Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile

Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Alimentazione di celle a carbonati fusi con biogas: sperimentazione dei processi e progettazione di un sistema completo digestore/clean up; prove in cella con gas simulati, con componenti sia tradizionali che innovativi

V. Palma, E. Palo, P. Ciambelli

Report RdS/2010/172

ALIMENTAZIONE DI CELLE A CARBONATI FUSI CON BIOGAS: SPERIMENTAZIONE DEI PROCESSI E PROGETTAZIONE DI UN SISTEMA COMPLETO DIGESTORE/CLEAN UP; PROVE IN CELLA CON GAS SIMULATI, CON COMPONENTI SIA TRADIZIONALI CHE INNOVATIVI TITOLO

V. Palma, E. Palo, P. Ciambelli, Dipartimento di Ingegneria Chimica e Alimentare, Università degli Studi di Salerno

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico
Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA
Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con utilizzo di biogas e biomasse

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

RAPPORTO TECNICO UNIVERSITA' degli STUDI di SALERNO

Responsabile per UNISA: Prof. Vincenzo Palma

1. INTRODUZIONE

Il termine biogas viene in genere utilizzato per indicare un gas costituito essenzialmente da CH_4 e CO_2 ed ottenuto da processi di digestione anaerobica di reflui animali ed umani o residui di raccolti. La composizione del biogas è fortemente influenzata dalla natura del materiale di partenza da cui viene prodotto (Tabella 1) [1].

Tabella 1. Tipica composizione chimica di biogas prodotto da fonti differenti [1]

Components	Household waste	Wastewater treatment plants sludge	Agricultural waste	Waste of agrifood industry
CH4 % vol	50-60	60-75	60-75	68
CO2 % vol	38-34	33-19	33-19	26
N2 % vol	5-0	1-0	1-0	-
O2 % vol	1-0	< 0,5	< 0,5	-
H2O % vol	6 (à 40 ° C)	6 (à 40 ° C)	6 (à 40 ° C)	6 (à 40 ° C)
Total % vol	100	100	100	100
H2S mg/m3	100 - 900	1000 - 4000	3000 – 10 000	400
NH3 mg/m3	-	-	50 - 100	-
Aromatic mg/m3	0 - 200	-	-	-
Organochlorinated or organofluorated mg/m3	100-800	-	-	

Dalla tabella si evince che il contenuto energetico del biogas è elevato e per tale motivo esso rappresenta un'interessante fonte rinnovabile di energia. Tuttavia, per molte applicazioni la composizione del biogas tal quale non è totalmente compatibile e quindi deve essere opportunamente modificata [2]. L'idrogeno solforato deve essere rimosso perché è tossico e corrosivo e può convertirsi in SO_2 e H_2SO_4. Anche l'ammoniaca deve essere eliminata poiché è molto corrosiva e rappresenta un rischio per la salute umana. Tuttavia, quando viene bruciata dà origine a basse concentrazioni di NO_x, i quali, anche se noti inquinanti ambientali, non sono certamente pericolosi come l'H_2S. I silossani sono gruppi di molecole contenenti atomi di silicio e sono considerati i terzi contaminanti più importanti. La loro rimozione è fondamentale perché durante la combustione possono dare luogo alla formazione di silice microcristallina vetrosa.
Il biogas può essere utilizzato in tutte le applicazioni in cui è previsto l'impiego del gas naturale. Tra queste, di particolare rilievo è l'utilizzo per l'alimentazione di celle a combustibile. I primi tentativi di utilizzare il biogas per tale alimentazione sono stati condotti negli anni 90, quando le celle ad acido fosforico (PAFC) avevano già raggiunto elevate prestazioni e affidabilità [3,4,5,6]. L'ottima esperienza riportata con questo tipo di cella [7] ha incoraggiato i produttori di altri tipi di celle a combustibile a considerare il biogas come alternativa all'idrogeno o agli idrocarburi convenzionali. La compatibilità del biogas con le celle PEM è purtroppo limitata a causa della

presenza in queste ultime di metalli nobili come catalizzatori, invece l'alta temperatura operativa delle celle SOFC e MCFC evita l'avvelenamento da monossido di carbonio e consente, quindi, di poter operare con una elevata varietà di combustibili. Inoltre la possibilità di condurre il reforming all'interno della stessa cella garantisce una elevata compattezza del sistema. Tuttavia, anche nel caso delle MCFC, la presenza di alcune impurezze deve essere controllata e mantenuta al di sotto dei limiti riportati in [8]

Tabella 2. Limiti delle impurezze tollerate per un gas alimentato a MCFC [8]

Impurezze	Limiti tollerati
Zolfo (H_2S)	0.1-5 ppm
NH_3	Nessun effetto fino a 1%
NO_x	20 ppm
Alogeni (HCl)	0.1-1 ppm
Metalli alcalini	1-10 ppm
Particolato (>3 mm)	100 ppm

Molti studi sono stati condotti per validare la potenzialità del biogas per MCFC [9,10,11,12,13,14,15,16], verificando anche l'influenza di diversi tipi di biogas sulle prestazioni della cella [17]. In particolare, nel 2000 ebbe inizio il progetto europeo EFFECTIVE, della durata di 4 anni e che aveva due principali obiettivi: (i) sviluppare unità di processo per il miglioramento della qualità del biogas; (ii) far partire MCFC alimentate con biogas in diversi luoghi (Germania, Spagna, Austria, Slovacchia). Il risultato del progetto fu una cella a combustibile operante con biogas per più di 15000 ore con il raggiungimento del 50% di efficienza elettrica, dimostrando la fattibilità del sistema [18]

Lo scopo del presente accordo MSE-ENEA è quello di ottimizzare un insieme di tecnologie e processi innovativi da impiegare per la messa a punto di sistemi integrati di tipo cogenerativo basati sulle celle a combustibile, con caratteristiche competitive in termini di prestazioni, costi e durata. L'intervento riguarda, in particolare, lo sviluppo dei sistemi con celle a carbonati fusi, anche con riferimento ad una delle applicazioni più promettenti, quella che prevede l'alimentazione con biogas e gas derivante da biomasse. In particolare, verranno sviluppati processi di produzione dei componenti in grado di assicurare una riduzione dei costi e dell'impatto ambientale e saranno messi a punto, su piccola scala, sistemi in grado di utilizzare gas prodotto a partire da residui agricoli e zootecnici. In questo contesto, il compito dell'Università di Salerno è quello di realizzare uno studio sperimentale dei processi per l'abbattimento di H_2S contenuto nel biogas proveniente dalla digestione anaerobica di reflui zootecnici per il suo invio a MCFC. In particolare, la prima fase delle attività è incentrata sulla realizzazione di uno studio bibliografico rivolto alla individuazione dei principali processi di purificazione di biogas da composti solforati, insieme alla valutazione dell'influenza dei principali parametri (temperatura, composizione miscela reagente) sull'efficienza globale del processo. In seguito all'individuazione dei processi più promettenti, il compito dell'Università di Salerno è quello di realizzare un impianto da laboratorio per la conduzione di prove sperimentali, impiegando materiali e strumentazione idonei e predisponendo le opportune misure di sicurezza per il corretto svolgimento delle attività di ricerca, date le peculiari caratteristiche di adsorbimento e tossicità dell'idrogeno solforato.

La seconda fase delle attività è incentrata sulla scelta dei materiali da utilizzare per la conduzione delle prove di attività catalitica. In particolare, lo scopo è quello di valutare le prestazioni catalitiche di campioni forniti da ENEA, e di campioni selezionati sulla base dello studio bibliografico condotto nella prima fase. Saranno, inoltre, variate le condizioni operative in termini di temperatura, rapporto di alimentazione O_2/H_2S, concentrazione di H_2S nella miscela di reazione, velocità spaziale, allo scopo di individuare quelle più idonee alla realizzazione di uno stadio di desolforazione tramite ossidazione catalitica selettiva.

L'ultima parte del presente accordo di collaborazione sarà svolta in stretta collaborazione con ENEA, dal momento che sulla base dei risultati ottenuti in precedenza, e sulla base della potenza della cella a carbonati fusi da realizzare, si procederà alla definizione dell'intero sistema di desolforazione e al suo dimensionamento.

2. PROCESSI DI DESOLFORAZIONE DEL BIOGAS

Poichè la composizione del biogas è simile a quella del gas naturale grezzo, le tecniche di purificazione sviluppate e ampiamente utilizzate nell'industria del gas naturale, possono anche essere applicate al processo di depurazione del biogas. Ovviamente, la scelta viene operata in base all'utilizzo finale del gas trattato, alle sue caratteristiche chimico-fisiche, al volume di gas da trattare.
In particolare, nel caso in cui il contaminante sia l'idrogeno solforato, i metodi di purificazione appartengono alle seguenti categorie:

1. processi a secco
2. processi ad umido
3. separazione con membrana
4. conversione chimica
5. purificazione biologica

2.1 Processi a secco

Tutti i processi appartenenti a questa categoria sono caratterizzati dalla presenza di un mezzo solido contenuto in una torre dove il gas da depurare può fluire interagendo con il solido. Poichè tutti i tipi di reagente per la rimozione a secco dopo un tempo determinato vengono saturati con i contaminanti contenuti nel biogas, si ha la presenza di due torri che operano in parallelo in modo tale che una può continuare ad operare mentre l'altra è fuori servizio per sostituzione o rigenerazione del reagente.

2.1.1 Ossidi di ferro

Uno dei più vecchi metodi ancora in pratica è rappresentato dall'utilizzo degli ossidi di ferro che rimuovono lo zolfo formando solfuri di ferro. E' possibile aumentare la durata operativa del letto mediante alimentazione di aria, formando in tal modo zolfo elementare e ottenendo la rigenerazione dell'ossido di ferro, ma può accadere che le porosità del mezzo vengano occluse in maniera irreversibile dallo zolfo e, quindi, si rende necessaria la sostituzione dell'ossido. Tra questi reagenti i più conosciuti sono quelli noti come "spugne di ferro" che sono schegge di legno impregnate con ossidi di ferro, generalmente a base di Fe_2O_3 mentre altre piccole quantità sono rappresentate da Fe_3O_4 [19,20].
Le reazioni chimiche che avvengono sono le seguenti [21]:

$$Fe_2O_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 3H_2O \quad (1)$$

$$2Fe_2S_3 + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 3S_2 \quad (2)$$

La reazione (2) rappresenta la rigenerazione dell'ossido di ferro, è altamente esotermica e comporta la formazione di zolfo elementare mediante l'esposizione all'aria. Le spugne di ferro possono essere anche utilizzate per la rimozione dei mercaptani attraverso la reazione (3) [22]

$$Fe_2O_3 + 6RSH = 2Fe(RS)_3 + 3H_2O \quad (3)$$

Tali materiali possono operare in modalità discontinua con una rigenerazione separata, oppure in presenza di un piccolo flusso di aria per una rigenerazione in continuo. Tuttavia, a causa della non completa rimozione dello zolfo elementare e della perdita dell'acqua di idratazione, dopo ciascuna rigenerazione l'attività delle spugne di ferro si riduce di 1/3. Quindi, tale procedura può essere effettivamente realizzata solo una o due volte, dopo è necessario sostituire il materiale.

2.1.2 Ossidi di zinco

Gli ossidi di zinco vengono tipicamente utilizzati per la rimozione di piccole quantità di idrogeno solforato ad elevata temperatura grazie alla loro più elevata selettività rispetto agli ossidi di ferro [23]. Essi si presentano tipicamente nella forma di estrusi cilindrici da 3-4 mm in diametro e 8-10 mm in lunghezza e vengono molto spesso utilizzati in configurazioni a letto fluidizzato.
Il solfuro di idrogeno reagisce con gli ossidi di zinco per formare un solfuro di zinco insolubile secondo la reazione (4) [24]:

$$ZnO + H_2S = ZnS + H_2O \quad (4)$$

I processi che impiegano gli ossidi di zinco vengono generalmente condotti a temperature comprese tra 200 e 400 °C. E' importante osservare che la formazione del solfuro di zinco è irreversibile e che tali materiali non sono efficienti nella rimozione dei composti solforati organici. In tal caso, è quindi necessario uno stadio di idrodesolforazione.

2.1.3 Solidi alcalini

Le sostanze alcaline, come la calce idrata, possono reagire con le sostanze gassose di natura acida come H_2S, SO_2, CO_2, mercaptani, neutralizzandole. Le principali reazioni che avvengono sono le seguenti [24]:

$$2NaOH + H_2S \rightarrow Na_2S + 2H_2O \quad (5)$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O \quad (6)$$

Al fine di realizzare efficienti rimozioni di H_2S, è necessario che avvenga in contemporanea la riduzione di CO_2.

2.1.4 Adsorbenti

Gli adsorbenti realizzano un equilibrio di adsorbimento delle sostanze che si intende rimuovere dalla corrente gassosa mediante interazione su una superficie solida, senza che ci sia la reazione chimica in senso stretto. Queste sostanze, per poter operare in modo efficiente, devono possedere elevata porosità e superficie specifica. Quando il solido adsorbente si è saturato, è possibile realizzare una rigenerazione attraverso tecniche tradizionali quali "temperature swing adsorption" o "pressure swing adsorption", durante le quali viene rilasciato l'idrogeno solforato. Laddove la rigenerazione sia eccessivamente costosa, si rende necessaria la sostituzione del mezzo. I principali adsorbenti utilizzati sono: (i) zeoliti; (ii) carboni attivi; (iii) carboni attivi impregnati.

2.2 Processi in fase liquida

I processi in fase liquida per la rimozione di H_2S hanno sostituito recentemente i processi a secco, grazie all'ingombro inferiore, a costi ridotti di operazione, alla più elevata efficienza di rimozione. Il processo di assorbimento prevede che la sostanza da rimuovere venga trasferita dalla fase gassosa a quella liquida, nella quale si trova disciolta in un opportuno solvente. Nel caso dei solventi operanti con un meccanismo "fisico", il gas viene disciolto in una soluzione liquida non reattiva e non volatile, mentre nel caso dei solventi operanti con un meccanismo "chimico" il gas reagisce con la fase liquida mediante una reazione chimica veloce e reversibile.

