

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

## **Attività e disattivazione di catalizzatori DeNO<sub>x</sub> della Centrale Termoelettrica A2A Energiefuture di San Filippo del Mela (ME)**



### **Relatore**

Prof.ssa Barbara Onida

### **Corelatore**

Prof.ssa Siglinda Perathoner

### **Tutori aziendali**

Ing. Saverio Italiano

Ing. Sebastiano Bucolo

### **Candidato**

*Claudio Minniti*

Novembre 2018



# Indice

Obiettivo della tesi .....	7
Capitolo 1: Stato dell'arte .....	8
1.1 Introduzione .....	8
1.2 Ossidi di azoto .....	9
1.3 Reattore catalitico DeNOx SCR.....	10
1.3.1 Riduzione catalitica selettiva (SCR) .....	10
1.4 Configurazione impianto DeNOx SCR.....	13
1.4.1 High-Dust .....	14
1.4.2 Tail-End.....	14
1.4.3 Low-Dust.....	15
1.5 Configurazione e materiale dei catalizzatori .....	15
Capitolo 2: Impianto di San Filippo del Mela.....	17
2.1 Centrale Termoelettrica di San Filippo del Mela .....	17
2.2 Tecnologie per la riduzione degli ossidi di azoto.....	20
2.2.1 Tecnologia FGR .....	20
2.2.2 Combustione a due stadi: Metodo BOOS .....	21
2.3 Impianto di denitrificazione (DeNOx) .....	22
2.3.1 Configurazione impianto DeNOx .....	22
2.3.2 Dimensionamento e criteri del progetto .....	23
2.4 Descrizione generale del processo di denitrificazione .....	23
2.5 Tipologia di catalizzatori utilizzati nell'impianto .....	25
Capitolo 3: Tecniche utilizzate per la caratterizzazione dei catalizzatori .....	28
3.1 Diffrazione a Raggi X (XRD) .....	28
3.2 Determinazione area superficiale (metodo BET).....	30
3.3 Microscopia elettronica a scansione (SEM-EDX) .....	33
3.4 Spettroscopia IR .....	35
3.5 Analisi termogravimetrica (TGA).....	37
Capitolo 4: Risultati sperimentali e discussioni .....	38
4.1 Preparazione dei campioni .....	38
4.2 Diffrattometri a raggi X (XRD) .....	39
4.3 Metodo BET .....	42
4.4 Analisi SEM-EDX.....	45
4.5 Spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FTIR).....	52
4.6 Analisi termogravimetrica.....	55

Capitolo 5: Studio delle performances dell'impianto DeNOx del Gruppo 2 .....	59
Capitolo 6: Conclusioni.....	68
Bibliografia.....	70
<i>Ringraziamenti</i> .....	72





## Obiettivo della tesi

Questa tesi è stata incentrata su due aspetti: a) Caratterizzazione di elementi di catalizzatori industriali supportati su monolita ceramico scaricati dall'impianto di denitrificazione del Gruppo 2 della Centrale Termoelettrica A2A Energiefuture di San Filippo del Mela dopo circa 10 anni di utilizzo; b) Prove di abbattimento degli NO<sub>x</sub>, eseguite nel sito industriale, degli stessi catalizzatori attivi. Si tratta di catalizzatori monoliti a nido d'ape (honeycomb) costituiti principalmente da ossido di Titanio, ossido di Vanadio e ossido di Tungsteno. Sono stati eseguiti test di caratterizzazione di tipo XRD, BET, FTIR, Raman, SEM-EDX e TGA in modo da poter verificare cambiamenti morfologici e strutturali. Inoltre, si è preso in considerazione un periodo di funzionamento dell'impianto in modo da poter valutare l'efficienza di abbattimento degli NO<sub>x</sub>. Si sono effettuate prove di abbattimento variando i parametri di conduzione dell'impianto quali portata di aria comburente, che incide sull'eccesso d'aria presente in camera di combustione, e numero di sistemi BOOS in servizio.



**Figura 1:** Unità di generazione termoelettrica della Centrale di San Filippo del Mela.

# Capitolo 1: Stato dell'arte

## 1.1 Introduzione

Le piogge acide e lo smog della città, prodotti principalmente da inquinanti atmosferici come SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e composti organici volatili, sono tra i più gravi problemi ecologici del mondo in quanto causano cambiamenti irreversibili negli ecosistemi terrestri e acquatici.<sup>[1]</sup> Negli anni sono stati fatti grandi sforzi per limitare le emissioni di tali inquinanti attraverso l'applicazione diffusa dei metodi disponibili ed attraverso lo sviluppo di nuove tecnologie.<sup>[2]</sup> Gli ossidi di azoto fanno parte del ciclo naturale e sono dei costituenti permanenti dell'atmosfera. Essi derivano principalmente da processi naturali ai quali contribuiscono attivamente le condizioni meteorologiche e biologiche (fulmini, raggi ultravioletti) a cui si aggiungono le emissioni dovute alla combustione di combustibili fossili in autovetture e in fonti fisse, ad esempio caldaie industriali, centrali elettriche, inceneritori di rifiuti ecc. Gli NO<sub>x</sub> rappresentano un pericolo per la salute dell'uomo e dell'ambiente in quanto possono provocare: piogge acide, smog fotochimico, malattie del sistema respiratorio ecc.

La Centrale Termoelettrica di San Filippo del Mela utilizza la tecnologia SCR (selective catalytic reduction) per l'abbattimento degli ossidi di azoto, tale tecnica risulta essere la più efficace per il controllo delle concentrazioni degli NO<sub>x</sub>. In particolare, viene utilizzata la configurazione High-Dust in cui il reattore SCR è posto a monte del precipitatore elettrostatico, per questo motivo, il layer catalitico è esposto all'azione meccanica di un'elevata concentrazione di polveri derivanti dalla combustione. Queste ceneri sono costituite da varie specie inorganiche quali metalli alcalini, alcalini terrosi, Si, Al e S che possono depositarsi in corrispondenza della superficie del catalizzatore provocandone la riduzione dell'attività catalitica e portando, nel

tempo, alla disattivazione. Il tempo di vita del catalizzatore risulta essere un fattore fondamentale per l'economicità del processo.

## 1.2 Ossidi di azoto

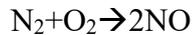
Con il termine NO<sub>x</sub> si indica un'ampia gamma di molecole costituite da azoto e ossigeno, le cui forme principali sono:

-Monossido di azoto (NO)

-Biossido di azoto (NO<sub>2</sub>)

-Ossido nitroso(N<sub>2</sub>O)

<sup>[3]</sup> La maggior parte degli NO<sub>x</sub> è prodotta durante processi di combustione (**thermal NO<sub>x</sub>**) attraverso l'ossidazione di atmosfera di azoto ad elevate temperature:



In particolare, a contatto con l'aria, il monossido di azoto si trasforma in biossido di azoto che, essendo più denso dell'aria stessa, rimane al livello del suolo.  $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$

In elevate concentrazioni NO<sub>2</sub> è estremamente tossico e causa seri danni agli esseri viventi, all'ambiente e a molti materiali.

Generalmente gli NO<sub>x</sub> sono costituiti da 95% di NO e 5% di NO<sub>2</sub>, altri tipi di NO<sub>x</sub> sono prodotti dall'ossidazione dell'azoto organico presente nel carburante (**fuel NO<sub>x</sub>**) e dalla reazione tra azoto atmosferico, N<sub>2</sub>, con radicali tipo C, CH e CH<sub>2</sub> derivati dalla combustione (**prompt NO<sub>x</sub>**). Questi ultimi, si formano nella prima fase della combustione, in particolare, si ha la formazione di NH (azoto mono-idruro), HCN (acido cianidrico), H<sub>2</sub>CN (di-idrogeno cianuro) e CN<sup>-</sup> (cyano radical) che può ossidarsi a NO.

L'NO<sub>2</sub> è tra gli ossidi di azoto l'unico ad avere rilevanza tossicologica, è infatti un'irritante delle vie respiratorie e degli occhi, tale gas è in grado di combinarsi con l'emoglobina modificandone le proprietà chimiche e fisiologiche con formazione di metaemoglobina che non è più in grado di

trasportare ossigeno ai tessuti. Per tutti questi motivi sono state approvate delle norme per la regolazione delle emissioni degli NOx.

### **1.3 Reattore catalitico DeNOx SCR**

<sup>[4]</sup> Le tecnologie catalitiche sono quelle più utilizzate per l'abbattimento degli NOx grazie al loro basso costo ed elevata efficacia. In particolare, ad oggi, il miglior bilanciamento tra costo ed efficacia viene raggiunto attraverso l'utilizzo della tecnologia DeNOx SCR. Tale tecnologia è stata utilizzata per la prima volta in Giappone nel 1970 per poi essere stata ampiamente applicata in tutto il mondo.

Il reattore catalitico DeNOx SCR ha lo scopo di ridurre le emissioni degli ossidi di azoto (NOx) che rappresentano gli inquinanti principali dell'aria. Il sistema più utilizzato per l'abbattimento degli NOx è quello a "secco", tramite il quale, per mezzo di un reagente (es. ammoniaca o urea) si trasformano gli ossidi di azoto in azoto gassoso. In generale vi sono due sistemi:

-Riduzione catalitica non selettiva (SNCR)

-Riduzione catalitica selettiva (SCR)

L'impianto SCR ha un'efficienza che può superare il 95%, può essere alimentato con qualsiasi tipo di combustibile e non porta al formarsi di nessun tipo di prodotto che non sia azoto molecolare.

#### **1.3.1 Riduzione catalitica selettiva (SCR)**

<sup>[5]</sup> La riduzione catalitica selettiva è la conversione selettiva degli ossidi di azoto ad azoto gassoso, in presenza di ossigeno gassoso e di un agente

riducente (fig.2). Le reazioni avvengono ad alta temperatura, in presenza dei riducenti quali CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e in presenza di catalizzatori a base Pt.

<sup>16,71</sup> Nel caso di utilizzo di NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-SCR) si impiegano in genere catalizzatori a base di ossidi di vanadio, tungsteno, molibdeno, titanio o cromo. In particolare la capacità “selettiva” dell’ammoniaca si riferisce alla reazione diretta con NO invece di essere ossidata dall’ossigeno dell’aria. In questo caso, le temperature di esercizio sono comprese tra 300-450°C. L’ammoniaca presenta però diversi svantaggi: il suo rilascio in atmosfera favorisce depositi acidi e il processo d’eutrofizzazione. L’impatto dei depositi acidi può essere significativo, può avere effetto sugli ecosistemi acquatici, danni a foreste, campi e altre vegetazioni. L’eutrofizzazione può provocare la riduzione della qualità delle acque e conseguenti impatti ambientali tra cui la diminuzione di biodiversità, cambiamenti nella composizione delle specie ed effetti tossici. L’ammoniaca contribuisce inoltre alla formazione di particolato, un inquinante aereo molto pericoloso per l’uomo.

Le reazioni che caratterizzano il processo NH<sub>3</sub>-SCR sono:



La reazione 1 procede rapidamente sul catalizzatore, la cui presenza, accelera le reazioni di conversione a temperatura intorno ai 400°C con efficienza di rimozione degli NO<sub>x</sub> dal 60 al 90%. Le reazioni 2 e 3 rivestono un ruolo secondario nel processo SCR date le basse percentuali di NO<sub>2</sub> (5%) nei fumi di combustione.

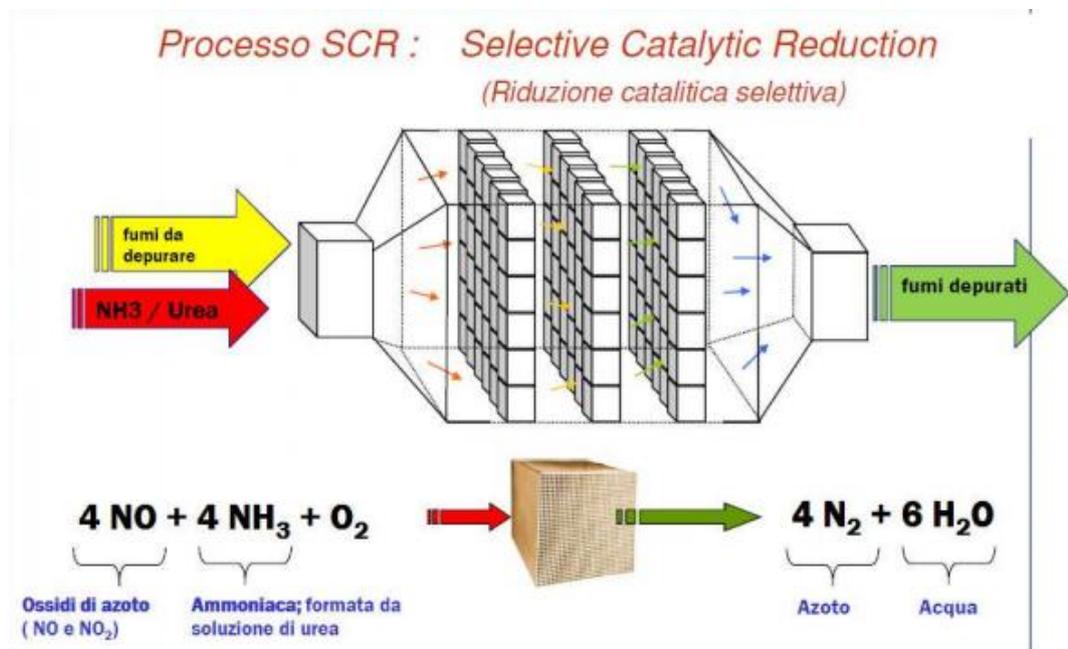
Nel caso di utilizzo di combustibili contenenti zolfo, come ad esempio carbone, olio combustibile, petrolio, durante il processo di combustione, si ha la produzione di SO<sub>2</sub> che a contatto con i catalizzatori può essere sottoposto ad un processo di ossidazione che porta alla formazione di SO<sub>3</sub> attraverso la reazione:  $\text{SO}_2+1/2\text{O}_2\rightarrow\text{SO}_3$

Si tratta di una reazione altamente indesiderata in quanto SO<sub>3</sub> reagisce con l’acqua presente nel gas e con l’ammoniaca non reagita all’interno dei gas di combustione formando acido solforico e solfati di ammonio (NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). In particolare, i solfati di ammonio possono depositarsi e accumularsi in corrispondenza della superficie del catalizzatore andando a

ridurre le prestazioni in termini di riduzione degli NOx, causare ostruzioni, perdite di carico e seri problemi di corrosione nelle attrezzature a valle del processo.

Il processo SCR presenta un certo costo dell'impianto in quanto necessita di:

- Un sistema catalitico;
- Un sistema di iniezione di ammoniaca;
- Un impianto di stoccaggio dell'ammoniaca.

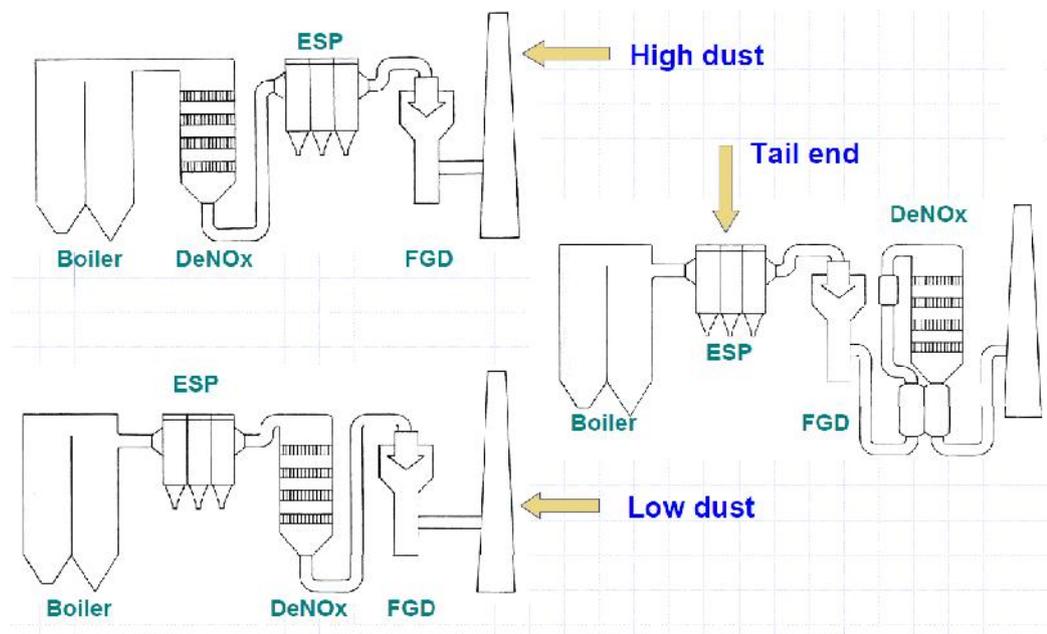


**Figura 2:** Processo di riduzione catalitica selettiva.

## 1.4 Configurazione impianto DeNOx SCR

[8] Tipicamente vengono utilizzate tre possibili configurazioni per l'impianto DeNOx SCR a seconda delle condizioni del gas di caldaia, della richiesta di rimozione degli NOx, del tipo di combustibile ecc (fig. 3):

- High-Dust
- Low-Dust
- Tail-End



**Figura 3:** Tipologie di configurazione dell'impianto SCR

**ESP**= precipitatore elettrostatico

**FGD**= desolforizzazione del gas di caldaia

### **1.4.1 High-Dust**

L'SCR High-Dust tratta il gas all'uscita dalla caldaia, quindi con un elevato contenuto di polveri. In questo caso i gas di scarico sono sufficientemente caldi per la reazione catalitica e non necessitano di re-riscaldamento creando beneficio al bilancio energetico dell'impianto. I problemi di questa configurazione sono legati all'elevato contenuto di polvere nei gas di scarico che porta ad un aumento della velocità di degradazione del catalizzatore a causa di avvelenamento, intasamento ed erosione.

### **1.4.2 Tail-End**

In questo caso l'SCR viene applicato nello step finale del trattamento dei gas di scarico. Generalmente questa soluzione viene utilizzata quando il gas di scarico contiene una significativa concentrazione di sostanze che possono rapidamente disattivare il catalizzatore. L'SCR Tail-End è posto dopo il sistema di abbattimento del particolato, in questo modo, gli effetti negativi delle ceneri sui catalizzatori sono notevolmente ridotti.

I gas di scarico presentano una temperatura troppo bassa per la reazione catalitica, dunque, vengono riscaldati in due fasi per raggiungere il range di temperature tra 200 e 300°C. La prima fase consiste nell'utilizzare uno scambiatore di calore che recupera il calore dal flusso di gas puliti, nella seconda fase l'aumento della temperatura è dovuto alla combustione alimentata a gasolio o gas.

