Roberto Lauri
INAIL ex ISPESL
Dipartimento Installazioni di Produzione
e Insediamenti Antropici (DIPIA)
Roma
Roberto.Lauri@ispesl.it

CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA DEI CATALIZZATORI INSTALLATI NELLE CENTRALI TERMOELETTRICHE ALIMENTATE A CARBONE

La crescente diffusione di centrali termoelettriche alimentate a carbone, derivante dall'avvento delle Clean Coal Technologies, accentua l'importanza dell'abbattimento degli inquinanti presenti nei fumi. Il sistema di riduzione catalitica selettiva (SCR) degli NO_X rappresenta la tecnologia più efficace per ridurre le emissioni da sorgenti stazionarie, come le centrali a carbone installate nel mondo. Nel caso della combustione del carbone si deve curare con particolare attenzione la scelta della struttura morfologica del catalizzatore, che deve tenere in considerazione l'insorgere di fenomeni di intasamento, causati da depositi di solfati di ammonio e di calcio, e il possibile avvelenamento da arsenico. L'articolo descrive le potenzialità mostrate a tal proposito dai catalizzatori aventi una struttura porosa eterogenea.

L'incremento del costo del petrolio e del gas naturale e i rischi derivanti da motivi logistici e geopolitici legati all'approvvigionamento di gas naturale inducono ad un crescente impiego del carbone, come vettore energetico pienamente ecocompatibile e a costi contenuti. A queste motivazioni si aggiungono la sua stabilità chimica, che lo rende trasportabile con maggiore sicurezza rispetto ai combustibili liquidi e la diffusione di tecnologie (Clean Coal Technologies), che consentono di utilizzarlo con ridotto impatto ambientale.

Inoltre, analizzando i consumi delle fonti energetiche impiegate nel settore della produzione di energia elettrica in Italia, si registra un ruolo predominante del carbone (la sua quota si è attestata al 61,1% nel 2010 [1] rispetto al 58,6% del 2009 [2], mentre il gas naturale è passato dal 31,9% del 2009 al 33,7% del 2010).

L'abbattimento degli NO_X generati dalle centrali termoelettriche alimentate a carbone mediante sistemi SCR è un'operazione particolarmente delicata in quanto la natura del vettore energetico incide profondamente sulla scelta della morfologia del reattore catalitico.

Reazione di ossidazione dell'anidride solforosa

Nelle centrali alimentate a carbone il raggiungimento dei limiti di emissione per gli NO_X si ottiene sfruttando l'azione sinergica degli interventi primari e secondari di denitrificazione (sistemi SCR). I catalizzatori sono generalmente costituiti da un supporto di biossido di titanio (TiO_2) sul quale sono dispersi gli elementi attivi (V_2O_5 e WO_3), responsabili della conversione degli ossidi di azoto in N_2 ed H_2O. L'impiego del carbone comporta la presenza di anidride solforosa (SO_2) nei fumi, la quale può essere ossidata sul catalizzatore ad SO_3 secondo la reazione:

$$SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow SO_3$$

Infatti il pentossido di vanadio presenta un'elevata attività specifica non solo nella riduzione degli ossidi di azoto ma anche nell'ossidazione della SO_2 a SO_3. Tale reazione è indesiderata in quanto l'anidride solforica prodotta reagisce con ammoniaca ed acqua formando solfato di ammonio $(NH_4)_2SO_4$ e bisolfato di ammonio NH_4HSO_4:

$$2NH_3 + SO_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$
$$NH_3 + SO_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)HSO_4$$

I solfati di ammonio possono depositarsi ed accumularsi sul catalizzatore se la temperatura di reazione non è sufficientemente elevata, causando uno scadimento delle performance di rimozione degli NO_X; tale temperatura dipende dalla concentrazione di SO_3 e NH_3 e deve essere generalmente mantenuta superiore ai 300 °C [3]. Inoltre tali composti ammoniacali si depositano nelle parti fredde dell'impianto a valle del reattore catalitico, in particolare nel preriscaldatore di aria, ove danno luogo a problemi di corrosione e a perdite di carico aggiuntive. Ciò costringe a fermate periodiche dell'impianto per il lavaggio del preriscaldatore stesso. Le principali soluzioni volte a limitare l'insorgere della reazione di ossidazione della SO_2 sono essenzialmente:

1) il controllo della temperatura dei gas combusti;
2) la limitazione della percentuale di V_2O_5 nella matrice catalitica.

