

Tecnologie catalitiche avanzate per l'abbattimento di NOx

Ferruccio Trifirò

Facoltà Chimica Industriale Bologna

Interventi per abbattere le emission di NO_x

- **Nella precombustione** : non usare combustibili che contengono azoto ed emulsionare il combustibile con acqua
- **Durante la combustione** : ottimizzazione del combustore (nuovi tipi di bruciatori) o riciclo dei gas esausti
- **Dopo la combustione** : trattamento dei gas esausti

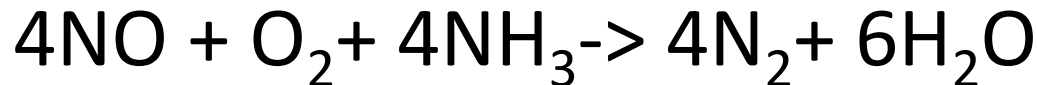
La Chimica dell'eliminazione di NOx

1) **Decomposizione catalitica** fra 377-577 °C

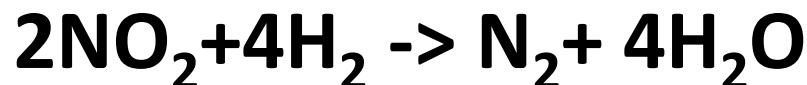


2) **Riduzione catalitica** fra 200- 500°C

e **Riduzione non catalitica** fra 850 -1000°C

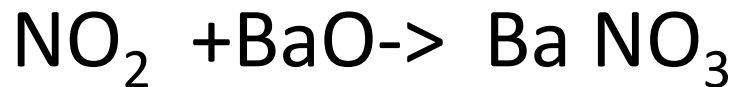


3) **Ossidazione e riduzione catalitica** a 200°C

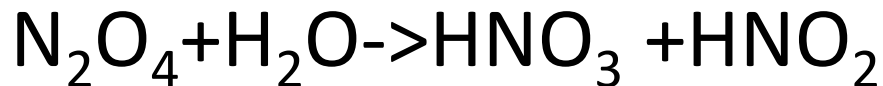


Chimica dell'eliminazione di NOx

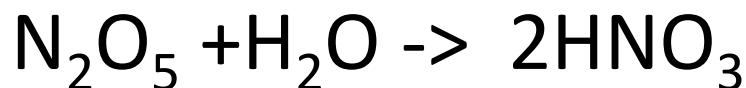
4) Adsorbimento Catalitico e riduzione



5) Ossidazione ed assorbimento



Oppure



Acronimo	Tecnologia	esercizio in ° C	abbattimento NOx %
SNCR	Riduzione selettiva non catalitica	850-1100	40-70
SCR	Riduzione catalitica selettiva	200-550	90-95
NSCR	Riduzione catalitica non selettiva	200-550	95
SCR	Riduzione selettiva con filtri catalitici ceramici	200-450	76-80
SCR	Riduzione selettiva con filtri a base di fibre	220 -240	32
NSR	Adsorbimento catalitico con riduzione	150-300	95
Lotox	Ossidazione ed Assorbimento in acqua	30-110	95

Tecnologie a secondo degli usi

In emissioni di impianti fissi

- SNCR, SCR, ibride (SNCR+SCR),
- SCR su filtri catalitici
- HC –SCR (hydrocarbon SCR)
- Ossidazione ed assorbimento

In gas di scarico di motori a benzina

- NSCR(not selective catalytic reduction)

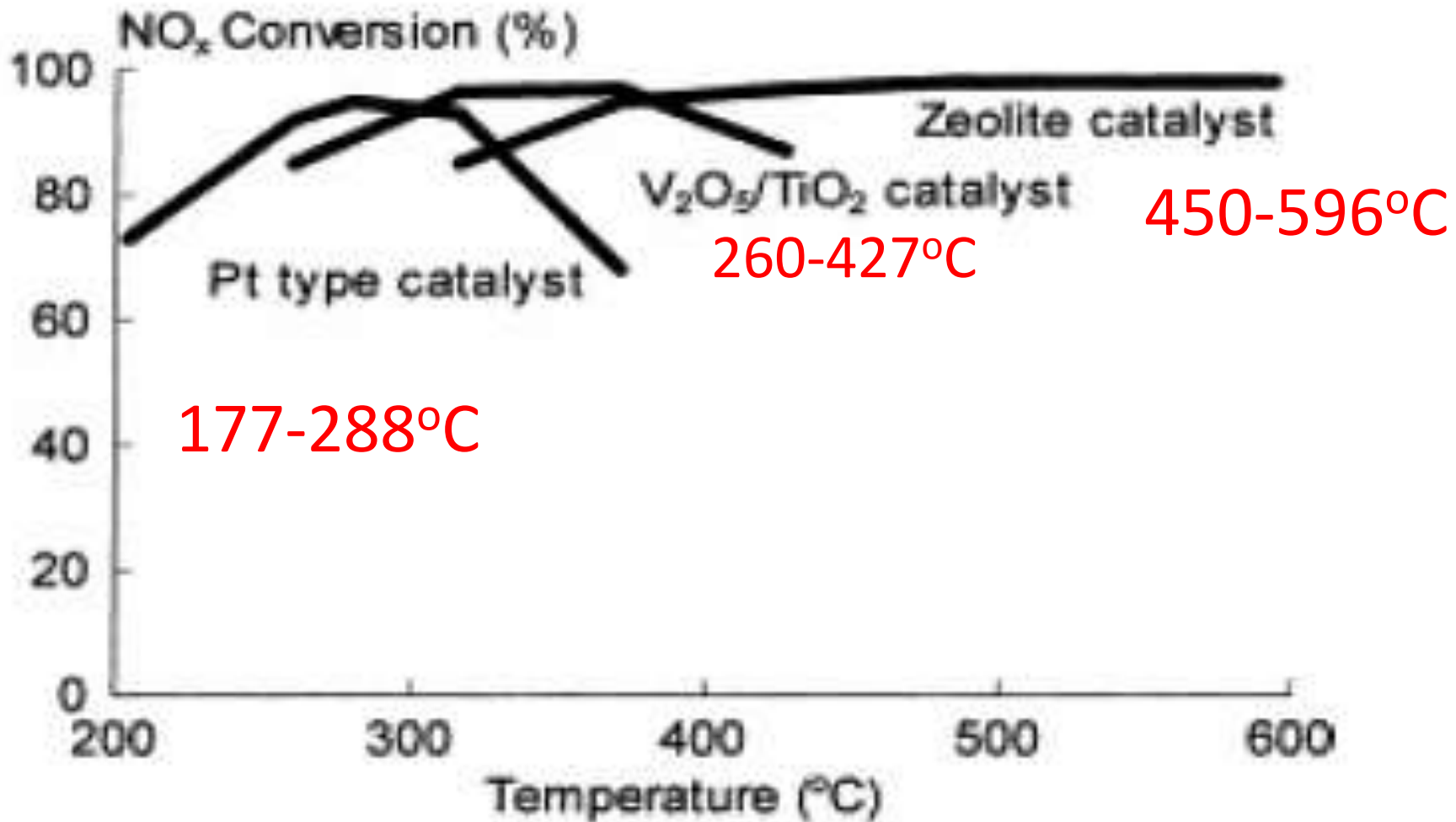
In gas di scarico di motori diesel

- NSR (Nitrogen storage reduction) , HC -SCR ,
SCR con urea

Le sfide della riduzione catalitica

- 1) **Elevate velocità di flusso**: occorre realizzare la reazione a bassi tempi di contatto e con basse perdite di carico attraverso il letto catalitico
- 2) **Disattivazione** dovuta ad avvelenamento chimico, sinterizzazione, occlusione dei pori, erosione ed abrasione
- 3) **Problemi di selettività** : realizzare reazioni di riduzione in presenza di ossigeno evitando ossidazione di SO_2 a SO_3 e di NH_3 ad NO o a N_2
- 4) **Garantire emissioni di NH_3 <5ppm** ed avere elevate conversioni di NO_x >90 % (emissioni <20ppm)

