

POLITECNICO DI MILANO
Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali
Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Chimica
Dipartimento di Energia
Laboratorio di Catalisi e Processi Catalitici



**PROCESSO SCR IN CENTRALI A CARBONE:
STUDIO DELL'INVECCHIAMENTO DI CATALIZZATORI
 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$**

TESI SPERIMENTALE

Studente:

LUCIANA DIAS CORREIA

MATR. 682752

Docente: Prof.ssa Alessandra Beretta

Correlatore: Ing. Nicola Usberti

Anno Accademico 2013/2014

Ringraziamenti

Prima di tutto devo ringraziare Sergio, mio marito, che mi ha sempre sostenuto, incoraggiato e appoggiato, grazie mille bambino!

Ringrazia mia madre (mainha) per avere SEMPRE creduto che un giorno ce l'avrei fatta ad arrivare fino qui!

Grazie alla mia famiglia che ha sempre saputo appoggiarmi.

Ringrazio di cuore la Prof.ssa Alessandra Beretta, sono state poche le persone che mi hanno dato una opportunità qui in Italia, ma Lei mi ha aperto una porta enormi e Le sarei sempre grata!

A Nicola Usberti, per la pazienza e il tempo dedicato.

Grazie a tutti, incluso mia Amica Shey, per avermi ascoltato, consigliato, consolato, fatto ridere e piangere in tutti questi anni e che spero continueranno a farlo.

Grazie mille a tutti!

*“O futuro não é o que tememos,
é o que ousamos!”
(Carlos Lacerda)*

*“Il futuro non è ciò che temiamo,
è ciò che osiamo!”
(Carlos Lacerda) - traduzione in italiano*

Indice

ABSTRACT	1
INTRODUZIONE	2
CAPITOLO 1 STATO DELL'ARTE	4
1.1. INTRODUZIONE	4
1.2. TECNOLOGIA SCR	5
1.2.1. <i>Chimica del processo SCR-DeNOx</i>	5
1.2.2. <i>Catalizzatori Commerciali</i>	6
1.2.3. <i>Caratteristiche chimico-fisiche e reattività dei catalizzatori V₂O₅-</i> <i>WO₃/TiO₂</i>	8
1.2.4. <i>Meccanismo della reazione SCR</i>	10
1.2.5. <i>SCR DeNOx</i>	12
1.3. AGEING DEI CATALIZZATORI	13
1.3.1 <i>Avvelenamento dai metalli alcalini e alcalino-terrosi</i>	16
1.3.2 <i>Effetti di disattivazione indotte termicamente:</i>	17
1.3.3 <i>Ostruzione dei pori catalitici</i>	18
1.3.4 <i>Effetto del fosforo e dell'ossido arsenioso</i>	19
1.3.5 <i>Effetto del HCl e Cloruri (Gruppo VII)</i>	19
CAPITOLO 2 IMPIANTO E PROCEDURE SPERIMENTALI	21
2.1 INTRODUZIONE	21
2.2 APPARATO SPERIMENTALE	21
2.2.1 <i>Sezione di controllo e regolazione dei gas</i>	23
2.2.2 <i>Sezione di alimentazione</i>	27
2.2.3 <i>Sezione di reazione</i>	28
2.2.4 <i>Sezione di analisi e misurazione</i>	32
2.3 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE	38
2.3.1 <i>Diffrazione a raggio X (XRD)</i>	38
2.3.2 <i>Misure di area superficiale specifica (BET)</i>	40
2.3.3 <i>Misure di volume poroso specifico (porosimetria a Hg)</i>	42
2.3.4 <i>Analisi SEM + EDX</i>	44

CAPITOLO 3	CARATERIZZAZIONE DI CATALIZZATORI AGED	47
3.1	INTRODUZIONE.....	47
3.2	CARATTERIZZAZIONE.....	50
3.2.1	<i>Diffrazione a raggio X (XRD)</i>	50
3.2.2	<i>Misure di area superficiale specifica (BET) e Misure di volume poroso specifico (porosimetria a Hg)</i>	51
3.2.3	<i>Analisi SEM-EDX</i>	54
CAPITOLO 4	MISURE DI ADSORBIMENTO E DESORBIMENTO DI NH₃	64
	64
4.1.	INTRODUZIONE	64
4.2.	TEST DI ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO DI NH ₃ : PROCEDURA SPERIMENTALE	64
4.2.1	<i>Fase 1: Fase di condizionamento del spettrometro di massa e stabilizzazione dei segnali</i>	67
4.2.2	<i>Fase 2: Adsorbimento di NH₃ a temperatura costante</i>	70
4.2.3	<i>Fase 3: Desorbimento di NH₃ a temperatura costante</i>	72
4.2.4	<i>Fase 4: Desorbimento finale in programmata di temperatura (TPD)</i>	73
4.2.5	<i>Fase 5: Verifica dei segnali di fondo</i>	74
4.3.	TEST DI ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO DI NH ₃ : RIELABORAZIONE DEI DATI SPERIMENTALI	75
4.4.	TEST DI ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO DI NH ₃ : RISULTATI	87
4.4.1	<i>Esperimento in bianco</i>	88
4.4.2	<i>Catalizzatore C_Nuovo</i>	91
4.4.3	<i>Catalizzatore C_1500</i>	94
4.4.4	<i>Catalizzatore C_35000</i>	97
4.4.5	<i>Confronto tra i catalizzatore C_Nuovo, C_1500 e C_35000</i>	100
4.4.6	<i>Considerazioni sul calore di adsorbimento NH₃</i>	104
CONCLUSIONE	110
BIBLIOGRAFIA	112

INDICE DELLE FIGURE

FIGURA 1.1.	VALORI DI R_{TH} E R_{EXP} (MOLI NO CONVERTITO $s^{-1} GCAT^{-1}$) PER CATALIZZATORI DI $V_2O_5(x)-WO_3(6)/TiO_2$ IN FUNZIONE DEL CARICO DI V_2O_5 . $T = 550 K$; $NO = 1000 PPM$. SIMBOLI RIEMPIUTO, R_{TH} , SONO STATI CALCOLATI IN BASE ALLA EQUAZIONE 5; SIMBOLI APERTI, R_{EXP} , I VALORI SONO STATI STIMATI TRAMITE LA FORMA DELLA ENERGIA DI ATTIVAZIONE CON E FATTORE PRE-ESPONENZIALE	10
FIGURA 1.2.	PROPOSTO MECCANISMO "AMMIDE-NITROSAMIDE" DELLA REAZIONE SCR SU CATALIZZATORI A BASE DI VANADIO.....	11
FIGURA 1.3.	LA DIPENDENZA DELLE COSTANTI CINETICHE INTRINSECHE DI DE-NOX E REAZIONI DI OSSIDAZIONE DI SO_2 SUL CATALIZZATORE CONTENENDO VANADIO, $T = 350^\circ C$	13
FIGURA 1.4.	CATALITICA ATTIVITÀ DI UN CATALIZZATORE $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ CON 3 WT.% A $250^\circ C$ IN FUNZIONE DI CARICO DI K CON KCl O K_2SO_4	17
FIGURA 2.1	IMPIANTO SPERIMENTALE.....	22
FIGURA 2.2	SCHEMA DELL'IMPIANTO DI LABORATORIO	22
FIGURA 2.3	CONTROLLORE-MISURATORE BROOKS SERIE 5850S.....	24
FIGURA 2.4	ESEMPIO DI TARATURA PER UN MISURATORE DI PORTATA	26
FIGURA 2.5	-A) E -B) SATURATORE	27
FIGURA 2.6	SISTEMA DI SATURAZIONE DEI GAS.....	28
FIGURA 2.7	SCHEMA DELLA SEZIONE DI REAZIONE	28
FIGURA 2.8	SCHEMA DEL REATTORE	29
FIGURA 2.9	(1) FORNO (2) CONTENENTE DEL REATTORE E (3) SISTEMA DI RAFFREDDAMENTO.	31
FIGURA 2.10	-A) E -B) SPETTROMETRO DI MASSA	32
FIGURA 2.11	IONIZZAZIONE PER IMPATTO ELETTRONICO IN UNO SPETTROMETRO DI MASSA .	34
FIGURA 2.12	ESEMPIO DI SEGNALE DELLO SPETTROMETRO DI MASSA.....	36
FIGURA 2.13	ESEMPIO DI RIELABORAZIONE DEI SEGNALI	37
FIGURA 2.14	DIFRATTOGRAMMA DEI CAMPIONI CATALITICI.....	39

FIGURA 2.15	ESEMPIO DI ADSORBIMENTO FISICO MULTISTRATO.....	40
FIGURA 2.16	GRAFICO DELL'ISOTERMA BET.....	42
FIGURA 2.17	PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DI UN POROSIMETRO A MERCURIO.....	43
FIGURA 3.1	FRAMMENTO DEL MONOLITA C_NUOVO	48
FIGURA 3.2	EFFETTO AGEING DEI CATALIZZATORE: K_{DeNOx}	49
FIGURA 3.3	ANALISI XRD: CAMPIONI C_NUOVO, C_1500 E C_35000.....	50
FIGURA 3.4	-A,-B E -C - CATALIZZATORI C_NUOVO, C_1500 E C_35000: CURVE DI VOLUME POROSO CUMULATIVO IN FUNZIONE DEL DIAMETRO DEI PORI.....	52
FIGURA 3.5	CATALIZZATORE C_NUOVO: CURVE DIFFERENZIALI DI VOLUME INCREMENTALE (ESPRESSE COME $dV/d\log_{10}D$).....	53
FIGURA 3.6	-A, -B E -C - IMMAGINI AL MICROSCOPIO ELETTRONICO (3000 X) DELLA SUPERFICIE DI UN CANALE ESPOSTO ALL'AMBIENTE DI REAZIONE PER I CAMPIONI FRESCO E AGED	55
FIGURA 3.7	CATALIZZATORI C_NUOVO, C_1500 E C_35000: CURVE DI VOLUME POROSO CUMULATIVO OTTENUTE DALLA COMBINAZIONE DELLE ANALISI BET E DELLE POROSIMETRIE A Hg	56
FIGURA 3.8	CAMPIONE C_35000: SEZIONE DI PARETE DEL MONOLITA IN CORRISPONDENZA DELLA SUPERFICIE A CONTATTO CON L'AMBIENTE DI REAZIONE; SPETTRO DELLE ANALISI EDX EFFETTUATE IN CORRISPONDENZA DELLA SUPERFICIE E ALL'INTERNO DELLA PARETE DEL CANALE.. ..	57
FIGURA 3.9	CAMPIONE C_1500: SEZIONE DI PARETE DEL MONOLITA IN CORRISPONDENZA DELLA SUPERFICIE A CONTATTO CON L'AMBIENTE DI REAZIONE	58
FIGURA 3.10	ANDAMENTO DELLA CONCENTRAZIONE DI: A) ALLUMINIO, E B) SILICIO; IN FUNZIONE DELLA DISTANZA DALLA SUPERFICIE DEL CANALE ESPOSTA AD AMBIENTE DI REAZIONE SUI TRE CATALIZZATORI: C_NUOVO, C_1500 E C_35000	59
FIGURA 3.11	ANDAMENTO DELLA CONCENTRAZIONE DI: A) SODIO, E B) POTASSIO; IN FUNZIONE DELLA DISTANZA DALLA SUPERFICIE DEL CANALE ESPOSTA AD AMBIENTE DI REAZIONE SUI TRE CATALIZZATORI: C_NUOVO, C_1500 E C_35000	60
FIGURA 3.12	ANDAMENTO DELLA CONCENTRAZIONE DI: A) CALCIO, B) ZOLFO, E C) MAGNEZIO; IN FUNZIONE DELLA DISTANZA DALLA SUPERFICIE DEL CANALE ESPOSTA AD AMBIENTE DI REAZIONE SUI TRE CATALIZZATORI: C_NUOVO, C_1500 E C_35000.....	61

FIGURA 4.1.	GRAFICO GENERICO DELLA PROVA DI ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO DI NH ₃ (CATALIZZATORE C_NUOVO, T _{ADS} = 150°C).....	65
FIGURA 4.2.	DIVISIONE DELLE FASI DELLA PROVA SPERIMENTALE (CATALIZZATORE C_NUOVO, T _{ADS} = 150°C)	66
FIGURA 4.3.	PASSO A PASSO: SMARTDDE32	67
FIGURA 4.4.	PASSO A PASSO: MEASURE E DISPSAV	68
FIGURA 4.5.	FASE 1: CONDIZIONAMENTO DEL SPETTROMETRO DI MASSA E STABILIZZAZIONE DEI SEGNALI	69
FIGURA 4.6.	FASE 2: ADSORBIMENTO DI NH ₃ A TEMPERATURA PROGRAMMATA.....	70
FIGURA 4.7.	FASE 3: DESORBIMENTO DI NH ₃ A TEMPERATURA COSTANTE.....	72
FIGURA 4.8.	FASE 4: DESORBIMENTO FINALE IN PROGRAMMATA DI TEMPERATURA.....	73
FIGURA 4.9.	FASE 4: VERIFICA DEI SEGNALI DI FONDO.....	74
FIGURA 4.10.	ESPERIMENTO IN BIANCO DEI PULSI.....	76
FIGURA 4.11.	GRAFICO GENERALE DELLA PROVA SPERIMENTALE (CATALIZZATORE C_NUOVO, T _{ADS} = 150°C)	77
FIGURA 4.12.	SEGNALI GREZZI DURANTE LA PROVA (CATALIZZATORE C_NUOVO, T _{ADS} = 150°C).	78
FIGURA 4.13.	PASSAGGIO DI ELIMINAZIONE DELLA LINEA DI BASE (CATALIZZATORE C_NUOVO, T _{ADS} = 150°C)	79
FIGURA 4.14.	RAPPRESENTAZIONE DELL'ELIMINAZIONE DELLA LINEA DI BASE (CATALIZZATORE C_NUOVO, T _{ADS} = 150°C)	80
FIGURA 4.15.	RAPPRESENTAZIONE DEL RITROVAMENTO DELL'EQUAZIONE DELLA RETTA (CATALIZZATORE C_NUOVO, T _{ADS} = 150°C).....	81
FIGURA 4.16.	ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO DI NH ₃ SU CATALIZZATORE MONOLITE A NIDO D'APE A BASE DI V (CATALIZZATORE C_NUOVO, T _{ADS} = 150°C, C _{NH3} = 800 PPM, HE A BILANCIO, GHSV = 200.000 Ncc/(G.H) E TPD A 15°C/MIN)	82
FIGURA 4.17.	ZONA DELL'INTEGRALE DELLA FASE DI ADSORBIMENTO (CATALIZZATORE C_NUOVO A T _{ADS} DI 150°C)	83

FIGURA 4.18.	ZONA DELL'INTEGRALE DI DESORBIMENTO ISOTERMO DELL'AMMONIACA (CATALIZZATORE C_NUOVO A T_{ADS} DI 150°C).....	84
FIGURA 4.19.	ZONA DELL'INTEGRALE DELLA FASE DI DESORBIMENTO DI NH_3 IN PROGRAMMATA DI TEMPERATURA (TPD) (CATALIZZATORE C_NUOVO A T_{ADS} DI 150°C).....	85
FIGURA 4.20.	INTEGRALE DELLA DINAMICA DI ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO DI NH_3 (CATALIZZATORE C_NUOVO A T_{ADS} DI 150°C).....	86
FIGURA 4.21.	INTEGRALE PARZIALE DELLA DINAMICA DI ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO DI NH_3 (CATALIZZATORE C_NUOVO A T_{ADS} DI 150°C)	86
FIGURA 4.22.	DINAMICA DI ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO DI NH_3 : MODIFICA A GRADINO DELLA CONCENTRAZIONE IN INGRESSO DI NH_3 ; ALIMENTAZIONE DI NH_3 A $T^0 = 0$ H, INTERRUZIONE A $T^1 = 1$ H, E IL DESORBIMENTO ISOTERMO E IN PROGRAMMATA DI TEMPERATURA (TPD); LINEA TRATTEGGIATA: CONCENTRAZIONE DI NH_3 IN INGRESSO IDEALE; LINEE CONTINUE: DATI SPERIMENTALI;	88
FIGURA 4.23.	ESPERIMENTO IN BIANCO: PUNTI DI: A) ADSORBIMENTO; B) DESORBIMENTO, DI NH_3	89
FIGURA 4.24.	ESPERIMENTO IN BIANCO DELL'AVANZAMENTO A GRADINO DI NH_3 IN HE A $T = 100^\circ C$.LA LINEA TRATTEGGIATA RAPPRESENTA LA CONCENTRAZIONE IN INGRESSO DI NH_3 IDEALE	90
FIGURA 4.25.	ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO DI NH_3 SU CATALIZZATORE MONOLITE C_NUOVO A BASE DI V (800 PPM DI NH_3 , HE A BILANCIO, $T_{ADS} = 50-480^\circ C$, GHSV = 200.000 Ncc/(G.H) E TPD A 15°C/MIN).....	91
FIGURA 4.26.	PICCO DI: A) ADSORBIMENTO, B) DESORBIMENTO ISOTERMO E C) DESORBIMENTO TPD; DI NH_3 SU CATALIZZATORE MONOLITE C_NUOVO A BASE DI V (800 PPM DI NH_3 , HE A BILANCIO, $T_{ADS} = 50-480^\circ C$, GHSV = 200.000 Ncc/(G.H) E TPD A 15°C/MIN)	92
FIGURA 4.27.	ESPERIMENTO CON C_NUOVO: PUNTI DI: A) ADSORBIMENTO; B) DESORBIMENTO, DI NH_3	93
FIGURA 4.28.	ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO DI NH_3 SU CATALIZZATORE MONOLITE C_1500 A BASE DI V (800 PPM DI NH_3 , HE A BILANCIO, $T_{ADS} = 50-540^\circ C$, GHSV = 200.000 Ncc/(G.H) E TPD A 15°C/MIN).....	94
FIGURA 4.29.	PICCO DI: A) ADSORBIMENTO, B) DESORBIMENTO ISOTERMO E C) DESORBIMENTO TPD; DI NH_3 SU CATALIZZATORE MONOLITE C_1500 A BASE DI V (800 PPM DI NH_3 , HE A BILANCIO, $T_{ADS} = 50-540^\circ C$, GHSV = 200.000 Ncc/(G.H) E TPD A 15°C/MIN).....	95

FIGURA 4.30.	ESPERIMENTO C_1500: PUNTO A) ADSORBIMENTO, B) DESORBIMENTO, DI NH ₃	96
FIGURA 4.31.	ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO DI NH ₃ SU CATALIZZATORE MONOLITE C_35000 A BASE DI V (800 PPM DI NH ₃ , HE A BILANCIO, T _{ADS} = 50-540°C, GHSV = 200.000 NCC/(G.H) E TPD A 15°C/MIN).....	97
FIGURA 4.32.	PICCO DI: A) ADSORBIMENTO, B) DESORBIMENTO ISOTERMO E C) DESORBIMENTO TPD; DI NH ₃ SU CATALIZZATORE MONOLITE C_35000 A BASE DI V (800 PPM DI NH ₃ , HE A BILANCIO, T _{ADS} = 50-500°C, GHSV = 200.000 NCC/(G.H) E TPD A 15°C/MIN).....	98
FIGURA 4.33.	ESPERIMENTO C_35000: PUNTO A) ADSORBIMENTO, B) DESORBIMENTO, DI NH ₃	99
FIGURA 4.34.	ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO DI NH ₃ SUI CATALIZZATORI C_NUOVO, C_1500 E C_3500 A BASE DI V (800 PPM DI NH ₃ IN HE, GHSV = 200.000 NCC/(G.H) A T _{ADS} = 200°C E TPD A 15°C/MIN)	100
FIGURA 4.35.	PICCO DI: A) ADSORBIMENTO, E B) TPD; DI NH ₃ SUI CATALIZZATORI MONOLITICI C_NUOVO, C_1500 E C_35000 A BASE DI V (800 PPM DI NH ₃ , HE A BILANCIO, GHSV = 200.000 NCC/(G.H) A T _{ADS} = 200°C E TPD A 15°C/MIN)	101
FIGURA 4.36.	CONFRONTO TRA CATALIZZATORI C_NUOVO, C_1500 E C_35000 ALLE DIVERSE TEMPERATURE: PUNTI DI: A) ADSORBIMENTO; B) DESORBIMENTO TOTALE E C) CONFRONTO TRA CONTRIBUTO ISOTERMICO DI DESORBIMENTO E CONTRIBUTO TPD; DI NH ₃	103
FIGURA 4.37.	CONFRONTO TRA CAPACITÀ DI ADSORBIMENTO DEL CATALIZZATORE C_NUOVO E CINETICA TIPO TEMKIN [LIETTI, 1997] (C_NUOVO: SIMBOLI, TEMKIN-TYPE: LINEA ROSA, E TEMKIN-TYPE MODIFICATO : LINEA VERDE).....	106
FIGURA 4.38.	EFFETTO DELL'ISOTERMA LANGMUIR SULLA CAPACITÀ DI ADSORBIMENTO VS T....	106
FIGURA 4.39.	CAPACITÀ DI DESORBIMENTO ISOTERMICO DEL CATALIZZATORE C_NUOVO VS T	108
FIGURA 4.40.	CAPACITÀ DI DESORBIMENTO A PROGRAMMATA DI TEMPERATURA DEL CATALIZZATORE C_NUOVO VS T	108

INDICE DELLE TABELLE

TABELLA 2.1	COMPOSIZIONE DELLE BOMBOLE	23
TABELLA 2.2	FLUSSO NOMINALE DEI BROOKS	24
TABELLA 3.1	PARAMETRI CINETICA PER IL PROCESSO DENOX: COSTANTE CINETICA (K_{DENOX}), FATTORE DI EFFICIENZA (H_{DENOX}) E REATTIVITÀ MEDIA ($T = 300^{\circ}C$, $AV = 20$ NM/H, $A =$ $0,8, C_{NO}^0 = 300$ PPM).....	48
TABELLA 3.2	ANALISI DI SCHERRER SUGLI SPETTRI DI DIFFRAZIONE PER I CAMPIONI C_NUOVO, C_1500 E C_35000	51
TABELLA 3.3	MORFOLOGIA DEI CATALIZZATORI C_NUOVO, C_1500 E C_35000.....	53
TABELLA 3.4	MISURA DELLO SPESSORE DI PARETE DEL CANALE DEL MONOLITA	54
TABELLA 3.5	CATALIZZATORI C_NUOVO, C_1500 E C_35000: CONFRONTO TRA ANALISI EDX EFFETTUATE IN CORRISPONDENZA DELLA SUPERFICIE DEL CANALE E COMPOSIZIONE MEDIA DEL BULK DELLA MATRICE SOLIDA.....	62
TABELLA 4.1.	RISULTATI DI ADSORBIMENTO E DESORBIMENTO DI NH_3 DELLE PROVE IN BIANCO ALLE DIVERSE TEMPERATURE	89
TABELLA 4.2.	RISULTATI DI ADSORBIMENTO E DESORBIMENTO DI NH_3 NEL CATALIZZATORE C_NUOVO ALLE DIVERSE TEMPERATURE	93
TABELLA 4.3.	RISULTATI DI ADSORBIMENTO E DESORBIMENTO DI NH_3 NEL CATALIZZATORE C_1500 ALLE DIVERSE TEMPERATURE	96
TABELLA 4.4.	RISULTATI DI ADSORBIMENTO E DESORBIMENTO DI NH_3 NEL CATALIZZATORE C_35000 ALLE DIVERSE TEMPERATURE	99
TABELLA 4.5.	RISULTATI DI ADSORBIMENTO, DESORBIMENTO E TPD DI NH_3 NEI CATALIZZATORE C_NUOVO, C_1500 E C_35000 ALLE DIVERSE TEMPERATURE	102
TABELLA 4.6.	STIMA DEI PARAMETRI CINETICI DI ADSORBIMENTO/DESORBIMENTO DI NH_3 SU CATALIZZATORE $V_2O_5-WO_3/TiO_2$	105

ABSTRACT

Una serie di catalizzatori monoliti SCR a base di ossido di vanadio ($V_2O_5-WO_3/TiO_2$), con gradi di ageing diversi tra loro, sono stati studiati in questo lavoro di tesi. I campioni catalitici, costituiti da un campione fresco (C_Nuovo) e due già utilizzati (C_1500 e C_35000) sono stati scaricati da una centrale termoelettrica alimentata a carbone. I campioni C_1500 (invecchiato 1500 ore) e il campione C_35000 (invecchiato 35000 ore) presentavano perdita di reattività e le cause sono ricercate in questo lavoro. Test di caratterizzazione di tipo "XRD", "BET", "Porosimetro a Hg" e "SEM-EDX", sono stati eseguiti sui tre campioni catalitici per verificare cambiamenti morfologici, strutturali e/o possibili cambiamenti della loro composizione chimica. Analisi BET ha dimostrato che il campione C_Nuovo e quello C_1500 hanno la stessa area superficiale mentre il C_35000 presenta un'area superficiale minore ($53 \text{ m}^2/\text{g}$ e $45 \text{ m}^2/\text{g}$, rispettivamente). SEM e XRD hanno mostrato una sinterizzazione termica nei catalizzatori aged con maggiore enfasi sul C_1500 (in confronto con il C_Nuovo). Analisi EDX hanno dimostrato un aumento della percentuale in peso e delle concentrazioni di alcuni elementi chimici in corrispondenza della superficie del canale a confronto con la composizione media del bulk nei catalizzatori aged, con maggiore enfasi sul campione C_35000, in particolare per gli elementi Si, Al, S e Ca. Infine, sono stati eseguiti analisi di adsorbimento e desorbimento mediante variazione a gradino della concentrazione di NH_3 in alimentazione. Il pulso di NH_3 in He viene eseguito in un range di $T = 50 - 550^\circ\text{C}$ e le misure indicano che la capacità di adsorbimento di ammoniaca non diminuisce con l'invecchiamento del catalizzatore. La capacità di adsorbimento del catalizzatore C_35000 appare superiore a quelle dei catalizzatori C_Nuovo e C_1500 (che sono simili). Questo potrebbe essere correlato alla presenza di specie (quali S) accumulate sul catalizzatore e che potrebbero aumentare il carattere acido della superficie. Su tutti i catalizzatori le misure evidenziavano la presenza di siti diversi di adsorbimento, ciò spiegherebbe come il calore di adsorbimento sia funzione del grado di ricoprimento.

INTRODUZIONE

La tecnologia SCR è ampiamente diffusa per l'abbattimento di ossidi di azoto dai fumi delle centrali di potenza. Nelle centrali termoelettriche a carbone, il reattore SCR è posizionato a monte del precipitatore elettrostatico ed il catalizzatore è esposto a concentrazione elevata di ceneri derivanti dalla combustione. Queste ceneri sono composte da vari specie inorganiche inclusi metalli alcalini, alcalini terrosi, Si, Al e S. La deposizione di questi elementi sulla superficie catalitica provoca una riduzione della reattività del catalizzatore portando alla sua disattivazione. Il tempo di vita del catalizzatore è un fattore importante per la economia del processo.

