



Ricerca di Sistema elettrico

## Ossidazione di $\text{SO}_2$ ad $\text{H}_2\text{SO}_4$

Vincenzo Barbarossa, Giuseppina Vanga

## OSSIDAZIONE DI SO<sub>2</sub> AD H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Vincenzo Barbarossa, Giuseppina Vanga (ENEA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto B.2: Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo dei combustibili fossili

Parte B2

Obiettivo: b.2 Produzione acido solforico dai fumi di ossi-combustione: attività sperimentale di laboratorio

Responsabile del Progetto: Ing. Stefano Giammartini, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
3 CONCLUSIONI.....	11
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	11

## Sommario

Ai fini dell'abbattimento delle emissioni di CO<sub>2</sub>, la tecnologia della ossicombustione è fra le più promettenti soluzioni per la possibilità che offre di ottenere un fumo di combustione costituito principalmente da biossido di carbonio ed acqua. Quando il combustibile è particolarmente ricco di zolfo, nell'effluente gassoso vi saranno quantità notevoli di ossidi di zolfo con la prevalenza del biossido. Nel caso di alimentazione con carbone del Sulcis, l'SO<sub>2</sub> può arrivare fino al 5% in volume.

La presenza di grandi quantità di SO<sub>2</sub> pone notevoli problemi di purificazione dei gas prima di procedere allo scarico o allo stoccaggio della CO<sub>2</sub> o del suo utilizzo. In alternativa, il biossido di zolfo può essere ossidato a triossido ed assorbito in acqua per ottenere acido solforico.

L'acido solforico è un prodotto commerciale dai molteplici impieghi ed è il prodotto chimico sintetizzato in maggiore quantità al mondo (~ 200 Mt/y). Risulta pertanto ragionevole dotare l'impianto di ossicombustione di un sistema per la conversione di SO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

L'ossidazione di SO<sub>2</sub> ad SO<sub>3</sub> è una reazione esotermica ed il processo con cui viene eseguita è noto come processo a contatto e prevede l'utilizzo di un catalizzatore. Il catalizzatore più usato è a base di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con promotori a base di metalli alcalini (K, Cs) per abbassare la temperatura di esercizio che si aggira intorno ai 400 °C.

La tecnologia per la conversione catalitica di SO<sub>2</sub> ad SO<sub>3</sub> è ben sviluppata e non richiederebbe alcuna attività sperimentale aggiuntiva se la miscela di alimentazione fosse costituita, come accade negli impianti in esercizio, da SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>/aria. La novità nel nostro caso deriva dalla presenza, nella miscela gassosa di alimentazione, di grandi quantità di CO<sub>2</sub>. L'effetto del biossido di carbonio sull'equilibrio SO<sub>2</sub> ⇌ SO<sub>3</sub> non è riportato e quindi è giustificato l'interesse di questo studio. In particolare bisognerà valutare la risposta del catalizzatore alla presenza di CO<sub>2</sub>, che potrebbe, nell'intervallo di temperatura di esercizio, formare composti carboniosi influenti sull'attività catalitica.

L'attività oggetto del presente rapporto è partita ex-novo nei nostri laboratori sulla scorta della nostra pregressa esperienza sullo studio della dissociazione catalitica dell'acido solforico, la reazione inversa a quella in oggetto. La prima fase è stata perciò dedicata all'allestimento di un idoneo apparato sperimentale ed alla acquisizione dei materiali necessari all'attività sperimentale di base.

## 1 Introduzione

Ai fini dell'abbattimento delle emissioni di CO<sub>2</sub>, la tecnologia della ossicombustione è fra le più promettenti soluzioni per la possibilità che offre di ottenere un fumo di combustione costituito principalmente da biossido di carbonio ed acqua. Quando il combustibile è particolarmente ricco di zolfo, nell'effluente gassoso vi saranno quantità notevoli di ossidi di zolfo con la prevalenza del biossido. Nel caso di alimentazione con carbone del Sulcis, l'SO<sub>2</sub> può arrivare fino al 5% in volume.

La presenza di grandi quantità di SO<sub>2</sub> pone notevoli problemi di purificazione dei gas prima di procedere allo scarico o allo stoccaggio della CO<sub>2</sub> o del suo utilizzo. In alternativa, il biossido di zolfo può essere ossidato a triossido ed assorbito in acqua per ottenere acido solforico.