Catalizzatori per SCR



Confronto fra le diverse tecnologie

- 1) **Low dust**: elevato il costo dell'elettrofiltro che opera ad alta temperatura lunga vita del catalizzatore che non è avvelenato dalle polveri
- 3) **High dust**: bassa la vita del catalizzatore disattivato dalle polveri
- 3) **Clean air**: altissima la vita del catalizzatore elevati i costi energetici per riscaldare il catalizzatore

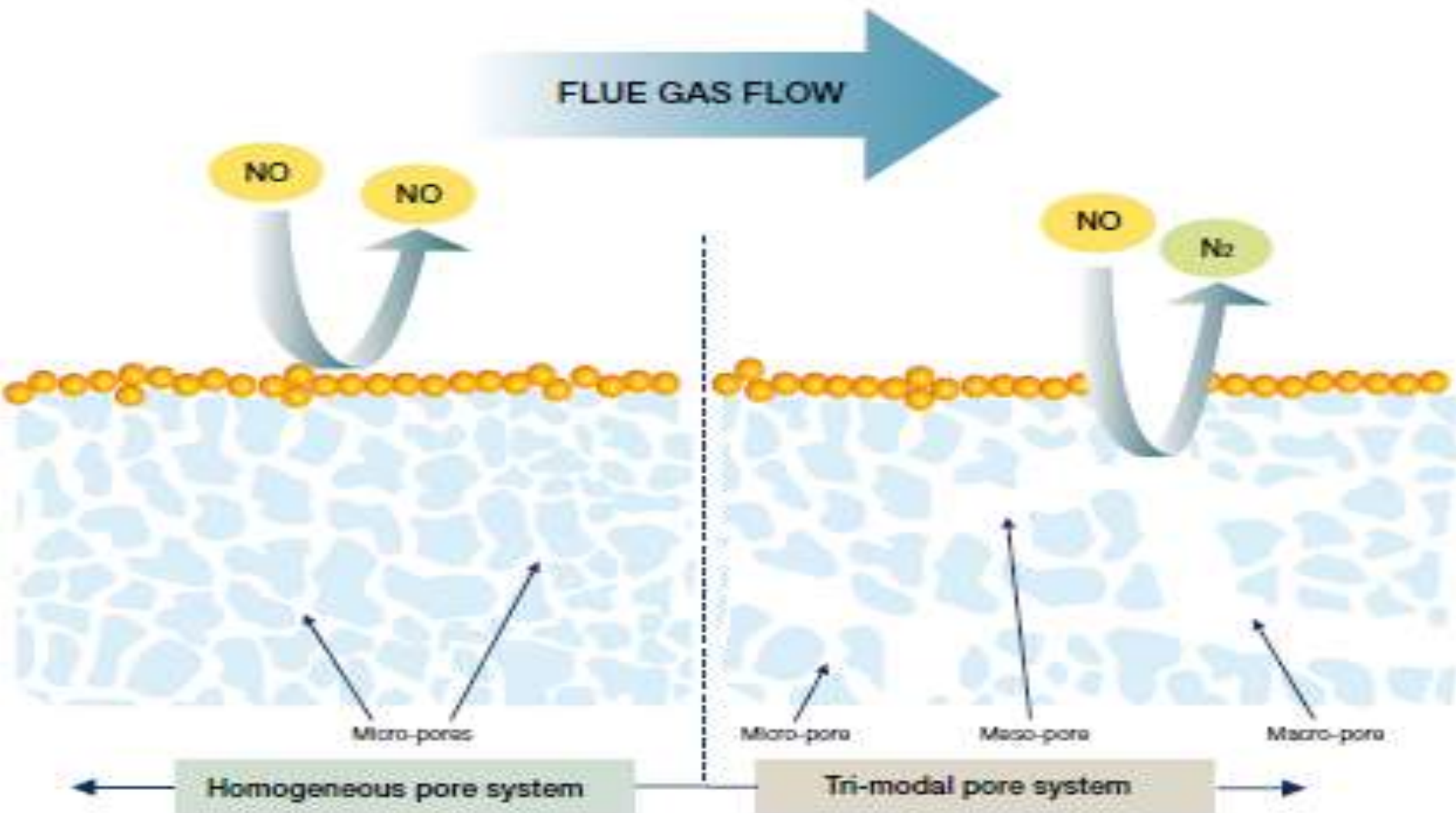
Riducenti nei processi SCR

- NH_3
- Soluzione acquosa di NH_3 al 25%
- Soluzione di urea al 35%
- H_2 , CO
- Metano, etano, propano, propilene
- Idrocarburi pesanti (benzina , diesel)

Processi SCR

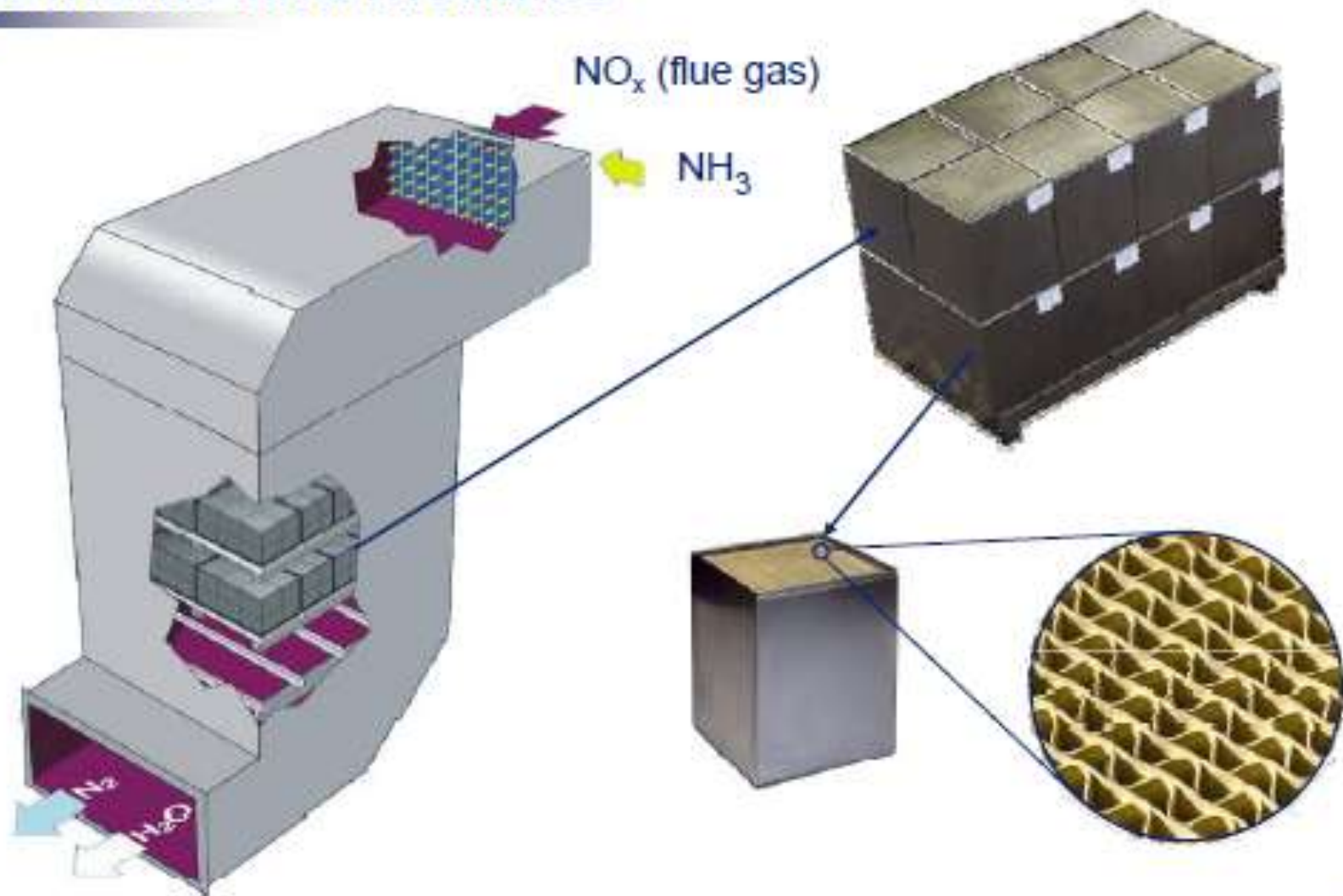
- **Topsoe** con catalizzatori a base di monoliti corrugati micro-meso- macroporosi (resa 95 %) 300-450°C
- **Shell** pellett trilobi con reattori a flusso laterale (resa 90%) fra 200-400°C
- **Cerafil Topkat** Filtri catalitici ceramici (resa 80 %) 200-400°C
- **Remedia** Filtri catalitici a base di fibre (resa 32%) 200-250°C
- **Ibridi SNCR + filtri** catalitici a base di fibre resa 80%
- **Ibridi SNCR + filtri** ceramici resa 94%
- **Ibridi SNCR + SCR** resa 90%

