



ANNO XIV

L'AMBIENTE

PERIODICO TECNICO-SCIENTIFICO DI CULTURA AMBIENTALE

3

MAGGIO - GIUGNO
2007

SPEDIZIONE IN A.P. - 45% - COMMA 20/B LEGGE 662/96 - FILIALE DI MILANO

Ieri
ecologici. Oggi
eco ♥ efficienti

Biennale dell'Eco-efficienza IV edizione
Torino 5-9 Giugno 2007
Centro Congressi Lingotto



ENVIRONMENT
PARK

PROVINCIA
DI TORINO

REGIONE
PIEMONTE

CITTA' DI TORINO

Ministero dell'Ambiente,
della Tutela del Territorio e del Mare

RANIERI EDITORE



Trattamento dei fumi emessi da impianti di termovalorizzazione dei rifiuti: processo DENO_x-SCR

■ PIO FORZATTI, LIDIA CASTOLDI, DIPARTIMENTO CHIMICA, MATERIA E INGEGNERIA CHIMICA "GIULIO NATTA", POLITECNICO DI MILANO

@ pio.forzatti@polimi.it

■ IRMA CAVALLOTTI, ICA - SOCIETÀ DI INGEGNERIA CHIMICA PER L'AMBIENTE, POLO PER L'INNOVAZIONE TECNOLOGICA, www.studioica.it

Nel presente lavoro viene trattato il chimismo del processo SCR per l'abbattimento degli ossidi di azoto da sorgenti fisse con particolare riferimento alla composizione del catalizzatore e alcuni cenni alla struttura dei catalizzatori commerciali.

In un secondo lavoro verranno illustrate le configurazioni di processo e le linee guida per l'individuazione delle BAT per la rimozione degli ossidi di azoto da impianti di termovalorizzazione dei rifiuti.

Introduzione

La formazione degli ossidi di azoto durante il processo di combustione da sorgenti fisse può essere limitata mediante misure primarie quali alimentazione a stadi dell'aria e del combustibile, ricircolo dei fumi, impiego di fiamma premiscelata e di bruciatori a bassa produzione di NO_x, che intervengono limitando la temperatura massima di fiamma e le condizioni locali del rapporto combustibile/comburente.

Le misure primarie sono adottate estensivamente ed in modo prioritario ma non sono sufficienti a garantire i limiti di emissione attualmente vigenti, per cui è necessario ricorrere all'utilizzo di misure secondarie. Le principali tecniche secondarie di riduzione degli NO_x sono:

- la riduzione selettiva catalitica (SCR, Selective Catalytic Reduction);
- la riduzione selettiva non catalitica (SNCR, Selective Non Catalytic Reduction).

Nel seguito verrà illustrata la tecnologia SCR con particolare attenzione al chimismo del processo, alla formulazione del catalizzatore e alla struttura dei catalizzatori commerciali.

Il processo DeNO_x-SCR

La tecnologia SCR è stata sviluppata originariamente in Giappone negli anni '70 per boilers e caldaie industriali per la produzione di energia elettrica. A tutt'oggi risultano operanti numerosi sistemi SCR in impianti per la produzione di elettricità per un totale di circa 100.000 MWe. In Europa la tecnologia SCR è stata introdotta a partire dalla metà degli anni '80 in Austria e Germania, e successivamente è stata applicata in numerosi paesi della Comunità Europea tanto che ora ricopre circa il 90-95% dei trattamenti per la riduzione delle emissioni di NO_x dalle centrali termoelettriche per una capacità totale di circa 100.000 MWe.

Anche in Italia sono stati installati impianti DeNO_x-SCR su

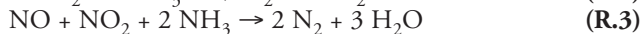
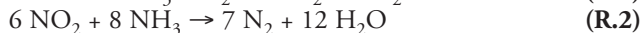
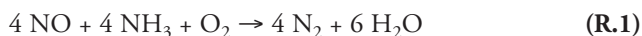
numerose centrali termoelettriche alimentate a carbone o ad olio combustibile. Un'espansione significativa si è verificata anche in Asia, in particolare in Cina e nella Corea del Sud.

L'applicazione della tecnologia SCR nel caso di turbine a gas rappresenta allo stato attuale il metodo di post-trattamento dei fumi più utilizzato.

