

Il reattore catalitico

Dott. Ing. Roberto Lauri

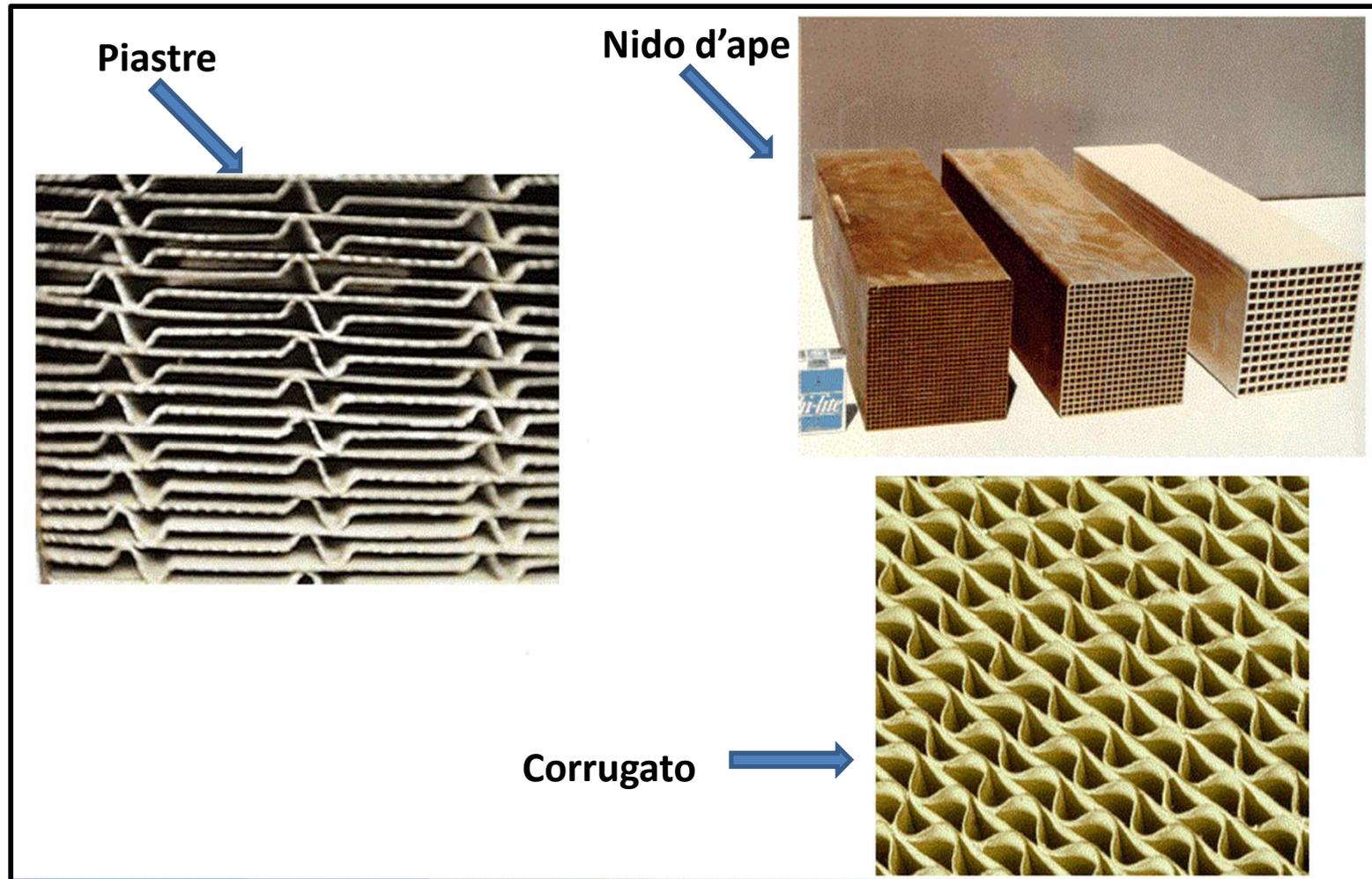
**Inail, Settore Ricerca, Verifica e Certificazione
Dipartimento Innovazioni Tecnologiche e Sicurezza degli Impianti,
Prodotti ed Insediamenti Antropici**

E-mail: r.lauri@inail.it

Composizione chimica dei catalizzatori a base di ossidi metallici

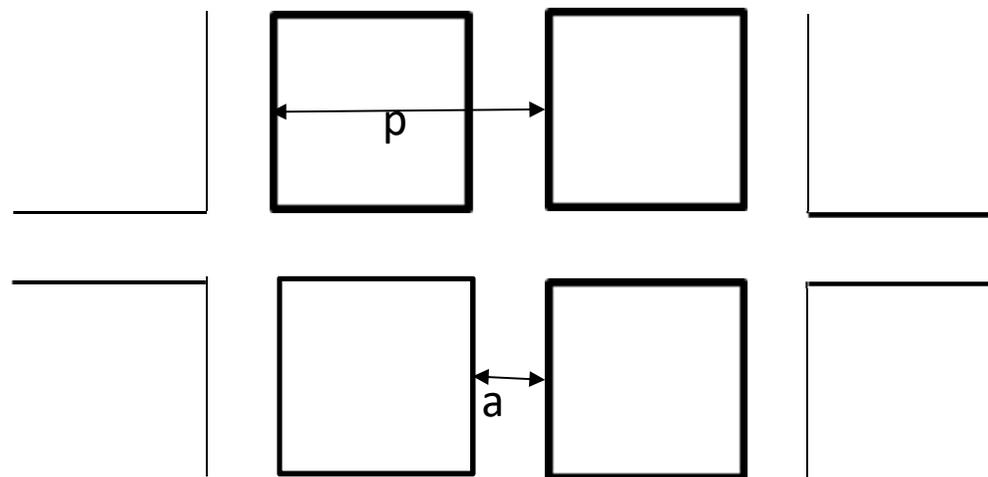
- **TiO₂** (biossido di titanio): costituisce un supporto ad alta area superficiale, sul quale vengono dispersi gli elementi “attivi” ed è presente in una percentuale (in peso) pari **all'80%**;
- **Gli elementi attivi**, che sono i reali responsabili della conversione degli NO_x in N₂ ed H₂O, sono generalmente:
 - 1) **V₂O₅** (pentossido di vanadio): il cui contenuto in peso è compreso tra **0,3-1%**;
 - 2) **WO₃** (triossido di tungsteno) o **MoO₃** (triossido di molibdeno): il loro contenuto in peso è pari al **10%** circa;
- **Composti silico-alluminati e fibre di vetro**: garantiscono al catalizzatore adeguate caratteristiche di resistenza meccanica (**circa il 9% in peso**).

Tipologie di catalizzatori



Catalizzatore: definizione del passo

- **Passo del catalizzatore** (p =pitch): è dato dalla somma della larghezza della sezione dell'elemento di passaggio e dello spessore (a) della parete, che divide due elementi di passaggio adiacenti;
- La scelta del passo dipende dal tipo di combustibile impiegato e dalla collocazione del reattore DeNO_x nella linea di trattamento dei gas combusti (high-dust, low-dust, tail-end).



Passo del catalizzatore a nido d'ape

Tipologie di catalizzatori: caratteristiche geometriche



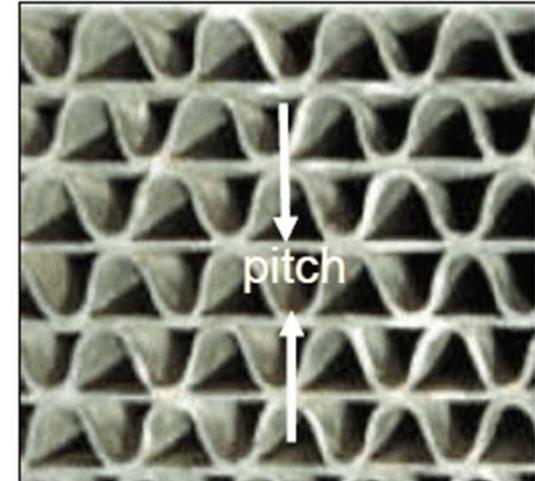
Struttura a piastre

- piastre flessibili;
- aperture rettangolari dei canali;
- spessore della parete: 0,6-0,8 mm;
- **passo: 5-7 mm.**



Struttura a nido d'ape

- struttura rigida;
- aperture quadrate dei canali;
- spessore della parete: 0,4-0,9 mm;
- **passo: 2-9,2 mm.**



Struttura "corrugata"

- struttura rigida;
- aperture con forma a "campana" dei canali;
- spessore della parete: 0,4-1,1 mm;
- **passo: 2-12 mm.**