Topsoe micro, meso e macropori



Topsøe's DNX[®] catalyst

Elements and modules



CATALIZZATORI TRILOBI DELLA SHELL

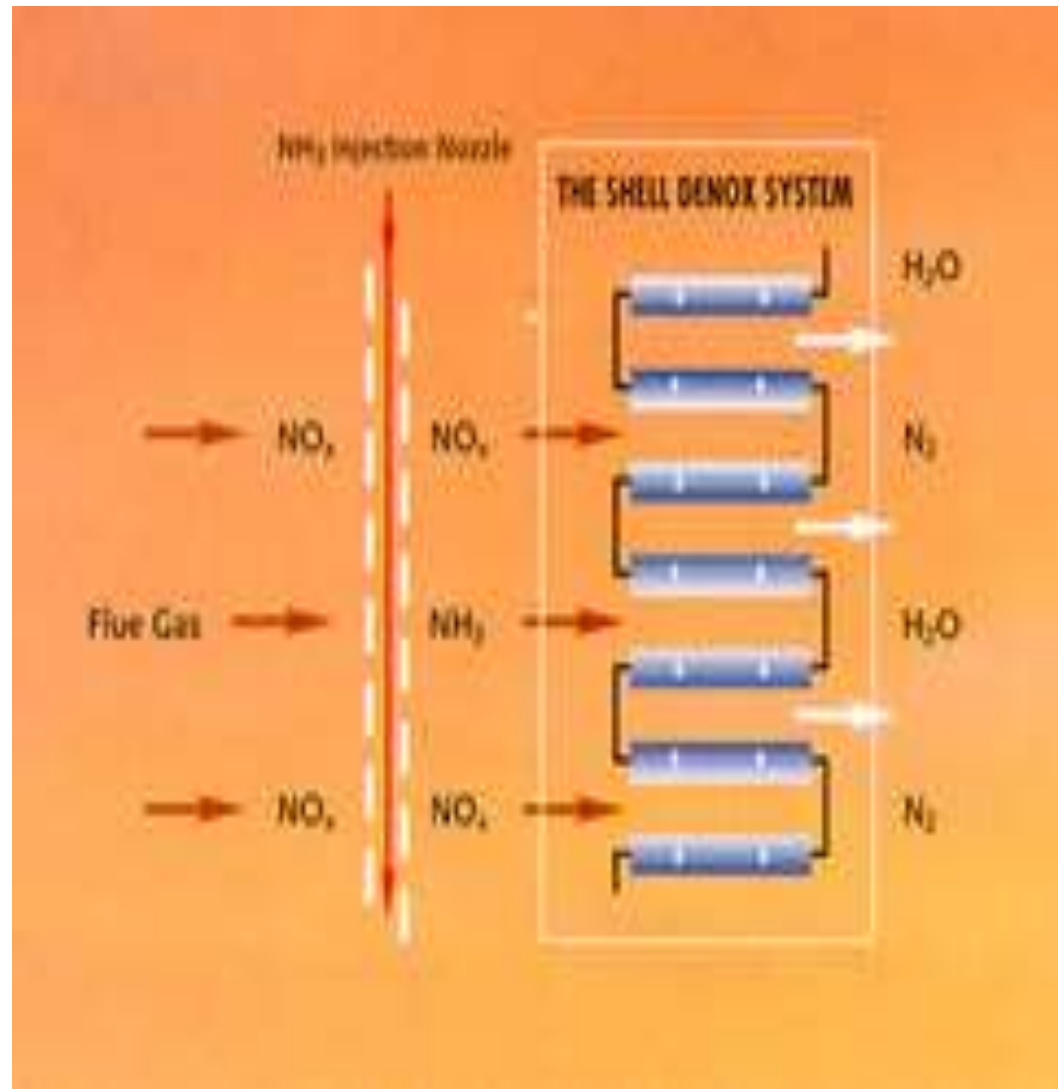
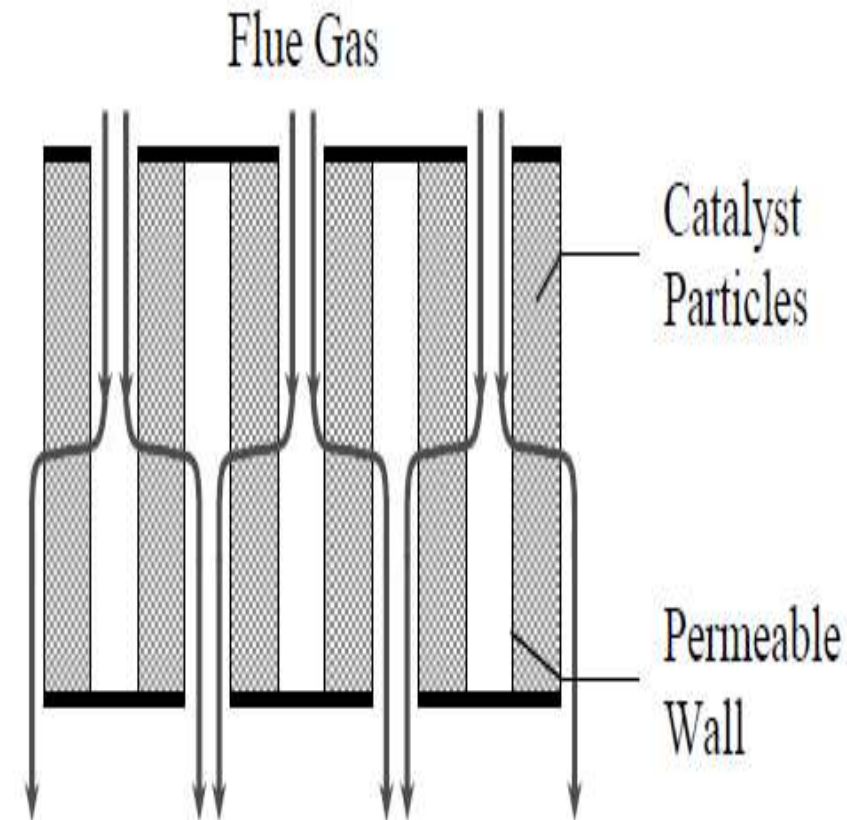
D= 1mm