Oltre alle applicazioni diffuse in impianti di potenza, la tecnologia SCR è sempre più frequentemente utilizzata nel trattamento di refluvi gassosi provenienti da inceneritori, impianti chimici (ad esempio impianti di produzione di acido nitrico, unità di cracking catalitico, centrali termiche di stabilimento), industria del vetro, acciaierie e cementifici. Sistemi SCR sono stati inoltre utilizzati per la rimozione simultanea degli NO_x e diossine negli inceneritori di rifiuti solidi urbani, industriali ed ospedalieri.

La chimica della reazione SCR

La riduzione degli NO_x (SCR) avviene attraverso la reazione con ammoniaca (utilizzata in forma gassosa, in soluzione acquosa, o come soluzione acquosa di urea) a dare composti innocui quali azoto ed acqua, attraverso le seguenti reazioni principali^[1,2]:



La Reazione (R.1), che decorre velocemente in presenza di un opportuno catalizzatore in un intervallo di temperature compreso tra i 250 °C e i 450 °C, rende conto della stechiometria complessiva del processo in quanto gli ossidi di azoto sono costituiti per più del 90% da NO. In effetti l'NO₂ è presente nei fumi di scarico della combustione in basse percentuali (intorno al 5%), per cui le reazioni (R.2) and (R.3) rivestono normalmente un ruolo secondario nel processo SCR.

Il termine "selettiva" si riferisce alla capacità dell'ammoniaca di reagire con NO invece di essere direttamente ossidata dall'ossigeno dell'aria; tale caratteristica è specifica dell'ammoniaca in quanto non è stata osservata per altri riducenti quali idrocarburi, H₂ o CO. La reazione di ossidazione dell'ammoniaca ad opera dell'ossigeno è infatti altamente indesiderata in quanto riduce l'efficienza del processo di denitrificazione sottraendo il reagente NH₃ e portando alla formazione di NO o di N₂O.

Nel caso di combustibili contenente zolfo si ha formazione di

SO₂ in camera di combustione, che può essere a sua volta ossidata ad SO₃ sia durante il processo di combustione ad alta temperatura sia sul catalizzatore di denitrificazione secondo la reazione:



La reazione (R.4) è sfavorita ad alta temperatura per motivi termodinamici (tipicamente solo 1% di SO₂ viene ossidata ad SO₃ in camera di combustione a temperature dell'ordine di 1000 °C) ed è indesiderata in quanto SO₃ reagisce con ammoniaca in eccesso di vapor d'acqua (presente nei fumi di combustione), per dare ammonio bisolfato secondo la reazione:



NH₄HSO₄, in ragione della composizione - concentrazione di NH₃, SO₃ ed H₂O - e della temperatura dei gas, tende a desublimare ed a depositarsi sulla superficie ed all'interno dei pori del catalizzatore causando la disattivazione, ovvero sulle parti fredde dell'impianto a valle del reattore catalitico come il preriscaldatore dell'aria provocando problemi di corrosione dei materiali metallici e perdite di carico (con conseguenti maggiori consumi di energia). La deposizione di NH₄HSO₄ è controllata dalla termodinamica. La disattivazione del catalizzatore è dovuta a mascheramento dei siti attivi e può essere recuperata mediante riscaldamento del catalizzatore stesso; la deposizione sulle parti fredde richiede una pulizia periodica delle stesse mediante lavaggio ad acqua.

Un'altra reazione indesiderata del processo è rappresentata dalla formazione di NH₄NO₃:



Infatti, anche il nitrato d'ammonio tende a depositarsi sul catalizzatore a temperature inferiori a 200 °C disattivandolo, seppure in modo reversibile, per ricoprimento dei siti attivi.

Catalizzatori SCR

Diversi tipi di sistemi catalitici sono stati proposti per il processo SCR, inclusi metalli nobili, ossidi di metalli e zeoliti. Tra queste categorie, i catalizzatori a base di ossidi di metalli sono attualmente i più utilizzati. Catalizzatori supportati a base di metalli nobili, che sono stati sviluppati per applicazioni mobili agli inizi degli anni 70, furono i primi ad essere considerati per la reazione SCR. Tali sistemi sono molto attivi nella reazione NO_x-SCR, ma anche nell'ossidazione sia di ammoniaca sia di SO₂; inoltre, sono poco resistenti all'avvelenamento. Per queste ragioni sono stati ben presto sostituiti da sistemi catalitici a base di ossidi di metalli.