I tre catalizzatori DeNOx, studiati in questo lavoro di tesi, sono stati scaricati da una centrale termoelettrica a carbone e hanno tempo di utilizzo diverso tra loro. Sono catalizzatori monoliti a nido d'ape a base di vanadio supportato su titanio anatasio e promosso da tungsteno ($V_2O_5-WO_3/TiO_2$). I catalizzatori aged con 1500 ore di utilizzo e 35000 ore di utilizzo (C_1500 e C_35000, rispettivamente) sono stati messi a confronto con un catalizzatore fresco (C_Nuovo) per verificare le possibili cause di una perdita di reattività, è stato così intrapreso uno studio delle proprietà chimico-fisiche e della capacità di adsorbimento di ammoniaca, la cui modificazione è per lo più ritenuta in letteratura responsabile della perdita di reattività.

Le proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori testati, effettuate per verificare i possibili cambiamenti morfologici, strutturali e/o di composizione, sono state studiate mediante tecniche di caratterizzazione tipo: XRD, Area Superficiale BET, Porosimetria a Hg e SEM-EDX, con lo scopo di chiarire le proprietà di bulk, le area superficiali, l'acidità del sistema, e le proprietà redox di questi campioni catalitici.

Analisi di adsorbimento e desorbimento di NH_3 sono stati eseguiti in un range di temperatura che varia tra $50^\circ C$ e $550^\circ C$. La superficie dei catalizzatori SCR presenta proprietà fortemente acide e quindi adsorbe grande quantità di NH_3 dovuto alla presenza di siti diversi di adsorbimento (siti acidi di Lewis e sito acido di Brønsted).

Questo documento contiene: una visione globale sulla tecnologia SCR in centrali a carbone oltreché un chiarimento degli effetti dei “veleni” sulla superficie catalitica, la descrizione dell’impianto e delle tecniche di caratterizzazione con i risultati. I risultati delle misure della capacità di adsorbimento dei catalizzatori sono analizzati mediante stima dei calori di adsorbimento.

Capitolo 1

STATO DELL'ARTE

1.1 Introduzione

Negli ultimi decenni la catalisi è stata ampiamente applicata ai temi della tutela ambientale. L'emissione degli ossidi di azoto è una delle principali fonti di inquinamento atmosferico dovuto alla combustione di combustibili fossili in autovetture e in fonti fisse, tra cui: caldaie industriali, centrali elettriche e inceneritori di rifiuti. La presenza di NOx nell'ambiente è un pericolo onnipresente per la salute umana e provoca una vasta gamma di impatti ambientali, tra cui: smog fotochimico, piogge acide, buco nell'ozono, effetti serra e malattie del sistema respiratorio umano.

I processi di denitrificazione basati sulla Riduzione Catalitica Selettiva (SCR) di NOx, con NH₃ come agente riducente, contribuiscono in misura sempre maggiore a ridurre le emissioni di inquinanti. In particolare, SCR appare come la tecnica più efficace disponibile per il controllo di NOx. Nelle applicazioni fisse la reazione viene tipicamente effettuata su catalizzatori a basi di ossidi di V-W-Ti con strutture monolitiche con matrici a nido d'ape o in forma di piastre.

I primi sistemi SCR sono stati installati in Giappone verso la fine degli anni 70 su impianti industriali e di utility. Più di 170 installazioni commerciali sono oggi in funzione in aziende elettriche giapponesi per una stima della capacità complessiva vicino ai 100.000 MW. In Europa la tecnologia SCR è stata introdotta nel 1985 ed ha subito una larga diffusione; la capacità totale stimata nel settore delle utility elettriche ammonta a più di 60.000 MW. Negli USA le applicazioni SCR inizialmente sono state limitate alle turbine a gas (in California per una capacità totale di alcune migliaia di MW). Tuttavia, considerando che il mercato potenziale negli Stati Uniti è molto grande, un aumento dell'utilizzo della tecnologia SCR in molti altri impianti è previsto per il prossimo futuro. Effettivamente, il mercato si è esteso anche in Estremo oriente per installazione in caldaie industriali, centrali elettriche ed unità termiche di cogenerazione.

Oltre alle applicazioni più comuni nelle centrali elettriche a carbone, a gas e a olio combustibile, riscaldatori industriali e impianti di cogenerazione, il sistema SCR-DeNOx è stato applicato per inceneritori di rifiuti industriali e urbani, impianti chimici, e nelle industrie di vetro, dell'acciaio e del cemento. La tecnologia SCR è utilizzata anche per la rimozione combinata di NOx e SOx in centrali termoelettriche, caldaie industriali e unità di cogenerazione. I catalizzatori SCR sono efficaci per l'ossidazione di diossine e furani in off-gas da inceneritori di rifiuti. Inoltre sono sempre più utilizzati per applicazioni di tipo on-board.

Questo capitolo descrive lo stato dell'arte della tecnologia SCR per le fonti stazionarie. Pertanto, dopo una breve descrizione della chimica SCR e delle caratteristiche dei catalizzatori commerciali e delle loro prestazioni, si procede con la descrizione delle possibili cause di ageing dei catalizzatori vero obiettivo di questo lavoro di tesi.

1.2 Tecnologia SCR

1.2.1. Chimica del processo SCR-DeNOx

Il processo SCR si basa sulle seguenti reazioni:



La reazione (1) procede molto rapidamente sul catalizzatore a temperature comprese tra 250 e 450°C in eccesso di ossigeno e rappresenta la stechiometria globale del processo ($\text{NH}_3/\text{NO} = 1/1$), dato che NOx consiste tipicamente di più del 90% di NO. Il termine "selettivo" si riferisce alla capacità dell'ammoniaca di reagire selettivamente con NOx invece di essere ossidato dall'ossigeno formando N_2 , N_2O e NO; questa capacità non è stata osservata nel caso di altri reagenti semplici come l'ossido di carbonio e gli idrocarburi ed è così unicamente dell'ammoniaca.

Nel caso dei combustibili contenenti zolfo come petrolio e carbone, SO_2 è prodotto durante la combustione. A contatto con i catalizzatori SCR SO_2 può essere ossidato a SO_3 :



Questa reazione è fortemente indesiderata poiché SO_3 reagisce con l'acqua presente nel gas esausti e con l'ammoniaca per formare acido solforico e solfati di

ammonio (NH_4HSO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). I solfati di ammonio possono depositarsi e accumularsi sul catalizzatore diminuendone le prestazioni di riduzione di ossidi di azoto. La minima temperatura di funzionamento del catalizzatore per impedire il deposito dei sali dipende comunque dalle concentrazioni SO_3 e NH_3 in presenza di grande eccesso di acqua ed è solitamente superiore a 300°C [Matsuda, et al. 1982]. Inoltre, tali sostanze possono accumularsi anche sul preriscaldatore dell'aria a valle del reattore catalitico causando grave corrosione e problemi di perdita di carico dovuto alle grosse portate di gas trattato. Di conseguenza i catalizzatori usati per il processo SCR dovrebbero essere altamente selettivi riguardo ad ossidazione del SO_2 .

1.2.2. Catalizzatori Commerciali

Tre tipi di catalizzatori commerciali sono stati sviluppati per i sistemi SCR: metalli nobili, ossidi metallici e zeoliti.

Catalizzatori a base di Metalli nobili, sono stati sviluppati nei primi anni 1970, sono stati i primi a essere utilizzati per la tecnologia SCR-DeNOx. Questi catalizzatori sono molto attivi nella riduzione selettiva di NOx e presentano anche ulteriori vantaggi (elevata attività di ossidazione CO a bassa T). Il principale svantaggio è che favoriscono la reazione di ossidazione di NH_3 , diminuendone la disponibilità per il processo SCR. Per questo motivo, i catalizzatori a metallo nobile sono stati sostituiti dai catalizzatori a ossidi metallici, che uniscono buone prestazioni ad un minor costo economico.

Sono stati proposti catalizzatori zeolitici per SCR, principalmente in impianti di cogenerazione a gas ad alta temperatura. Zeoliti in forma acida con ioni di metalli di transizione (ad esempio ferro) nella struttura fornendo un'alta attività di de-NOx ad alte temperature per un massimo di 600°C , dove i catalizzatori dell'ossido di metallo sono termicamente instabili [Forzatti, 2001].

Fra le varie opzioni, i catalizzatori a base di vanadio supportato su titanio nella forma anatasio, e promosso da tungsteno o molibdeno, rappresentano grandi vantaggi riduzione di NO ed selettività verso l'ossidazione di SO_2 . L'uso del vanadio come l'elemento attivo nella reazione SCR è stato scoperto negli anni 60. V_2O_5 è considerato il principale componente attivo fornendo siti acidi di adsorbimento e attivazione di NH_3 . La scelta di TiO_2 anatasio si basa sul fatto che può essere solfatato soltanto debolmente e reversibilmente in presenza di SO_2 e di ossigeno, ed inoltre rende i catalizzatori più attivi di quelli ottenuti con altri supporti promuovendo la selettività.

Il contenuto di vanadio è generalmente mantenuto a basso livello e viene ridotto al di sotto dell'1% w/w in presenza di elevate concentrazioni di SO_2 . WO_3 o MoO_3 (intorno a 10 e 6% w/w, rispettivamente) sono impiegati per aumentare l'acidità della superficie catalitica, l'attività e la stabilità termica del catalizzatore e per limitare l'ossidazione di SO_2 . Inoltre MoO_3 impedisce disattivazione del catalizzatore quando i composti arseniosi sono presenti nel gas esausto. WO_3 agisce come un promotore

importante che favorisce la diffusione del vanadio sulla superficie del catalizzatore e stabilizza la fase TiO_2 anatasio. Inoltre, migliora la resistenza all'avvelenamento del catalizzatore da metalli alcalini [Chen, et al. 1992]. I catalizzatori a $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ (MoO_3)/ TiO_2 sono usati nelle applicazioni convenzionali dell'SCR perché hanno una buona efficienza de- NO_x lavorando a temperatura tra 300 e 400°C. I catalizzatori a base di V_2O_5 con alto carico di vanadio inoltre sono stati proposti per le applicazioni a gas naturale a bassa temperatura.

I catalizzatori commerciali dell'SCR sono impiegati principalmente sotto forma di monoliti a nido d'ape perché offrono i seguenti vantaggi rispetto ai più comuni reattori a letto impaccato:

1. Perdita di carico più bassa grazie all'elevato grado di vuoto;
2. Resistenza all'attrito superiore e inferiore tendenza a trascinamento delle cenere;
3. Maggiore superficie esterna per unità di volume del reattore catalitico.

I monoliti a nido d'ape sono ottenuti per estrusione di un impasto ceramico che contiene i componenti del catalizzatore, l'acqua ed i leganti organici, mentre i catalizzatori a piastre sono fatti depositando la pasta catalitica su una rete di acciaio inossidabile o ad una piastra forata.

La geometria e la morfologia del catalizzatore hanno una grande influenza sia sulla riduzione di NO_x che sull'ossidazione del SO_2 . Dato che la riduzione di NO_x è molto veloce, in condizioni tipiche di esercizio i profili di concentrazione di NH_3 e di NO si sviluppano vicino alla superficie del catalizzatore. Di conseguenza, l'attività SCR-De NO_x può essere migliorata aumentando l'area geometrica esterna, cioè la densità di celle del monolite. D'altra parte la reazione di SO_2 a SO_3 è lenta e controllata dalla cinetica, e quindi l'intero volume del catalizzatore è interessato. Una riduzione dello spessore della parete del catalizzatore fa diminuire di conseguenza la reazione di ossidazione del SO_2 ma non riduce l'efficienza della rimozione di NO_x .

L'utilizzo di monoliti a nido d'ape ad elevata densità di celle risulta essere l'opzione migliore per la tecnologia SCR. Il problema principale di tale configurazione risiede nella possibilità di intasamento dei canali dovuto alla presenza di cenere e polveri nei gas di trattati (principalmente negli impianto di produzione di energia alimentati a carbone). Una soluzione adottata è l'utilizzo dei monoliti a nido d'ape "high dust", caratterizzati da apertura dei canali molto elevata (5-7 mm).

1.2.3. Caratteristiche chimico-fisiche e reattività dei catalizzatori $V_2O_5-WO_3/TiO_2$

Le caratteristiche morfologiche e fisico-chimiche del TiO_2 che supporta i catalizzatori V_2O_5 , WO_3 (o MoO_3) e $V_2O_5-WO_3$ (o MoO_3) sono stati ampiamente studiati in diversi lavori di letteratura.

Nei catalizzatori commerciali il carico di vanadio è inferiore 1-1,5% w/w mentre il carico di tungsteno e molibdeno è vicino a 10 e 6% w/w, rispettivamente. Sia l'ossido di W che l'ossido di Mo agiscono come promotori "strutturali" impedendo il processo di sinterizzazione del TiO_2 e la trasformazione da anatasi a rutilo dovuto l'aggiunta del vanadio [Lietti, et al. 1999].

Informazioni relative alle caratteristiche della superficie degli ossidi di V, W e Mo sono stati raccolti principalmente mediante analisi FT-IR, FT-laser Raman ed EPR.

L'analisi degli spettri FT-IR e Raman hanno evidenziato i seguenti aspetti [Forzatti, 2001]:

1. Il vanadio è presenti sia come siti vanadili isolati sia come le specie polimeriche del metavanadato;
2. Il tungsteno monomero e specie polimeriche di W_xO_y sono presenti nel sistema catalitico;
3. I molibdeni isolati sono presenti sulla superficie del sistema catalitico come molibdeno/titanio. Nessuna prova diretta è stata ottenuta in questo caso per l'esistenza della specie polimerica di Mo_xO_y , di cui la presenza, tuttavia, non può essere eliminata;
4. I siti vanadili e i tungsteni isolati consistono in un doppio legame con ossigeno ($V = O$ o $W = O$) e possono essere saturati dall'assorbimento di molecole d'acqua o NH_3 .

Ulteriori informazioni sulle caratteristiche della superficie delle specie V e Mo veniva da spettroscopia EPR. La valutazione quantitativa preliminare dal EPR ha indicato che fino ad un massimo di 10% vicino della V totale nei campioni ternari è presente come V(IV). Tuttavia, gli ioni di V(IV) sono stati osservati nelle quantità elevate in campioni ternari ($V_2O_5-WO_3/TiO_2$ e $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$); oltre a uno ione della famiglia $(VO)^{2+}$ è stato presenti nei catalizzatori ternari e è stato osservato anche nei catalizzatori binari V_2O_5/TiO_2 . Ciò indica che, nonostante la forte interazione V_2O_5/TiO_2 , WO_3 e MoO_3 giocano un ruolo nella determinazione sia della quantità che delle caratteristiche in dettaglio della superficie degli ioni vanadili nei catalizzatori ternarie. EPR, riflettanza diffusa UV-VIS e laser Raman hanno indicato che un'interazione elettronica forte esiste fra specie della superficie dell'ossido di V e di W (o Mo) ed il supporto TiO_2 [Forzatti, 2001]. Infatti:

1. Il caricamento V_2O_5 influenza la riducibilità di entrambe le specie di ossido V e Mo;

2. Le caratteristiche spettrali EPR dei vanadili isolati nei catalizzatori ternarie sono leggermente diverse da quelle dei campioni V_2O_5/TiO_2 , indicando che la presenza di WO_3 o MoO_3 influisce in una certa misura sulle caratteristiche della specie di V_2O_5 in superficie;
3. L'aumento della quantità di vanadio carico allarga gli spettri EPR, che suggerisce una interazione reciproca tra le specie paramagnetiche supportate;
4. Aggiunta di vanadio a WO_3/TiO_2 o MoO_3/TiO_2 porta ad un aumento della linea base di diffusione Raman probabilmente dovuto ad un aumento del numero di elettroni liberi nei campioni, cioè modifica la riducibilità del campione di V.

L'interazione elettronica può funzionare lungo la fascia di conduzione di TiO_2 o può coinvolgere la presenza in superficie delle specie dell'ossido misto di V-W o V-Mo.

La superficie dei catalizzatori ternari è caratterizzata da forte acidità confermata da analisi di NH_3 e di FT-IR grazie all'adsorbimento di molecole sonda specifiche (piridina, anidride carbonica, isopropanolo, acqua ed ammoniaca). NH_3 viene adsorbita coordinatamente dove viene rinvia ai siti acidi di Lewis e gli ioni ammonio prodotti della protonazione dell'ammoniaca viene inviato ai siti di Brønsted. Vanadili, tungsteni e molibdeni fungono da siti di adsorbimento di ammoniaca, come dimostrato dalla perturbazione della prima ordinata del $M=0$ ($M = V, W, Mo$). Ti^{4+} può anche coordinare l'ammoniaca. L' NH_3 coordinata ai siti di Lewis è associato con specie della superficie dell'ossido di Ti, di V e di W o Mo, mentre quelle coordinate ai siti acidi di Brønsted sulla superficie sono assenti del titanio puro e provengono da V-OH e da W-OH o Mo-OH. Gli esami catalitici effettuati sopra i catalizzatori ternari hanno provato che l'aggiunta del tungsteno o del molibdeno a vanadio/titanio aumenta la reattività nella reazione SCR-DeNOx ed ingrandisce la finestra di temperatura di prova dei campioni, poiché il catalizzatore è attivo alle temperature più basse e le alte attività e selettività sono conservate a temperatura elevata. I dati catalitici sono stati analizzati usando il seguente modello cumulativo:

$$R_{th} = TOF (V) \times mol V/gcat + TOF (W o Mo) \times mol W (o Mo)/gcat + TOF (Ti) \times mol Ti/gcat \quad (5)$$

In equazione 5, R_{th} è il tasso teorico di reazione (moli di NO convertito, $s^{-1}gcat^{-1}$), TOF (V, W o Mo, Ti) rappresenta la frequenza di turnover del metallo nei campioni binari con lo stesso caricamento del metallo e del titanio puro, e il mol di V(Mo, Ti)/gcat è la mole del V(Mo, Ti)/gcat alla superficie. La figura 1.1 indica che il tasso di reazione valutato dal modello cumulativo (R_{th}) è molto più grande del valore sperimentale corrispondente (R_{exp}) per il sistema $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$. Risultati simili sono stati ottenuti per il sistema $V_2O_5-WO_3/TiO_2$, così suggerendo un sinergismo o un'interazione nella reazione SCR fra specie dell'ossido di metallo di V e di W (o Mo). Gli esperimenti di TPSR (effettuati in presenza e in assenza di ossigeno) hanno dimostrato che i catalizzatori ternari possono essere ridotti alla temperatura inferiore e possono essere riossidati più facilmente. Di conseguenza la maggior reattività dei

catalizzatori ternari è stata associata alle proprietà redox superiori, che a loro volta possono essere correlati alla forte interazione elettronica precedentemente discussa.

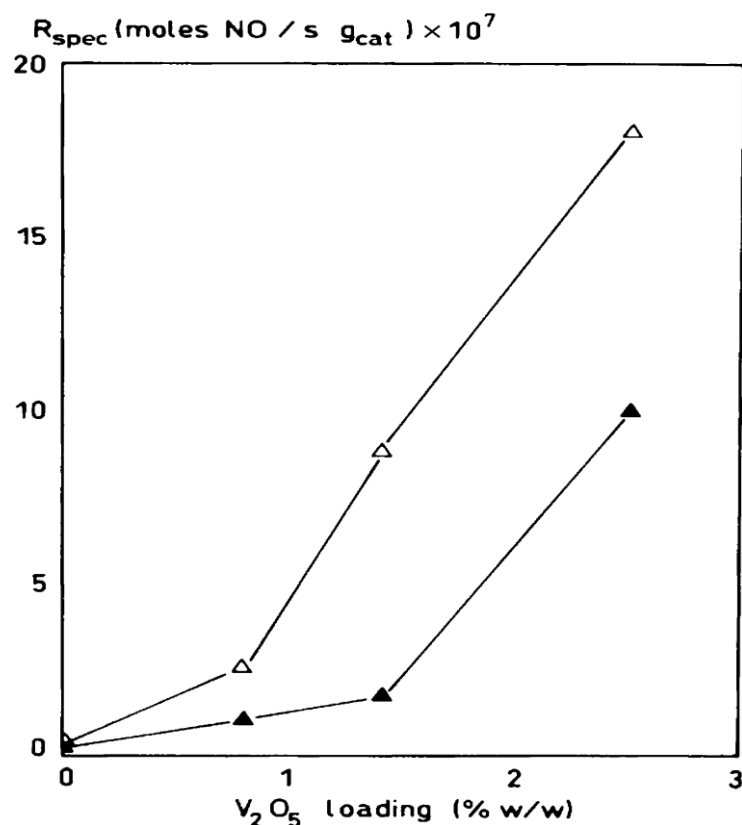


Figura 1.1. Valori di R_{th} e R_{exp} (moli NO convertito $s^{-1} g_{cat}^{-1}$) per catalizzatori di $V_2O_5(x)-WO_3(6)/TiO_2$ in funzione del carico di V_2O_5 . $T = 550$ K; $NO = 1000$ ppm. Simboli riempiti, R_{th} , sono stati calcolati in base alla equazione 5; simboli aperti, R_{exp} , i valori sono stati stimati tramite la forma della energia di attivazione con e fattore pre-esponenziale

1.2.4. Meccanismo della reazione SCR

Nella letteratura, sono stati prodotti diversi meccanismi per il processo SCR-DeNOx su catalizzatori a base di vanadio. Il più accreditato è stato proposto da Ramis, et al. [1990] e è denominato meccanismo "ammide-nitrosamide" (raffigurato in figura 1.2). Si basa principalmente su studi FT-IR e suggerisce che l'ammoniaca venga adsorbita su un sito acido di Lewis e si attiva per formare una specie ammide. La specie ammide reagisce con NO in fase gassosa tramite accoppiamento radicale, e dà luogo ad un intermedio nitrosamide che è noto per decomporsi facilmente a N_2 e H_2O . Il ciclo catalitico si chiude con la ri-ossidazione del catalizzatore ridotto da ossigeno gassoso.

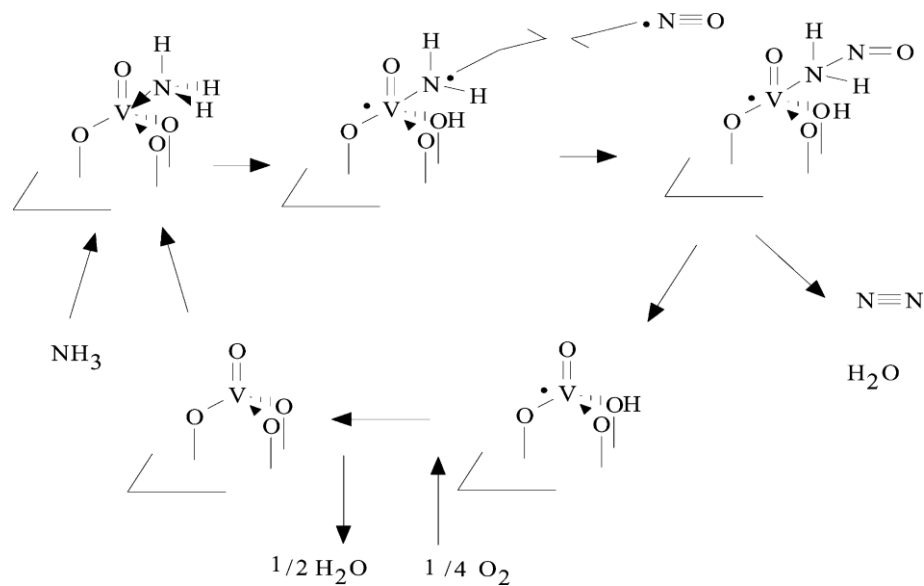


Figura 1.2. Proposto meccanismo "ammide-nitrosamide" della reazione SCR su catalizzatori a base di vanadio

Il meccanismo è stato successivamente modificato da Topsøe ed al.[1995]: l'ammoniaca viene adsorbita su un sito acido di Brønsted (V^{5+})-OH ed è attivata da un gruppo vicino ad dare $\text{V}^{5+}=\text{O}$, che viene poi ridotta a V^{4+} -OH. NO in fase gassosa reagisce con la specie attivata di ammoniaca che porta alla formazione di un intermediario che infine si decompone ad azoto e acqua. Il ciclo catalitico si chiude tramite la riossidazione della V^{4+} -OH a V^{5+} -O da ossigeno in fase gassosa.

Qualunque è la specie reattiva dell'ammoniaca addetta alla reazione (adsorbita a livello molecolare o protonizzata), un punto chiave del meccanismo è rappresentato dalla formazione di un intermediario di reazione che si decompone selettivamente ad azoto e acqua. Considerando che l'acidità superficiale del catalizzatore è influenzata fortemente dalla presenza di acqua e di SO_3 , particolare cura deve essere applicata quando estrapola questi dati su condizioni di gestione reali. Inoltre è stato riconosciuto che gli altri componenti del catalizzatore (W o Mo e i siti superficiali di Ti) fanno assorbire ammoniaca e partecipano alla reazione come "serbatoio" delle specie di ammoniaca adsorbita [Lietti, et al. 1997]. Questo aspetto è particolarmente rilevante per i catalizzatori commerciali, con caricamento molto basso di V ed alto riempimento di W (o Mo) e del Ti. Di conseguenza, una distinzione deve essere fatta tra "l'adsorbimento" dell'ammoniaca e i siti di "reazione" dell'ammoniaca, e la cura deve essere usata quando si parla di, ad esempio, dati IR di ammoniaca adsorbita per scopi meccanicistici o per la derivazione di modelli cinetici.

1.2.5. SCR DeNOx

Per ottenere i dati significativi e riproducibili su riduzione di NOx e su ossidazione del SO₂, i catalizzatori V₂O₅-WO₃ (MoO₃)/TiO₂ devono essere preventivamente condizionati nelle condizioni di reazione. Il condizionamento del catalizzatore richiede tipicamente poche ore nel caso di riduzione di NOx e parecchie ore nel caso di ossidazione del SO₂ (causa processo lento di accumulo dei solfati sulla superficie del catalizzatore). I tempi caratteristici diversi del condizionamento catalitico per riduzione di NOx ed per ossidazione del SO₂ sono stati spiegati supponendo che condizionare coinvolge il solfato di vanadio nel primo caso e del titanio e tungsteno nel ultimo caso. Vanadio è solfonato in primo luogo perché il SO₂ è formato ai siti di V ed è mantenuto fortemente adsorbito su questi siti e il titanio e il tungstato sono solfonati più tardi. Il tasso costante di riduzione di NOx è virtualmente indipendente di ossigeno (per O₂ > 2-3%) e dalla pressione parziale del SO₂, è inibito dalla presenza di acqua. L'acqua inoltre diminuisce l'ossidazione dell'ammoniaca in misura più grande che la riduzione di NOx ed ingrandisce così la finestra di temperatura del catalizzatore. L'ordine della reazione in NO e NH₃ dipende dal rapporto NH₃/NO in alimentazione:

1. NH₃/NO > 1: presenta una cinetica di primo ordine in NO e cinetica di ordine 0 in ammoniaca;
2. NH₃/NO < 1: non presenta una cinetica di primo ordine in NO e dipende solamente della concentrazione di NH₃.