2.2.1 Processi di ossidazione in fase liquida

Un esempio di questa applicazione è quella relativa all'utilizzo di slurry a base di ossidi di ferro e zinco. Le reazioni alla base di tale processo prevedono dapprima l'interazione dell'idrogeno solforato con un composto alcalino in soluzione e poi la reazione con l'ossido di ferro per formare un solfuro di ferro (7,8)

$$H_2S + Na_2CO_3 = NaHS + NaHCO_3 \quad (7)$$

$$Fe_2O_3 \cdot 3H_2O + 3\ NaHS + 3\ NaHCO_3 = Fe_2S_3 \cdot 3H_2O + 3\ Na_2CO_3 + 3\ H_2O \quad (8)$$

La rigenerazione dell'ossido viene realizzata facendo reagire il solfuro con aria secondo la reazione seguente:

$$2\ Fe_2S_3 \cdot 3H_2O + 3\ O_2 = 2\ Fe_2O_3 \cdot 3H_2O + 6\ S \quad (9)$$

E' però possibile l'insorgere di reazioni parallele che portano alla formazione di tiosolfati e tiocianati, riducendo in tal modo la quantità di ossido di ferro attivo.
Nel caso in cui l'ossido utilizzato sia a base di zinco, esso è miscelato insieme ad acetato di zinco e reagisce secondo lo schema seguente [24]:

$$ZnAc_2 + H_2S = ZnS + 2Hac \quad (10)$$

$$ZnO + 2HAc = ZnAc_2 + H_2O \quad (11)$$

$$ZnO + H_2S = ZnS + H_2O \quad (12)$$

E' necessario operare a bassi valori di pH allo scopo di evitare assorbimento di CO_2. Uno svantaggio di tale tecnica è rappresentato dall'elevato costo del reagente non rigenerabile. Di conseguenza, è preferibile non impiegare tale processo quando si debba rimuovere lo zolfo in tracce.
Un'altra alternativa è rappresentata dall'utilizzo di soluzioni a base di ferro in cui gli ioni ferro sono legati ad un agente chelante. Le reazioni che avvengono sono le seguenti:

$$2Fe^{3+} + H_2S = 2Fe^{2+} + S + 2H^+ \quad (13)$$

$$2Fe^{2+} + (1/2)O_2 + H_2O = 2Fe^{3+} + 2OH^- \quad (14)$$

I processi più noti sono il processo LO-CAT® (US Filter/Merichem) e SulFerox® (Shell). Di questi il primo presenta i vantaggi di una efficienza pari al 99%, viene utilizzata una soluzione catalitica non tossica e si opera a temperatura ambiente, evitando quindi ogni riscaldamento o raffreddamento del mezzo.
Una ultima alternativa è rappresentata dall'utilizzo di soluzioni di nitriti particolarmente favorevole quando è richiesto uno schema di processo molto semplice. La reazione generale è la seguente:

$$3H_2S + NaNO_2 = NH_3 + 3S + NaOH + H_2O \quad \text{con tracce di } NO_x \quad (15)$$

In presenza di CO_2, NaOH può essere neutralizzato con formazione di carbonato e bicarbonato di sodio. Il principale vantaggio di questa tecnologia è rappresentato dal fatto che lo slurry esausto non è pericoloso né corrosivo, ed è di semplice sostituzione. Si osserva efficienza ottimale in un intervallo di temperatura compreso tra 24 e 43°C [24].

2.2.2 Soluzioni a base di sali alcalini

Come per i solidi alcalini, i gas acidi come H_2S e CO_2 possono reagire facilmente con sali alcalini in soluzione. I processi di rigenerazione impiegano sali alcalini tra i quali carbonato di sodio e potassio, fosfato, borato, e sali di acidi debolmente organici. Poiché l'idrogeno solforato viene assorbito molto più rapidamente della CO_2 da soluzioni acquose alcaline, è possibile ottenere una parziale selettività quando entrambi i gas sono presenti assicurando bassi tempi di contatto e bassa temperatura [24].
Un esempio di queste applicazioni è rappresentato dal lavaggio caustico con soluzioni a base di idrossidi che pur avendo buone efficienza di rimozione di H_2S e CO_2, non sono rigenerabili.
Un'altra applicazione è rappresentata dal processo Seaboard (ICF Kaiser) in cui si utilizza una soluzione assorbente a base di carbonato di sodio e la rigenerazione viene condotta con aria. La reazione chimica è la seguente:

$$Na_2CO_3 + H_2S = NaHCO_3 + NaHS \quad (16)$$

Le efficienze tipiche di rimozione sono comprese tra 85% e 95%, tuttavia la possibilità che avvengano reazioni parallele e i problemi legati alla eliminazione dell'aria contenente H_2S, hanno limitato l'utilizzo di tale processo. Una variante di tale tecnologia prevede il sequestro a vuoto del gas di strippaggio esausto, e la riduzione della quantità di vapore necessario per la rigenerazione.
In generale, comunque, la complessità di tali processi non li rende idonei ad applicazioni di piccola scala.

2.2.3 Soluzioni a base di ammine

I processi che prevedono l'utilizzo di soluzioni a base di ammine rappresentano la maggior parte dei metodi di purificazione del gas naturale dai gas acidi. Tali soluzioni sono interessanti poiché possiedono ottime efficienze di rimozione sia di H_2S che di CO_2; inoltre, esse sono facilmente rigenerabili. D'altro canto i principali svantaggi legati all'uso delle ammine sono rappresentati dagli schemi di flusso complicati, dai problemi legati alla formazione di schiuma, dal più alto dispendio

di energia. Le alcanolammine generalmente contengono un gruppo ossidrilico da un lato e dall'altro un gruppo amminico. Il gruppo ossidrilico abbassa la tensione di vapore e incrementa la solubilità in acqua, mentre il gruppo amminico provvede alla richiesta di alcalinità per l'assorbimento dei gas acidi. Le reazioni chimiche principali sono le seguenti:

$$H_2O = H^+ + OH^- \quad (17)$$

$$H_2S = H^+ + HS^- \quad (18)$$

$$CO_2 + H_2O = HCO_3^- + H^+ \quad (19)$$

$$RNH_2 + H^+ = RNH_3^+ \quad (20)$$

$$RNH_2 + CO_2 = RNHCOO^- + H^+ \quad (21)$$

Le ammine usate tipicamente sono: monoetanolammina (MEA), dietanolammina (DEA), metildietanolammina (MDEA), e diisopropanolammina (DIPA). L'assorbimento viene generalmente condotto ad alta pressione con rigenerazione termica nella torre di strippaggio.

2.3 Solventi fisici

Quando i gas acidi sono presenti in elevata concentrazione nella corrente da trattare, il costo connesso alla loro rimozione mediante tecnologie che impiegano una rigenerazione termica può non essere competitivo con il valore del gas trattato. In tal caso si preferisce utilizzare solventi fisici, in cui il gas acido viene dissolto e di seguito liberato riducendo la pressione operativa.
In generale, vengono preferiti come solventi, le sostanze con elevata solubilità verso CO_2 ed H_2S, tuttavia l'utilizzo dell'acqua risulta vantaggioso essenzialmente a causa della sua elevata disponibilità e basso costo. Altri solventi utilizzati sono metanolo, carbonato di propilene.

2.4 Separazione con membrana

Il principio di funzionamento delle membrane è basato sulla differente velocità di permeazione delle specie attraverso una sottile membrana, in funzione della loro pressione parziale. Poiché non è possibile ottenere una efficienza di rimozione totale in un solo stadio, è inevitabile che una parte dei prodotti venga persa. Esistono due tipi di sistemi a membrana:

1. sistema operante ad alta pressione con fase gas da entrambi i lati

2. sistema operante a bassa pressione con un liquido assorbente da un alto della membrana

La tecnologia basata sulle membrane non è generalmente utilizzata per la rimozione selettiva dell'idrogeno solforato dal biogas, tuttavia, recentemente sta diventando più diffusa grazie a particolari vantaggi quali ridotti costi di investimento, facilità di operazione, basso impatto ambientale.
Nell'applicazione gas-liquido a bassa pressione si opera generalmente a pressione atmosferica in un intervallo di temperatura compreso tra 25 e 35°C. E' riportato che è possibile ridurre la

concentrazione di H_2S dal 2% a 250 ppm utilizzando soluzioni di idrossido di sodio nella fase liquida [25].

2.5 Desolforazione biologica

Tale metodologia è considerata tra le più economiche ed a basso impatto ambientale. Una di quelle più accreditate prevede l'utilizzo di batteri chemiotrofi appartenenti alla specie Thiobacillus. Molti ceppi batterici studiati in laboratorio possiedono le seguenti proprietà [2]: (i) capacità di trasformare l'H_2S in S^0 (utilizzato come fertilizzante); (ii) elevata resistenza a condizioni operative variabili; (iii) minimo ingresso di nutrienti (CO_2 è la fonte di carbonio). Un'altra metodologia prevede l'utilizzo di batteri fototrofi (Chlorobium limicola) che lavorano in condizioni di anaerobiosi e sono capaci di ossidare l'H_2S in presenza di luce e CO_2 [26]. Tuttavia, per tali batteri non è nota ancora un'applicazione commerciale. I tiobatteri possono operare secondo il seguente meccanismo che prevede la formazione di S^0 in difetto di ossigeno e di SO_4^{2-} in presenza di ossigeno in eccesso [27]:

$$H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^- \quad (22)$$

$$HS^- + 0.5O_2 \rightarrow S^0 + OH^- \quad (23)$$

$$HS^- + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ \quad (24)$$

Tra le applicazioni commerciali una delle più citate è Thiopaq® che include uno scrubber operante a pH 8-9 nel quale l'H_2S reagisce con gli ossidrili secondo la reazione (25):

$$H_2S + OH^- \rightarrow HS^- + H_2O \quad (25)$$

In seguito il liquido viene inviato al bireattore dove i tiobatteri ossidano il solfuro ad S^0 rigenerando l'idrossido secondo la reazione (23):
Un'altra applicazione commerciale è rappresentata dal sistema H_2SPLUS SYSYTEM® che consiste di un letto filtrante a base di spugne di ferro inoculato con tiobatteri. Circa un terzo dello zolfo viene trasformato in S_0. Il letto deve essere rinnovato dopo circa 6 mesi in dipendenza dei parametri di processo ed il materiale esausto viene utilizzato come fertilizzante.

2.6 Ossidazione catalitica selettiva

Il processo Claus, messo a punto più di 100 anni fa, è la tecnologia più comune e tradizionale per la produzione di zolfo elementare a partire da correnti gassose ricche in H_2S. Industrialmente tale processo viene condotto in due stadi, in cui nel primo si ha un'ossidazione termica secondo la reazione (27), mentre nel secondo si realizza la reazione (28) condotta in presenza di opportuni catalizzatori:

$$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O \quad (27)$$

$$2H_2S + SO_2 = 3/nS_n + 2H_2O \quad (28)$$

Durante l'ossidazione termica un terzo dell'idrogeno solforato totalmente inviato all'impianto viene bruciato con aria e convertito ad anidride solforosa. Nel passaggio successivo la SO_2 reagisce con i

2/3 dell'idrogeno solforato totalmemte alimentato all'impianto per produrre zolfo elementare. In genere tale reazione avviene adoperando un catalizzatore a base di allumina. Tuttavia, a causa delle limitazioni termodinamiche, la conversione risulta molto alta, ma non superiore al 95-98%. La presenza nei gas di coda di circa il 3-5% di H_2S non convertito a zolfo, e le sempre maggiori restrizioni sulle emissioni inquinanti, richiede che i gas di coda provenienti dal Claus debbono essere ulteriormente purificati. Il processo tradizionalmente utilizzato prevede uno stadio di assorbimento dell'H_2S utilizzando un bagno alcalino. Altri processi che sono stati in seguito sviluppati sono il processo MODOP (mobil direct oxidation) [28,29,30] ed il processo Super-Claus [31,32,33] che sono entrambi basati sull'ossidazione diretta catalitica dell'H_2S a zolfo elementare secondo la reazione (29):

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2/nS_n + 2H_2O \qquad (29)$$

Nel processo MODOP viene utilizzato un catalizzatore a base di TiO_2, un suo svantaggio è rappresentato dalla necessità di rimuovere l'acqua dai gas di coda che potrebbe disattivare il catalizzatore. Nel processo Super-Claus, al contrario, il catalizzatore a base di Fe_2O_3/SiO_2 è resistente anche in presenza del 30% di vapor d'acqua, tuttavia con tale processo non è possibile trattare concentrazioni di H_2S superiori al 2% [34].

3. OSSIDAZIONE CATALITICA SELETTIVA – STATO DELL'ARTE

3.1 Carboni attivati

I carboni attivati sono in genere utilizzati come adsorbenti per sostanze inquinanti sia in fase gas che in fase liquida [35,36,37]. La scelta di un carbone attivato per un'applicazione specifica è generalmente basata sulle sue caratteristiche superficiali, quali area superficiale specifica, volume poroso, dimensione dei pori, mentre si dà generalmente meno rilievo alle possibile interazioni chimiche tra il carbone e la sostanza da eliminare. I carboni microporosi favoriscono l'eliminazione di composti gassosi a basso peso molecolare, mentre i carboni caratterizzati da distribuzioni porosimetriche più ampie vengono di norma adoperati per la rimozione di tossine o composti organici ad elevato peso molecolare. Questo tipo di materiali viene in genere ottenuto da precursori organici quali torba, legno, polimeri. Durante il processo di attivazione fisica, il precursore viene carbonizzato ad una temperatura compresa tra 500 e 700°C e poi attivato con vapore o CO_2 ad una temperatura compresa tra 700 e 900°C. Durante il processo di attivazione chimica, sostanze quali acido fosforico, cloruro di zinco, o idrossido di potassio vengono aggiunte al precursore e poi sottoposte con esso al trattamento di carbonizzazione. Talvolta, i carboni possono essere impregnati con agenti chimici quali KI, $KMnO_4$, KOH, NaOH, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 per migliorare la loro efficienza di adsorbimento [38]. E' possibile, inoltre, che i carboni vengano trattati con urea o con altre sostanze contenenti azoto, tipo NH_3. Infatti, oltre che per la loro elevata area superficiale specifica, i carboni sono utilizzati come adsorbenti per la elevata presenza di gruppi funzionali sulla loro superficie. In tal modo, quando le molecole si adsorbono sulla superficie del carbone, esse si legano mediante forze di Van der Waals e la presenza di gruppi funzionali acidi o basici può promuovere reazioni catalitiche di ossidazione dell'idrogeno solforato adsorbito [39].
L'ossidazione catalitica di H_2S su carboni attivati è oggetto di studio da molti anni [40,41,42,43,44]. I risultati di tali studi hanno mostrato che è possibile ossidare con aria l'idrogeno solforato in basse concentrazioni utilizzando carboni attivati nell'intervallo di temperatura compreso tra 24 e 200°C. L'attività dei carboni è risultata essere intimamente legata alla temperatura e alla quantità di zolfo che nel tempo tende a depositarsi sul catalizzatore. Inoltre, è stato osservato che l'adsorbimento dell'acqua sul carbone può diminuire la sua attività a temperature inferiori a 100°C. Tuttavia, la rigenerazione del carbone con vapore ad elevate temperature è in grado di rimuovere lo zolfo adsorbito e ripristinare l'attività iniziale del carbone [40]. Contrariamente a questi risultati, Kaliva e Smith [41], in prove di ossidazione di H_2S (1000-2000 ppm) a bassa temperatura (20°C) su carboni attivi, hanno osservato un aumento della velocità di ossidazione dell'idrogeno solforato all'aumentare del valore dell'umidità dell'aria in alimentazione. Inoltre, studi cinetici hanno mostrato un meccanismo di reazione di tipo Langmuir- Hinshelwood, modificato per tener conto dello sporcamento del catalizzatore ed il raggiungimento di uno stato stazionario. Secondo gli autori, in una prima fase prevale un meccanismo che prevede: (i) un adsorbimento molecolare di H_2S ed un adsorbimento dissociativo di O_2; (ii) reazione superficiale tra H_2S ed O_2 adsorbiti (stadio limitante); (iii) riduzione del numero di siti attivi del carbone per effetto della presenza dei prodotti di reazione. A questo punto, prevale il seguente meccanismo: (i) adsorbimento dissociativo di H_2S ad opera dello zolfo adsorbito; (ii) stadio di ossidazione tra l'ossigeno molecolare e lo zolfo adsorbito; (iii) stadio di riduzione tra H_2S adsorbito dissociativamente e l'ossigeno chemiadsorbito [41]. Per quanto riguarda l'impregnazione dei carboni, Mikhalovsky e Zaitsev [42] hanno valutato