L'acido solforico è un prodotto commerciale dai molteplici impieghi ed è il prodotto chimico sintetizzato in maggiore quantità al mondo (~ 200 Mt/y). Risulta pertanto ragionevole dotare l'impianto di ossicombustione di un sistema per la conversione di SO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

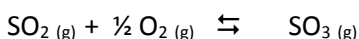
## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Ossidazione catalitica di SO<sub>2</sub>

Il primo processo industriale per la produzione di acido solforico è del 1746 e fu sviluppato a Birmingham (UK), mentre in Italia il primo impianto fu installato a Milano nel 1812. Questi impianti erano basati sul cosiddetto processo delle camere di piombo in cui la ossidazione dell'SO<sub>2</sub> avveniva ad opera dell'acido nitrico che successivamente veniva ripristinato grazie all'aria che ossidava gli ossidi di azoto (principalmente NO). L'acido solforico viene quindi ottenuto per assorbimento di SO<sub>3</sub> in acqua.

Agli inizi del '900 si sviluppò industrialmente il processo a contatto che era già noto da qualche decennio. Il primo impianto per la produzione di acido solforico prodotto dal processo a contatto è del 1880 e utilizzava un catalizzatore a base di platino. Successivamente fu sviluppato il meno costoso catalizzatore a base di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> che dal 1930 ha sostituito completamente il Pt, più attivo ma anche più costoso e più facilmente disattivabile [1].

L'ossidazione dell'SO<sub>2</sub> è una reazione esotermica:



$$\Delta H^\circ = - 98.3 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = 0 \text{ @ } 780 \text{ }^\circ\text{C}$$

L'effetto della temperatura sulla conversione all'equilibrio della reazione è riportato nella figura 1, per una concentrazione iniziale di SO<sub>2</sub> dell'8 % in aria ed a pressione atmosferica

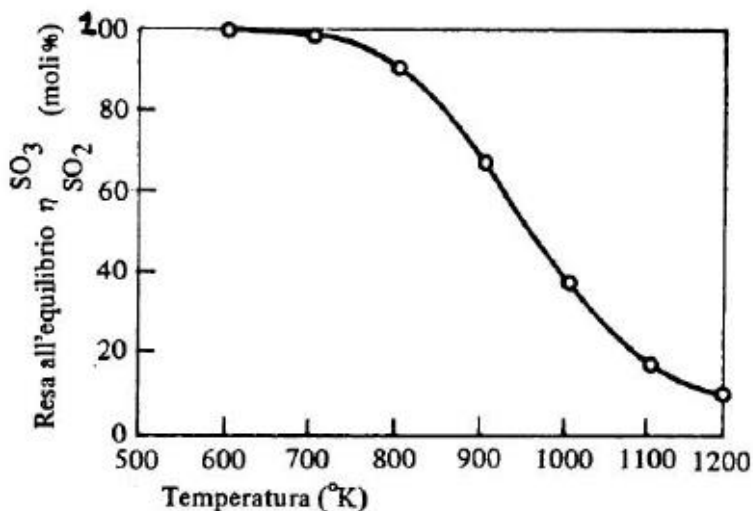


Figura 1- L'effetto della temperatura sulla conversione di SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>

Come si può notare, la conversione si mantiene alta fino a ~ 600 °C, poi si ha un deciso calo all'aumentare della temperatura.

La velocità della reazione in presenza del catalizzatore a base di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con promotori a base di metalli alcalini (K, Cs), aumenta all'aumentare della temperatura ed in figura 2 è riportato un diagramma velocità-temperatura per un gas iniziale costituito da SO<sub>2</sub> (7 %); O<sub>2</sub> (11 %); N<sub>2</sub> (82 %), alla pressione di 1 atm.