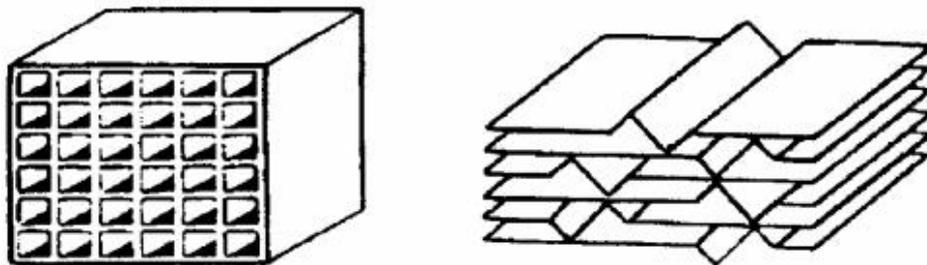
### 1.4.3 Low-Dust

Tramite questa configurazione è possibile eliminare in parte i problemi della configurazione High-Dust in quanto il precipitatore elettrostatico è posto a monte. Ciò permette di ridurre la sollecitazione meccanica sul catalizzatore aumentandone la vita utile. Lo svantaggio è che il processo opera senza riscaldamento supplementare rendendo necessaria l'istallazione di precipitatori per polveri ad alta temperatura peggiorando l'economicità del processo.

## 1.5 Configurazione e materiale dei catalizzatori

In genere vengono utilizzati due tipi di design per i catalizzatori industriali (fig. 4):

- Honeycomb type
- Plate type



**Figura 4:** Differenti configurazioni di elemento catalitico: honeycomb (sinistra), plate (destra).

I primi, sono ottenuti attraverso l'estrusione con pasta ceramica contenente i componenti della matrice solida, acqua e leganti organici. Il diametro dei canali e lo spessore delle pareti dipendono dalla modalità di applicazione in impianto. Presentano una superficie geometrica specifica maggiore di quelli a piastre e ciò aumenta l'efficienza di abbattimento degli NO<sub>x</sub>, hanno una buona resistenza all'erosione e una vita utile maggiore rispetto agli altri. Sono quelli più impiegati in queste applicazioni.

In quelli a piastre il catalizzatore viene depositato su piastre di acciaio inossidabile a rete o preforate. La configurazione sinusoidale delle piastre permette la realizzazione di moduli catalitici attraverso la sovrapposizione di fogli. Tale configurazione permette una minore perdita di carico dei fumi e una minore probabilità di occlusione dei canali, sono però ingombranti e molto costosi.

Nel caso di impianti SCR i catalizzatori possono essere realizzati tramite diversi tipi di materiali, i principali sono:

**-Ossidi di metalli di transizione:** TiO<sub>2</sub> utilizzato come materiale base; vanadio, tungsteno, cromo, molibdeno e rame usati come componenti attivi. Presentano bassi costi e temperature di applicazione nel range 150-450°C. Hanno un'elevata tendenza a rimuovere gli ossidi di azoto ma sono anche promotori dell'ossidazione di SO<sub>2</sub> in SO<sub>3</sub>.

<sup>[9]</sup> In genere quelli più utilizzati sono costituiti da un supporto realizzato in TiO<sub>2</sub> e da V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> e/o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> come componente attiva.

**-Zeoliti:** Sono materiali cristallini, allumino silicati, altamente porosi, utilizzabili tra i 350°C e i 580°C, hanno la peculiarità di rispondere prontamente a veloci variazioni di temperatura. Vengono utilizzati nei processi high- temperature, specialmente scambiate con ioni rame.

## **Capitolo 2: Impianto di San Filippo del Mela**

### **2.1 Centrale Termoelettrica di San Filippo del Mela**

La Centrale Termoelettrica A2A Energiefuture S.p.a è situata nel Comune di San Filippo del Mela (Prov.Messina). Essa è composta da quattro unità di generazione termoelettrica, per una potenza installata lorda complessiva di 960 MW, due impianti fotovoltaici, per un totale di 865 kW. È inoltre presente, ed in fase di sperimentazione, un impianto solare termodinamico di nuova generazione che permette l'accumulo di energia termica derivata dai raggi solari nella sabbia silicea contenuta all'interno di un contenitore termicamente isolato. Il calore così immagazzinato, con stabilità termica di circa sei ore, può essere riutilizzato al bisogno per riscaldare dell'acqua circolante all'interno di serpentine di scambio con produzione di vapore surriscaldato da inviare in turbina a vapore per la successiva produzione di energia elettrica.

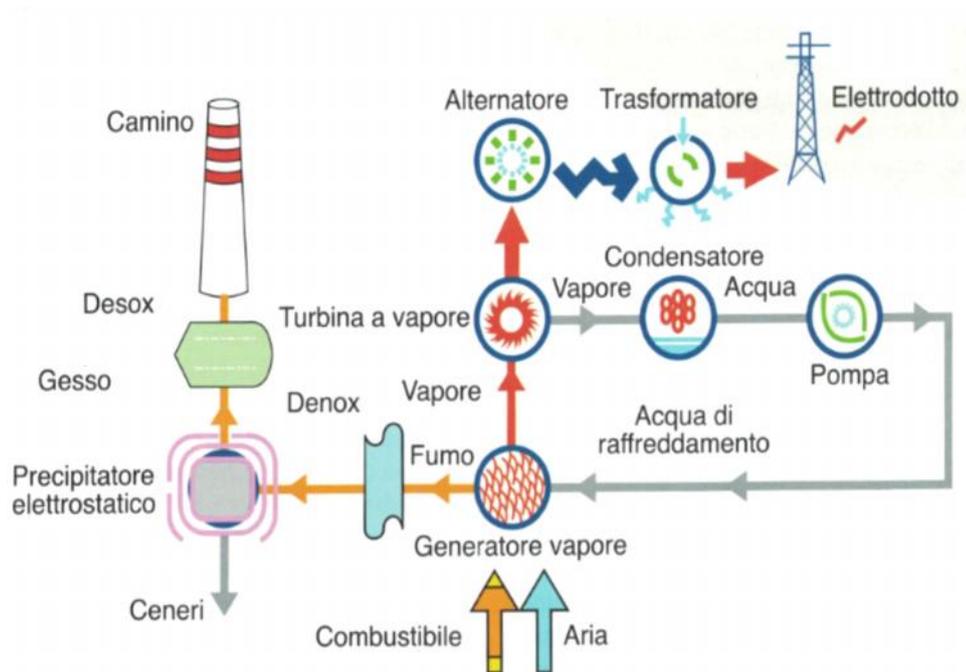
Le quattro unità di produzione termoelettrica, basate su ciclo termico acqua-vapore di tipo rigenerativo, sono divise in:

- due unità da 160 MW ciascuna, denominate Gruppo 1 e Gruppo 2;
- due unità da 320 MW ciascuna, denominate Gruppo 5 e Gruppo 6.

I componenti principali di ciascun gruppo di produzione termoelettrica sono: il generatore di vapore (caldaia), la turbina a vapore accoppiata al generatore elettrico (alternatore), il condensatore di vapore, il ciclo condensato acqua alimento, i riscaldatori d'aria (Ljungstrom), gli impianti di abbattimento delle polveri (Precipitatori Elettrostatici), gli impianti di abbattimento degli NOx (Denitrificatori o Denox) e gli impianti di abbattimento dell'SO<sub>2</sub> (Desolforatori o Desox (fig.5).

In questo lavoro di tesi si è preso in esame il gruppo di produzione da 160MW identificato come SF2. Il generatore di vapore è a circolazione naturale ed è

alimentato con olio combustibile denso (OCD) che viene fatto ossidare all'interno della camera di combustione. La circolazione naturale della miscela acqua-vapore ha origine e viene mantenuta grazie al fenomeno fisico della diminuzione del peso specifico dell'acqua a seguito del suo riscaldamento. Il calore che viene sviluppato dalla combustione dell'olio combustibile viene trasferito all'acqua di alimento che progressivamente si trasforma in vapore ad alta pressione e temperatura, che viene fatto espandere in una turbina a vapore che effettua la trasformazione dell'energia termica e di pressione del vapore in energia meccanica di rotazione. La turbina è suddivisa in tre stadi di espansione (alta, media e bassa pressione) calettati sullo stesso albero, a sua volta collegato rigidamente con il generatore elettrico (alternatore), il quale trasforma l'energia meccanica trasmessa dalla turbina in energia elettrica. Il vapore, dopo aver attraversato i tre stadi della turbina, viene scaricato nel condensatore dove viene riportato allo stato di acqua per alimentare in ciclo chiuso nuovamente la caldaia. La condensazione del vapore avviene mediante scambio termico su fascio tubiero attraversato da acqua prelevata dal mare antistante la Centrale (costa tirrenica). L'energia elettrica trasformata nell'alternatore alla tensione di 15 kV viene successivamente innalzata, mediante dei trasformatori elevatori, al valore di 220 kV per poter alimentare la rete elettrica siciliana. I fumi derivanti dalla combustione in caldaia vengono trattati in impianti di abbattimento, tra cui DeNOx, Precipitatori Elettrostatici e DeSOx per essere convogliati ai camini con le concentrazioni di NOx, polveri ed SO<sub>2</sub> contenuti entro i limiti fissati dalle normative ambientali. In particolare, i valori limite di emissione di inquinanti per i Gruppi 1 e 2 sono stabiliti dal decreto AIA (Autorizzazione Integrata Ambientale) del 2009 e s.m.i. e sono riportati in tabella 1.



**Figura 5:** Ciclo produttivo della centrale.

**Tabella 1:** Limiti delle emissioni gassose per i Gruppi 1 e 2.

<b>PARAMETRO</b>	<b>CONCENTRAZIONE*</b>
<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>200 mg/Nm<sup>3</sup></b>
<b>NO<sub>x</sub></b>	<b>100 mg/Nm<sup>3</sup></b>
<b>Polveri</b>	<b>20 mg/Nm<sup>3</sup></b>
<b>CO</b>	<b>50 mg/Nm<sup>3</sup></b>

\* Per il confronto con i valori limite indicati, i valori misurati devono essere rapportati ad una percentuale di O<sub>2</sub> pari a 3%.

## **2.2 Tecnologie per la riduzione degli ossidi di azoto**

La concentrazione di NO<sub>x</sub> derivante dal processo di combustione è funzione di tre fattori:

- Temperatura di combustione;
- Tipologia di combustibile;
- Stechiometria di combustione (eccesso d'aria).

L'utilizzo di combustibili a basso tenore di composti azotati non ha molta rilevanza pratica in quanto scarsamente disponibili e di costo elevato. La riduzione della temperatura di combustione consente di minimizzare la formazione di NO<sub>x</sub> e può essere ottenuta nella camera di combustione con varie tecniche: accurato controllo del mix aria/combustibile, additivazione di sostanze inerti (acqua, vapore), ricircolazione in camera di combustione di parte dei gas combusti, combustione a due stadi, ecc. In ogni caso va posta molta attenzione nell'utilizzo di tali tecniche in quanto un'eccessiva riduzione della temperatura di fiamma può portare alla formazione di CO e incombusti. In particolare, nella Centrale Termoelettrica di San Filippo del Mela si utilizzano due tecniche: la tecnologia FGR (ricircolazione dei gas combusti) e la combustione a due stadi, in particolare, il metodo BOOS (Burners out of Service).

### **2.2.1 Tecnologia FGR**

Se si preleva una frazione dei gas combusti, tipicamente il 20% a monte del Precipitatore Elettrostatico, quindi ad una temperatura di circa 140°C, e si reimmette in caldaia, si ottiene la riduzione della temperatura di picco e della concentrazione di ossigeno in fiamma. In queste circostanze sono penalizzati sia il meccanismo fuel che il meccanismo termico di formazione degli ossidi

di azoto.

Il ricircolo di una quota eccessiva di gas combusti può portare alcuni inconvenienti:

- aumento nelle emissioni di monossido di carbonio e instabilità di fiamma.
- la re-immissione dei fumi in caldaia richiede energia per il funzionamento dei ventilatori di ricircolo gas e può causare fenomeni corrosivi qualora nel combustibile sia presente zolfo.

Per questi motivi si cerca di limitare entro il 20% la percentuale dei prodotti di combustione ricircolati.

### **2.2.2 Combustione a due stadi: Metodo BOOS**

La combustione a due stadi consiste nel bruciare il combustibile in un primo stadio con una quantità di aria comburente sotto-stechiometrica (combustione primaria) dove la formazione di NO<sub>x</sub> è dunque contenuta ma si ha formazione di CO. Successivamente si completa la reazione di combustione in un secondo stadio fornendo aria secondaria (circa il 10 – 20% dell'aria totale) per l'ossidazione del CO e degli incombusti precedentemente prodotti senza modificare i livelli di NO<sub>x</sub> generatisi in fiamma primaria.

Dal punto di vista tecnologico il frazionamento dell'aria di combustione si può ottenere in almeno tre modi:

- BBF (biased burner firing);
- OFA (Over Firing Air);
- BOOS (burners out of service).

Quest'ultimo, nel caso di installazioni con più bruciatori suddivisi in più livelli, viene attuato regolando i bruciatori inferiori in modo da realizzare condizioni riducenti alla base della fiamma, ed utilizzando i bruciatori superiori in assetto di BOOS (bruciatori spenti) per l'introduzione dell'aria secondaria.

Tale metodologia è utilizzata per tutti i gruppi di produzione della Centrale

Termoelettrica di San Filippo del Mela. Il Gruppo 2, oggetto del presente studio, è dotato di 12 bruciatori suddivisi in tre livelli (quattro per livello), in cui, i quattro bruciatori superiori vengono utilizzati come BOOS.

## **2.3 Impianto di denitrificazione (DeNOx)**

L'impianto di denitrificazione di cui è dotato il Gruppo 2 della Centrale di San Filippo del Mela è stato progettato per trattare il 100% dei fumi di combustione provenienti dalla caldaia alimentata con olio combustibile denso. Gli NOx derivanti dalla combustione, in condizione di massimo carico continuo ed in assetto BOOS, si attestano a circa 400 mg/Nm<sup>3</sup> in uscita dalla caldaia per cui devono essere ridotti al camino a valori inferiori a 100 mg/Nm<sup>3</sup>. In particolare, viene utilizzata la configurazione High-Dust, in cui il denitrificatore si trova subito dopo la caldaia e a monte del pre-riscaldatore aria comburente. In questo modo i gas di scarico sono sufficientemente caldi per la reazione catalitica e non necessitano di ulteriore riscaldamento. Di contro, presentano un elevato contenuto di polveri che porta ad un aumento della velocità di degradazione del catalizzatore a causa di avvelenamento, intasamento ed erosione.

### **2.3.1 Configurazione impianto DeNOx**

L'impianto è costituito da :

- n°1 reattore DeNOx per il trattamento del 100% della portata del gas per sezione termoelettrica;

- Moduli di catalizzatore per n°1 strati e relativi supporti;
- Sistema di iniezione e vaporizzazione dell'ammoniaca;
- Sistemi di soffiatura per n°1 strati di catalizzatore;
- Cabina di alloggiamento strumenti analisi gas, per la misure di NOx ed O a monte ed a valle del singolo reattore;
- Sistema di produzione e dosaggio di ammoniaca gassosa;
- Sistema di soffiatura
- Sistema di campionamento.

### **2.3.2 Dimensionamento e criteri del progetto**

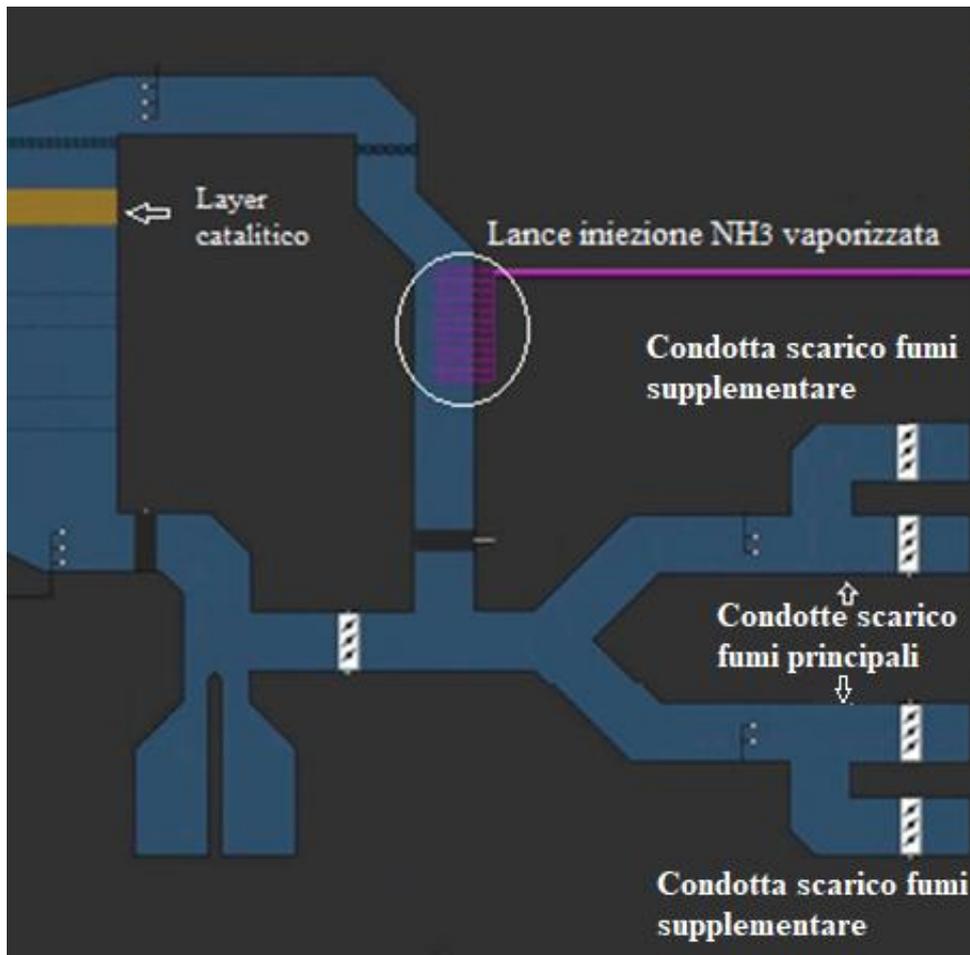
Il sistema di denitrificazione è dimensionato con i seguenti criteri di progetto:

- La portata fumi al CMC (carico massimo continuo) è pari a 450.000 Nm<sup>3</sup>/h;
- La portata fumi al CMT (carico minimo tecnico) è pari a 155.000 Nm<sup>3</sup>/h;
- n° 45 moduli nello strato catalitico (con 72 elementi, sezione pari a circa 62 m<sup>2</sup>);
- Lo strato comprende 20 elementi di prova per i controlli periodici.