l'influenza di metalli quali molibdeno, vanadio, ferro e manganese sull'attività catalitica nell'intervallo di temperatura 25-200°C. Gli autori hanno osservato che quando questi metalli vengono aggiunti mediante impregnazione da soluzioni acquose, aumenta significativamente la selettività verso la formazione di specie SO_x. Contrariamente, quando l'aggiunta del vanadio avviene mediante grafting, si ottiene un catalizzatore molto selettivo verso lo zolfo elementare. Gli studi condotti da Primavera et al. [44] sulla rimozione di H_2S (1-3%, temperatura compresa tra 25 e 70°C) mediante carboni attivi da gas di coda provenienti da un impianto geotermico ad elevato contenuto di H_2O hanno mostrato che la presenza di acqua aumenta la velocità di reazione e la quantità di zolfo che può adsorbirsi sul carbone prima che si renda necessaria la sua rigenerazione. In particolare è stato proposto che la reazione avvenga in un sottile film di acqua, all'interno dei pori del carbone, tra l'ossigeno chemiadsorbito e l'idrogeno solforato disciolto nell'acqua.
Molti studi in merito al processo di adsorbimento/ossidazione dell'idrogeno solforato su carboni attivati a temperatura ambiente sono stati condotti da Bandosz et al. [45,46,47,48,49,50,51,52,53,54]. Nel 1999, Adib et al. [45] mostrarono per primi che il pH locale ha un ruolo significativo sulla capacità di adsorbimento e sulla distribuzione dei prodotti. Per cui, quando la superficie del carbone è molto acida, lo zolfo elementare viene ossidato facilmente con produzione di specie solubili in acqua, tuttavia la capacità totale di adsorbimento diminuisce. In studi successivi, Abid et al. [55] e Bagreev et al. [50] hanno sottolineato nuovamente che la scelta di un carbone attivo non impregnato dovrebbe essere condotta in base all'acidità del campione stesso. Infatti, mentre ad un pH pari a 5 si riportano buone capacità di adsorbimento, un ambiente più acido può sfavorire il processo di dissociazione dell'idrogeno solforato. Una review di Bandosz [52] riassume gli aspetti più salienti del processo di adsorbimento/ossidazione di H_2S condotto su carboni attivati non modificati di origine differente (carbone bituminoso, legno, torba e gusci di noci di cocco). Tali adsorbenti sono stati scelti per la loro elevata differenza in termini di area ed acidità superficiale, volume poroso. Tutti i campioni sono stati sottoposti a misure di caratterizzazione allo scopo di ottenere informazioni riguardanti le proprietà superficiali correlandole alle proprietà catalitiche. I risultati hanno mostrato che le buone prestazioni di un carbone dipendono da una giusta combinazione delle proprietà chimiche superficiali e della distribuzione porosimetrica. In particolare, ad un valore di pH inferiore a 4.5, avviene solo l'adsorbimento fisico, in quanto la concentrazione degli ioni HS^- è trascurabile. Questo fenomeno è giustificabile con le seguenti reazioni che avvengono durante il processo di adsorbimento/ossidazione di H_2S sui carboni attivi non modificati [52], riportate in Figura 1. Il meccanismo prevede l'adsorbimento di H_2S sulla superficie del carbone, la sua dissoluzione nel film di acqua, la dissociazione dell'H_2S adsorbito, le reazioni superficiali con l'ossigeno adsorbito che rappresentano gli stadi limitanti.

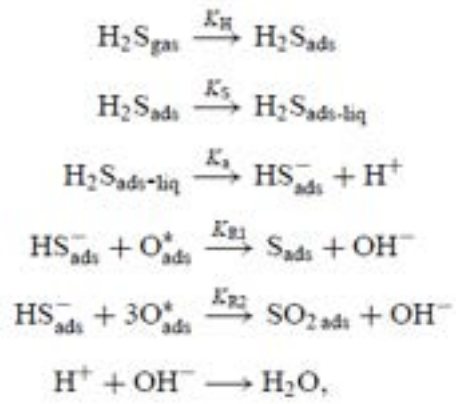


Figura 1. Reazioni che avvengono durante l'adsorbimento/ossidazione di H_2S su carboni attivi non modificati [52]

Pertanto, quando l'ambiente è molto acido, la scarsa presenza di ioni HS^- comporta la formazione di zolfo altamente disperso che è più incline ad una successiva ossidazione a SO_2 e SO_3. Quando il pH è più basico, la concentrazione di ioni HS^- aumenta e questa condizione forza verso la formazione di atomi di zolfo in intimo contatto tra di loro, capaci di formare polisolfuri. Successivamente avviene la loro polimerizzazione con formazione di catene stabili quali S_8 che sono meno tendenti ad una successiva ossidazione rispetto allo zolfo elementare. D'altro canto quando il contenuto di H_2SO_4 aumenta durante le prove di attività, rende più acido l'ambiente sfavorendo la dissociazione dell'H_2S. In queste condizioni, la piccola quantità di H_2S adsorbito può essere ossidato a zolfo elementare [52]. Il meccanismo proposto è riportato in Figura 2. Comunque, la presenza di acqua preadsorbita sulla superficie del carbone facilita il processo di dissociazione. Infine, gli studi condotti sulla rigenerazione dei carboni esausti hanno mostrato che dopo il primo adsorbimento il 60% circa dell'attività del catalizzatore viene persa ed è possibile ottenere un parziale recupero mediante rigenerazione con vapore a 300°C. Nel 2006 Seredych e Bandosz [56] hanno mostrato che le prestazioni di un carbone attivo sono influenzate dalla quantità di acqua presente nel sistema di reazione. In particolare, si osserva l'attività più elevata quando il carbone è preumidificato e la corrente gassosa non contiene acqua, poiché essa può reagire con la CO_2 formando carbonati e contribuire alla formazione di acido solforoso che disattiva i siti catalitici. Tuttavia, quando il carbone presenta elementi quali ferro e calcio, la prestazione non è fortemente influenzata dalla presenza di acqua.

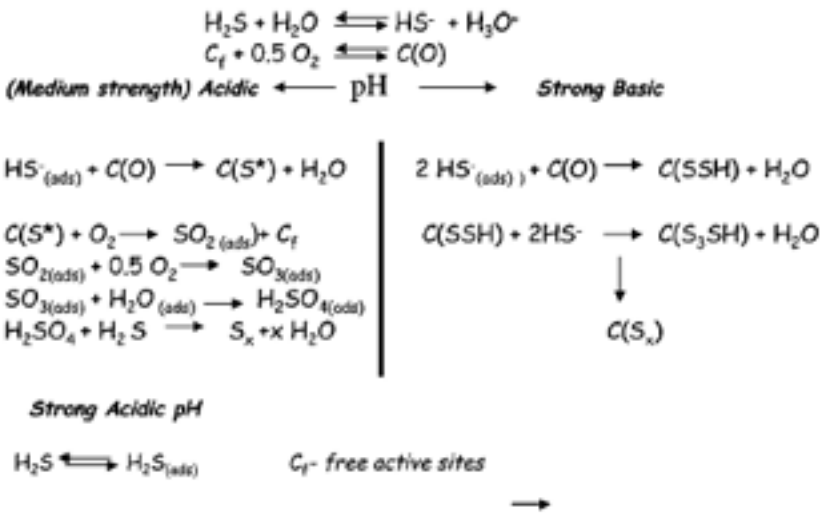


Figura 2. Meccanismo di adsorbimento/ossidazione di H_2S su carboni attivi non modificati secondo Bandosz [52]

Bagreev and Bandosz hanno investigato anche l'effetto dell'impregnazione del carbone con NaOH [57], osservando che all'aumentare del carico di NaOH la capacità di trattenere l'H_2S aumenta di 4-5 volte fino a raggiungere il valore massimo in corrispondenza del 10% di NaOH. Tale capacità è la stessa indipendentemente dal carbone esaminato e dalle sue caratteristiche porosimetrico-tessiturali. Un confronto a 30°C tra carboni attivi impregnati con Na_2CO_3 e non è riportato da Xiao et al. [58]. I risultati mostrano che entrambi i carboni hanno una buona attività catalitica, tuttavia l'impregnazione consente di ottenere un carbone con un'attività di ritenzione dello zolfo pari a 407 mg/g in condizioni ossidanti e ad una velocità spaziale di 45,000 h^{-1}, che è abbastanza alta per questa tipologia di reazione. Le prestazioni di entrambi i carboni migliorano all'aumentare del contenuto di acqua nella corrente di alimentazione. L'impregnazione con Na_2CO_3 consente di ottenere una concentrazione più elevata di ioni HS^-, migliorando l'attività catalitica. Tuttavia, per entrambi i sistemi lo zolfo elementare è il principale prodotto di reazione e la quantità di acido solforico come sottoprodotto è molto piccola. Huang et al. [59] hanno esaminato l'effetto dell'umidità sull'efficienza di adsorbimento di carboni attivi impregnati con nitrato di rame. Gli autori hanno, in particolare valutato l'effetto della preumidificazione o della aggiunta di acqua alla corrente di alimentazione. I risultati sperimentali mostrano che $Cu(OH)_2$ sono le specie che si formano sulla superficie del carbone e che reagiscono con l'H_2S per formare CuS e H_2O. Mediante il processo di impregnazione la capacità di adsorbimento del carbone aumenta di circa 10 volte rispetto a quella del carbone non trattato. L'aggiunta di acqua alla corrente di alimentazione determina sempre un peggioramento dell'attività catalitica, indipendentemente dalla concentrazione della soluzione impregnante di partenza. Questo fenomeno può essere giustificato considerando che in ambiente umido si verifica una riduzione delle specie Cu(II) a Cu(I) ed un adsorbimento competitivo sui siti attivi del carbone. Tuttavia, nel caso di preumidificazione del carbone e di elevata concentrazione della soluzione impregnante, si osserva un aumento della capacità di adsorbimento dell'H_2S.

Dalai et al. [60] hanno valutato l'effetto delle proprietà fisiche di diversi carboni oltre che l'effetto di diversi agenti chimici impregnanti (NH_4I, KI, K_2CO_3, Fe_2O_3, $FeCl_3$, $ZnCl_2$) sulla selettività verso SO_2. Gli autori hanno osservato che per avere una buona attività, un carbone deve possedere elevata

superficie specifica ma anche una idonea distribuzione porosimetrica. E' importante, infatti, che ci sia un sostanziale contributo dei mesopori piuttosto che di micropori, in quanto essi determinano una più elevata velocità di diffusione dell'H_2S verso i siti attivi ed in generale aumentano la quantità di zolfo che si può depositare sul carbone. Per quanto riguarda l'agente impregnante, gli autori hanno osservato che mentre lo ioduro di ammonio, lo ioduro di potassio, ed il carbonato di potassio diminuiscono la quantità di SO_2 osservata nella corrente gassosa in uscita dal reattore senza influire sulla conversione dell'H_2S, gli altri tre agenti hanno un effetto negativo sia in termini di produzione di SO_2 che aumenta, sia in termini di ridotta conversione di H_2S. L'ipotesi degli autori è che nel primo caso, l'igroscopicità degli agenti impregnanti favorisca una maggiore ritenzione dell'acqua prodotta che a sua volta determina un maggiore assorbimento della SO_2 prodotta.
Brazhnyk et al. [61] hanno investigato l'ossidazione dell'H_2S su un carbone attivo ossidato con HNO_3 e di seguito riscaldato ad alte temperature in ambiente inerte. I risultati mostrano che tale trattamento consente di ottenere un carbone più attivo e che l'attività aumenta ulteriormente se il trattamento in inerte viene condotto alla più alta delle temperature investigate.
Riguardo l'effetto del contenuto di H_2S sulla capacità di adsorbimento di carboni attivati Bagreev et al. [62] hanno osservato che minore è la concentrazione di H_2S e maggiore è la capacità adsorbente. Inoltre, la variazione nella concentrazione di ossigeno (1-2%) e l'aumento di temperatura (38-60°C) non hanno alcun effetto sulle prestazioni dei carboni esaminati. Questo comportamento è stato collegato al fatto che basse concentrazioni di H_2S rallentano la velocità della reazione di ossidazione, diminuendo anche la velocità con cui la superficie del carbone è sottoposta ad acidificazione.
La modellazione di questa reazione è stata condotta da Wang et al. [63] ed i risultati sono stati confrontati con dati sperimentali ottenuti utilizzando un carbone impregnato con Na_2CO_3. La reazione è stata osservata nell'intervallo di temperatura 30-80°C, con una concentrazione di H_2S variabile tra 1500 e 3500 ppm, rapporto di alimentazione O_2/H_2S fissato e pari a 2, umidità variabile da 5 a 60% ed una velocità spaziale pari a 5000 h^{-1}. Gli autori hanno osservato una maggiore attività alimentando basse concentrazione di H_2S in quanto si ha minore formazione di zolfo e quindi minore disattivazione del carbone. Tuttavia, l'attività aumenta all'aumentare della temperatura e dell'umidità perché in accordo con quanto detto in precedenza, il film di acqua promuove la dissociazione dell'H_2S, ed aumenta al diminuire della velocità spaziale. Il calore di adsorbimento e l'energia di attivazione sono risultati rispettivamente pari a 44.6 e 29.9 kJ/mol.
Tra i composti carboniosi sono stati investigati anche composti aventi particolare struttura, come le fibre di carbonio [64,65,66,67] o i nanotubi di carbonio [68]. Il vantaggio legato a strutture quali le nanofibre è rappresentato dalle basse perdite di carico e dalla minore possibilità di cammini preferenziali se paragonate ai letti di particelle [65]. Gli studi di Meljac et al. [65] sono stati incentrati sul miglioramento dell'attività catalitica di fibre di carbonio mediante impregnazione in soluzioni acquose di KOH. Nuovi siti attivi vengono osservati e ricondotti a cristalliti di K_2CO_3 con diametro di circa 100 nm. Questi siti mostrano una grande affinità nei confronti dell'H_2S, infatti la capacità di fissazione aumenta di circa 100 volte. Il vapor d'acqua presente nella corrente di alimentazione si condensa sulla superficie della fibra formando un film sottile in cui si disciolgono sia l'H_2S_{gas} che $K_2CO_{3solido}$ secondo il meccanismo seguente:

$$H_2S_{gas} \leftrightarrow H_2S_{aq}$$

$$K_2CO_{3\ solid} \leftrightarrow 2K^+ + CO_{3aq}^{2-}$$

$$CO_{3aq}^{2-} + H_2S_{aq} \leftrightarrow HS^-_{aq} + HCO_3^-{}_{aq}$$

$$HCO_3^-{}_{aq} + H_2S_{aq} \leftrightarrow HS^-_{aq} + H_2CO_{3aq}$$

$$HS^-_{aq} + K^+_{aq} \leftrightarrow KHS_{solid}$$

Recentemente sono stati utilizzati carboni impregnati mesoporosi con struttura di aerogel come catalizzatori innovativi per l'ossidazione selettiva di H_2S a 30°C [69]. La scelta di questo materiale è motivata dalla particolare struttura tridimensionale degli aerogel, che sono caratterizzati da una elevata superficie specifica e da un sistema controllato di mesopori e micropori che consentono di aumentare la stabilità del carbone in quanto possiedono maggiore volume poroso che può essere occluso a seguito della deposizione di zolfo. L'attività di questi carboni si è dimostrata 4-7 volte maggiore rispetto a quella di un catalizzatore commerciale ed è stata attribuita al maggiore volume libero interparticellare che può essere utilizzato per immagazzinare grandi quantità di zolfo senza la disattivazione dei siti attivi. Uno svantaggio di queste strutture è rappresentato dal fatto che possono bruciare in ambiente ossidante. Tuttavia, misure termogravimetriche hanno dimostrato che l'aerogel incomincia a bruciare tra 300 e 400°C che è una temperatura di gran lunga superiore a quella tipicamente utilizzata per questo processo.