L'attività del catalizzatore è data nella letteratura in termini di primo costante generale di attività di ordine, k_{NOx} :

$$k_{NOx} = -AV \ln(1 - x_{NOx}) = \frac{1}{k_c} + \frac{1}{k_g} \quad (6)$$

In equazione 6, AV è la 'area velocity' (rapporto tra velocità del flusso e area disponibile), x_{NOx} è la conversione frazionaria di NOx, k_c la costante della reazione chimica che incorpora l'effetto del tasso di trasferimento di massa nei pori del catalizzatore di pseudo primo ordine (cioè $k_c = \eta * k_{SCR}$ dove η è l'efficienza del catalizzatore interno e k_{SCR} è la costante intrinseca cinetica della reazione SCR) e k_g è il coefficiente d'interfase gas-solido di trasferimento di massa. A causa della presenza di limitazioni sia interne che esterne di diffusione una energia di attivazione vicino 5 kcal/mol è tipicamente misurata su catalizzatori a nido d'ape, mentre una energia di attivazione vicino a 20 kcal/mol è stato calcolato per catalizzatore di particelle molto fini al fine di evitare limitazioni di diffusione interna e è stato gestito in regime chimico [Tronconi, et al. 1992].

Nel caso di ossidazione del SO₂ il processo generale è controllato dalla reazione chimica dovuto i bassi livelli di conversione (pochi %). La velocità di reazione è di primo ordine

nella concentrazione di SO_2 , asintoticamente indipendente su ossigeno, inibita dall'acqua (ma con ordine zero per $\text{H}_2\text{O} > 5\%$), fortemente inibita da ammoniaca e leggermente aumentata da NO_x . L'energia di attivazione è nell'intervallo tra 15-20 kcal/mol.

Il requisito più importante e più critico dei catalizzatori commerciali è di unire l'alta attività nella reazione SCR-DeNO_x e l'attività molto bassa (quasi trascurabile) nell'ossidazione di SO_2 a SO_3 . Come mostrato in figura 1.3 la costante del tasso di riduzione di NO_x quella intrinseca aumenta linearmente con il contenuto di vanadio, mentre il tasso intrinseco costante per l'ossidazione di SO_2 aumenta più che linearmente con il caricamento di vanadio. Questo è coerente con l'identificazione dei siti attivi per la riduzione di NO_x con i siti isolati di V diversamente dai siti attivi per ossidazione di SO_2 , associati generalmente con i solfati di vanadili dimerico (o polimerico). Di conseguenza l'alta dispersione nella superficie catalitica dell'ossido di vanadio deve essere raggiunta durante la preparazione del catalizzatore controllando efficacemente la fase di impregnazione delle polveri di W-Ti o Mo-Ti con la soluzione che contiene i sali di vanadio, come effettivamente realizzato in catalizzatori commerciali.

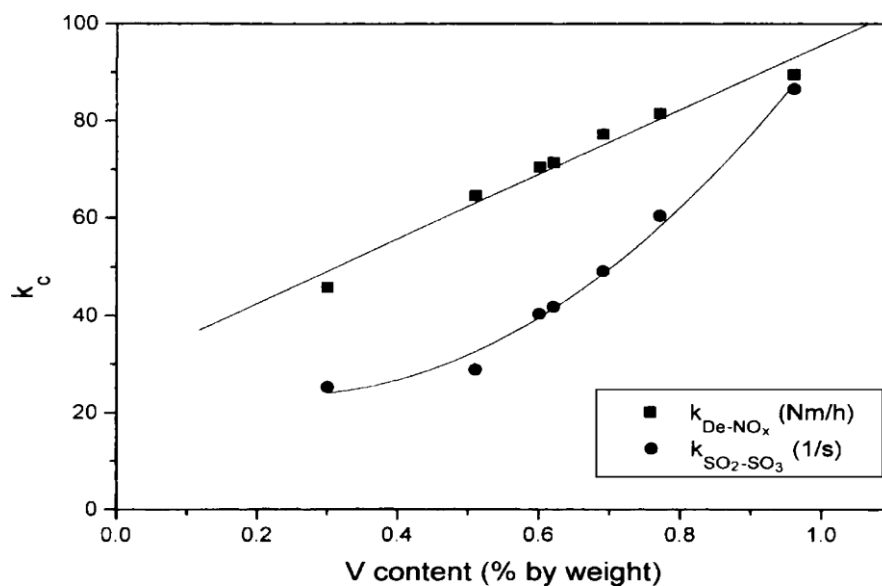


Figura 1.3. La dipendenza delle costanti cinetiche intrinseche di de-NO_x e reazioni di ossidazione di SO_2 sul catalizzatore contenendo vanadio, $T = 350^\circ\text{C}$

1.3 Ageing dei Catalizzatori

Il catalizzatore è la parte fondamentale della tecnologia SCR-DeNO_x. Come già illustrato, i ternari sono i catalizzatori di riferimento nel processo SCR in applicazione stazionaria.

In questo studio, i catalizzatori analizzati sono stati impiegati in centrali termoelettrica alimentata a carbone. L'impiego del carbone costituisce una fonte di potenziali rischi in grado di minare le performance del catalizzatore e quindi il rendimento di abbattimento degli NOx. Infatti, l'utilizzo di tale vettore energetico acuisce la probabilità di disattivazione del catalizzatore dovuto sia a occlusioni dei canali intraparticellari sia ad avvelenamento.

Generalmente, i catalizzatori SCR-DeNOx hanno una durata operativa di circa 2-3 anni. Questa durata dipende dal degrado del materiale, che può avvenire sia per ragioni chimico-fisiche (principalmente per avvelenamento) sia per ragioni meccaniche (rottture, occlusioni, erosioni). Il degrado dipende dalle caratteristiche dei fumi da trattare (concentrazione e tipo di incombusti e ceneri, concentrazione e stato chimico-fisico di particolari composti chimici contenuti nei gas combusti), dall'efficacia dei cicli di pulizia degli strati catalitici e dalla localizzazione del reattore DeNOx, ovvero dalla configurazione d'impianto adottata.

I catalizzatori SCR-DeNOx, a seconda del: tipo di combustibile, condizioni del gas esausto, tipo di caldaia, richiesta di rimozione di NOx, costi e fattibilità; possono essere posizionati in diversi ponti dell'impianto, come:

1. Immediatamente dopo la caldaia (e l'economizzatore) (configurazione *high dust*);
2. Dopo il precipitatore elettrostatico e prima del preriscaldatore (configurazione *low dust*);
3. Dopo l'unità di rimozione di SO₂ (configurazione *tail end*)

La configurazione più comune per gli impianti alimentati a carbone sono la *high dust*. Tale configurazione è consigliata per processi con elevato contenuto di polveri (fino a 20 g/Nm³) con il vantaggio di bassi investimenti e costi di esercizio. I catalizzatori sono dotati di canali con grandi aperture (circa 6 mm) e piccoli spessori di parete (da 1.4 a 1.2 mm).

La deposizione di cenere sulla superficie del catalizzatore è un dei fattori che compromettano nel tempo l'attività del catalizzatore a causa di fenomeni di avvelenamento chimico, infatti la disattivazione del catalizzatore nelle centrali termoelettriche alimentate a carbone è prevalentemente di natura chimica.

La vita operativa del reattore catalitico risulta condizionata da diversi accadimenti, quali: erosione dovuta al passaggio dei fumi e delle polveri in essi contenute (specialmente nella configurazione high-dust); avvelenamento causato da particolari elementi come il triossido di diarsenico; ostruzione o anche solo parziale copertura del catalizzatore da parte di prodotti di reazione indesiderati; completa occlusione di alcuni canali intraparticellari.

L'utilizzo del carbone espone il catalizzatore a lavorare in condizioni gravose, poiché c'è una maggiore probabilità di depositi di solfato di ammonio ((NH₄)₂SO₄) e di bisolfato di ammonio ((NH₄)HSO₄). Infatti, la combustione del carbone comporta la presenza di anidride solforosa (SO₂) nei gas esausti, la quale può essere ossidata sul catalizzatore a SO₃ (anidride solforica) che reagisce, a sua volta, con ammoniaca e acqua, formando (NH₄)₂SO₄ e (NH₄)HSO₄ secondo le seguenti equazioni:



Questi depositi occludono i canali intraparticellari del reattore catalitico, impedendo la diffusione dell'ammoniaca e degli ossidi di azoto e il raggiungimento dei siti cataliticamente attivi. Inoltre, nelle ceneri presenti nel carbone vi è una quantità variabile di ossido di calcio (CaO), che può legarsi con l'anidride solforica (SO₃) per generare solfato di calcio (CaSO₄), il quale può formare depositi aggiuntivi sulla matrice catalitica.

Questi fenomeni, nelle centrali alimentate a carbone, costituiscono le principali cause di avvelenamento del reattore catalitico. I fenomeni descritti contribuiscono ad accelerare il decadimento dell'attività catalitica k con conseguente peggioramento delle performance di rimozione e incremento del rilascio di ammoniaca nei gas esausti.

Lo studio dei meccanismi di disattivazione è di grande interesse e una maggiore conoscenza di tali meccanismi può contribuire ad un miglioramento delle formulazioni catalitiche, alla definizione di strategie di rigenerazione, all'ottimizzazione delle condizioni di impianto e gestione degli strati nel reattore.

Per fronteggiare la progressiva riduzione dell'attività catalitica dei singoli strati che rappresenta un indice del livello di reattività, per mezzo del quale il catalizzatore consente lo svolgimento delle reazioni di riduzione degli ossidi di azoto, diversi meccanismi di disattivazione sono stati invocati e studiati in letteratura. Gli effetti negativi dei metalli alcalini in una centrale alimentata a carbone è stato studiato da Yu, et al. [2012], mentre Zheng et al [2005] hanno studiato il blocco dei pori e l'avvelenamento da K come motivi principali per la disattivazione del catalizzatore SCR utilizzato in una centrale elettrica alimentata a biomassa. Shang, et al. [2011] hanno ritenuto che la modificazione della fase del TiO₂ alla fase rutilo dopo sinterizzazione sia stata la ragione principale per la disattivazione del catalizzatore SCR utilizzato in una centrale elettrica alimentata a carbone. In letteratura l'attività catalitiche SCR-DeNOx viene studiata in un intervallo di temperatura di 300-400°C per i catalizzatori commerciali che contengono WO₃ come promotore, oltre questo intervallo di temperatura, i valori dell'attività catalitica diminuiscono diminuendo da reattività del catalizzatore alla reazione SCR.

Pertanto, i fenomeni di disattivazione possono essere causati tanto da un fenomeno fisico (come l'ostruzione dei pori catalitici e quindi dei siti attivi dello stesso che può essere dovuto, sia a cause rimovibili mediante rigenerazione del catalizzatore stesso, sia a trasformazioni di materia che purtroppo portano a un deterioramento duraturo) o un fenomeno chimico.

1.3.1 Avvelenamento dai metalli alcalini e alcalino-terrosi

Gli effetti degli ossidi di metalli alcalini e alcalino-terrosi sull'attività del catalizzatore SCR sono importante perché i composti alcalini, presente nei carboni, sono generalmente elevati, soprattutto per i carboni bituminosi orientali che ne contengono in grandi quantità.

La capacità dell'avvelenamento degli ossidi dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi segue l'ordine di basicità del composto (come, per esempio: $\text{Cs}_2\text{O} > \text{Rb}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{Li}_2\text{O}$), perché questi elementi si legano ai siti acidi di Brønsted superficiali formando composti alcali-vanadio (come, per esempio: NaVO_3 , KVO_3 , RbVO_3); essendo tali siti responsabili del primo stadio della reazione DeNOx (adsorbimento di ammoniaca), il catalizzatore perde gran parte della sua attività.

I composti alcalini come Sodio e Potassio possono penetrare nei pori del catalizzatore tramite possibili condensazioni dovute ad abbassamento della temperatura; in modo particolare ciò può avvenire durante le fermate anomale e le ripartenze dell'impianto così come pure durante le fermate programmate di periodo più esteso.

Il potassio è uno dei veleni più forti per i catalizzatori SCR-DeNOx, perché assieme con i gruppi ossidrilici di V_2O_5 (e probabilmente anche WO_3) provoca la diminuzione dell'attività catalitica con la diminuzione sia del numero che della forza dei siti acidi di Brønsted [Kling et al., 2007]. Studi precedenti su catalizzatori drogati con diversi composti di potassio hanno dimostrato che K_2O , K_2SO_4 e KCl danno elevata disattivazione del catalizzatore SCR [Chen e Yang, 1990; Chen, et al, 1990]. Zhen et al [2004] hanno studiato l'effetto della disattivazione dei composti di potassio sui catalizzatori SCR. La figura 1.4, presa come esempio dai loro studi, mostra l'influenza del crescente carico di potassio in forma sia di KCl che di K_2SO_4 sull'attività del catalizzatore a 250°C per un catalizzatore con 3 wt.% di V_2O_5 . I loro risultati mostrano che l'attività diminuisce all'aumentare del carico di potassio sia di KCl che di K_2SO_4 , e la maggior parte dell'attività si persi quando il rapporto molare $\text{K/V} \geq 1,5$. Una tendenza dovuta al fatto che il Cl è un veleno più forte del SO_4^{2-} .

Il deposito di Sodio e Potassio può portare ad una vera e propria disattivazione chimica del catalizzatore.

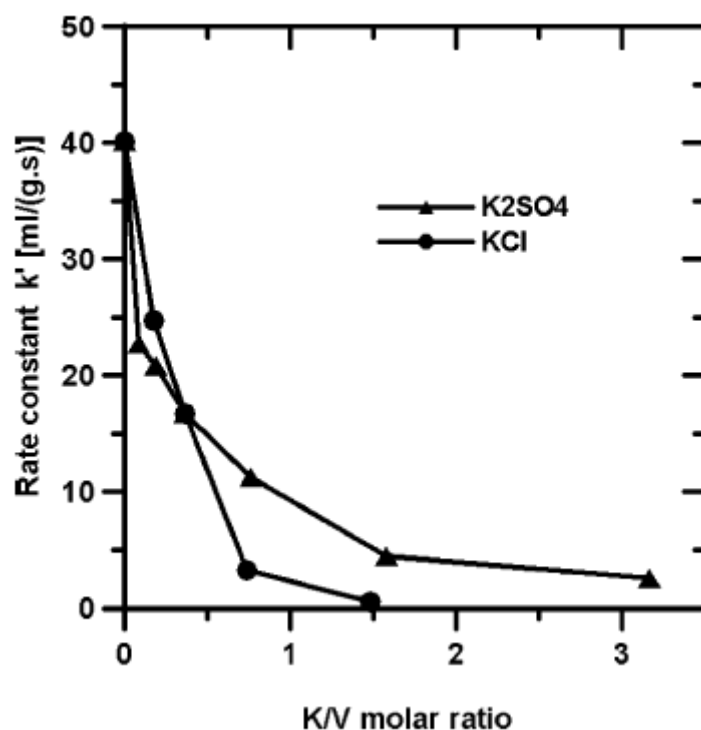


Figura 1.4. Catalitica attività di un catalizzatore $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ con 3 wt.% a $250^\circ C$ in funzione di carico di K con KCl o K_2SO_4 .

Mentre invece, l'effetto dell'avvelenamento provocato dagli ossidi di metallo alcalino-terroso, in coerenza con la scala di basicità, è più debole di quella degli ossidi di metalli alcalini. I materiali alcalino terrosi possono provocano un otturazione meccanica dei pori del catalizzatore specialmente dovuta a formazione di gypsum nella zona turbolenta all'ingresso del catalizzatore. Questo fenomeno non è da trascurare per cui è bene tenere sempre nella dovuta considerazione l'eventuale concentrazione di Calcio (CaO).

1.3.2 Effetti di disattivazione indotte termicamente:

Sinterizzazione del supporto o della fase attiva

Quando un catalizzatore viene disattivato, l'energia di attivazione della reazione catalitica aumenta provocando un aumento della temperatura di reazione ottimale. Per ottenere le stesse efficienze di un catalizzatore fresco è necessario o innalzare la temperatura di reazione o innalzare il contenuto di vanadio. Conseguentemente, lavorando in queste condizioni, si può osservare presenze di sinterizzazione sulla superficie catalitica.

Il fenomeno della sinterizzazione si manifesta con la diminuzione dell'area superficiale dovuta alla crescita dei cristalliti. Questi cambiamenti influenzano anche la

struttura chimica dei siti attivi alterando, quindi, l'attività del catalizzatore. Quando il collasso del supporto non è molto avanzato, è possibile invertire tale processo di disattivazione: si può operare una ridispersione e divisione dei cristalliti oppure una asportazione della fase catalitica dal supporto seguita da rideposizione.

Trasformazione della fase attiva del supporto in fasi inattiva

In un catalizzatore DeNO_x, la sinterizzazione e la drastica perdita di area superficiale che si rilevano a temperatura superiore di esercizio, sono accompagnate dalla trasformazione del TiO₂ anatasio in rutilo.

Il Biossido di Titanio (TiO₂) è presente nel catalizzatore come composto base nella forma cristallina "Anatase". Questa forma cristallina ha la caratteristica di avere un'estesa area superficiale a disposizione sia per il trasporto di materia, sia per l'intimo contatto tra le specie chimiche reagenti.

Condizioni operative estreme, specialmente ad alta temperatura, possono portare alla trasformazione cristallina del Biossido di Titanio dalla forma "Anatase" alla forma "Rutile" che presenta minor area superficiale e quindi minor attività. Questo fenomeno (sinterizzazione) avviene approssimativamente intorno ai 400°C in modo lento e può addirittura distruggere il catalizzatore sopra i 450°C.

1.3.3 Ostruzione dei pori catalitici

Il contenuto di materiali tossici (come, per esempio: metalli alcalini, alcalino-terrosi, ossido arsenioso, fosforo) nel carbone possono portare alla disattivazione del catalizzatore per ostruzione dei pori. La riduzione dell'area superficiale catalitica provocata dal cambiamento sia del volume dei pori che della loro struttura provocato dalla sedimentazione delle cenere, con concentrazioni elevate di materiali tossici, sulla superficie catalitica potrebbe causare parziale o totale blocco dei pori, con conseguente diminuzione dei siti attivi disponibili alla reazione, portando a una disattivazione reversibile o irreversibile del catalizzatore.

Kamata, et al. [2012], hanno studiato il fenomeno di disattivazione di un catalizzatore SCR in uso in una centrale termoelettrica alimentata a carbone in Giappone. I loro risultati hanno dimostrato che la diffusione del gas attraverso lo strato di cenere depositato sui pori sia un fattore limitante alla velocità della reazione.

La velocità di reazione si sviluppa in due fasi in serie:

1. Trasporto dei reagenti tra i flussi di massa e la superficie catalitica dei canali;
2. Simultanea diffusione e reazione all'interno delle pareti porose.

Loro affermano che: "all'inizio, una sottile sedimentazione delle cenere volatile sulla superficie catalitica può attaccarsi ai siti attivi in superficie. Ciò, in parte, blocca i progressi della reazione sui siti attivi. Come le particelle continuano a accumularsi, si

osserva una diminuzione dell'attività catalitica. Di conseguenza, la deposizione dello strato poroso, costituito da cenere, ostacola l'accesso dei gas reagenti ai siti attivi superficiale". Questa diminuzione della diffusione dei gas attraverso lo strato poroso è un fattore molto importante nella disattivazione.

1.3.4 Effetto del fosforo e dell'ossido arsenioso

Gli effetti di avvelenamento da As_2O_3 e P_2O_5 sono entrambi molto più deboli rispetto a quella degli ossidi di metalli alcalini. Al rapporto atomico $P/V = 1$ e $As/V = 1$, può arrivare ad avere un percentuale di disattivazione uguale ad determinate temperatura ma, se si mette a confronto i due tipi di avvelenamento le attività subiscono un effetto negativo maggiore da un avvelenamento da As_2O_3 .

Il fosforo nel gas da trattare interagisce con la superficie del catalizzatore causando la formazione di fosfati, i quali modificano la riducibilità dei siti attivi. Inoltre, tali composti si posizionano principalmente negli spazi interstiziali fra i grani di TiO_2 , diminuendone la porosità. L'inibizione dell'attività SCR-DeNOx dal fosforo è stata riportata da Blanco et al. [1989] I risultati dei raggi X, XPS e XRD hanno dimostrato che la riduzione di NO dell'attività SCR per drogaggio di P_2O_5 è causata non solo dalla formazione di fosfato sulla superficie del catalizzatore che riduce la quantità di vanadio in superficie e modifica le proprietà dei componenti tensioattivi, ma anche è causato dal blocco della superficie e dei pori

Effetti gravi di avvelenamento da As_2O_3 sono già stati osservati in impianto commerciale. La ragione probabile che As_2O_3 , anche se meno abbondante nei carboni rispetto agli ossidi di metalli alcalini, è più nota per la disattivazione di catalizzatori SCR in impianti commerciali è perché la maggior parte degli ossidi di metalli alcalini sono trovati nella cenere di carbone fuso in forma di "massa fusa", mentre As_2O_3 tende a fuggire nel gas di combustione che vengono trattati dal reattore SCR. Comunque, il meccanismo di avvelenamento non è stato ancora del tutto chiarito ma sembra che questo composto venga ossidato sulla superficie del catalizzatore a ortoarseniati (V) e che questi blocchino i siti coordinativamente insaturi ed ostruiscano fisicamente i pori.

1.3.5 Effetto del HCl e Cloruri (Gruppo VII)

Gli effetti dei cloruri sulle reazioni SCR sono complessi; sono state osservate sia disattivazione che effetti di promozione. Gli effetti di disattivazione o di promozione dipendono dalle proprietà chimiche dei cloruri.

Gli effetti di disattivazione degli agenti avvelenanti seguono la sequenza di $KCl > KOH \gg NH_4Cl$.

Confrontando lo effetto dei cloruri NaCl e KCl si può osservare che gli effetti di avvelenamento dei cloruri sono molto più deboli che quelli degli ossidi dei metalli stessi. Infatti, l'atomo di cloro esercita sul catalizzatore un effetto di promozione, e l'effetto complessivo del cloruro è il risultato netto della compensazione dell'avvelenamento per l'atomo di metallo alcalino e la promozione dell'atomo di cloro. Così, il KCl è un veleno più forte del NaCl. Tuttavia, piccole quantità di NaCl in realtà servono come promotori per i catalizzatori SCR.

L'attività catalitica di un catalizzatore avvelenato con KCl diminuisce rapidamente con l'aumentare della quantità di KCl. Quando il rapporto molare di K/V > 2, la maggior parte dell'attività catalitica si perde. Per i catalizzatori fortemente avvelenati, aumentare la temperatura difficilmente aumenta la loro attività catalitica. Fino a un rapporto molare di K/V < 3, le proprietà dei pori dei catalizzatori avvelenati con KCl, non vengono significativamente modificate. Inoltre lo aumento del carico di KCl provoca la formazione di grandi particelle di TiO₂, determinando la sinterizzazione dei campioni di catalizzatore che provoca la diminuzione della superficie catalitica diminuendo l'interazione tra TiO₂ e V₂O₅ [Jiang et al, 2013].

Gli effetti dell'acido cloridrico, HCl, sull'attività SCR dipendono fortemente dalla temperatura di reazione. L'introduzione di HCl nel flusso di reazione porta a un forte calo della conversione di NO. La presenza di HCl provoca delle reazioni collaterali, come: a) formazione di NH₄Cl dalla reazione di HCl con NH₃ che consuma l'ammoniaca presente sulla superficie del catalizzatore; b) formazione di VCl₄ e VCl₂ dovuto alla reazione di HCl con gli ossidi di vanadio inferiori che sono formati dalla riduzione di V₂O₅ da NH₃ provocando la diminuzione della componente attiva del catalizzatore; c) deposizione di NH₄Cl sul catalizzatore a temperature inferiori di quella di sublimazione (per un catalizzatore binario è di 340°C [Cheng et al, 1990]) bloccando l'area di superficie attiva.

Tuttavia, non tutti i cloruri di metalli disattivano il catalizzatore SCR. Per esempio, il cloruro di rame supportato, CuCl₂, è un catalizzatore attivo per la reazione SCR.

Capitolo 2

IMPIANTO E

PROCEDURE SPERIMENTALI

2.1 Introduzione

L'attività di ricerca condotta consiste in prove di adsorbimento/desorbimento di ammoniaca su catalizzatori nuovo e invecchiati al variare delle condizioni operative. Tali prove sono state effettuate mediante un impianto su scala di laboratorio, descritto nel seguito.

2.2 Apparato sperimentale

Le prove di adsorbimento/desorbimento di NH_3 effettuate durante questo lavoro di tesi sono state svolte sull'impianto raffigurato in figura 2.1 e lo schema completo dell'apparato sperimentale è rappresentato in figura 2.2; dal disegno si possono distinguere le quattro principali sezioni di riferimento:

- sezione di controllo e regolazione dei gas;
- sezione di alimentazione;
- sezione di reazione;
- sezione di analisi e misurazione.



