



Unione Europea



*Ministero dell'Istruzione,
dell'Università e della Ricerca*



UNIVERSITÀ DEGLI
STUDI DI SALERNO

FONDO SOCIALE EUROPEO

Programma Operativo Nazionale 2000/2006

“Ricerca Scientifica, Sviluppo Tecnologico, Alta Formazione”

Regioni dell'Obiettivo 1 – Misura III.4

“Formazione superiore ed universitaria”

Department of Industrial Engineering

***Ph.D. Course in Chemical Engineering
(XVI Cycle-New Series, XXX Cycle)***

Simultaneous Production of H₂ and Sulphur by catalytic oxidative decomposition of H₂S

Supervisor

Prof. Prof. Vincenzo Palma

Ph.D. student

Daniela Barba

Scientific Referees

Eng. Michele Colozzi

Eng. Vincenzo Vaiano

Ph.D. Course Coordinator

Prof. Ernesto Reverchon

Abstract

Il recupero di idrogeno da H_2S ha recentemente attirato l'attenzione a causa dei vantaggi ambientali ed economici: l'idrogeno rappresenta una risorsa di energia, una materia prima per l'industria chimica e nel futuro più prossimo potrebbe diventare un combustibile di grande importanza.

Una buona parte dell' H_2S è ottenuta come sottoprodotto durante i processi di riduzione con idrogeno e dall'idrodesolforazione del petrolio e, a causa della stringente normativa ambientale, l' H_2S dev'essere rimosso prima di essere rilasciato nell'ambiente.

Il solfuro di idrogeno è solitamente rimosso mediante il processo Claus, in cui l' H_2S è ossidata ad acqua e zolfo elementare attraverso due stadi di reazione. Questo processo non è conveniente dal punto di vista economico perché il prezzo dello zolfo, quale prodotto principale, è basso e l'idrogeno è perso sotto forma di acqua.

Inoltre, a causa di limitazioni dal punto di vista termodinamico, la conversione dell' H_2S nello stadio catalitico non supera il 95-97%, per cui ulteriori trattamenti di purificazione della corrente di scarto sono necessari.

A questo punto, un'alternativa possibile potrebbe essere di produrre simultaneamente zolfo e idrogeno attraverso la reazione di decomposizione termica dell' H_2S ($H_2S = H_2 + 1/2 S_2$).

Sfortunatamente, questa reazione è molto endotermica ed è favorita termodinamicamente solamente a temperature molto elevate, richiedendo quindi una grande quantità di energia e successivi stadi di separazione che comportano costi fissi ed operativi elevati.

Una possibile soluzione potrebbe essere quella di accoppiare la reazione di decomposizione con una reazione esotermica, rendendo così il sistema autotermico.

A tal proposito, la reazione di decomposizione ossidativa di H_2S ad alte temperature è stata studiata; l'obiettivo principale di questo lavoro è stato quello di trovare un catalizzatore attivo e selettivo a zolfo ed idrogeno, minimizzando la formazione di SO_2 che è legata alla presenza dell'ossigeno nel sistema.

Prima di tutto, questa reazione è stata studiata in fase omogenea, variando le principali condizioni operative, quali temperatura, O_2/H_2S , tempo di residenza.

I risultati hanno mostrato un approccio ai dati di equilibrio solo ad alte temperature (1273–1373 K) della conversione di H₂S e della resa ad idrogeno, ma con una selettività ad SO₂ più alta di quella prevista dai calcoli di equilibrio.

Differenti catalizzatori a base di solfuri metallici supportati su Al₂O₃, mono e bimetallici, sono stati preparati, caratterizzati e provati in differenti condizioni operative.

Catalizzatori a base di MoS₂ hanno mostrato buoni risultati a 1273 K, a bassi tempi di contatto (20-40 ms) e con un'alta concentrazione di H₂S (40 %vol), in termini di conversione di H₂S, resa ad idrogeno e selettività ad SO₂, mostrando valori vicini a quelli previsti dall'equilibrio termodinamico.

Sulla base dei risultati ottenuti, un modello cinetico macroscopico, capace di descrivere le principali reazioni è stato poi sviluppato e confrontato con il sistema in fase omogenea. I risultati hanno evidenziato che il catalizzatore MoS₂/Al₂O₃ (con il 10% MoS₂), è stato in grado di promuovere la reazione Claus, oltre alla reazione di decomposizione termica dell'H₂S e la reazione di ossidazione parziale a zolfo, comportando una diminuzione della formazione di SO₂.

Il sistema è stato poi studiato in presenza di CH₄ nella corrente di alimentazione. I risultati hanno evidenziato che il catalizzatore a base di MoS₂ ha favorito la formazione di sottoprodotti indesiderati, come COS e CS₂.

Diversi catalizzatori mono e bimetallici sono stati preparati e testati.

I migliori risultati in termini di conversione di H₂S, resa a H₂ e selettività a SO₂, COS, CS₂, sono stati ottenuti nel caso di campioni bimetallici a base di ferro-molibdeno (Fe-Mo).

Successivamente, il campione bimetallico 10% MoS₂-5% FeS₂/Al₂O₃ è stato studiato in presenza di NH₃, assicurando una conversione totale di NH₃ a 1333 K con un tempo di contatto di 1 s.

Alla fine, la formulazione del catalizzatore è stata trasferita su di un catalizzatore a nido d'ape a base di cordierite, che è stato provato per 25 h a 1333 K, in presenza di una corrente avente una composizione ben definita, rappresentativa di una tipica corrente di raffineria.

L'attività catalitica del campione strutturato è stata testata per circa 30 h ad alte temperature e con una corrente contenente H₂S, NH₃, CH₄ and ossigeno.

I risultati hanno mostrato che, in queste condizioni, è stata ottenuta una conversione quasi totale di NH_3 , senza osservare fenomeni di disattivazione, rendendo così questo catalizzatore adatto per la reazione di decomposizione ossidativa di H_2S in presenza di altri componenti come metano e ammoniaca.