3.2 Catalizzatori a base di ossidi

I catalizzatori appartenenti a questa categoria in larga misura utilizzati per l'ossidazione selettiva dell'H_2S sono a base di vanadio [70,71,72,73,74,75,76,77,78]. Gli studi di Li et al. [70] si sono incentrati sulla valutazione dell'attività catalitica di ossidi misti V/Mo, V/Bi, V/Mg, confrontandola con quella degli ossidi puri nell'intervallo di temperatura 200-300°C. Sensibili incrementi dell'attività sono stati osservati nel caso degli ossidi misti e gli autori hanno giustificato questo fenomeno in termini di sinergia tra i due metalli e di formazione di composti $Mo_6V_9O_{40}$, $BiVO_4/Bi_4V_6O_{21}$, MgV_2O altamente attivi. Shin et al. [71] hanno riportato per il catalizzatore a base di V_2O_5 un meccanismo di tipo redox secondo cui il catalizzatore viene ridotto a spese dell'H_2S e di seguito riossidato utilizzando l'ossigeno in fase gas. La elevata disattivazione mostrata da questi catalizzatori sarebbe imputabile alla lenta riossidazione delle specie VO_x a temperatura inferiore a 250°C. Allo scopo di ridurre il grado di disattivazione gli autori hanno pertanto proposto l'aggiunta di metalli quali Bi, Ti, Zr e Mn, osservando un miglioramento dell'attività e della stabilità a 250°C. Tuttavia il catalizzatore $TiVO_x$ è il solo a conservare elevata attività al di sotto dei 250°C, resa ancora più elevata dall'ulteriore aggiunta di metalli quali Fe, Cr e Mo. Altri studi sono stati condotti su catalizzatori a base di VO_x/SiO_2, investigando l'effetto del carico di vanadio, del rapporto di alimentazione O_2/H_2S, temperatura, velocità spaziale [72]. Elevati valori di conversione (>90%) e selettività a zolfo possono essere ottenuti in un ampio intervallo di carichi di V (5-100 wt%) se si mantiene la temperatura di reazione sopra i 270°C e la velocità spaziale al di sotto di 4000 h^{-1}. La caratterizzazione dei catalizzatori mostra che durante la reazione V_2O_5 è presente in uno stato ridotto VO_2 o V_2O_3, dove le forme ossidate con un rapporto O/V maggiore di 2.26 sono più selettive verso la formazione di SO_2. L'effetto dell'aggiunta di potassio a catalizzatori a base di

VO_x/Al_2O_3 è stato investigato da Song et al. [74] conducendo le prove di attività a 250°C e variando il rapporto atomico K/V da 0.2 a 0.8. All'aumentare del carico di potassio la conversione di H_2S diminuisce nel tempo eccetto per il catalizzatore caratterizzato da un rapporto K/V pari a 0.2. Il fenomeno della disattivazione potrebbe essere imputabile alla formazione specie vanadio meno attive quali $VOSO_4$. Tuttavia, la selettività a zolfo del catalizzatore con un rapporto K/V pari a 0.2 è maggiore di quella osservata per il catalizzatore non dopato con potassio. Questo fenomeno è stato giustificato considerando che l'aggiunta di potassio aumenta la cristallinità del vanadio che favorisce una elevata resa a zolfo. Yasyerli et al. [76] hanno investigato l'attività catalitica di sistemi Cu-V e Cu-V-Mo a 300°C, variando il rapporto O_2/H_2S tra 0 e 3. Il catalizzatore Cu-V consente di ottenere elevata attività ed elevata selettività a zolfo. L'aggiunta di molibdeno comporta comunque una elevata attività, tuttavia si ha una diminuzione della selettività a zolfo. Gli autori hanno concluso che catalizzatori parzialmente ridotti contenenti specie V^{4+} sono più selettivi verso lo zolfo elementare, mentre i catalizzatori ossidati contenenti V^{5+} sono più selettivi verso la formazione di SO_2. Poiché questi catalizzatori operano secondo un meccanismo redox che utilizza l'ossigeno strutturale, più recentemente Yasyerli et al. [77] hanno esaminato l'attività di ossidi misti Ce-V data la elevata riducibilità dell'ossido di cerio. Le prove sono state condotte nell'intervallo di temperatura 200-300°C. Gli ossidi misti con un rapporto atomico V/Ce unitario e con una struttura cristallina $CeVO_4$ presentano selettività quasi unitaria a zolfo con una conversione quasi completa di H_2S, ad un rapporto di alimentazione O_2/H_2S pari a 0.5. L'aggiunta del vanadio nella struttura dell'ossido di cerio migliora la sua riducibilità a bassa temperatura. Di contro, l'attività dell'ossido di cerio diminuisce nel tempo a causa di una parziale solfatazione della sua superficie. Ossidi misti non contenenti vanadio a base di Bi e Mo sono stati studiati da Li et al. [79] nell'ossidazione dell'H_2S tra 200 e 280°C. L'effetto sinergico dei due metalli consente di ottenere un catalizzatore più attivo rispetto ai due ossidi singoli, in particolare lo studio condotto al variare del rapporto atomico Bi/Mo ha individuato in 2/3 quello ottimale, suggerendo che la specie $Bi_2Mo_3O_{12}$ può essere responsabile dell'attività catalitica. Anche in questo caso, il meccanismo con cui opera il catalizzatore è di tipo redox. Molti studi sono stati condotti anche su catalizzatori a base di ferro [80,81,82,83] che rappresenta uno dei catalizzatori più vecchi e più attivi per questo tipo di reazione. Tuttavia, per questo catalizzatore è riportata una bassa selettività verso lo zolfo a causa dell'eccessivo quantitativo di ossigeno richiesto [84,85]. Ed anche la disattivazione rappresenta un serio limite. Per questo molti studi sono stati rivolti alla modifica degli ossidi a base di ferro per ottenere catalizzatori più stabili ed attivi. Ad esempio sono stati considerati ferro-antimonio, ferro-stagno [86], fosfati nichel-ferro [87]. Un ulteriore incremento di attività rispetto ai catalizzatori a base di solo ossido di ferro è ottenuto mediante aggiunta di Ce incorporato nella struttura [83]. Ossidi misti Ce-Fe aventi un rapporto Fe/Ce di 1/1 mostrano completa conversione e alta selettività a zolfo nell'intervallo 200-300°C. Anche in questo caso si è ipotizzato che la presenza di CeO_2 favorisca la riducibilità del catalizzatore. Inoltre, le elevate potenzialità di questo sistema catalitico sono dovute anche al fatto che sia Fe-O che Fe-Ce hanno buone proprietà adsorbenti nei confronti dell'H_2S in assenza di ossigeno. Uhm et al. [84] hanno studiato catalizzatori a base di ossidi di cromo supportati e non su silice. A basse temperature Cr_2O_3 non supportato mostra una più elevata resa in zolfo ed una maggiore resistenza alla disattivazione dovuta alla presenza di acqua rispetto ai catalizzatori supportati. Di contro, all'aumentare della temperatura, l'attività dei catalizzatori supportati aumenta diventando paragonabile a quella dell'ossido puro. Altri studi sono incentrati sull'utilizzo di MgO da solo o come supporto in catalizzatori a base di molibdeno [88,89]. In

entrambi i casi è stata presa in considerazione l'ossidazione in acqua a temperatura ambiente, osservando che nel caso di solo MgO l'attività dipende dalla distribuzione porosimetrica; è, infatti, importante la presenza di pori di elevate dimensioni (>100 Å) per superare i limiti diffusivi. In presenza di Mo si è osservato che la forma più attiva del catalizzatore è la fase ben dispersa $MgMoO_4$. La disattivazione di questo catalizzatore può essere imputata alla riduzione del molibdeno da Mo^{6+} a Mo^{4+}. Gli studi di Park et al. [90] sono stati incentrati sulla valutazione dell'attività catalitica di ossidi quali CeO_2, ZrO_2 e Ce-Zr. Tutti e tre gli ossidi mostrano buone proprietà catalitiche a 200°C, tuttavia una parziale disattivazione si osserva in presenza di acqua. La contemporanea presenza di Ce e Zr riduce questa disattivazione perché lo zirconio determina una maggiore mobilità dell'ossigeno strutturale dell'ossido di cerio.

3.3 Carburo di silicio

Negli ultimi anni sono stati condotti svariati studi di ossidazione catalitica selettiva di H_2S utilizzando un supporto non convenzionale quale il carburo di silicio [91,92,93,94,95]. Gli studi di Keller et al. [91] hanno mostrato che un catalizzatore a base di solfuro di nichel supportato su carburo di silicio è molto attivo (100% di conversione) e selettivo per l'ossidazione diretta di H_2S a zolfo nell'intervallo di temperatura 100-120°C o a temperatura ambiente (20-40°C). A temperature più elevate (210-240°C) buona attività è stata osservata in presenza del catalizzatore Fe_2O_3/SiC, con una efficienza globale pari al 99.8%. Secondo gli autori il supporto di carburo di silicio consente la formazione di una fase dotata di elevata attività specifica (Ni o Fe ossisolfuro), che non è possibile stabilizzare su altri supporti quali allumina o silice, a causa delle interazioni tra gli atomi di ossigeno del supporto e la fase attiva. Secondo un'altra ipotesi, il supporto di carburo di silicio consente una dispersione ottimale della fase attiva. Studi successivi [92] mirati ad approfondire l'attività del catalizzatore NiS_2/SiC hanno mostrato che in presenza del 20% vol di vapore nella corrente di alimentazione, l'attività di desolforazione resta comunque elevata. Questo fenomeno è stato attribuito al fatto che i siti attivi restano accessibili durante la reazione. Infatti, da una parte il film di acqua condensata sulla superficie del catalizzatore potrebbe promuovere la deposizione dello zolfo in cristalliti di grandi dimensioni lasciando scoperta gran parte della superficie del catalizzatore, d'altro canto è possibile che lo zolfo venga rimosso meccanicamente dall'acqua. Successivamente, Keller et al. [93] hanno investigato l'effetto del supporto (SiC, SiO_2-SiC, γ-Al_2O_3, carbone attivo) in catalizzatori a base di solfuro di nichel nella reazione di desolforazione a 60°C in presenza di vapore. Indipendentemente dal supporto, per tutti i catalizzatori è stata osservata una conversione unitaria nelle prime ore di reazione ed una selettività totale a zolfo senza rilevare tracce di SO_2 all'uscita del reattore. Tuttavia, nel prosieguo della reazione, mentre il supporto di SiC conserva la sua attività, gli altri tre si disattivano, in maniera molto drastica, in particolare per il SiO_2-SiC ed il carbone attivo.

Più recentemente Nguyen et al. [94,95] hanno focalizzato l'attenzione su catalizzatori a base di ossido di ferro supportato su carburo di silicio per reazione di ossidazione di H_2S nell'intervallo di temperatura 230-300°C confrontandone l'attività con quella di catalizzatori supportati su allumina. Il confronto in termini di selettività e resa in zolfo tra i due catalizzatori mostra la superiorità di quello supportato su SiC. Questa proprietà è stata spiegata dagli autori in termini di più elevata conducibilità termica del carburo di silicio. Tale caratteristica consente di ottenere un profilo di

temperatura omogeneo lungo il letto catalitico, evitando l'insorgere di punti caldi che possono favorire il decorso della reazione verso la formazione di SO_2.

4. MATERIALI E METODI

4.1 Catalizzatori

4.1.1 Carboni attivi

I carboni attivi utilizzati per le prove di attività catalitica sono stati forniti da ENEA e sono di seguito elencati:

1. NORIT RGM3 carbone attivato con vapore ed impregnato con sali di Cu(II) e Cr(IV)
2. SICAV SV40 carbone vergine attivato con vapore
3. SICAV SI30K carbone impregnato con KOH (10% in peso)
4. MERCK carbone acido

4.1.2 Ossidi metallici

Gli ossidi metallici utilizzati per le prove di attività catalitica sono i seguenti:

1. CeO_2 (Aldrich)
2. TiO_2 (Millenium)
3. Al_2O_3 (Basf, fornito da ENEA)
4. $CuO\text{-}MnO_2$ (Sud-Chemie, fornito da ENEA)

Sono stati provati anche i seguenti ossidi misti a base di ferro: $CuFe_2O_4$ (Aldrich), $CuFe_2O_4Zn$ (Aldrich), $BaFe_{12}O_{19}$ (Aldrich), $SrFe_{12}O_{19}$ (Aldrich), Fe_2NiO_3Zn (Aldrich). In aggiunta è stato utilizzato un ossido misto a base di ferro e di cromo $Cr_{1.3}Fe_{0.7}O_3$ preparato in laboratorio per coprecipitazione, secondo la metodologia di seguito descritta.
I sali utilizzati per la preparazione dell'ossido misto a base di ferro e cromo sono stati il nitrato di ferro idrato ($Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$) e il nitrato di cromo idrato ($Cr(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$). I sali sono stati aggiunti separatamente a 250 mL di acqua bidistillata (soluzione 0.2 M di nitrato di ferro e 0.4 M nitrato di cromo); successivamente le soluzioni dei due sali sono state mescolate e tenute in agitazione su piastra a temperatura ambiente. La precipitazione è stata indotta aggiungendo un volume noto di agente precipitante (soluzione di NaOH 0.2 M) fino a quando non è stato raggiunto un pH pari a 10.5. Successivamente, la sospensione è stata centrifugata alla velocità di 4000 giri/min per 20 minuti per 4 volte allo scopo di recuperare il solido. Dopo la filtrazione e il lavaggio con acqua distillata, il solido ottenuto è stato essiccato in stufa alla temperatura di 60°C e di seguito è stato calcinato in aria a 600°C per 2h.

4.1.3 Catalizzatori a base di V_2O_5 supportati su ossidi metallici

I catalizzatori a base di vanadio sono stati preparati a partire da supporti commerciali quali, CeO_2 (Aldrich), $CuFe_2O_4$ (Aldrich), TiO_2 (Millenium), Al_2O_3 (Basf). Per tutti i campioni si è deciso di utilizzare un carico di vanadio pari al 2.55% in peso espresso come V_2O_5. La preparazione dei campioni è stata realizzata mediante la tecnica dell'impregnazione ad umido, utilizzando metavanadato di ammonio (NH_4VO_3, Aldrich) come sale precursore della specie attiva. Il supporto è stato aggiunto ad una soluzione acquosa del sale precursore, la sospensione ottenuta è stata tenuta in agitazione su piastra riscaldata fino a completa evaporazione dell'acqua. Il solido ottenuto è stato, quindi, essiccato a 120°C e di seguito calcinato in aria a 400°C per 3 ore.