Figura 2.1 Impianto sperimentale

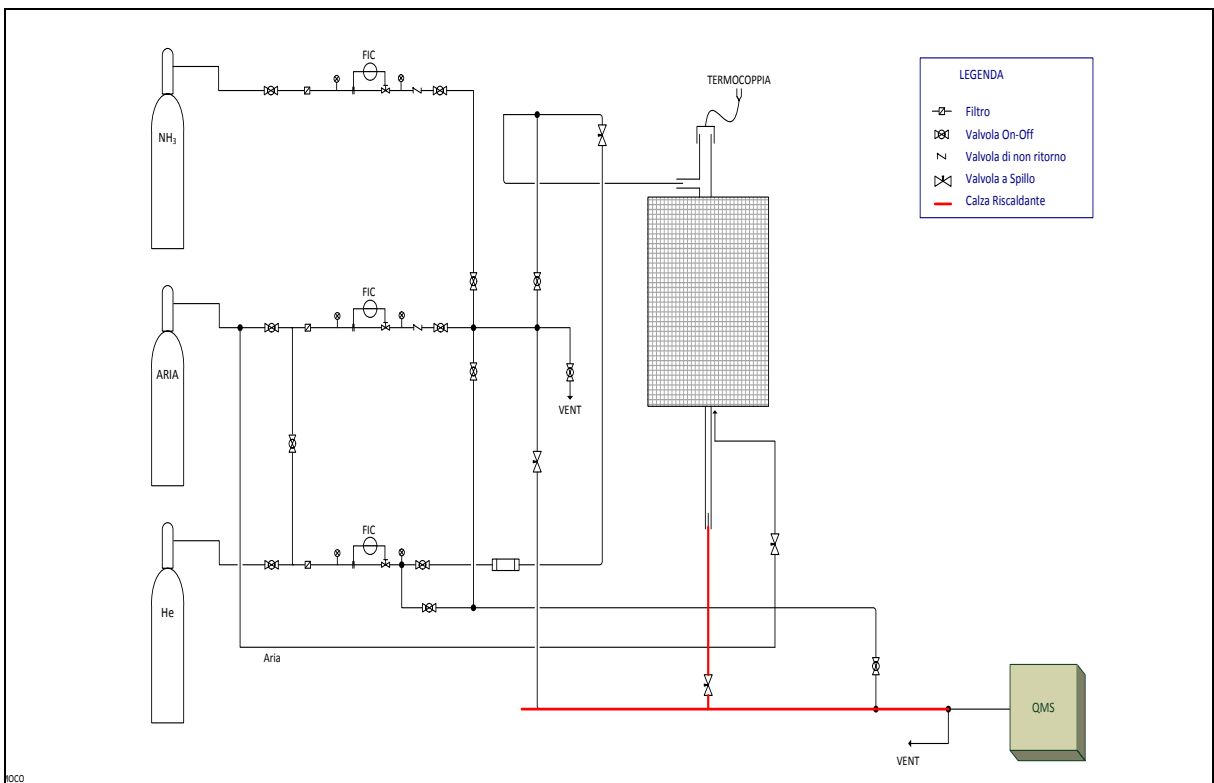


Figura 2.2 Schema dell'impianto di laboratorio

Come rappresenta la figura 2.2 la linea a monte del reattore è mantenuta a temperatura adeguata mediante l'utilizzo di una calza riscaldante collegata a un controllore e regolatore di tipo PID dove la misura della temperatura in vari punti della linea è effettuata mediante termocoppie. Le zone dell'impianto mantenute in temperatura (di colore rosso in figura 2.2) sono:

- Linea di uscita dal reattore;
- Linea che conduce allo spettrometro di massa.

2.2.1 Sezione di controllo e regolazione dei gas

Nella sezione di controllo e regolazione dei gas è possibile alimentare al reattore le specie gassose desiderate nelle opportune concentrazioni. Il reagente di interesse (ammoniaca), proveniente dalla bombole situate nell'apposito locale bombole esterno all'edificio del laboratorio, non è alimentato puro all'impianto, ma con l'aggiunta di argon come tracciante. L'elio puro è utilizzato come gas di complemento col fine di mantenere la portata totale alimentata al reattore costante. La composizione delle miscele contenute nelle bombole è descritto in Tabella 2.1:

Bombola	Composizione (v/v)
He	He puro
NH ₃ /Ar	NH ₃ = 3059 ppm Ar = 1507 ppm
Aria	O ₂ = 21% N ₂ = 79%

Tabella 2.1 Composizione delle bombole

Dalle bombole situate esternamente al laboratorio, i gas giungono all'impianto attraverso linee in acciaio inox o rame, di diametro pari a 1/8 di pollice e vengono intercettate, ove necessario, da valvole on/off e da appositi filtri.

La pressione su ciascuna linea è regolata da riduttori di pressione situati su ogni singola bombola che consentono di decomprimere il gas dalla pressione di stoccaggio (120-200 bar) alla pressione di utilizzo per le prove sperimentali (regolati a 4 bar).

Al fine di verificare l'assenza di problemi lungo le linee (occlusioni o perdite di carico) e per evidenziare eventuali problemi di perdite nell'impianto, a monte di ciascun controllori-misuratori di portata ed in prossimità delle valvole di non ritorno è posto un indicatore di pressione.

Ognuna linea di alimentazione all'impianto dei reagenti è dotata di:

- 2 Valvole di intercettazione di tipo on/off (sulla linea dell'ammoniaca ci sono 3 valvole);
- 2 Manometri a molla Bourdon Swagelok (fondo scala 6 bar);
- Filtri a maglie metalliche (per proteggere la strumentazione da eventuali impurezze presenti nel gas alimentato);
- Controllori- misuratori di portata (Brooks);
- Valvole di non ritorno.

La portata dei gas attraverso ciascuna linea è regolata da controllori-misuratori di flusso del tipo *Brooks* serie 5850S della ditta *Brooks Delta* (figura 2.3), sono dei controllori-misuratori termici di flusso massivo e sono collegati a un computer dove un software informatico di nome *Quadstar 32-bit (SmartDDE32BIT e Controllo Brooks)* permette di variare la miscela alimentata al reattore variando la percentuale di apertura nel corso delle prove sperimentali. Il flusso nominale massimo dei vari regolatori è descritto in tabella 2.2.



Figura 2.3 Controllore-misuratore Brooks serie 5850S

Linea di alimentazione	Flusso nominale (mln/min)
He	3000
NH ₃ /Ar	100
Aria Compressa SP	200

Tabella 2.2 Flusso nominale dei Brooks

Tali strumenti necessitano di un'adeguata taratura in modo da stabilire una relazione tra la portata realmente alimentata al reattore e la percentuale di apertura, il cui valore di *set point* viene impostato attraverso l'interfaccia Excel (*Controllo Brooks*).

Per eseguire la taratura si impostano sulla centralina diversi valori percentuali di *set point* d'apertura della valvola di regolazione e si misura il corrispondente valore di portata effettiva attraverso un flussimetro a bolle collegato al vent posto a valle dell'impianto.

La velocità di risalita della bolla nel flussimetro dipende dalla portata e dalla temperatura del gas stesso che spinge la bolla verso l'alto; prima di effettuare la misurazione si stabilisce un volume di percorrenza della bolla e, tramite l'utilizzo di un cronometro, si misura il tempo necessario a percorrere tale volume.

Per effettuare una misurazione che sia il più corretta possibile, si effettuano cinque misurazioni e si mediano i tempi calcolati; noto il tempo, fissati la temperatura di ingresso del gas al flussimetro (approssimabile a quella ambiente) e il volume percorso, si può calcolare la portata effettivamente alimentata come:

$$Q \left[\frac{Ncc}{min} \right] = \frac{V[Ncc]*60 \left[\frac{s}{min} \right]}{\bar{t}[s]} * \frac{273,15}{T[°C]+273,15} \quad (2.1)$$

dove:

Q = portata misurata;

V = volume percorso dalla bolla;

\bar{t} = tempo di misurazione;

T = temperatura registrata al flussimetro.

Attraverso la procedura di taratura è possibile determinare una correlazione lineare tra portata reale e percentuale di apertura dei *Brooks*; la taratura dipende dal gas utilizzato (ammoniaca, elio o aria compressa) perché è una funzione della sua concentrazione in bombola.

A scopo esemplificativo, vengono riportate in figura 2.4 le misure effettuate durante la taratura del *Brooks* dell' NH_3 per aperture che vanno dallo 0% al 100% e la relativa retta di taratura ricavata per interpolazione lineare delle misurazioni di portata effettuate a diverse percentuali di apertura consentendo così di ricavare l'apertura del *Brooks* che garantisce il passaggio della portata desiderata.

NH ₃		
Δ	Portata	Portata
Apertura %	Q (Ncc/min)	Q (Ncc/min)
0	0	0
10,0	19,68	20,21
20,0	40,58	40,7
30,0	61,54	60,8
40,0	81,43	80,42
50,0	102,79	99,94
60,0	123,71	119,17
70,0	144,45	139,37
80,0	165,42	158,61
90,0	184,67	177,94
100,0	207,45	195,54
Regressione: $y = m \cdot x + q$		
M	2,073	1,962
Q	-0,745	1,2345

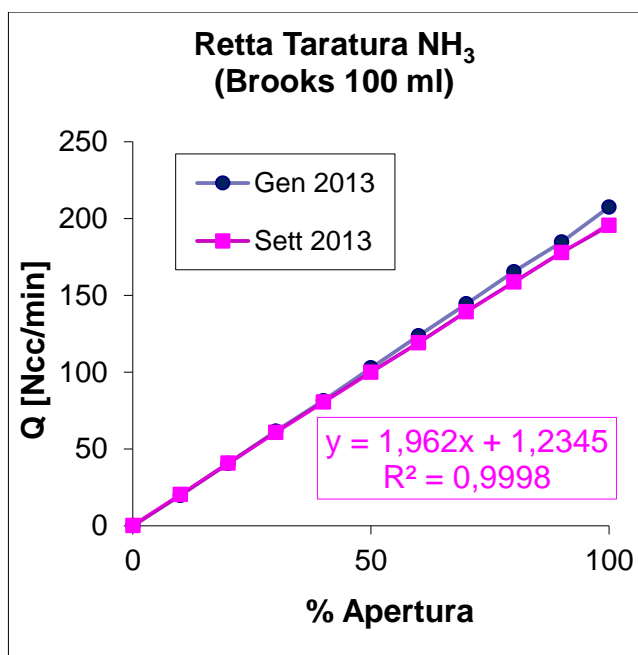


Figura 2.4 Esempio di taratura per un misuratore di portata

La retta di taratura così ottenuta viene usata per il calcolo delle percentuali di apertura da impostare per i diversi *Brooks* al variare delle concentrazioni da alimentare al reattore.

Si è osservato che per piccole portate, i valori misurati differiscono da quelli ottenuti per estrapolazione dalla retta di taratura; risulta perciò opportuno condurre una taratura specifica nell'intorno del valore desiderato. Tale accorgimento può essere adottato anche per altri intervalli, al fine di regolare con la massima precisione la portata che si intende alimentare e, di conseguenza, la concentrazione di un singolo gas nella corrente diretta al reattore.

La portata di ogni singola specie è determinata in funzione della concentrazione che si desidera alimentare al reattore e della portata complessiva della corrente gassosa, secondo la seguente formula:

$$Q_i = \frac{C_i \cdot Q_{tot}}{C_{iB}} \quad (2.2)$$

dove:

Q_i = portata di alimentazione del singolo componente [Ncc/min];

C_i = portata complessiva al reattore [Ncc/min];

Q_{tot} = concentrazione del singolo componente da alimentare a reattore [ppm];

C_{iB} = concentrazione del singolo componente in bombola [ppm].

Per determinare la percentuale di apertura del *Brooks* tarato, nota, si procede utilizzando i valori del coefficiente angolare e dell'intercetta della retta di taratura ricavata in precedenza per interpolazione (figura 2.4):

$$\%_{\text{apert.}} = \frac{Q_i - m}{q} \quad (2.3)$$

dove:

m = coefficiente angolare della retta di taratura;

q = intercetta della retta di taratura.

2.2.2 Sezione di alimentazione

Le prove effettuate prevedono una alimentazione a gradino (o a pulso) dei reagenti in ingresso con successiva analisi delle risposte del sistema di reazione.

L'alimentazione a gradino è resa possibile attraverso l'impiego dei controllori-misuratori di portata presenti sull'impianto. Esse garantiscono una variazione istantanea a gradino della concentrazione della specie alimentata al reattore.

Per quanto riguarda l'alimentazione di acqua, la linea che consente il flusso di elio al reattore è predisposta all'uso di un saturatore qualora l'alimentazione dell'acqua durante le prove sperimentali sia dovuta (figura 2.5-a e b). Questa linea è munita di un'opportuna valvola di cui aprendola è possibile saturare la corrente di He da utilizzare nelle prove.

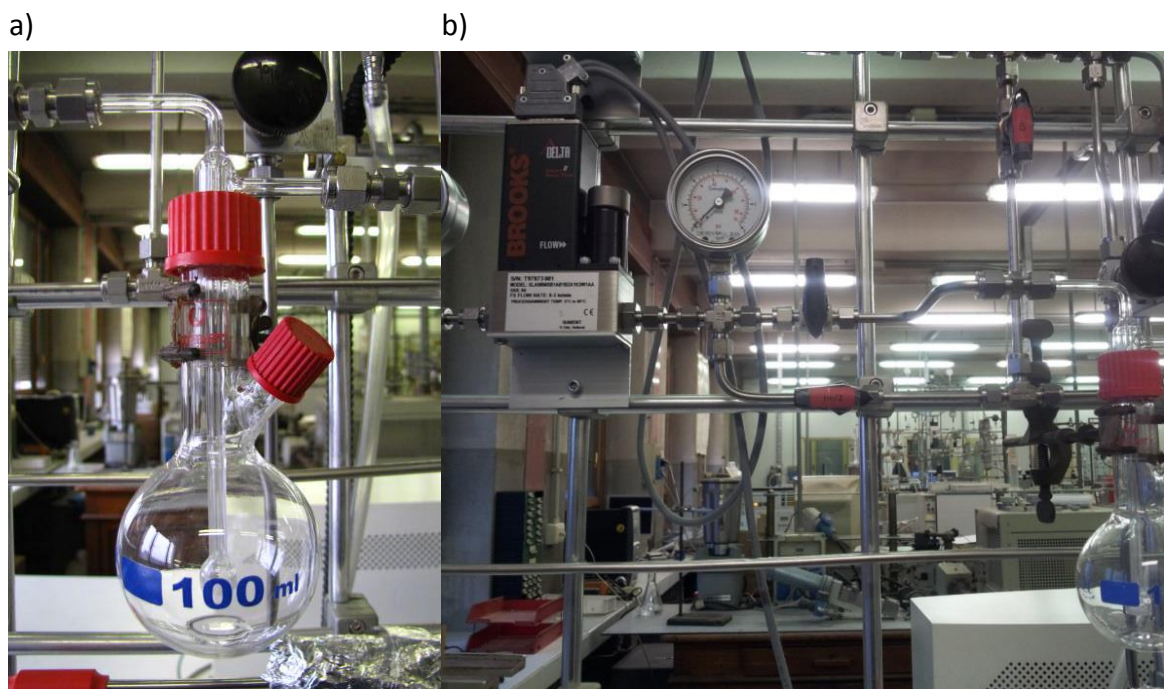


Figura 2.5 -a) e -b) Saturatore

Il funzionamento, schematizzato in figura 2.6, illustra come l'alimentazione di gas verrebbe fatta passare attraverso il saturatore, costituito da un pallone in vetro *pirex*, riempito con acqua deionizzata e immerso in un *dewar* così da mantenere all'interno del pallone la temperatura necessaria a garantire uno stabilito grado di saturazione della corrente in ingresso al reattore. In questo modo è sarebbe possibile alimentare al reattore la concentrazione di H₂O desiderata.

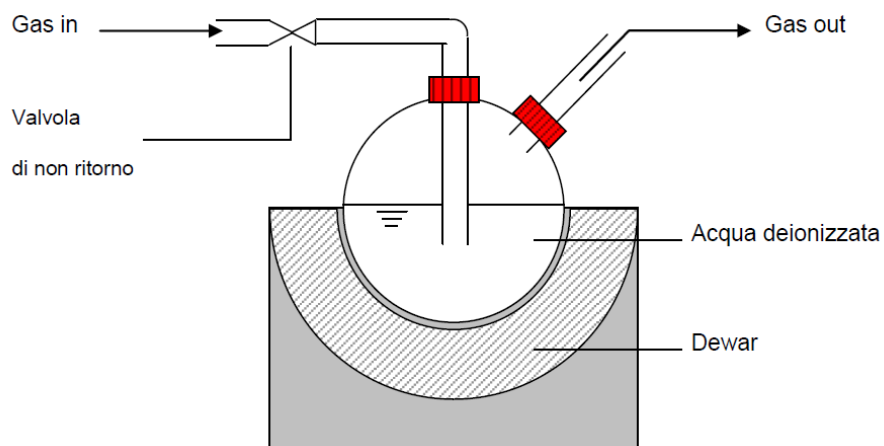


Figura 2.6 Sistema di saturazione dei gas

2.2.3 Sezione di reazione

La sezione di reazione è illustrata in figura 2.7:

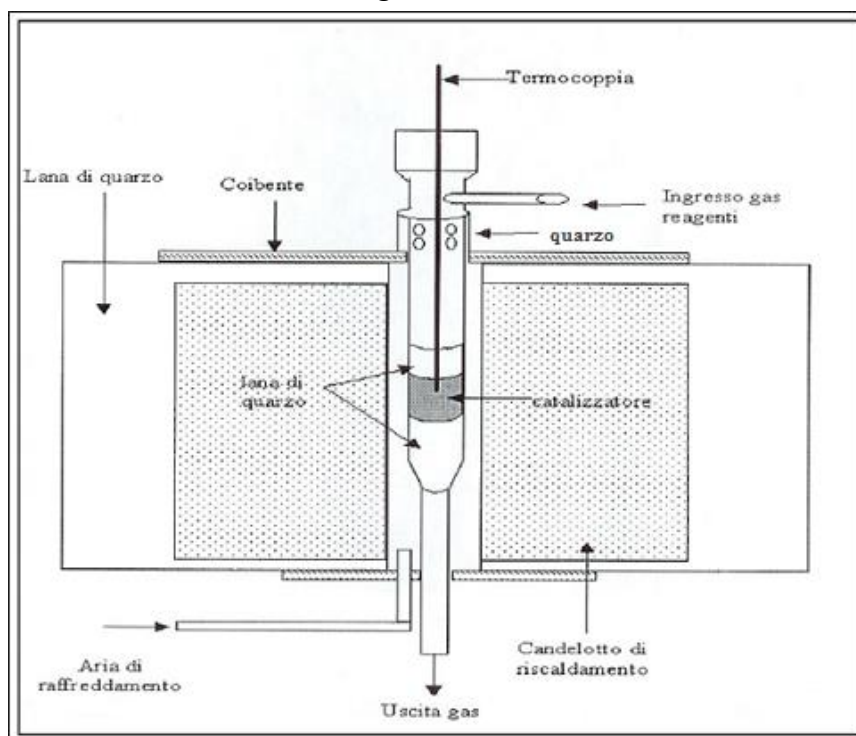


Figura 2.7 Schema della sezione di reazione

Possiamo dividere la sezione di reazione in due parti: un reattore a letto impaccato e un forno elettrico.

I test di laboratorio sono stati condotti in un reattore a letto impaccato di polvere catalitica, costituito da un tubo cilindrico in quarzo (spessore di 1 mm e diametro interno di 12 mm), illustrato in modo schematico in figura 2.8. Il corpo centrale, in cui viene inserito il letto catalitico, presenta una lunghezza di 140 mm e si restringe nel tratto di uscita, lungo 100 mm e con diametro interno di 2 mm. La miscela reagente alimentata passa attraverso un braccio laterale posizionato in prossimità della zona d'ingresso di materiale del reattore e ha una lunghezza di 20 mm e diametro interno di 1 mm; una volta montato il reattore, questo rimane sempre all'esterno del forno. Il collegamento tra il braccio di ingresso al reattore e la linea di alimentazione è realizzato tramite un raccordo di acciaio inox dotato di ferula e contro-ferula in teflon, che hanno il compito di assicurare la tenuta ed evitare perdite.

In testa, il reattore è chiuso da un tappo filettato in plastica che mantiene in posizione un setto in gomma attraverso il quale è inserita nel reattore la termocoppia di lettura della temperatura del letto catalitico. Grazie a questo sistema, il gas alimentato è costretto a percorrere il reattore verticalmente verso il basso.

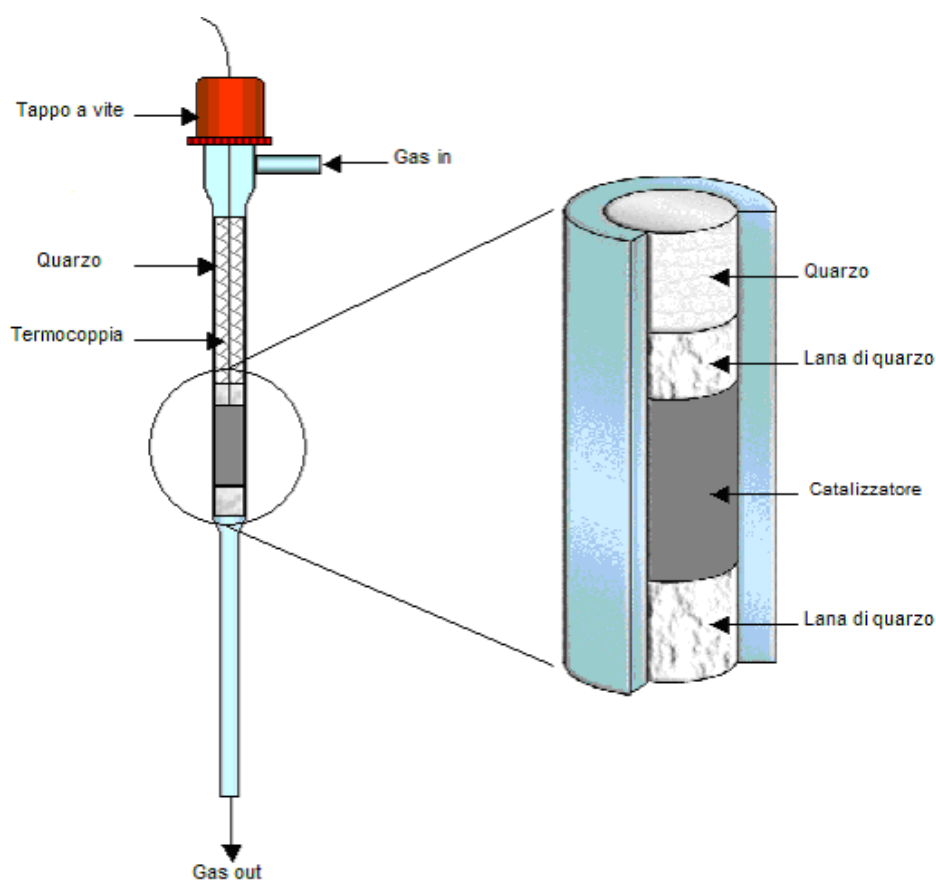


Figura 2.8 Schema del reattore

Il reattore viene caricato con una miscela costituita di 30 mg di polvere catalitica diluita con 300 mg di polvere di quarzo, il tutto viene posto tra due strati di lana di quarzo, che svolgono la funzione di supporto al letto catalitico lungo circa 6-7 mm. La diluizione con quarzo ha lo scopo di evitare la formazione di hot spots. Al di sopra del secondo strato di lana di quarzo, il reattore viene riempito con granuli di quarzo ultra puri, con lo scopo di minimizzare i volumi morti, garantire una distribuzione uniforme dei gas di alimentazione al letto catalitico e tenere ferma la termocoppia al centro della sezione del letto catalitico.

La polvere di catalizzatore e di quarzo che forma lo strato catalitico possiede granulometria precisa (per il catalizzatore è maggiore di 200 mesh e per il quarzo tra 140 e 200 mesh), per evitare l'insorgere di eccessive perdite di carico lungo il reattore, limitando l'influenza di fenomeni diffusivi intra e inter-fase.

Una preparazione non corretta del reattore può portare a problemi di perdite di carico: data anche la loro tendenza ad aumentare con la temperatura, non è accettabile lavorare con perdite di carico superiori a 0,6-0,8 bar, in quanto ne risentirebbe la riproducibilità dei dati ottenuti.

Il reattore è poi inserito in un forno elettrico e riscaldato mediante resistenze elettriche.

Il forno elettrico è costituito da una struttura di acciaio inox di forma cilindrica di diametro 12 cm e di altezza di 15 cm. Il reattore viene montato in esso grazie ad una cavità che percorre tutto l'asse del forno, di diametro di 1,5 cm.

Il riscaldamento del forno avviene grazie ad una resistenza a spirale avvolta intorno all'alloggiamento del reattore, che fornisce calore per effetto Joule; la resistenza è contenuta all'interno di uno strato di materiale ceramico coibente, per non causare danni alla struttura metallica del forno durante il riscaldamento.

Il letto catalitico può essere in prima approssimazione assunto isoterma, sia per le ridotte dimensioni, sia perché viene considerata che succeda nessun tipo di reazione tra i reagenti alimentati. Tuttavia, vista la necessità di conoscere con maggiore precisione le temperature durante la fase di adsorbimento/desorbimento di NH_3 , è stata inserita una termocoppia di tipo K da 0,5 mm all'interno del letto catalitico, precisamente nella interfaccia tra la lana di quarzo e la miscela catalitica, avendo cura di mantenere il medesimo posizionamento della stessa in tutte le prove condotte.

Un apposito controllore (modello Carbolite 3216P1) che svolge un'azione di tipo PID - Proporzionale Integrato Derivativo (in grado quindi di garantire la velocità di risposta alle variazioni del set point e la stabilità del segnale con valore di offset uguale a zero) ha permesso di programmare scalate di temperatura a velocità variabile (10°C/min-15°C/min) consente di anticipare un possibile errore futuro e di applicare una correzione proporzionale alla velocità di variazione dell'errore. La taratura del controllore è stata effettuata tramite la procedura di Autotuning del controllore

stesso, ciò permette di ricavarne i parametri caratteristici ottimali per le prove sperimentale.

Il raffreddamento del forno è effettuato tramite aria compressa, che raggiunge il reattore attraverso una valvola, rappresentate in figura 2.9:



Figura 2.9 (1) Forno (2) contenente del reattore e (3) sistema di raffreddamento

La valvola aziona il raffreddamento diretto del reattore e viene aperta solo quando la temperatura scende al di sotto dei 200°C: limite imposto per scongiurare il pericolo di un raffreddamento troppo brusco e la possibilità di rottura del reattore per shock termico.

Una volta montato il reattore occorre verificarne la tenuta e controllare che l'impaccamento del letto non comporti perdite di carico eccessive.

2.2.4 Sezione di analisi e misurazione

La sezione di analisi è costituita da un spettrometro di massa Pfeiffer Vacuum ThermoStar™ che è collegato alla sezione di reazione tramite una valvola a spillo.

Spettrometro di massa

Lo spettrometro di massa Pfeiffer Vacuum ThermoStar™, illustrato in figura 2.10-a e b, è lo strumento che permette l'analisi in continuo delle specie uscenti dal reattore durante la prova sperimentale, con un intervallo tra ogni acquisizione dei dati di circa 9,14 secondi. Nelle prove condotte vengono visualizzati i segnali di H_2 , He , N_{14} , isotopi dell' NH_3 , CH_4 , NH_3 , H_2O , N_2 , NO , O_2 , Ar , N_2O e NO_2 dove in particolare per le prove di adsorbimento e desorbimento di NH_3 vengono analizzati i segnali degli isotopi dell' NH_3 e Ar .



Figura 2.10 -a) e -b) Spettrometro di massa

Lo spettrometro di massa è costituito da quattro parti fondamentali: il sistema di vuoto, la sorgente ionica (o camera di ionizzazione), l'analizzatore e il rivelatore.

Lo spettrometro di massa lavora in condizioni di vuoto spinto: la pressione nella camera di ionizzazione assume valori intorno ai 2×10^{-6} bar. Per garantire un tale grado di vuoto, è necessario l'impiego di un sistema di pompaggio che prevede una pompa rotativa ad anello liquido (pompa di prevuoto) associata alla camera di ionizzazione e una pompa turbo molecolare a funzionamento continuo (in grado di far scendere la pressione ai livelli richiesti: fino a 10^{-10} mmHg) associata all'analizzatore.