### **2.4 Descrizione generale del processo di denitrificazione**

I fumi di combustione, in uscita dal generatore di vapore ad una temperatura variabile nel range tra 330°C-400°C, vengono convogliati verso l'unità di riduzione catalitica degli ossidi di azoto. A tal proposito l'impianto è dotato di condotte di scarico fumi principali e di condotte di scarico supplementari (a monte dell'Economizzatore) che, prelevando i fumi da un ambiente più caldo, consentono la regolazione di temperatura dei fumi ingresso DeNOx

all'interno del citato range in tutte le condizioni di funzionamento. Nella condotta fumi, prima dell'ingresso dei fumi nel reattore catalitico, avviene l'iniezione, a mezzo di lance, dell'ammoniaca gassosa (fig.6) che deriva da un processo di vaporizzazione di idrato di ammonio al 24% (mediante una torre di vaporizzazione).



**Figura 6:** Schematizzazione impianto di denitrificazione.

Il dosaggio di ammoniaca gassosa deve essere eseguito solo al raggiungimento della temperatura di esercizio del catalizzatore ( $> 330\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Un funzionamento a temperature inferiori ( $< 330\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), oltre che a diminuirne la resa, potrebbe portare alla formazione del Bisolfato di Ammonio all'interno del catalizzatore stesso.

I fumi entrano nel reattore catalitico verticale con un flusso discendente e attraversano l'unico strato di catalizzatore installato, del tipo a nido d'ape

(*honeycomb*). In particolare, il reattore è predisposto per contenere altri due strati catalitici. Gli ossidi di azoto NO<sub>x</sub> contenuti nei fumi, attraversando il catalizzatore in presenza di ammoniaca, sono trasformati in azoto molecolare e vapore acqueo.

Per la pulizia del catalizzatore dalle polveri si è previsto un sistema di soffiaggio ad aria calda che consiste nell'utilizzo di tre lance retrattili. La portata di aria è stabilita in modo tale da formare, con l'ammoniaca gassosa, una miscela con concentrazione massima di circa 5% in volume di ammoniaca in aria (il limite inferiore di esplosività della miscela è pari al 15,7%).

## 2.5 Tipologia di catalizzatori utilizzati nell'impianto

I catalizzatori utilizzati nell'impianto DeNO<sub>x</sub> della Centrale Termoelettrica di San Filippo del Mela sono del tipo honeycomb (figure 7 e 8) e presentano la seguente composizione:

-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < 1% (% peso)

-WO<sub>3</sub> < 10,0%

-TiO<sub>2</sub> (anatasio) c.a 80%

-Il resto è rappresentato da piccole percentuali di ossidi strutturali del monolita.

<sup>[4]</sup> La quantità di ossido di vanadio utilizzato è minore dell'1% (w/w) in quanto è responsabile non solo dell'attività del catalizzatore nella riduzione degli NO<sub>x</sub> ma anche dell'ossidazione indesiderata di SO<sub>2</sub> in SO<sub>3</sub> in presenza di combustibili che contengono zolfo. WO<sub>3</sub> viene utilizzato in quantità di c.a 10% (w/w) per aumentare l'attività catalitica e la stabilità termica del catalizzatore. <sup>[10]</sup> La scelta del supporto in TiO<sub>2</sub>- anatasio è la migliore possibile per un sistema catalitico SCR per due principali motivi:

1) TiO<sub>2</sub> risulta essere debolmente e reversibilmente solfatato nelle condizioni

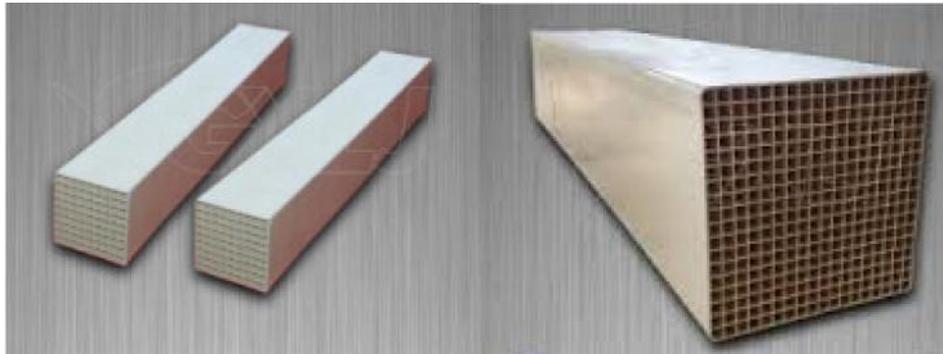
vicine a quelle dell'SCR e, inoltre, la stabilità dei solfati sulla superficie di  $\text{TiO}_2$  risulta essere minore rispetto ad altri materiali utilizzati come ad esempio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ .

2) L'ossido di vanadio presenta una buona dispersione nel supporto in  $\text{TiO}_2$ -anatasio e ciò ne aumenta l'attività catalitica<sup>[11]</sup>.

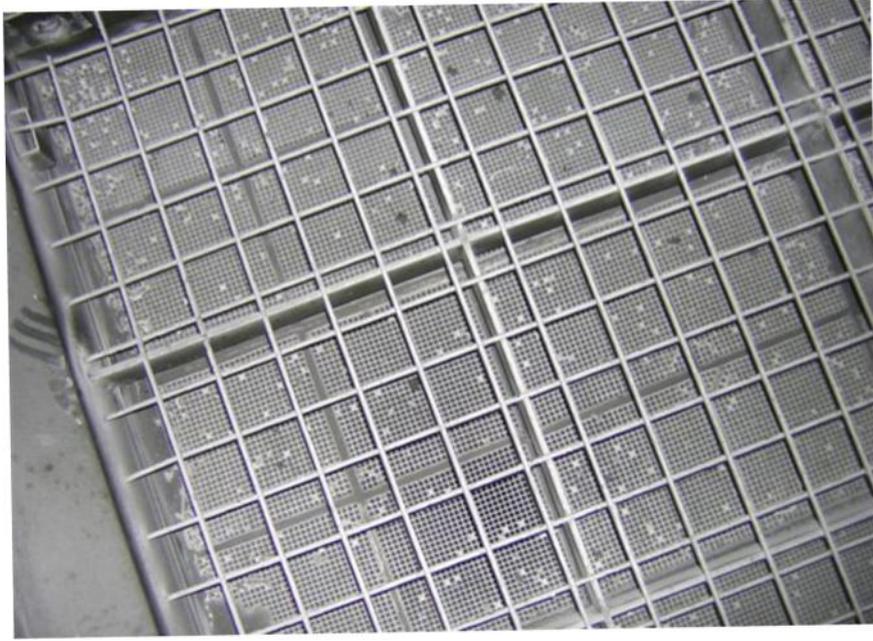
Dunque,  $\text{TiO}_2$ -anatasio è considerato un supporto "attivante".

Il catalizzatore honeycomb contiene inoltre particelle a base di silicati (come piccole sfere o fibre di vetro) che da un lato migliorano la resistenza meccanica dell'elemento catalitico, dall'altro, queste particelle, contengono alcali e cationi di terra alcalina che potrebbero contaminare il catalizzatore agendo come veleni<sup>[12]</sup>.

Ogni elemento di catalizzatore ha una lunghezza di  $1200 \pm 5$  mm, una massa di 11,6 kg e una densità di  $430 \text{ kg/m}^3$ . Il numero di celle per elemento è di  $30 \times 30$  ognuna delle quali presenta un "nominal pitch" di  $4,9 \pm 0,3$  mm. Gli elementi vengono poi raggruppati per costituire il modulo catalitico, in particolare, ogni modulo è costituito da 72 elementi. In totale avremo 45 moduli per layer catalitico. La dimensione di ogni modulo (LxWxH) è pari a  $958 \times 1901 \times 1485$  mm e la massa è di c.a 835 kg.



**Figura 7:** Elementi catalitici honeycomb utilizzati in centrale



**Figura 8:** Layer catalitico dell'impianto preso in esame.

## **Capitolo 3: Tecniche utilizzate per la caratterizzazione dei catalizzatori**

Sugli elementi di catalizzatore prelevati dalla Centrale Termoelettrica sono stati eseguiti test di caratterizzazione di tipo XRD, BET, SEM-EDX, FTIR, TGA e Raman in modo da poter verificare cambiamenti morfologici e strutturali. In particolare, tali test sono stati effettuati sul supporto del monolita e sulle occlusioni presenti nei canali in ingresso e in uscita dell'elemento catalitico.

### **3.1 Diffrazione a Raggi X (XRD)**

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica non distruttiva ampiamente utilizzata per misurare diverse proprietà dei materiali. Le informazioni che si ottengono da una misura diffrattometrica sono essenzialmente due: l'angolo per il quale si verifica il picco di diffrazione di un fascio di raggi X incidenti sulla superficie e l'ampiezza del picco di diffrazione.

<sup>[13]</sup> E' una tecnica usata per l'identificazione e la determinazione qualitativa e quantitativa delle fasi cristalline presenti nelle polveri e nei campioni solidi. La tecnica consente inoltre, mediante software di calcolo più o meno complessi, lo studio strutturale-cristallografico (forma, dimensioni e caratteristiche della cella elementare), nonché l'analisi microstrutturale delle fasi cristalline presenti nel materiale in esame. I raggi X impiegati, infatti, sono radiazioni elettromagnetiche caratterizzate da una lunghezza d'onda confrontabile con la distanza interatomica, e, penetrando in profondità nella materia per effetto del loro basso coefficiente di assorbimento, generano fenomeni di diffrazione che consentono di ottenere informazioni sulle posizioni atomiche e sulla loro natura.

Il principio che sta alla base di questa tecnica analitica è che qualsiasi radiazione elettromagnetica è in grado di interagire con la materia attraverso due processi principali: l'assorbimento e la diffusione.

L'assorbimento consiste nella cessione, totale o parziale, dell'energia posseduta dalla radiazione magnetica al campione analizzato, mentre la diffusione (o scattering) riguarda il cambiamento della direzione di propagazione del fascio di raggi incidente sul campione a causa della sua particolare morfologia. Questo spostamento può essere correlato ad uno scambio di energia, che permette di distinguerlo in scattering elastico o anelastico.

La tecnica della diffrazione di raggi X si basa sulla diffusione elastica coerente, così detta perché il fenomeno macroscopico è la sovrapposizione di tutte le onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi che si trovano sullo stesso piano reticolare. La legge fisica che sta alla base di questa tecnica analitica è quella di Bragg, che matematicamente è espressa dalla relazione:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

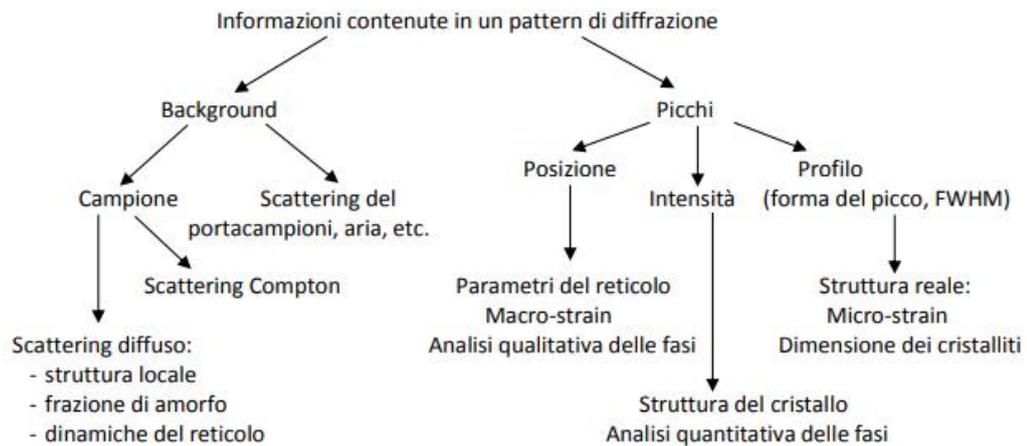
In cui  $\theta$  è l'angolo di incidenza;  $d$  è la distanza tra i piani di atomi (Å);  $\lambda$  è la lunghezza d'onda dei raggi X;  $n$  è un numero intero, caratteristico per ogni piano reticolare del materiale.

Nel nostro caso è stato preso in esame un campione in polvere il quale viene posto nel diffrattometro.

Il risultato finale di un'analisi XRD, è uno spettro di diffrazione o diffrattogramma, costituito da una serie di picchi o riflessi aventi diverse intensità e posizioni angolari relative alle varie fasi cristalline presenti nel campione indagato. Dalla legge di Bragg, nota  $\lambda$  si può ricavare il valore di  $d$  per ciascun valore di  $\sin \theta$  al quale corrisponde un'intensità diversa dal rumore di fondo. I picchi presenti nei diffrattogrammi vengono identificati confrontando i valori di  $d$  misurati con quelli riportati per le sostanze cristalline in tabelle di riferimento.

Lo spettro di diffrazione di un cristallo è una caratteristica fisica fondamentale della sostanza, utile non solo per una sua rapida identificazione ma anche per una completa interpretazione della sua struttura. Questo infatti, mostra le fasi presenti (posizione dei picchi), la concentrazione delle fasi (altezza dei picchi), il contenuto amorfo (andamento e area sottesa al background) e la

dimensione dei cristalliti in relazione alla larghezza e alla forma dei picchi secondo la legge di Scherrer. In figura 9 viene mostrato uno schema che riassume le diverse informazioni che si possono trarre da un diffrattogramma.



**Figura 9:** Schema riassuntivo delle informazioni contenute in un pattern di diffrazione.

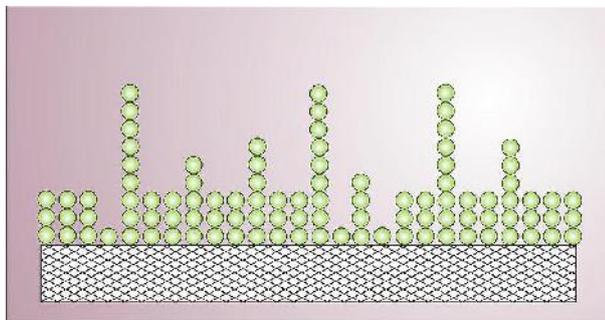
### 3.2 Determinazione area superficiale (metodo BET)

Uno dei parametri che influenza maggiormente le caratteristiche di un catalizzatore solido è la sua area superficiale. L'area superficiale è l'area totale messa a disposizione dalle particelle di materiale contenute nell'unità di massa o di volume (solitamente è espressa in  $\text{m}^2/\text{g}_{\text{CAT}}$  o  $\text{m}^2/\text{mL}$ ). Da questo parametro dipendono le capacità adsorbenti del materiale. L'adsorbimento è un fenomeno superficiale in quanto consiste nella cattura di atomi o molecole da parte della superficie. Tale fenomeno può essere sia di natura fisica che di natura chimica.

Il fisisorbimento è caratterizzato da interazioni deboli, di natura elettrica,

reversibili. Quando una particella è fisisorbita essa non subisce significative alterazioni della struttura elettronica, la particella risulta essere imperturbata, i legami potrebbero cambiare in lunghezza o angoli ma la particella rimane essenzialmente la stessa. Questo fenomeno è ampiamente sfruttato in catalisi, e soprattutto dalle zeoliti, che sono degli ottimi materiali adsorbenti, proprio grazie alla loro elevata area superficiale.

Nel caso di chemisorbimento si hanno legami più forti, veri e propri legami chimici. Spesso si tratta di un fenomeno irreversibile che provoca cambiamenti significativi nella particella che viene chemisorbita. La particella è fortemente perturbata, doppi legami possono diventare singoli e gli angoli possono cambiare completamente. L'adsorbimento viene descritto tramite delle isoterme, che sono curve che riportano la quantità adsorbita in funzione della pressione o della concentrazione, a temperatura costante. Il fenomeno di fisisorbimento non è specifico: esso interessa tutti i siti presenti sul catalizzatore ed è quindi possibile valutare l'area superficiale. L'isoterma di fisisorbimento riveste un'importanza fondamentale, in quanto, nel 1938, i fisici *Brunauer, Emmet e Teller* svilupparono un metodo, oggi riconosciuto universalmente, per calcolare l'area superficiale dei solidi. Il metodo BET consiste nell'adsorbimento di  $N_2$  alla temperatura di azoto liquido (77K). Si utilizza azoto molecolare in quanto esso ha la capacità di effettuare un adsorbimento fisico sulla superficie catalitica. Il modello di adsorbimento fisico BET considera la formazione di vari strati (fig.10), il primo risulta essere governato dalle interazioni adsorbato-superficie mentre gli strati successivi sono governati dall'interazione adsorbato-adsorbato.



**Figura 10:** Esempio di adsorbimento fisico multistrato.

L'area superficiale viene ricavata dalla relazione:

$$A_s = \frac{V_m}{22414} \cdot N_A \cdot \sigma$$

In cui  $V_m$  è il volume del monolayer,  $N_A$  è il numero di Avogadro e  $\sigma$  è l'area di una molecola di azoto, generalmente assunta pari a  $0,162 \text{ nm}^2$ .  $V_m$  viene determinato attraverso l'analisi BET sulla base di alcune assunzioni:

- L'entalpia di adsorbimento del monolayer sia costante (vero se la superficie è uniforme);

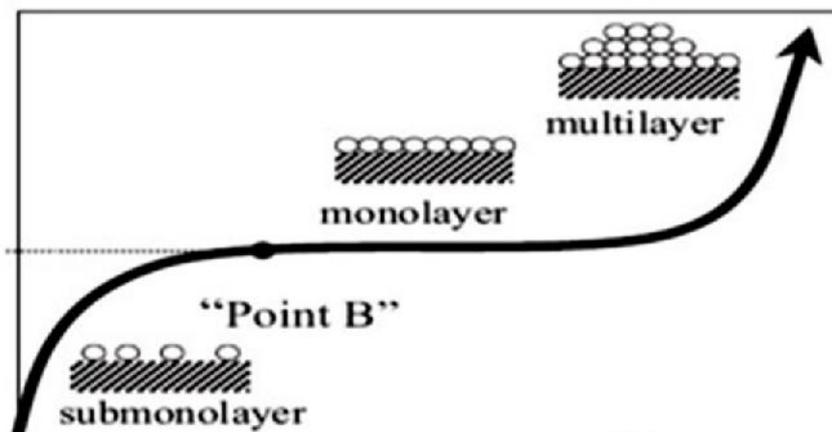
-Le interazioni laterali delle molecole adsorbite siano trascurabili; -In seguito alla formazione del monolayer, le molecole adsorbite agiscono da superficie per la condensazione del multilayer;

-Il calore di adsorbimento del multilayer sia uguale al calore di condensazione, il quale è inferiore a quello di formazione del monolayer.