4.2 Caratterizzazione dei catalizzatori

La caratterizzazione dei catalizzatori è stata effettuata utilizzando le seguenti tecniche:

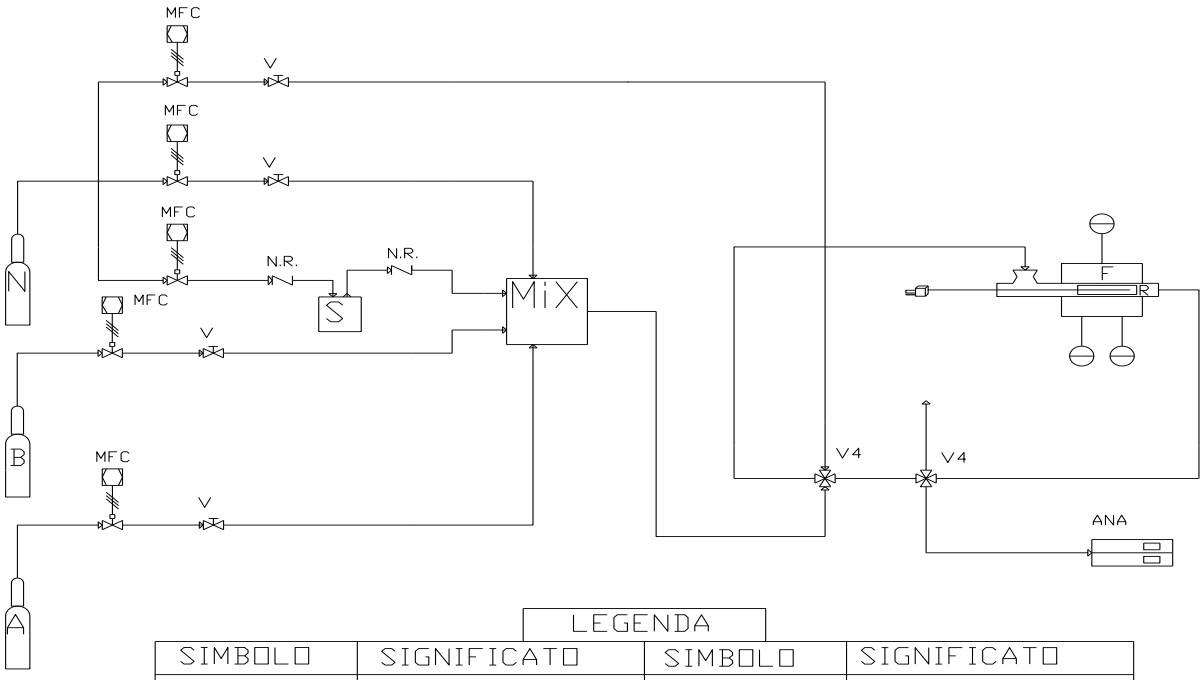
1. Analisi termogravimetrica (TG-DTG);
2. Diffrazione di raggi X (XRD);
3. Determinazione dell'area superficiale specifica (SSA) e del volume microporoso;
4. Misura del pH;
5. Titolazione acido-base

L'analisi termogravimetrica è stata condotta sui campioni di carbone attivato allo scopo di determinare la loro reattività in flusso di aria. La misura è stata realizzata con una bilancia termogravimetrica (Q600 TA Instruments); i campioni sono stati sottoposti a riscaldamento in programmata di temperatura (2°C/min) in flusso di aria (100 ml/min) monitorando la perdita di peso nell'intervallo di temperatura 25-1000°C.
Gli spettri di diffrazione di raggi X sono stati ottenuti con un microdiffrattrometro Brucker D8, utilizzando una radiazione incidente di lunghezza d'onda pari a λ=1.54060Å nell'intervallo 2θ 20-80°.
La determinazione dell'area superficiale specifica e del volume microporoso è stata condotta mediante adsorbimento di N_2 a 77K. Per i carboni attivi è stata utilizzata un'apparecchiatura (Fisons, Sorptomatic 1990) che opera in condizioni statico-volumetriche. I campioni sono stati pretrattati sotto vuoto spinto a 300°C per 2h. L'elaborazione dei dati è stata condotta mediante l'equazione di Dubinin valida per i solidi microporosi. Per i campioni a base di ossidi la determinazione della superficie specifica è stata eseguita mediante un'apparecchiatura che opera in condizioni dinamiche (Sorptometer 1040 "Kelvin", Costech International). I campioni sono stati pretrattati in flusso di He a 150°C per 1h. L'elaborazione dei dati è stata condotta mediante l'equazione B.E.T. valida per i solidi mesoporosi.
La misura del pH è stata condotta sui campioni di carbone attivo prima e dopo la prova di attività catalitica. Il campione in polvere di carbone essiccato (≈0.4 g) viene aggiunto a 20 ml di acqua bidistillata e la sospensione viene tenuta in agitazione a temperatura ambiente tutta la notte. In seguito il campione viene filtrato e si misura il pH della soluzione [52].

La titolazione acido-base è stata condotta sui campioni di carbone attivo prima della prova di attività catalitica. Il campione in polvere di carbone è stato aggiunto a 25 ml di ciascuna di due soluzioni 0.05N di idrossido di sodio e di acido cloridrico. Le provette sono state sigillate e tenute in agitazione per 24 ore, successivamente le soluzioni sono state filtrate ed è stato prelevato un volume pari a 10 ml da ciascuna soluzione e l'eccesso di acido o base è stato titolato con soluzioni 0.005N di idrossido di sodio o acido cloridrico rispettivamente. L'ammontare dei siti acidi viene calcolata considerando che NaOH neutralizza i gruppi carbossilici, fenolici, lattonici; l'ammontare dei siti basici viene calcolato in base alla quantità di HCl che reagisce con il carbone.

4.3 Prove di attività catalitica

Lo schema dell'impianto da laboratorio utilizzato per la conduzione delle prove di attività catalitica è riportato in Figura 3.



LEGENDA

SIMBOLO	SIGNIFICATO	SIMBOLO	SIGNIFICATO
N	AZOTO	N.R.	VALVOLA DI NON RITORNO
B	BIOGAS ALIMENTATO	V4	VALVOLA A QUATTRO VIE
A	ARIA	ANA	ANALIZZATORE
MFC	MASS FLOW CONTROLLER	R	REATTORE
V	VALVOLA AD APERTURA MANUALE	MIX	MISCELATORE
S	SATURATORE	F	FORNO

Figura 3. Impianto da laboratorio per la conduzione delle prove di attività catalitica

Il sistema di alimentazione prevede quattro linee distinte: una per l'alimentazione della miscela N_2-H_2S, un'altra per l'alimentazione dell'aria necessaria per la reazione di ossidazione parziale, un'altra ancora per l'alimentazione dell'azoto di diluizione e l'ultima per la eventuale alimentazione dell'acqua che viene realizzata saturando una portata nota di azoto in un saturatore contenente acqua a temperatura controllata. Nel caso in cui venga alimentata anche acqua, allo scopo di evitare la sua condensazione nei tubi, tutte le linee sono termostatate da un sistema di nastri riscaldanti

controllati da un controllore PID ed una termocoppia di tipo K. Per alimentare la portata di gas desiderata, vengono utilizzati dei controllori di portata massica (Brooks Instrument-LIRA s.r.l.) gestiti in modalità analogica. A causa della natura acida e quindi fortemente corrosiva dell'idrogeno solforato, tutte le linee per il passaggio dei gas sono state realizzate in teflon. Per un accesso immediato ed in completa sicurezza, le valvole di intercettazione dei flussi sono state inserite in un pannello esterno alla struttura contenente l'impianto. In tale pannello un sistema di due valvole a 4 vie consente di alimentare i reagenti alla sezione di reazione e i prodotti alla sezione di analisi, oppure in posizione di by-pass consente di inviare l'alimentazione alla sezione di analisi in modo da verificarne la composizione. Nella posizione di by-pass, una linea indipendente consente di inviare azoto di lavaggio al reattore.
Il reattore utilizzato per le prove di attività catalitica è realizzato in pyrex ed è costituito da un tubo lungo 21 cm e da un diametro interno di 20 mm posizionato all'interno di un forno. Il forno presenta una zona isoterma di 2.5 cm a partire da 7 cm dall'ingresso con una variazione di ± 1°C.
Il letto catalitico è posizionato all'interno della zona isoterma del forno. Inoltre attraverso un sensore di pressione differenziale è possibile monitorare le perdite di carico che si hanno lungo il letto catalitico.
I gas in uscita dal reattore vengono inviati ad uno spettrometro di massa HPR20 (Hiden) per l'analisi. Per evitare che lo zolfo possa essere introdotto all'interno dell'analizzatore causando l'occlusione del capillare e il danneggiamento di parti fondamentali, prima dell'ingresso della corrente nel sistema di analisi, viene posta un'apposita trappola specificamente progettata. Tale trappola è capace di condensare lo zolfo ancora presente nella corrente gassosa e di separarlo. Nella pratica la maggior parte dello zolfo si deposita sul catalizzatore, tuttavia, nell'eventualità vi sia ancora presenza di zolfo nella corrente da campionare esso viene solidificato in una apposita sezione a spirale la quale si trova ad una temperatura tra gli 80-100°C.
Le prove di attività catalitica sono state condotte nelle seguenti condizioni operative:

1. Pressione = 1 atm
2. Temperatura di reazione = 50-250°C
3. Velocità spaziale = 15000-45000 h^{-1}
4. Concentrazione di H_2S in ingresso= 250-1000 ppm
5. O_2 : H_2S (mol:mol) = 0.4-0.5

La portata totale alimentata è pari a 900 Ncm^3/min.
In particolare, per i carboni si è scelto di operare esclusivamente a 50°C considerando la reattività di tali composti in aria e considerando che essi operano principalmente attraverso un meccanismo di adsorbimento che è favorito a bassa temperatura. Bisogna inoltre considerare che le condizioni operative selezionate sono estremamente più drastiche rispetto a quelle che realmente si realizzano all'uscita da un digestore anaerobico. Queste assunzioni hanno pertanto consentito di determinare in maniera conservativa le prestazioni dei materiali considerati.

5. RISULTATI E DISCUSSIONE

5.1 Carboni attivi

I risultati dell'analisi termogravimetrica condotta sui campioni di carboni attivi sono riportati in Figura 4.

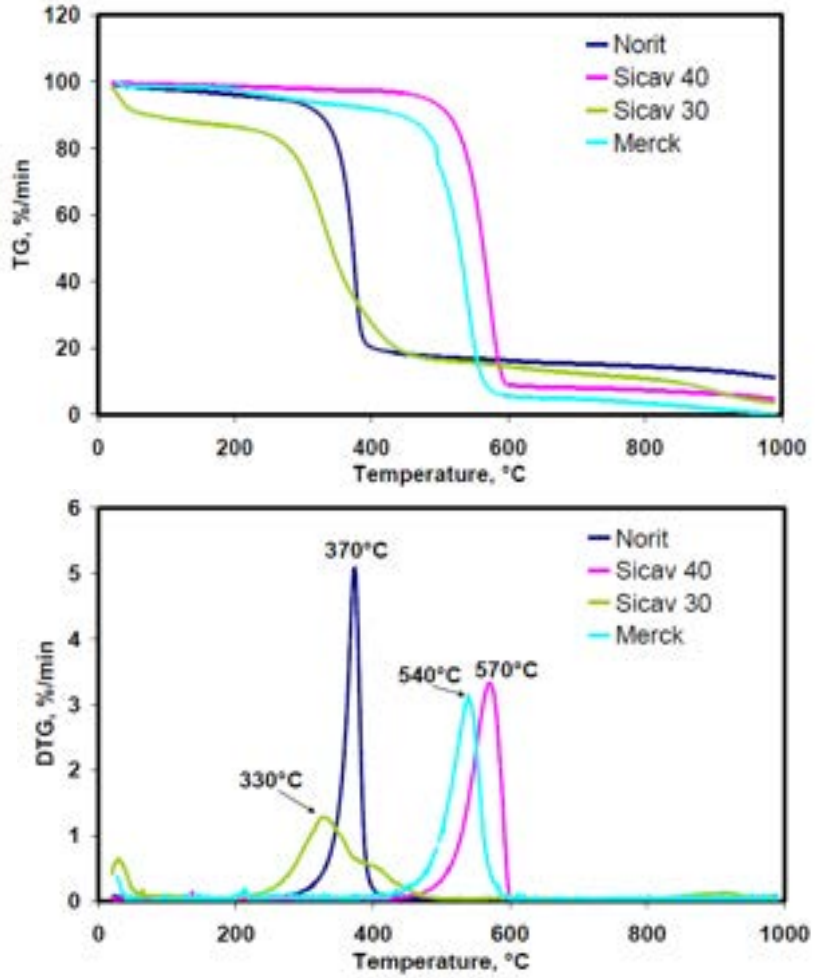


Figura 4. Reattività dei campioni di carboni attivi in aria

Tutti i campioni presentano una elevata perdita di peso compresa tra 300 e 600°C. Tuttavia, per i campioni impregnati, si verifica che la variazione di peso relativa alla combustione della matrice carboniosa, si osserva a temperature più basse rispetto ai campioni non impregnati Merck e Sicav SV40, in particolare alla temperatura di 330°C per il Sicav SI30K e alla temperatura di 370°C per il Norit RGM3. Questo fenomeno può essere giustificato considerando che la presenza di metalli utilizzati per impregnare il carbone catalizzi le reazioni di ossidazione del carbone stesso.
I risultati delle misure di area superficiale specifica e di volume microporoso condotte sui campioni di carboni attivi sono riportati in Tabella 3.
Dai risultati ottenuti, si può notare che la percentuale di volume microporoso non è molto differente tra i vari campioni esaminati.
Per il campione Sicav Si30K l'area superficiale risulta inferiore rispetto a quella del Sicav Sv40 per effetto dell'impregnazione del carbone con idrossido di potassio.

Tabella 3. Aree superficiali specifiche e volume microporoso dei campioni di carboni attivi

Catalizzatore	SSA, m^2/g	V_{mic}, cm^3/g	V_t, cm^3/g	V_{mic}/V_t
NORIT RGM3	1174	0.42	0.63	0.67
SICAV SV40	952	0.34	0.49	0.69
SICAV SI30K	585	0.21	0.34	0.62
MERCK	1096	0.39	0.57	0.68

I risultati della misura del pH condotta sui campioni di carboni attivi prima e dopo la prova di attività catalitica sono riportati in Tabella 4 unitamente ai risultati della titolazione acido-base.

Tabella 4. Risultati della misura del pH e della titolazione acido-base

Catalizzatore	pH (iniziale)	pH (dopo prova)	eq H^+/g	eq OH^-/g
NORIT RGM3	8.5	7.4	$1.5\cdot10^{-4}$	$4.4\cdot10^{-4}$
SICAV SV40	8.1	8.3	$3.5\cdot10^{-5}$	$1.8\cdot10^{-4}$
SICAV SI30K	9.6	9.4	n.d.	$3.7\cdot10^{-4}$
MERCK	3.1	6.3	$1.6\cdot10^{-4}$	$4.1\cdot10^{-5}$

Per i due campioni di carbone attivo Sicav non si osservano variazioni significative del pH dopo la prova di attività catalitica. Una modesta acidificazione della superficie viene osservata per il campione Norit, probabilmente dovuta al fatto che l'anidride solforosa, formatasi durante la prova, può aver reagito con l'ossigeno della fase gas formando anidride solforica, la quale successivamente può essersi assorbita nel film di acqua sulla superficie del carbone formando H_2SO_4 [96].
Infine, è possibile osservare un marcato aumento del pH del campione Merck dopo la prova di attività catalitica. Per quanto riguarda i risultati della titolazione acido-base, è possibile osservare un'acidità non determinabile per il campione Sicav SI30K a causa dell'elevato quantitativo di agente impregnante. Modesta è, invece, la basicità del campione Merck caratterizzato da una elevata acidità.
I risultati delle prove di attività catalitica condotte sui campioni di carboni attivi sono riportate in Figura 5. Le prove sono state condotte alla temperatura di 50°C, alla velocità spaziale di 15000 h^{-1}, alimentando una corrente contenente una concentrazione di H_2S pari a 1000 ppm con un rapporto O_2/H_2S pari a 0.5. I risultati sono stati ottenuti dopo 80 min di prova.