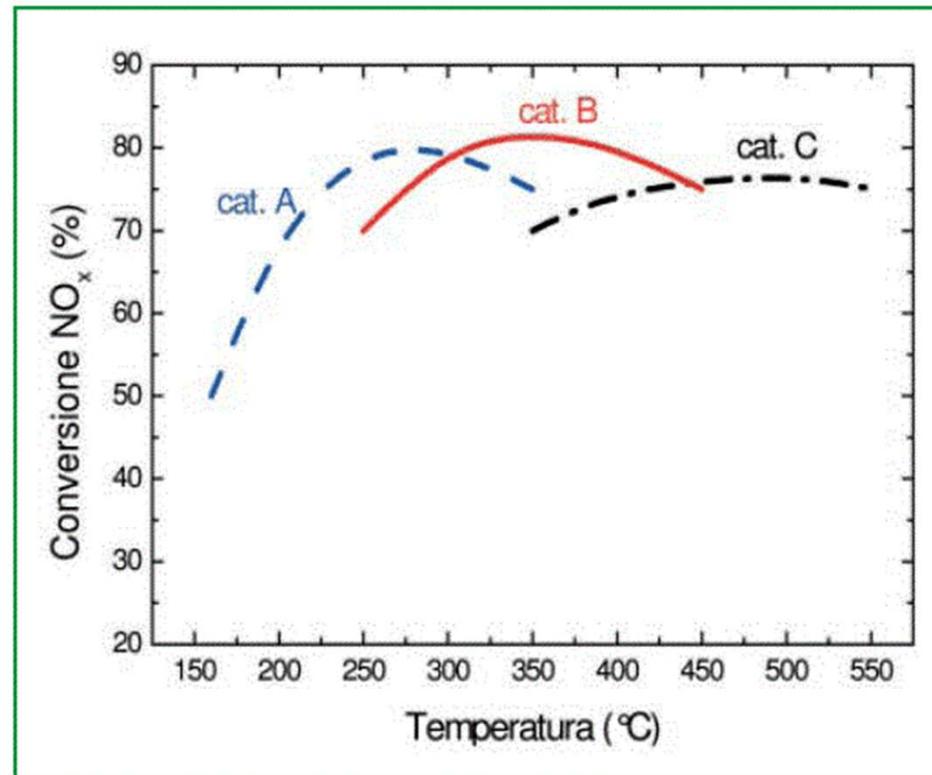
Catalizzatori industriali: corrispondenza tra area superficiale specifica e passo

- L'area superficiale specifica (A_{spec}) indica l'area catalitica effettivamente disponibile per unità di volume del catalizzatore (m^2/m^3);
- L'area superficiale specifica (A_{spec}) **decrece all'aumentare del passo.**

| Nido d'ape | | Piastre | | Corrugato | |
|------------|-----------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------|
| Passo (mm) | A_{spec} (m^2/m^3) | Passo (mm) | A_{spec} (m^2/m^3) | Passo (mm) | A_{spec} (m^2/m^3) |
| 7,1 | 495 | 5,7 | 350 | 6,4 | 455 |
| 7,4 | 470 | 7 | 280 | 7,4 | 445 |
| 8,2 | 425 | 7,5 | 270 | 8,4 | 435 |
| 9,2 | 380 | | | | |

Influenza della temperatura di esercizio (temperatura di ingresso dei gas nel catalizzatore) sul rendimento di rimozione degli NO_x

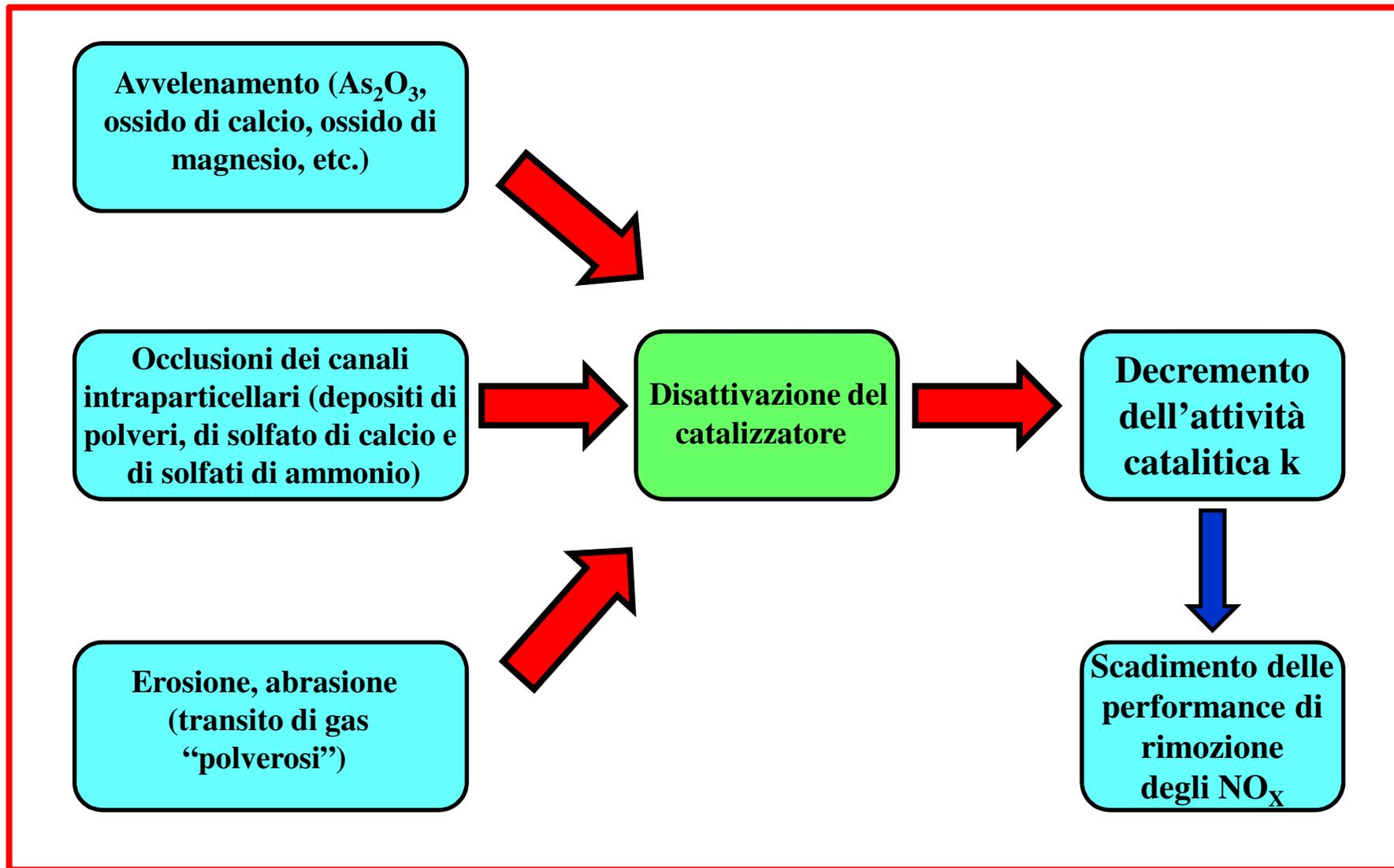
- Il parametro, che influenza maggiormente le prestazioni dei catalizzatori, è la temperatura di lavoro;
- **I catalizzatori sono caratterizzati da un range ottimale di temperature di esercizio detto “finestra di lavoro”;**
- Temperature basse causano ridotte cinetiche delle reazioni di riduzione degli NO_x ;
- Temperature superiori a 380°C favoriscono l’insorgere della reazione di ossidazione di NH_3 , che determina una diminuzione della conversione degli NO_x (si sottrae NH_3 al processo di riduzione degli ossidi di azoto e si producono ulteriori NO_x);
- L’efficienza di rimozione presenta quindi un caratteristico plateau in funzione della temperatura, la cui posizione dipende dal tipo di catalizzatore.



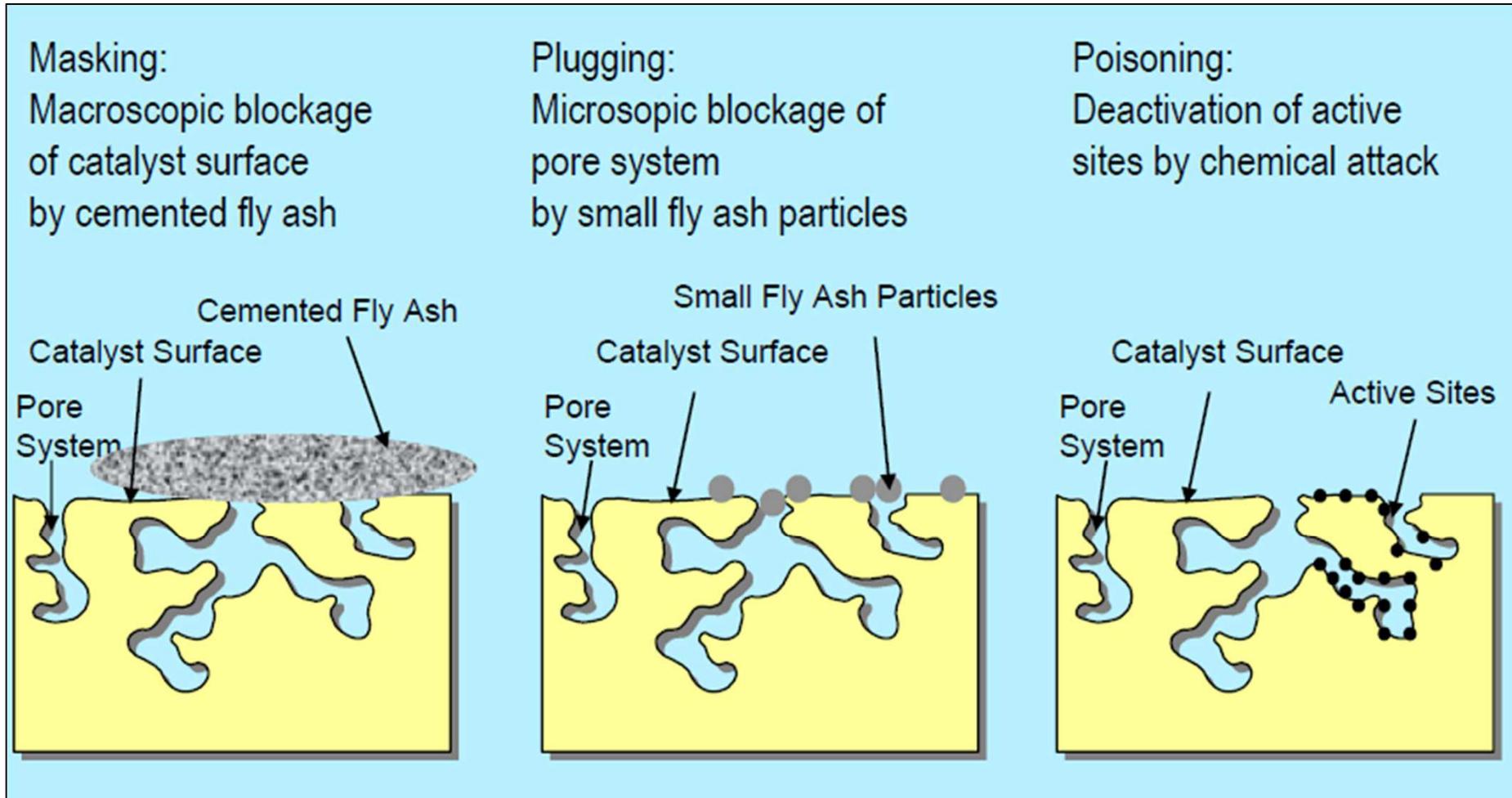
Rendimento di rimozione degli NO_x : parametri di riferimento