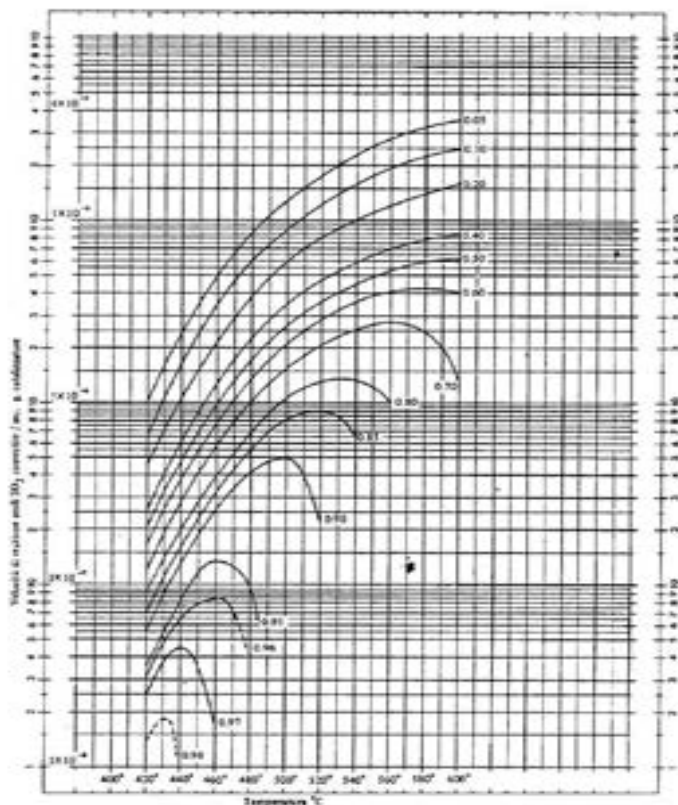
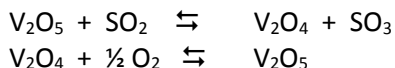


Figura 2- Velocità della reazione di conversione in presenza del catalizzatore a base di V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in funzione della temperatura

Come atteso la velocità di reazione mostra un massimo in funzione della temperatura e la posizione di questo massimo si sposta a temperature più elevate al diminuire della conversione.

Il catalizzatore è presente in forma solida mentre i reagenti sono gassosi, la catalisi è quindi eterogenea. In realtà la fase catalitica attiva è liquida per effetto della formazione di uno strato liquido sulla superficie del catalizzatore. In questo liquido diffonde la  $\text{SO}_2$  gassosa che reagisce con  $\text{V}_2\text{O}_5$  in una reazione redox dove il  $\text{V(V)}$  ossida prima  $\text{SO}_2$  ad  $\text{SO}_3$  riducendosi a  $\text{V(IV)}$  che successivamente reagisce con l'ossigeno per ripristinare  $\text{V}_2\text{O}_5$ :



I meccanismi di disattivazione del catalizzatore sono principalmente:

- I. Perdita del vanadio
- II. Avvelenamento da parte di impurezze
- III. Degradazione del supporto e suo sintering
- IV. Riduzione di  $\text{V(V)}$  a  $\text{V(III)}$  difficilmente riossidabile a  $\text{V(V)}$

Per ognuno dei meccanismi di perdita dell'attività catalitica si adottano opportuni accorgimenti, p.e. controllare la temperatura permette di evitare il sintering; evitare la prolungata esposizione del catalizzatore a temperature inferiori al dew-point della miscela  $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$  previene la riduzione del vanadio a  $\text{V(III)}$ .

Gli impianti industriali sono distinti in singolo stadio di assorbimento e doppio stadio di assorbimento. In principio un impianto è costituito da un sistema di pretrattamento dei gas in entrata che preservi il catalizzatore da eventuali sostanze avvelenanti e da un sistema di abbattimento dell'umidità, anch'essa nociva per il catalizzatore. Successivamente si passa al letto catalitico che può essere costituito da 2, 3, 4 o 5 sezioni in serie. A causa della esotermicità della reazione di ossidazione, fra le varie sezioni si interpone uno stadio di raffreddamento che recupera calore per il preriscaldamento dei gas in ingresso e mantiene la temperatura di reazione fra  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . In uscita ai letti catalitici, il gas che contiene  $\text{SO}_3$  viene inviato all'assorbitore che è costituito da acido solforico concentrato; l'assorbimento in acqua infatti provocherebbe un eccessivo riscaldamento della soluzione con formazione di nebbie che portano via l' $\text{SO}_3$  e che generano problemi di corrosione agli impianti. Il prodotto dell'assorbimento è pertanto costituito da acido solforico fumante (oleum), cioè da una soluzione di  $\text{SO}_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Negli impianti a doppio stadio di assorbimento si interpone uno stadio di assorbimento, in genere prima dell'ultima sezione catalitica, per aumentare l'efficienza del processo di conversione che raggiunge valori prossimi al 100 %.

