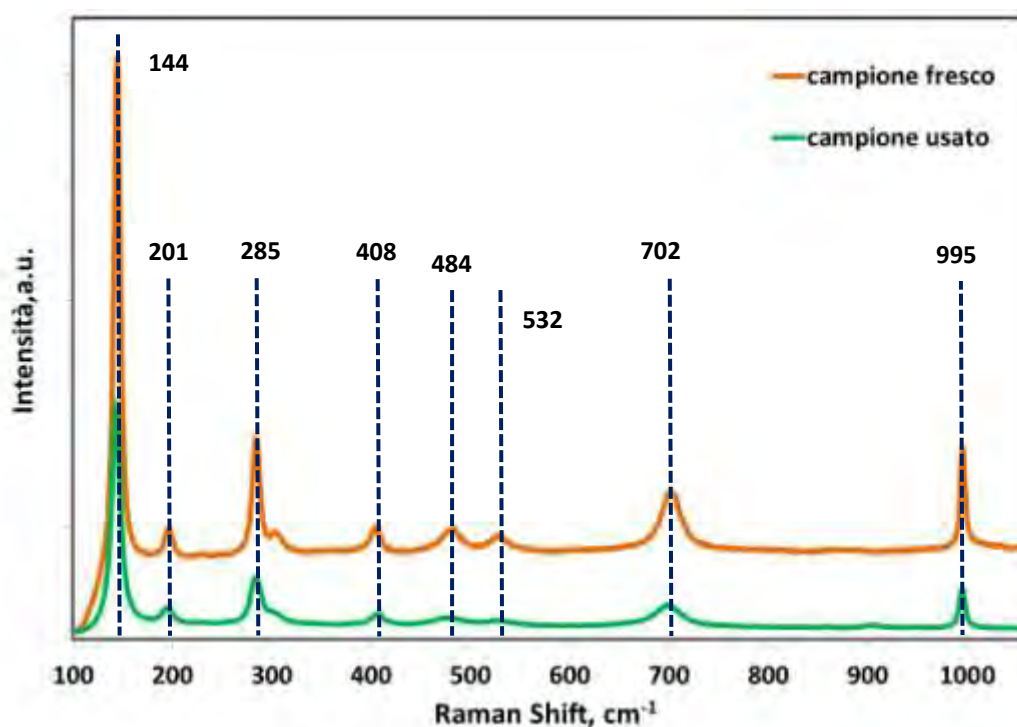
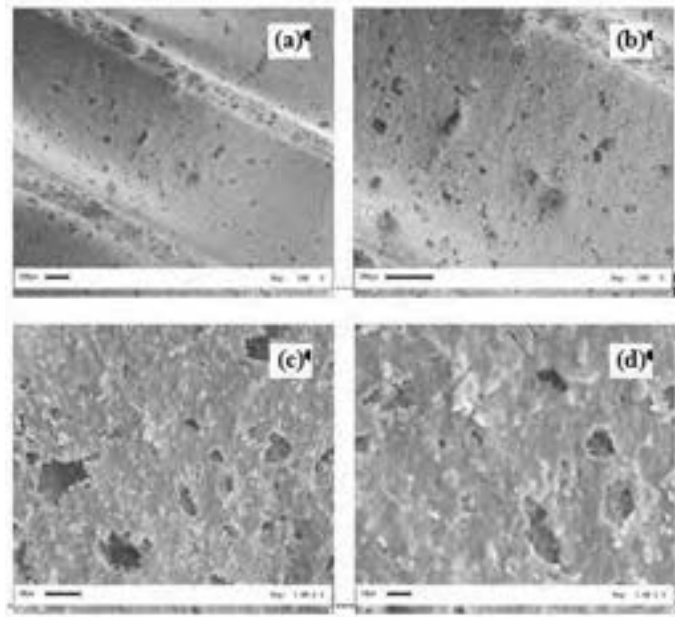


Figura 18. Spettri Raman del campione con un carico di  $V_2O_5$  del 15% fresco e dopo prova

### 3.3.4 Microscopia a scansione elettronica

Tale tecnica di caratterizzazione è stata utilizzata per analizzare direttamente l'omogeneità dello strato di washcoat e l'eventuale presenza di macroporosità del supporto. In particolare, sono state riprese immagini a diversi ingrandimenti di un campione di cordierite calcinata e riportate in Figura 19. Da tali immagini viene evidenziata la struttura a canali del supporto (Figura 19a, Figura 19b). Ad ingrandimenti ancora maggiori spicca invece la struttura della cordierite, caratterizzata da pori dalle elevate dimensioni (Figura 19c, Figura 19d).

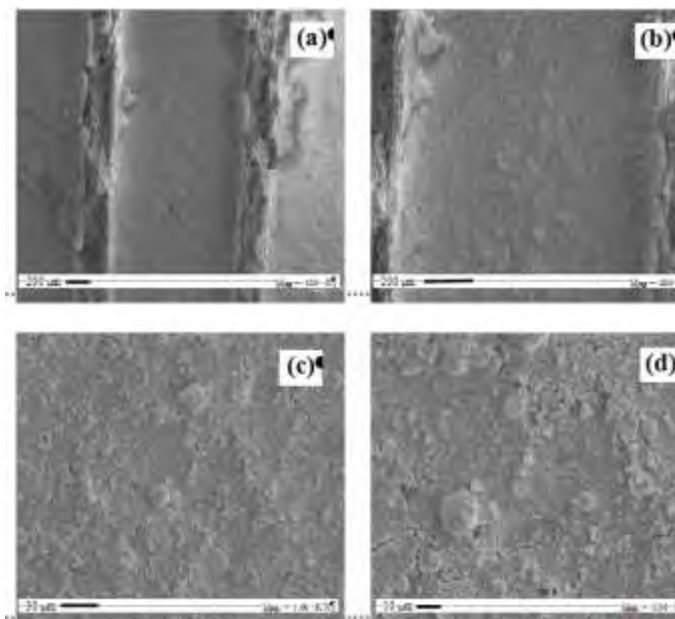




**Figura 19. Immagini SEM per i campioni di cordierite calcinata**

Tale tecnica è stata utilizzata, inoltre, per la caratterizzazione di un campione di cordierite sul quale è stato depositato lo strato di washcoat. Le immagini ottenute confermano la deposizione di uno strato omogeneo ed uniforme di washcoat nei canali della cordierite (Figura 20a, Figura 20b).