Il primo parametro varia in un ristretto range dal momento che le centrali termoelettriche a vapore sono caratterizzate da modeste variazioni di carico. La riduzione della quantità di pentossido di vanadio comporta degli indubbi benefici nel contenere l'innesco dell'ossidazione dell'anidride solforosa (Fig. 1), ma implica anche un decremento dell'attività catalitica del denitrificatore (A_{DeNOx}), che si traduce in un aumento del volume del catalizzatore necessario e quindi in un incremento del costo dell'impianto.

L'attività catalitica può essere stimata mediante la seguente espressione [4]:

$$A_{DeNOx} = A_S V^a \eta \quad (1)$$

in cui:

- A_S rappresenta l'area "attiva" ai fini della riduzione degli ossidi di azoto;

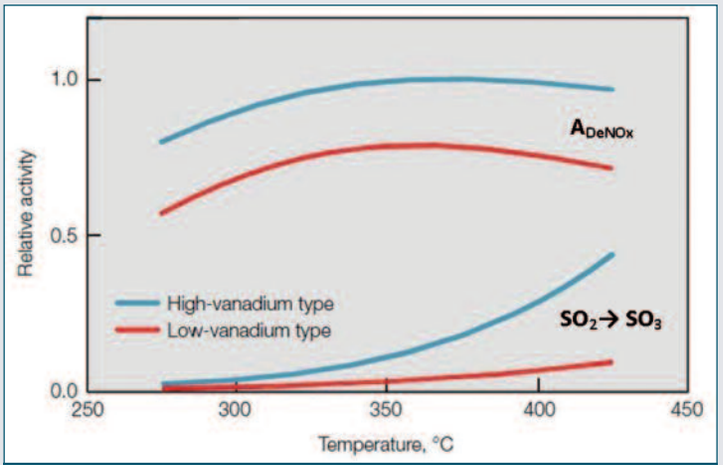

Fig. 1 - Ripercussioni del tenore di V_2O_5 sull'attività catalitica e sulla reazione di ossidazione della SO_2

- V indica la percentuale di vanadio presente nella matrice catalitica (a è un esponente minore di 1);
- η è una costante che tiene conto della diffusione, all'interno della struttura catalitica, degli ossidi di azoto e dell'ammoniaca;

L'attività verso la reazione di ossidazione dell'anidride solforosa (A_{SO_2}) può essere invece stimata con la seguente equazione:

$$A_{SO_2} = WV \quad (2)$$

in cui W indica la densità di massa del catalizzatore (l'ossidazione della SO_2 viene infatti catalizzata dall'intero volume del denitrificatore).

Ne consegue che la soluzione ottimale per un reattore catalitico installato in centrali termoelettriche alimentate a carbone sarà data dalla minimizzazione del rapporto A_{SO_2}/A_{DeNOx}:

$$A_{SO_2}/A_{DeNOx} = WV^{(1-a)}/A_S\eta \quad (3)$$

Questo risultato può essere ottenuto mediante un accurato controllo della morfologia del reattore catalitico.

Problematiche connesse con l'esercizio dell'impianto SCR nelle centrali alimentate a carbone

Sono molteplici i fattori che possono minare le prestazioni dei sistemi SCR e ridurre la loro vita operativa. La durata del catalizzatore dipende dal degrado del materiale, che può avvenire sia per ragioni chimico-fisiche (principalmente per avvelenamento) che per ragioni meccaniche (rotture, occlusioni, erosioni). Il degrado è funzione delle caratteristiche dei fumi da trattare (concentrazione e tipo di incombusti e ceneri, concentrazione e stato chimico-fisico di particolari composti chimici contenuti nei gas combusti), del tipo di progetto del reattore (dimensioni, numero di strati) e della sua localizzazione, ovvero della configurazione d'impianto adottata. La disattivazione del catalizzatore nei gruppi termoelettrici alimentati a carbone è prevalentemente di natura chimica che termica; infatti la deposizione di solfati di ammonio