L'isoterma di fisisorbimento è rappresentabile in un piano cartesiano in cui compare la pressione relativa,  $p/p_0$ , sull'ascissa e il volume di gas adsorbito sull'ordinata, secondo l'equazione:

$$\frac{p}{V_{ads}(p_0-p)} = \frac{1}{V_n \cdot C} + \frac{C-1}{V_n \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

La costante  $C$  è legata alla differenza tra il calore liberato dall'adsorbimento di una molecola di gas sulla superficie e il calore liberato dall'adsorbimento su strati di molecole già adsorbite (condensazione).

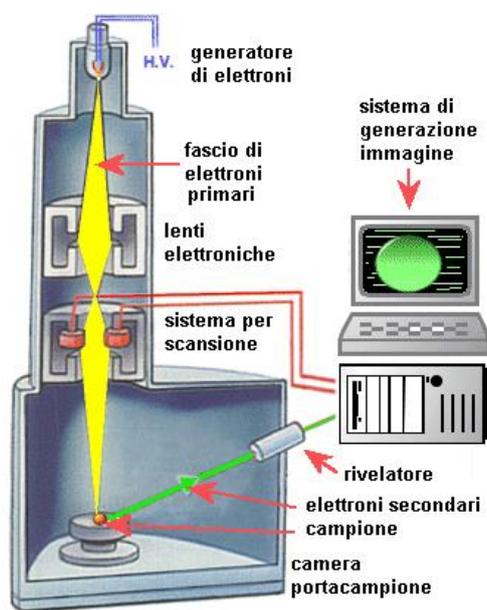


**Grafico 1:** Isoterma B.E.T. ( $V_{ads}$  vs.  $p/p_0$ ).

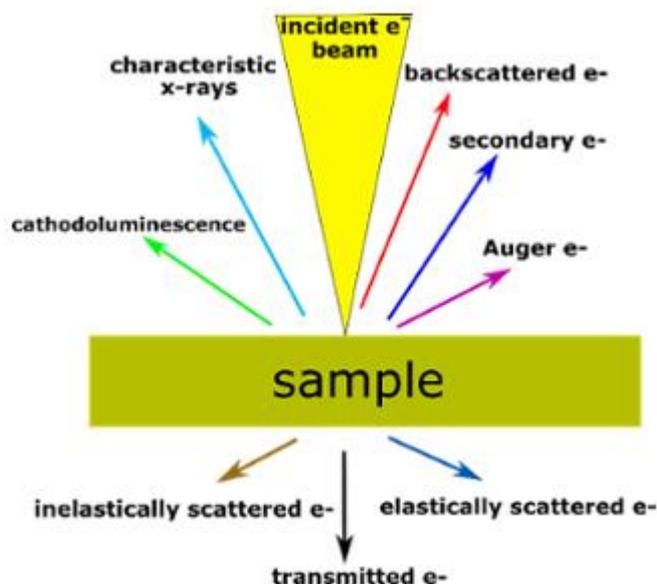
### 3.3 Microscopia elettronica a scansione (SEM-EDX)

<sup>[14]</sup> I microscopi elettronici a scansione (SEM) (fig.11) utilizzano fasci di elettroni per investigare un campione su nanoscala (fig. 12).

Essi permettono di esaminare ed analizzare le caratteristiche microstrutturali ricavando informazioni morfologiche e composizionali del campione catalitico in esame. I principali tipi di segnali rilevati sono gli **elettroni retrodiffusi (BSE)** e gli **elettroni secondari (SE)**. Gli elettroni retrodiffusi producono immagini con un contrasto che contiene informazioni sulle differenze nel numero atomico mentre gli elettroni secondari forniscono informazioni topografiche. Ci sono però numerosi altri segnali che possono essere generati dall'interazione tra gli elettroni e la materia che forniscono ulteriori informazioni sul campione.



**Figura 11:** Rappresentazione di un microscopio elettronico a scansione.



**Figura 12:** Schematizzazione dell'interazione di un fascio elettronico con la materia.

Il SEM è caratterizzato da un'alta risoluzione ottenibile, infatti, è possibile raggiungere una risoluzione spaziale, data dalle dimensioni del pennello elettronico, dell'ordine di 1-5 nm, lo spessore sondato varia da poche decine di nm (elettroni secondari) a qualche  $\mu\text{m}$  dalla superficie (elettroni retrodiffusi). Inoltre il SEM è in grado di fornire immagini con ingrandimento fino a 20000x. Per l'analisi composizionale vengono analizzati i raggi X emessi dal campione sul quale viene focalizzato il fascio elettronico. In questo caso si fa uso di uno strumento che viene accoppiato al SEM e prende il nome di EDX. La generazione di raggi-X nel SEM è un processo in due fasi. Nella prima fase, il fascio di elettroni colpisce il campione e trasferisce una parte della sua energia ai suoi atomi. Questa energia può essere utilizzata dagli elettroni degli atomi per "saltare" su un livello energetico più alto o per "saltare fuori" dall'atomo. Se avviene questa transizione, l'elettrone lascia dietro di sé una vacanza. Le vacanze hanno una carica positiva e, nella seconda fase del processo, attraggono gli elettroni carichi negativamente provenienti da livelli energetici più alti. Quando un elettrone riempie la vacanza di un livello di minor energia, la differenza di energia della transizione può essere rilasciata sotto forma di raggi X. Il raggio-X ha

un'energia rappresentata della differenza di energia tra questi due livelli. Dipende dal numero atomico, che è una proprietà unica di ogni elemento. In questo modo, i raggi X rappresentano un "impronta digitale" di ogni elemento e possono essere utilizzati per identificare i diversi tipi di elementi contenuti in un campione.

L'EDX è una tecnica non distruttiva che richiede poca o nessuna preparazione del campione. L'analisi EDX fornisce spettri con picchi corrispondenti ai diversi elementi che sono presenti nel campione in esame. Ogni elemento risulta essere caratterizzato da picchi energetici caratteristici il cui valore è tabulato. L'EDX può essere utilizzato sia per analisi qualitative (tipologie di elementi) che quantitative (la percentuale di concentrazione di ogni elemento nel campione).

### 3.4 Spettroscopia IR

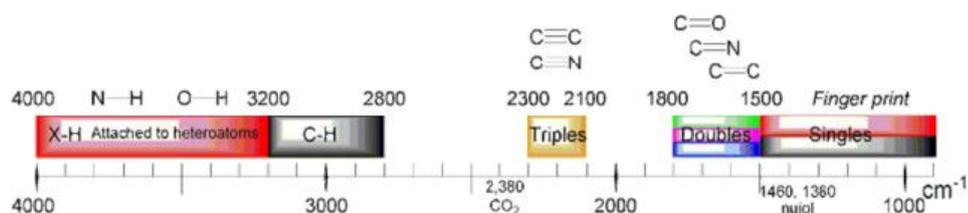
<sup>[15]</sup> La spettroscopia infrarossa o spettroscopia IR è una tecnica spettroscopica di assorbimento normalmente utilizzata nel campo della caratterizzazione dei materiali per lo studio dei legami chimici che si basa sull'interazione fra materia e una radiazione elettromagnetica che appartiene alla regione infrarossa. In un tipico spettro infrarosso (fig. 13) in ascissa troviamo il numero d'onda del fotone incidente, e in ordinata la trasmittanza (o l'assorbanza). In particolare, a seconda della lunghezza d'onda avremo:

- Vicino infrarosso (NIR tra 13000 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ )
- Medio infrarosso (MIR tra 4000 e 200  $\text{cm}^{-1}$ )
- Lontano infrarosso (FIR tra 200 e 10  $\text{cm}^{-1}$ )

La spettroscopia IR è una spettroscopia di vibrazione; infatti quando una molecola organica viene investita da una radiazione infrarossa la cui frequenza sia compresa fra 10.000 e 100  $\text{cm}^{-1}$  (espressa in termini di numeri d'onda, inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda), l'energia ceduta dalla radiazione stessa viene convertita in energia vibrazionale. Quando queste vibrazioni determinano una variazione del momento dipolare della molecola, allora si ha una vibrazione IR attiva. In particolare esistono due modi fondamentali di vibrazione, la vibrazione di stretching (stiramento) e la vibrazione di bending (piegamento). La zona di maggiore interesse pratico è quella compresa fra 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  in quanto permette l'identificazione delle molecole organiche. Nello spettro IR possiamo distinguere due zone:

**-Zona dei gruppi funzionali**, che si estende da 3800 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  e comprende bande dovute sia a stiramenti che a deformazioni di gruppi funzionali (es. legami N-H, O-H, C-H, C=C, C=O, ecc.);

**-Zona delle impronte digitali (finger print)**, da 1300 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , che deve il suo nome alla presenza di bande caratteristiche di ciascuna molecola perché originate da vibrazioni dell'intero scheletro molecolare.



**Figura 13:** Spettro elettromagnetico infrarosso.

### 3.5 Analisi termogravimetrica (TGA)

<sup>[16]</sup> L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica analitica che si basa sulla misura della variazione della massa di un campione in funzione della temperatura del campione stesso, il quale, viene sottoposto ad un ciclo termico controllato. Da tale misura si ricavano informazioni sulla stabilità termica di una specie e dei componenti della sua frazione volatile, le velocità di reazione, i processi di reazione e la composizione del campione. La misura viene condotta in presenza di aria o di una atmosfera inerte come elio o argon. Attraverso questa tecnica analitica si può determinare la termodinamica e la cinetica di processi in cui si ha una perdita di massa come la corrosione e l'ossidazione. L'analisi termogravimetrica è una tecnica analitica quantitativa ma non fornisce indicazioni per identificare la natura dei componenti in esame.

La strumentazione utilizzata per la prova consiste in:

- Bilancia termica ad elevata sensibilità, ovvero, una bilancia su piattello su cui è posta la sostanza in esame;
- Forno che riscalda con una velocità programmabile;
- Sistema di gas di spurgo che garantisce una atmosfera controllata;
- Elaboratore per il controllo dello strumento, l'acquisizione e la visualizzazione dei dati.

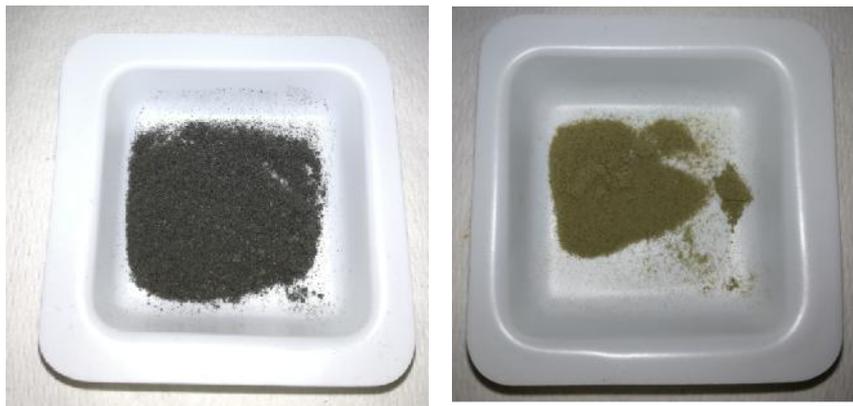
Un diagramma della massa, o della percentuale della massa, in funzione del tempo, o della temperatura, è chiamato *termogramma* o *curva di decomposizione termica*.

## Capitolo 4: Risultati sperimentali e discussioni

### 4.1 Preparazione dei campioni

Dalla Centrale Termoelettrica A2A Energiefuture di San Filippo del Mela sono stati prelevati quattro elementi di catalizzatore, due provenienti dal denitrificatore del Gruppo 1 e due dal denitrificatore del Gruppo 2. Si è deciso di condurre la caratterizzazione sugli elementi del Gruppo 2 dato il suo maggior impiego negli ultimi mesi.

Per la caratterizzazione del catalizzatore sono stati preparati quattro campioni prelevati da punti diversi e sottoposti alle varie tecniche di analisi. In particolare, sono stati estratti, con l'ausilio di una spatolina, ed analizzati campioni di particolato che occludeva i canali in ingresso ed in uscita dell'elemento catalitico, che verranno rispettivamente chiamati “**2in**” e “**2out**”, e campioni di supporto del monolita in ingresso ed in uscita, indicati come “**2in S**” e “**2out S**”, opportunamente macinati (figure 14 e 15).



**Figura 14:** Campione 2 In (sinistra); campione 2 Out (destra).



**Figura 15:** Supporto del monolita macinato.

## 4.2 Diffrattometri a raggi X (XRD)

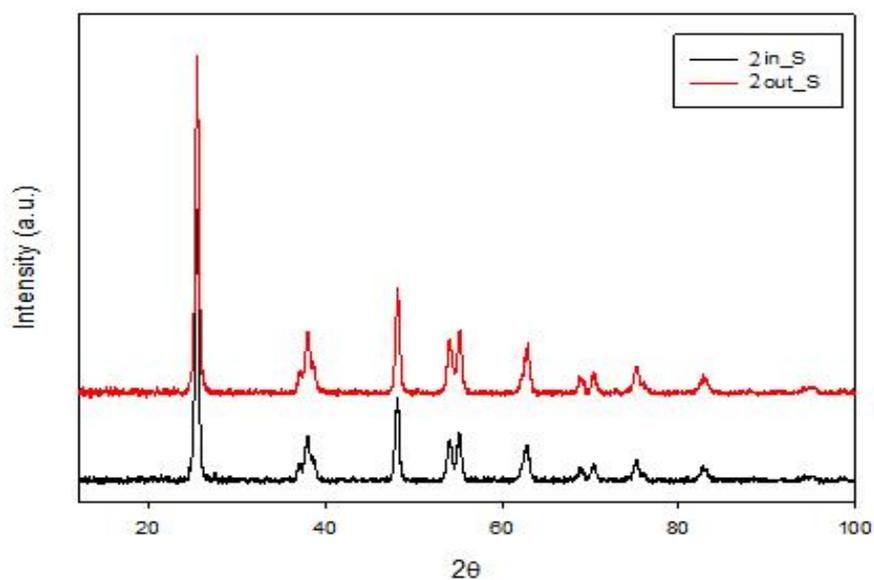
Per l'identificazione e la determinazione qualitativa e quantitativa delle fasi cristalline presenti nelle polveri è stata utilizzata la diffrazione a raggi X effettuata grazie all'utilizzo di un diffrattometro per polveri Bruker mod. D2 Phaser mostrata in figura 16. Le condizioni sperimentali di questa tecnica di caratterizzazione sono le seguenti:

- Radiazione  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$
- Intervallo di scansione ( $2\theta$ ) = 10-100°
- Velocità di scansione = 0.25°/0.5 s
- Tempo di conteggio = 0.5 s



**Figura 16:** Bruker mod. D2 Phaser.

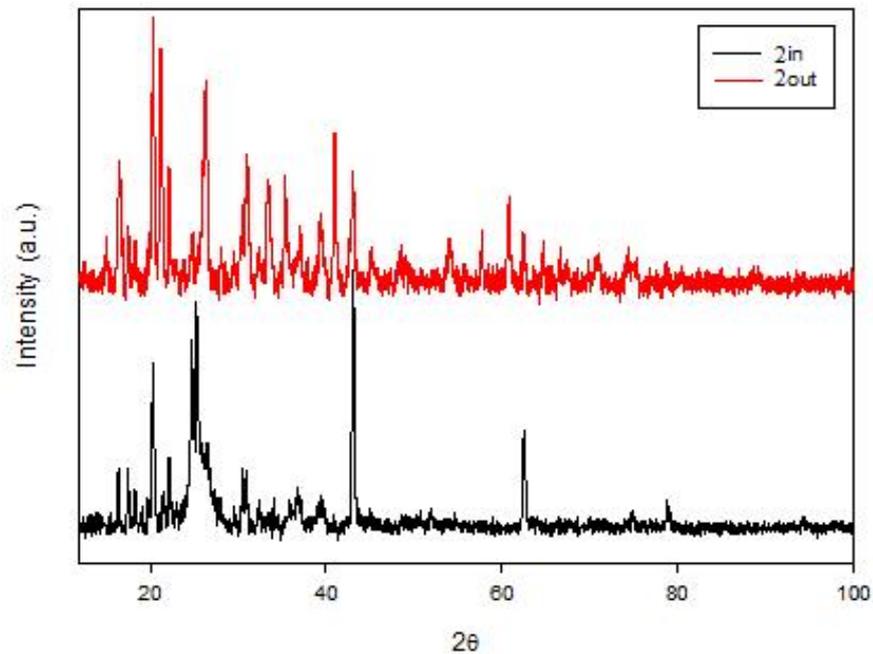
Per primo, si sono analizzati i campioni in polvere prelevati dal supporto catalitico (2in S e 2out S). In particolare, per ottenere un corretto diffrattogramma è necessario che la polvere sia ben distribuita sul portacampione. I risultati ottenuti per i due campioni vengono mostrati nel grafico 2.



**Grafico 2:** Diffrattogramma dei campioni 2In\_S e 2Out\_S.

L'identificazione delle fasi è stata possibile attraverso l'ausilio di un software che confronta i picchi del diffrattogramma in esame con spettri di libreria. Il risultato ottenuto conferma la presenza nel supporto di  $\text{TiO}_2$  tetragonale anatasio e, nonostante l'esercizio, il supporto non presenta elementi di contaminazione. L'aver identificato la presenza di titania nella forma minerale naturale di anatasio è una conferma della temperatura di processo che risulta essere inferiore a  $400^\circ\text{C}$ , in caso contrario, si sarebbe identificata la presenza della forma cristallina rutilo.

In seguito sono stati sottoposti all'analisi XRD i campioni di polveri prelevate dai canali in ingresso ed in uscita dall'elemento di catalizzatore (2 In e 2 Out). I diffrattogrammi ottenuti vengono mostrati nel grafico 3.



**Grafico 3:** Diffrattogramma dei campioni 2In e 2Out.

In questo caso gli spettri ottenuti sono molto più complessi rispetto ai casi precedenti in quanto si ha la presenza di diverse fasi. In particolare, grazie all'ausilio del software prima citato, sia in ingresso che in uscita sono stati identificati ossidi di magnesio ( $\text{MgO}$ ) periclasio e diversi composti di

magnesio e zolfo, tra cui minerale esaidrite monoclino (hexalydrite), un solfato esaidrato di magnesio  $Mg(SO_4) \cdot 6(H_2O)$  e  $MgO_4S$ .

