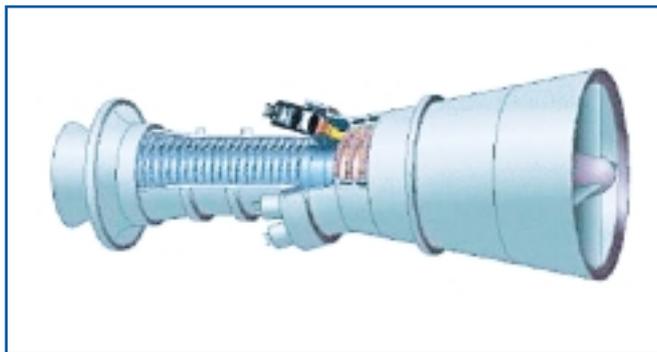


Processi catalitici di riduzione di NO_x da turbine a gas

di Lidia Castoldi, Mario Galbiati e Pio Forzatti

Le emissioni di NO_x da turbine a gas rappresentano un serio problema ambientale. Tecnologie di controllo primario come iniezione di acqua/vapore e combustione magra premiscelata riducono in modo significativo la formazione di NO_x. I processi catalitici possono garantire le più basse emissioni di NO_x con metodi di controllo sia primari (combustione catalitica) sia secondari (Scr e Sconox), ma i costi in gioco devono essere attentamente considerati.



Turbina a gas

Negli ultimi due decenni, a causa del forte inasprimento delle normative mondiali sulle emissioni di gas nocivi e di gas serra e allo scopo di limitare lo sfruttamento del petrolio come combustibile, si è consolidata la tendenza dello sviluppo di tecnologie per la produzione di energia elettrica in grado di sfruttare combustibili alternativi.

In questo scenario, si è diffuso l'utilizzo delle turbine a gas che, rispetto ai sistemi tradizionali basati su cicli a vapore, consentono un migliore sfruttamento delle risorse grazie a una migliore efficienza energetica.

Lo schema di funzionamento di una turbina a gas prevede uno stadio di compressione dell'aria, successivamente si ha l'alimentazione e l'accensione del combustibile ed infine lo stadio di espansione dei gas caldi in turbina. I gas esausti uscenti dalla turbina possono essere inviati direttamente al camino (ciclo semplice); in alternativa, il contenuto entalpico residuo può essere utilizzato per preriscaldare l'aria di alimentazione al combustore (ciclo recuperativo) oppure produrre energia elettrica in turbina a vapore (ciclo combinato); infine, per produrre vapore (cogenerazione).

La legislazione più stringente in materia di emissioni di NO_x è quella statunitense. I regolamenti sono basati sugli standard nazionali di qualità dell'aria (National Ambient Air Quality Standards - Naaqs). Seppur i limiti per NO_x siano spesso rispettati, il vincolo sulla tecnologia da utilizzare è posto dai limiti sulle emissioni di ozono, di cui gli NO_x sono considerati precursori. Nelle zone in cui tali limiti sono rispettati, è richiesto l'impiego della migliore tecnologia disponibile (Best available current technology - Bact), che attualmente corrisponde a emissioni di NO_x pari a 9 ppm. Al contrario, nelle zone in cui i limiti sulle emissioni di ozono non sono rispettati (circa 85%

della popolazione), è richiesto l'uso di quella tecnologia che permette il raggiungimento del valore minimo di emissioni (Lowest achievable emission rate - Laer), che attualmente si aggira, per gli NO_x, attorno ai 2 ppm (ma spesso con emissioni autorizzate dell'ordine di 3,5-5 ppm).

I metodi più usati per limitare le emissioni di NO_x sono in prevalenza di tipo primario e si basano sull'iniezione di acqua e vapore oppure sulla combustione magra premiscelata. Gli sviluppi più recenti di tali tecnologie consentono di raggiungere emissioni dell'ordine di 15-20 ppm di NO_x fino a un minimo di 9 ppm. Ulteriori riduzioni sfruttando tali metodi sembrano difficilmente praticabili a causa di problemi di stabilità di fiamma.

Al fine di soddisfare i limiti in precedenza esaminati (in particolare modo quelli dettati dal Laer), molte turbine a gas sono dotate di unità Scr (Selective catalytic reduction). Inoltre recentemente è stato provato che emissioni molto basse di NO_x (<1-2 ppm) possono essere garantite mediante la tecnologia Sconox. Infine la combustione catalitica è in grado di ridurre praticamente a zero le emissioni di NO_x (<3-4 ppm) e all'ordine di pochi ppm le emissioni di CO e idrocarburi incombusti.