I catalizzatori DeNO_x-SCR a base di ossidi di metalli sono costituiti da miscele omogenee di TiO₂ (utilizzato in largo eccesso - 80% - come supporto ad alta area superficiale e resistente allo zolfo), WO₃ (utilizzato in tenori elevati - 10% - come promotore per aumentare la stabilità termica, l'acidità e l'attività specifica del catalizzatore e per limitare la reazione indesiderata di ossidazione di SO₂) e V₂O₅ (impiegato come elemento attivo in concentrazioni fino a 3% circa in modo da realizzare il ricoprimento unitario della superficie del catalizzatore e contenere l'ossidazione di SO₂ ad SO₃). L'uso di V₂O₅ come elemento attivo nella reazione SCR fu introdotto per la prima volta da BASF^[3], mentre la maggiore attività e stabilità dei sistemi a base di vanadio supportato su titanio fu riconosciuta per la prima volta da ricercatori giapponesi^[4, 5].

Catalizzatori a base di zeoliti sono stati proposti per applicazioni

SCR soprattutto in impianti di cogenerazione. Zeoliti in forma acida, all'interno della cui struttura sono stati introdotti ioni di metalli di transizione (e.g. Fe, Co, Cu, Ni) al fine di aumentare l'attività SCR, garantiscono un'alta attività de-NO_x anche ad elevate temperature fino ad un massimo di 600 °C, dove i catalizzatori a base di ossidi di metalli sono termicamente instabili. È stato inoltre proposto l'uso di catalizzatori a base di zeolite scambiata con metalli di diversa struttura; ne sono esempi la mordenite, la faujasite (sia di tipo X che Y) e la ZSM-5^[6, 7]. Al fine di aumentare il rapporto Si/Al vengono convenientemente utilizzate tecniche di rimozione dell'ossido di alluminio dalla matrice cristallina; tali procedure hanno, inoltre, l'effetto di aumentare la stabilità idrotermica della zeolite e allo stesso tempo limitare la sua tendenza alla solfatazione.

Diverse compagnie tra cui Hitachi Zosen, Shell, Grace, Engelhard ed altre hanno sviluppato sistemi catalitici SCR di bassa temperatura. Hitachi Zosen ha sviluppato un catalizzatore V₂O₅/TiO₂ tipo a piastre spesse rinforzato con fibre ceramiche che può essere utilizzato per basse temperature^[8]. Shell ha introdotto sul mercato una tecnologia De-NO_x per applicazioni industriali che comprende un catalizzatore SCR per basse temperature, costituito da ossidi di vanadio supportato in forma di granuli, e un nuovo concetto di reattore (a flusso parallelo e a flusso laterale) per alloggiare il catalizzatore^[9]. Il sistema catalitico sviluppato da Grace consiste di vanadio o Pt come elementi attivi e di un monolite metallico proprietario (CAMEL) come supporto. Il sistema catalitico CAMEL combina un'elevata attività di ossidazione del CO con la riduzione degli NO_x a basse temperature ed è stato specificamente sviluppato per applicazioni di turbine a gas naturale e olio combustibile^[10]. I catalizzatori SCR a base di metalli nobili per basse temperature sono stati sviluppati da Engelhard ed installati su un turbine a gas naturale per cogenerazione^[11].

I catalizzatori SCR commerciali: monoliti e piastre

I catalizzatori SCR sono utilizzati in forma di monoliti a nido d'ape, di piastre o di monoliti ceramici o metallici rivestiti di materiale attivo (**Figura 1**). In considerazione delle alte portate in gioco, tali geometrie garantiscono basse perdite di carico e quindi maggiore efficienza energetica globale.