In ulteriori immagini (Figura 20c) si evidenzia che la deposizione del washcoat porta al completo ricoprimiento delle macroporosità della cordierite. In particolare tali porosità hanno costituito ulteriori punti di ancoraggio per lo strato di washcoat depositato. Per ingrandimenti maggiori (Figura 20d) le immagini mostrano la presenza di micro crepe anche sullo strato di washcoat, le quali, secondo la letteratura, se di estensione ridotta come in questo caso, costituiscono a loro volta ulteriori punti di ancoraggio per la specie attiva e generano altra superficie disponibile per la reazione chimica.



**Figura 20. Immagini SEM per i campioni di cordierite calcinata con washcoat**

Dai risultati ottenuti è stato possibile calcolare lo spessore di parete pari a ~0,2 mm e lo spessore del canale pari a 1 mm.

### 3.3.5 Analisi ED-XRF

I risultati relativi all'analisi quantitativa della cordierite impregnata con il washcoat sono riportati nella figura seguente (Figura 21). Come emerge dalla figura, gli unici spettri sono relativi alla presenza di cerio e zirconio in percentuale del 39% e dell' 8%, quali costituenti del washcoat, mentre il restante 53% è imputabile all'alluminio che è presente sotto forma di ossido ( $Al_2O_3$ ) nella cordierite.

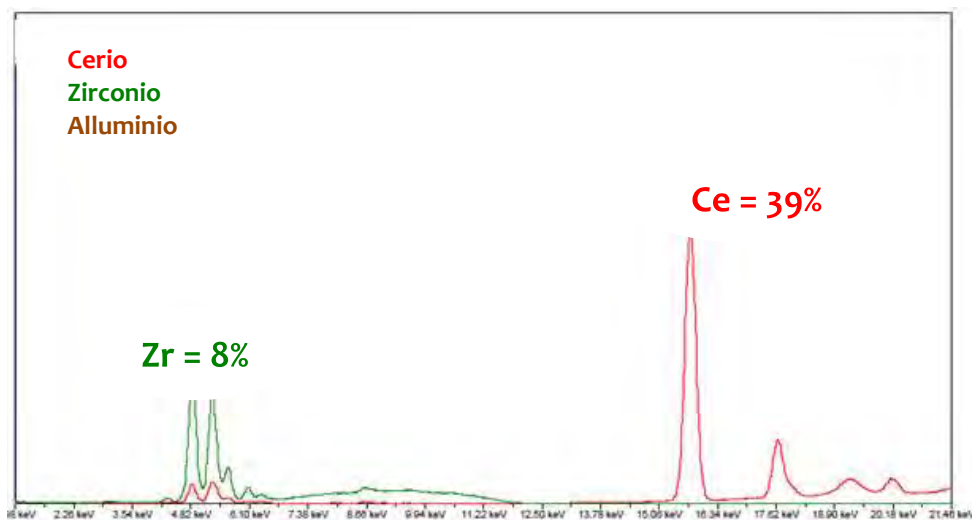


Figura 21. Analisi quantitativa del washcoat impregnato sulla cordierite

### 3.3.6 Misure di area superficiale specifica

I risultati delle misure di area superficiale specifica (metodo B.E.T.) ottenuti sul catalizzatore preparato mediante dipcoating del supporto in forma di monolite sono riportati in Tabella 3.

Tabella 3. Area superficiale specifica del catalizzatore supportato su monolite nei diversi stadi di preparazione

Campione	Area Superficiale Specifica, $m^2/g$
Cordierite calcinata	2
Monolite con washcoat	19
Monolite con washcoat dopo test di adesione	14

Il valore particolarmente basso riscontrato nel caso della cordierite calcinata è dovuto alla sua scarsa meso-micro porosità.

E' necessario, pertanto, la deposizione di uno strato di washcoat dall'elevata area superficiale, onde garantire una sufficiente dispersione alla specie attiva ed una più elevata superficie di interfaccia gas-solido. Il risultato dell'analisi effettuata sul monolite impregnato con washcoat mostra che si è ottenuto l'aumento atteso di area superficiale, il cui valore è aumentato di un ordine di grandezza. Tale incremento è dovuto alla composizione del washcoat che prevede la presenza di sostanze caratterizzate da una più elevata meso e micro-porosità.