Uno schema di un impianto a doppio stadio di assorbimento è riportato nella figura 3, mentre nella figura 4 è riportato un diagramma conversione/temperatura per un impianto a 4 sezioni catalitiche.

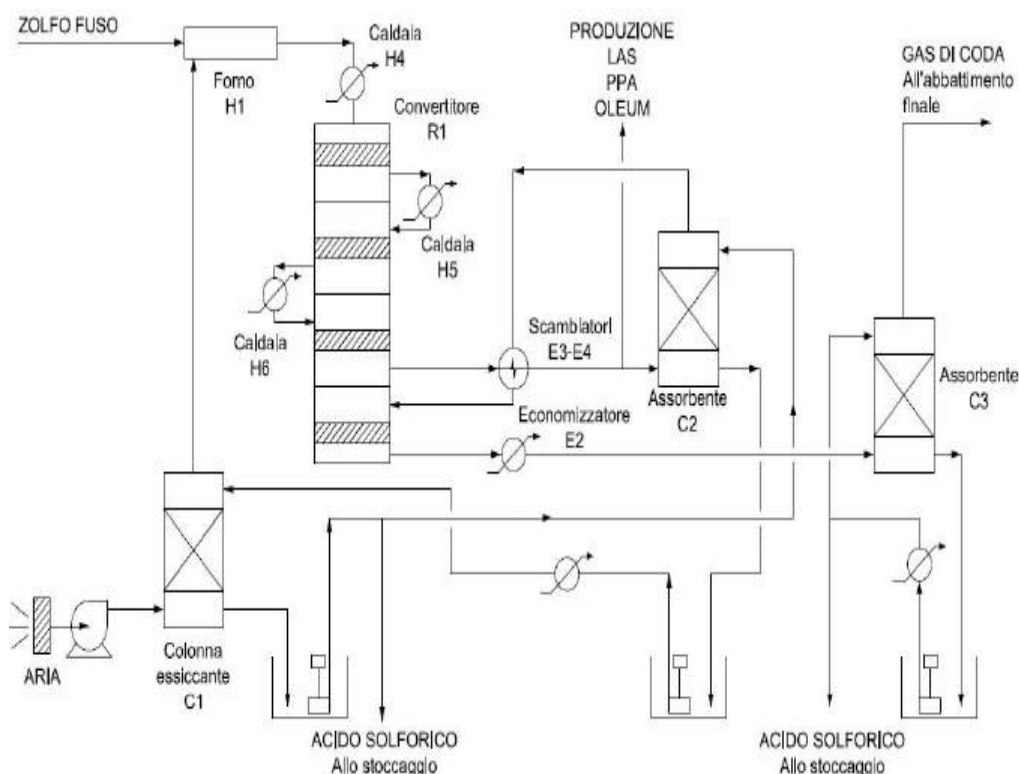


Figura 3- Schema dell'impianto per la produzione di acido solforico

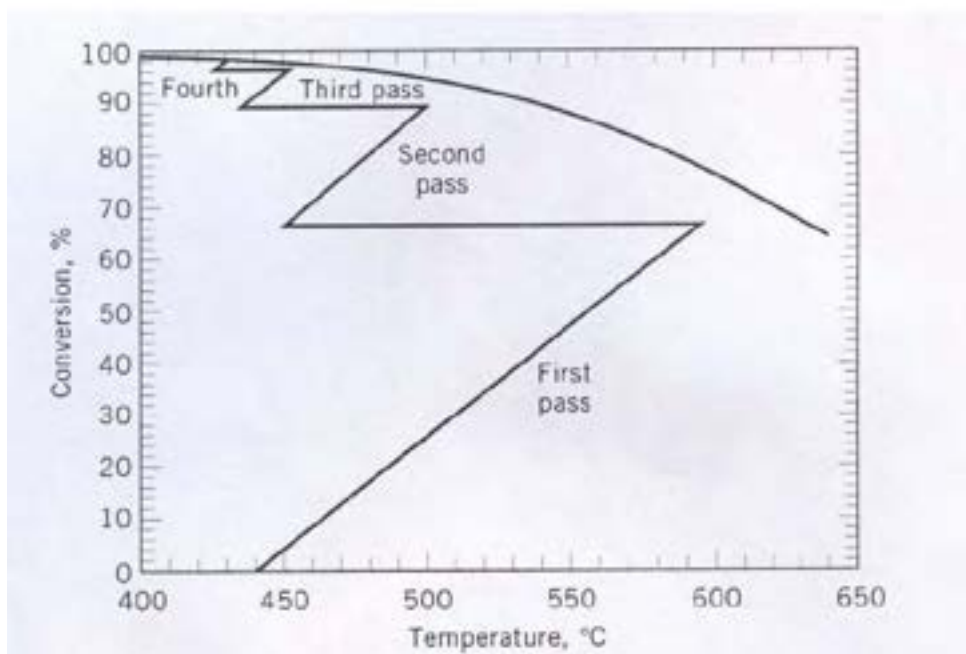
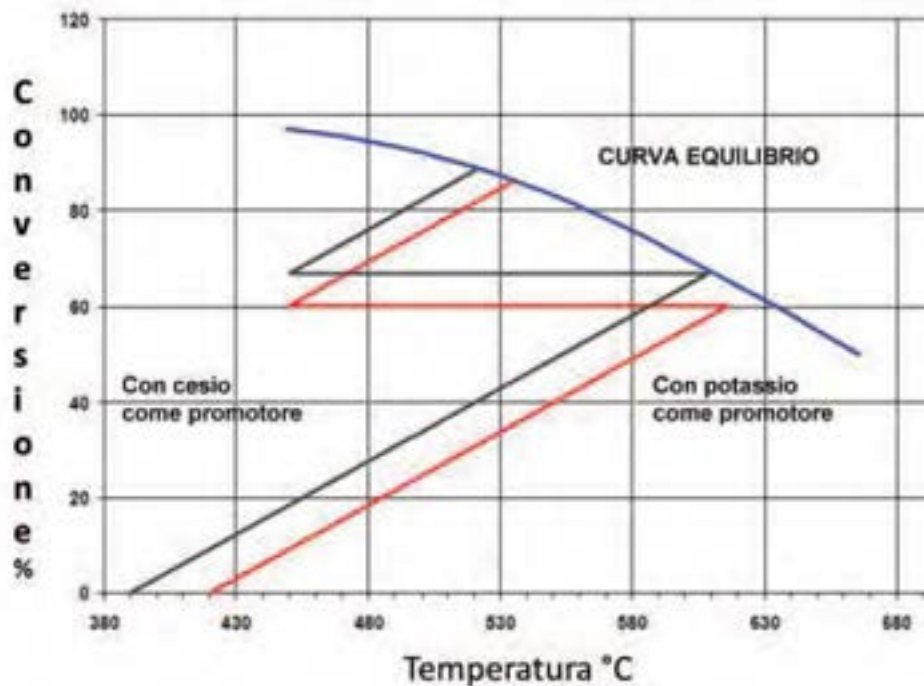


Figura 4- Conversione in funzione della temperatura

La temperatura di esercizio è funzione principalmente del tipo di catalizzatore impiegato. Col platino si può operare a ~ 300 °C, ma come ricordato sopra si preferisce il V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> che richiede temperature di poco superiori ai 400 °C. Con catalizzatori a base di pentossido di vanadio che contengono metalli alcalini come promotori, la reazione di conversione della SO<sub>2</sub> parte a 430 °C quando si usa K, mentre col Cs si può lavorare già a 400 °C. L'effetto dell'aggiunta dei metalli alcalini sulla resa di conversione è riportata nella figura 5.





(F. Trifirò, La chimica e l'industria, 2011)

Figura 5- Effetto dell'aggiunta di K, Cs sulla resa di conversione

## 2.2 Il nostro impianto

La tecnologia per la conversione catalitica di  $\text{SO}_2$  ad  $\text{SO}_3$  è come abbiamo già visto ben sviluppata [2] e non richiederebbe alcuna attività sperimentale aggiuntiva se la miscela di alimentazione fosse costituita, come accade negli impianti in esercizio, da  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$ /aria. La novità nel nostro caso deriva dalla presenza, nella miscela gassosa di alimentazione, di grandi quantità di  $\text{CO}_2$ . L'effetto del biossido di carbonio sull'equilibrio  $\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$  non è riportato e quindi è giustificato l'interesse di questo studio. In particolare bisognerà valutare la risposta del catalizzatore alla presenza di  $\text{CO}_2$ , che potrebbe, nell'intervallo di temperatura di esercizio, formare composti carboniosi influenti sull'attività catalitica.