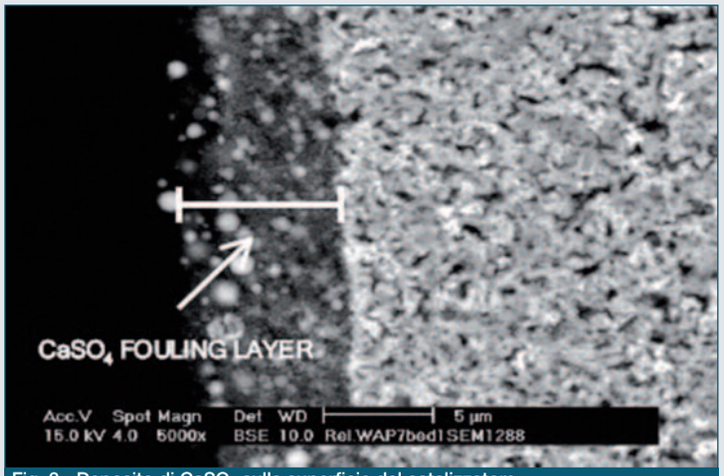

Fig. 2 - Deposito di $CaSO_4$ sulla superficie del catalizzatore

Tab. 1 - Contenuto di ceneri per diverse tipologie di carbone

Classe	HHV (kJ/kg)	% ceneri sul secco
Lignite	<19.300	11,1
Sub-bituminoso	19.000-26.700	5,7
Bituminoso	24.500-36.000	9,1
Antracite	35.000	10,5

e solfato di calcio ($CaSO_4$) all'interno della matrice catalitica determina un intasamento dei pori e una conseguente riduzione del loro volume (decresce il loro raggio medio). L'utilizzo del carbone accentua in particolar modo il rischio di occlusione a causa dei depositi di tali composti e la probabilità di "avvelenamento" da triossido di diarsenico (As_2O_3). Infatti nelle ceneri presenti nel carbone vi è una quantità variabile di ossido di calcio (CaO), che può legarsi con l'anidride solforica (SO_3) per generare $CaSO_4$ (Fig. 2), il quale si deposita sulla superficie catalitica, impedendo la diffusione di NH_3 e degli NO_X all'interno del catalizzatore e riducendo in tal modo le performance di conversione dal momento che viene limitato l'accesso ai siti "attivi" disponibili.

La composizione del carbone può variare in modo considerevole a seconda del Paese di provenienza. A tal proposito si riporta in Tab. 1 il contenuto di ceneri (analisi sul secco) per diverse classi di carboni. La quantità massica di CaO nelle ceneri è generalmente compresa tra il 4% ed il 30% [5]. Un'altra caratteristica del carbone è la presenza di arsenico, che, durante il processo di combustione, reagisce con l'ossigeno generando As_2O_3 in forma gassosa. Tale composto diffonde all'interno della struttura del catalizzatore e può condensare sui pori, contribuendo a disattivarli. Questo fenomeno, nelle centrali a carbone, costituisce la principale causa di avvelenamento del denitrificatore.

Struttura morfologica del catalizzatore

Il rischio di avvelenamento da As_2O_3 del catalizzatore, il rapporto A_{SO_2}/A_{DeNOx} e l'accumulo sulla superficie catalitica di solfati di ammonio e di solfato di calcio possono essere fortemente ridotti realizzando denitrificatori aventi una struttura morfologica eterogenea. Ciò si ripercuote a livello microscopico in una distribuzione ottimizzata nella matrice catalitica di pori di diversa grandezza. La struttura porosa di un tale catalizzatore è essenzialmente costituita da tre classi di particelle, macropori, mesopori e micropori (Fig. 3), che assolvono delle funzioni fondamentali per un efficace abbattimento degli NO_X [6].

I macropori sono realizzati attraverso un processo di calcinazione ed un essiccamento controllato, mentre i mesopori e i micropori derivano dalle particelle di titanio. I macropori (la cui grandezza è dell'ordine dei 200 µm) facilitano e garantiscono l'accessibilità ai canali intraparticellari del reattore catalitico anche in presenza di depositi sulla superficie del catalizzatore. Inoltre contribuiscono ad accrescere la diffusione dell'ammoniaca e degli ossidi di azoto all'interno del reticolo cristallino del denitrificatore e ciò apporta evidenti miglioramenti dell'attività catalitica. I mesopori (la cui grandezza è dell'ordine dei 5 µm) garantiscono la distribuzione dei reagenti all'interno della struttura microporosa e svolgono un'azione cruciale ai fini della resistenza all'avvelenamento da arsenico. Infine i micropori (la cui grandezza è dell'ordine dei 200 nm) incrementano la superficie attiva del catalizzatore, fornendo un'elevata porosità. In ogni caso il volume dei macropori non deve superare un determinato valore limite per non compromettere le proprietà meccaniche dei catalizzatori. Una morfologia così diversificata della matrice catalitica presenta dei notevoli benefici nei confronti della limitazione della reazione di ossidazione dell'anidride solforosa. Infatti una tale struttura è caratterizzata da un elevato rapporto tra l'area attiva (A_S) ai fini della riduzione degli NO_X e la densità del catalizzatore (W). A questo si aggiunge il netto miglioramento della diffusione dei reagenti all'interno della matrice catalitica e quindi il fattore η, che compare nell'equazione (1), risulta massimizzato. Ne discende un evidente decremento del rapporto A_{SO_2}/A_{DeNOx} e la quantità di SO_2, che subisce ossidazione, risulta inferiore all'1%. Altri vantaggi sono riscontrabili nella riduzione del rischio di occlusione derivante dal deposito di solfati di