Prima di entrare nello spettrometro, la miscela di gas passa in un condotto munito di una valvola a spillo. A monte della valvola, una pompa differenziale crea il vuoto (fino a valori di $2,5-3 \times 10^{-1}$ mmHg) e il flusso in ingresso è mantenuto costante. La presenza di due orifizi calibrati di diametro rispettivamente 30 e 50 μm , fa sì che dei 120 Ncc/min introdotti, soltanto 1-2 Ncc/min entrino nella zona di analisi dello spettrometro. Esiste una portata minima necessaria per il funzionamento dello spettrometro, pari a circa 10 Ncc/min, al di sotto della quale la pompa differenziale non funziona. Se la velocità spaziale della prova in svolgimento è molto bassa, può accadere che la portata non raggiunga questo valore e pertanto sarà necessario aumentarla. Questo può essere fatto grazie all'immissione di gas inerte.

La spettrometria di massa è una tecnica analitica che prevede l'analisi degli ioni formati in una corrente gassosa di molecole inizialmente neutre, in base al loro rapporto massa/carica (m/e). Gli ioni formati hanno carica positiva e possono decomporsi in frammenti ionici più piccoli, anch'essi rilevati dallo strumento; poiché gli ioni a carica multipla si formano in quantità trascurabili rispetto agli ioni a carica singola, il valore del rapporto m/e può essere direttamente associato alla massa della specie analizzata.

Lo spettrometro di massa è dotato di una sorgente a ionizzazione elettronica, posta in una camera di alto vuoto. I gas entrano nella camera di ionizzazione per differenza di pressione. All'interno, un filamento in tungsteno (o iridio), portato a incandescenza per riscaldamento elettrico ($1600 - 2000^\circ\text{C}$), emette elettroni per effetto termico ad alta energia (circa 1600 kcal/mol) che interagiscono con la corrente gassosa alimentata ionizzandone le molecole (Figura 2.11). Circa 10 eV sono sufficienti per ionizzare specie neutre; i restanti servono a frammentare ulteriormente le specie già ionizzate. Grazie a questo sistema, i gas in ingresso vengono riscaldati e ionizzati.

Gli ioni così formati e i frammenti da essi derivati vengono accelerati da un campo elettrico prima di arrivare ad un analizzatore quadrupolare. Il fascio di ioni generato nella camera di ionizzazione incontra una serie di piastre forate caricate in modo alternato creando così un campo elettrico. Inizialmente, è presente un elettrodo carico positivamente, contro cui gli anioni collidono; i cationi sono invece accelerati verso un secondo elettrodo, carico negativamente. A valle di quest'ultimo, è posto un ulteriore

elettrodo carico positivamente, in maniera tale da fornire agli ioni la necessaria accelerazione. Tra la piastra positiva e quella negativa è posta una piastra neutra, con il compito di indirizzare il fascio di ioni.

L'analizzatore magnetico quadrupolare è costituito da quattro barre di acciaio di sezione cilindrica, collegate a due a due ad un generatore di potenziale elettrostatico e ad un generatore di radiofrequenza. Gli ioni, che escono dalla camera spinti da un debole potenziale di accelerazione (tra i 5 e i 15 V), entrano nell'analizzatore lungo il suo asse longitudinale e, sotto l'azione combinata dei due campi, assumono traiettorie complicate. Questo sistema permette di separare gli ioni in base alla loro massa. Durante la scansione, soltanto gli ioni con una determinata traiettoria (quindi con un determinato rapporto m/e per un certo valore del rapporto potenziale elettrostatico/radiofrequenza) riescono ad oltrepassare il quadrupolo e a raggiungere il rivelatore dando origine allo spettro. Variando potenziale elettrostatico e radiofrequenza (mantenendo tale rapporto costante) si rivelano m/e differenti.

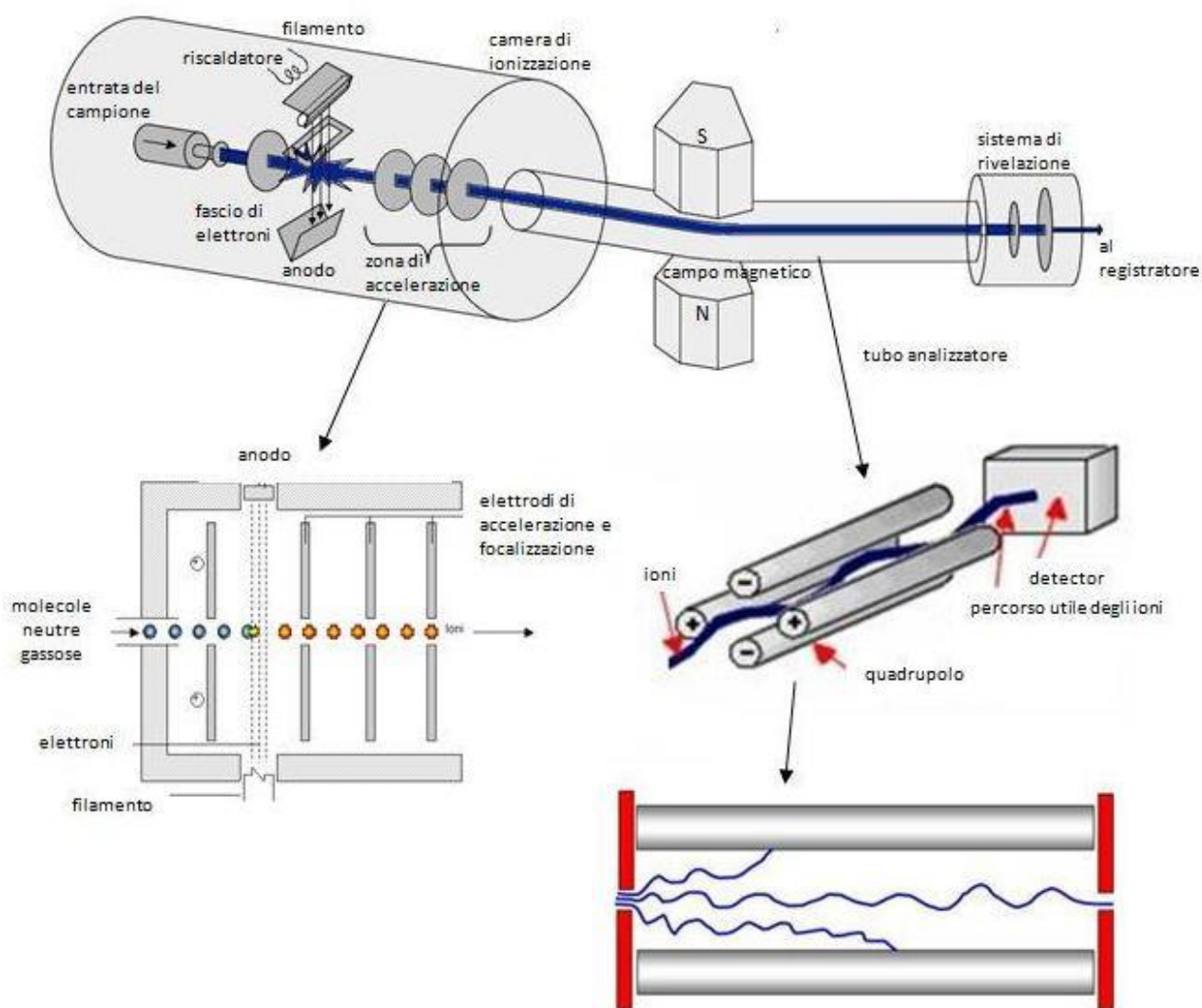


Figura 2.11 Ionizzazione per impatto elettronico in uno spettrometro di massa

La rivelazione degli ioni avviene emettendo un segnale in corrente elettrica con amperaggio definito dalla carica media del composto ionizzato e dalla sua quantità: all'aumentare della concentrazione, si avrà un maggior numero di cariche che raggiungono il collettore ionico nell'unità di tempo e, di conseguenza, verrà rivelata una corrente di intensità superiore.

I segnali emessi dallo spettrometro, per essere rilevati, devono essere amplificati utilizzando un moltiplicatore elettronico e degli elettrometri (amplificatore ad elevata impedenza). Il segnale viene acquisito, memorizzato e visualizzato su un computer con l'ausilio dei programmi Measure e Dispsav;

Per attivare il monitoraggio di una specie o di un suo frammento, è necessario impostare un parametro corrispondente all'incirca al suo peso molecolare; il valore esatto è ottenuto tramite una calibrazione che consente di individuare l'intervallo di massima sensibilità del segnale.

Il segnale rilevato dallo spettrometro di massa è espresso in mA: per determinare la concentrazione è necessario determinare un parametro, definito il fattore di risposta β , che correla le due grandezze. Il fattore di risposta è specifico per ogni specie. Di seguito, viene spiegata la procedura con cui vengono calcolati i fattori di risposta delle diverse specie. Il valore di riferimento del fondo scala, che fa da zero, è assegnato al segnale ottenuto inviando allo spettrometro di massa solo gas inerte. Al segnale ottenuto inviando al reattore la miscela di alimentazione iniziale a temperatura ambiente si assegna il valore della composizione nota. La procedura è la seguente:

1. Si invia al reattore solo l'inerte per registrare il valore di fondo;
2. Si invia successivamente una miscela di alimentazione di composizione nota;
3. Si inizia la prova sperimentale, attivando il reattore;
4. Una volta terminato il raffreddamento, quando il reattore è nuovamente a temperatura ambiente, si registra il segnale corrispondente all'alimentazione alla fine della prova; non sempre quest'ultimo coincide con il segnale registrato a inizio prova, a causa di fenomeni di deriva del segnale stesso;
5. Viene alimentato solo l'inerte per registrare il valore di fondo di fine prova; anche in questo caso, si notano differenze rispetto all'inizio della prova.

La portata di inerte inviata per valutare i segnali di fondo delle diverse specie deve essere pari a quella totale di alimentazione, ossia di 100 Ncc/min. La portata totale deve sempre corrispondere a quel valore, durante tutto lo svolgimento della prova.

I risultati ottenuti dei segnali provenienti dallo spettrometro è un tracciato che inviati al computer e diagrammati ripotano la misura del segnale elettronico prodotto

dal detector in funzione del tempo, espresso in unità di cicli (ogni ciclo corrisponde a circa 9,14 secondi circa). Un esempio di diagramma è illustrato in figura 2.12.

Si procede adesso con il calcolo dei fattori di risposta, in modo da poter correlare i segnali di corrente ionica inviati dallo spettrometro a segnali di concentrazione (in ppm).

Come illustrato in figura 2.13, si assegna alla variabile y_f di corrente ionica il valore di fondo scala a inizio prova; il valore di corrente ionica corrispondente all'alimentazione a temperatura ambiente a inizio prova viene indicato con la variabile y_1 ; y_2 è il valore di corrente ionica assegnato alla alimentazione a temperatura ambiente a fine prova. Infine, la variabile y_i indica il valore di corrente al generico istante t_i , durante la prova.

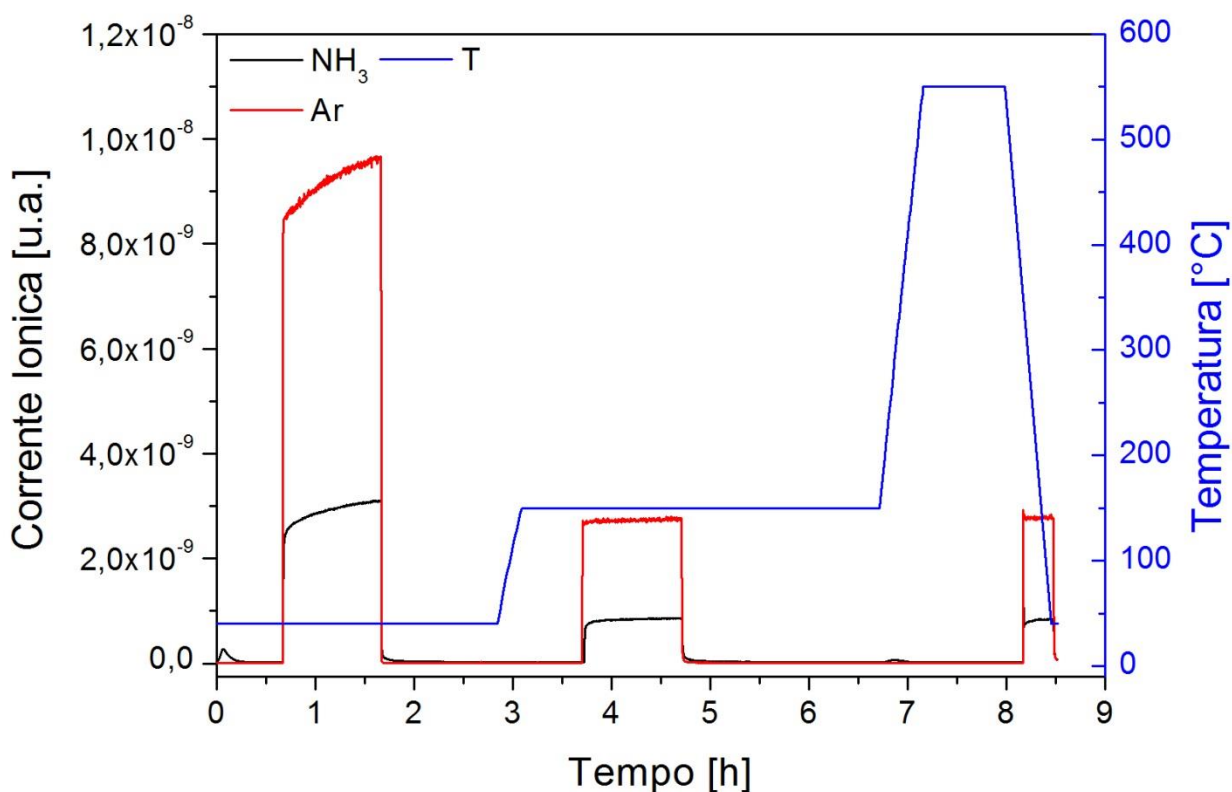


Figura 2.12 Esempio di segnale dello spettrometro di massa

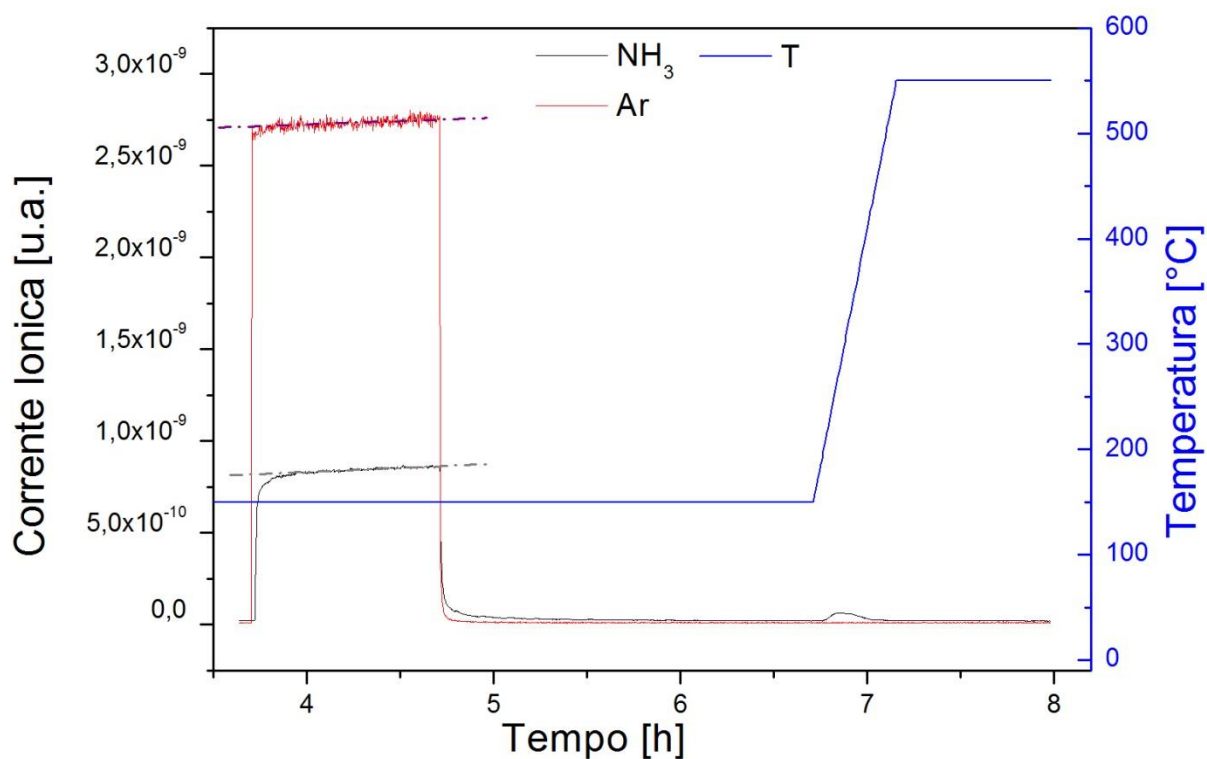


Figura 2.13 Esempio di rielaborazione dei segnali

Il valore del fattore di risposta, per la generica specie i , viene calcolata come:

$$\beta_i = \frac{\Delta(\text{segnale di corrente ionica})}{ppm_i} = \frac{(y_i - y_f)}{ppm_i} \quad (2.4)$$

Poiché i valori di corrente ionica y_1 e y_2 dell'alimentazione rispettivamente a inizio e a fine prova non sempre coincidono, per problemi di deriva del segnale, è necessario esprimere β in funzione del tempo, assumendo che il fondo scala non subisca derive anch'esso. La relazione è:

$$\beta(t) = \beta_1 + \frac{\beta_2 - \beta_1}{t_2 - t_1} \cdot (t - t_1) \quad (2.5)$$

Avendo i fattori di risposta dipendenti dal tempo, è possibile esprimere, per ogni istante, la concentrazione della specie in esame:

$$ppm_i(t) = \frac{y_i(t) - y_{i,FONDO}}{\beta_i(t)} \quad (2.6)$$

Note le concentrazioni, si ricava per ogni istante la conversione delle specie reagenti attraverso la formula:

$$\chi_i = \frac{ppm_{i,ALIMENTAZIONE} - ppm_i(t)}{ppm_{i,ALIMENTAZIONE}} \quad (2.7)$$

2.3 Tecniche di Caratterizzazione

2.3.1 Diffrazione a raggio X (XRD)

La composizione di fase dei campioni è stata determinata attraverso tecnica di diffrazione a raggi X effettuata grazie ad un diffrattometro per polveri a goniometro verticale BRUKER AXS D8 ADVANCE. Le condizioni sperimentali di questa tecnica di caratterizzazione sono le seguenti:

- Radiazione CuK α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) attraverso filtro Ni;
- Intervallo di scansione (2θ) = 10-90°;
- Velocità di scansione = 0,05 °/s;
- Tempo di conteggio = 12,5s.

L'identificazione delle fasi è stata effettuata confrontando i picchi del diffrattogramma ottenuto con spettri di libreria attraverso ricerca automatica. Un esempio di spettro di diffrazione è illustrato in figura 2.14.

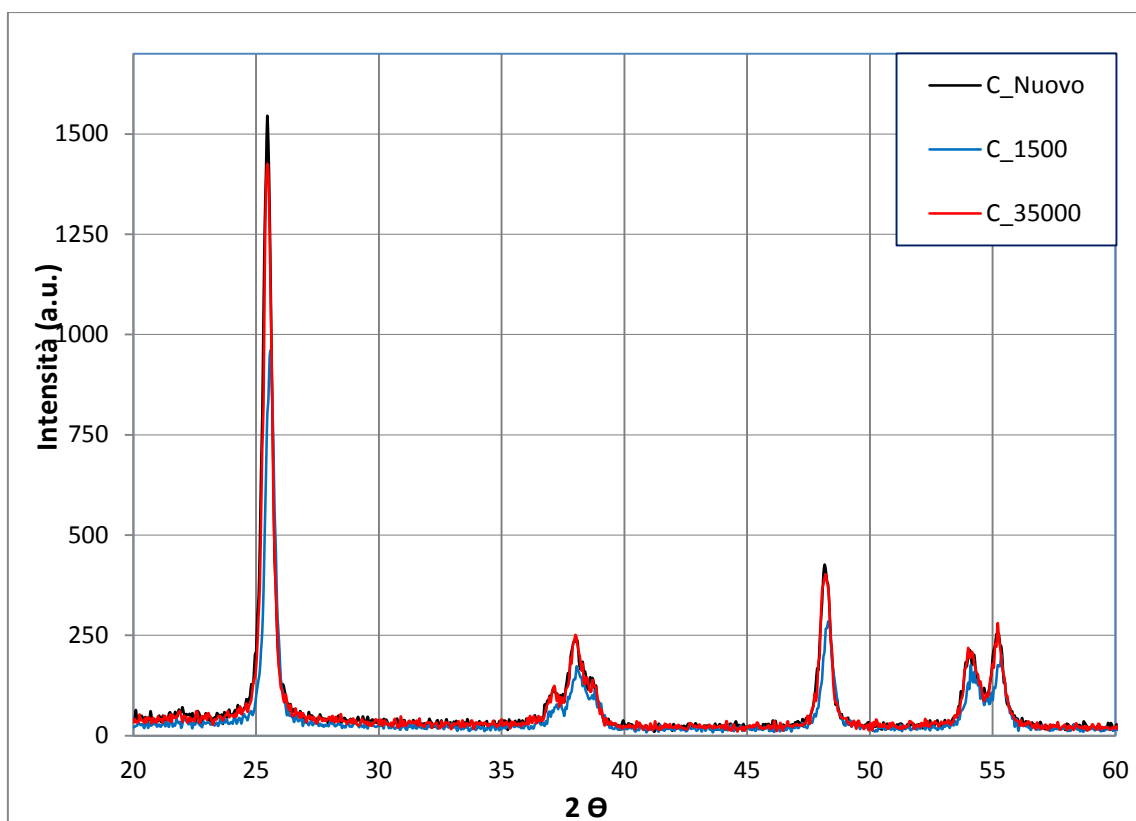


Figura 2.14 Difrattogramma dei campioni catalitici

L'analisi del diffrattogramma dei campioni di catalizzatore permettono di calcolare la dimensione media dei cristalliti della fase solida corrispondente ad un picco dello spettro, mediante l'equazione di Scherrer:

$$d = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\frac{\pi}{180} \cdot \cos(\theta) \cdot \Delta(2\theta)} \quad (2.8)$$

Con:

- d = dimensione media dei cristalliti;
- $\Delta(2\theta)$ = ampiezza a mezza altezza del picco dello spettro analizzato;
- θ = angolo corrispondente al massimo del picco considerato;
- λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente.

L'ampiezza del picco a mezza altezza è stata determinata mediante l'analisi di Rietveld degli spettri.

2.3.2 Misure di area superficiale specifica (BET)

Le misure di area superficiale specifica sono state condotte grazie ad uno strumento Tristan della ditta Micromeritics, utilizzando la tecnica BET (Brunauer-Emmett-Teller) di adsorbimento di N₂ alla temperatura di azoto liquido (77K). Questa tecnica impiega azoto molecolare per la sua capacità di effettuare adsorbimento fisico sulla superficie catalitica. Il fenomeno di fisisorbimento non è specifico: esso interessa tutti i siti presenti sul catalizzatore ed è quindi possibile valutare l'area superficiale.

Il modello di adsorbimento fisico BET considera la formazione di vari strati di adsorbato (un esempio è illustrato in figura 2.15) e distingue due possibili metodi di interazione fondamentali: adsorbato-superficie e adsorbato-adsorbato verticale (interazione attrattiva). Il secondo tipo di interazione viene considerato indipendente dallo strato analizzato, mentre le interazioni adsorbato-adsorbato orizzontale (cioè tra le molecole che formano il medesimo strato) sono considerate trascurabili rispetto a quelle che si instaurano con la superficie del campione analizzato. Il sistema è quindi composto da infiniti monostrati che seguono il modello di Langmuir.

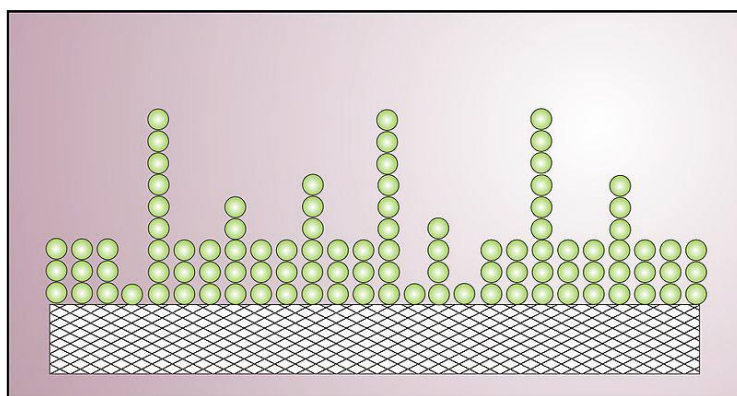


Figura 2.15 Esempio di adsorbimento fisico multistrato

Il modello si esprime nell'equazione lineare rizzata dell'isoterma BET

$$\frac{1}{n \cdot [(P^0/P)-1]} = \frac{C-1}{n_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P^0} + \frac{1}{n_m \cdot C} \quad (2.9)$$

Con:

- P° = tensione di vapore dell'adsorbato alla temperatura di adsorbimento;
- P = pressione operativo a cui viene condotto l'adsorbimento;
- n = numero di moli di gas adsorbito per grammo di catalizzatore costituenti il primo monostrato;
- C = costante BET.

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):

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R \cdot T}\right) \quad (2.10)$$

Con:

- E_1 = entalpia di adsorbimento del primo strato (che interagisce con la superficie);
- E_L = entalpia di adsorbimento di tutti gli altri strati: è indipendente dallo strato considerato e corrisponde all'entalpia di condensazione.

L'isoterma BET considera, come già accennato, la formazione di più strati di adsorbato e tiene conto del fatto che l'adsorbimento sulla superficie del materiale analizzato a formare il primo strato libera più calore rispetto alla condensazione del gas su molecole già adsorbite a formare strati successivi. Si ipotizza che il calore di adsorbimento sul primo strato sia costante e non vari con la posizione e il grado di ricoprimento della superficie (superficie omogenea).