Catalysts

Shell reattori a flusso laterale fra 160- 350° C

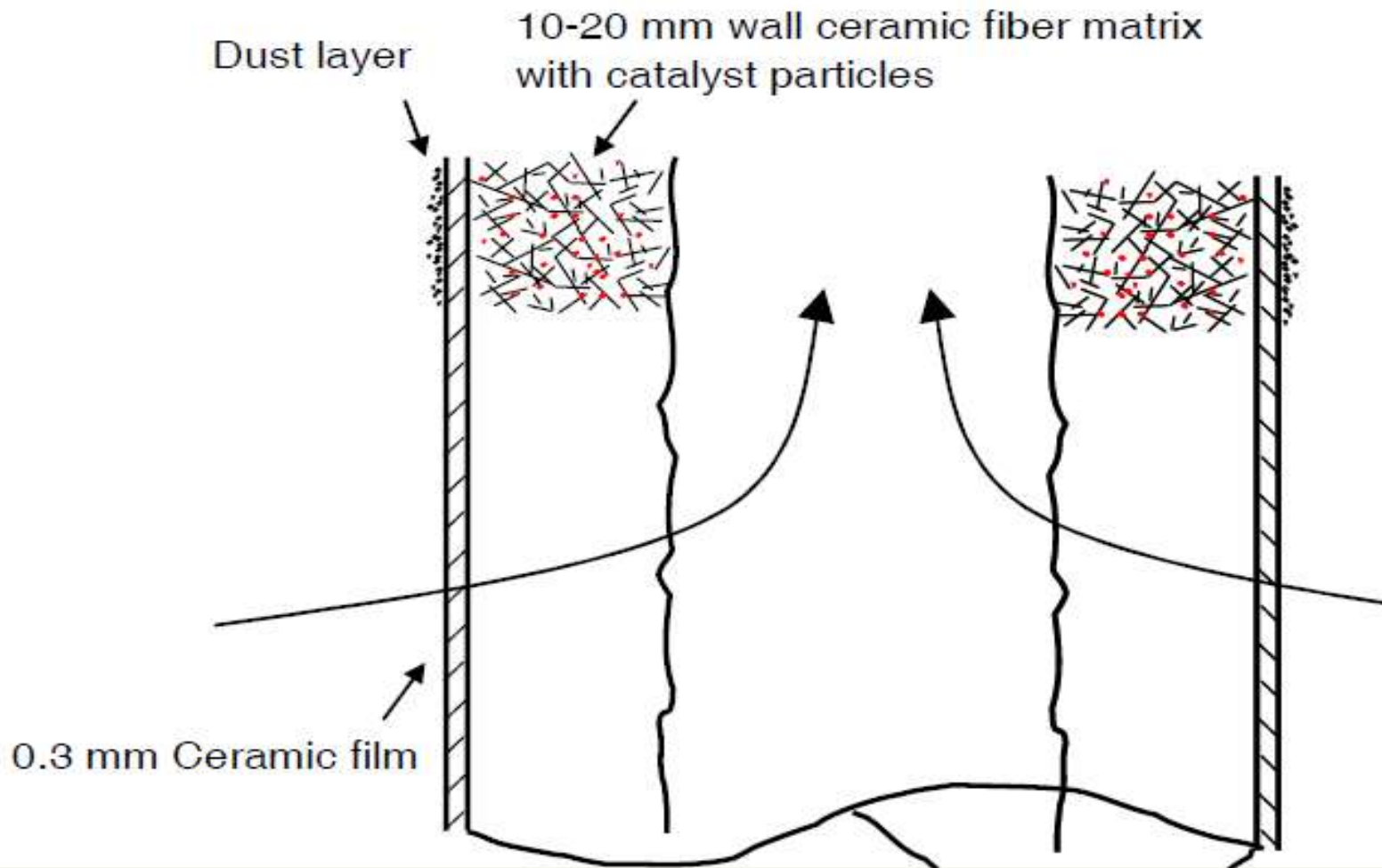
- Reattore



Reattori a filtri ceramici



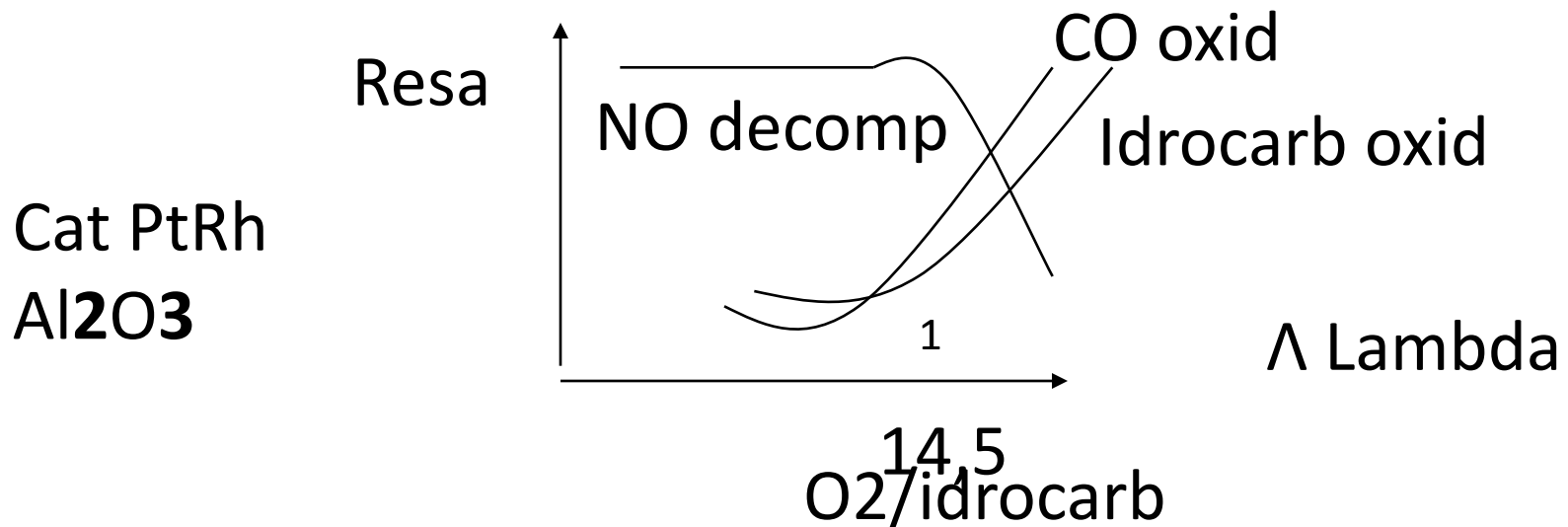
ALL'INTERNO DEL FILTRO CERAMICO



Catalisi per autoveicoli a benzina

NSCR

- Reazioni coinvolte
- $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
- $\text{Idrocarburi} + \text{O}_2 \rightarrow n\text{CO}_2$
- $2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$



COMPOSIZIONE DELLA MARMITTA CATALITICA

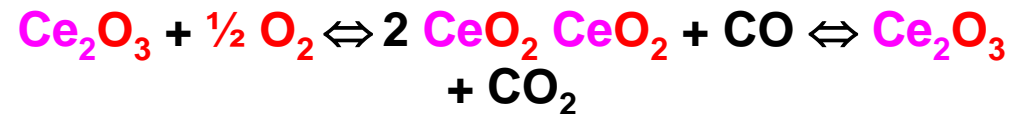
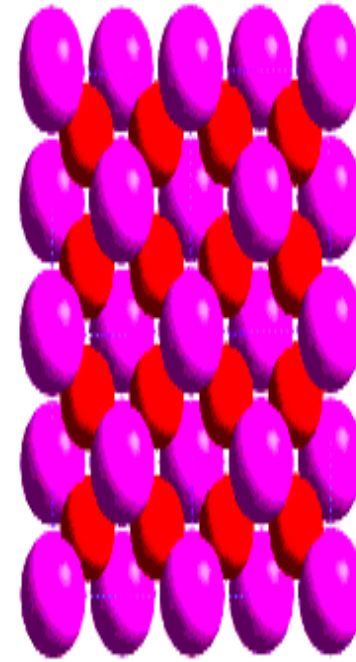
Pt, Rh (Pt/Rh = 5:1)