Nel seguito verranno illustrate le principali caratteristiche di funzionamento e lo stato di avanzamento di queste tecnologie per la riduzione delle emissioni di NO_x da turbine alimentate da gas naturale. Verranno infine riportati i risultati di un confronto dei costi per i processi catalitici sopra menzionati e per i sistemi convenzionali basati su iniezione di acqua o vapore e sulla combustione magra premiscelata.

Combustione catalitica

Il principio di funzionamento della combustione catalitica si basa sull'effetto di stabilizzazione esercitato dal catalizzatore, che consente di operare la combustione con miscele aria/combustibile al di sotto del limite di accensione dei metodi tradizionali di combustione magra premiscelata. In questo

L. Castoldi, M. Galbiati, P. Forzatti, Dip. di Chimica industriale e Ingegneria chimica "G. Natta" - Politecnico di Milano - Piazza Leonardo da Vinci, 32 - 20133 Milano. pio.forzatti@polimi.it

modo si ottiene una combustione stabile, senza rischi di spegnimento, ad una temperatura di combustione molto prossima a quella di ingresso in turbina ed inferiore alla soglia che determina la formazione di NO_x per meccanismo termico; diminuiscono in maniera significativa anche le emissioni di CO ed incombusti. Ulteriori vantaggi riguardano il risparmio di sistemi di post-trattamento per la riduzione delle emissioni e una perdita di efficienza pressoché nulla rispetto alle turbine a gas convenzionali.

Il combustore catalitico deve quindi:

- 1) garantire l'accensione alla temperatura di uscita dal compressore dell'aria;
 - 2) consentire il completamento della combustione con tempi di residenza dell'ordine di poche decine di millisecondi determinando il conseguente aumento della temperatura dei gas;
 - 3) mantenere le perdite di carico complessive al di sotto del 5%.
- Risultano, quindi, necessari:
- a) catalizzatori con attività molto elevata nella combustione completa di metano;
 - b) un'elevata stabilità termica dei materiali catalitici in relazione sia alla disattivazione per sinterizzazione, sia all'integrità strutturale (in presenza di eventuali shock termici);
 - c) l'accoppiamento di combustione catalitica e combustione omogenea in modo da garantire la conversione completa degli idrocarburi ed emissioni minime di CO nel rispetto dei vincoli di ingombro imposti dalla turbine.

Il concetto più promettente per lo sviluppo di sistemi di combustione catalitica prevede una premiscelazione tra aria e combustibile ed un processo di combustione in due stadi: nel primo stadio una frazione del combustibile viene ossidata nella sezione catalitica e nel secondo stadio la conversione del combustibile viene completata in fase omogenea, fino al raggiungimento della temperatura di ingresso in turbina. Tali sistemi vengono comunemente denominati combustori ibridi.

La configurazione di combustore ibrido meglio sviluppata, in grado di gestire i severi requisiti operativi, è costituita dalla tecnologia Xonon [1, 2]. Essa comprende (Figura 1):

- 1) un bruciatore pilota premiscelato omogeneo in grado di innalzare la temperatura dell'aria in uscita dal compressore al livello necessario ad innescare l'accensione catalitica (470 °C);
- 2) una zona di pre-miscelazione combustibile-aria;
- 3) una sezione catalitica costituita da più stadi disposti in serie: il primo, progettato per garantire una bassa temperatura di accensione, opera con una temperatura di parete relativamente bassa; il secondo, progettato per operare con una temperatura di parete più elevata, consente l'innalzamento della temperatura dei gas in uscita (fino a 850-900 °C);
- 4) una sezione omogenea in cui si completa il processo di combustione in modo da ridurre la concentrazione di idrocarburi e di CO al di sotto dei limiti di emissione consentiti e da innalzare la temperatura dei gas combusti ai livelli richiesti dalle moderne turbine a gas ad elevata efficienza (1.400-1.500 °C).