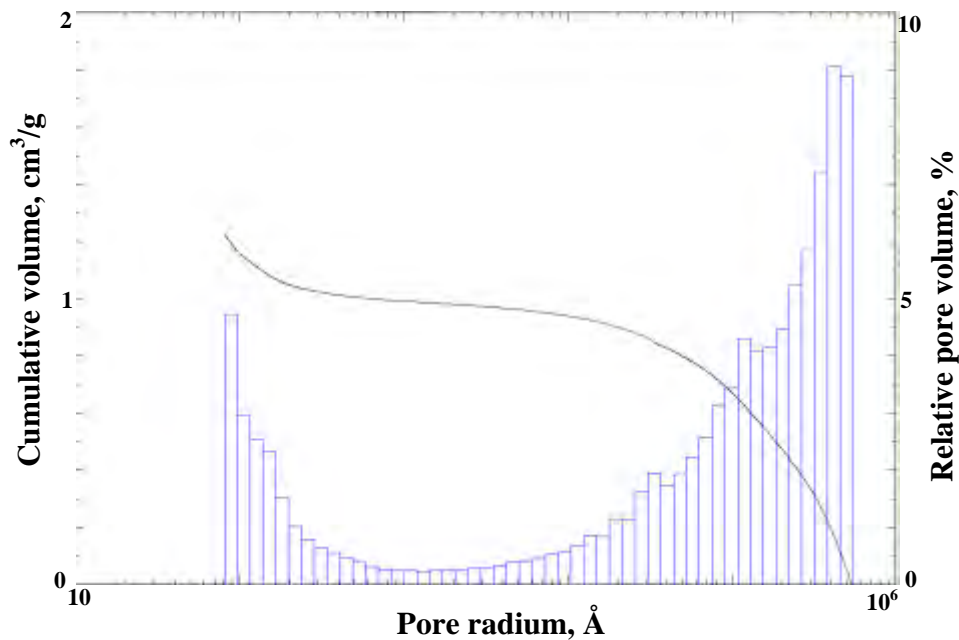
I trattamenti di stabilizzazione, cui è stato sottoposto il monolite impregnato, hanno determinato una diminuzione dell'area superficiale dovuto probabilmente alla riduzione della quantità di washcoat.

### 3.3.7 Porosimetria a mercurio

I risultati della porosimetria a penetrazione di mercurio effettuata su un campione di washcoat calcinato sono riportati in Figura 22. La distribuzione porosimetrica ottenuta indica un raggio medio dei pori di circa 49,6  $\mu\text{m}$ . In particolare, l'andamento finale della curva, caratterizzata da una pendenza non nulla, indica la presenza anche di mesopori di diametro minore di quelli rilevabili con la specifica analisi effettuata. L'andamento finale della curva potrebbe inoltre indicare anche la presenza di micropori. I valori ottenuti dall'interpretazione dei risultati di tale analisi sono sintetizzati in Tabella 4.

**Tabella 4. Risultati della porosimetria a mercurio condotta sul washcoat calcinato**

Total cumulative volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	1,2
Average pore radius ( $\text{\AA}$ )	500000
Total porosity %	88



**Figura 22. Volume poroso e distribuzione porosimetrica del washcoat calcinato**

### 3.4 Prove di attività catalitica

Le prove di attività catalitica sono state effettuate sui campioni preparati con le due tecniche di preparazione, *metodo1* (3.1.3.1), *metodo2* (3.1.3.2), con lo scopo di individuare il metodo migliore per la formulazione del catalizzatore finale; in un secondo momento è stato valutato l'effetto del carico di fase attiva ( $V_2O_5$ ) in termini di attività catalitica e selettività a zolfo.

#### 3.4.1 Effetto del metodo di preparazione. Impregnazione congiunta

L'effetto del metodo di preparazione mediante impregnazione congiunta del sale precursore nel washcoat è stato analizzato su di un campione avente uno spessore di washcoat pari a  $70 \mu m$  corrispondente ad una massa depositata di washcoat catalizzato di 80 mg.

La prova è stata condotta a  $200 \text{ }^\circ C$  e gli andamenti dei profili di concentrazione sono riportati in Figura 23.

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 rispettivamente pari a 500 ppm per l' $H_2S$  e a 250 ppm per l'ossigeno; la brusca diminuzione della concentrazione dei reagenti e l'aumento della concentrazione dei prodotti denota l'invio della miscela di alimentazione al reattore.

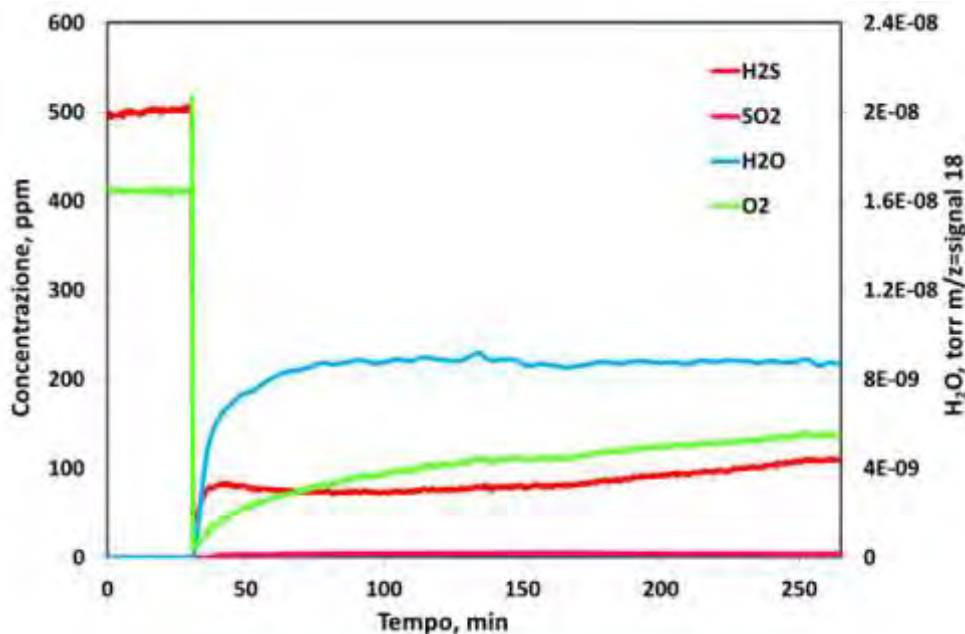


Figura 23. Prova di attività catalitica condotta sul campione preparato per impregnazione congiunta a  $T=200 \text{ }^\circ C$

I profili di concentrazione dell' $H_2S$  e dell' $O_2$  relativo al segnale 32, denotano una tendenza del catalizzatore alla disattivazione, infatti non si osserva il raggiungimento di valori stazionari per l' $H_2S$  e l' $O_2$  durante l'intera prova della durata di circa 5 ore.