Grazie alla letteratura è possibile affermare che i composti di magnesio e zolfo sono veleni tipici del catalizzatore, essi vanno a depositarsi in corrispondenza dei canali dell'elemento catalitico riducendone l'attività, ovviamente, in ingresso (2 In), avremo una maggiore concentrazione di elementi avvelenanti data la maggiore impurezza dei fumi.

### 4.3 Metodo BET

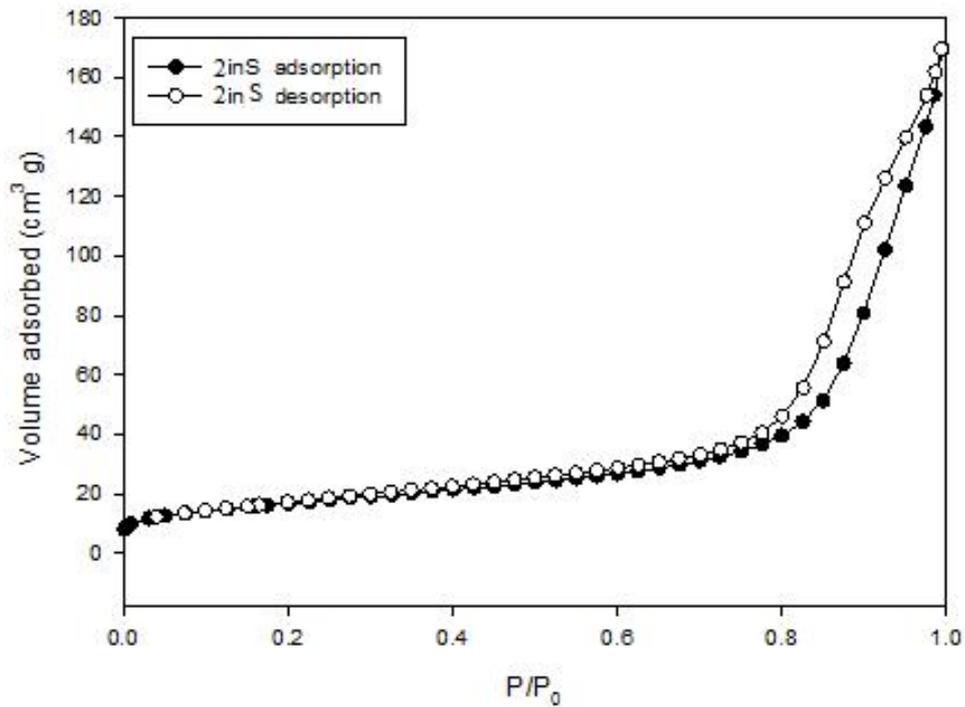
E' stato utilizzato l'analizzatore di fisisorbimento di  $N_2$  Quantachrome Autosorb iQ3 (fig. 17) per ricavare le isoterme relative ai campioni di polvere prelevata dal supporto, 2 in S e 2 out S. Prima di sottoporre i campioni alle prove di fisisorbimento sono state effettuate le preliminari operazioni di degasaggio ponendoli, per circa un'ora, in condizioni di vuoto e a temperatura di  $300^\circ C$  in modo da rimuovere  $H_2O$  e le eventuali impurezze presenti.



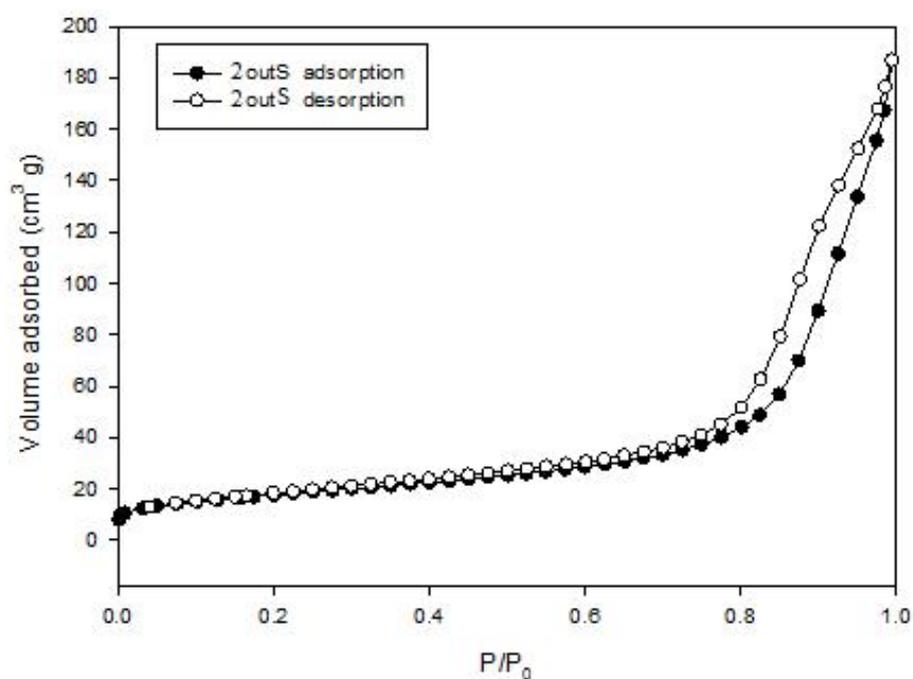
**Figura 17:** Quantachrome Autosorb iQ3

In particolare è stato utilizzato il metodo BET per il calcolo dell'area superficiale ( $S_{BET}$ ) del volume dei pori ( $V_{pore}$ ) e per la determinazione del diametro medio dei pori.

Le isoterme di adsorbimento/desorbimento sono riportate nei grafici 4 e 5 che mostrano andamenti simili sia per il 2 in S che per il 2 out S.



**Grafico 4:** Isotherma di adsorbimento/desorbimento del campione 2In\_S.



**Grafico 5:** Isotherma di adsorbimento/desorbimento del campione 2Out\_S.

I risultati della caratterizzazione dei due campioni vengono mostrati in tabella 2.

**Tabella 2:** Valori di area superficiale, volume dei pori e diametro medio dei pori ricavati tramite metodo B.E.T.

Sample	$S_{BET}^o$ ( $m^2g^{-1}$ )	$V_{pore}$ ( $cm^3g^{-1}$ )	Average Pore Diameter ( $\text{Å}$ )
2inS	59	0.269	$1.67 \cdot 10^2$
2outS	63	0.298	$1.85 \cdot 10^2$

Com'è possibile notare dalla tabella non si hanno delle significative variazioni dei valori di area superficiale, volume dei pori e diametro medio dei pori tra la sezione di ingresso e uscita del supporto del monolita. In particolare, l'area superficiale della sezione di ingresso risulta essere leggermente inferiore a causa della presenza del particolato superficiale.

## 4.4 Analisi SEM-EDX

La caratterizzazione della superficie dei campioni è stata eseguita attraverso l'uso di un microscopio a scansione elettronica (SEM) PhenomProX desktop (fig. 18). L'accoppiamento con misure di sonda EDX ha consentito di ricercare possibili modificazioni nella composizione.



**Figura 18:** PhenomProX desktop

In particolare, i campioni di supporto, 2in S e 2out S, utilizzati per l'analisi non sono stati precedentemente macinati in modo da mostrare una sezione superficiale, mentre i campioni 2 in e 2 out, già di per sé in polvere, sono stati ulteriormente macinati (fig. 19).



**Figura 19:** Campioni utilizzati per l'analisi SEM. Campione 2 In in polvere (sinistra); campione 2 Out in polvere (centro); campione di supporto del monolita (destra).

La figura 20 mostra l'analisi SEM relativa al campione 2in S. E' possibile notare la presenza di morfologie diverse dovute alla presenza di diversi elementi rilevati tramite la sonda EDX condotta sull'intera sezione.



**Figura 20:** Immagine SEM del campione 2in\_S.

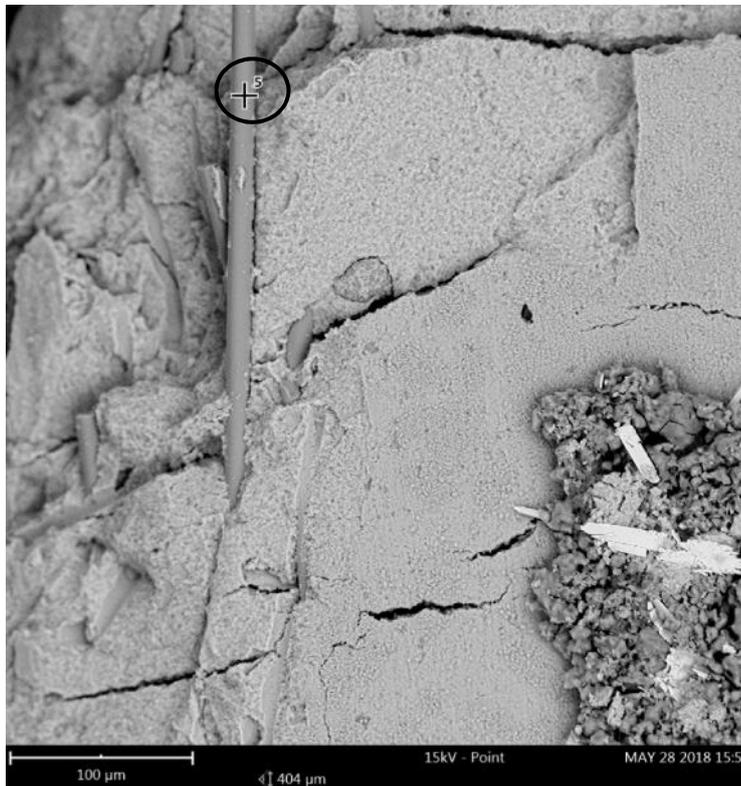
Gli elementi rilevati vengono mostrati in tabella 3 con le relative concentrazioni atomiche (%).

**Tabella 3:** Risultati dell'analisi EDX condotta sul campione 2In\_S.

Simbolo dell'elemento	Nome dell'elemento	Concentrazione atomica (%)
O	Ossigeno	77,4
Ti	Titanio	14,6
W	Tungsteno	1,8
Si	Silicio	2,5
V	Vanadio	0,7
Mg	Magnesio	1,5
Al	Alluminio	0,7
C	Carbonio	0,8

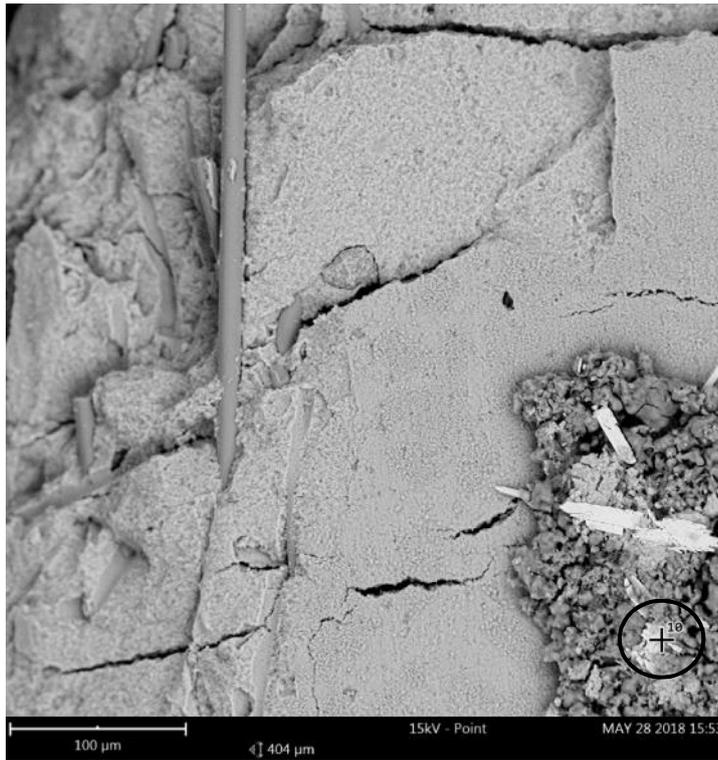
La presenza di catalizzatore è confermata dalla rilevazione Titanio, Vanadio e Tungsteno. Silicio, alluminio e magnesio sono elementi generalmente utilizzati per la formazione della cordierite, minerale che costituisce il monolita. Il carbonio è invece dovuto ai residui della combustione depositati sul catalizzatore.

Per meglio caratterizzare la morfologia e la composizione del campione sono stati analizzati 12 spot di cui vengono riportati i più rappresentativi. Nello spot segnato in figura 21 è rilevata, oltre la presenza degli elementi precedentemente elencati, con concentrazioni differenti, la presenza di Calcio. Questa struttura tubulare in calcio è un struttura di supporto del monolita.



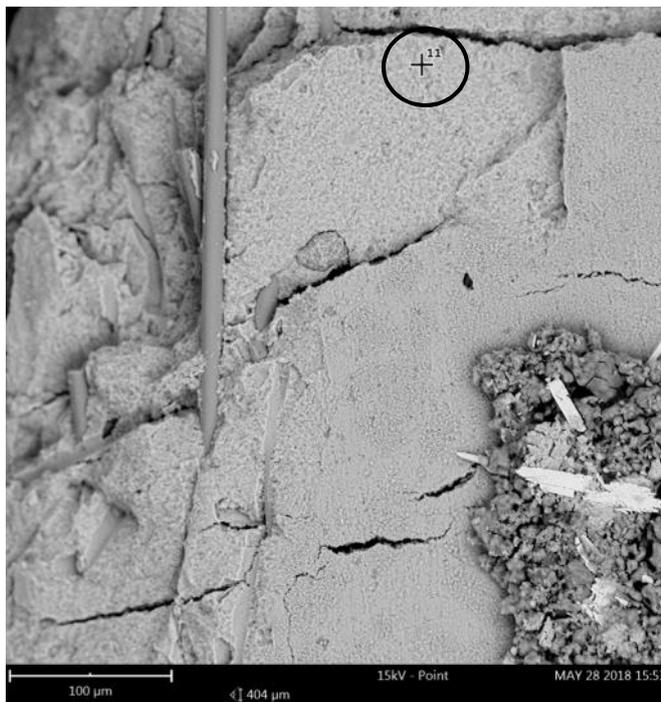
**Figura 21:** Immagine SEM del campione 2in\_S, spot numero 5.

Nello spot segnato in figura 22, è possibile osservare la presenza di una morfologia differente dal resto della sezione superficiale. In questo caso, la sonda EDX rileva la presenza di elevata concentrazione della parte attiva del catalizzatore (W e V) oltre che di titanio, di vari elementi costituenti della cordierite e di carbonio.



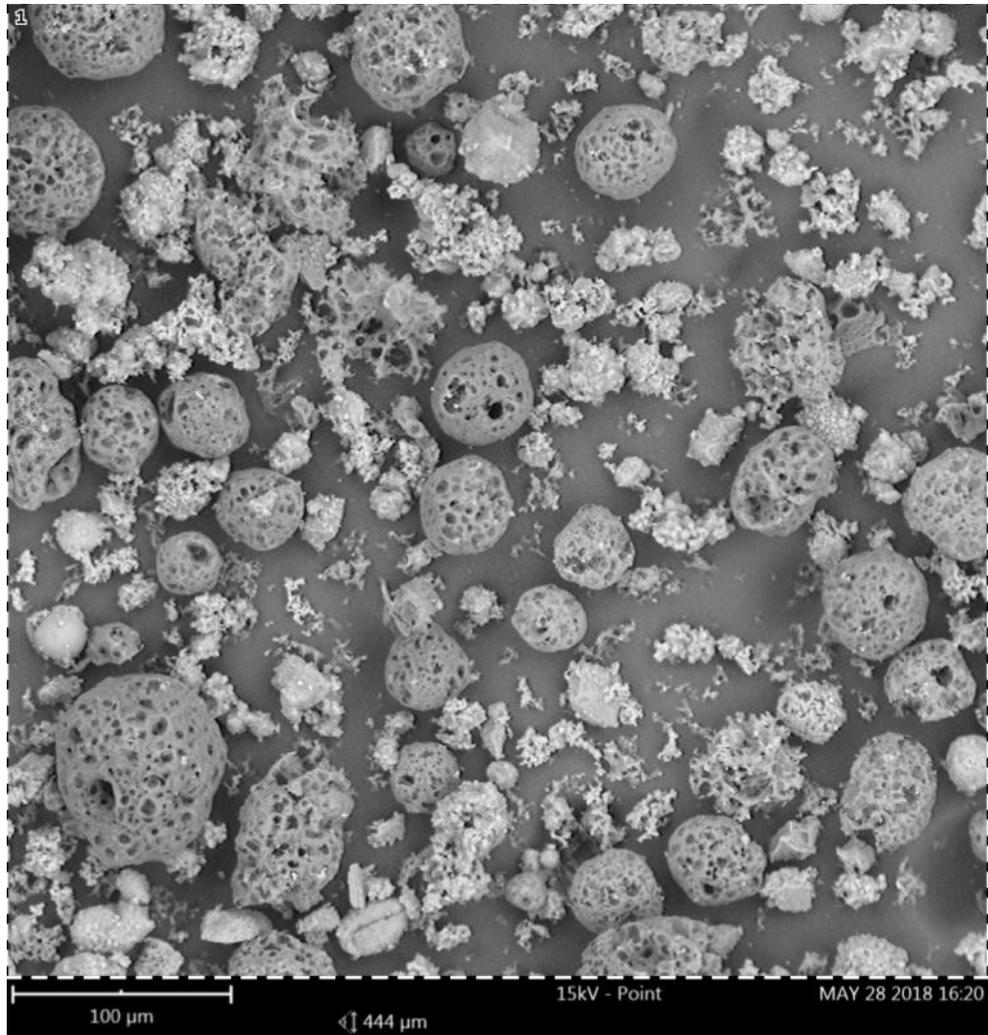
**Figura 22:** Immagine SEM del campione 2in\_S, spot numero 10.

Infine, la zona dello spot mostrato in figura 23 presenta una morfologia piana e prevale la presenza del supporto catalitico in biossido di titanio.



**Figura 23:** Immagine SEM del campione 2in\_S, spot numero 11.

Stessi risultati sono stati ottenuti nell'analisi del campione 2 out S. L'analisi SEM condotta sul campione di occlusione prelevata dalla sezione di ingresso (2in) viene mostrata in figura 24.