Il cuore della tecnologia è costituito dalla sezione catalitica, in cui si combinano elevate prestazioni di accensione con il controllo della massima temperatura di parete del catalizzatore su valori ampiamente inferiori alla temperatura adiabatica di reazione, grazie ad una progettazione dei moduli catalitici fondata sull'impiego di catalizzatori a base di palladio con caratteristiche uniche di autoregolazione della temperatura, sull'uso di monoliti metallici con un efficiente scambio termico

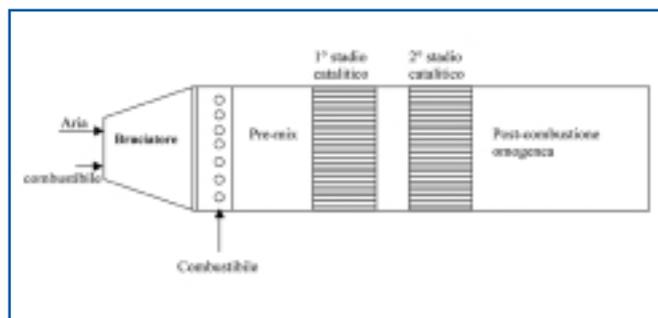


Figura 1 - Configurazione del combustore catalitico Xonon

tra canali attivi e passivi adiacenti e di una barriera diffusiva posta al di sopra dello strato catalitico attivo.

Tale tecnologia ha ricevuto ampia convalida in seguito a una lunga campagna sperimentale (luglio 1999 - giugno 2001) effettuata in campo e volta a determinare la garanzia in materia di reliability, availability, maintainability e durability (RAMD).

Il combustore catalitico commerciale Xonon è stato montato su una turbina a gas da 1,5 MW modello Kawasaki M1A-13A. Il sistema, controllato da un pacchetto software dedicato, è stato allacciato alla rete elettrica della Silicon Valley Power (Svp) a Santa Clara (California). Il programma sperimentale è stato condotto 24 ore al giorno per sette giorni alla settimana, raggiungendo livelli di availability superiori al 90,5% e di reliability maggiori del 98,5%. In condizioni di pieno carico, mantenute per oltre 8.100 ore, si sono potute misurare emissioni di NO_x inferiori a 2,5 ppm, emissioni di CO inferiori a 6 ppm ed emissioni di incombusti inferiori a 3 ppm. I bassi valori di emissione del sistema Xonon sono state successivamente certificate dall'Epa. Catalytic Combustion System Inc. ha recentemente annunciato la commercializzazione del sistema Xonon per i modelli di turbine Kawasaki M1A-13X.

Processo Scr

La riduzione catalitica selettiva (Scr) degli NO_x è uno dei metodi di denitrificazione di gas di combustione più consolidati e diffusi per caldaie industriali e di potenza in virtù della sua elevata efficienza e selettività [3]. L'applicazione della tecnologia Scr nel caso di turbine a gas è meno diffusa, ma rappresenta comunque allo stato attuale il metodo di post-trattamento fumi più utilizzato.

La tecnica Scr prevede la reazione, in presenza di opportuni catalizzatori, tra gli NO_x presenti nei fumi di combustione e l'ammoniaca aggiunta come reagente, con formazione di N_2 ed acqua. Nel caso di combustibili contenenti zolfo, durante la combustione si può avere l'ossidazione di SO_2 a SO_3 ; quest'ultima reagisce con ammoniaca ed acqua per formare acido solforico e solfati di ammonio, che si accumulano sul catalizzatore se la temperatura di reazione non è sufficientemente elevata. Tale temperatura dipende dalla concentrazione di SO_3 e NH_3 e deve essere generalmente mantenuta al di sopra di 300 °C. Inoltre i solfati di ammonio si depositano nelle parti fredde dell'impianto a valle del reattore catalitico, in particolare nel preriscaldatore dell'aria, ove danno luogo a problemi di corrosione e perdite di carico. Ciò costringe a fermate periodiche dell'impianto per il lavaggio del preriscaldatore stesso.

Rispetto alle condizioni operative tipiche dei boiler industriali ($\text{O}_2=2\%$ v/v, $\text{NO}_x=500-1.000$ ppm), nelle turbine a gas i cata-