CeO₂ ZrO₂ MnO, Fe₂O₃

strato sottile di γ Al₂O₃

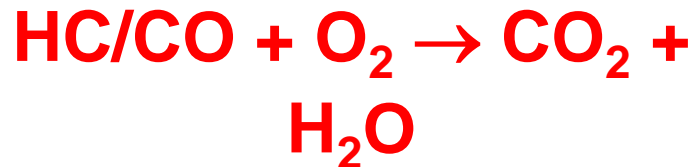
supporti monolitici

2 MgO · 5 SiO₂ · 2 Al₂O₃



CeO₂ opera in Apnea

Pt catalizza le reazioni di ossidazione

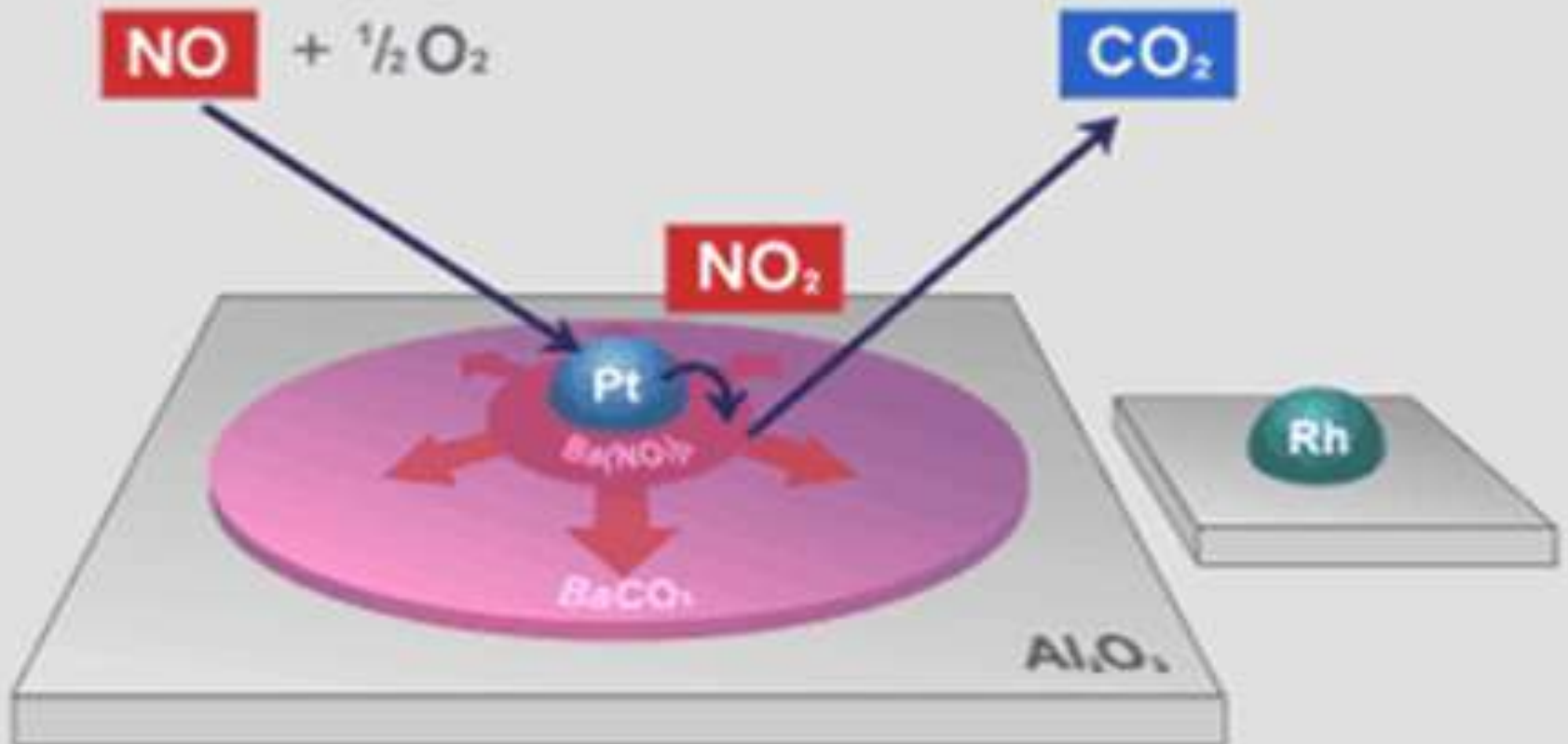


Rh catalizza le reazioni di riduzione



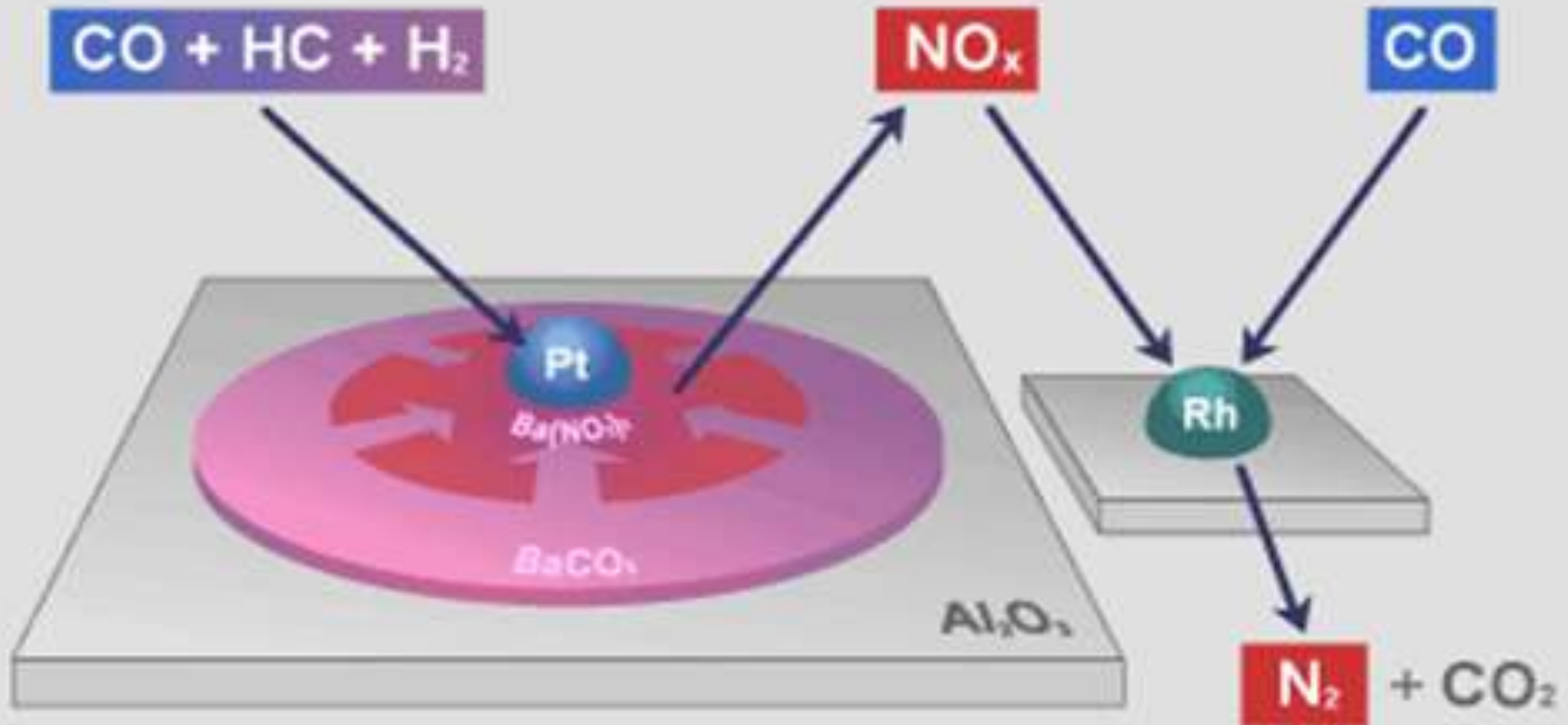
Processi NSR per motori diesel

NO_x Adsorber Catalyst - lean conditions



Processi NSR per motori diesel

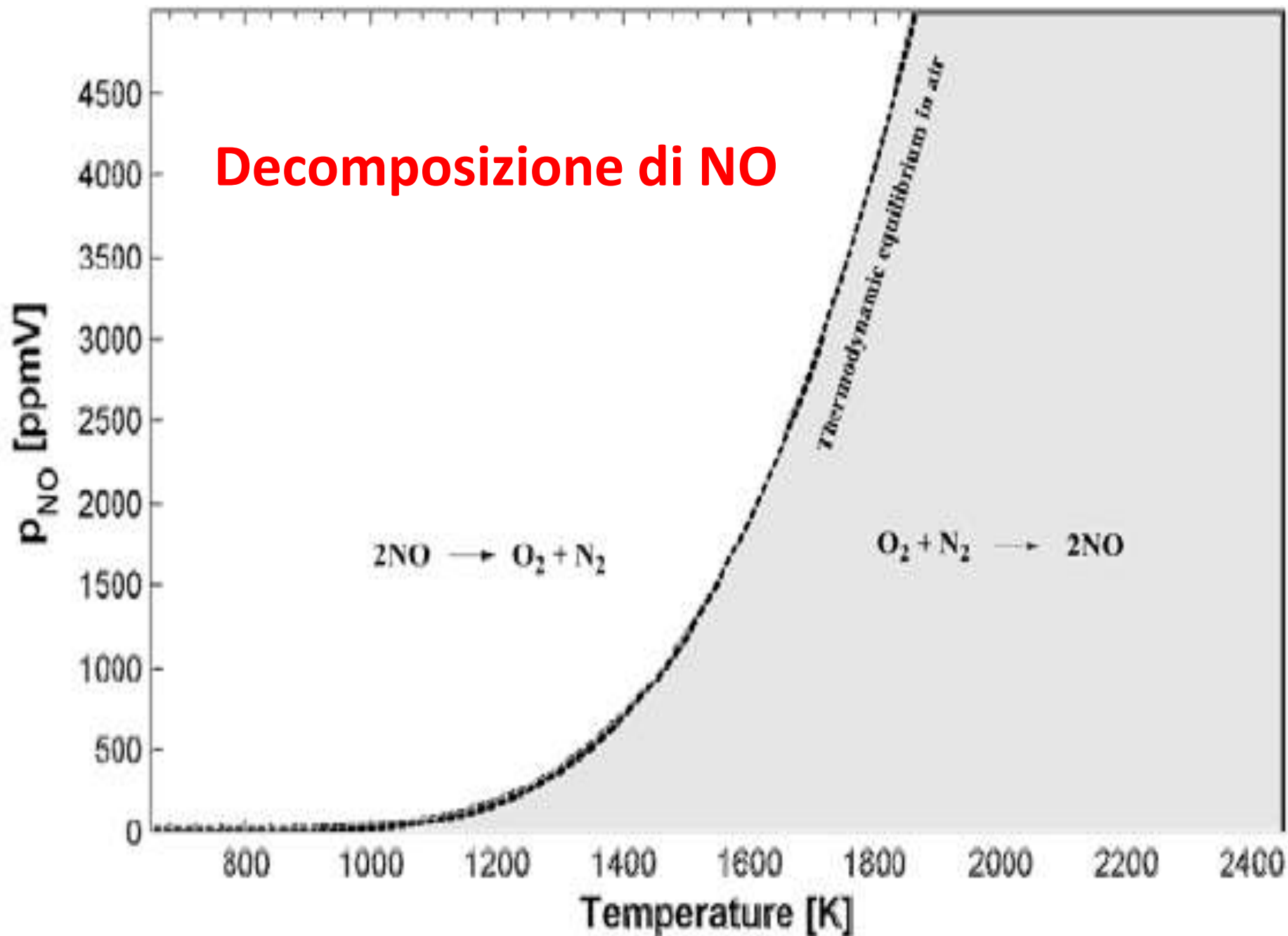
NO_x Adsorber Catalyst - rich conditions



Nuove tecnologie

- 1) Decomposizione NO
- 2) HC- SCR in un esausto magro con utilizzo di riducenti diversi da NH_3 o urea (H_2 , CH_3OH , Propilene, diesel)
- 3) Tecnologie SCR che operano sotto i 200°C che realizzano ossidazione e riduzioni