Sulla base di dati sperimentali, se si costruisce un grafico con $1/[n \cdot ((P^\circ - P))]$ sull'asse delle ordinate e (P°/P) sull'asse delle ascisse, l'isoterma BET dovrebbe corrispondere ad una funzione lineare, cioè una retta. Un esempio è riportato in figura 2.16:

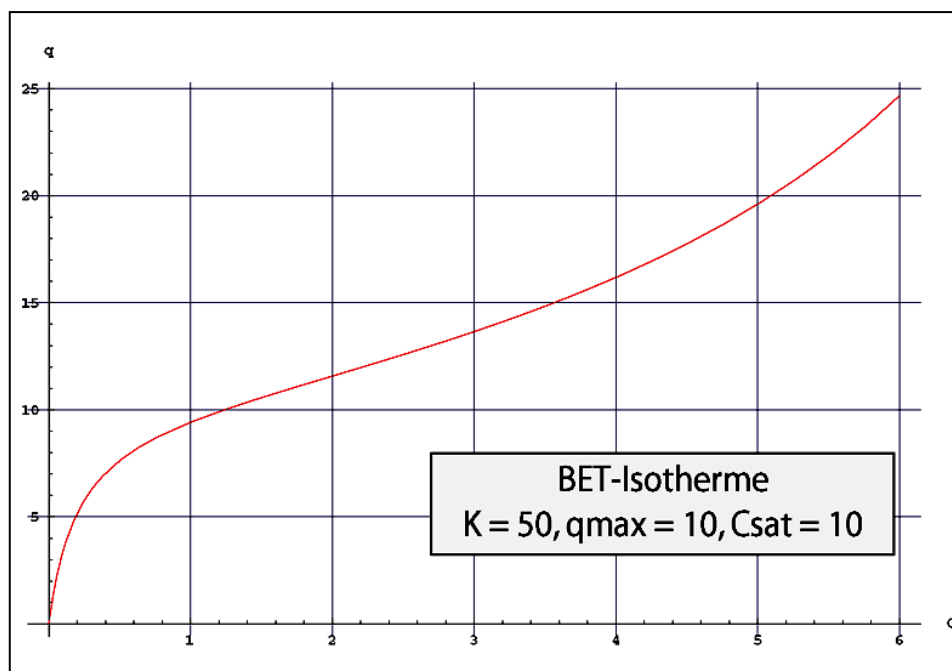


Figura 2.16 Grafico dell'isoterma BET

In realtà, si nota che la relazione lineare è valida nell'intervallo dei valori di P^0/P compresi tra 0,05 e 0,35.

Per il calcolo dell'area superficiale è necessario determinare, a partire dalla pendenza della retta e dal valore dell'intercetta sull'asse delle ordinate, la quantità di azoto adsorbita per monostato n_m e la costante BET C . Nota l'area occupata da una singola molecola di azoto, si calcola l'area superficiale del catalizzatore:

$$A_{CAT} = n_m \cdot A_{MOL} \cdot N_{AV} \quad (2.11)$$

Con:

- A_{CAT} = area superficiale specifica del catalizzatore [m^2/g_{CAT}];
- A_{MOL} = area occupata da una molecola di azoto;
- N_{AV} = numero di Avogadro.

2.3.3 Misure di volume poroso specifico (porosimetria a Hg)

Le misure di volume poroso sono state condotte mediante la tecnica della porosimetria a mercurio (figura 2.17). Lo strumento utilizzato è un porosi metro AutoPore IV 9500 VI.05 della ditta Micromeritics.

La procedura utilizzata è la seguente:

1. Pretrattamento: si applica il vuoto fino a 5 psi con velocità controllata di 5 psi/min e stazionamento a temperatura ambiente;
2. Analisi di bassa pressione: 50-90 μmHg ;
3. Analisi di alta pressione: 2-33000 psi.

La tecnica sfrutta la proprietà del mercurio di essere un liquido che non bagna: occorre quindi applicare una pressione per far sì che penetri nei pori. La pressione necessaria a far penetrare Hg in un poro è inversamente proporzionale al raggio del poro stesso:

$$P = \frac{63000}{r_p} \quad (2.12)$$

Con:

- P = pressione in atmosfere;
- r_p = raggio del poro espresso in Å.

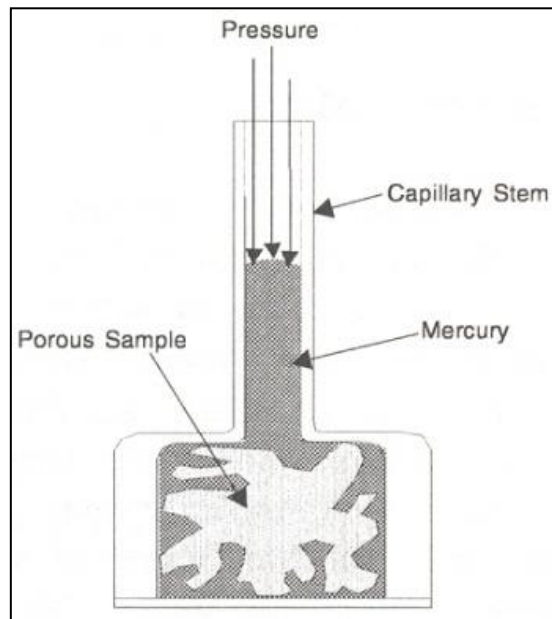


Figura 2.17 Principio di funzionamento di un porosimetro a mercurio

2.3.4 Analisi SEM + EDX

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è utilizzato per esaminare ed analizzare le caratteristiche microstrutturali del catalizzatore. A differenza del microscopio ottico, che utilizza un fascio luminoso per analizzare le superfici, il SEM sfrutta un fascio di elettroni estremamente focalizzato che incide sulla superficie del campione, sollecitando diversi tipi di risposte. Queste risposte concorrono a dare informazioni morfologiche e composizionali del campione catalitico analizzato. Uno dei vantaggi principali dell'utilizzo del SEM è l'alta risoluzione ottenibile, col SEM infatti si raggiunge una risoluzione spaziale, data dalle dimensioni del pennello elettronico, dell'ordine di 1-5 nm, e lo spessore sondato varia da poche decine di nm (elettroni secondari) a qualche μ m dalla superficie (elettroni retrodiffusi). Il SEM è in grado di fornire immagini con ingrandimento fino a 20000x, caratterizzate da un elevato grado di definizione e che richiamano la sua forma tridimensionale. Le interazioni col materiale catalitico colpito si possono dividere in due classi: eventi elastici, il cui effetto è una modifica della direzione degli elettroni senza che si verifichi una variazione di energia; ed eventi anelastici, in cui si ha trasferimento di energia col materiale colpito.

L'urto elastico provoca una variazione della direzione del moto dell'elettrone, ma senza scambio di energia con il campione; questi elettroni vengono definiti Backscattered Electron (BSE). L'urto anelastico invece produce sia una variazione della direzione del moto dell'elettrone, sia una variazione della sua energia, causando:

- Eccitazione degli elettroni della banda di conduzione del materiale: porta alla fuoriuscita dal campione di elettroni secondari (SE) dotati di energia cinetica compresa tra 0 e 50 eV;
- Ionizzazione di elettroni su livelli profondi: provoca l'emissione di energie discrete, i raggi X caratteristici, dovuta alla ricaduta degli elettroni dei livelli esterni dell'atomo sui livelli ionizzati delle shell più interne, oppure determina l'emissione di elettroni Auger;
- Radiazione di Bremsstrahlung.

L'interazione sonda-campione catalitico porta quindi alla creazione di segnali provenienti da volumi diversi della materia per dimensione e profondità.

Dal SEM-EDS vengono raccolti ed elaborati principalmente tre differenti tipi di segnale:

- Elettroni retrodiffusi;
- Elettroni secondari;
- Raggi X.

Anche la luminescenza emessa dai campioni può essere analizzata, è il caso della catodoluminescenza.

Elettroni Retrodiffusi (BSE)

Una significativa frazione del fascio di elettroni che incide sul target ne esce praticamente inalterata. Gli elettroni retrodiffusi sono quegli elettroni appartenenti al fascio che dopo un certo numero di urti elastici fuoriescono dal campione, essi provengono da una profondità variabile tra circa 0.5 e 1 μm . Gli elettroni retrodiffusi permettono di ricavare informazioni non solo sulla morfologia ma in particolar modo sulla composizione chimica del materiale in quanto il loro numero può essere correlato al peso atomico delle specie chimiche presenti. Le immagini a elettroni retrodiffusi sono visualizzate in toni di grigio, con tonalità più chiare che corrispondono a pesi atomici medi maggiori e tonalità più scure che corrispondono a pesi atomici medi minori.

Elettroni Secondari (SE)

Gli elettroni secondari vengono fortemente attenuati nel loro cammino in un materiale solido a causa dell'energia persa per scattering anelastico. Inoltre, per fuoriuscire dal solido, gli SE devono superare la barriera di potenziale superficiale (work function), che richiede un'energia di alcuni eV. Quindi gli elettroni secondari che possono venire rivelati dal SEM sono quelli emessi dal campione solo negli strati più superficiali, per questo motivo sono in grado di dare informazioni sulla topografia superficiale, la loro energia è inferiore a 50 eV.

Radiazione X

Durante lo scattering anelastico, possono essere formati raggi X secondo due distinti processi:

- Per frenamento degli elettroni nel materiale (spettro continuo);
- Per eccitazione di un livello energetico interno con emissione di radiazione caratteristica (spettro discreto).

Il SEM è convenzionalmente accoppiato con un sistema di microanalisi, che permette di avere informazioni sulla natura chimica del campione attraverso l'analisi dei raggi X caratteristici. Per quanto riguarda la rivelazione dei raggi X possono essere

impiegate sostanzialmente due tecniche diverse: WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry) spettrometria a dispersione di lunghezza d'onda, oppure EDX (Energy Dispersive Spectrometry) spettrometria a dispersione di energia, quest'ultima tipologia è quella utilizzata più frequentemente. Nel caso del nostro strumento viene adottata la tecnica EDX. Il vantaggio di questa tecnica è di poter acquisire uno spettro nel giro di pochi secondi, mentre lo svantaggio è la bassa risoluzione spettrale (circa 100-150 eV) rispetto a qualche eV tipico della tecnica WDS. Bisogna dire però che da un punto di vista strettamente analitico l'efficienza di raccolta dei raggi x (angolo solido) nei sistemi EDS è superiore almeno di un ordine di grandezza rispetto ai sistemi WDS. Questo permette di ottenere la stessa precisione statistica con tempi molto più brevi e/o correnti del fascio molto meno intense con conseguente minor danneggiamento del campione.

Capitolo 3

CARATERIZZAZIONE DI CATALIZZATORI AGED

3.1 Introduzione

In questo lavoro di tesi, sono stati studiati gli effetti del processo ageing su catalizzatori SCR commerciale a base di ossidi di vanadio e tungsteno supportati su titanio anatasio ($V_2O_5-WO_3/TiO_2$). I campioni testati sono:

- C_Nuovo: catalizzatore fresco;
- C_1500: catalizzatore con 1500 ore di esercizio in centrale a carbone;
- C_35000: catalizzatore con 35000 ore di esercizio in co-combustione (C + RSU).

In questo capitolo è descritto le caratterizzazione effettuate e i risultati ottenuti per i sistemi catalitici studiati .

I catalizzatori commerciale, forniti da ENEL, hanno una struttura a nido d'ape monolitici e sono stati prelevati da una centrale termoelettrica alimentata a carbone. I monoliti sono costituiti di 0,56 wt.% di V_2O_5 , 5,91 wt.% di WO_3 su un supporto di TiO_2 . Il passo dei canali è di 6 mm e lo spessore delle parete sono di 1,4mm. Gli elementi attivi sono uniformemente distribuito sopra lo spessore della parete. I monoliti sono stati frantumati, setacciati e testati in polveri. La figura 3.1 mostra una foto del campione catalitico C_Nuovo.



Figura 3.1 Frammento del monolita C_Nuovo

I polveri catalitici sono stati testati in precedenti studi condotti in laboratorio del gruppo di ricerca mediante test SCR e i parametri cinetici sono stati stimati. Le parametri cinetiche ottenute relative al processo DeNOx sono riportate in tabella 3.1 (calcolati a temperatura di 300°C, Av di 20Nm/h, concentrazione iniziale di NO pari a 300 ppm e $\alpha = 0.8$).

Catalizzatore	k_{DeNOx} (com/s)	η_{DeNOx}	$k_{DeNOx} * A_s * \eta_{DeNOx}$
C_Nuovo	6,82E-04	7.96E-02	42,67
C_1500	3,50E-04	1.33E-01	38,16
C_35000	2,00E-04	1.91E-01	28,87

Tabella 3.1 Parametri cinetica per il processo DeNOx: costante cinetica (k_{DeNOx}), fattore di efficienza (η_{DeNOx}) e reattività media ($T = 300^\circ\text{C}$, $AV = 20 \text{ Nm/h}$, $\alpha = 0,8$, $C_{NO}^0 = 300 \text{ ppm}$)

Si nota come per i catalizzatori aged la costante cinetica (k_{DeNOx}) sia inferiore. L'effetto di ageing del catalizzatore si traduce in una perdita di reattività media catalitica ($k_{DeNOx} * A_s * \eta_{DeNOx}$). In figura 3.1 si fa un confronto tra i valori delle costante cinetiche e si nota che, in confronto con il catalizzatore fresco, l'effetto dell'invecchiamento sul catalizzatore aged 1500 ore il valore della costante cinetica e per il catalizzatore aged 35000 ora il valore è di tre volte più piccola. Questo risultato riflette nella reattività catalitica, portando ad una perdita di reattività ogni volta maggiore con l'aumento delle ore di utilizzo in ambiente di reazione.

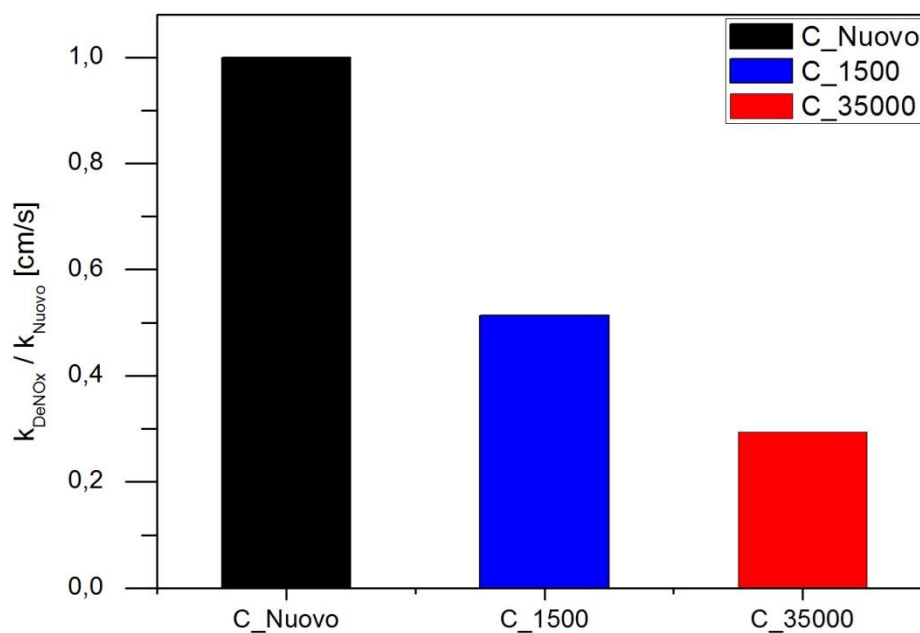


Figura 3.2 Effetto ageing dei catalizzatore: k_{DeNOx}

Studi letterari sulla caratterizzazione dei catalizzatori aged sono condotti in precedenza. Kamata, et al. [2012] ha studiato l'effetto dell'invecchiamento di un catalizzatore in condizioni reali di impiego nel trattamento di fumi di una centrale termoelettrica alimentata a carbone con basso tenore di metalli alcalini, alcalino-terrosi e fosforo. Loro hanno riscontrato da misure SEM un deposito di cenere volanti di piccole dimensioni sulla superficie catalitica confermando da una FIB fatta a una sezione del catalizzatore. Inoltre, analisi EDX, hanno definito la composizione della cenere che era costituita principalmente di Si, Ti, Ca, Al e S. Misure dell'area superficiale BET hanno verificato una riduzione dell'area superficiale comunque essendo presente il deposito delle ceneri e giustificano come probabile causa la sinterizzazione delle particelle di TiO_2 anatasio indotta termicamente durante l'operazione.

Le tecniche di caratterizzazione utilizzate per definire le proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori sono: XRD, area superficiale BET, porosimetro a HG e SEM_EDX.

3.2 Caratterizzazione

3.2.1 Diffrazione a raggio X (XRD)

In figura 3.2 sono riportati i profili ottenuti per diffrazione a raggio X (XRD) per i tre campioni studiati effettuati su polveri (derivate dalla macinazione di pezzi di monolite). Lo scopo è verificare la fasi cristalline del catalizzatore.

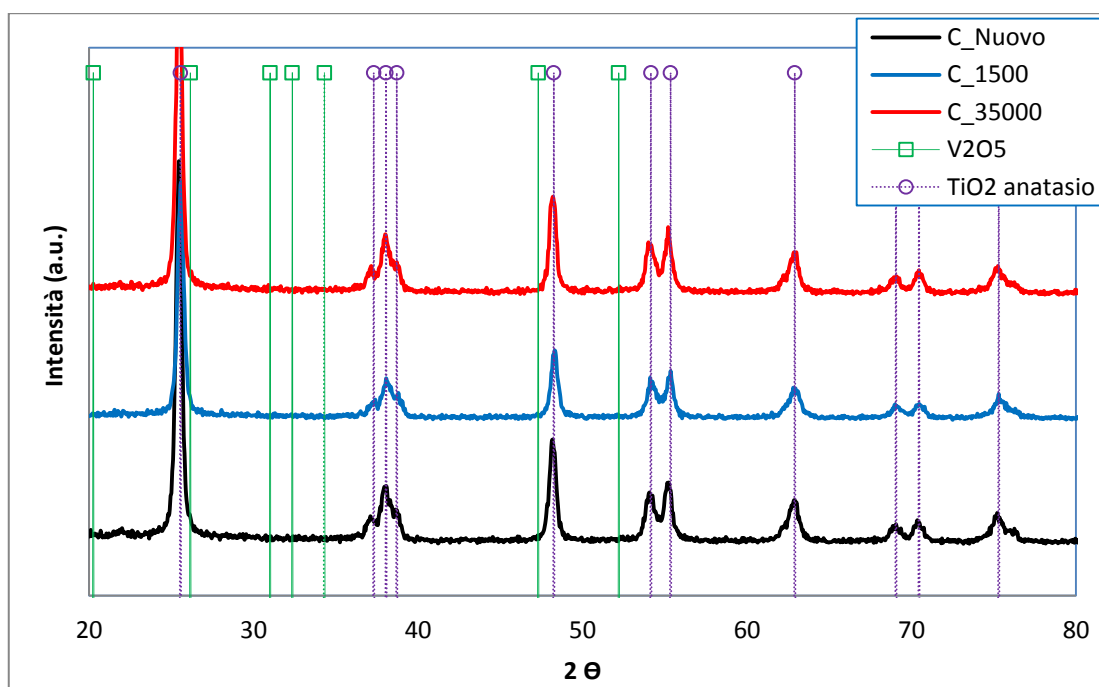


Figura 3.3 Analisi XRD: campioni C_NUOVO, C_1500 e C_35000

La figura mostra i modelli del catalizzatore fresco e aged. Perché la concentrazione di V_2O_5 è bassa e ben dispersa, il catalizzatore SCR fresco visualizza solo i riflessi riconducibile alla fase TiO_2 anatasio, indicizzati in figura con i picchi di diffrazione. Questo risultato conferma che il supporto TiO_2 presente nel catalizzatore fresco è in fase anatasio. I picchi di diffrazione di TiO_2 anatasio sono presente anche nel XRD dei campioni aged e indica che la forma cristallina di TiO_2 non cambia e che non ci sono cambiamenti strutturali importanti. Tutto ciò conferma che l'invecchiamento dei catalizzatori non compromettano, in modo visibile ai raggi X, la dispersione de vanadio.

In tabella 3.1 sono riportati i risultati delle analisi di Scherrer effettuati sugli spettri di diffrazione di tutti i campioni indagati, considerando in particolare i picchi di intensità relativi ad angoli di diffrazione (2θ) di 25 e 48°.

2 θ	CAMPIONE	$d_{\text{cristallino}}$ (Å)
25.5	C_NUOVO	187
	C_1500	179
	C_35000	189
48.2	C_NUOVO	181
	C_1500	181
	C_35000	176

Tabella 3.2 Analisi di Scherrer sugli spettri di diffrazione per i campioni C_NUOVO, C_1500 e C_35000

Secondo l'equazione di Scherrer, le dimensioni medie dei cristalli di TiO₂ anatasio per i catalizzatori freschi e aging è circa costante (circa 180 Å), non emerge alcuna evidenza di fenomeni di sinterizzazione della TiO₂.

3.2.2 Misure di area superficiale specifica (BET) e Misure di volume poroso specifico (porosimetria a Hg)

Le proprietà morfologiche dei catalizzatori sono state determinate attraverso misure di adsorbimento e desorbimento di N₂ (analisi BET) e intrusione di Hg (porosimetria a Hg). Combinando i dati di desorbimento di azoto (per micropori da 0,03 a 3 nm, dove l'analisi BET effettuata con azoto è complementare alla porosimetria a Hg) e di adsorbimento di mercurio (per macropori di 3 nm a 200 μm , dove la porosimetria a Hg è affidabile), sono state ottenute le curve di volume poroso cumulato in funzione del diametro dei pori, ovvero sono stati stimati il volume poroso di ciascun catalizzatore e la sua densità. La discretizzazione di queste curve porta poi all'individuazione dei contributi di micropori e macropori al volume poroso stesso, in termini di frazioni di vuoto, utili per il calcolo delle diffusività efficaci delle specie reagenti.

Le curve cumulative di volume poroso in funzione del diametro dei pori sono illustrate in figura 3.4-a, b e c.

La combinazione delle analisi BET (in rosso in figure 3.4-a, b e c) e di porosimetria a Hg (in nero in figure 3.4-a, b e c) è effettuata per valori di diametro dei pori che presentano in entrambe le analisi dati di incremento del volume poroso cumulativo simili; le sole curve di porosimetria a mercurio porterebbero a sottostimare il volume poroso dei campioni (curva in nero tratteggiata in figure 3.4-a, b e c).

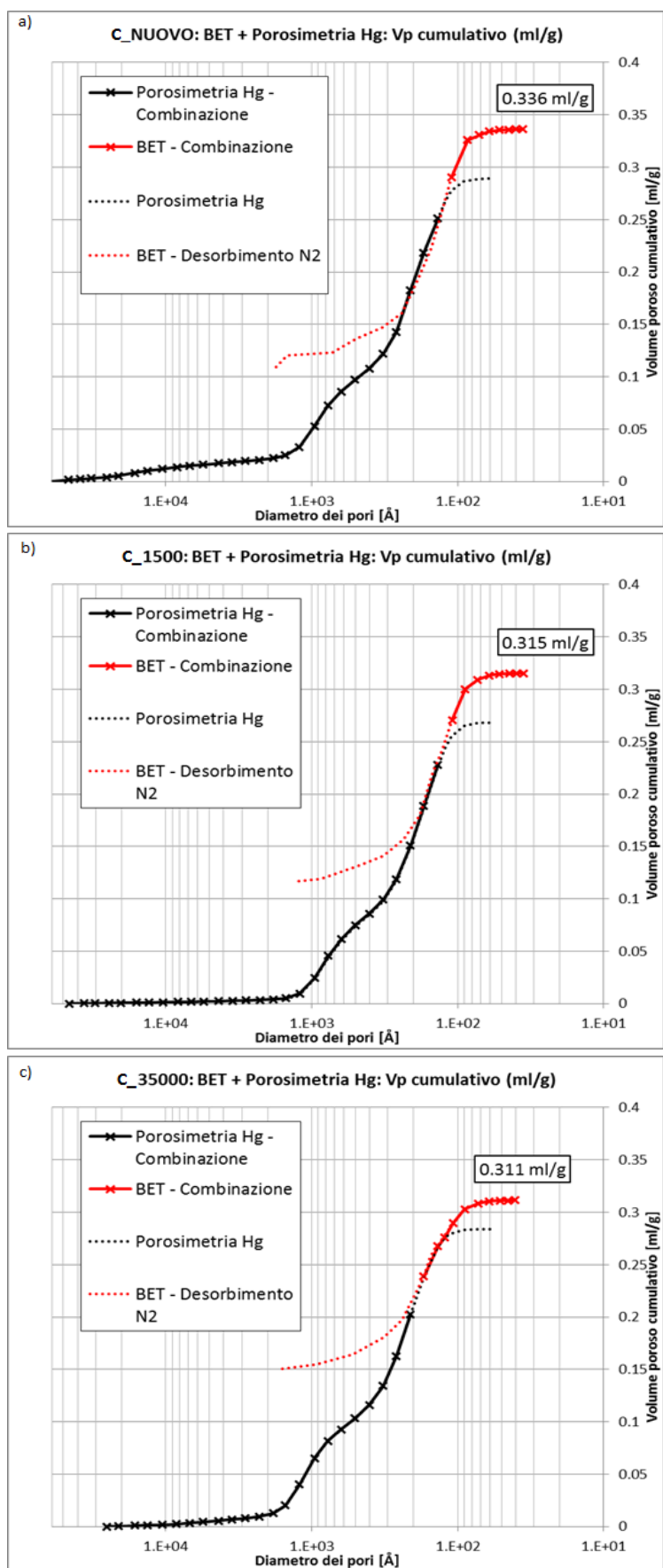


Figura 3.4 -a,-b e -c - Catalizzatori C_NUOVO, C_1500 e C_35000: Curve di volume poroso cumulativo in funzione del diametro dei pori

Le curve differenziali di volume poroso dei catalizzatori studiati presentano una caratteristica di distribuzione bimodale. Un esempio è riportato in figura 3.5 ed è relativo al catalizzatore C_Nuovo: per questo sistema, possono essere evidenziati due contributi al volume poroso, uno più importante relativo a pori di raggio medio di circa 100 Å (micropori, per valori minori di circa 400 Å) e una di minore entità relativa a pori di raggio medio maggiore di circa 500 Å (macropori, per valori maggiori di 400 Å). Applicando questo procedimento di discretizzazione alla curva di volume poroso cumulativo si determinano due differenti contributi alla porosità del materiale e quindi due diversi gradi di vuoto (ϵ) relativi a pori di dimensioni medie differenti.