L'attività oggetto del presente rapporto è partita ex-novo nei nostri laboratori sulla scorta della nostra pregressa esperienza sullo studio della dissociazione catalitica dell'acido solforico, la reazione inversa a quella in oggetto. La prima fase è stata perciò dedicata all'allestimento di un idoneo apparato sperimentale ed alla acquisizione dei materiali necessari all'attività sperimentale di base.

L'apparato progettato risponde principalmente a dettati di semplicità di esercizio e sicurezza della prime operazioni. Si è pertanto allestito l'impianto riportato schematicamente in figura 6 ed in foto in figura 7, che è costituito dai seguenti componenti :

- F- Fornace tubolare
- R- Reattore catalitico in quarzo ( $L = 60 \text{ cm}$ ;  $\Phi_{\text{int.}} = 1.7 \text{ cm}$ )
- L- Letto catalitico fisso
- H- Scambiatore ad acqua in pyrex
- A- Assorbitore in pyrex
- S- Serbatoio di acido solforico concentrato
- C- Condensatore per vapori provenienti da A
- T1, T2- Serbatoi di raccolta dell'oleum in pyrex

P1, P2- Pompe di circolazione  
 Tc- Termocoppia per la misura della temperatura  
 P- Manometro per la misura della pressione

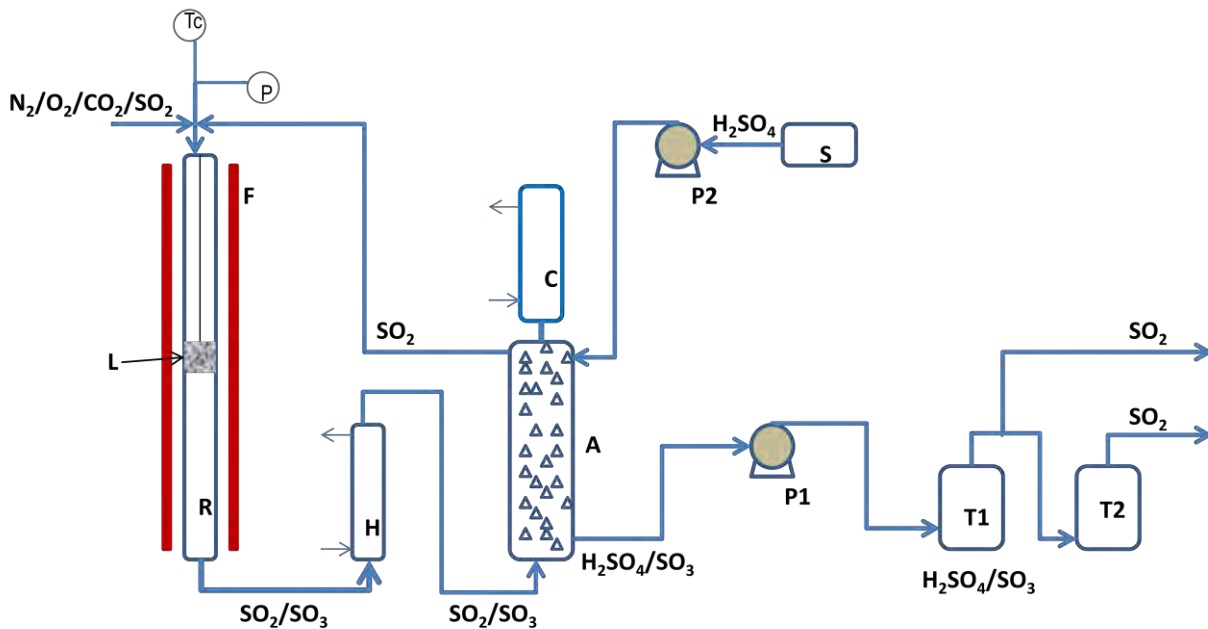


Figura 6- Schema a blocchi impianto sperimentale ENEA



Figura 7- Foto impianto ENEA

I gas di alimentazione:  $N_2/O_2/SO_2/CO_2$ , sono inviati al reattore via flussimetri di massa

Nella prima fase dell'attività si prevede di operare con un solo stadio di conversione ed un solo stadio di assorbimento. Inizialmente l'assorbimento verrà effettuato con acqua e le perdite per formazione di nebbie saranno limitate dalla condensazione dei vapori in C. Per ragioni di semplicità l'acqua per l'assorbimento dell' $SO_3$  viene alimentata per caduta da un serbatoio (senza l'ausilio di pompe di circolazione).