- **Temperatura di esercizio del catalizzatore;**
- **Rapporto molare NH_3/NO_x (ASR);**
- **Grado di miscelazione tra NH_3 e i gas combust;**
- **Tempo di residenza della corrente gassosa nel catalizzatore;**
- **Rilascio di ammoniaca nei gas combust (ammonia slip);**
- **Attività catalitica (k);**
- **Selettività del catalizzatore.**

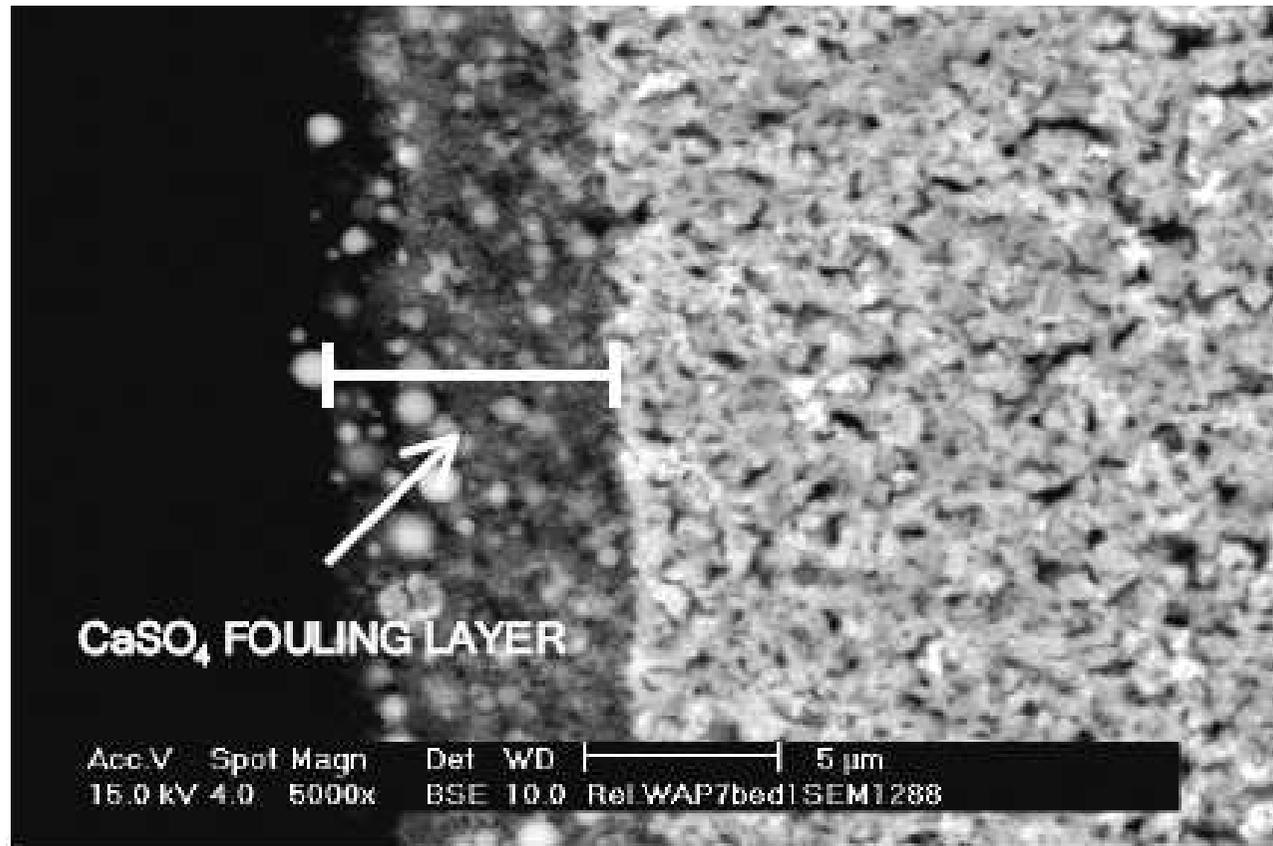
Problematiche connesse con l'esercizio dei catalizzatori installati nelle centrali termoelettriche a vapore alimentate a carbone



Meccanismi di disattivazione del catalizzatore



Disattivazione del catalizzatore a causa di depositi di solfato di calcio



Occlusione dei canali intraparticellari a causa di depositi di CaSO₄

Formazione dei solfati di ammonio

- La formazione dei solfati di ammonio dipende dal tenore di zolfo del carbone, dalla temperatura di reazione e dalla quantità di V_2O_5 impiegata nella realizzazione del catalizzatore (**il pentossido di vanadio facilita anche l'ossidazione dell'anidride solforosa ad anidride solforica**).

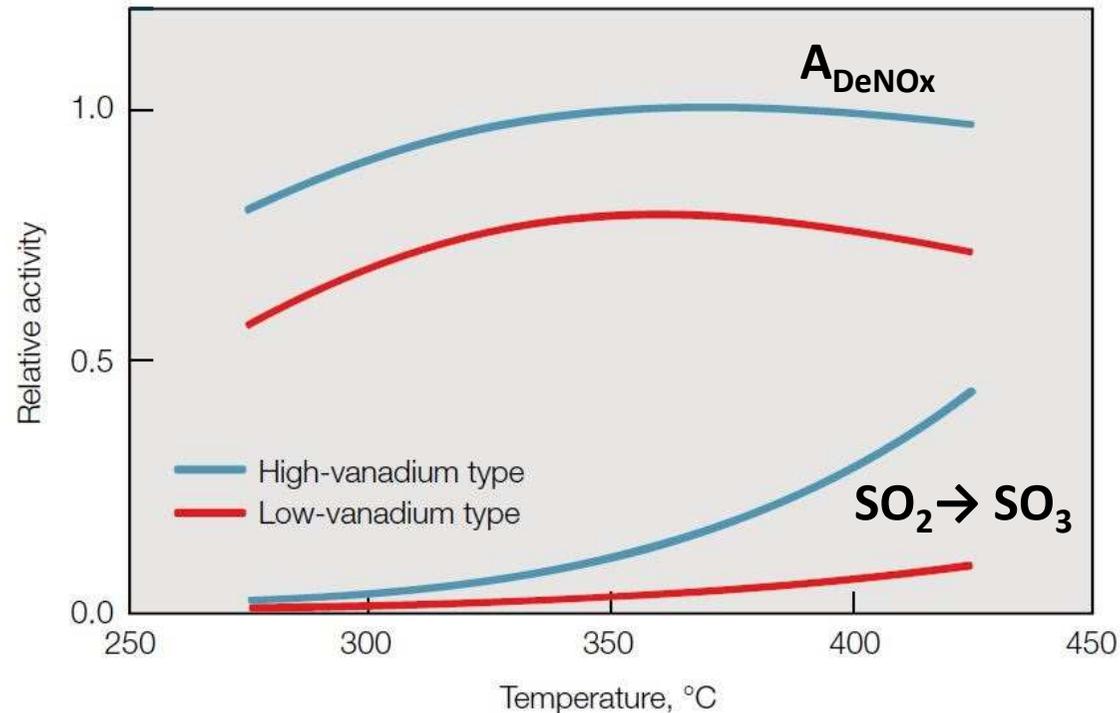


Figure : DeNOx activity and SO₂ oxidation characteristics.

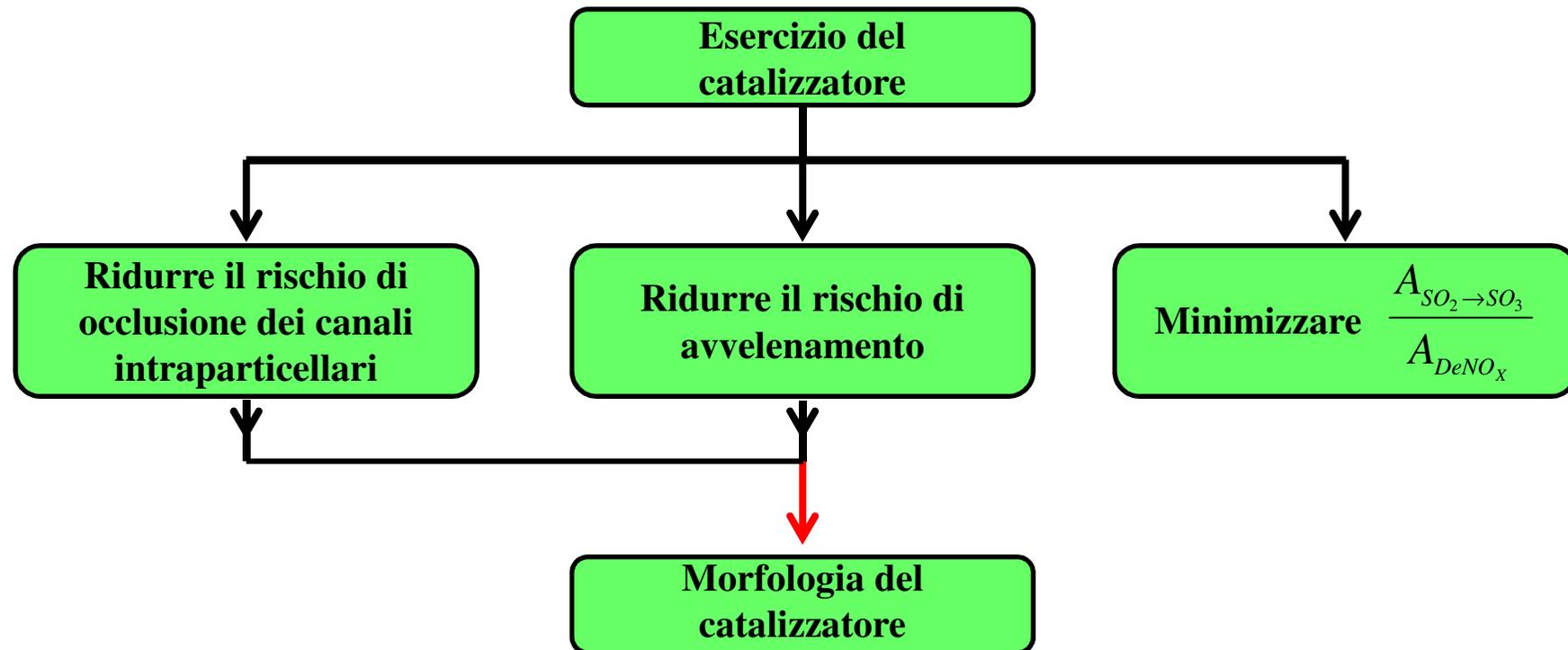
- 1) $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3$ (**anidride solforica**)
- 2) $2 NH_3 + SO_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_4$ (**solfato di ammonio**)
- 3) $NH_3 + SO_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)HSO_4$ (**bisolfato di ammonio**)