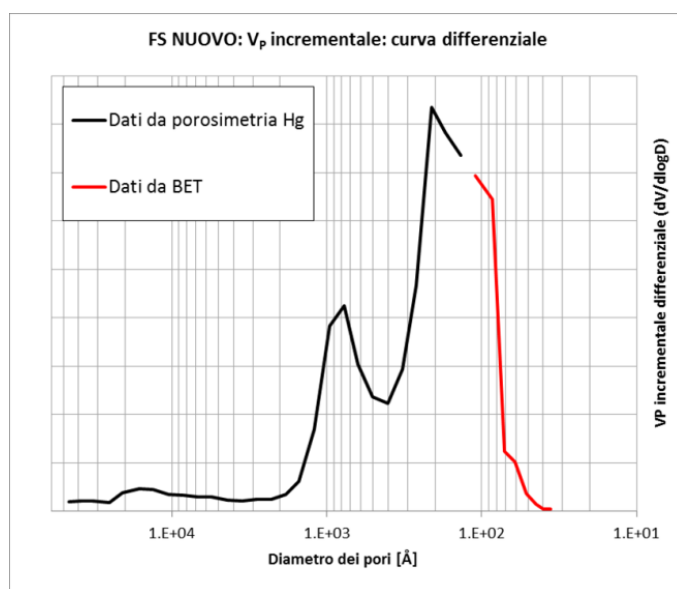


Figura 3.5 Catalizzatore C_NUOVO: curve differenziali di volume incrementale (esprese come $dV/d\log_{10}D$)

I risultati della caratterizzazione e della discretizzazione della morfologia dei tre campioni indagati sono riportati in tabella 3.3.

Catalizzatore	A_S BET (m^2/g)	V_P (ml/g)	ρ_{BULK} (g/ml)	r_{MICRO} (Å)	ϵ_{MICRO}	r_{MACRO} (Å)	ϵ_{MACRO}
C_NUOVO	53.1	0.34	1.53	190	0.343	1000	0.159
C_1500	53.1	0.32	1.67	190	0.361	1100	0.160
C_35000	44.8	0.31	1.67	200	0.350	1200	0.157

Tabella 3.3 Morfologia dei catalizzatori C_NUOVO, C_1500 e C_35000

Le analisi BET hanno mostrato che non ci sono perdite di area superficiale specifica nel catalizzatore aging a 1500 ore, mentre a 35000 si verifica una piccola diminuzione (da 53,1 m²/g a 44,8 m²/g), confermando ciò che è stato evidenziato nelle analisi di XRD dove non sono stati riscontrati fenomeni importanti di sinterizzazione della TiO₂. In questo lavoro i coefficienti di diffusione effettivi sono stati calcolati utilizzando A_s BET osservando tuttavia che le misure morfologiche evidenziano una parziale perdita di volume poroso che spiega la parziale perdita di area superficiale specifica. La ripartizione volumetrica tra micropori e macropori non sembra invece avere importanti variazioni.

Si nota un modesto aumento dei coefficienti di diffusione passando dal catalizzatore C_Nuovo al catalizzatore aged 35000 ore legato ad un modesto aumento del volume e del raggio medio dei micropori.

3.2.3 Analisi SEM-EDX

I campioni C_NUOVO, C_1500 e C_35000 sono stati analizzati al microscopio elettronico, per verificare eventuali modificazioni macroscopiche della morfologia dei catalizzatori. L'accoppiamento con misure di sonda EDX ha consentito inoltre di ricercare possibili modificazioni della composizione del materiale in punti specifici quali la superficie del canale e lo spessore tra canali.

Immagini catturate grazie al microscopio elettronico della superficie dei canali a contatto con l'ambiente di reazione per questi catalizzatori sono riportati in figura 3.6-a, b e c.

Si nota come la superficie del canale del monolita subisca un effetto di erosione già nelle prime ore di esercizio (la maggiore differenza si nota tra il campione fresco e il campione aged 1500 ore). Tale effetto è supportato dalla misura dello spessore di parete del canale, effettuata sia al microscopio elettronico che al microscopio ottico; i dati ottenuti sono riportati in tabella 3.4.

Spessore di parete			
Catalizzatore	misura 1 [μm]	misura 2 [μm]	misura 3 [μm]
C_NUOVO	970.6	1016	991.9
C_1500	797.6	802.1	-
C_35000	820.1	793.1	-

Tabella 3.4 Misura dello spessore di parete del canale del monolita

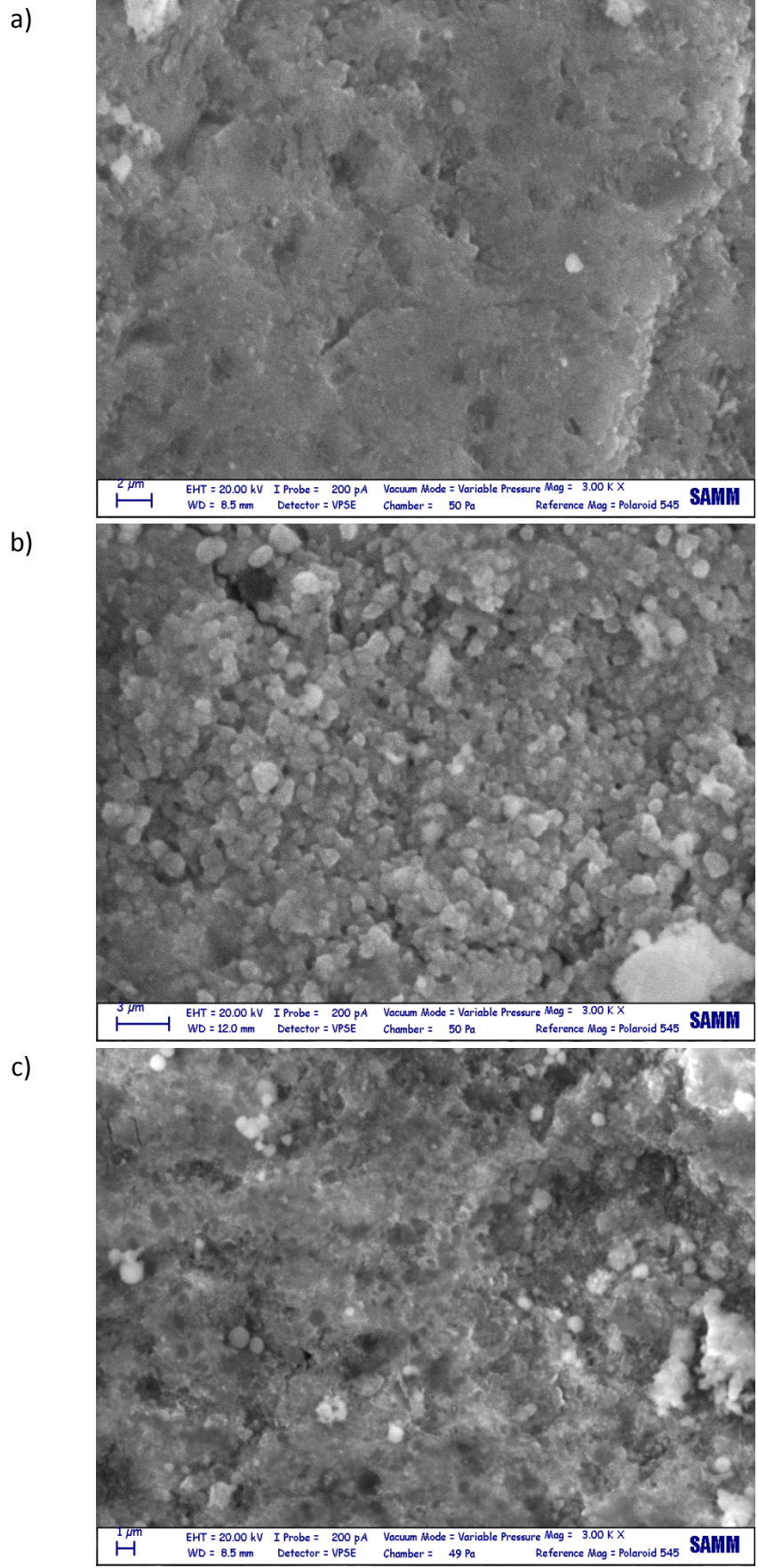


Figura 3.6 -a, -b e -c – Immagini al microscopio elettronico (3000 x) della superficie di un canale esposto all’ambiente di reazione per i campioni fresco e aged

Si nota come il campione C_1500 presenti uno spessore di parete già di 0.1 mm inferiore rispetto al campione fresco; ulteriore esposizione all'ambiente di reazione non sembra influenzare lo spessore delle pareti del canale del monolita (i campioni a diverso grado di invecchiamento non mostrano ulteriori diminuzioni dello spessore di parete).

Questo effetto può spiegare la perdita di una porosità relativa a pori di diametro elevato (superiori a 2000 – 3000 Å) per i campioni aged rispetto al campione fresco, come riportato dal paragone delle curve di volume poroso cumulativo in figura 3.7.

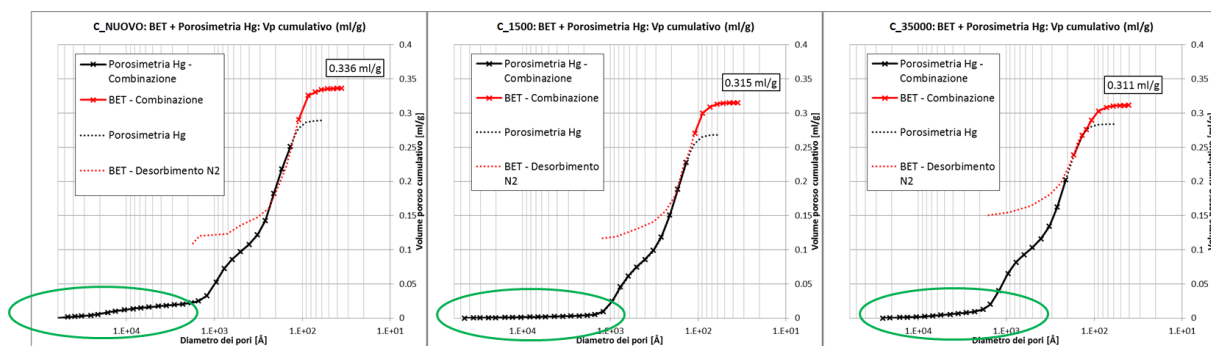


Figura 3.7 Catalizzatori C_NUOVO, C_1500 e C_35000: curve di volume poroso cumulativo ottenute dalla combinazione delle analisi BET e delle porosimetrie a Hg

In figura, si nota come il catalizzatore C_NUOVO presenta un piccolo contributo al volume poroso totale relativo a pori di diametro superiore ai 3000 Å (evidenziato in figura 3.7) non riscontrato nei campioni aged. Questo contributo è probabilmente dovuto alla presenza di micro-fratture presenti sulla superficie levigata del campione fresco; una volta esposto all'ambiente di reazione e quindi al relativo effetto di erosione della superficie dovuto al contatto con i fumi trattati, tale contributo si perde e la superficie della parete espone la medesima morfologia del bulk (figura 3.6-a, -b e -c, catalizzatori C_1500 e C_35000).

La figura 3.6-a, -b e -c evidenzia inoltre come la superficie del catalizzatore invecchiato 35000 ore abbia un aspetto comunque più "levigato" di quella del campione invecchiato 1500 ore. Ulteriori misure fatte sullo spessore della parete hanno effettivamente evidenziato la presenza di uno strato di materiale depositato sulla superficie del canale a contatto con l'ambiente di reazione per il catalizzatore C_35000 (figura 3.8) che presenta anche depositi sferici, ragionevolmente ceneri.

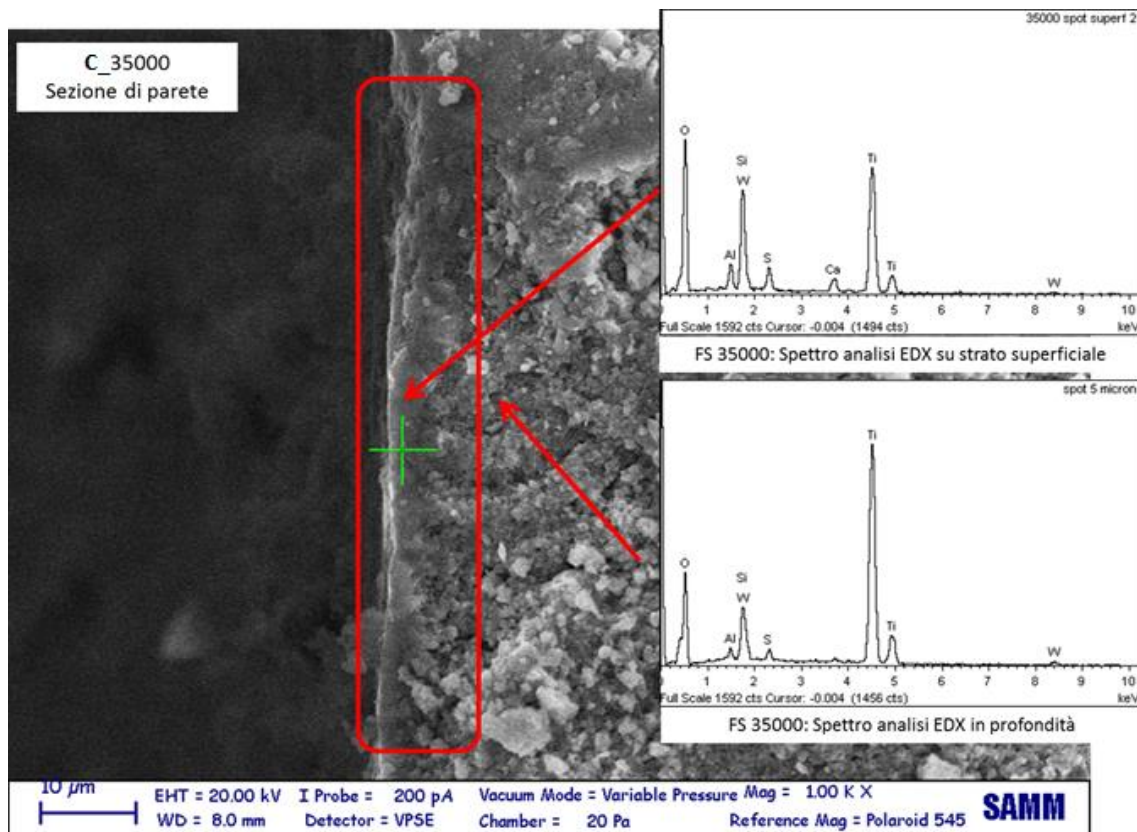


Figura 3.8 Campione C_35000: sezione di parete del monolita in corrispondenza della superficie a contatto con l'ambiente di reazione; spettro delle analisi EDX effettuate in corrispondenza della superficie e all'interno della parete del canale

In figura 3.8 si nota la differenza tra uno strato superficiale (di spessore circa 5 – 10 micron) e il bulk della parete del canale del campione C_35000. La differenza di composizione della matrice solida è anche evidenziata dalla differenza tra gli spettri delle analisi EDX effettuate in corrispondenza della superficie della parete (che evidenziano un arricchimento locale in Si, Ca, Al, S) e all'interno di essa. Tale differenza non è riscontrabile nei campioni C_NUOVO e C_1500 (in figura 3.9 è riportata l'immagine catturata dal microscopio elettronico in corrispondenza della superficie di parete per il campione C_1500).

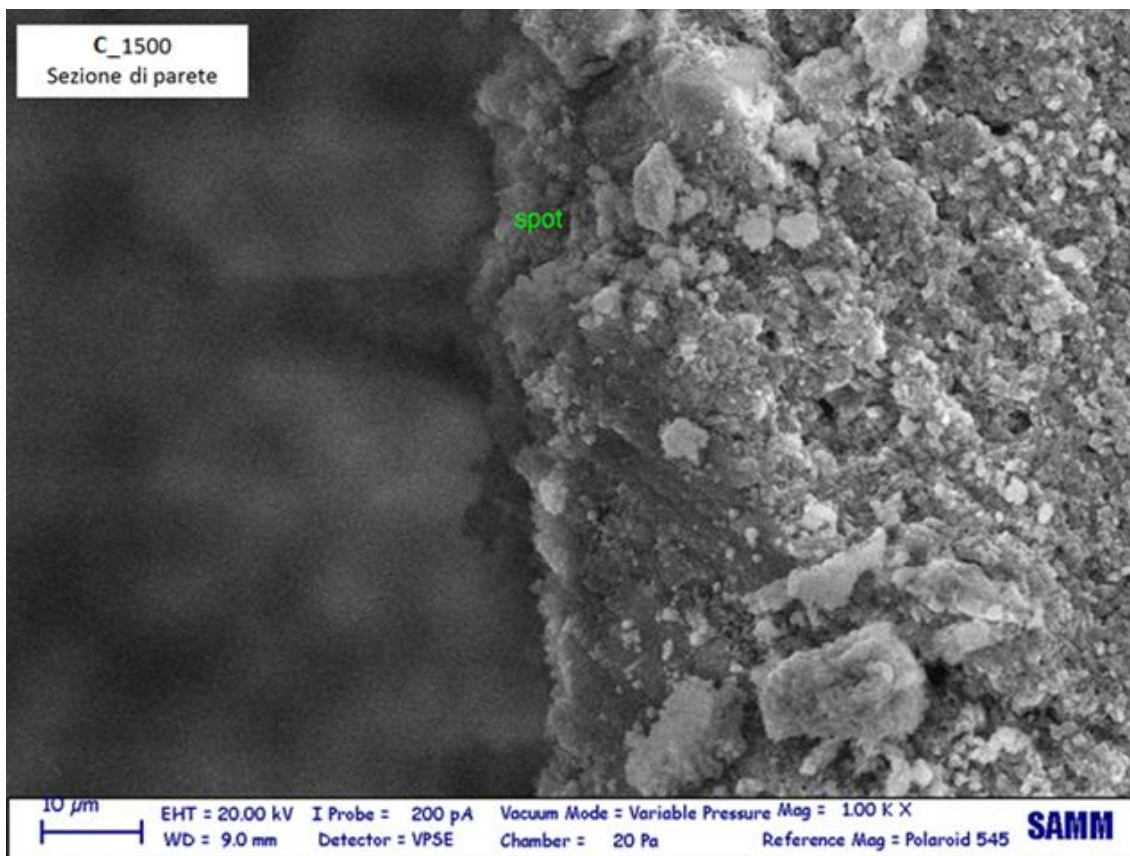


Figura 3.9 Campione C_1500: sezione di parete del monolita in corrispondenza della superficie a contatto con l'ambiente di reazione

Per tutti i campioni, allo scopo di valutare eventuali variazioni della composizione della matrice solida, sono state effettuate analisi EDX lungo la sezione della parete del canale a diversa distanza dalla superficie a contatto con l'ambiente di reazione. In particolare, è stata valutata la concentrazione (in termini di percentuale in peso) di differenti elementi (Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, W, Hg): in figura 3.10-a e -b, 3.11-a e -b e 3.12-a, -b e -c sono evidenziati i profili di concentrazione in peso dei diversi elementi [3.10: a) Alluminio, e b) Silicio; 3.11: a) Sodio, b) Potassio; 3.12: a) Calcio, b) Zolfo, e c) Magnesio] in funzione della distanza dalla superficie del canale.

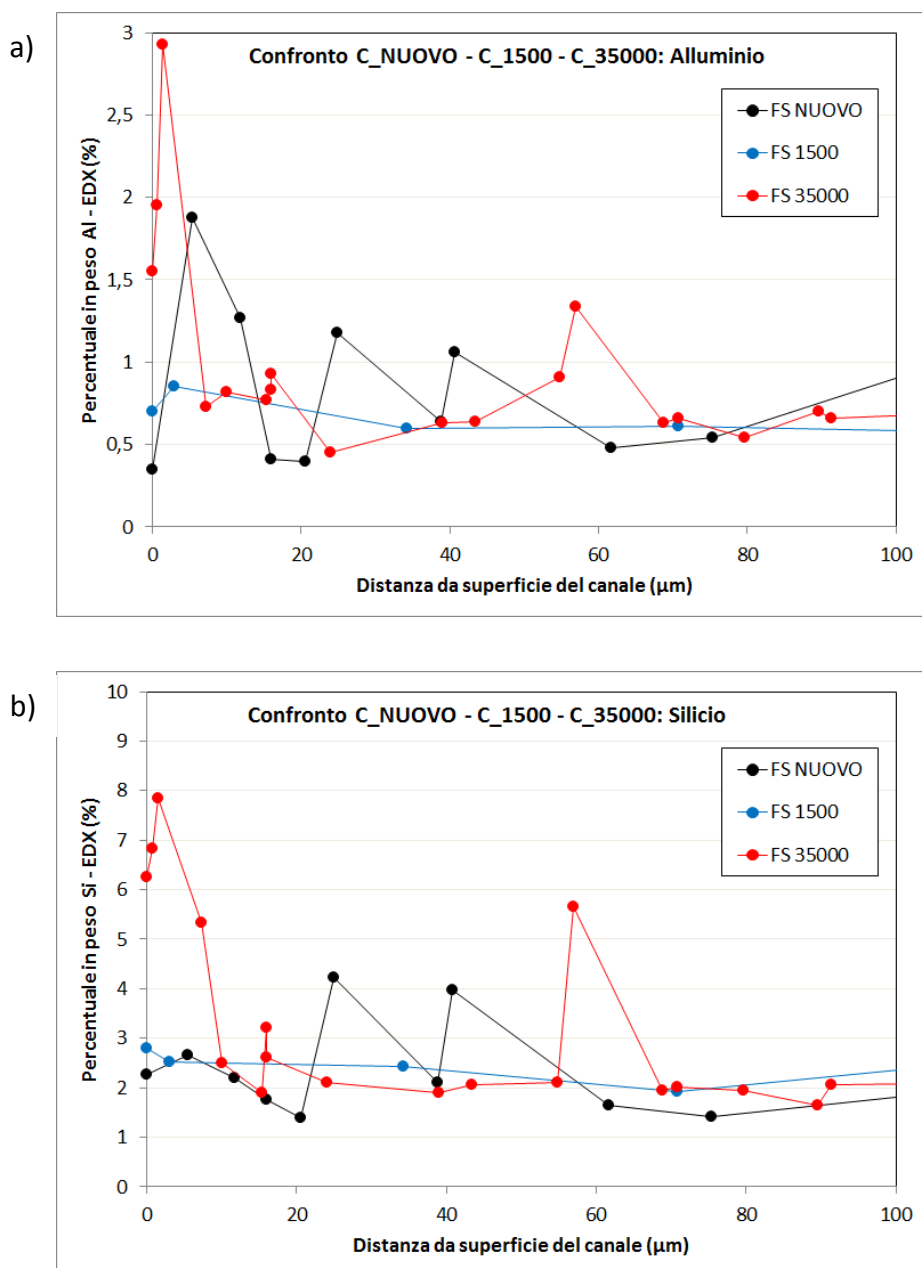


Figura 3.10 Andamento della concentrazione di: **a)** Alluminio, e **b)** Silicio; in funzione della distanza dalla superficie del canale esposta ad ambiente di reazione sui tre catalizzatori: C_Nuovo, C_1500 e C_35000

La figura 3.10-a, e -b mostra il profilo della concentrazione (% w/w) di Alluminio e Silicio nei catalizzatori C_NUOVO, C_1500 e C_35000 all'interno della parete catalitica in funzione della distanza dalla superficie.

- In corrispondenza della superficie di parete, i profili di Silicio e Alluminio per il catalizzatore C_3500 presentano un picco di concentrazione
- All'interno della parete catalitica non sono riscontrate evidenti differenze nella concentrazione di Silicio e Alluminio per tutti i catalizzatori analizzati

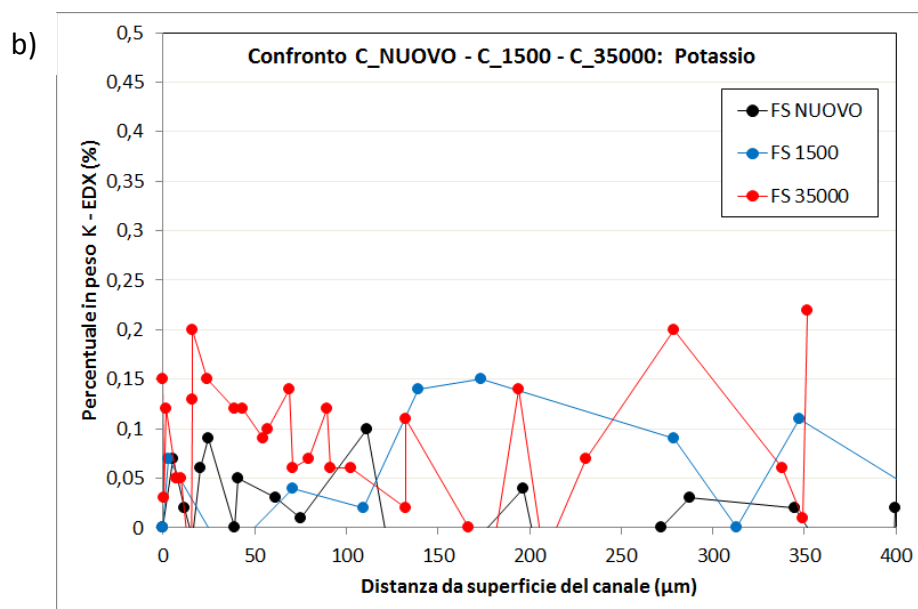
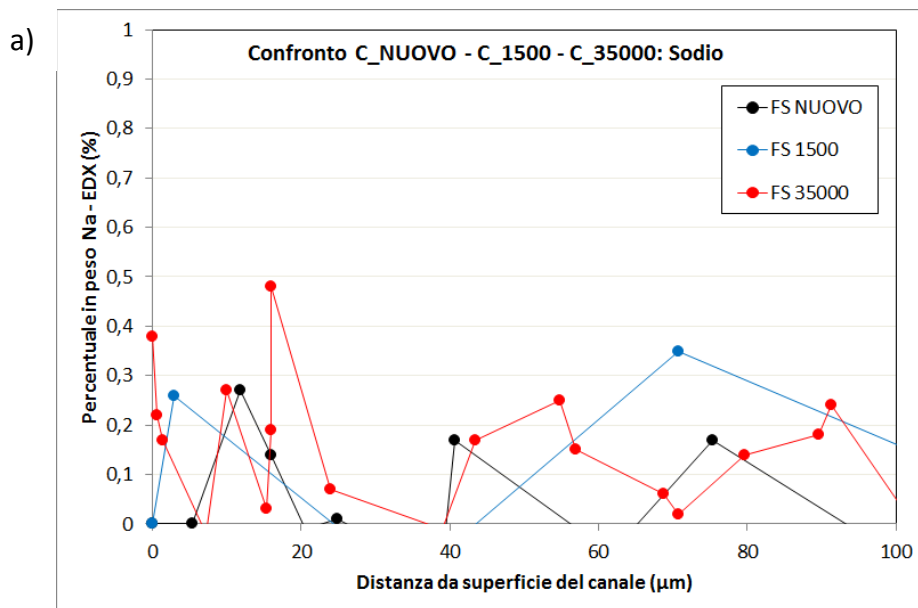


Figura 3.11 Andamento della concentrazione di: **a)** Sodio, e **b)** Potassio; in funzione della distanza dalla superficie del canale esposta ad ambiente di reazione sui tre catalizzatori: C_Nuovo, C_1500 e C_35000

La figura 3.11-a, e -b mostra il profilo della concentrazione (% w/w) di Sodio e Potassio nei catalizzatori C_NUOVO, C_1500 e C_35000 all'interno della parete catalitica in funzione della distanza dalla superficie.