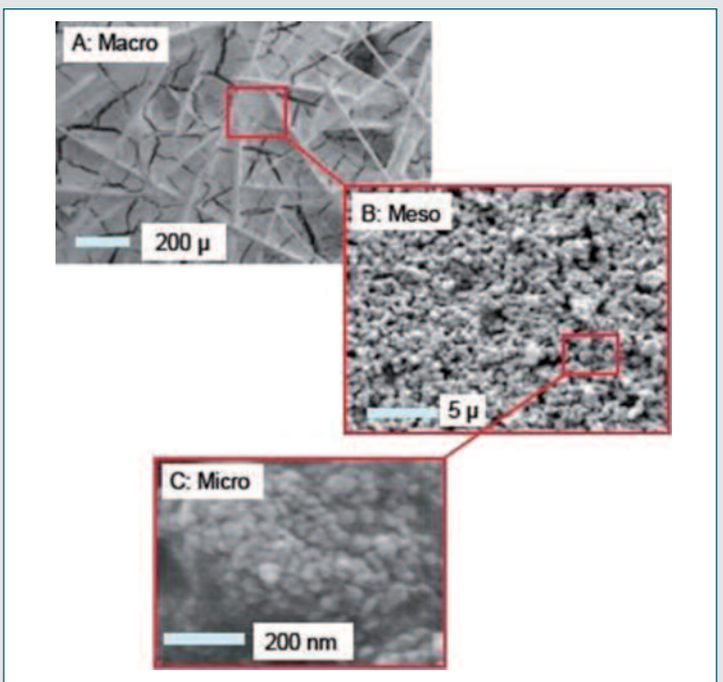

Fig. 3 - Morfologia del catalizzatore

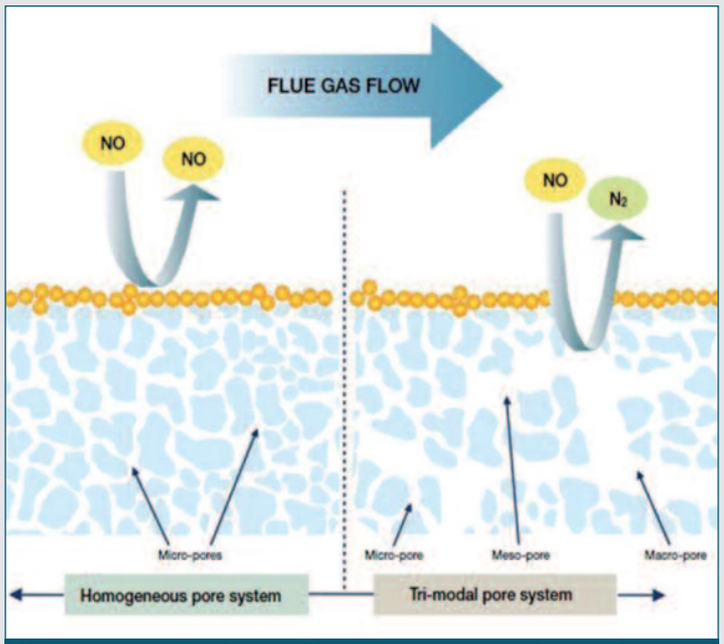

Fig. 4 - Comportamento di un catalizzatore avente struttura microscopica eterogenea nei confronti del rischio di intasamento