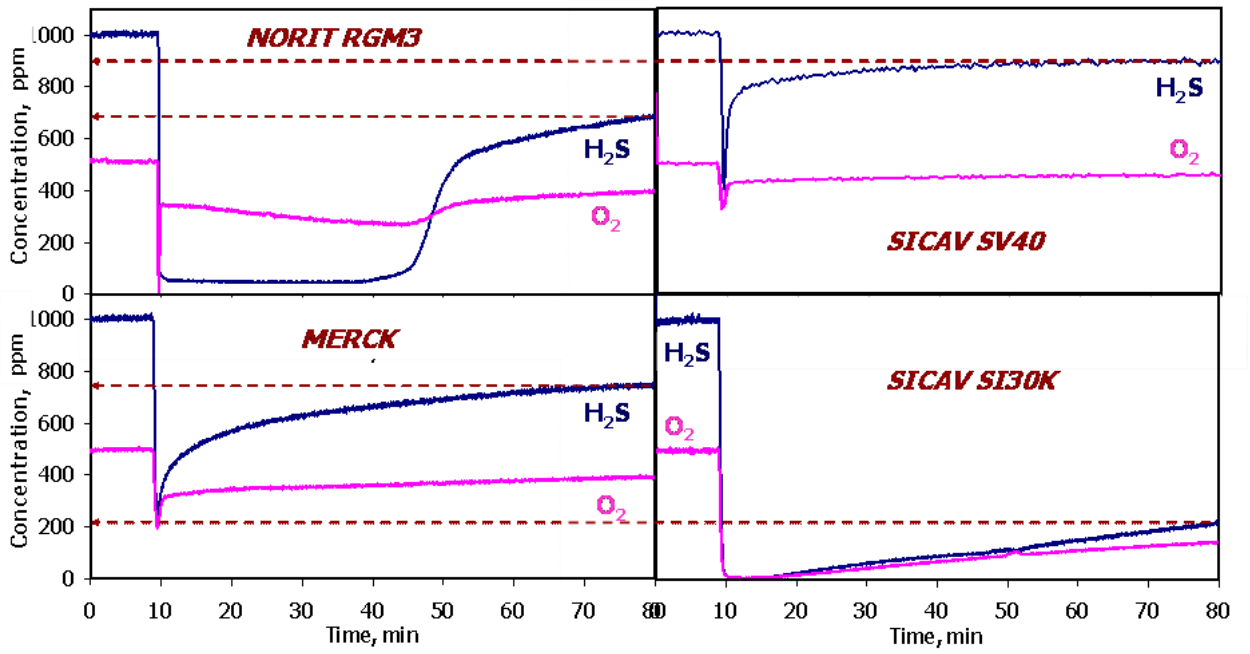


Figura 5. Risultati delle prove di attività catalitica condotte sui campioni di carboni attivi

I profili di H_2S e O_2, relativi ai primi 10 minuti di prova, corrispondono all'alimentazione inviata in by-pass al reattore. Dopo i primi 10 minuti, la corrente di alimentazione è inviata al reattore, mentre i gas uscenti vengono campionati ed analizzati dallo spettrometro di massa.
Relativamente al campione Norit, dai profili di concentrazione ottenuti, si evince che il catalizzatore mostra una buona attività di abbattimento solo per breve tempo. Infatti, si osserva una elevata conversione di H_2S (~95%) soltanto per i primi 40 minuti di prova, dopo i quali, la disattivazione del catalizzatore è evidente e repentina in corrispondenza della quale le concentrazioni di H_2S e di O_2 aumentano rispettivamente fino al valore di 684 ppm e di 400 ppm.
L'andamento delle concentrazioni di H_2S e O_2 in funzione del tempo può essere spiegato considerando che nella fase iniziale si verifica uno stadio contemporaneo di adsorbimento ed ossidazione dell'idrogeno solforato. In tale stadio infatti la conversione di O_2 non è equivalente a quella di H_2S ma è più bassa, portando alla conclusione che parte dell'idrogeno solforato si consumi per effetto di un processo di adsorbimento. In seguito alla formazione di zolfo durante la reazione, le micro- e mesoporosità del campione vengono occluse e questo comporta una drastica riduzione della capacità adsorbente del materiale. E' importante sottolineare che alla temperatura operativa in questione, lo zolfo presente e favorito termodinamicamente appartiene alla specie S_8 che, data la sua elevata dimensione molecolare, contribuisce ad una occlusione più repentina delle porosità del campione.
La prova condotta sul campione Sicav SV40 mostra una modesta attività nei confronti dell'abbattimento di idrogeno solforato. Infatti, appena la miscela reagente viene inviata al reattore, sia la concentrazione di H_2S che quella di O_2 ritornano rapidamente a valori prossimi a quelli di alimentazione. In questo caso, le modeste conversioni dei reagenti sono paragonabili, indicando che il meccanismo secondo cui il carbone opera è essenzialmente di ossidazione.

L'impregnazione di questo carbone con idrossido di potassio comporta l'ottenimento di un materiale più attivo. Il campione Sicav SI30K, infatti, mostra nei primi 10 minuti una conversione

totale, seguita comunque da una lenta disattivazione nel tempo. Dopo 80 minuti di prova le concentrazioni di H_2S e di O_2 all'uscita del reattore sono rispettivamente 220 e 150 ppm. I risultati ottenuti in termini di miglioramento delle prestazioni catalitiche in seguito all'operazione di impregnazione sono in accordo con i dati di letteratura [51,97,98,57]. Infatti, come proposto da Turk et al. [97], la presenza di idrossido di sodio o di potassio promuove la dissociazione dell'idrogeno solforato.
I risultati della prova di attività catalitica relativi al campione Merck evidenziano una lenta e graduale disattivazione del catalizzatore che è osservabile sin dall'inizio della prova, nonostante il valore elevato di superficie specifica di questo carbone. Infatti, dopo la breve fase di adsorbimento sulla superficie del catalizzatore, i valori delle concentrazioni di H_2S e di O_2 aumentano rispettivamente fino al valore di 750 ppm e di 400 ppm. La conversione massima ottenuta alla fine della prova è stata del 25%. I risultati ottenuti possono essere interpretati sulla base della elevata acidità del carbone in questione. E' infatti riportato che quando il pH del materiale carbonioso utilizzato è molto basso (<4.5) la dissociazione dell'idrogeno solforato è fortemente inibita, pertanto la concentrazione degli ioni HS^- è trascurabile ed ha luogo essenzialmente solo un processo di adsorbimento fisico [52].
Globalmente, i risultati osservati hanno mostrato che affinché i carboni attivi presentino prestazioni significative è necessaria una giusta combinazione di proprietà porosimetrico-tessiturali e di acidità superficiale. E' infatti necessario che il carbone sia caratterizzato da una elevata superficie specifica con una distribuzione porosimetrica compresa nella regione dei meso- e micropori e da un pH superficiale almeno pari a 5. Con particolare riguardo ai campioni analizzati, nessuno di essi ha mostrato caratteristiche idonee ad una corretta applicazione in uno stadio di desolforazione di biogas attraverso ossidazione selettiva.

5.2 Catalizzatori a base di ossidi

I risultati delle misure di diffrazione di raggi X condotte sugli ossidi TiO_2, CeO_2 e $CuFe_2O_4$ tal quali ed in seguito alla procedura di impregnazione per l'aggiunta di vanadio sono riportati in Figura 6.
In tutti i casi è possibile osservare che dopo la procedura di impregnazione non si riscontra la presenza di picchi imputabili alla specie vanadio. Questo fenomeno può essere attribuito sia al basso carico utilizzato di specie attiva, sia ad una buona dispersione della stessa sulla superficie del supporto. E' interessante inoltre, osservare la transizione di fase cubica-tetragonale che caratterizza la ferrite di rame in seguito alla deposizione del vanadio.
I risultati delle misure di area superficiale specifica (metodo B.E.T.) condotte sui catalizzatori a base di ossidi e sui campioni a base di vanadio supportati sono riportati in Tabella 5.
Tra gli ossidi metallici l'area superficiale più elevata è stata ottenuta per l'Al_2O_3, mentre gli ossidi misti a base di ferro hanno esibito una bassa area superficiale. Per i campioni V_2O_5/CeO_2 e V_2O_5/TiO_2, si osserva la diminuzione di area superficiale rispetto ai supporti CeO_2 e TiO_2, probabilmente legata all'occlusione delle porosità del supporto da parte delle specie attive. Non è stata osservata una differenza significativa di area superficiale specifica per il campione $V_2O_5/CuFe_2O_4$ rispetto al supporto $CuFe_2O_4$ dato il basso valore della superficie specifica del supporto.

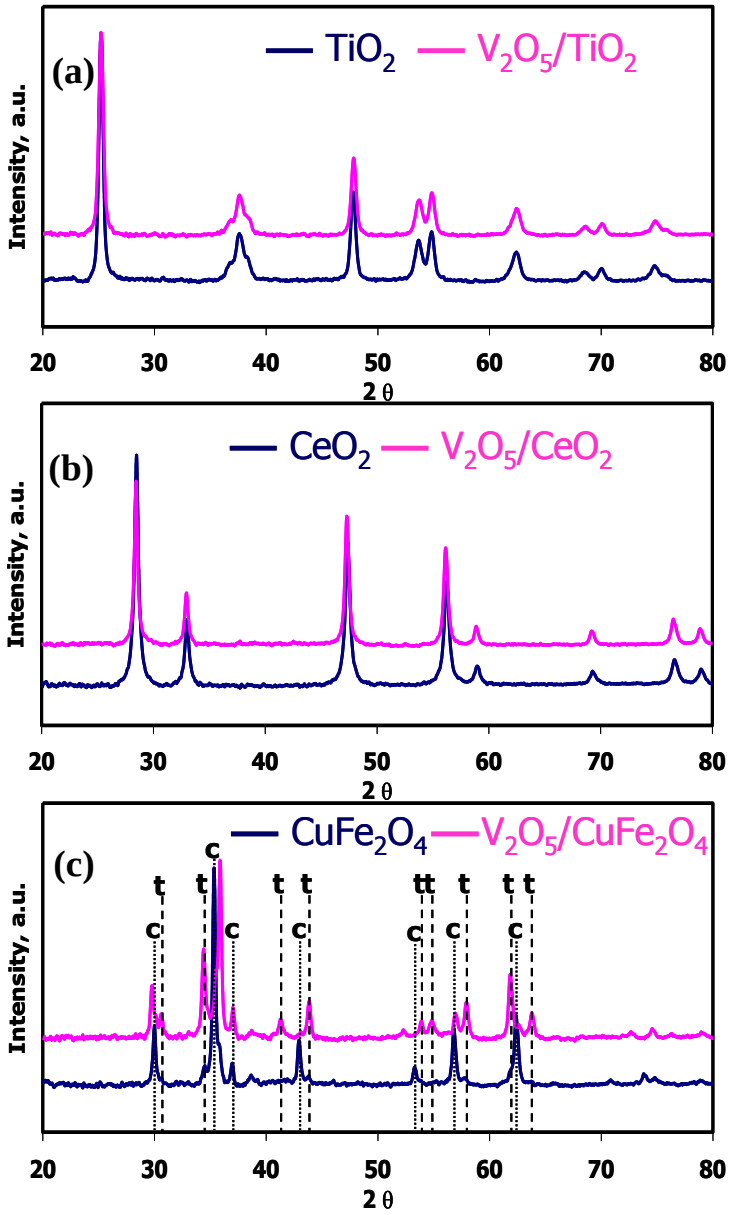


Figura 6. Spettri di diffrazione di raggi X degli ossidi TiO_2 (a), CeO_2 (b) e $CuFe_2O_4$ (c) tal quali e dopo la deposizione di vanadio

Tabella 5. Aree superficiali specifiche dei catalizzatori a base di ossidi e dei catalizzatori a base di vanadio supportati

Catalizzatore	SSA, m^2/g
Al_2O_3	198

$CuO\text{-}MnO_2$	176
CeO_2	80
TiO_2	80
Fe_2NiO_3Zn	46
$SrFe_{12}O_{19}$	20
$CuFe_2O_4Zn$	19
$BaFe_{12}O_{19}$	19
$CuFe_2O_4$	17
$Cr_{1.3}Fe_{0.7}O_3$	5
V_2O_5/Al_2O_3	260
V_2O_5/ TiO_2	67
V_2O_5/CeO_2	42
$V_2O_5/CuFe_2O_4$	17

I risultati delle prove di attività catalitica condotte sui catalizzatori a base di ossidi non contenenti ferro sono riportati in Figura 7. Le prove sono state condotte alla temperatura di 50°C e 250°C, alla velocità spaziale di 15000 h^{-1}, alimentando una corrente contenente una concentrazione di H_2S pari a 1000 ppm con un rapporto O_2/H_2S pari a 0.5. I risultati sono stati ottenuti dopo 60 min di prova e sono riportati in termini di conversione di H_2S ed O_2 e di selettività ad SO_2.

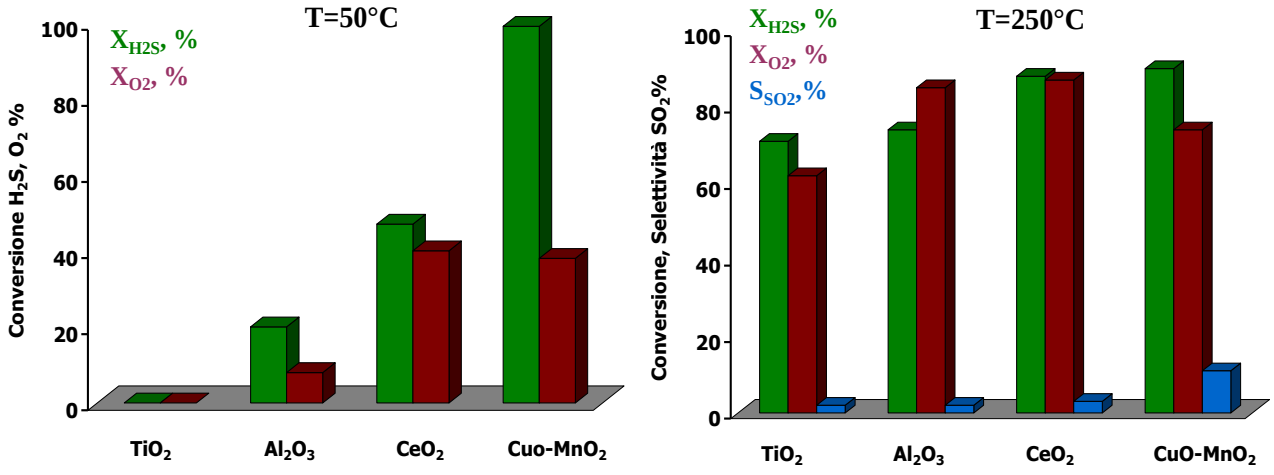


Figura 7. Risultati delle prove di attività catalitica condotte sui catalizzatori a base di ossidi non contenenti ferro alla temperatura di 50°C e di 250°C

Per tutti gli ossidi non si osserva formazione di SO_2 alla temperatura di 50°C. Questo risultato è in accordo con l'equilibrio termodinamico che a queste temperature prevede solo la formazione di zolfo elementare in forma S_8. L'attività più elevata è stata osservata per l'ossido a base di Cu ed Mn, per il quale la conversione di H_2S è risultata quasi totale (99%). Per gli altri ossidi la conversione di H_2S è risultata inferiore al 50%; in particolare l'ossido di titanio ha mostrato un'attività nulla per la reazione a questa temperatura. E' importante osservare che in tutti i casi la conversione di ossigeno è inferiore a quella dell'idrogeno solforato, evidenziando che

l'abbattimento avviene in misura predominante attraverso un meccanismo di adsorbimento. Questo fenomeno è più marcato per il catalizzatore a base di rame e manganese, giustificando, pertanto, la migliore prestazione di tale campione a causa di una sua più elevata superficie specifica rispetto agli altri campioni esaminati. All'aumentare della temperatura, si ha globalmente un miglioramento delle prestazioni catalitiche, in quanto la conversione di H_2S risulta sempre superiore al 70%. Tuttavia, si osserva anche un aumento della selettività verso la formazione di SO_2, in accordo con l'equilibrio termodinamico. E' importante osservare la maggiore selettività verso SO_2 del campione a base di Cu rispetto all'ossido di cerio a parità di conversione di H_2S ottenuta, rendendo pertanto il campione a base di rame meno idoneo per applicazioni di alta temperatura.
I risultati delle prove di attività catalitica condotte alla temperatura di 250°C sui catalizzatori a base di ossidi contenenti ferro sono riportati in Figura 8.