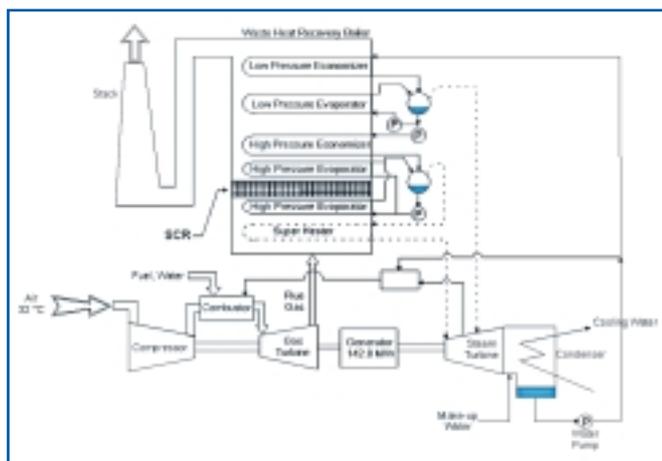


Figura 2 - Reattore SCR integrato nel recuperatore di calore/generatore di vapore in un ciclo combinato

lizzatori Scr operano con più elevati tenori di ossigeno (ca. 15% v/v) e minori concentrazioni di NO_x (ca. 25-42 ppm). Nelle tipiche condizioni operative l'efficienza di rimozione degli NO_x si attesta intorno al 75-85% (corrispondenti a 5-10 ppm di NO_x in uscita ~15% O₂), ma possono anche essere raggiunti valori di efficienza superiori al 90%. L'efficienza di rimozione dipende dal rapporto NH₃/NO in alimentazione; di norma viene utilizzato un valore prossimo a quello stechiometrico e pari a 1. Elevati valori del rapporto NH₃/NO consentono di ottenere alte efficienze di rimozione degli NO_x, ma a scapito di emissioni indesiderate di ammoniaca non reagita nei fumi (slip di ammoniaca). Comunemente si possono avere valori di emissioni di ammoniaca compresi tra 10 e 20 ppm al 15% O₂ [4].

Uno dei parametri più critici per le prestazioni dei catalizzatori è la temperatura di lavoro. Per bassi valori di temperatura, la conversione degli NO_x è limitata dalla reattività del catalizzatore, mentre ad alta temperatura la conversione decresce a causa dell'insorgere della reazione di ossidazione di NH₃. Sono oggi offerti sistemi catalitici operanti a bassa, media ed alta temperatura, che coprono complessivamente il campo di temperature compreso tra 200 e 600 °C.

Le configurazioni di sistema prevedono che il reattore Scr venga integrato nel recuperatore di calore/generatore di vapore (Heat recovery steam generator, Hrsg; Scr convenzionale), oppure disposto dopo lo scarico della turbina (high-temperature Scr) o dopo il recuperatore di calore/generatore di vapore (low-temperature Scr). Nel caso di applicazioni Scr convenzionali il reattore è integrato nel recuperatore di calore/generatore di vapore (Figura 2) in una posizione dove la temperatura dei gas di combustione cade all'interno della "finestra di lavoro" del catalizzatore.

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. In considerazione delle alte portate in gioco, tali geometrie garantiscono basse perdite di carico e quindi maggiore efficienza energetica globale. Inoltre i catalizzatori a geometria monolitica, presentando un'elevata superficie geometrica esposta per unità di volume, favoriscono la reazione Scr essendo la velocità di quest'ultima controllata da fenomeni diffusivi gas-solido oltre che intraparticellari, che confinano, questi ultimi, la reazione in uno strato superficiale del catalizzatore.

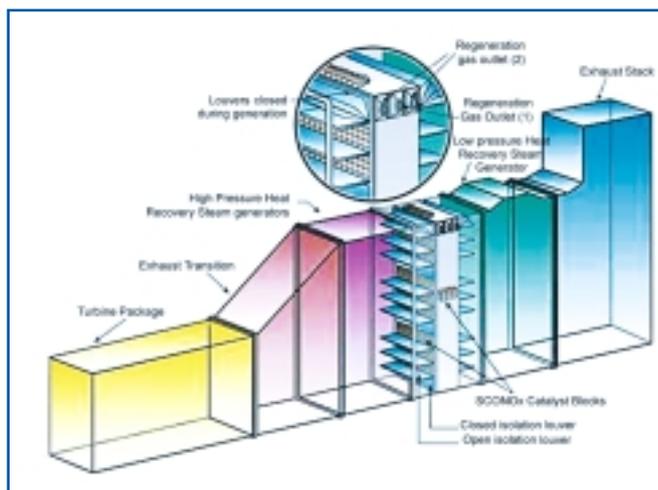


Figura 3 - Reattore Sconox

Negli impianti Scr l'ammoniaca necessaria per il processo è utilizzata normalmente in soluzione acquosa ed è introdotta nel condotto di adduzione al reattore attraverso una griglia di distribuzione. Per ottenere la massima efficienza di riduzione degli NO_x e per contenere lo slip di ammoniaca, è necessario che sulla sezione di ingresso al letto catalitico sia garantito un valore uniforme di temperatura, velocità dei gas e soprattutto rapporto NH₃/NO_x, in quanto il flusso dei gas nei canali è di tipo segregato (ogni canale del catalizzatore lavora in modo indipendente).

