

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 desolfurazione 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 SO₂ 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 TiO₂ e CeO₂, 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 SO₂ in uscita dal reattore, sono state condotte prove di attività catalitica al variare di determinate condizioni operative.

Innanzitutto, è stata variata la concentrazione di H₂S in alimentazione. Le prove sono state condotte sul catalizzatore V₂O₅/CeO₂ alla temperatura di 250°C, alla velocità spaziale di 15000 h⁻¹, alimentando una corrente contenente una concentrazione di H₂S variabile da 250 a 1000 ppm con un rapporto O₂/H₂S pari a 0.5. I risultati sono riportati in Figura 11.

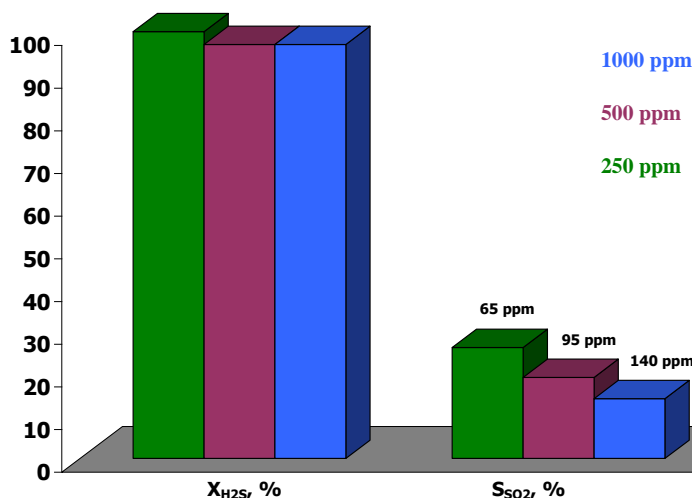


Figura 11. Influenza della concentrazione di H₂S in alimentazione sulla conversione di H₂S e sulla selettività ad SO₂ per il catalizzatore V₂O₅/CeO₂ alla temperatura di 250°C

E' possibile osservare che al diminuire della concentrazione dei reagenti, la conversione di H₂S è approssimativamente la stessa, mentre aumenta leggermente la selettività ad SO₂. Sebbene questo risultato appaia svantaggioso in termini di applicabilità del catalizzatore in esame, è necessario sottolineare che la diminuzione della concentrazione di H₂S 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 H₂S 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 $250^\circ C$, 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 $250^\circ C$

GHSV, h^{-1}	X_{H_2S}, %	X_{O_2}, %	S_{SO_2}, %
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 H_2S pari a 1000 ppm ed alla temperatura di $250^\circ C$. 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 $250^\circ C$

O_2/H_2S	X_{H_2S}, %	X_{O_2}, %	S_{SO_2}, %
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'UNITÀ DI DESOLFORAZIONE

Le condizioni operative menzionate precedentemente si sono rivelate le più ottimali per il dimensionamento dell'unità di desolfurazione. E' importante, tuttavia, sottolineare che un solo stadio di abbattimento di H₂S 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 desolfurazione 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:

P_{MCFC} , potenza della cella MCFC dell'impianto pilota da realizzare, pari ad 1 kW

η_{MCFC} , rendimento della cella, pari a 0.45

η_{ref} , rendimento dello stadio di reforming pari a 0.85

η_{des} , rendimento dell'unità di desolfurazione pari a 0.98

PCI_{CH_4} , potere calorifico inferiore del metano pari a 9.97 kWh/Nm³

x_{CH_4} , 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:

$$Q_{biogas} = \frac{P_{MCFC}}{x_{CH_4} \cdot PCI_{CH_4} \cdot \eta_{MCFC} \cdot \eta_{ref} \cdot \eta_{des}}$$

Nel caso in esame la portata di biogas in ingresso all'unità di Clean-up sarà quindi pari a circa 0.5 Nm³/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'H₂S presente nel biogas superiore al 90% già nel primo stadio di abbattimento è pari a circa 11 cm³ 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*. Gulf 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. Ruitenbergh, 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 Brink, 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. Mikhailovsky, 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 B* 136 (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. Contentin, 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. Contentin, 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