Il catalizzatore è stato realizzato presso l'Università di Salerno-Dip. Ingegneria Industriale (prof. V. Palma) ed è costituito da  $V_2O_5$  supportato su ossido di cerio ( $CeO_2$ ). E' stato utilizzato come sale precursore della fase attiva il metavanadato di ammonio ( $NH_4VO_3$ ) ed il carico nominale di  $V_2O_5$  è pari al 20%. Il catalizzatore è stato preparato mediante impregnazione ad umido del supporto; dopo questa fase è stato essiccato in stufa alla temperatura di  $120^\circ C$  per una notte e quindi calcinato alla temperatura di  $400^\circ C$  per 3h. Maggiori dettagli sulla sintesi e caratterizzazione del catalizzatore possono essere trovate nel Report RdS/2012/293. La lunghezza del letto catalitico, posto nella parte centrale della fornace, è di 0.5 cm e la massa di catalizzatore impiegata è di 1.063 g.

Il controllo della temperatura nel letto catalitico è realizzato operando sulla diluizione in  $N_2$  e sul flusso di  $SO_2$ . Il collegamento fra il reattore R e lo scambiatore H è realizzato con un raccordo in pyrex a causa della elevata temperatura di uscita dei gas dal reattore; le altre linee di collegamento sono tutte in teflon per assicurare resistenza termica ed inerzia chimica. La soluzione di acido solforico ottenuta a seguito dell'assorbimento viene raccolta nei serbatoi T1 e T2.

Per chiudere il bilancio dello zolfo, la quantità di  $SO_2$  non reagita viene convogliata ad un assorbitore a  $I_2$  in soluzione acquosa dove è ossidato a solfato (reazione di Bunsen) e quindi dosato per cromatografia ionica.

La misura della quantità di  $SO_3$  formata, ovvero della efficienza di conversione, è effettuata per cromatografia ionica quando le concentrazioni di solfato sono relativamente basse, mentre quando la concentrazione di solfato è elevata o quando si opera l'assorbimento in acido solforico concentrato si adatterà la misura della densità della soluzione. Infatti l'acido solforico presenta apprezzabili variazioni della densità con la concentrazione che possono essere utilmente sfruttate quando si disponga di uno strumento in grado di misurare con accuratezza la densità. Presso il nostro laboratorio è disponibile un densimetro capace di misurare la densità di soluzioni fino alla quinta cifra decimale che ci permetterà di utilizzare questa semplice tecnica per monitorare l'efficienza della conversione. Per esempio l'acido solforico a  $20^\circ C$  passa da una densità di  $1.3476\text{ g/cm}^3$  quando la sua concentrazione è 45 % a  $1.7693\text{ g/cm}^3$  quando la concentrazione è 84 %.

### 3 Conclusioni

Dopo lo studio del processo di ossidazione della  $SO_2$  in  $SO_3$  per la produzione di  $H_2SO_4$ , si è progettato e realizzato un impianto da laboratorio che consentirà di effettuare la necessaria attività sperimentale sulla ossidazione in presenza di grandi quantità di  $CO_2$ .

### 4 Riferimenti bibliografici

1. N.G. Ashar and K.R. Golwalkar, *A Practical Guide to the Manufacture of Sulfuric Acid, 9 Oleums, and Sulfonating Agents*, DOI 10.1007/978-3-319-02042-6\_2, © Springer International Publishing Switzerland 2013
2. J. Loskyll, K. Stoewe and W. F. Maier, *High-throughput technology for novel  $SO_2$  oxidation catalysts* IOP PUBLISHING SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS Sci. Technol. Adv. Mater. 12 (2011) 054101 (9pp)