La concentrazione di  $SO_2$  assume, invece, un valore costante sin dall'inizio della prova e per tutta la durata della stessa, come pure per il segnale 18, relativo alla formazione di acqua.

Il transitorio osservato per i reagenti può essere imputabile, probabilmente, al metodo di preparazione utilizzato e probabilmente alla specie  $CeVO_4$  presente sulla superficie del catalizzatore, poco attiva verso la reazione di ossidazione parziale selettiva di  $H_2S$ .

### 3.4.2 Effetto del metodo di preparazione. Deposizione della fase attiva

La tecnica di preparazione basata sulla deposizione della specie attiva sul washcoat, mediante impregnazione in una soluzione del sale precursore, effettuata successivamente alla deposizione del washcoat sul monolite, è stata utilizzata per la preparazione di sei campioni con carico variabile di  $V_2O_5$  tra il 2% e il 19%.

In particolare, le prove di attività al variare del carico di vanadio sono state effettuate sui campioni aventi un carico di fase attiva pari al 2%, (campione 2) 8%, (campione 8) e 19%, (campione 19) al fine di effettuare un confronto in termini di prestazioni catalitiche. L'effetto della temperatura (150-200 °C) è stato valutato sui diversi campioni in termini di conversione di  $H_2S$  e selettività ad  $SO_2$ .

Nei grafici seguenti sono riportati i profili di concentrazione dei reagenti e dei prodotti nelle due differenti condizioni di temperatura (Figura 24, Figura 25). I risultati della prova effettuata sul campione 2 alla temperatura di 200 °C sono riportati in Figura 24.

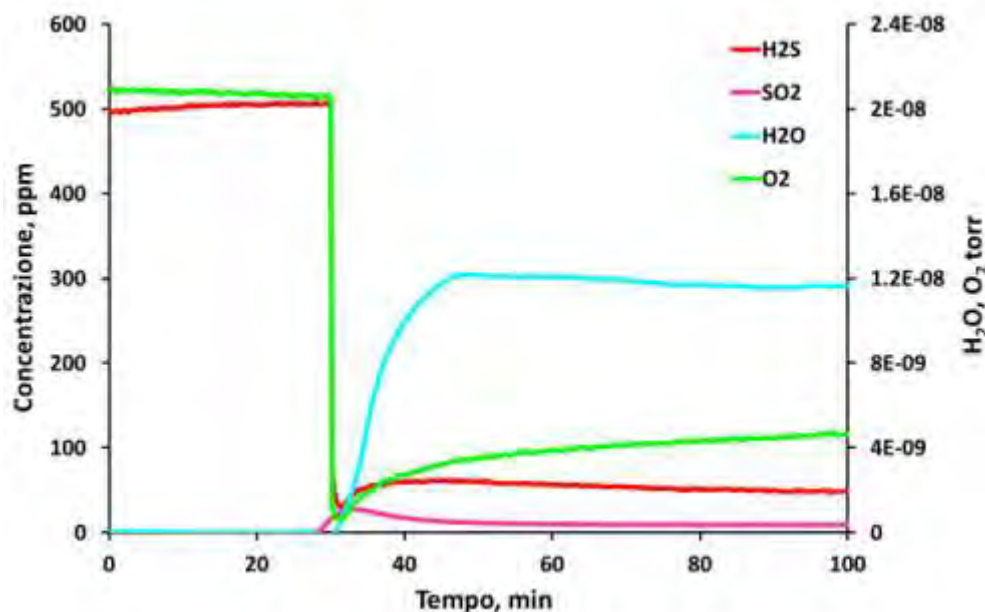


Figura 24. Prova di attività catalitica condotta sul campione 2 a T=200 °C

Nel corso della prova è stata riscontrata una buona attività catalitica e un'elevata stabilità. Infatti, dai profili di concentrazione di  $H_2S$  e dal frammento dell'ossigeno, è possibile notare il raggiungimento di valori stazionari appena dopo 30 min di prova con una conversione finale di  $H_2S$  pari al 90%. A tale temperatura è stata ottenuta anche una bassa formazione di  $SO_2$ , la cui concentrazione sin da subito ha raggiunto un valore di regime pari a 10 ppm. La formazione di  $H_2O$ , stabile durante la prova, è segnalata dalla presenza del frammento 18. Nel grafico seguente sono riportati i risultati della prova effettuata a 150 °C (Figura 25).