Il progetto e la messa a punto della griglia di iniezione dell'ammoniaca sono quindi critici per il corretto funzionamento dell'impianto e vengono ottimizzati mediante test effettuati su modelli a freddo in scala ridotta e tuning del sistema in fase di avviamento. Il reattore è dotato, inoltre, di guide direzionali di flusso poste in corrispondenza a variazioni brusche nella direzione di moto del gas e di uno strato distributore disposto in ingresso al letto catalitico.

Processo Sconox

La tecnologia Sconox è stata recentemente proposta per la riduzione delle emissioni di NO_x, CO, SOV e SO_x da turbine a gas [5]. Il processo opera in modo ciclico in presenza di un opportuno catalizzatore, alternando una fase di ossidazione/adsorbimento con una di rigenerazione. Il catalizzatore, in forma di monoliti a nido d'ape di tipo washcoated, è costituito da un metallo nobile (Pt) e da un composto alcalino (K₂CO₃), depositati su un supporto ad alta area superficiale quale γ-alumina.

Nel corso della fase di ossidazione/adsorbimento, il catalizzatore ossida gli SOV a CO₂ ed acqua, CO a CO₂ e NO a NO₂. Quest'ultimo viene adsorbito dal catalizzatore sul quale si accumula formando nitriti e nitrati (KNO₂/KNO₃).

Nella fase di rigenerazione il catalizzatore viene trattato, in assenza di ossigeno, con una corrente diluita di idrogeno (generata *in situ*):



Il processo Sconox viene offerto per un campo di temperature comprese tra 200 e 350 °C e può quindi essere integrato nel recuperatore di calore/generatore di vapore o inserito a valle

Fattori di costo per tecnologie di controllo di NO_x da turbine a gas

Potenza turbina (classe)	5 MW		25 MW		150 MW	
	\$/ton	€/kWh	\$/ton	€/kWh	\$/ton	€/kWh
Tecnologia di controllo emissioni di NO _x						
Dln (25 ppm)	260	0,075	210	0,124	122	0,054
Iniezione acqua/vapore (42 ppm)	1.652	0,410	984	0,240	476	0,152
Combustione catalitica (3 ppm)	957	0,317	692	0,215	371	0,146
Scr convenzionale (9 ppm)	6.274	0,469	3.541	0,204	1.938	0,117
Scr alta temperatura (9 ppm)	7.148	0,530	3.841	0,221	2.359	0,134
Scr bassa temperatura (9 ppm)	5.894	1,060	2.202	0,429	n.d.	n.d.
Sconox (2 ppm)	16.327	0,847	11.554	0,462	6.938	0,289

di esso, per applicazioni di retrofit. Analogamente al caso dei sistemi Scr, anche nelle applicazioni Sconox l'omogenea distribuzione sul letto catalitico dei fumi di combustione e di rigenerazione è critica per il buon funzionamento dell'impianto. Modelli Cfd (Computational fluid dynamics), accoppiati con l'impiego di modelli in scala del modulo catalitico, sono stati sviluppati per la progettazione del sistema di distribuzione gas. Il processo Sconox utilizza uno specifico disegno di reattore catalitico che permette di condurre le fasi di ossidazione/adsorbimento e rigenerazione simultaneamente su diverse sezioni di catalizzatore. Il reattore (Figura 3) è costituito da moduli contenenti il catalizzatore, che è utilizzato in forma di monoliti a nido d'ape per garantire basse perdite di carico; ciascun modulo consta di 4-5 sezioni. Un tipico reattore Sconox si compone di 1-4 moduli per un totale di 5-15 sezioni di catalizzatore, in funzione della taglia dell'impianto e delle specifiche del sistema.

Dopo aver condotto la fase di ossidazione/adsorbimento in corrispondenza di una sezione di catalizzatore (9-15 minuti), la stessa viene isolata dai fumi di combustione mediante chiusura di apposite paratie reclinabili.