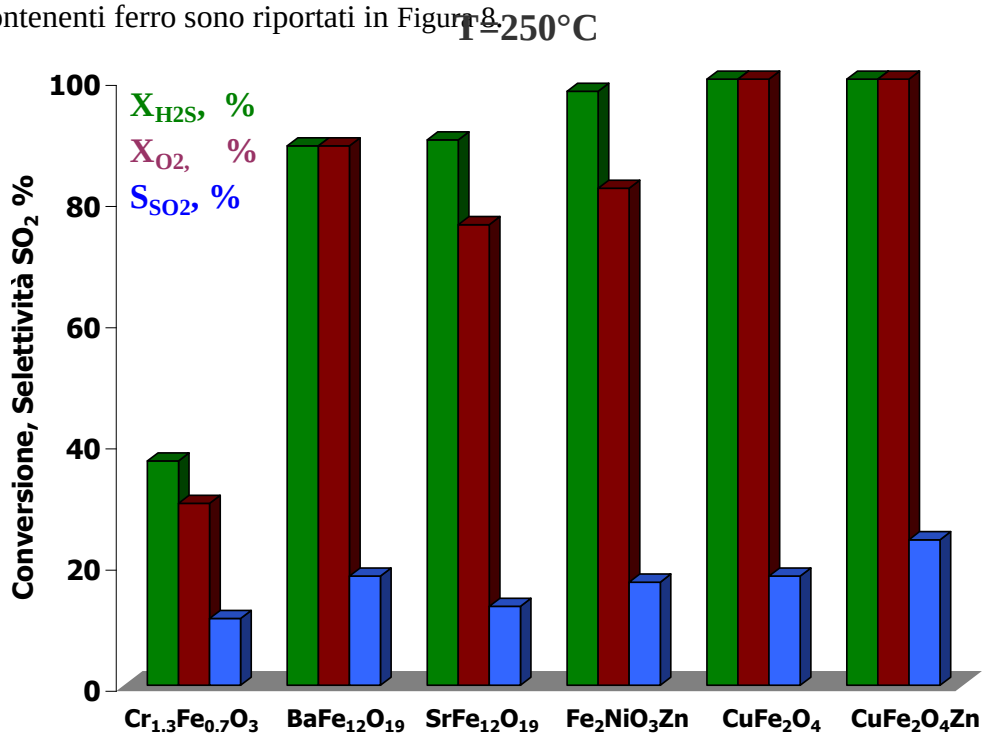


Figura 8. Risultati delle prove di attività catalitica condotte sui catalizzatori a base di ossidi contenenti ferro alla temperatura di 250°C

Per tutti i campioni si osserva una conversione di H_2S superiore al 90% eccetto che per l'ossido misto contenente cromo. La scarsa attività di questo campione è probabilmente legata al valore molto basso di superficie specifica. La migliore attività catalitica è mostrata dalla ferrite di rame e ferrite di rame e zinco per le quali si ottiene alla temperatura investigata una conversione totale di H_2S. Inoltre, per questi due campioni e per la ferrite di bario la conversione di O_2 è pari a quella di H_2S indicando che il meccanismo predominante legato all'attività catalitica è di ossidazione piuttosto che di adsorbimento. Tuttavia, per tutti i campioni, la elevata temperatura di reazione favorisce la formazione di SO_2 in accordo con l'equilibrio termodinamico.
I risultati delle prove di attività catalitica condotte sui catalizzatori a base di vanadio supportati sono riportati in Figura 9. Le prove sono state condotte al variare della temperatura nell'intervallo 50-250°C, alla velocità spaziale di 15000 h^{-1}, alimentando una corrente contenente una concentrazione

di H_2S pari a 1000 ppm con un rapporto O_2/H_2S pari a 0.5. I risultati sono stati ottenuti dopo 40 min di prova e sono riportati in termini di conversione di H_2S ed O_2 e di selettività ad SO_2.

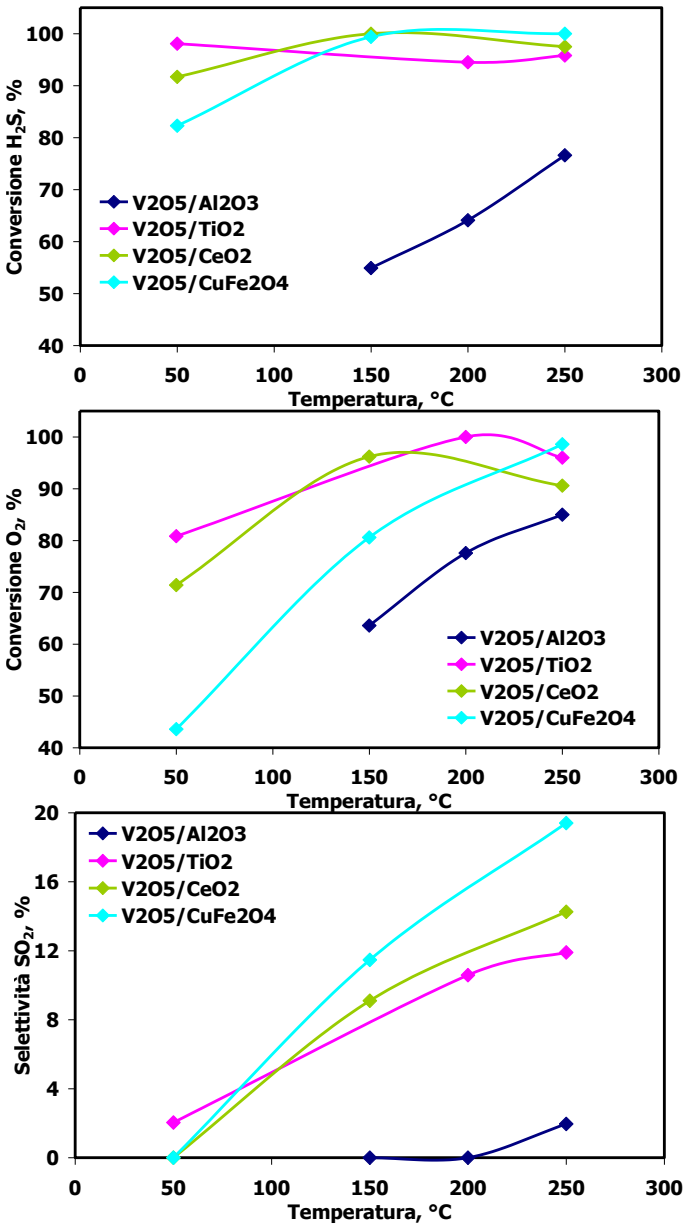


Figura 9. Risultati delle prove di attività catalitica condotte sui catalizzatori a base di vanadio supportati

E' possibile osservare una elevata attività catalitica per i catalizzatori preparati a partire da TiO_2, CeO_2 e $CuFe_2O_4$. In particolare, la preparazione del catalizzatore a partire dall'ossido di titanio e di cerio consente di ottenere un materiale con prestazioni più indipendenti dalla temperatura in termini di conversione di H_2S. Minore attività è stata osservata per il catalizzatore preparato a partire da allumina per il quale la conversione massima è stata pari al 75%. Tutti i catalizzatori mostrano un aumento della selettività verso la formazione di SO_2 all'aumentare della temperatura, meno marcato però per il catalizzatore preparato a partire dall'allumina.

In Figura 10 sono riportati i profili di concentrazione di H_2S, O_2, SO_2 e il segnale del frammento m/z=18 dello spettrometro di massa relativo all'acqua ottenuti alla temperatura di 250°C in

funzione del tempo di prova per i catalizzatori V_2O_5/TiO_2, V_2O_5/CeO_2, $V_2O_5/CuFe_2O_4$. Le condizioni operative sono quelle precedentemente menzionate.

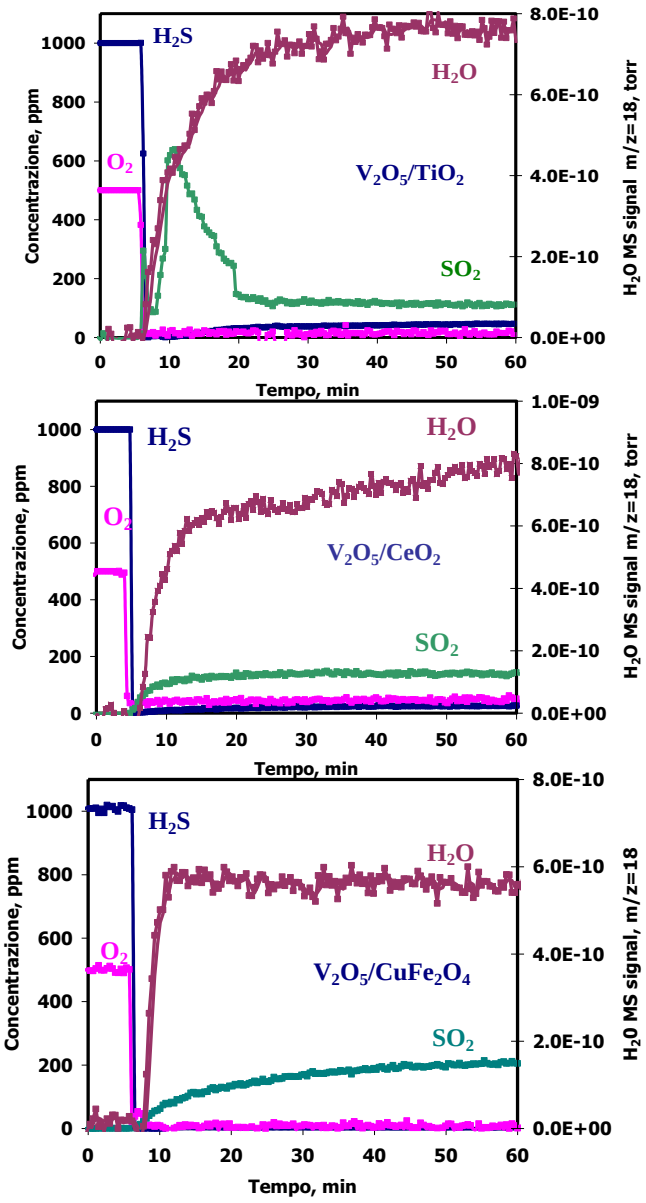


Figura 10. Profili di concentrazione nel tempo ottenuti durante le prove di attività catalitica condotte a 250°C per i catalizzatori V_2O_5/TiO_2, V_2O_5/CeO_2, $V_2O_5/CuFe_2O_4$

In tutti i casi è possibile osservare la stabilità dei catalizzatori selezionati nel tempo di prova considerato.
I risultati ottenuti finora mostrano chiaramente che i catalizzatori a base di ossidi contenenti vanadio possono essere rispetto ai carboni attivi candidati ottimali per uno stadio di desolforazione mediante ossidazione catalitica selettiva. Tuttavia, la elevata temperatura operativa, necessaria ad un efficiente funzionamento del catalizzatore comporta l'aumento della selettività verso la formazione di SO_2 piuttosto che di zolfo elementare, in accordo con quanto previsto termodinamicamente.
Sulla base delle considerazioni fatte finora, i catalizzatori più interessanti risultano essere quelli supportati su TiO_2 e CeO_2, tuttavia le caratteristiche di non riducibilità dell'ossido di titanio, unitamente alle buone proprietà redox dell'ossido di cerio, rendono tale supporto più idoneo per questa applicazione dal momento che, come riportato nello studio bibliografico, una delle cause fondamentali di disattivazione dei catalizzatori a base di vanadio è la lenta riossidazione delle specie VO_x a temperature inferiori a 250°C. L'ossido di cerio in questo caso potrebbe rappresentare una buona fonte di ossigeno.
Inoltre, allo scopo di ridurre concentrazione di SO_2 in uscita dal reattore, sono state condotte prove di attività catalitica al variare di determinate condizioni operative.
Innanzitutto, è stata variata la concentrazione di H_2S in alimentazione. Le prove sono state condotte sul catalizzatore V_2O_5/CeO_2 alla temperatura di 250°C, alla velocità spaziale di 15000 h^{-1}, alimentando una corrente contenente una concentrazione di H_2S variabile da 250 a 1000 ppm con un rapporto O_2/H_2S pari a 0.5. I risultati sono riportati in Figura 11.

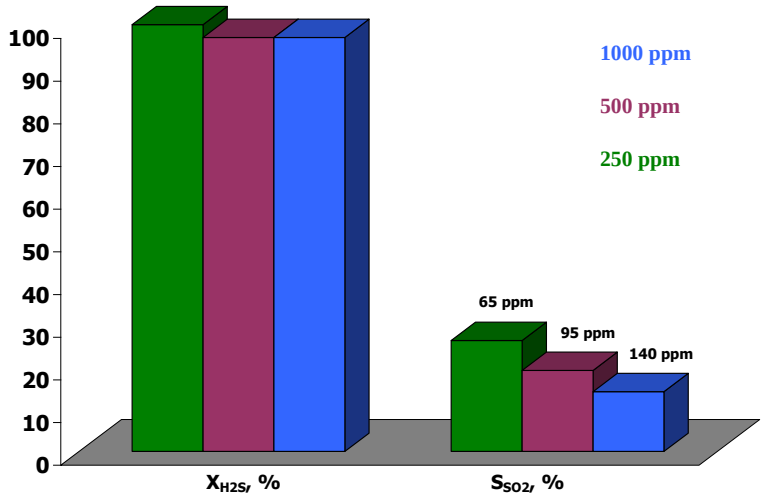


Figura 11. Influenza della concentrazione di H_2S in alimentazione sulla conversione di H_2S e sulla selettività ad SO_2 per il catalizzatore V_2O_5/CeO_2 alla temperatura di 250°C

E' possibile osservare che al diminuire della concentrazione dei reagenti, la conversione di H_2S è approssimativamente la stessa, mentre aumenta leggermente la selettività ad SO_2. Sebbene questo risultato appaia svantaggioso in termini di applicabilità del catalizzatore in esame, è necessario sottolineare che la diminuzione della concentrazione di H_2S in alimentazione fino al valore di 250 ppm comporta una riduzione in termini quantitativi dell'anidride solforosa in uscita. E' pertanto auspicabile che una ulteriore riduzione della concentrazione di H_2S a valori prossimi a quelli ottenibili a valle di un digestore anaerobico possa determinare una concentrazione di composti solforati in uscita dal reattore che si avvicinano in misura maggiore a quelli massimi previsti.

Ulteriori prove sono state effettuate allo scopo di valutare l'effetto del tempo di contatto sulle prestazioni catalitiche del catalizzatore V_2O_5/CeO_2 alla temperatura di 250°C, alimentando una corrente contenente una concentrazione di H_2S pari a 1000 ppm con un rapporto O_2/H_2S pari a 0.5.
I risultati sono riportati in Tabella 6.