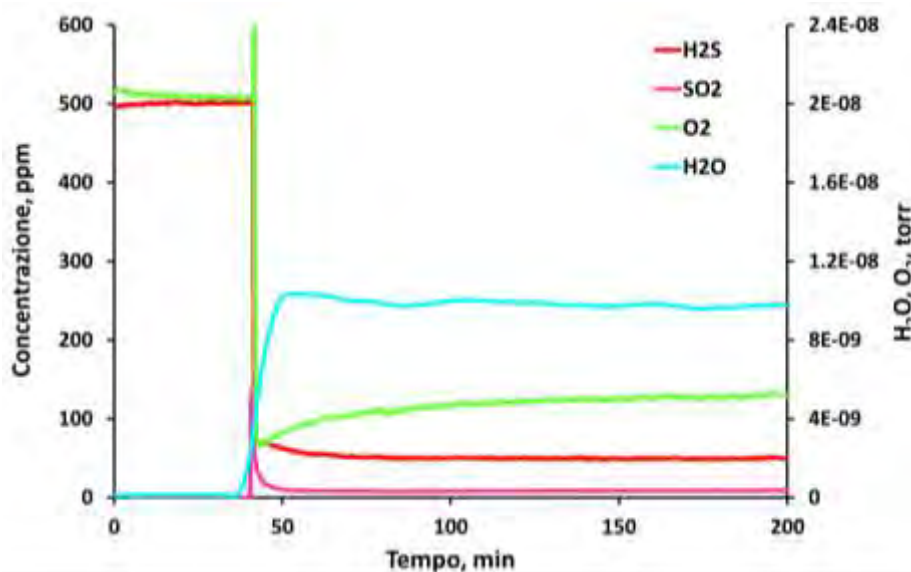


Figura 25. Prova di attività catalitica condotta sul campione 2 a T=150 °C

A tale temperatura, i risultati ottenuti risultano simili al caso precedente, infatti la conversione dell'H<sub>2</sub>S è stata circa pari al 90%, ma la selettività ad SO<sub>2</sub> è risultata leggermente più bassa (<2%) a causa di una minore concentrazione in uscita (8 ppm).

Il campione avente un carico di fase attiva pari all'8% ha mostrato alla temperatura di 200 °C una buona efficienza di conversione dell'H<sub>2</sub>S pari al 92%, migliore di quella ottenuta per il campione 2 il cui valore era risultato pari all'88%. La concentrazione di SO<sub>2</sub> si è stabilizzata poco dopo l'inizio della prova e per l'intera durata il valore è stato uguale a 8 ppm. I risultati sono mostrati nella Figura 26.

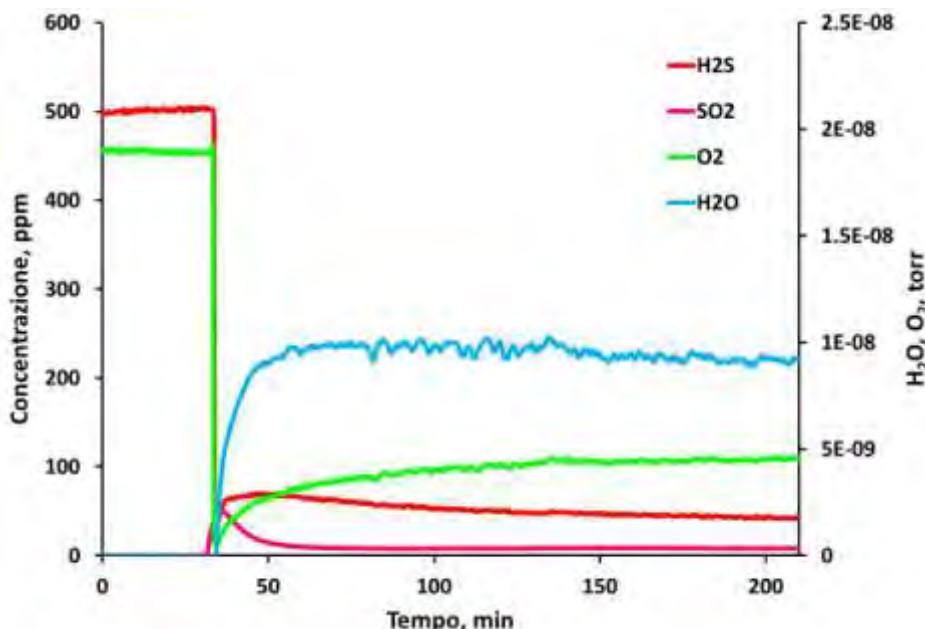


Figura 26. Prova di attività catalitica condotta sul campione 8 a T=200 °C

Di seguito è riportato il grafico della prova del campione 8 alla temperatura di 150 °C (Figura 27).

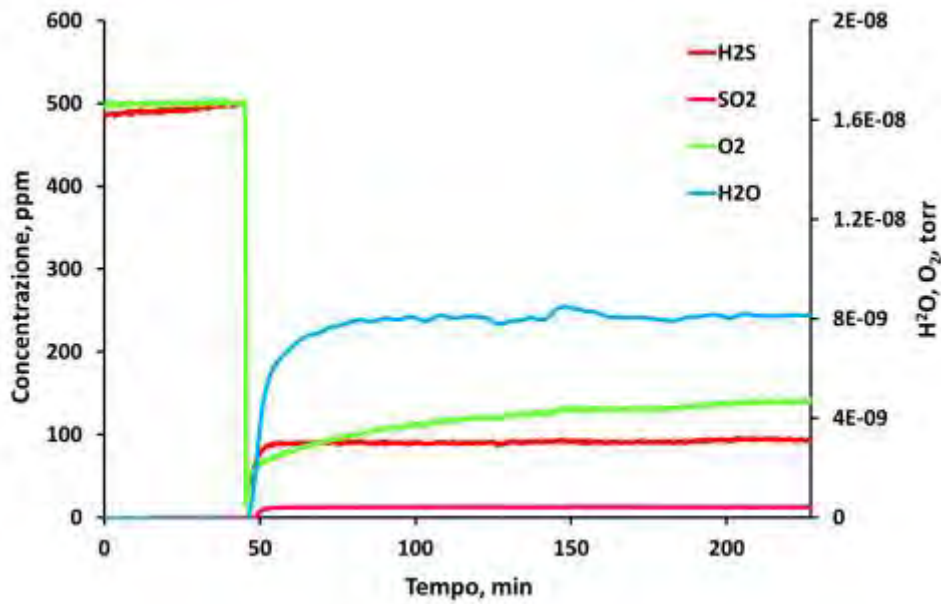


Figura 27. Prova di attività catalitica condotta sul campione 8 a T=150 °C

Differentemente dai risultati ottenuti alla temperatura di 200 °C, in questo caso il catalizzatore ha esibito una maggiore selettività ad SO<sub>2</sub> risultando anche meno attivo ; infatti la conversione finale dell'H<sub>2</sub>S è stata circa pari all'80% e la selettività ad SO<sub>2</sub> pari al 3%. Ad ogni modo per l'intera durata della prova (3 ore) il catalizzatore non ha mostrato fenomeni di disattivazione.