Minimizzazione della formazione dei solfati di ammonio

- 1) **Controllo della temperatura dei gas combustibili** (vi è uno scarso margine di intervento su tale parametro, perché è direttamente correlato al rendimento di abbattimento degli NO_x);
- 2) **Controllo della quantità di V_2O_5 presente nel catalizzatore (soluzione utilizzata).**

- **Il catalizzatore deve garantire una conversione della SO_2 ad SO_3 inferiore al 1% (percentuale relativa alla portata massica di anidride solforosa contenuta nei gas combustibili);**
- **Per ridurre il rischio di occlusione totale (masking) dei canali intraparticellari a causa della formazione di depositi di solfati di ammonio sulla superficie catalitica, si impiegano catalizzatori con struttura morfologica “eterogenea”.**

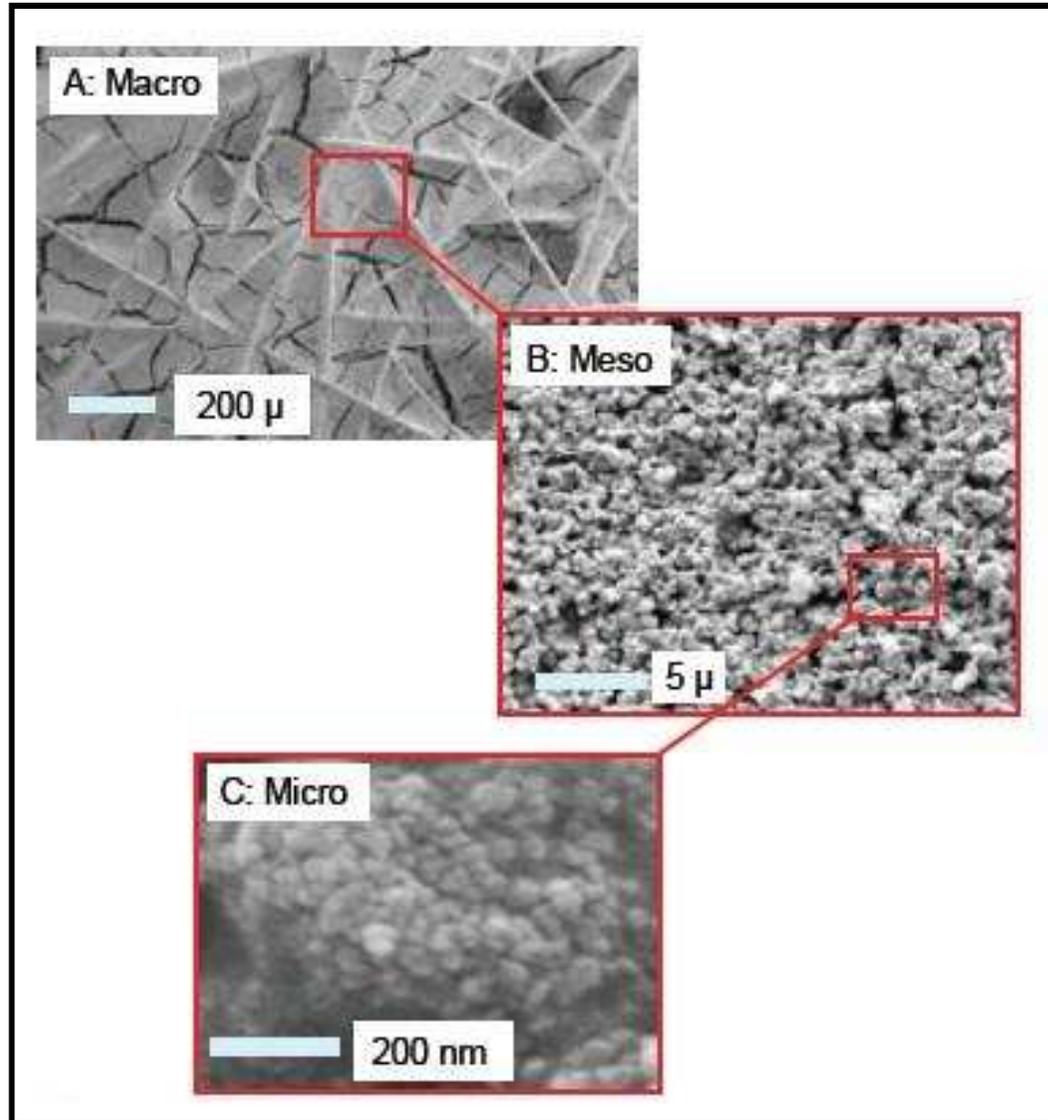
Esercizio del catalizzatore: l'impatto della struttura morfologica



Morfologia “eterogenea” del catalizzatore

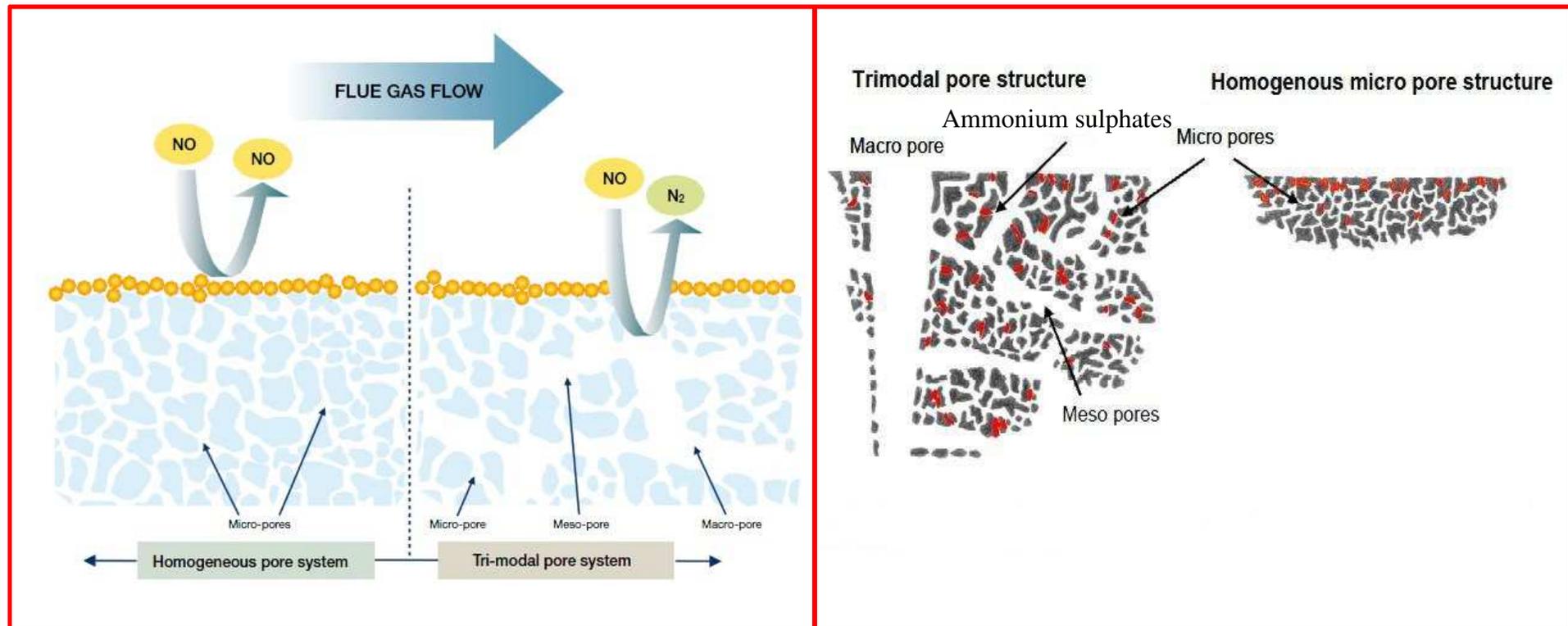
- La struttura porosa del catalizzatore è costituita da:
 - 1) **Macropori** (la cui grandezza è dell'ordine dei 200 μm): facilitano e garantiscono l'accessibilità ai canali intraparticellari del reattore catalitico anche in presenza di depositi sulla superficie del catalizzatore. Inoltre contribuiscono ad accrescere la diffusione dell'ammoniaca e degli ossidi di azoto all'interno del reticolo cristallino del catalizzatore. In ogni caso il volume dei macropori non deve superare un determinato valore limite per non compromettere le proprietà di resistenza meccanica;
 - 2) **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 As_2O_3 (triossido di diarsenico);
 - 3) **Micropori** (la cui grandezza è dell'ordine dei 200 nm): incrementano la superficie attiva del catalizzatore, fornendo un'elevata porosità.