Tabella 6. Effetto della velocità spaziale sull'attività catalitica del campione V_2O_5/CeO_2 alla temperatura di 250°C

GHSV, h^{-1}	**X_{H2S}, %**	**X_{O2}, %**	**S_{SO2}, %**
15,000	97	91	14
45,000	97	100	13

E' possibile osservare che la variazione della velocità spaziale non ha determinato variazioni significative dei valori di conversione di H_2S e di selettività a SO_2. Di conseguenza, allo scopo di ridurre il volume dell'unità di desolforazione sarà sicuramente vantaggioso operare a velocità spaziali più elevate.
Infine, allo scopo di ridurre ulteriormente la concentrazione di composti solforati in uscita dal reattore, sono state condotte prove di attività catalitica sul catalizzatore V_2O_5/CeO_2 al diminuire del rapporto di alimentazione O_2/H_2S da 0.5 a 0.4. Le prove di attività sono state condotte alla velocità spaziale di 45000 h^{-1}, alimentando una corrente contenente una concentrazione di H2S pari a 1000 ppm ed alla temperatura di 250°C. I risultati sono riportati in Tabella 7.

Tabella 7. Effetto del rapporto di alimentazione sull'attività catalitica del campione V_2O_5/CeO_2 alla temperatura di 250°C

O_2/H_2S	**X_{H2S}, %**	**X_{O2}, %**	**S_{SO2}, %**
0.5	**97**	**100**	**13**
0.4	**94**	**100**	**4**

Il risultato riportato in tabella si rivela particolarmente interessante, in quanto è possibile osservare che a seguito di una riduzione del rapporto di alimentazione O_2/H_2S la selettività ad SO_2 diminuisce drasticamente sebbene la conversione di H_2S resti praticamente invariata.

6. DIMENSIONAMENTO DELL'UNITA' DI DESOLFORAZIONE

Le condizioni operative menzionate precedentemente si sono rivelate le più ottimali per il dimensionamento dell'unità di desolforazione. E' importante, tuttavia, sottolineare che un solo stadio di abbattimento di H_2S mediante ossidazione catalitica selettiva potrebbe non essere sufficiente alla rimozione desiderata dei composti solforati e che pertanto esso potrebbe essere seguito da un ulteriore stadio di abbattimento realizzato mediante adsorbimento con carboni attivi.
Per realizzare il dimensionamento dell'unità di desolforazione mediante ossidazione catalitica selettiva è necessario conoscere la portata di biogas alimentata, che è stata valutata in accordo con valori forniti da ENEA.
I dati di riferimento impiegati per la stima del volume di letto catalitico da impiegare nel reattore sono i seguenti:

$\boldsymbol{P_{MCFC}}$, potenza della cella MCFC dell'impianto pilota da realizzare, pari ad 1 kW
$\boldsymbol{\eta_{MCFC}}$, rendimento della cella, pari a 0.45
$\boldsymbol{\eta_{ref}}$, rendimento dello stadio di reforming pari a 0.85
$\boldsymbol{\eta_{des}}$, rendimento dell'unità di desolforazione pari a 0.98
$\boldsymbol{PCI_{CH4}}$, potere calorifico inferiore del metano pari a 9.97 kWh/Nm^3
$\boldsymbol{x_{CH4}}$, contenuto di metano nel biogas pari al 70%.

Pertanto, la portata di biogas da trattare per ottenere dalla cella una potenza da 1 kW si ricava dalla seguente correlazione:

$$Q_{biogas} = \frac{P_{MCFC}}{x_{CH4} \cdot PCI_{CH4} \cdot \eta_{MCFC} \cdot \eta_{ref} \cdot \eta_{des}}$$

Nel caso in esame la portata di biogas in ingresso all'unità di Clean-up sarà quindi pari a circa 0.5 Nm^3/h.
A tal punto, per il calcolo del volume minimo di catalizzatore si può fissare il massimo valore della velocità spaziale (GHSV) impiegato nelle prove sperimentali di attività catalitica, che nel nostro caso è pari a 45000 h^{-1}.
Pertanto, il minimo volume di letto catalitico necessario a garantire una riduzione della concentrazione dell'H_2S presente nel biogas superiore al 90% già nel primo stadio di abbattimento è pari a circa 11 cm^3 che corrispondono a circa 15g di catalizzatore.

Riferimenti bibliografici

[1] Website: http://www.biogas-renewable-energy.info/biogas_composition.html
[2] N. Abatzoglou, S. Boivin, Biofuels, Bioprod. Bioref. 3 (2009) 42
[3] G.J. Randelli, R.J. Spiegel, J. Power Sources 37 (1992) 255
[4] G.J. Randelli, J.C. Trocciola, R.J. Spiegel, J. Power Sources 49 (1994) 143
[5] R.J. Speigel, J.C. Trocciola, J.L. Preston, Energy 22 (8) (1996) 777
[6] S.T. Naumann, C. Myren, J. Power Sources 56 (1995) 45
[7] R.J. Spiegel, J.L. Preston, Energy 28 (2003) 397
[8] S. McPhail, A. Moreno, R. Bove, International Status of Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) Technology, Report RSE/2009/181
[9] R. Bove, P. Lunghi, A. Lutazi, N.M. Sammes, Fuel Cell Sci. Technol. 2 (2005) 9
[10] P. Lunghi, R. Bove, E. Cerluini, A. Moreno, Proc. of the second International Conference on Fuel Cell Science Engineering and Technology, June 14–16, 2004, Rochester, NY, 2004
[11] U. Desideri, P. Lunghi, R. Burzacca, Proc. of the first International Conference of Fuel Cell Science Engineering and Technology, April 21–23, Rochester, NY, 2003
[12] US Department of Energy (DOE) and Electric Power Research Institute (EPRI), CRADA MC95-031 final report, 1998
[13] M. Kawase, Y. Mugikura, T. Watanabe, CRIEPI report, 2001
[14] M. Kawase, Y. Mugikura, Y. Izaki, T. Watanabe, Y. Ito, J. Power Sources 124 (2003) 52
[15] M. Kawase, Y. Mugikura, T. Watanabe, Y. Hiraga, T. Ujihara, J. Power Sources 104 (2002) 265
[16] S. Takahashi, T. Mizukami, T. Kahara, Proc. of the Fuel Cell Seminar, Palm Spring, CA, November 18–21, 2002
[17] R. Bove, P. Lunghi, J. Power Sources 145 (2005) 588
[18] S. Trogisch, J. Hoffmann, L. Daza Bertrand, J. Power Sources 145 (2005) 632
[19] J.P. Anerousis and S. K. Whitman, Oil Gas J. (1985) 71
[20] S. McKinsey Zicari, Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost, Thesis presented to the Faculty of the Graduate School of Cornell University 1–104 (2003)
[21] B.L. Crynes, Chemical Reactions as a Means of Separation: Sulfur Removal. Chemical Processing and Engineering Series. Marcel Dekker, Inc., New York (1978) p. 345
[22] F. Zapffe, Oil Gas J. 61 (1963) 103
[23] A.S.T. Chiang, Y.-W. Chen, Proc. of 4th Air Pollution Control Technical Conference (1987), National Taiwan University, Taipei
[24] A. Kohl, R. Neilsen, Gas Purification. Golf Publishing Company, Houston, Texas (1997) p. 1395
[25] K. Eriksen, T. Jensby, B. Norddahl, International Gas Research Conference (1998)
[26] M.A. Syed, P.F. Henshaw, Water Res. 37 (2003) 1932
[27] A.J.H. Janssen, R. Ruitenberg, C.J.N. Bulsman, Water Sci. Technol. 44 (2001) 85
[28] R. Kettner, N. Liermann, Oil Gas J. 11 (1983) 63
[29] R. Kettner, T. Lubcke, N. Liermann EP 78 (1982) 690
[30] T. Chopin, J.L. Herbrard, E. Quemere, EP 422 (1990) 999
[31] P.J. Brink, J.W. Geus, EP 409 (1990) 353
[32] P.H. Berben, J.W. Geus, US Patent 4 818 740 (1989)

[33] R.J.A.M. Terorde, P.J. van den Brimk, L.M. Visser, A.J. van Dillen, Catal. Today 17 (1993) 217
[34] S.W. Chun, J. Y. Jang, D. W. Park, H. C. Woo, J. S. Chung, Appl. Catal. B 16 (1998) 235
[35] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, Active carbon, New York: Marcel Dekker (1988)
[36] S.E. Manahan, Environmental chemistry, 6th ed, Boca Raton, FL: CRC Press (1994)
[37] P.N. Cheremisinoff, F. Ellerbusch (eds), Carbon adsorption handbook, Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers (1980)
[38] H. Li, Master Science Degree Thesis, University of Pittsburgh (2008)
[39] A. Bagreev, T.J. Bandosz, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 672
[40] I. Coskun, E.L. Tollefson, Can. J. Chem. Eng. 58 (1980) 72
[41] A.N. Kaliva, J.W. Smith, Can. J. Chem. Eng. 61 (1983) 208
[42] S.V. Mikhalovsky, Y.P. Zaitsev, Carbon 35 (1997) 1367
[43] A.K. Dalai, E.L. Tollefson, Can. J. Chem. Eng. 76 (1998) 902
[44] A. Primavera, A. Trovarelli, P. Andreussi, G. Dolcetti, Appl. Catal. A 173 (1998) 185
[45] F. Adib, A. Bagreev T.J. Bandosz, J. Colloid. Interf. Sci. 216 (1999) 360
[46] T.J. Bandosz, Carbon 37 (1999) 483
[47] T.J. Bandosz, Q. Le, Carbon 36 (1998) 39
[48] A. Bagreev, F. Adib, T.J. Bandosz, Carbon 39 (2001) 1897
[49] A. Bagreev, T.J. Bandosz, Carbon 39 (2001) 2303
[50] A. Bagreev, F. Adib, T.J. Bandosz, Carbon 39 (2001) 1897
[51] T.J. Bandosz, A. Bagreev, F. Adib, A. Turk, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 1069
[52] T.J. Bandosz, J. Colloid Interf. Sci. 246 (2002) 1
[53] A. Bagreev, J.A. Menendez, I. Dukhno, Y. Tarasenko, T.J. Bandosz, Carbon 42 (2004) 469
[54] A. Bagreev, S. Katikaneni, S. Parab, T.J. Bandosz, Catal. Today 99 (2005) 329
[55] F. Adib, A. Bagreev, T.J. Bandosz, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 686
[56] M. Seredych, T.J. Bandosz, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 3658
[57] A. Bagreev, T.J. Bandosz, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 672
[58] Y. Xiao, S. Wang, D. Wu, Quan Yuan, Sep. Pur. Technol. 59 (2008) 326
[59] C.-C. Huang, C.-H. Chen, S.-M. Chu, Journal of Hazardous Materials B136 (2006) 866
[60] A.K. Dalai, M.T. Cundall, M. De, Can. J. Chem. Eng. 86 (2008) 768
[61] D.V. Brazhnyk, Y.P. Zaitsev, I.V. Bacherikova, V.A. Zazhigalov, J. Stoch, A. Kowal, Appl. Catal. B 70 (2007) 557
[62] A. Bagreev, S. Katikaneni, S. Parab, T.J. Bandosz, Catal. Today 99 (2005) 329
[63] L. Wang, B. Cao, S. Wang, Q. Yuan, Chem. Eng. J. 118 (2006) 133
[64] H. Katoh, I. Kuniyoshi, M. Hirai, M. Shoda, Appl. Catal. B 6 (1995) 255
[65] L. Meljac, L. Perier-Camby, G. Thomas, J. Colloid. Interf. Sci. 274 (2004) 133
[66] A. Bouzaza, A. Laplanche, S. Marsteau, Chemosphere 54 (2004) 481
[67] V.V. Shinkarev a, A.M. Glushenkov b, D.G. Kuvshinov c, G.G. Kuvshinov, Appl. Catal. B 85 (2009) 180
[68] J.-M. Nhut, P. Nguyen, C. Pham-Huu, N. Keller, M.-J. Ledoux, Catal. Today 91-92 (2004) 91
[69] D. Long, Q. Chen, W. Qiao, L. Zhan, X. Liang, L. Ling, Chem. Commun. (2009) 3898
[70] K.-T. Li, M.-Y. Huang, W.-D. Cheng, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 621

[71] M. Y. Shin, D.W. Park, J.S. Chung, Appl. Catal. B 30 (2001) 409
[72] M.Y. Shin, C.M. Nam, D.W. Park, J.S. Chung, Appl. Catal A 211 (2001) 213
[73] P. Kalinkin, O. Kovalenko, O. Lapina, D. Khabibulin, N. Kundo, J. Mol. Catal. A 178 (2002) 173
[74] M.W. Song, M. Kang, K.L. Kim, React. Kinet. Catal. Lett. 78 (2003) 365
[75] E.-Ku Lee, K.-D. Jung, O.-S. Joo, Y.-G. Shul, React. Kinet. Catal. Lett. 83 (2004) 25
[76] S.Yasyerli, G. Dogu, I. Ar, T. Dogu, Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 4001
[77] S.Yasyerli, G. Dogu, T. Dogu, Catal. Today 117 (2006) 271
[78] K.V. Bineesh, S.-Y. Kim, B.R. Jermy, D.-W. Park, J. Ind. Eng. Chem. 15 (2009) 207
[79] K.-T. Li, W.-D. Cheng, Appl. Catal. A 142 (1996) 315
[80] K.-T. Li, C.-S. Yen, N.-S. Shyu, Appl. Catal. A 156 (1997) 117
[81] K.-D. Jung, O.-S. Joo, S.-H. Cho, S.-H. Han, Appl. Catal. A 240 (2003) 235
[82] E.-K. Lee, K.-D. Jung, O.-S. Joo, Y.-Gun Shul, J. Mol. Catal. A 239 (2005) 64
[83] D. D. Eslek Koyuncu, S. Yasyerli, Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 5223
[84] J.H. Uhm, M.Y. Shin, J. Zhidong, J.S. Chung, Appl. Catal. B 22 (1999) 293
[85] E. Laperdrix, G. Constentin, N. Nguyen, F. Studer, J.C. Lavalley, Catal. Today 61 (2000) 149
[86] K.T. Li, C.S. Yen, N.S. Shyu, Appl. Catal. A 156 (1997) 117
[87] E. Laperdrix, G. Contenting, N. Nguyen, O. Saur, J.C. Lavalley, J. Catal. 187 (1999) 385
[88] E.-Ku Lee, K.-Deog Jung, O.-S. Joo, Y.-Gun Shul, React. Kinet. Catal. Lett. 82 (2004) 241
[89] E.-K. Lee, K.-D. Jung, O.-S. Joo, Y.-G. Shul, Appl. Catal. A 268 (2004) 83
[90] N.-K. Park, D. C. Han, G.B. Han, S.O. Ryu, T. J. Lee, K. J. Yoon, Fuel 86 (2007) 2232
[91] N. Keller, C. Pham-Huu, C. Crouzet, M.J. Ledoux, S. Savin-Poncet, J.B. Nougayrede, J. Bousquet, Catal. Today 53 (1999) 535
[92] N. Keller, C. Pham-Huu, C. Estournes, M.J. Ledoux, Catal. Lett. 61 (1999) 151
[93] N. Keller, C. Pham-Huu, C. Estournes, M.J. Ledoux, Appl. Catal. A 234 (2002) 191
[94] P. Nguyen, D. Edouard, J.-M. Nhut, M.J. Ledoux, C. Pham, C. Pham-Huu, Appl. Catal. B 76 (2007) 300
[95] P. Nguyen, J.-M. Nhut, D. Edouard, C. Pham, M.-J. Ledoux, C. Pham-Huu, Catal. Today 141 (2009) 397
[96] L. M. Le Leuch, A. Subrenat, P. Le Cloirec, Langmuir 19 (2003) 10869
[97] A. Turk, E. Sakalis, O. Rago, H. Karamitsos, Ann. NY Acad. Sci. 661 (1991) 221
[98] H.-L. Chiang, J.-H. Tsai, C.-L. Tsai, Y.-C. Hsu, Gas. Sep. Sci. Technol. 35 (2000) 903