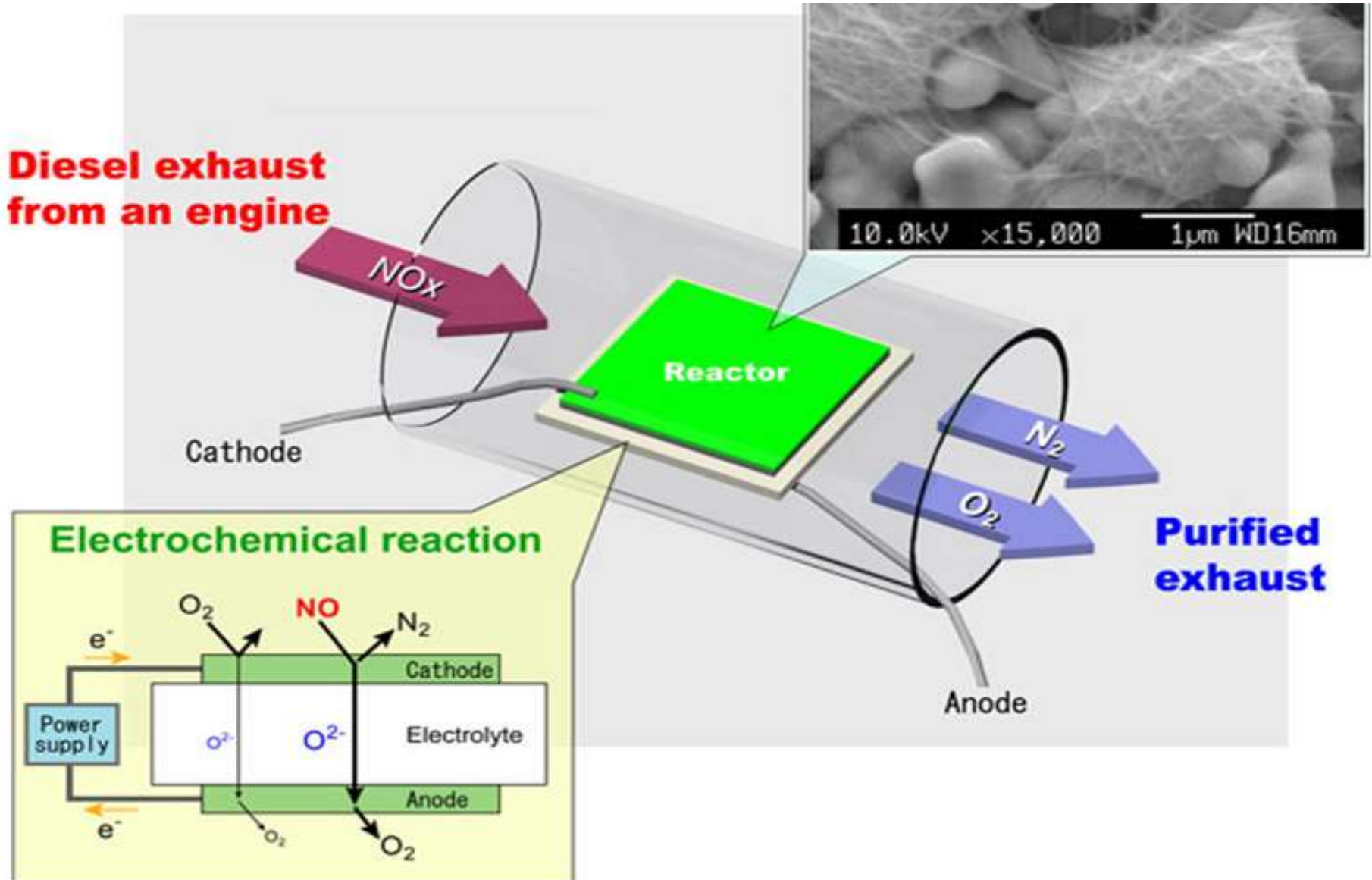
Decomposizione di NO



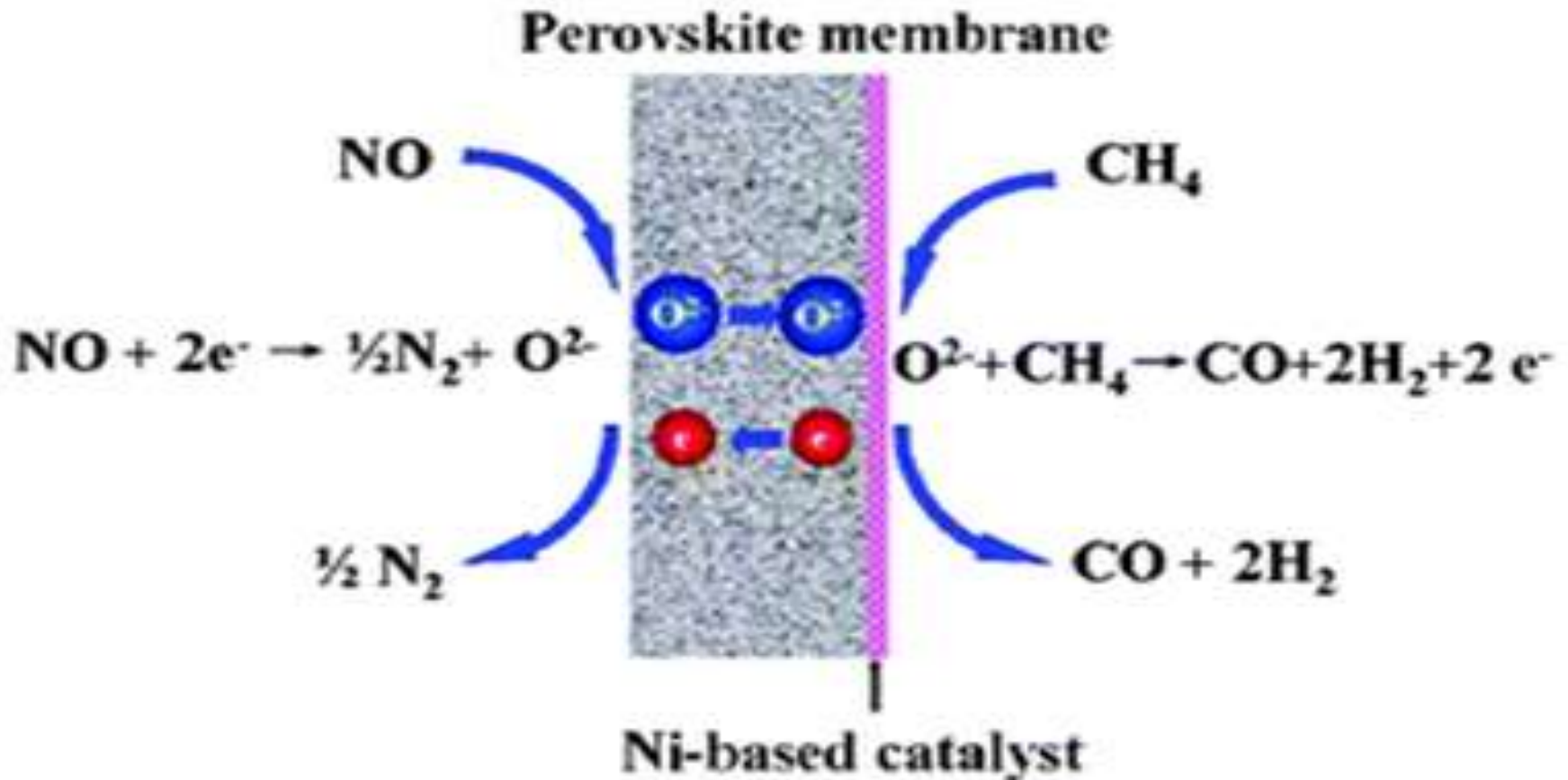
Decomposizione catalitica di NO

- $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2$
- **E' la tecnica ideale,**
- ma l'attività é ancora troppo bassa
- ed i catalizzatori si disattivano soprattutto in presenza di acqua
- **Catalizzatori utilizzati**
- a base di Cu e Fe zeoliti che operano intorno ai 450°C
- Pt - SnO₂ che opera a 500°C
- Pt -CeO₂ che opera sui 450°C
- **Fotodecomposizione** su ossidi di Cu-Co-Ti -Al ottenuti da idrotalcite , realizzata a 400°C.

Elettrodi nanostrutturati che decompongono NO



Membrane catalitiche che decompongono NO



Riduzione con riducenti diversi da NH_3

- Riduzione con H_2
- Riduzione con propilene
- Riduzione con diesel
- Riduzione con C del particolato