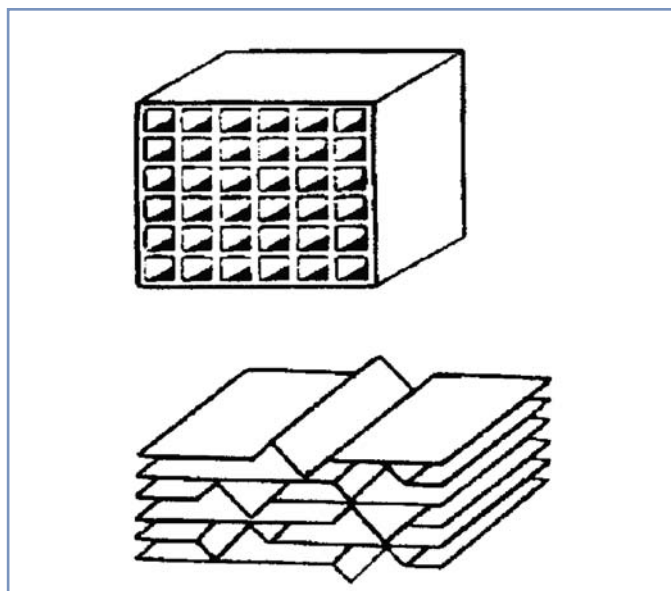


Figura 1 - Catalizzatori SCR commerciali: monoliti e piastre.

	catalizzatori a nido d'ape	catalizzatori a piastre
geometria degli elementi (mm)	150 x 150 x 350-1000	500 x 500 x 500-600
numero delle celle	20 x 20 - 40 x 40	-
apertura dei canali (mm)	7.4 - 3.7	7 - 3.8
spessore di parete (mm)	1.4 - 0.6	1.2 - 0.8
area superficiale specifica (m ² /m ³)	430 - 860	280 - 500
grado di vuoto (%)	0.6 - 0.72	≈ 0.80
perdite di carico (hPa/m)*	2.3 - 8.2	1.0 - 2.7

* Calcolate per una velocità di flusso pari a 5 m/s.

Tabella 1 - Caratteristiche dei catalizzatori commerciali SCR.

Le principali e tipiche caratteristiche di forma dei catalizzatori monolitici a nido d'ape ed a piastre sono riportate in **Tabella 1**. I catalizzatori monolitici a nido d'ape hanno dimensioni dei canali che possono variare tra ca. 3 mm (nel caso di applicazioni per gas naturale) fino a 5-7 mm e oltre per combustibili più pesanti. I catalizzatori a piastre dispongono di una luce netta di passaggio superiore rispetto ai monoliti a nido d'ape e presentano una minor superficie geometrica esposta per unità di volume e minori perdite di carico specifiche. Si deve osservare a questo proposito che, essendo la reazione SCR molto veloce, nelle tipiche condizioni di esercizio sono presenti forti gradienti interfase di concentrazione cosicché l'efficienza di riduzione degli NO_x aumenta aumentando la superficie geometrica del catalizzatore, e cioè la densità delle celle. D'altra parte la reazione di ossidazione di SO₂ è molto più lenta ed è catalizzata dall'intero volume di catalizzatore. Ne risulta che una riduzione dello spessore catalitico non diminuisce l'efficienza di riduzione degli NO_x ma riduce proporzionalmente l'ossidazione di SO₂ a SO₃. Inoltre, è stato evidenziato come un appropriato controllo della morfologia del catalizzatore, ed in particolare un buon bilanciamento tra frazione di macropori (che favoriscono la diffusione intraparticellare dei reagenti NH₃ ed NO) e micropori (che incrementano la superficie specifica del catalizzatore) possa portare a miglioramenti sensibili delle prestazioni catalitiche^[12]. In ogni caso il volume dei macropori non deve superare un determinato valore limite per non compromettere le proprietà meccaniche dei catalizzatori.

I monoliti a nido d'ape sono costituiti integralmente da materiale catalitico e sono ottenuti per estrusione utilizzando canali a sezio-

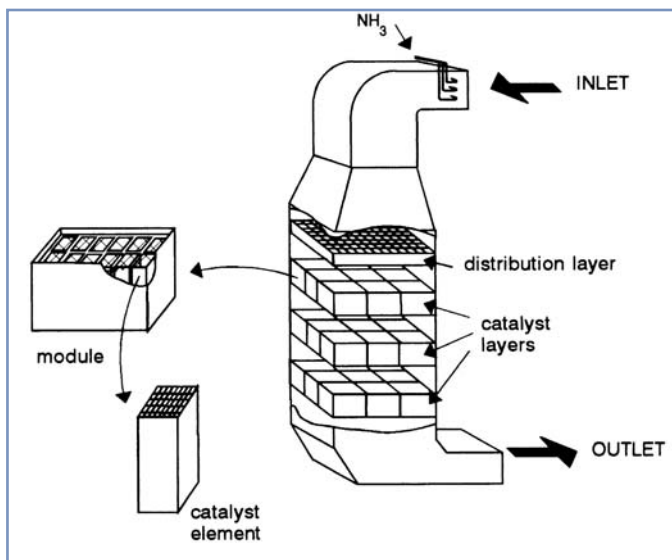


Figura 2 - Esempio di configurazione per un reattore SCR.