Struttura porosa del catalizzatore avente morfologia eterogenea



Morfologia del catalizzatore

Vantaggi della struttura morfologica “eterogenea”



Comportamento di un catalizzatore avente struttura microscopica eterogenea nei confronti del rischio di occlusione dei canali intraparticellari

L'attività catalitica

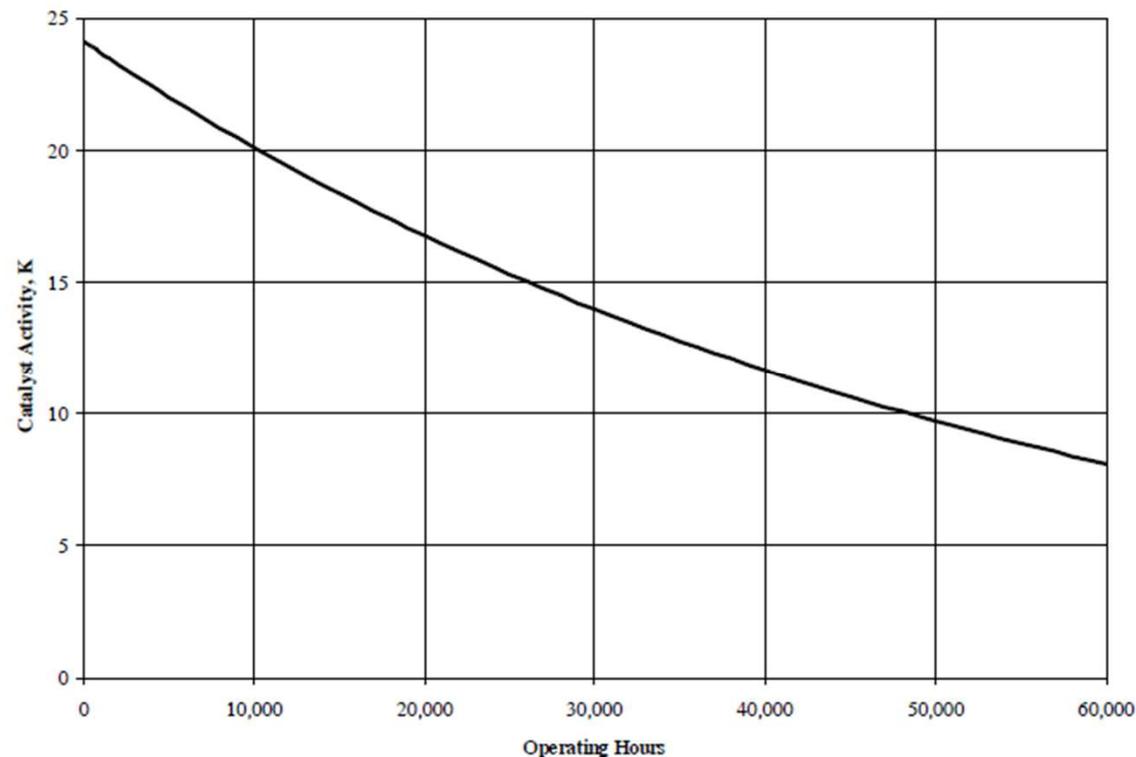
• l'attività catalitica (k) è un indicatore del livello di reattività del catalizzatore a portare a compimento le reazioni di riduzione degli NO_x e dipende da:

- 1) Composizione chimica del catalizzatore;
- 2) Struttura morfologica del catalizzatore;
- 3) Temperatura di esercizio;
- 4) Composizione della corrente gassosa.

$$k(t) = k_0 \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)}$$



τ indica il tempo di vita del catalizzatore ed è fornito dal fabbricante



Legame tra il potenziale del reattore catalitico (RP: Reactor Potential), k ed il rendimento (η_{NO_X}) di abbattimento degli NO_X

Velocità d'area (area velocity) $\Rightarrow AV = \frac{Q_{gas}}{V_{reactor} \cdot A_{spec}} \Rightarrow (m/h)$

$\eta_{NO_X} = \frac{NO_{X_{in}} - NO_{X_{out}}}{NO_{X_{in}}}$

RP $\Rightarrow Potential = -\ln\left(1 - \left(\frac{NO_{X_{in}} - NO_{X_{out}}}{NO_{X_{in}}}\right)\right) = \frac{K}{AV} \Rightarrow$ K tiene conto del fattore di bloccaggio

$K = AV \cdot -\ln\left(1 - \left(\frac{NO_{X_{in}} - NO_{X_{out}}}{NO_{X_{in}}}\right)\right)$

DeNOx Activity (m/hr) $K = AV * Potential$

- Il potenziale del reattore (RP) è un parametro adimensionale.

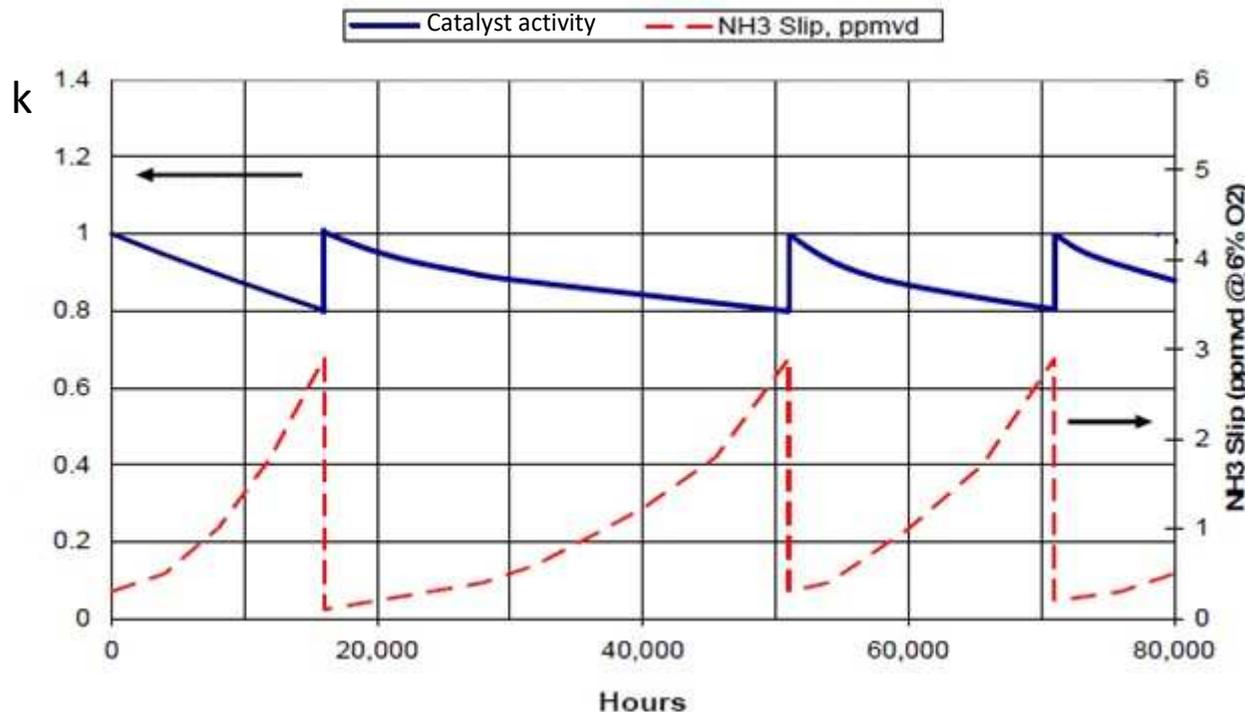
Piano di gestione del reattore catalitico

- Il decremento dell'attività catalitica comporta:

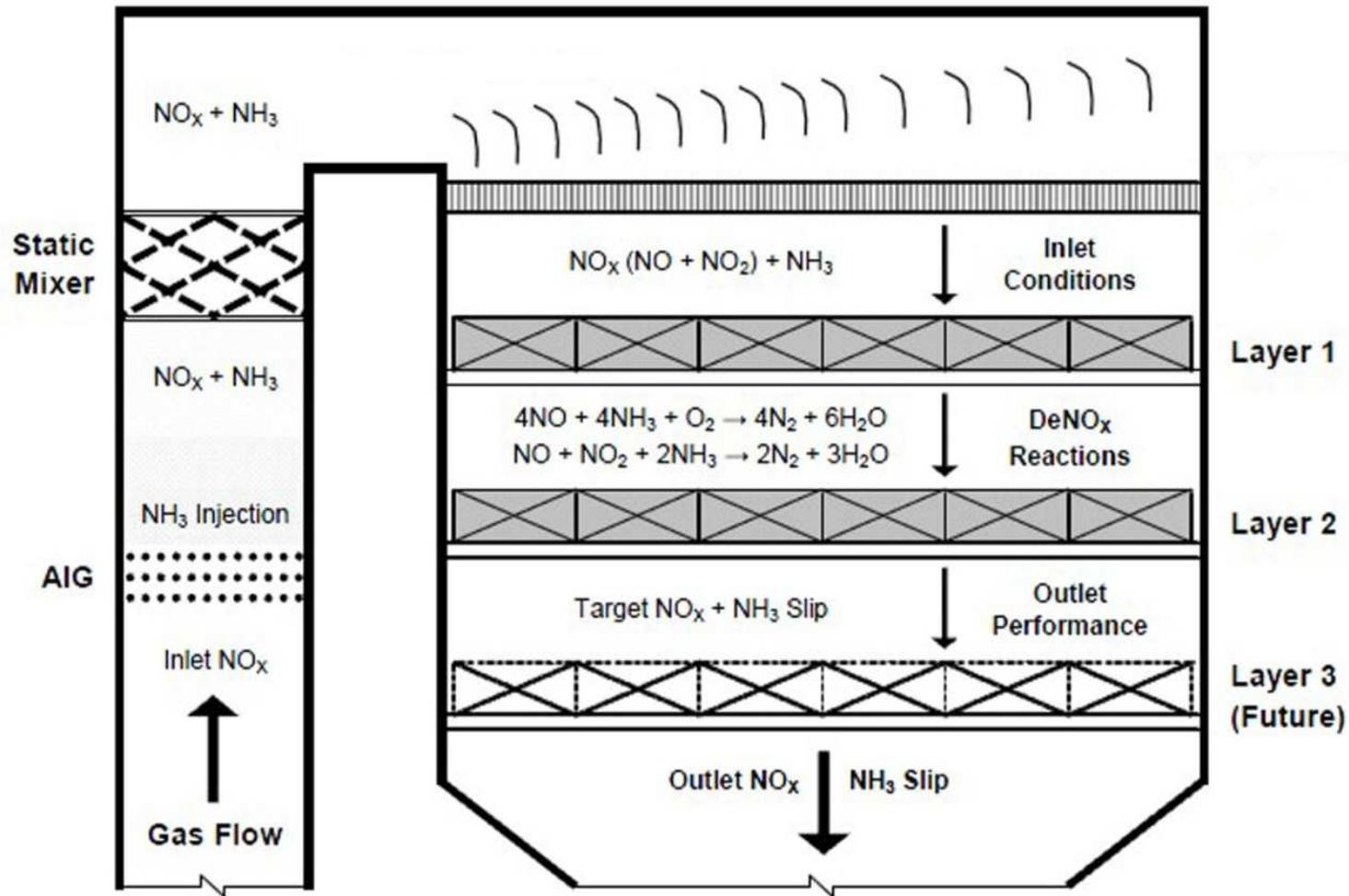
- 1) Un decremento delle performance di rimozione degli NO_x ;
- 2) Un incremento del rilascio di NH_3 nei fumi (ammonia slip) → evento indesiderato.

- E' necessario pertanto ripristinare un valore accettabile dell'attività catalitica (si interviene generalmente quando k è pari a circa l'80% del valore iniziale k_0) attraverso un piano di gestione del reattore catalitico, che prevede:

- 1) **Sostituzione degli strati catalitici;**
- 2) **Aggiunta di nuovi strati catalitici.**

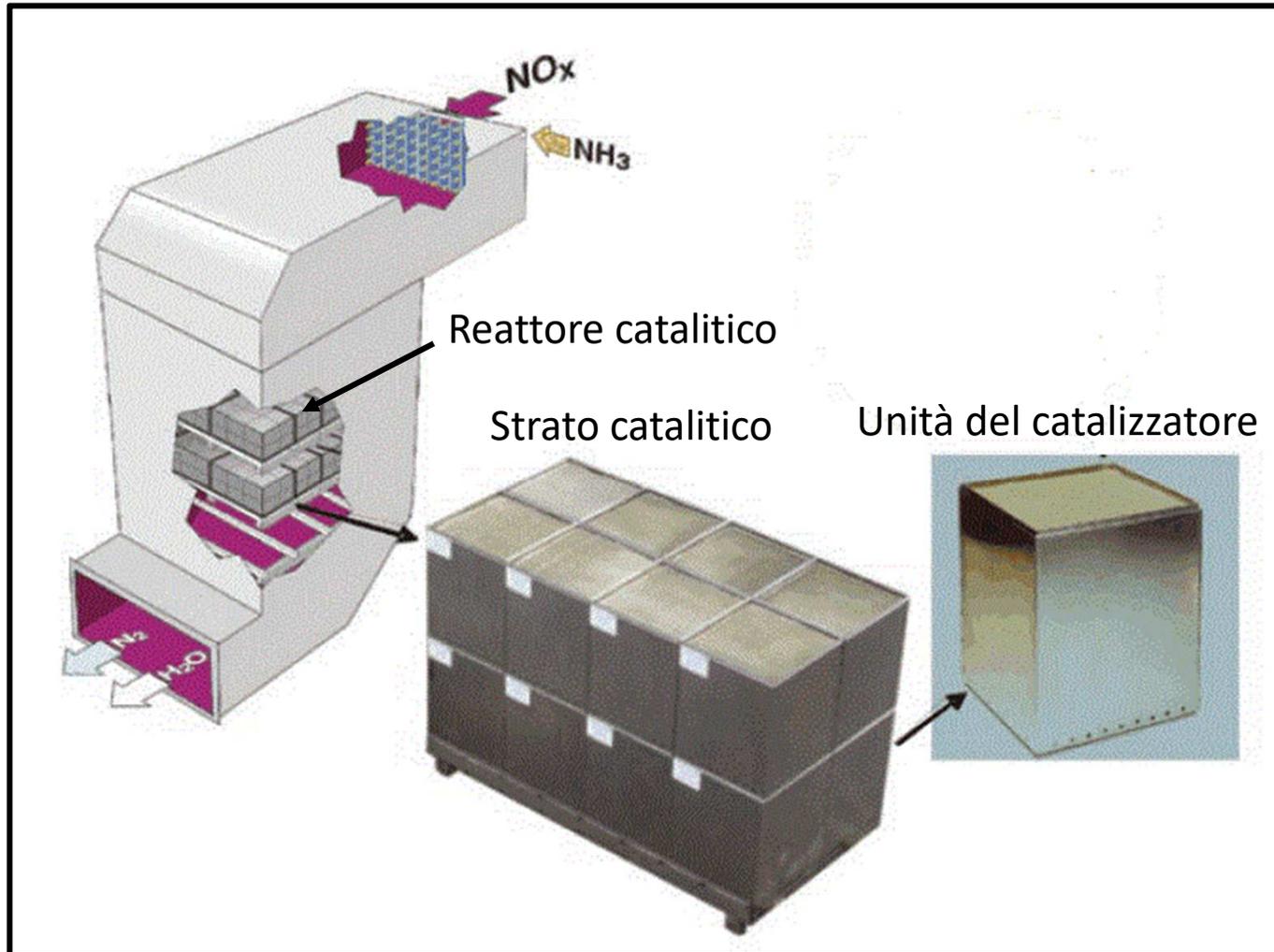


Previsione di aggiunta di strati catalitici



Configurazione 2+1 del reattore catalitico

Struttura del reattore catalitico



Gestione del reattore catalitico: parametri influenti



Piano di gestione del reattore catalitico: obiettivi

Il piano di gestione deve essere finalizzato al conseguimento dei seguenti obiettivi:

- ✓ **Mantenimento delle performance ottimali di abbattimento degli NO_x;**
- ✓ **Rispetto del limite stabilito per la concentrazione di ammoniaca nei gas combusti (ammonia slip), uscenti dal reattore DeNO_x;**
- ✓ **Ripristinare la quota parte di reattività catalitica persa a causa della disattivazione.**

Determinazione del potenziale del reattore catalitico: il ruolo del fattore di bloccaggio

- La pianificazione della gestione del catalizzatore e le relative operazioni di aggiunta o sostituzione degli strati catalitici sono incentrate sull'attività di monitoraggio del potenziale del reattore (RP_{cat}).

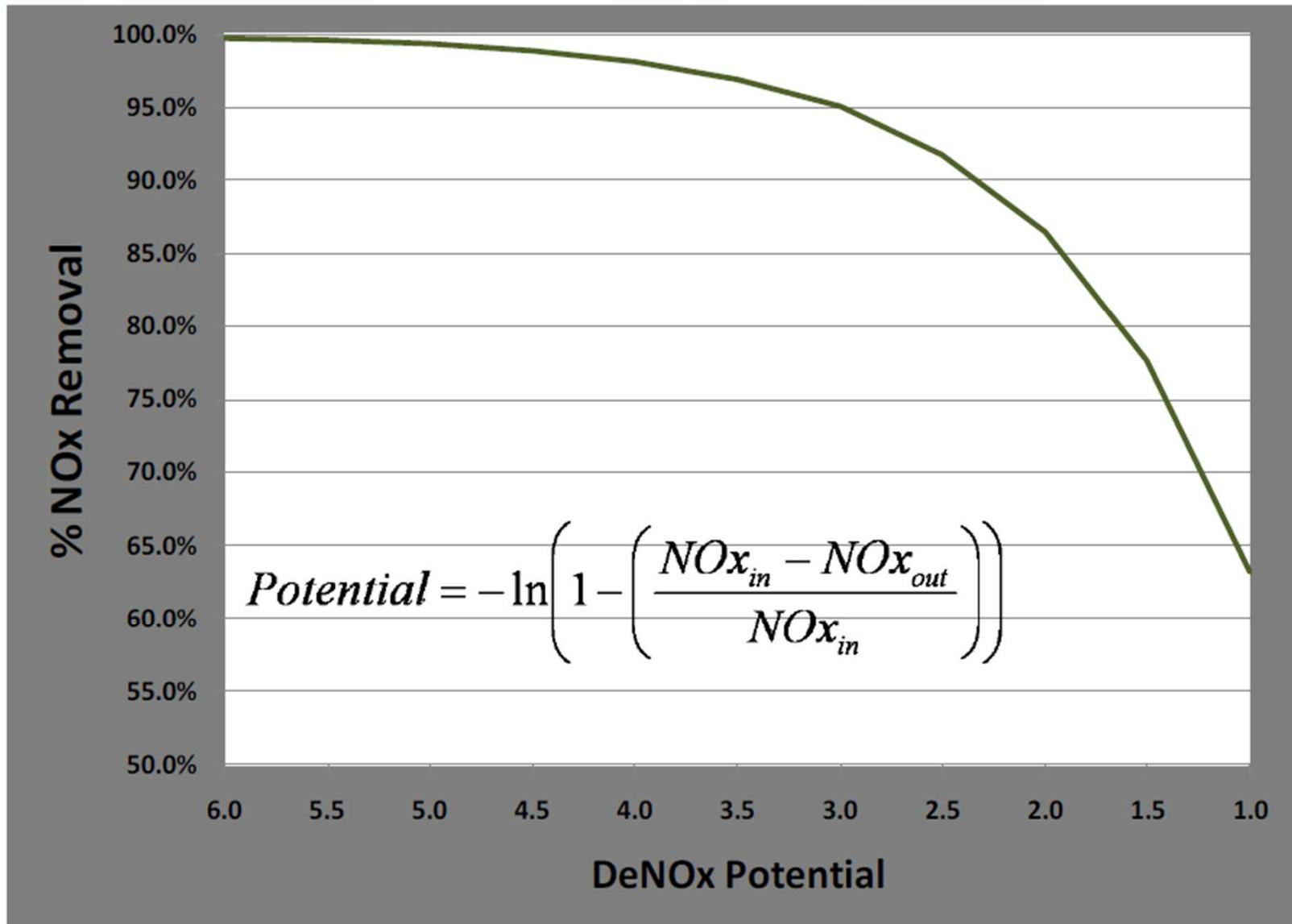
$$\bullet RP_{cat} = \sum_{layer_i=1}^N RP_i = \sum_{layer_i=1}^N \frac{k_i \cdot A_{layer_i} \cdot (1 - B_i)}{Q_{gas}} = \sum_{layer_i=1}^N \frac{k_i \cdot (1 - B_i)}{AV_{layer,i}}$$