- Riduzione con metanolo

HC SCR

- **Riduzione con idrocarburi**
- Queste tecnologie sono più ambientalmente accettabili di quelle che usano ammoniaca sia per l'esigenza di avere dei depositi o serbatoi di ammoniaca, sia per la sua fuoriuscita durante la reazione.
- Fin'adesso c'è stato il problema che i catalizzatori venivano disattivati dalla presenza di O_2 , H_2O e SO_2

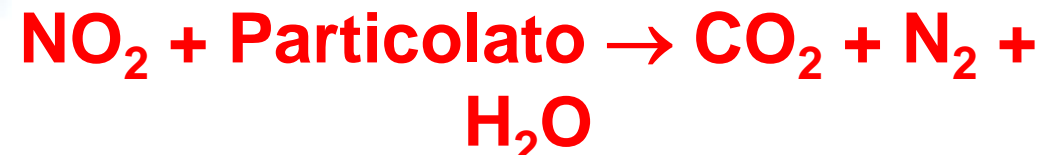


NUOVI SVILUPPI PER DIESEL

Filtro CRT utilizzato negli Autobus la fuliggine prodotta viene bruciata in modo continuo a temperature tra 200 e 450°C.



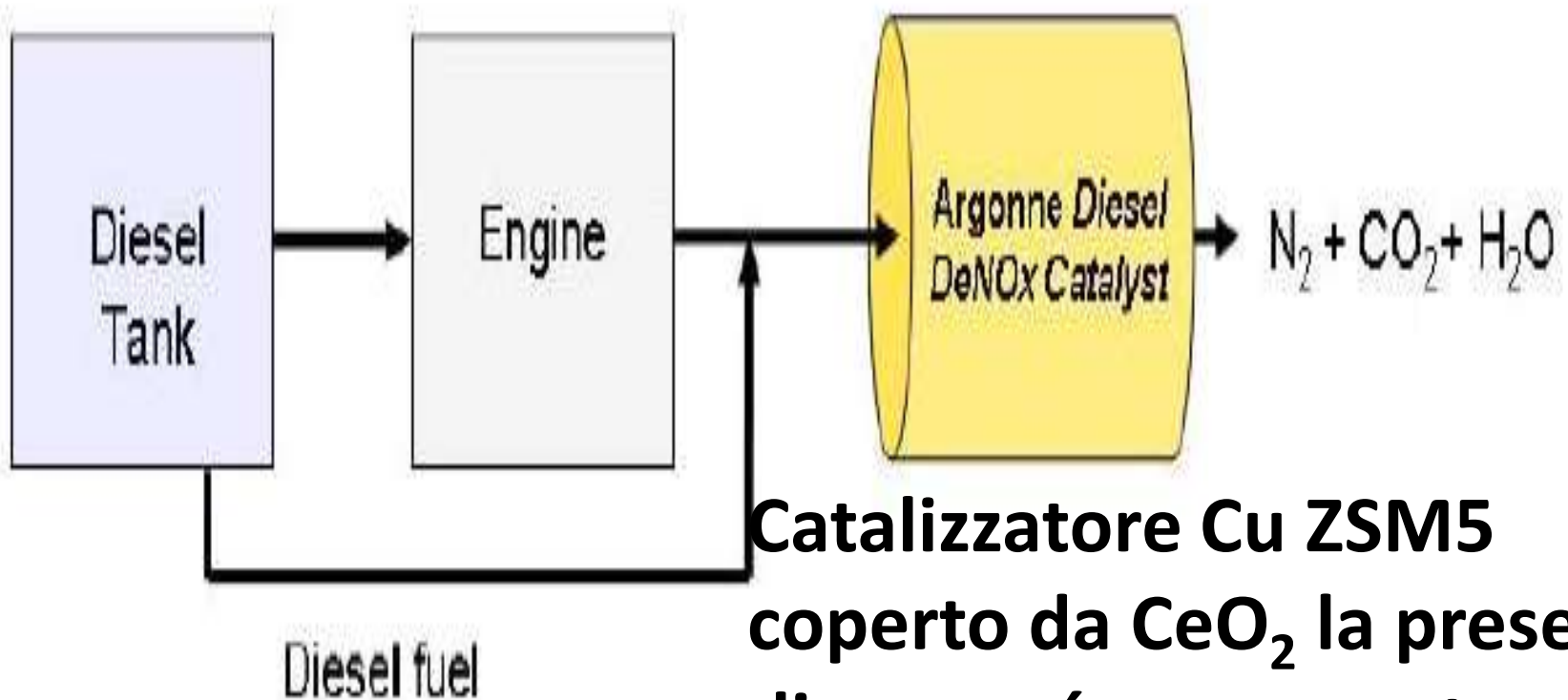
Ossigeno in eccesso:



Di fatto la tecnica CRT è efficace non solo per la riduzione del particolato, ma anche per il contenimento delle emissioni di monossido di carbonio e di idrocarburi.