**Figura 24:** Immagine SEM del campione 2In.

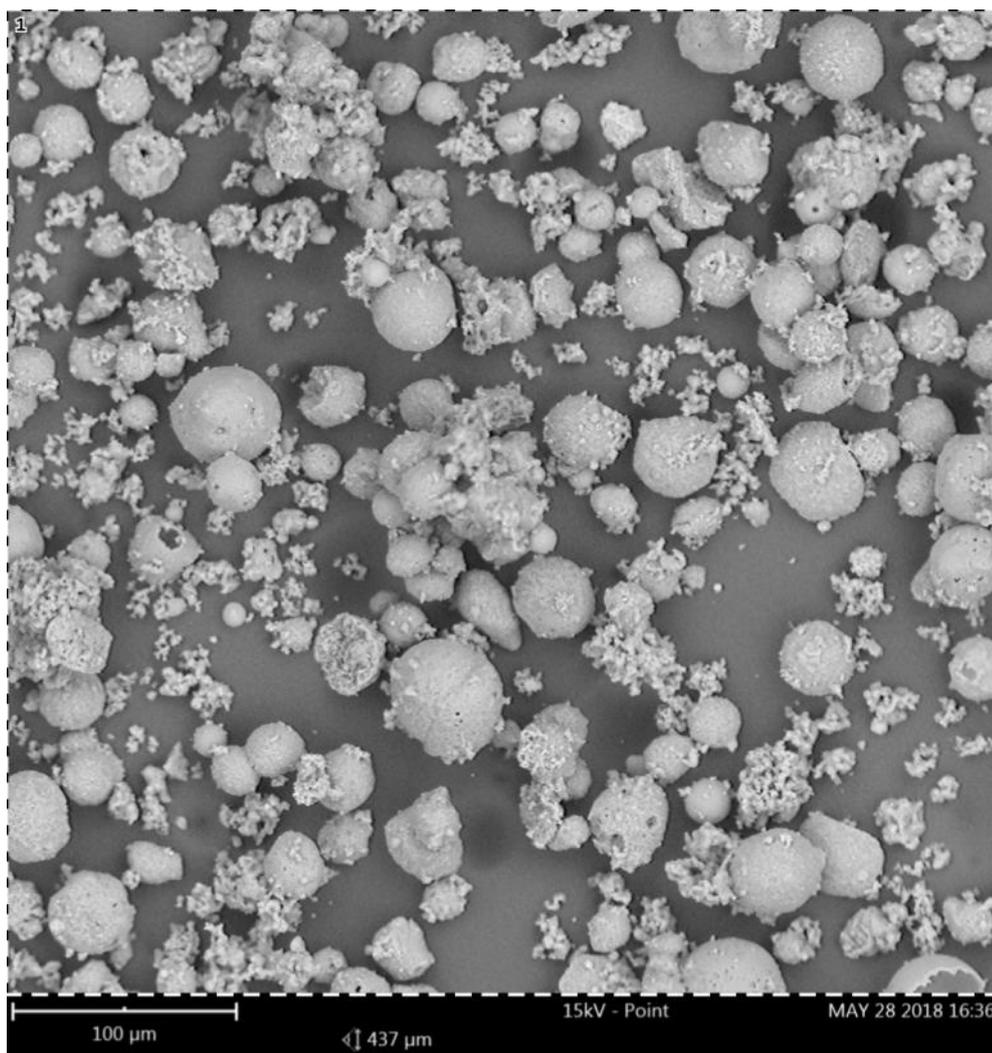
E' possibile notare una morfologia del tutto differente alla precedente, con la presenza di strutture sferiche di diverse dimensioni ed elevata porosità. Tramite mapping EDX sono stati rilevati i seguenti elementi riportati in tabella 4.

**Tabella 4:** Risultati dell'analisi EDX condotta sul campione 2In.

Simbolo dell'elemento	Nome dell'elemento	Concentrazione atomica (%)
C	Carbonio	31
O	Ossigeno	56,5
S	Zolfo	1,8
V	Vanadio	0,7
Mg	Magnesio	8,4
Al	Alluminio	1,2
Si	Silicio	0,4

Tale morfologia è dovuta prevalentemente alla presenza di elevate concentrazioni di carbonio depositatosi in seguito al passaggio dei fumi. Carbonio e Zolfo vanno a depositarsi in corrispondenza dei canali dell'elemento catalitico riducendone l'attività. Alluminio, Silicio e Magnesio fanno parte del monolita. In questo caso, oltre al vanadio, non viene rilevata traccia di catalizzatore.

In figura 25 viene mostrata l'analisi SEM relativa al campione 2 out. La morfologia risulta essere molto meno porosa della precedente e di colore più chiaro. Tramite sonda EDX, condotta sull'intero campione, sono stati identificati gli elementi riportati in tabella 5:



*Figura 25: Immagine SEM del campione 2Out.*

**Tabella 5:** Risultati dell'analisi EDX condotta sul campione 2Out.

Simbolo dell'elemento	Nome dell'elemento	Concentrazione atomica (%)
O	Ossigeno	77,4
S	Zolfo	1,3
V	Vanadio	0,7
Mg	Magnesio	0,8
Ti	Titanio	6
Si	Silicio	13,8

La differente morfologia è attribuibile all'assenza di Carbonio, che viene invece rilevato in alte concentrazioni nella sezione di ingresso dell'elemento catalitico dove viene quasi del tutto abbattuto.

#### 4.5 Spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FTIR)

Lo strumento utilizzato è uno spettrometro in Trasformata di Fourier, Thermo FTIR Nicolet iS50 (fig.26), equipaggiato di un detector MCT (mercurio-cadmio-tellurio).

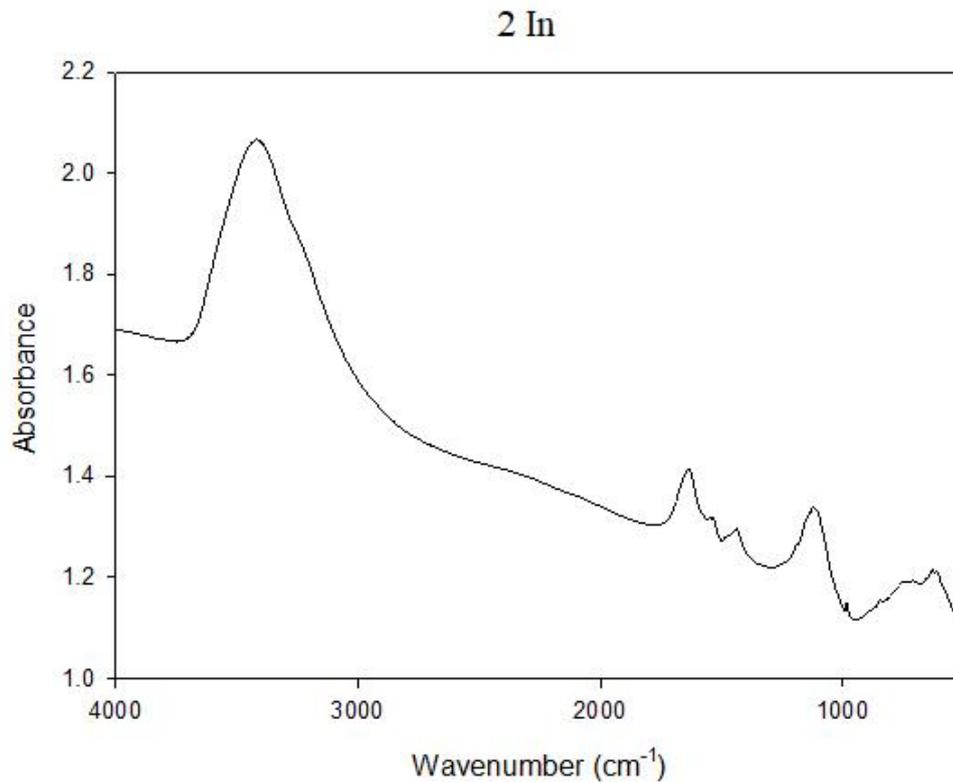
La spettroscopia FTIR è stata condotta sui campioni di particolato 2 in e 2 out, in particolare, date le polveri molto scure, si è deciso di aggiungere del KBr in modo da renderle più chiare, e quindi più idonee ad un'analisi di questo tipo, e di realizzare delle pasticche andando a compattare tali polveri.



**Figura 26:** Spettrometro Thermo FTIR Nicolet iS50.

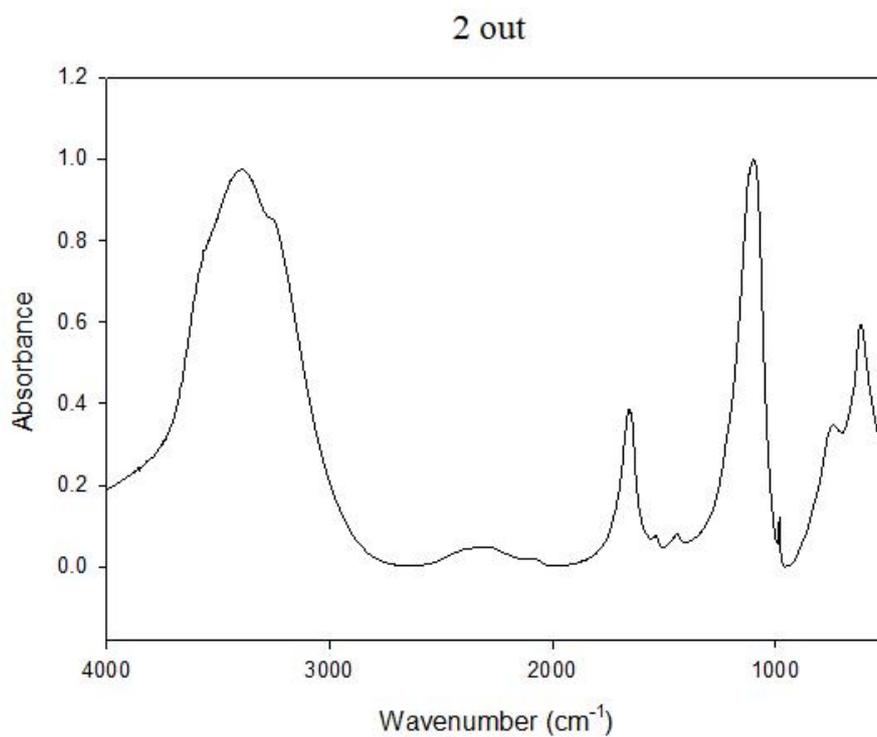
Il grafico 6 raffigura lo spettro IR del campione 2 In. E' possibile osservare la presenza dello stretching (c.a  $3650\text{cm}^{-1}$ ) e del bending (c.a  $1600\text{cm}^{-1}$ )

dell'acqua, dovuti alla presenza di umidità nel KBr. Gli ulteriori picchi presenti sono relativi ad ossidi strutturali del monolita.

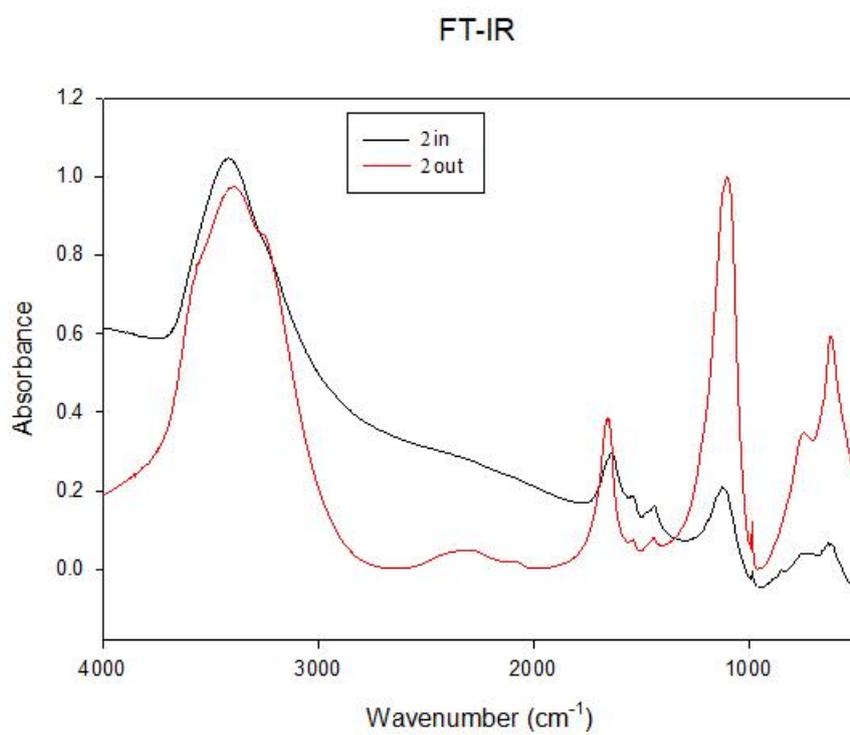


**Grafico 6:** Spettro IR del campione 2In.

Stessi risultati sono osservati nel grafico 7 relativo al campione 2 out. La differenza principale è l'intensità dei picchi. In questo caso, lo spettro risulta essere più nitido del precedente in quanto il campione in polvere utilizzato per la realizzazione della pasticca risultava essere più chiaro del campione 2 in, poichè si ha un minore quantitativo di particolato come dimostrato dalle analisi SEM-EDX.



**Grafico 7:** Spettro IR del campione 2Out.



**Grafico 8:** Confronto tra gli spettri IR dei campioni 2 In e 2 Out.

## 4.6 Analisi termogravimetrica

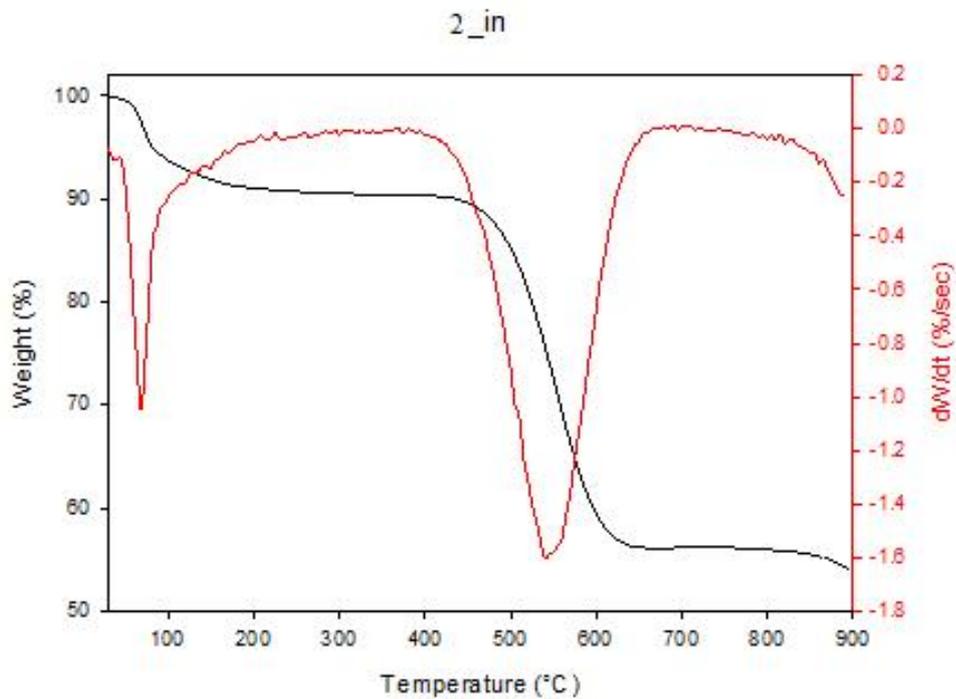
Le analisi sperimentali sono state condotte riscaldando i campioni in atmosfera di  $N_2$  da temperatura ambiente fino a  $900^\circ C$  utilizzando una velocità di riscaldamento pari a  $10^\circ C/min$ . Per l'analisi termogravimetrica si è utilizzato un *Simultaneous Thermal Analyzer (STA) 6000* della Perkin Elmer (fig. 27).



*Figura 27: Simultaneous Thermal Analyzer (STA) 6000*

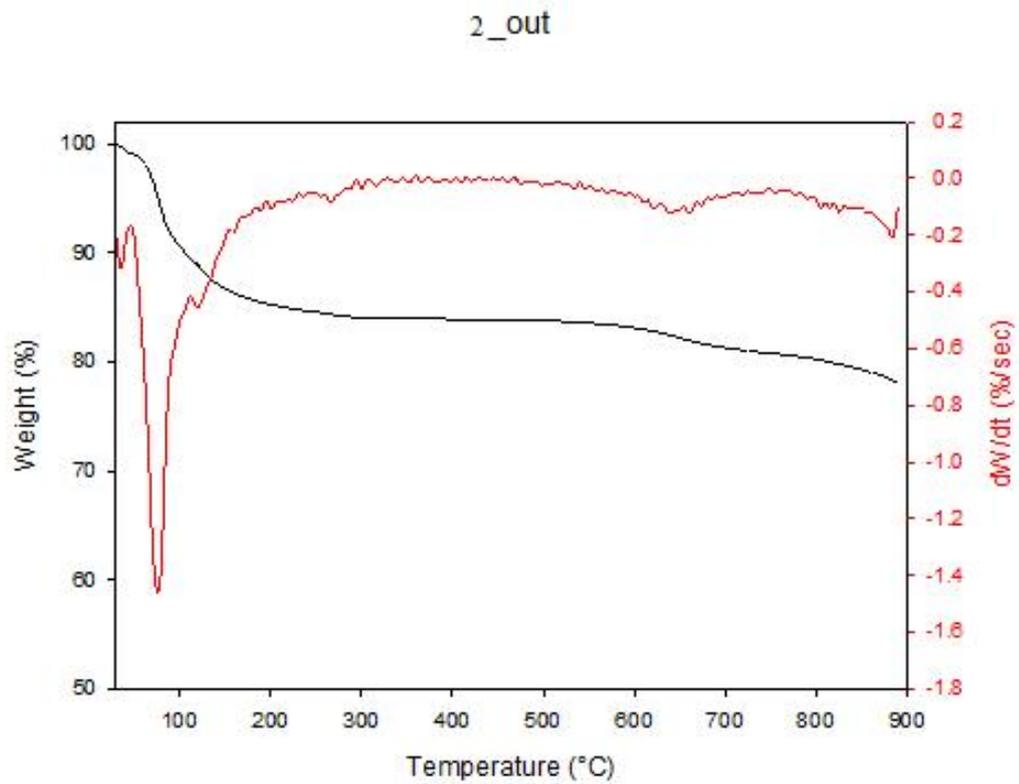
I grafici ottenuti mostrano, in nero, la variazione di peso dei campioni in funzione della temperatura, in rosso la derivata della variazione del peso dei campioni in funzione del tempo.

Il grafico 9 mostra l'analisi termogravimetrica del campione 2 In. Prendendo in considerazione la curva rossa, è possibile osservare due significative perdite di peso, una relativa all'umidità presente nel campione 2 in ad un temperatura minore di  $100^\circ C$ , l'altra intorno ai  $550^\circ C$  che corrisponde all'eliminazione del materiale carbonioso. Tale temperatura risulta essere leggermente elevata rispetto ad un comune carbone amorfo per cui si è deciso di sottoporre il campione ad ulteriori analisi tramite spettroscopia Raman, in modo da quantificare il grado di grafitizzazione del carbonio.