In cui:

- k_i rappresenta l'attività catalitica iniziale dell'*i*-esimo strato;
- $AV_{layer,i}$ rappresenta il valore della velocità d'area dell'*i*-esimo strato $\rightarrow AV_{layer,i} = Q_{gas,i}/A_{layer,i}$;
- B_i rappresenta il fattore di bloccaggio dell'*i*-esimo strato (parametro adimensionale), che tiene conto delle possibili occlusioni dei canali intraparticellari della matrice catalitica.

- B_i è ricavabile dalla seguente equazione: $\frac{k_i \cdot (1 - B_i)}{AV_{layer,i}} = -\ln(1 - \eta_{NO_{x_i}})$

Diagramma RP/ η_{NOx}



Monitoraggio e misura del potenziale del reattore

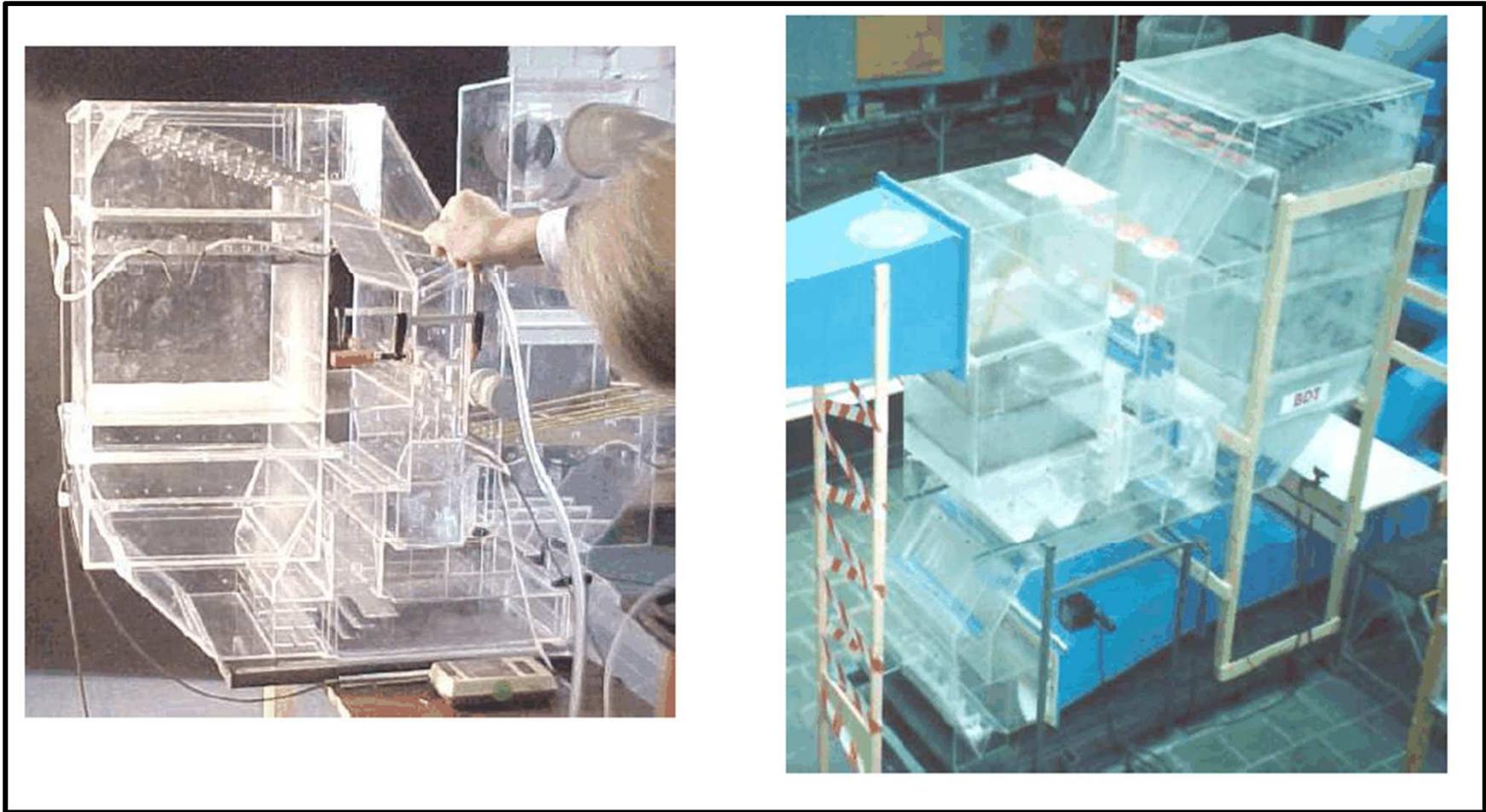
Il monitoraggio e la misura del potenziale del reattore catalitico sono effettuati mediante:

- 1) Prove sperimentali in laboratorio servendosi di un impianto pilota;**
- 2) Campagne di misura “in situ”, cioè durante l’esercizio del reattore catalitico (soluzione più affidabile e maggiormente utilizzata).**

Determinazione di RP mediante prove sperimentali in laboratorio

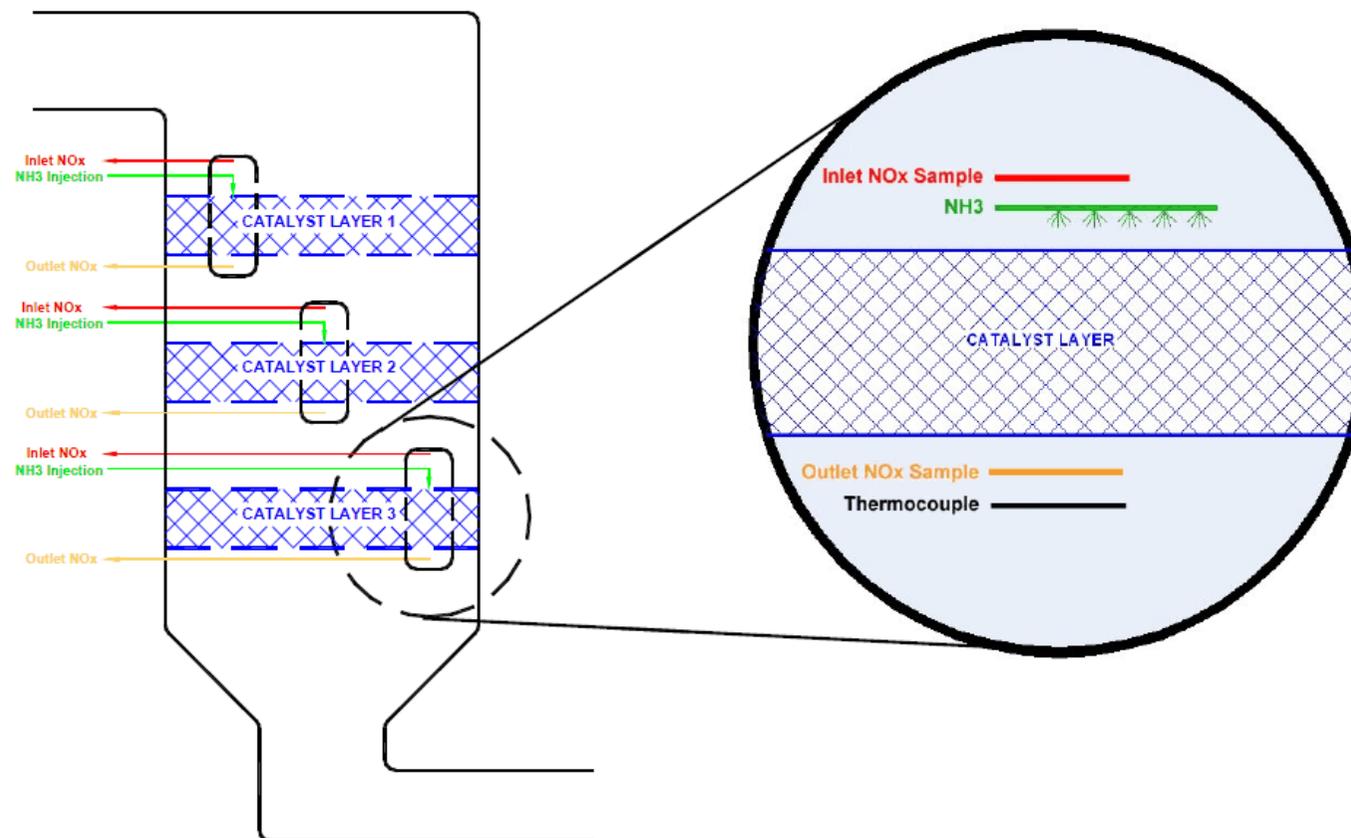
- Possono essere eseguite solamente durante le fermate dell'impianto DeNO_x, prelevando un campione del catalizzatore dagli strati catalitici;
- Consentono di analizzare le proprietà chimico-fisiche dello strato catalitico;
- La principale difficoltà del metodo risiede nel fatto che devo stimare con accuratezza il fattore di bloccaggio B (blockage factor) per limitare errori nella misura di RP.