ne quadrata. Oltre ai catalizzatori monolitici a base di ossidi metallici V₂O₅-WO₃/TiO₂, sono stati proposti anche catalizzatori composti costituiti da una portante di cordierite ricoperta di ossidi metallici^[13]. Nei catalizzatori a piastre, invece, lo strato cataliticamente attivo viene applicato sui lati di un supporto metallico costituito da una rete o da una lastra forata. Tali elementi vengono poi assemblati in modo da generare

canali che consentono il flusso parallelo dei gas (**Figura 2**).

Nella maggior parte dei casi i catalizzatori a nido d'ape installati in configurazione TE presentano un pitch tipico di 3,7 (40 x 40 celle) oppure di 4,2 (35 x 35 celle), in quanto tali valori rappresentano il miglior compromesso tra l'esigenza di minimizzare il volume di catalizzatore e quella di preservare il catalizzatore da fenomeni di sporco/intasamento che potrebbero avere luogo in caso di malfunzionamento del sistema di trattamento fumi (in particolare dell'unità di depolverazione posta a monte del reattore DeNO_x).

I catalizzatori a piastre sono caratterizzati da una resistenza superiore ai fenomeni di sporco/intasamento da polveri, consentono di minimizzare le perdite di carico e sono caratterizzati da un costo per unità di volume significativamente inferiore e quindi il loro impiego porta a minori costi di investimento.

I catalizzatori a piastre sono stati finora utilizzati solo nelle centrali elettriche di potenza alimentate a carbone e olio combustibile, nella cosiddetta applicazione di tipo HD, ma sono stati recentemente proposti anche negli impianti di termovalorizzazione dei rifiuti (configurazione TE).

BIBLIOGRAFIA

- [1] Forzatti P, Lietti L., *Recent Advances in De-NOxing catalyst for stationary applications*. Heter. Chem. Rev. 1996, 3, 33.
- [2] Forzatti P, Lietti L., Tronconi E., *Nitrogen oxides removal: industrial*, in Encyclopedia of Catalysis, 1st Ed. Horvath, I.T. Ed., Wiley, New York, 2002.
- [3] Kartte K., Nonnenmaker, H, *US Patent 3,279,884*, 1966.
- [4] Kunichi, M.; Sakurada, H.; Onuma, K.; Fujii, S., *Ger. Offen.* 2,443,262, 1975.
- [5] Nakajima, F, Tacheuci, M., Matsuda, S., Uno, S., Mori, T.; Watanabe, Y.; Inamuri, M. *US Patent 4,085,193*, 1978.
- [6] Inaba, H., Kamino, Y., Onitsuka, S., *Watanabe, T. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79,132,472*, 1978
- [7] Koradia, P.B., Kiovsky, J.R. *Ger. Offen.* 3,000,383, 1979.
- [8] Hitachi Zosen product information (1990)
- [9] Samson, R., Goudrian, F., Maaskant, O., Gilmore, T., *The Design & Installation of a Low Temperature Catalytic NOX Reduction System for Fired Heaters & Boilers*, Fall International Symposium of the American Flame Research Committee, San Francisco, CA, Oct 8-10, 1990.
- [10] Pereira, C. J.; Plumlee, K.W.; Evans, M. *CAMET, Metal Monolith Catalyst System for Cogen Applications*, In Combined Cycle Technologies and Cogeneration, 2nd International Symposium on Tubomachinery, Serovy, G.K., Fransson, T.H., Eds.; IGTI, 1991; 3, 131.
- [11] Speronello, B.K., Chen, J.M., Heck, R.M., *85th Annual Meeting & Exhibition*, Kansas City, MO, Jun 21-26, 1992.
- [12] Behrens, E.S., Ikeda, S., Yamashida, T., Mitterbach, G., Yanai, M., *Proceedings EPRI/EPA Joint Symposium on Stationary NOx Control*, 1991, Washington DC.
- [13] Tseng, S.C., Jozewicz, W., Sedman, C.B., *Proceedings EPRI/EPA Joint Symposium on Stationary Combustion NOx Control*, 1991, Washington D.C. ■