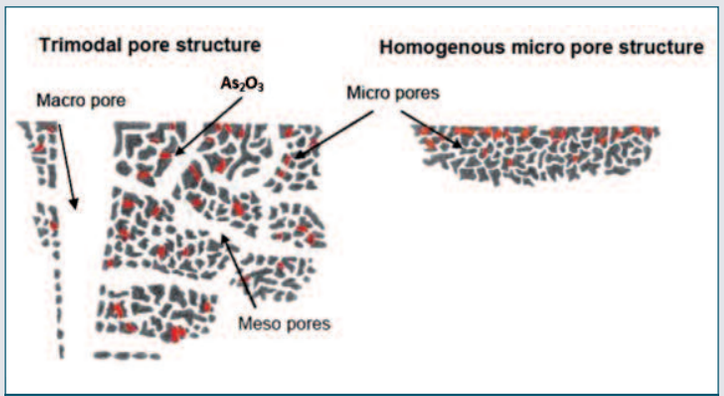

Fig. 5 - Distribuzione di As_2O_3 in un catalizzatore con struttura microscopica eterogenea rispetto ad uno con struttura omogenea

ammonio e di solfato di calcio. Infatti un catalizzatore avente una struttura microscopica omogenea è soggetto ad un più probabile intasamento (Fig. 4) dei canali intraparticellari, che consentono la diffusione dei reagenti verso le aree interne attive ai fini della conversione degli ossidi di azoto. La diretta conseguenza è lo scadimento delle performance di rimozione e la necessità di ricorrere a sempre più frequenti cicli di pulizia degli strati catalitici. La presenza dei macropori invece consente di avere accessi a disposizione anche quando sono avvenuti dei depositi sulla superficie. La presenza di pori di diversa dimensione permette di contrastare anche il rischio di avvelenamento da As_2O_3, dal momento che tale composto si distribuisce in modo più uniforme (Fig. 5) nella matrice catalitica durante il funzionamento del sistema SCR. Questa distribuzione assicura ai reagenti l'accesso ai siti cataliticamente "attivi" senza particolari restrizioni al processo di diffusione intraparticellare, che possono essere generate dalla condensazione sui pori del triossido di diarsenico. Le analisi condotte su catalizzatori con struttura microscopica eterogenea installati nei gruppi termoelettrici alimentati a carbone hanno riscontrato modeste ripercussioni sull'attività catalitica anche con concentrazioni di As_2O_3 prossime a 10.000 ppm.

Conclusioni

Il consistente impiego del carbone nella generazione termoelettrica implica accorgimenti specifici nella scelta e nella realizzazione dei reattori catalitici costituenti il fulcro di un impianto SCR. L'installazione di catalizzatori con struttura microscopica eterogenea conferisce al denitrificatore proprietà essenziali per un efficace abbattimento degli ossidi di azoto e per l'esercizio del sistema SCR. In particolar modo questa morfologia consente al denitrificatore di "accogliere" al suo interno, senza significative ripercussioni sull'attività catalitica, composti che possono accelerare il processo di degradamento del catalizzatore o influire negativamente sul suo funzionamento (occlusioni dei canali intraparticellari e conseguente calo della diffusione dei reagenti nella matrice catalitica).

Bibliografia

[1] ENEL "Rapporto ambientale 2010".
[2] ENEL "Rapporto ambientale 2009".
[3] R. Lauri, M. Mariani, G. Mari, *Prevenzione Oggi,* n. 1/2 gennaio-giugno 2010, vol. 6.
[4] M.T. Nielsen, "Importance of SO_2 oxidation to high dust SCR $DeNO_X$ Units", NETL Conference on NO_X Control Technologies, 2003.
[5] P.E. Stobert, W.-J. Bo, G. Wensell, "SCR experience with high CaO coals", Chinese Environment Science Committee De-NOx Conference, luglio 2006.
[6] H.J. Holm, P. Lindenhoff, S. Safronov, "SCR design issues in reduction of NO_X emissions from thermal power plants"- Russia Power, 2007.

ABSTRACT

Morphological characterization of catalysts installed in coal fired power plants

With the increasing number of coal-fired power plants, that results from the arrival of clean coal technologies, flue gas cleaning becomes increasingly important to protect environment. Selective Catalytic Reduction (SCR) is the most effective technology to reduce NO_X emissions from stationary sources such as coal fired power plants dotting the world. Especially for coal, the catalyst pores structure must account for potential fouling of the catalyst active sites, which is caused by ammonium sulphates and calcium sulphate, and poisoning by arsenic deposition. The paper examines catalysts, which are characterized by an heterogeneous pores structure, and describes their potentialities.