Impianti pilota per prove sperimentali in laboratorio



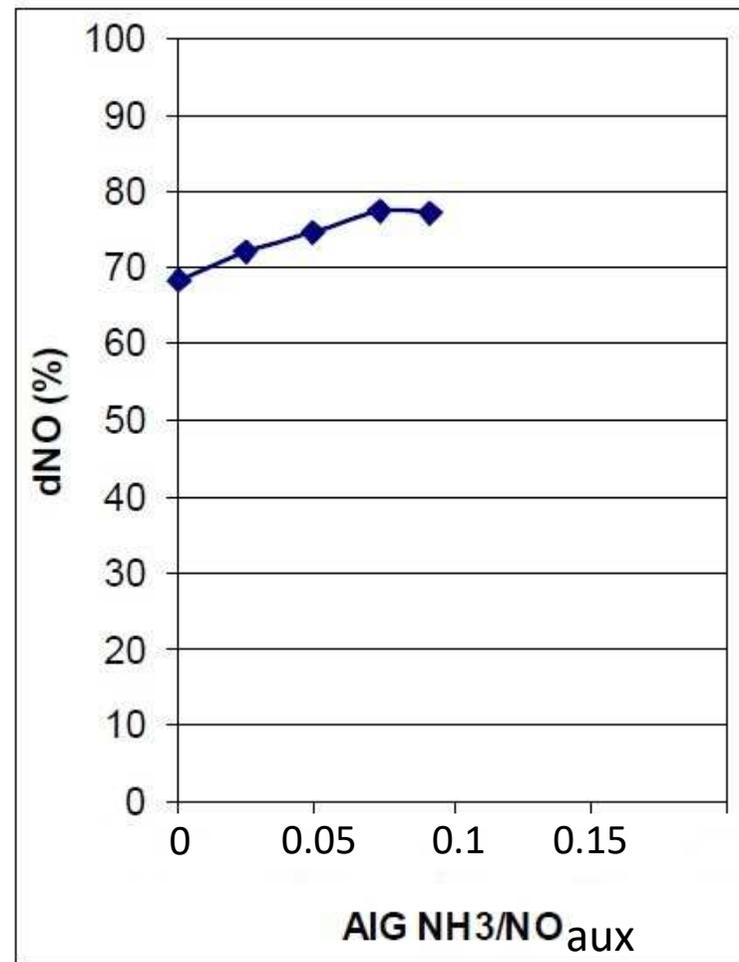
Determinazione di RP mediante misure “in situ”

- Si monitora in tempo reale il valore di RP (durante l’esercizio del reattore catalitico) mediante dei test (ripetuti ogni 2 ore circa);
- A monte di ogni strato catalitico viene posizionata una griglia di iniezione ausiliaria di NH_3 ;
- **Steps della misura di RP (reactor potential):**
 - 1) Si misura $\Delta\text{NO}_{\text{Xi}}$ (rendimento di rimozione del singolo strato) mediante gli analizzatori di NO_x (posti in ingresso ed in uscita dallo strato) senza alimentare NH_3 con la griglia ausiliaria (**NH_3 viene alimentata solamente dall’AIG principale**);
 - 2) Successivamente si alimenta l’ammoniaca con la griglia di iniezione ausiliaria, mantenendo costante l’alimentazione della portata di NH_3 erogata dall’AIG e si valuta il valore di $\Delta\text{NO}_{\text{Xi}} \rightarrow (\Delta\text{NO}_{\text{Xi}} = f(\text{NH}_3)_{\text{griglia ausiliaria}})$;
 - 3) Quando si raggiunge il valore massimo di $\Delta\text{NO}_{\text{Xi}}$ si calcola RP del singolo strato, attraverso la seguente equazione $\rightarrow \text{RP}_i = -\ln(1 - \Delta\text{NO}_{\text{Xi}})$;



Misura in situ: esempio di diagramma dell'andamento del rendimento di abbattimento dello strato catalitico

Catalyst Layer 1



- ΔNO_x maximum = 77.3%

Determinazione del potenziale del reattore: considerazioni

- La misura “in situ” di RP presenta la difficoltà di stabilire con esattezza il valore della portata di NH_3 , alimentata dalla griglia ausiliaria, corrispondente al valore massimo di rimozione degli NO_x del singolo strato catalitico;
- Infatti, una frazione della portata di NH_3 , alimentata agli strati catalitici superiori, potrebbe diffondere nello strato catalitico sottostante (ammoniaca che non ha reagito), alterando il valore della portata corrispondente al valore massimo di η_{NO_x} dello strato a valle;
- La misura “in situ” consente di valutare in tempo reale le performance di abbattimento degli NO_x .

Dimensionamento di un reattore catalitico per centrale termoelettrica a vapore

Dati di partenza:

- \mathbf{m}_{fuel} : consumo di combustibile (kg/h);
- $\mathbf{NO}_{\text{Xinlet}}$: concentrazione degli ossidi di azoto in ingresso al catalizzatore (mg/Nm^3);
- $\mathbf{NO}_{\text{Xoutlet}}$: concentrazione degli NO_x in uscita dal catalizzatore (mg/Nm^3) \rightarrow viene fissata in base ai limiti di legge;
- **Slip NH_3** : concentrazione di ammoniaca nei fumi (ppmvd);
- **% S**: tenore di zolfo nel combustibile (valore percentuale);
- $\mathbf{T}_{\text{gas,inlet}}$: temperatura dei fumi in ingresso al catalizzatore ($^{\circ}\text{C}$);

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{NO}_{\text{Xinlet}} \\ \mathbf{NO}_{\text{Xoutlet}} \end{array} \right\} \Rightarrow \eta_{\text{NO}_x}$$

Calcolo del volume del reattore catalitico

$$\triangleright Vol_{cat} = 2,81 \cdot Q_B \cdot \eta_{adj} \cdot slip_{adj} \cdot NO_{X_{adj}} \cdot S_{adj} \cdot T_{adj} \rightarrow$$

U.S. EPA:
Environmental
Protection
Agency

Q_B (potenza massima fornita dal combustibile): $HHV \cdot m_{fuel} \Rightarrow (Btu / h)$

$$\eta_{adj} = 0,2869 + (1,058 \cdot \eta_{NO_x})$$

$$Slip_{adj} = 1,2835 - (0,0567 \cdot slip_{NH_3}) \Rightarrow (2 ppmvd \leq slip_{NH_3} \leq 5 ppmvd)$$

$$NO_{X_{adj}} = 0,8524 + (0,3208 \cdot NO_{X_{inlet}})$$

Tetto sull'ammonia slip

$$S_{adj} = 0,9636 + (0,0455 \cdot S)$$

$$T_{adj} = 15,16 - (0,03937 \cdot T_{gas_{inlet}}) + (2,74 \cdot 10^{-5} \cdot T_{gas_{inlet}}^2)$$

Determinazione dell'area del catalizzatore

$$A_{catalyst} (m^2) = \frac{Q_{gas}}{v_{gas}} \Rightarrow \text{Area del catalizzatore (sezione di passaggio)}$$

In cui:

- Q_{gas} : rappresenta la portata volumetrica dei gas combusti (m^3/s);
- v_{gas} : rappresenta la velocità dei gas combusti (generalmente compresa tra 5-7 m/s);

➤ L'area del reattore catalitico (A_{SCR}) coincide con la sezione del condotto fumi e pertanto è maggiorata rispetto all'area del catalizzatore (si deve tener conto degli ingombri degli alloggiamenti necessari per la corretta installazione del catalizzatore).

Determinazione del numero degli strati catalitici e della loro altezza

$$n_{layer} = \frac{Vol_{catalyst}}{h'_{layer} \times A_{catalyst}} \Rightarrow n_{layer} \text{ (numero degli strati catalitici) viene arrotondato per eccesso}$$

In cui:

- h'_{layer} = indica un'altezza nominale dello strato pari a 0,94 m;

$$h_{layer} = \left[\frac{Vol_{catalyst}}{n_{layer} \times A_{catalyst}} \right] + 1 \Rightarrow \text{Altezza dello strato catalitico}$$

$$n_{total} = n_{layer} + n_{empty} \Rightarrow \text{Numero degli strati catalitici (viene incrementato di un'unità per tenere conto degli strati, che verranno aggiunti in futuro per mantenere inalterate le performance del catalizzatore)}$$

$$h_{SCR} = n_{total} \times (c_1 + h_{layer}) + c_2 \Rightarrow \text{Altezza complessiva del reattore catalitico (tiene conto delle piastre di supporto per la sua collocazione e delle trombe acustiche per rimuovere i depositi di solfati di ammonio, etc.)}$$

- c_1 e c_2 sono due costanti, che nella pratica industriale assumono i valori rispettivamente di 7 e 9