Le prove effettuate sul campione con il più alto carico di fase attiva (19%) non hanno mostrato risultati differenti da quelli riportati sul campione con più basso carico, soprattutto alla temperatura di 200 °C, in cui la conversione di H<sub>2</sub>S è stata pari al 92% e la selettività ad SO<sub>2</sub> sempre molto bassa (~2%) (Figura 28).

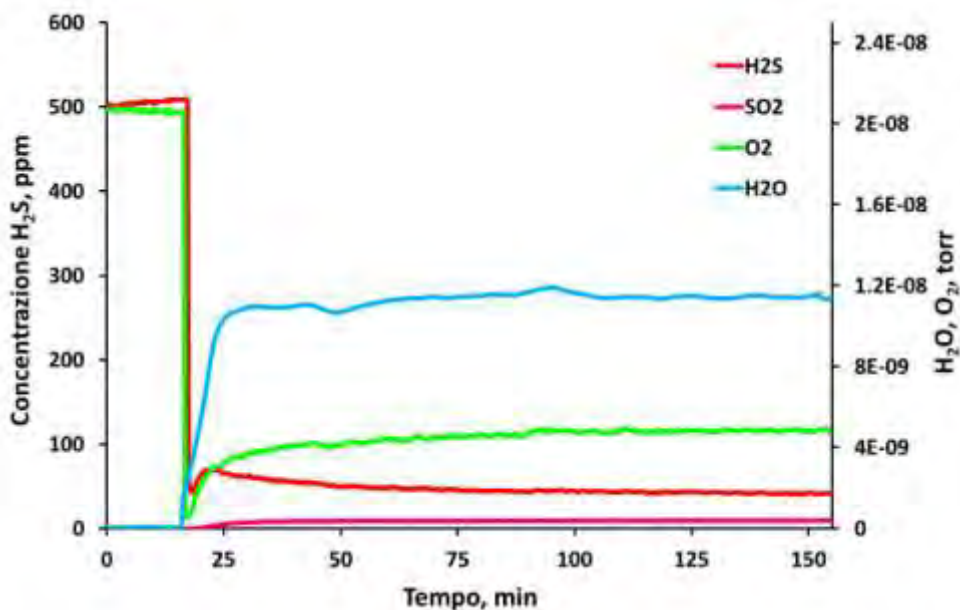


Figura 28. Prova di attività catalitica condotta sul campione 19 a T=200 °C

Anche in questo caso, durante l'intera durata della prova (~2 ore), il campione non ha mostrato fenomeni di disattivazione.

Alla luce dei risultati ottenuti dai tre campioni provati, è emerso che buone prestazioni catalitiche, soprattutto in termini di conversione di H<sub>2</sub>S, sono state osservate alla temperatura di 200 °C.

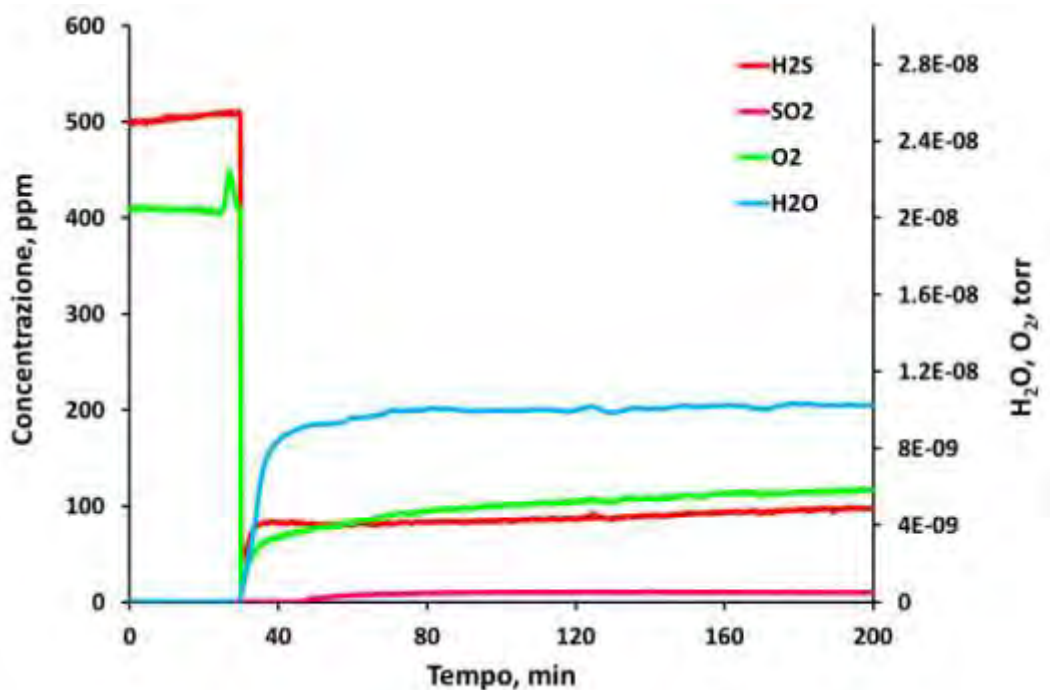
Il riepilogo dei valori di conversione di H<sub>2</sub>S, concentrazione di SO<sub>2</sub> in uscita e selettività a zolfo sono riportati nella Tabella 5.