La tenuta delle paratie è critica per il buon funzionamento dell'impianto, dovendosi condurre la fase di rigenerazione in assenza di ossigeno. La rigenerazione (3-5 minuti) viene effettuata veicolando i gas di rigenerazione attraverso apposite luci laterali.

In un generico istante del ciclo di funzionamento, tipicamente il 75-80% delle sezioni è in fase di adsorbimento mentre la restante frazione è in fase di rigenerazione. Il gas di riduzione utilizzato in tale fase viene prodotto in un modulo separato a partire da gas naturale, vapore e aria con un processo a 2 stadi; in alternativa partendo da gas naturale e vapore in presenza di un catalizzatore di reforming.

Il contenuto finale di idrogeno nel gas di rigenerazione viene mantenuto ad una concentrazione prossima al 2% mediante ulteriori aggiunte di vapore. Di norma il gas di rigenerazione viene alimentato al reattore Sconox alla stessa temperatura di ingresso dei fumi di combustione.

I catalizzatori Sconox, contrariamente ai sistemi Scr, sono sensibili alla presenza di composti solforati, in quanto l'SO₃ può reagire irreversibilmente con l'elemento di accumulo alcalino, formando solfati stabili. Per ovviare a tali inconvenienti, è offerto un sistema combinato Scosox-Sconox che prevede una rimozione dei composti solforati (processo Scosox) a monte del catalizzatore Sconox.

Il processo Scosox opera attraverso un ciclo di adsorbimento-rigenerazione come il sistema Sconox, ma durante la fase di

adsorbimento ha luogo l'adsorbimento di SO₃ invece di NO_x. La rigenerazione, condotta con lo stesso gas del processo Sconox, porta alla formazione di SO₂ o H₂S che vengono rimossi dai gas mediante lavaggio in uno scrubber. Il processo Sconox, installato su un impianto dimostrativo da 32 MWe, ha fornito emissioni di CO e NO_x notevolmente basse dopo aver lavorato nelle condizioni descritte per 24 mesi; sono stati

registrati meno di 2 ppm di NO_x e 1 ppm di CO, con concentrazioni di NO_x in ingresso pari a 25 ppm. Negli anni 1997 e 1998 l'Epa ha dichiarato il processo Sconox come sistema Laer per l'abbattimento degli NO_x.

Risulta che il processo Sconox è stato applicato ad un impianto da 5 MWe e commissionato per impianti di taglia ben superiore.

Considerazioni economiche

Un recente studio commissionato dal Dipartimento per l'Energia americano (Doe) ha confrontato i costi delle principali tecnologie attualmente disponibili o in via di commercializzazione per la riduzione delle emissioni di NO_x nelle turbine a gas [4]. Sono state prese in considerazione le seguenti tecnologie: Dln (Dry low NO_x); iniezione di acqua o vapore, combustione catalitica, processo Scr (convenzionale, ad alta e a bassa temperatura), Sconox. I risultati dello studio sono sinteticamente riportati in Tabella in termini di costo per tonnellata di NO_x rimossi (\$/ton) e per kWh prodotto (€/kWh).

Un confronto diretto, in termini di costo, tra le diverse tecnologie deve essere effettuato con cautela. Alcune considerazioni di carattere generale possono comunque essere dedotte dalla Tabella. In primo luogo, i costi per kWh prodotto relativi a turbine di piccola taglia (5 MW) sono superiori rispetto a quelli delle grosse macchine (150 MW). Tale effetto risulta fortemente accentuato per i diversi metodi secondari, il cui impiego comporta comunque un significativo aggravio dei costi, giustificabile solo in presenza di obblighi normativi. Tale aggravio diviene, in ogni caso, insostenibile per macchine di taglia ridotta. Per questo segmento di turbine, la prospettiva più interessante in relazione al raggiungimento di livelli bassissimi di emissioni è rappresentata dalla combustione catalitica, che sembra essere arrivata ormai alle soglie della diffusione commerciale.

Bibliografia

- [1] P. Forzatti, G. Groppi, *Catal. Today*, 1999, **54**, 164.
- [2] D.K. Yee, K. Lundberg, C.K. Weakley, ASME paper 2000-GT-0088, 2000.
- [3] P. Forzatti, L. Lietti, *Heter. Chem. Review*, 1996, **3**, 33.
- [4] B. Major, B. Powers, "Cost analysis of NO_x control alternatives for stationary gas turbines", Contract DE-FC02-97CHIO877, 1999.
- [5] Journal Staff, 2000; *Modern Power System*, 23, March 2000.