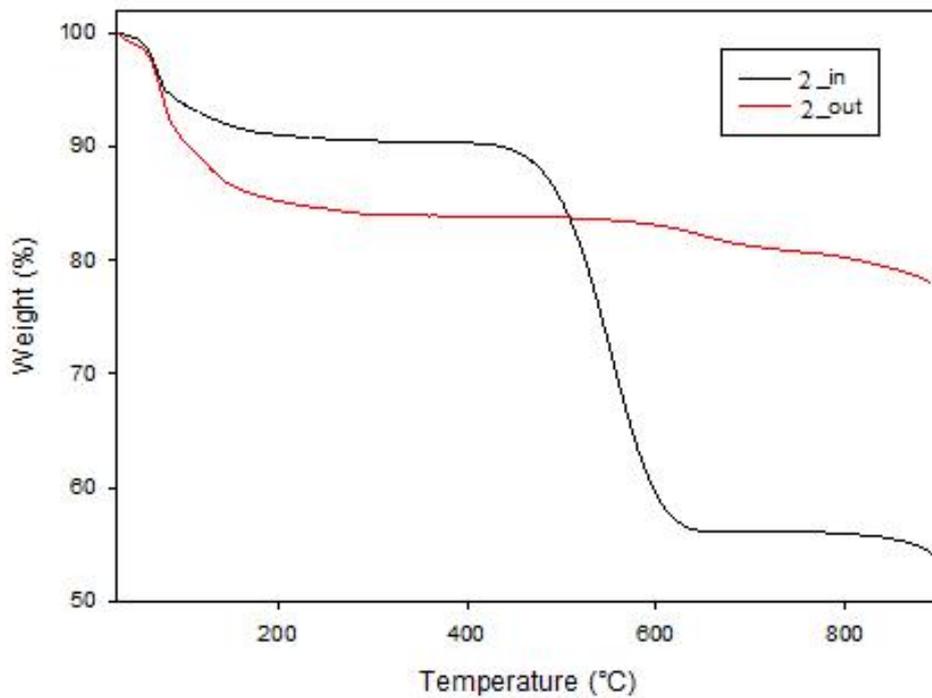


**Grafico 9:** Analisi termogravimetrica del campione 2 In.

Il grafico 10 mostra l'analisi termogravimetrica relativa al campione 2 out. A differenza di quanto visto in precedenza, avremo un unico picco significativo di perdita di peso dovuto alla presenza di umidità mentre quello relativo all'eliminazione del materiale carbonioso non è presente. Tale risultato è un'ulteriore conferma di quanto visto al SEM, ovvero, in uscita la concentrazione di carbonio è quasi del tutto assente in quanto la maggior parte dell'eliminazione avviene nella sezione di ingresso dell'elemento catalitico.

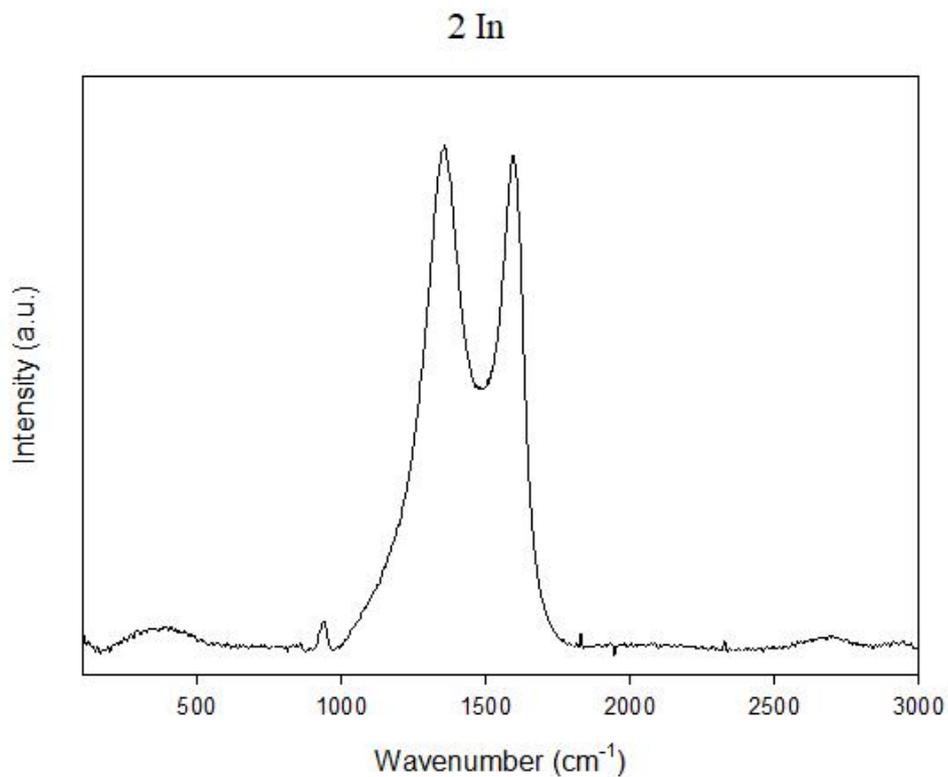


**Grafico 1:** Analisi termogravimetrica del campione 2 Out.



**Grafico 2:** Comparazione tra la perdita di peso % in funzione della temperature dei campioni 2 In e 2 Out.

Nel grafico 12 viene raffigurato lo spettro Raman del campione 2 In. In particolare, si è ottenuto il tipico spettro Raman del carbone in cui è possibile osservare la D-band e la G-band. Tramite ausilio di software è possibile calcolare il rapporto tra l'intensità dei due picchi ( $I_G/I_D$ ) dal quale si ottiene il grado di grafittizzazione del carbonio che risulta essere pari a 0,70. Il valore ottenuto mostra quindi un elevato grado di grafittizzazione che giustifica quanto visto nella TGA, ovvero, una temperatura di pirolisi del carbonio particolarmente elevata (c.a 550°C).



**Grafico 3:** Spettro Raman del campione 2 In.

## Capitolo 5: Studio delle performances dell'impianto DeNOx del Gruppo 2

Lo scopo dell'impianto di denitrificazione è quello di abbattere gli NOx che vengono generati in caldaia durante i processi di combustione, in modo da rispettare i limiti di emissione che vengono imposti dalla legge. La concentrazione di NOx generati durante la combustione dipende da diversi fattori:

- Temperatura in camera di combustione;
- Tipologia di combustibile;
- Percentuale di aria in eccesso;
- Percentuale di ricircolo gas.

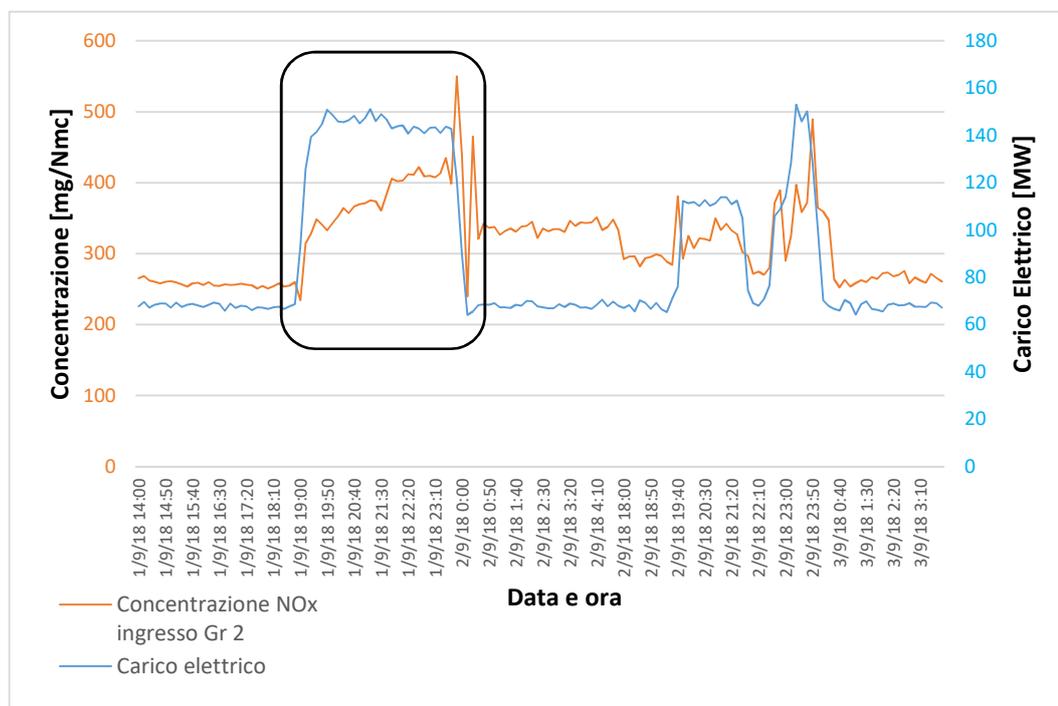
L'abbattimento degli NOx è effettuato attraverso l'additivazione di ammoniaca gassosa per mezzo di una reazione che genera azoto molecolare e vapore acqueo. La portata massica di ammoniaca gassosa in additivazione è funzione della portata massica di NOx da abbattere che a sua volta dipende dalla concentrazione di NOx presente nei fumi (NOx generati durante la combustione) e dalla portata dei fumi stessi.

Ai fini della valutazione dell'efficienza dell'impianto di denitrificazione, e quindi dei catalizzatori utilizzati, sono state prese in esame alcune grandezze di processo:

- Carico Elettrico Lordo generato [MW];
- Portata soluzione ammoniacale in additivazione [kg/h] (si tratta di idrato di ammonio al 24%);
- Concentrazione di NOx misurata in ingresso al DeNOx [ $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ];
- Concentrazione di NOx misurata in uscita al DeNOx [ $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ];
- Portata fumi al DeNOx [ $\text{Nm}^3/\text{h}$ ];
- Eccesso di O<sub>2</sub> dei fumi in ingresso al DeNOx [%].

Per l'analisi delle performance è stato scelto un periodo di funzionamento in cui il Gruppo 2 è stato in servizio a carico elevato prossimo al CMC (carico massimo continuo), che rappresenta la condizione più gravosa in termini di

abbattimento degli NOx sia per effetto di una elevata portata fumi sia per la concentrazione di NOx in ingresso al DeNOx (grafico 13).



**Grafico 13:** Concentrazione e Carico Elettrico lordo del Gruppo 2 nel periodo di analisi.

Nel periodo in esame, il gruppo era in regolare servizio al carico richiesto dai programmi di carico giornalieri con bruciatori superiori in assetto BOOS. Dai misuratori in campo posti nel condotto fumi in ingresso al DeNOx si rileva una concentrazione di NOx compresa tra i 350 mg/Nm<sup>3</sup> e i 550mg/Nm<sup>3</sup>. Come approfondito nella trattazione iniziale, tra i parametri che influenzano la concentrazione degli NOx in ingresso al DeNOx vi è l'eccesso d'aria introdotto in caldaia per una combustione completa. A tal proposito, nel grafico 14 vengono mostrati gli andamenti di questi due parametri (Concentrazione di NOx ed eccesso d'aria) in cui si riscontra una diretta proporzionalità: all'aumentare della percentuale di O<sub>2</sub> si rileva un aumento della concentrazione degli NOx prodotti durante la combustione. È pertanto necessario gestire l'eccesso di aria nei fumi in maniera oculata al fine di raggiungere il giusto compromesso tra formazione di NOx e formazione di CO ed incombusti. Nel caso in esame l'impianto è stato gestito con un eccesso

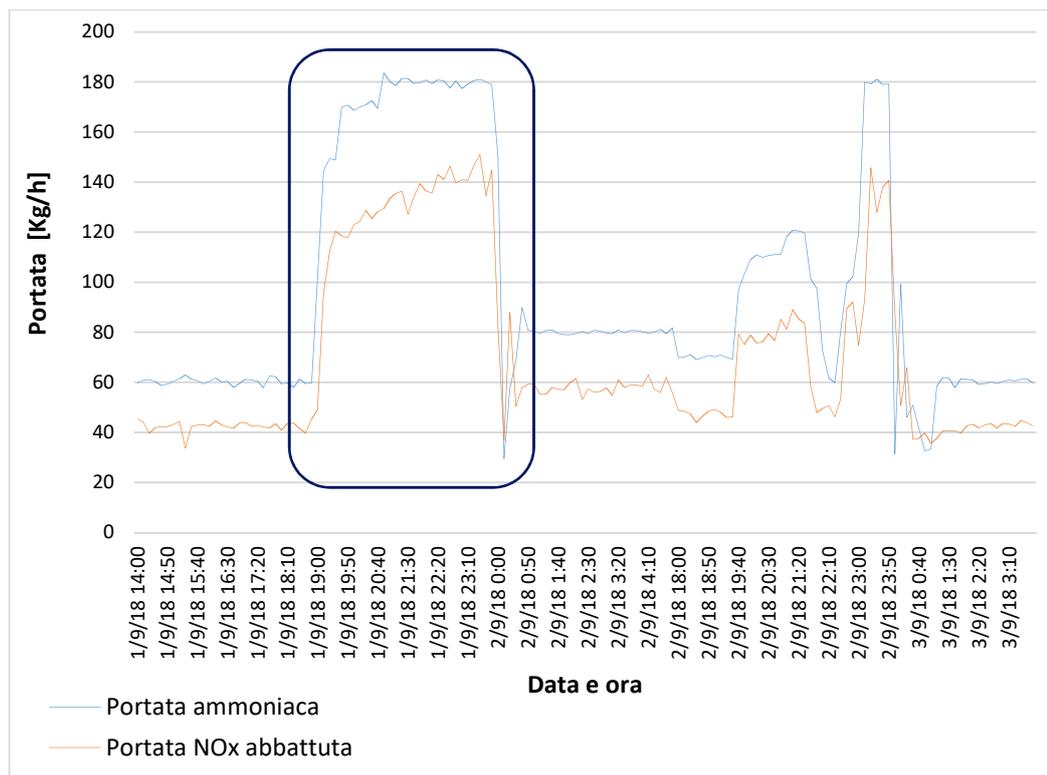
d'aria compresa tra il 3% e il 4% con una concentrazione media di NOx in ingresso al DeNOx di c.a 400 mg/Nm<sup>3</sup> ed esigua concentrazione di CO notevolmente inferiore al limite di legge.



**Grafico 14:** Concentrazione di NOx e percentuale di O<sub>2</sub>.

Nel grafico 15 viene mostrato l'andamento della portata massica degli NOx abbattuta dal DeNOx in relazione alla portata massica della soluzione ammoniacale additivata per ottenere tale abbattimento. In particolare, in condizioni di CMC, con tutti e quattro i bruciatori superiori in assetto BOOS e con un eccesso d'aria compreso tra il 3% e il 4%, è stata additivata una portata di soluzione ammoniacale di c.a 180 kg/h per l'abbattimento di c.a 140 kg/h di NOx.

Per una valutazione dell'efficienza dell'impianto di denitrificazione si è calcolato, per il periodo esaminato, il **dosaggio specifico di NH<sub>4</sub>OH** ovvero, i kg/h di soluzione ammoniacale necessari all'abbattimento di un kg/h di NOx, che, nelle condizioni sopra riportate, risulta essere pari a c.a 1,3.



**Grafico 15:** Portate massiche di soluzione ammoniacale e di NOx abbattuti.

Per una valutazione più dettagliata dell'efficienza dell'impianto di denitrificazione del Gruppo 2, si è deciso di confrontare i valori di dosaggio specifico di soluzione ammoniacale di due periodi di funzionamento, uno a CMC (carico massimo continuo), l'altro a CMT (carico minimo tecnico), mantenendo costante la concentrazione degli NOx in uscita dal DeNOx pari a c.a 55 mg/Nm<sup>3</sup>.

Nel primo periodo analizzato (CMC) si ha un dosaggio specifico medio di ammoniacale pari a c.a 1,3 (grafico 16). Nel secondo periodo analizzato (CMT) esso è pari a 1,7 (grafico 17). Ciò significa che in condizioni di CMC, rispetto alla condizione di CMT, è necessaria una minore portata di ammoniacale per abbattere un kg/h di NOx e mantenere costante la concentrazione degli NOx in uscita dal DeNOx.

Una conferma di tali risultati è data dalla letteratura riguardante il DeNOx SCR, in quanto è noto che a temperature prossime ai 400°C si hanno le migliori prestazioni da parte dei catalizzatori industriali utilizzati. Nei casi specifici, le temperature dei fumi all'ingresso del DeNOx sono di circa 370°C a CMC e circa 315°C a CMT.

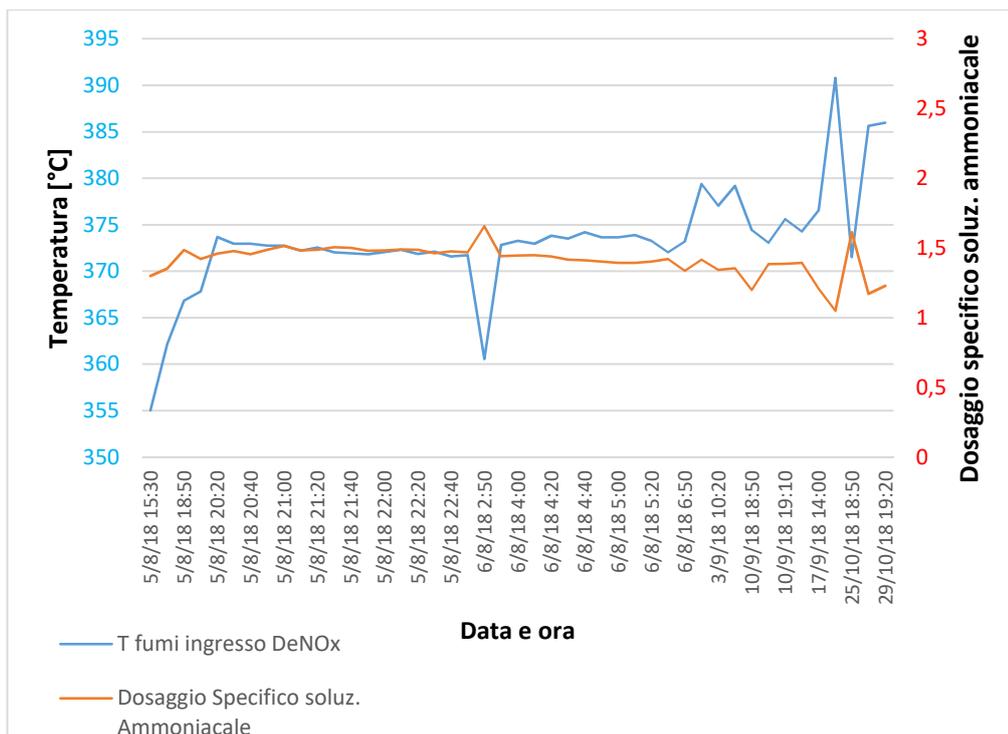


Grafico 46: Dosaggio specifico NH<sub>4</sub>OH e Temperatura fumi a CMC.