**Tabella 5. Dati di riepilogo dei campioni alla temperatura di 200 °C**

Campione	Conversione di H <sub>2</sub> S, %	SO <sub>2</sub> , ppm	Selettività a zolfo, %
Campione 2	88	10	97.7
Campione 8	90	8	98.2
Campione 19	92	10	97.8

Come si evince dalla Tabella 5, non è possibile apprezzare significative differenze tra i campioni al variare del carico di fase attiva che sono risultati attivi, stabili, mostrando una buona efficienza di abbattimento dell'H<sub>2</sub>S e una bassissima selettività ad SO<sub>2</sub>, a partire da una concentrazione in ingresso di 500 ppm.

A 150 °C non ci sono state sostanziali differenze per quanto riguarda la selettività ad SO<sub>2</sub>, mentre si è verificato un calo nella conversione di H<sub>2</sub>S che è risultata pari all'80% (Figura 29).



**Figura 29. Prova di attività catalitica condotta sul campione 19 a T=150 °C**



## 4 Conclusioni

Le attività di ricerca svolte in questa annualità hanno riguardato lo studio sulla preparazione di catalizzatori strutturati per l'ossidazione parziale selettiva di  $H_2S$  presente nel biogas con l'obiettivo di individuare la formulazione ottimale per la preparazione di un catalizzatore di geometria tale da poter essere testato sperimentalmente sull'impianto pilota DMM6000 che dovrà processare una corrente di biogas reale di 500 NL/h.

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

Successivamente, sono stati scelti rispettivamente, un monolite di cordierite con struttura a nido d'ape caratterizzato da 226 cpsi, ed un washcoat commerciale a base di ceria e allumina, quale supporto strutturato e supporto per le specie attive per la preparazione del catalizzatore finale.

Inoltre è stato valutato che il metodo del dipcoating, se condotto con cicli di deposizione, essiccazione e calcinazione, consentisse di ottenere gli spessori desiderati (50-150 $\mu$ m), con una ottima stabilità meccanica in termini di adesione.

Nella preparazione dei due campioni strutturati sono stati impiegate due diverse tecniche; in un caso si è scelto di partire da un washcoat a cui erano stati già aggiunti i sali precursori delle specie attive, e nell'altro aggiungendo le specie attive solo dopo la fase di deposizione del washcoat sul monolite (*metodo 1*), mediante impregnazione in una soluzione del sale precursore (*metodo 2*)

Gli spettri Raman ottenuti sui campioni preparati con le due tecniche hanno evidenziato la formazione di specie differenti, probabilmente responsabili della diversa attività catalitica riscontrata nelle prove al variare della temperatura.

In particolare, per i campioni preparati con il metodo dell'impregnazione congiunta, non sono state individuate specie  $VO_x$  (monovanadati e polivanadati) e neanche forme cristalline di vanadio ( $V_2O_5$ ), ma la specie vanadato di cerio ( $CeVO_4$ ) ottenuta probabilmente durante la fase di calcinazione per reazione tra la ceria e l'ossido di vanadio.

Nel corso delle prove, tali campioni non hanno manifestato un'elevata efficienza di abbattimento dell' $H_2S$  ( $x_{H_2S}=77\%$ ) alla temperatura di 200 °C e al contempo sono risultati poco stabili, mostrando una forte tendenza alla disattivazione.

Differenti risultati sono stati riscontrati sui campioni preparati con l'altro metodo in cui sono stati identificati, mediante la spettroscopia Raman, picchi attribuibili all'ossido di vanadio; per questi campioni è stato studiato anche l'effetto del carico di vanadio (2%-19%) al variare della temperatura ( $T = 150-200$  °C).

In particolare per i 3 campioni provati, aventi un carico di  $V_2O_5$  pari al 2%, 8%, 19%, i risultati sono stati simili in termini di efficienza di conversione dell' $H_2S$  e di selettività ad  $SO_2$ ; infatti la conversione di  $H_2S$  è stata uguale o prossima al 90% e la selettività ad  $SO_2$  è risultata molto bassa anche a 200 °C (~2%).

L'assenza di variazioni significative nelle prestazioni catalitiche, in relazione alla differente percentuale di fase attiva, può essere ricondotta all'utilizzo di condizioni operative ( $T = 150-200$  °C) molto vicine all'equilibrio termodinamico, diversamente da quanto accade se la temperatura è ~100-120 °C per la quale si osserva un peggioramento dell'attività e della stabilità.

È possibile concludere che i migliori risultati ottenuti sono legati ad una maggiore uniformità della distribuzione delle specie attive, legata alla maggiore solubilità del sale nella soluzione acquosa rispetto al washcoat, unitamente alla presenza di forme aggregate di vanadio che inibiscono la formazione di  $SO_2$ .

In definitiva, è stata ottimizzata una tecnica di preparazione di catalizzatori strutturati, e sono state condotte prove di adesione del washcoat e di attività catalitica per cui è stato dimostrato sperimentalmente che a partire da monoliti di cordierite con 226 cpsi, e con un washcoat a base di ceria, zirconia e allumina, è possibile preparare dei catalizzatori strutturati capaci di ossidare in modo selettivo l' $H_2S$ , con conversioni di circa il 90% a 200 °C, e bassissime selettività ad  $SO_2$  (~2%) a partire da una concentrazione iniziale di  $H_2S$  pari a 500 ppm.