Lo svantaggio è un aumento della produzione di NO₂ che è circa cinque volte più tossico dell'NO.

Tecnologia HC SCR per diesel



**Catalizzatore Cu ZSM5
coperto da CeO_2 la presenza
di acqua é un promotore
conversione 95%**

Riduzione con H_2 in condizioni magre

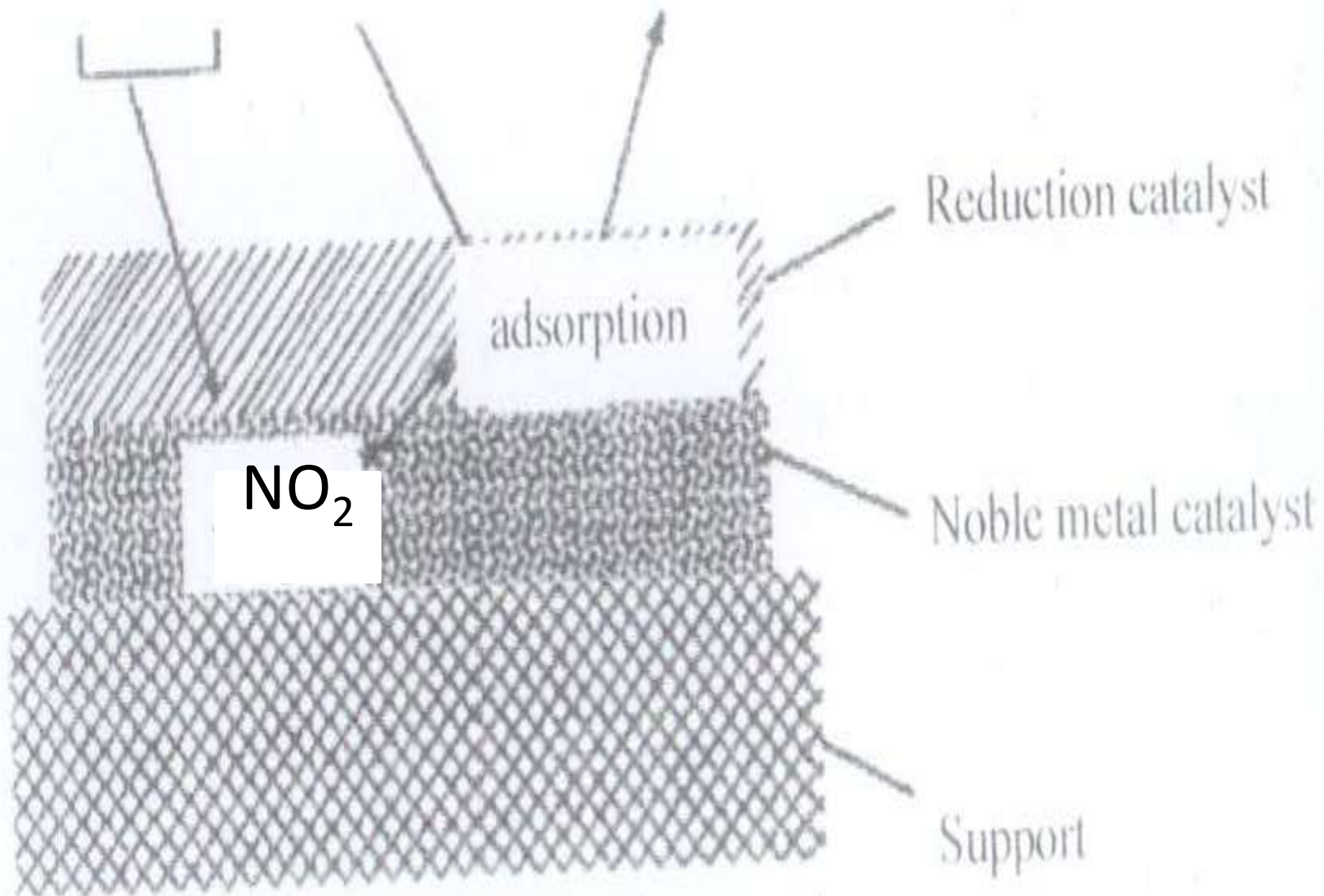
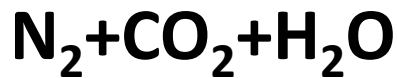
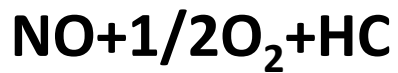
- Pt supportato su In_2O_3 é attivo nella reazione $NO+H_2 \rightarrow H_2O$ a temp fra 100-300°C . In_2O_3 mesoporoso con area superficiale di 279 m^2/g .
- Pt su Y_2O_3 ad alta area superficiale
- Questi catalizzatori non sono avvelenati da CO e O_2

H₂ -SCR con cat a base di Ag

- Addizione di H₂ ad un catalizzatore di riduzione di NO_x con urea a base di Ag /Al₂O₃ provoca un forte incremento di attività fra 200-500°C. Il catalizzatore non é avvelenato da SO₂ ed a 500°C é attivo anche senza urea .

HC- SCR con metanolo

Riduzione di NO_x con metanolo con catalizzatori a base di catalizzatore multifunzionale a base di Pt ed eteropoliacidi H₃PW₁₂O₄₀·6H₂O supportati on Ce_xZr_{4-x}O₈. La riduzione avviene in due stadi prima si ossida a NO₂ e dopo avviene la riduzione con metanolo



Reduction catalyst

Noble metal catalyst

Support

Riduzione di NOx con propilene

- Nanocompositi a base di $\text{In}_2\text{O}_3\text{—Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sono attivi e selettivi nella riduzione di NOx con propilene.
- La buona selettività è offerta da Ga_2O_3 e Al_2O_3 la buona attività è offerta da In_2O_3 e Al_2O_3 . Questi catalizzatori hanno una conversione del NOx del 80% sono attivi in presenza di eccesso di O_2 ed in presenza di SO_2 e sono stabili in presenza di acqua.

SCR che operano a bassa temperatura

- 1) L'Efficienza di un DeNOx a base di gamma Fe_2O_3 é stata aumentata con gli effetti di un campo magnetico che fa diventare il catalizzatore attivo a 200°C con una resa del 90% in un reattore a letto fluido
- 2) HC-SCR opera a $T < 200^\circ\text{C}$ con catalizzatori a base di Pt supportato su silice mesoporosa e l'elevata attività sembra sia legata all'acidità del supporto più che alle piccole dimensioni del Pt .La reazione avviene per formazione prima di NO_2 e poi per riduzione con l'idrocarburo .Tecnica ideale per motori Diesel

CONCLUSIONI

Ci sono attualmente diverse tecnologie disponibili per la eliminazione di NOx da fumi di emissione, di impianti di combustione la loro scelta dipende:

- 1) dal tipo di impianto se é fisso o mobile,
- 2) dal tipo di combustibile utilizzato
- 3) dalle caratteristiche dell'impianto di combustione (spazio disponibile, dove collocare l'unità)

IL FUTURO

Ci sono nuove tecnologie che stanno per essere proposte basate sulla decomposizione di NO e sulla riduzione di NOx con con idrocarburi o H₂