Grafico 57: Dosaggio specifico NH<sub>4</sub>OH e Temperatura fumi a CMC.

Come già descritto nel paragrafo 2.2.2, il Gruppo 2 della Centrale Termoelettrica di San Filippo del Mela, oggetto del presente studio, è dotato

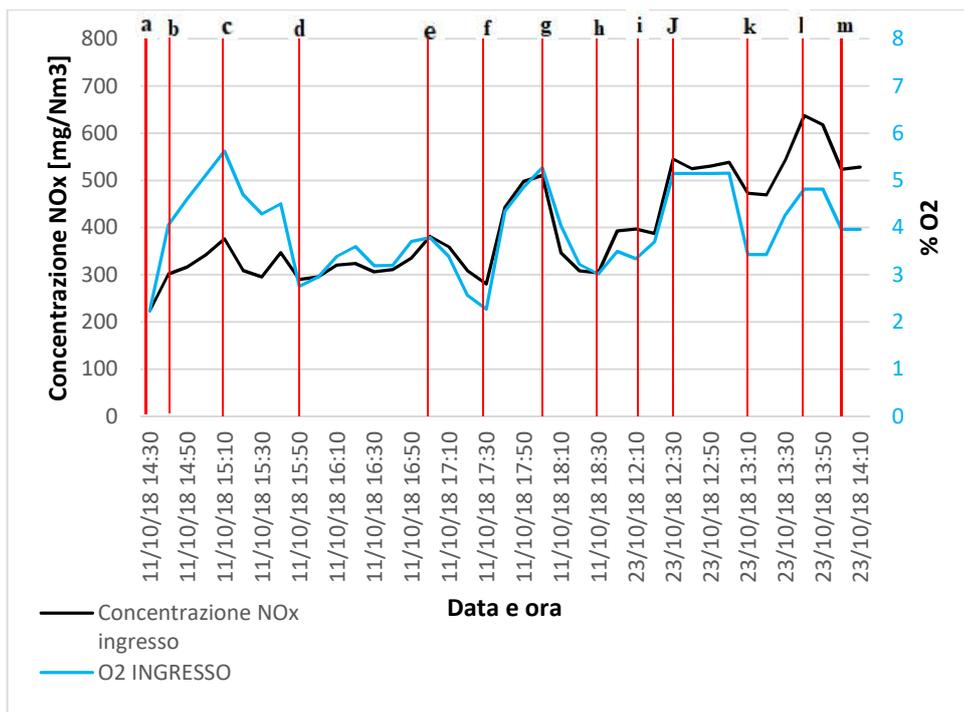
di 12 bruciatori suddivisi in tre livelli (quattro per livello), in cui, i quattro bruciatori superiori vengono utilizzati come BOOS. A tal proposito sono state effettuate delle prove con variazione dell'assetto BOOS e della percentuale di eccesso d'aria. In particolare, mantenendo costante la concentrazione di NOx in uscita dal DeNOx pari a c.a 55 mg/Nm<sup>3</sup>, sono stati esclusi in maniera sequenziale i singoli bruciatori utilizzati come BOOS e, per ogni nuovo assetto impiantistico ottenuto, è stata variata la percentuale di aria in eccesso presente in camera di combustione al fine di studiare l'andamento della concentrazione degli NOx prodotti in caldaia e quindi della soluzione ammoniacale necessaria all'abbattimento. La variazione dell'aria in eccesso è stata realizzata tramite regolazione della portata dell'aria comburente ottenuta regolando le serrande di aspirazione dei ventilatori aria premente. Effettuando variazioni sull'assetto BOOS ci si aspetta che la concentrazione di NOx prodotta durante la combustione tenda a variare, motivo per cui è necessario adeguare il dosaggio di soluzione ammoniacale per riuscire a mantenere costante la concentrazione di NOx in uscita dal camino. I risultati delle prove, eseguite a carico elettrico costante (c.a 68MW), vengono riportati in tabella 6.

**Tabella 6:** Risultati prove di abbattimento degli NOx eseguite sull'impianto di denitrificazione.

	<b>NOx in ingresso DeNOx [mg/Nm<sup>3</sup>]</b>	<b>Portata NH<sub>3</sub> additivata [kg/h]</b>	<b>Portata NOx abbattuta [kg/h]</b>	<b>*Dosaggio Specifico NH<sub>3</sub></b>
<b>4 BOOS inseriti</b>				
a) 2,24 %O <sub>2</sub>	223	46	36	1,27
b) 4 %O <sub>2</sub>	301	66	55	1,21
c) 5,6 %O <sub>2</sub>	375	110	69	1,59
<b>3 BOOS inseriti</b>				
d) 2,75%O <sub>2</sub>	290	99	58	1,7
e) 3,8 %O <sub>2</sub>	381	102	69	1,47
f) 2,27 %O <sub>2</sub>	280	80	53	1,5
g) 5,3 %O <sub>2</sub>	510	170	96	1,77
<b>2 BOOS inseriti</b>				
h) 3 %O <sub>2</sub>	304	80	64	1,25
i) 3,3 %O <sub>2</sub>	397	110	76	1,45
J) 5,15 %O <sub>2</sub>	545	171	108	1,57
<b>1 BOOS inserito</b>				
k) 3,4 %O <sub>2</sub>	473	122	93	1,31
l) 4,8 %O <sub>2</sub>	637	220	130	1,69
<b>0 BOOS inseriti</b>				
m) 4 %O <sub>2</sub>	524	215	97	2,2

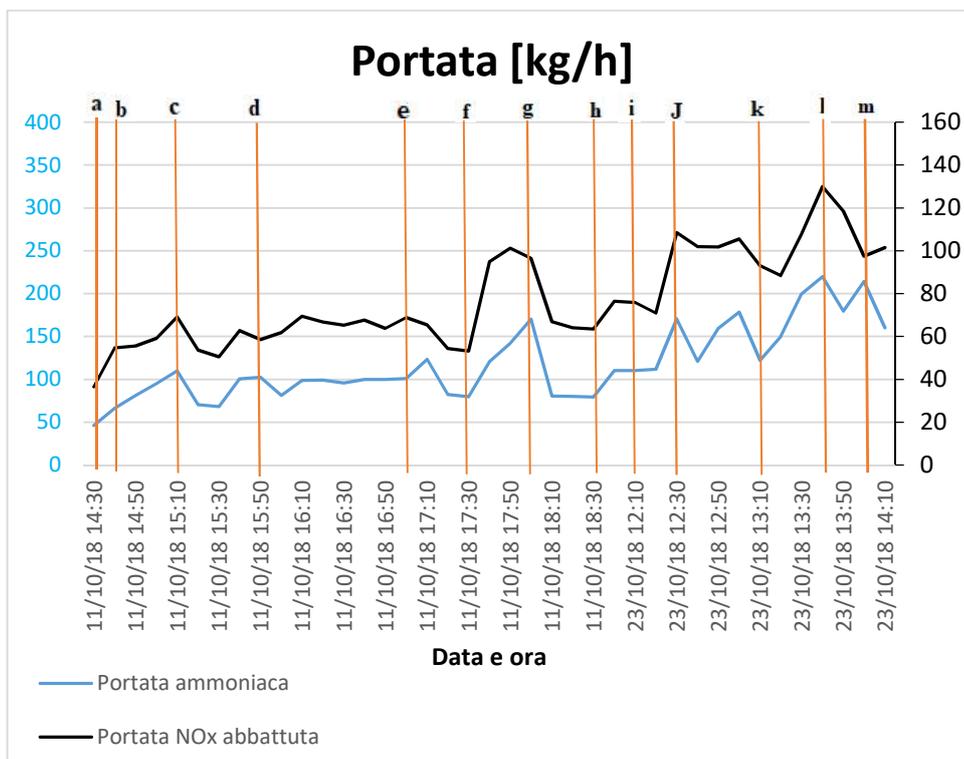
\*kg/h di NH<sub>4</sub>OH necessari all'abbattimento di un kg/h di NOx.

Dal grafico 18 è possibile vedere come varia la concentrazione degli NOx prodotti in camera di combustione agendo sulla percentuale di aria in eccesso.



**Grafico 18:** Concentrazione NOx in ingresso DeNOx e percentuale di O<sub>2</sub>.

Nel grafico 19 vengono invece mostrati gli andamenti della portata di NOx abbattuta e della portata di ammoniaca che viene additivata per ottenere tale abbattimento.



**Grafico 19:** Portata ammoniaca additivata e portata NOx abbattuta

Esaminando i risultati delle singole prove, si osserva che la portata di soluzione ammoniacale additivata aumenta all'aumentare della percentuale di  $O_2$  presente in camera di combustione, in quanto, come già affermato in precedenza, si avrà una maggiore portata di  $NO_x$  da abbattere.

Prendendo adesso in considerazione tutte le prove effettuate, con valori di  $\%O_2$  paragonabili, si osserva che la portata di soluzione ammoniacale necessaria all'abbattimento degli  $NO_x$  aumenta al diminuire del numero di BOOS in servizio, in quanto, viene a mancare l'effetto di riduzione degli  $NO_x$  introdotto dalla combustione a due stadi.

Per la valutazione dell'efficienza dell'impianto di denitrificazione si è calcolato il dosaggio specifico di ammoniaca, in particolare, per ogni assetto BOOS utilizzato si è visto che i risultati migliori (valori evidenziati in verde in tabella 6) si ottengono con una percentuale di eccesso d'aria compresa tra il 3% e il 4%.

## Capitolo 6: Conclusioni

Le diverse tecniche di caratterizzazione (XRD, BET, SEM-EDX, FT-IR, Raman e TGA) eseguite sugli elementi catalitici esausti, prelevati dall'impianto di denitrificazione del Gruppo 2 della Centrale Termoelettrica A2A Energiefuture di San Filippo del Mela, hanno permesso di valutare la morfologia e la composizione degli stessi, dopo circa 10 anni di utilizzo. Le analisi sono state eseguite sia sui campioni del supporto catalitico nelle sezioni di ingresso e di uscita (2In S e 2OutS), che su campioni del particolato presente nei canali dell'elemento catalitico (2In e 2Out).

I risultati ottenuti tramite analisi XRD condotta sul supporto catalitico mettono in evidenza che, nonostante i numerosi anni di utilizzo, non si hanno variazioni strutturali del supporto. Nei campioni di particolato si ha invece presenza di numerosi composti di zolfo e magnesio che, depositandosi in corrispondenza dei canali, rappresentano, come risaputo dalla letteratura, elementi avvelenanti del catalizzatore. L'analisi BET condotta sui campioni di supporto mostra che sia nella sezione di ingresso che d'uscita si ottengono valori simili di area superficiale e porosità, in particolare, l'area superficiale della sezione di ingresso risulta essere leggermente inferiore a causa della presenza del particolato superficiale. Tramite l'analisi SEM-EDX è stata riscontrata la presenza di elevate concentrazioni atomiche di materiale carbonioso nel campione di particolato 2In, e basse concentrazioni nel campione 2Out. Ciò indica un abbattimento del materiale carbonioso nei tratti iniziali dell'elemento catalitico. Un'ulteriore conferma è data dall'analisi TGA, in cui, nel profilo relativo al campione 2In, si ha la presenza di un picco relativo alla pirolisi del materiale carbonioso, a c.a 550°C, che non risulta essere presente nel profilo relativo al campione 2Out. Tale temperatura risulta essere leggermente più elevata rispetto ad un comune carbone amorfo, ma viene giustificata da un elevato grado di grafitizzazione del carbone che, tramite analisi Raman, risulta essere pari a 0,70 (rapporto tra l'intensità dei due picchi  $I_G/I_D$ ).

In seguito, sono state effettuate le prove di abbattimento degli NOx

sull'impianto di denitrificazione della Centrale Dalle analisi dei dati ricavati, è possibile dedurre che le condizioni operative che permettono di ottimizzare il processo di denitrificazione e che consentono quindi al catalizzatore impiegato di operare in maniera ottimale, sono date dall'utilizzo di tutti e quattro i bruciatori superiori in assetto BOOS (utilizzando quindi una combustione a due stadi) e nell'introduzione in camera di combustione del minor eccesso d'aria possibile, compatibilmente alla necessità di non provocare la formazione di CO e di incombusti. Nelle prove di abbattimento effettuate sull'impianto, è stato verificato che con un eccesso d'aria comburente compreso tra il 3% e il 4% si ottengono i valori più bassi di dosaggio specifico di ammoniacca. Inoltre, si è visto che, come risaputo dalla letteratura, le temperature maggiori raggiunte nel denitrificatore a CMC (prossime ai 400°C) permettono al catalizzatore utilizzato nel DeNOx SCR di essere più performante, ottenendo quindi valori di dosaggio specifico di soluzione ammoniacale minori rispetto a quelli ottenuti a CMT. Effettuando quindi tali accorgimenti si ha una riduzione dei costi di abbattimento degli NOx in quanto sarà necessaria una minore portata di soluzione ammoniacale per contenere l'inquinante sotto i limiti di emissione imposti dalla legge.

## Bibliografia

[1] J.G. Henry, G.W. Heinke, Environmental Science and Engineering, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1989.

[2] M.B. Hocking, Modern Chemical Technology and Emission Control, Springer, Berlin, 1985.

[3] Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia over oxide catalysts: A review Guido Busca, Luca Lietti, Gianguido Ramisa, Francesco Berti. Volume 18, Issues 1–2, 21 September 1998, Pages 1-36

[4] Review on the latest developments in modified vanadium-titanium-based SCR catalysts Chuanmin Chen, Yue Cao, Songtao Liu, Jianmeng Chen, Wenbo Jia Chinese Journal of Catalysis 39 (2018) 1347–1365

[5] Design of a “high-efficiency” NH<sub>3</sub>-SCR reactor for stationary applications. A kinetic study of NH<sub>3</sub> oxidation and NH<sub>3</sub>-SCR over V-based catalysts. Nicola Usberti, Magdalena Jablonska, Miriam Di Blasi, Pio Forzatti, Luca Lietti, Alessandra Beretta. Applied Catalysis B: Environmental, Volume 179, December 2015, Pages 185-195

[6] D. Rauch, G. Albrecht, D. Kubinski, R. Moos, A microwave-based method to monitor the ammonia loading of a vanadia-based SCR catalyst, Appl. Catal. B: Environ. 165 (2015) 36–42.

[7] [http://dma.dima.uniroma1.it:8080/users/lsm\\_sisener2/Sistemi\\_Energetici\\_Abbattimento\\_inquinanti.pdf](http://dma.dima.uniroma1.it:8080/users/lsm_sisener2/Sistemi_Energetici_Abbattimento_inquinanti.pdf)

[8] [http://studioica.it/download/AMB\\_07\\_II%20parte.pdf](http://studioica.it/download/AMB_07_II%20parte.pdf)

[9] Characterization and composition of commercial V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> SCR catalysts Luis J. Alemany , Francesco Berti , Guido Busca , Gianguido Ramis , Davide Robb , Gian Pietro Toledo , Marcella Trombetta. Applied Catalysis B: Environmental Volume 10, Issue 4, 3 December 1996, Pages 299-311

[10] J.L. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, E. Giamello, F. Bregani, J. Catal. 155 (1995) 117

[11] Development of wide-temperature vanadium-based catalysts for selective catalytic reducing of NO<sub>x</sub> with ammonia: Review  
Junqiang Xu, Guorong Chen, Fang Guo, Jiaqing Xie Chemical Engineering Journal 353 (2018) 507–518

[12] L.J. Alemany, F. Berti, G. Busca, G. Ramis, D. Robba, G.P Toledo, M. Trombetta, Appl. Catal. B 248 (1996) 299.

[13] [http://www.enea.it/it/Ricerca\\_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/combustibili-fossili-ccs/2012/rds-2013-210.pdf](http://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/combustibili-fossili-ccs/2012/rds-2013-210.pdf)

[14] <http://www.microscopiaelettronicaadabanco.it/analisi-edx-nel-microscopio-sem>.

[15] <http://webusers.fis.uniroma3.it/iucci/gio/FTIR.pdf>

[16] <https://www.chimicamo.org/chimica-analitica/analisi-termogravimetrica.html>

## ***Ringraziamenti***

*Alla fine di questa esperienza che segna la conclusione di un'importante capitolo della mia vita, vorrei ringraziare diverse persone che mi sono state vicine.*

*I miei più sentiti ringraziamenti vanno a chi mi ha seguito durante la redazione del lavoro di tesi: la mia relatrice, Prof.ssa Barbara Onida e la mia co-relatrice, la Prof.ssa Siglinda Perathoner. Grazie per la massima professionalità e cortesia mostrata nei miei confronti, per la rilettura critica della tesi, per l'infinita disponibilità e gentilezza con cui mi hanno seguito durante questo lavoro. Ringrazio la Dott.ssa Georgia Papanikolaou per avermi seguito nelle attività di laboratorio e aver reso le giornate trascorse all'Università piacevoli e mai noiose. Un grazie di cuore agli Ingegneri della Centrale Termoelettrica A2A Energiefuture di San Filippo del Mela, Sebastiano Bucolo e Saverio Italiano, per avermi pazientemente seguito durante le attività in Centrale nonostante i loro numerosissimi impegni lavorativi, per i vostri insegnamenti e le risposte a tutti i miei dubbi. Un immenso e doveroso ringraziamento va ai miei genitori senza i quali non sarei mai potuto arrivare a questo punto. Sono stati il mio punto di riferimento, per tutti i valori che mi hanno trasmesso e perché, con grande sostegno, sia emotivo che economico, non mi hanno mai fatto mancare nulla, nemmeno le cose più superflue e mi hanno permesso di raggiungere questo importante obiettivo.*

*Grazie a chi mi vuole bene da sempre, i miei zii e le mie zie, che mi hanno*

*sempre sostenuto consigliato e incoraggiato nei momenti più duri, ma soprattutto, voglio ringraziare mia nonna che ha sempre creduto in me e nelle mie capacità. Infine, ma non per ultimo, ringrazio tutti i miei amici per il ruolo importante che hanno avuto in questi anni, per avermi supportato, per aver sofferto e gioito con me e per esserci sempre stati, anche a mille chilometri di distanza.*