Sulla base dei risultati sperimentali ottenuti, è stato quindi dimensionato e preparato il catalizzatore strutturato da impiegare nell'impianto pre-pilota di desolfurazione del Centro Ricerche ENEA "Casaccia" di

Roma. Il dimensionamento è stato effettuato considerando una portata di biogas da trattare pari a 500 NL/h.

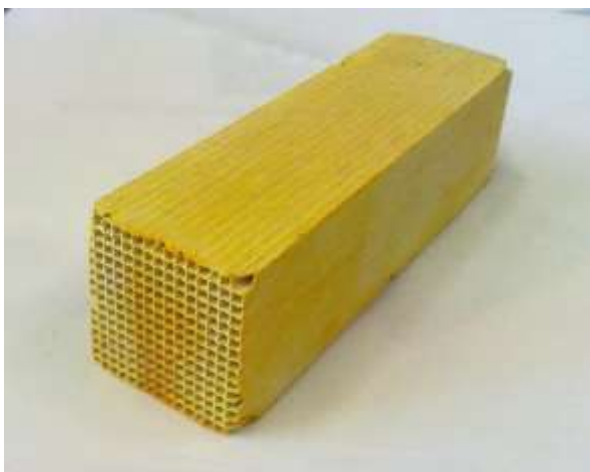
Il catalizzatore è caratterizzato da una struttura a nido d'ape in configurazione "through-flow", con 225 canali e uno spessore medio di washcoat pari a 130 micrometri. Gli ultimi due parametri sono particolarmente rilevanti perché il grande numero di canali conduce ad un'elevata superficie per unità di volume consentendo un'elevata conversione, una bassa resa ad SO<sub>2</sub> e un ottimale sfruttamento del catalizzatore con bassissimi valori delle perdite di carico. Il catalizzatore preparato, riportato in Figura 30 Figura 30ha le seguenti caratteristiche:

**Dimensione:** 2,8cm x 2,8cm x 10 cm

**Metodologia di Preparazione:** Impregnazione disgiunta (*metodo 2*)

**Spessore di washcoat:** 130 μm

**Carico di fase attiva:** 3%



**Figura 30. Catalizzatore strutturato da impiegare nell'impianto pre-pilota**

E' di fondamentale importanza sottolineare che gli ottimi risultati ottenuti in questo lavoro sperimentale sono relativi ad una condizione alimentazione del reattore catalitico caratterizzata da un rapporto molare di alimentazione stechiometrico per la reazione di ossidazione parziale a zolfo, pari a O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S=0,5.

Tale rapporto, seppure molto facilmente realizzabile in un impianto di digestione perfettamente anaerobico, potrebbe risultare ampiamente maggiore in caso di infiltrazioni d'aria. Infatti, considerando i valori tipici della concentrazione di H<sub>2</sub>S, anche in presenza di limitate infiltrazioni di aria, si possono facilmente ottenere rapporti O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S molto superiori a 2, con drammatiche conseguenze sulla selettività del sistema.

Pertanto, allo scopo di garantire le buone prestazioni ottenute in condizioni di laboratorio riportate in precedenza, si raccomanda un attento controllo della concentrazione di ossigeno a monte del reattore catalitico di ossidazione parziale di H<sub>2</sub>S a S.

## Riferimenti bibliografici

1. M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, "Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts", *Catalysis Today* 77, (2003) 299–314.
2. R. Gonzalez -Velasco, "Synthesis of cordierite monolithic honeycomb by solid state reaction of precursor oxides", *Journal Of Materials Science* 34 (1999) 1999 – 2002.
3. Aidu Qi, Shudong Wang, "La–Ce–Ni–O monolithic perovskite catalysts potential for gasolina autothermal reforming system", *Applied Catalysis A: General* 281 (2005) 233–246.
4. Ryuji Kikuchi, Shingo Maeda, "Catalytic activity of oxide-supported Pd catalysts on a honeycomb for low-temperature methane oxidation", *Applied Catalysis A: General* 239 (2003) 169–179.
5. Valerie Mille, "Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces", *Applied Catalysis A: General* 315 (2006) 1–17.
6. Meng-Fei Luo, Mai He, "Toluene oxidation on Pd catalysts supported by CeO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> washcoated cordierite honeycomb", *Applied Catalysis B: Environmental* 69 (2007) 213–218.
7. C. Agrafiotis, A. TseTsekou, C. J. Stournaras, A. Julbe, L. Dalmazio, C. Guizard, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 15.
8. Z.M. Shi, Y. Liu, W.Y. Yang, K.M. Liang, F. Pan, S.R. Gu, "Evaluation of cordierite–ceria composite ceramics with oxygen storage capacity", *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002), pp. 1251–1256.
9. G. J. K. Acres, A. J. Bird, J. W. Jenkins and F. King, "The Design and Preparation of Supported Catalysts".
10. M. Luo, Mai He, Y. Xie, P. Fang, L. Y. Jin, "Toluene oxidation on Pd catalysts supported by CeO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> washcoated cordierite honeycomb", *Applied Catalysis B: Environmental*, 69 (2007), pp. 213–218.
11. Gu X, Jiazhen Ge J., Zhang H., Aurox A., Shen J, "Structural, redox and acid - base properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst", *Thermochimica Acta*, 451, (2006) 84-93.
12. W. Daniell, A. Ponchel "Characterization and catalytic behavior of VO<sub>x</sub>–CeO<sub>2</sub> catalysts for theoxidative dehydrogenation of propane", *Catalysis Vol. 20*, (2002), 1–4.
13. Soriano M.D., Jimenez J., "Selective oxidation of H<sub>2</sub>S to sulphur over vanadia supported on mesoporous zirconium phosphate heterostructure", *App. Catal.B* ,92, (2009), 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 H<sub>2</sub>S 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.