- Per il catalizzatore C_35000, maggiori concentrazioni di Sodio e Potassio è presente sia presso la superficie di parete che all'interno della parete
- In letteratura è riportato che Sodio e Potassio, anche presenti in tracce, sono responsabili di perdita nell'attività nei catalizzatori

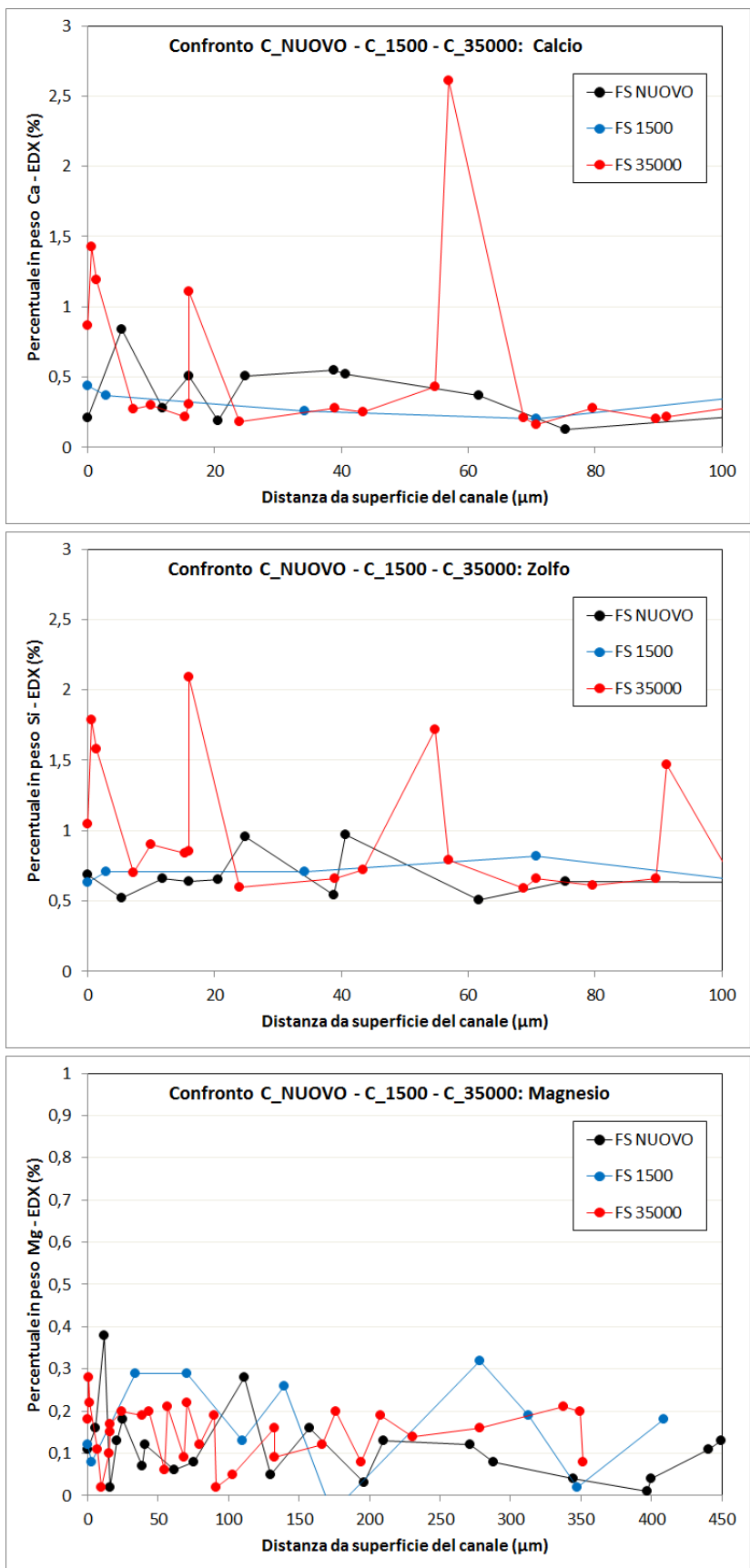


Figura 3.12 Andamento della concentrazione di: **a) Calcio, b) Zolfo, e c) Magnesio**; in funzione della distanza dalla superficie del canale esposta ad ambiente di reazione sui tre catalizzatori: C_Nuovo, C_1500 e C_35000

La figura 3.12-a, -b e -c mostra il profilo della concentrazione (% w/w) di Calcio, Zolfo e Magnesio nei catalizzatori C_NUOVO, C_1500 e C_35000 all'interno della parete catalitica in funzione della distanza dalla superficie: maggiore contenuto nel catalizzatore C_35000, in particolare per Calcio e Zolfo.

I valori ottenuti dalle analisi effettuate a distanza dalla superficie del canale superiore a 100 micron sono state utilizzate per la stima di una composizione media del bulk della matrice solida. Questa composizione media è stata paragonata ai valori ottenuti in corrispondenza della superficie; la stessa procedura è stata effettuata sui campioni C_NUOVO e C_1500. Il confronto tra composizione di bulk e composizione superficiale è illustrato in tabella 3.5.

Analisi EDX: Superficie del canale				Analisi EDX: Bulk del segmento			
Specie	FS NUOVO	FS 1500	FS 35000	Specie	FS NUOVO	FS 1500	FS 35000
O	39,85	43,00	48,26	O	40,48	44,84	44,48
Na	-	-	0,38	Na	-	-	0,16
Mg	0,11	0,12	0,18	Mg	0,10	0,17	0,14
Al	0,35	0,7	1,55	Al	0,56	0,57	0,74
Si	2,26	2,79	6,25	Si	2,19	1,96	2,11
S	0,69	0,63	1,05	S	0,60	0,67	0,98
Cl	-	-	-	Cl	-	-	-
K	-	-	0,15	K	-	-	-
Ca	0,21	0,44	0,87	Ca	0,30	0,24	0,27
Ti	48,48	44,22	35,81	Ti	47,85	43,43	43,45
V	0,69	0,58	0,52	V	0,74	0,59	0,62
W	7,39	7,07	5,11	W	7,21	7,31	7,04
Hg	-	-	-	Hg	-	-	-
V/Ti (*100)	1,42	1,31	1,45	V/Ti (*100)	1,55	1,36	1,43
W/Ti (*100)	15,24	15,99	14,27	W/Ti (*100)	15,07	16,83	16,20

Tabella 3.5 Catalizzatori C_NUOVO, C_1500 e C_35000: confronto tra analisi EDX effettuate in corrispondenza della superficie del canale e composizione media del bulk della matrice solida

Dai valori in tabella 3.5 si nota un aumento della percentuale in peso in corrispondenza della superficie del canale per i campioni aged rispetto alla composizione media del bulk della matrice solida in particolare per gli elementi Si, Al, S e Ca. Tale effetto, sebbene non molto significativo per il campione C_1500, è molto evidente nel caso del campione più invecchiato (C_35000): il silicio passa da una composizione di bulk del 2.11 wt.% ad una percentuale del 6.25wt.% in corrispondenza

della superficie; anche Al e Ca aumentano la loro concentrazione di un fattore 2 e 4, rispettivamente.

Questo dato sperimentale è in accordo con la presenza di uno strato di materiale depositato in corrispondenza della superficie del canale evidenziato dalle immagini ottenute dal microscopio elettronico sul campione C_35000; le analisi EDX hanno dimostrato un aumento della concentrazione di alcuni elementi sulla superficie del canale anche sul campione C_1500, sebbene non così evidente. La variazione della composizione della matrice solida in corrispondenza della superficie del canale del monolita (a contatto con l'ambiente di reazione) potrebbe essere un fattore rilevante nella perdita di attività catalitica in relazione al tempo di esercizio.

In letteratura sono stati studiati l'effetto dell'invecchiamento da metalli alcalini rilevati da una sonda EDX. dei catalizzatori aged. Yu, et al. [2012] hanno studiato la disattivazione dei catalizzatori SCR-DeNOx in centrali alimentata a carbone e dai risultati EDX del catalizzatore invecchiato 350.000 ore hanno riscontrato una grande massa di S caricata sul catalizzatore. Kamata, et al. [2012] hanno riscontrato una composizione del catalizzatore invecchiato 65.000 ore principalmente di Ti, Si, Ca, Al e S, elementi tipici della composizione del carbone bituminoso utilizzato.

Si potrebbe concludere che le sostanze nei fumi si deposita sulla superficie catalitica. Gli elementi la cui concentrazione aumenta dopo la deposizione potrebbero essere considerati come contaminante. Questi contaminanti depositati sulla superficie catalitica, bloccare i pori e coprire e siti attivi o anche modificare la struttura dei siti attivi, che è uno dei principali motivi di disattivazione catalitica. L'aumento di questi elementi porta a un blocco delle capacità redox del vanadio. Il rapporto di V^{5+}/V^{4+} e lo stato di aggregazione di V potrebbero influenzare la riducibilità del catalizzatore. Questi cambiamenti provocano una riduzione dell'attività catalitica dovuto alla riduzione del catalizzatore.

Capitolo 4

MISURE DI ADSORBIMENTO E

DESORBIMENTO DI NH₃

4.1. Introduzione

Sull'impianto descritto nel capitolo 2, sono state effettuate misure di adsorbimento/desorbimento di ammoniaca sui campioni C_Nuovo, C_1500 e C_35000, scopo delle prove effettuate è scoprire l'effetto del processo di ageing sulla capacità di adsorbimento di NH₃ su catalizzatore SCR commerciali a base di vanadio.

La procedura sperimentale per i test di adsorbimento/desorbimento di NH₃ deriva da precedenti studi [Colombo et al., 2012; Lietti et al.,1997] e sarà riportata in dettaglio in questo capitolo.

4.2. Test di adsorbimento/desorbimento di NH₃: Procedura Sperimentale

I dati sperimentali riportati in questo lavoro di tesi sono stati acquisiti su tre catalizzatori commerciali forniti da ENEL nella forma di monoliti a nido d'ape con lo stesso contenuto di vanadio ma diverso tempo di utilizzo. I catalizzatori originali sono stati polverizzati e setacciati fino a mesh maggiore di 200 ($d_p < 0,076$ mm). 30 mg di campione così trattato vengono miscelati con polveri di quarzo (300 mg, $140 < \text{mesh} < 200$, $0,112$ mm $< d_p < 0,076$ mm). La miscela è stata caricata infine in un microreattore a letto fisso costituito da tubo di quarzo (diametro interno di 12 mm) posto all'interno di un forno elettrico.

Prima di iniziare le prove, il catalizzatore è stato sottoposto ad una procedura di condizionamento:

- Riscaldamento da temperatura ambiente fino a 550°C (velocità di 10°C/min) in presenza di O₂ (2% v/v), N₂ (8%) e He (a bilancio, rispettando una portata di 100 Ncc/min);
- Mantenimento della T di 550°C per un'ora;
- Raffreddamento a temperatura ambiente (velocità di 10°C/min).

Una volta condizionato, il catalizzatore viene sottoposto ai test di adsorbimento/desorbimento di NH₃. In figura 4.1 vengono riportati i segnali dello spettrometro di massa relativi a NH₃ e Ar (gas tracciante presente nella bombola di alimentazione di NH₃) e la temperatura del reattore durante una prova sperimentale.

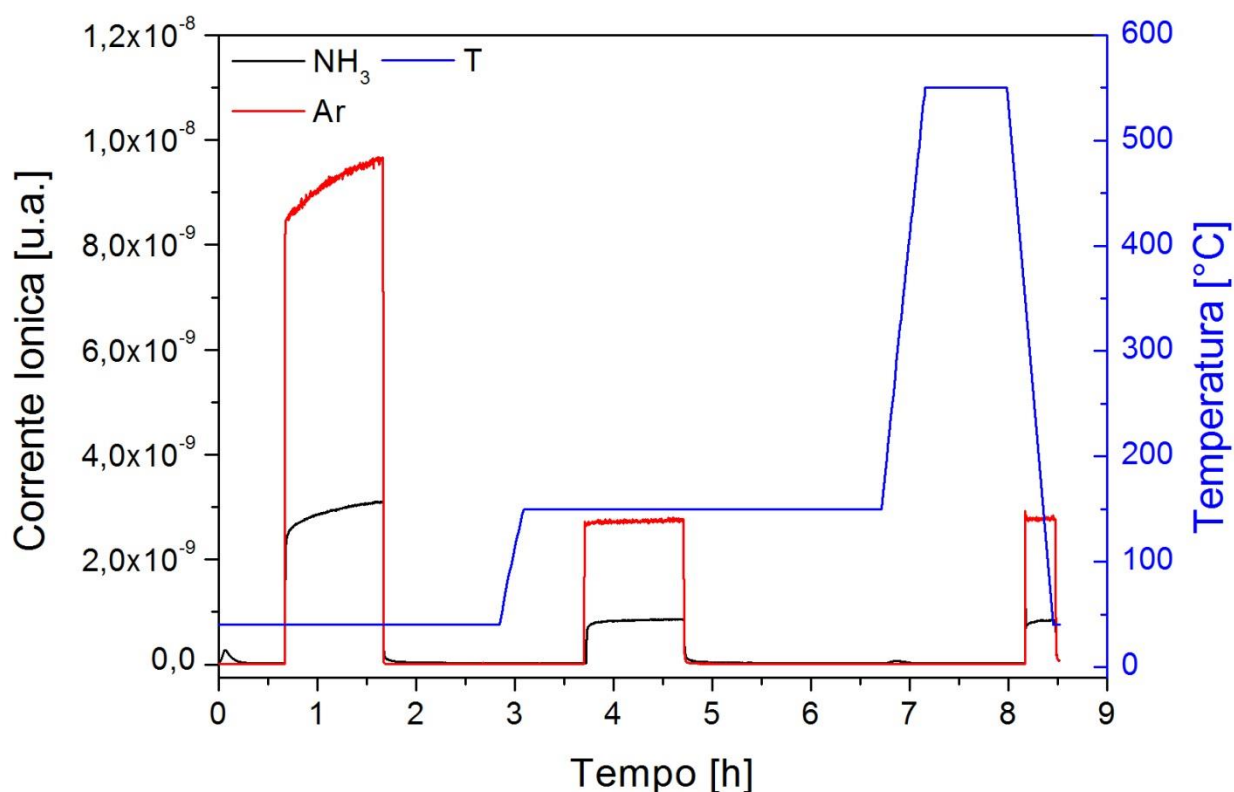


Figura 4.1. Grafico generico della prova di adsorbimento/desorbimento di NH₃ (catalizzatore C_Nuovo, T_{ads} = 150°C)

Per le misure di adsorbimento la corrente era costituita da: 800 ppm di NH₃ in He. La composizione del flusso si differenzia dalla composizione utilizzata in studi analoghi

a cui ci siamo ispirati [Colombo, et al., 2012] per la mancanza, in questo esperimento di H_2O e O_2 . Queste specie non sono state alimentate per rendere il più possibile semplice il controllo di composizione in ingresso e per evitare fenomeni di ossidazione di NH_3 .

Per un migliore chiarimento della procedura sperimentale, si divide la prova in 5 *Fasi* diverse evidenziate in figura 4.2 e analizzate in dettaglio nei paragrafi successivi:

1. Fase di condizionamento del spettrometro di massa e stabilizzazione dei segnali;
2. Adsorbimento di NH_3 a temperatura costante;
3. Desorbimento di NH_3 a temperatura costante;
4. Desorbimento finale in programmata di temperatura;
5. Verifica dei segnali di fondo.

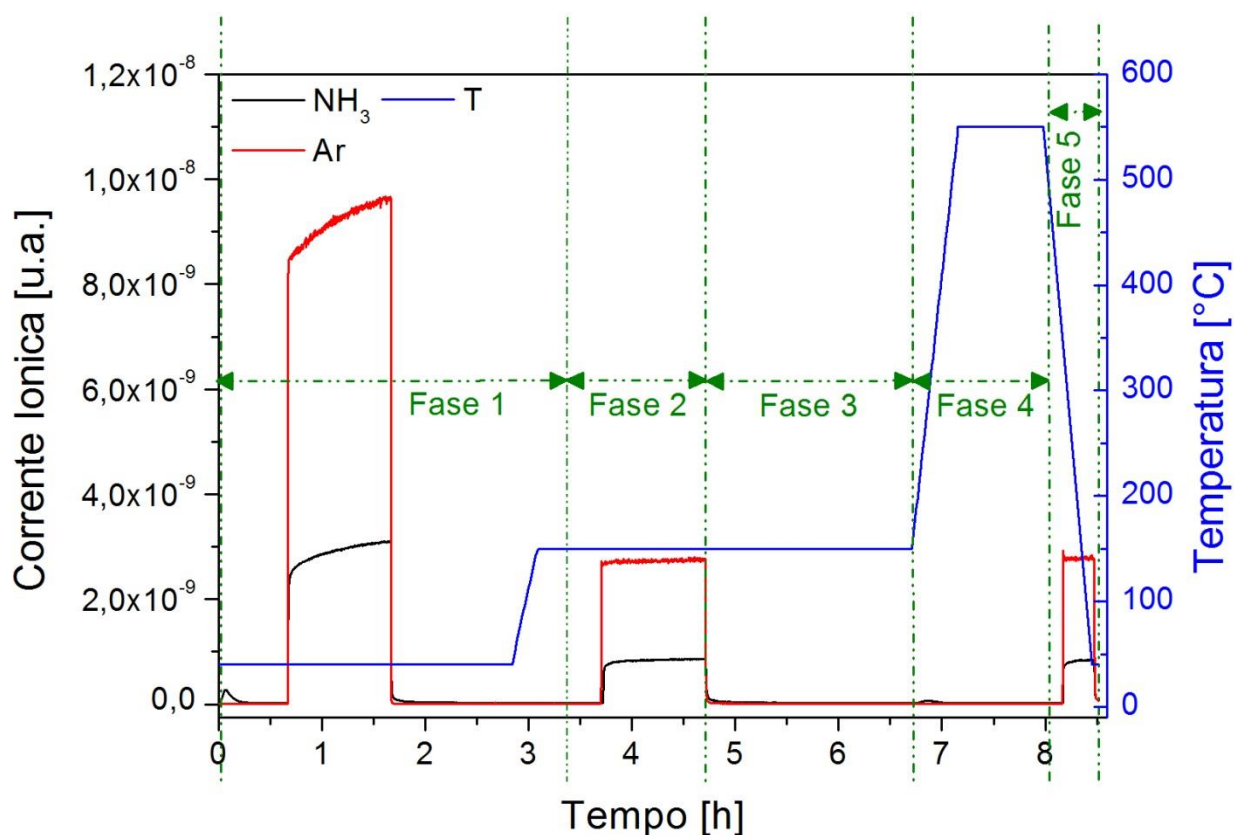


Figura 4.2. Divisione delle fasi della prova sperimentale (catalizzatore C_Nuovo, $T_{\text{ads}} = 150^\circ\text{C}$)

4.2.1 Fase 1: Fase di condizionamento del spettrometro di massa e stabilizzazione dei segnali

La fase di preparazione comprende tutti i passaggi di accensione dell'impianto sperimentale e di stabilizzazione dello strumento di misura. Una volta collegati al computer, i Brooks (controllore di portata) vengono controllati mediante programma dedicato (SmartDDE32). In figura 4.3 è illustrata nel dettaglio tutta la procedura.

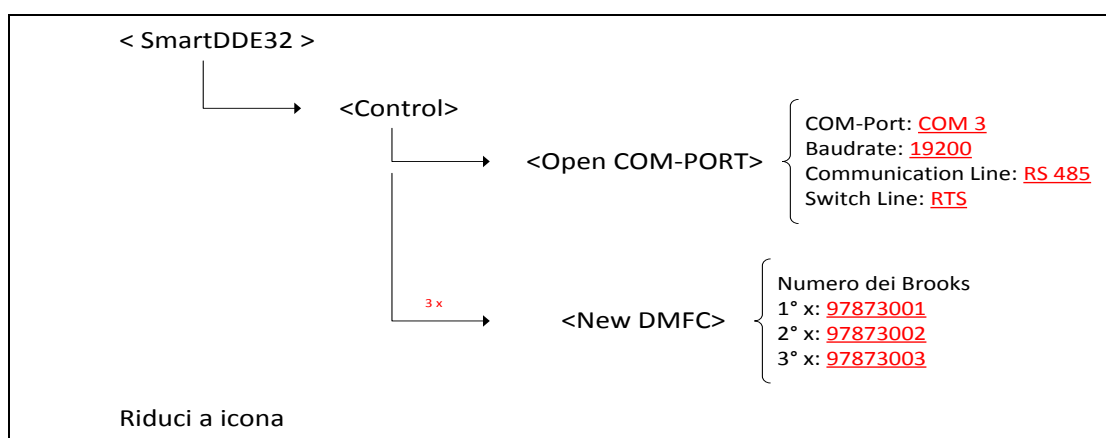


Figura 4.3. Passo a passo: SmartDDE32

Tramite il medesimo programma (attraverso un'interfaccia excel, file controllo Brooks) sarà possibile effettuare future modifiche alla portata e alla concentrazione dei gas alimentati modificando l'apertura percentuale dei controllori di flusso. Un diagramma a colonne riporta l'apertura del Brooks corrispondente al flusso desiderato (set-point, in verde) e l'apertura effettiva (in rosso), evidenziando l'eventuale presenza di problemi in alimentazione al reattore.

Inizialmente si è impostato una portata di 400 Ncc/min con solo He (corrispondente ad una apertura del relativo Brooks del 9,11%). Questo perché all'accensione dello spettrometro di massa i segnali corrispondenti alle diverse specie risultano essere molto variabile: una portata elevata consente di velocizzare la stabilizzazione del segnale.

Lo spettrometro di massa viene collegato al sistema di controllo grazie al programma *Measure*. Il primo controllo visuale da fare è verificare se lo spettrometro di massa sia collegato: il collegamento è programmato per avvenire in automatico e viene segnalato da un'icona verde sul programma *Measure* in basso a sinistra.

Una volta collegato lo spettrometro di massa al sistema di controllo, vengono accesi i filamenti (SEM – EMISSION): guardando in basso a destra la rappresentazione delle due resistenze sarà evidenziata confermandone l'avvenuta attivazione.

Dopodiché, viene aperto un file sul programma *Measure* che imporrà alla massa quali segnali deve indentificare. Si aprirà una piattaforma dove si potrà osservare la risposta dello spettrometro di massa alle specie di H₂, He, N₁₄, isotopi di NH₃, CH₄, NH₃, H₂O, N₂ o CO, NO, O₂, Ar, CO₂ o N₂O e NO₂ ovvero le masse/carica pari a 2.19, 4.18, 14.10, 15.09, 16.08, 17.07, 18.06, 28.08, 30.08, 32.09, 40.09, 44.09 e 46.09, rispettivamente.

La visualizzazione della risposta dello spettrometro di massa sulla piattaforma aperta direttamente nel programma *Measure* non fornisce una buona visualizzazione dell'analisi. All'interno della cartella di controllo della massa (QS32BIT) si aprì il programma *DispSav*: questo programma darà la possibilità di una migliore osservazione delle misure in prova sperimentale.

La procedura di utilizzo dei programmi *Measure* e *DispSav* per il controllo della massa è riportato in figura 4.4.

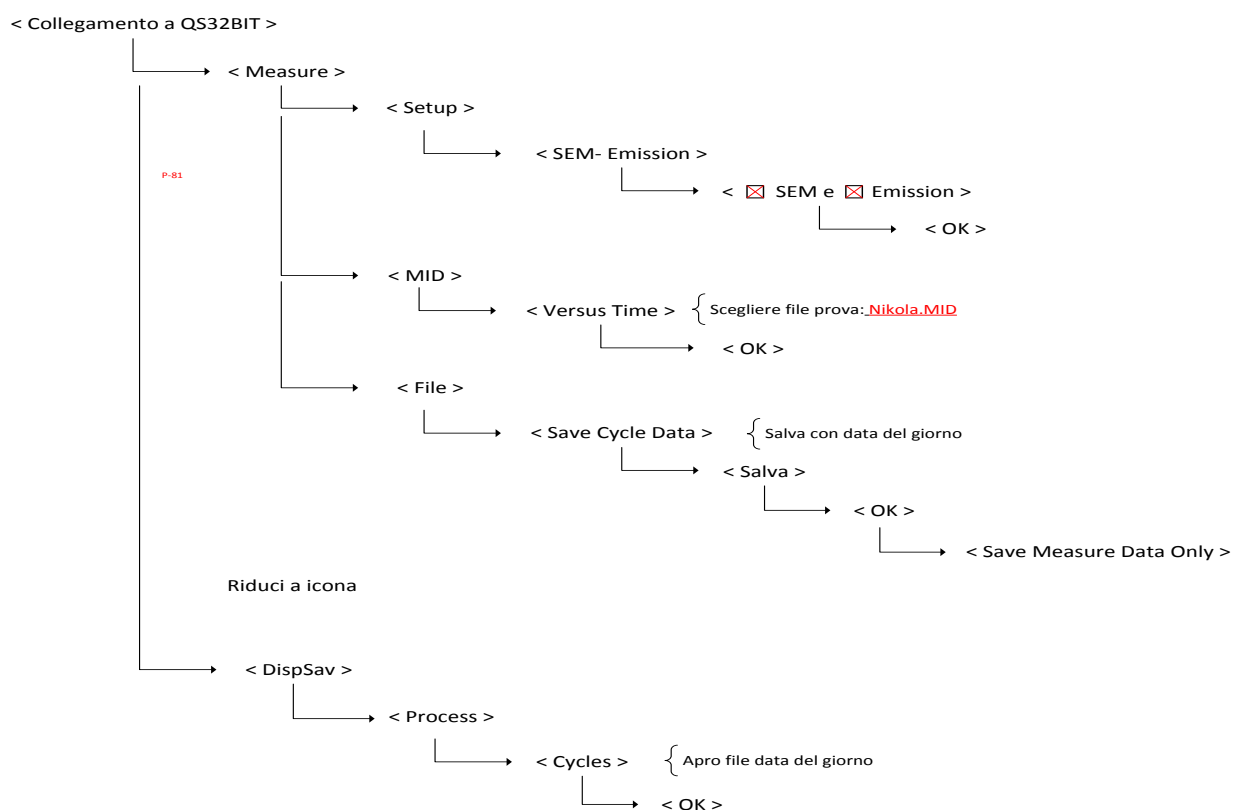


Figura 4.4. Passo a passo: Measure e DispSav

Con Brooks e massa collegati al sistema di controllo la prova ha inizio bypassando il reattore. Vanno seguiti l'andamento dei segnale dell'NH₃ (¹⁵N: isotopo stabile con segnali di intensità minore ma molto meno sensibile alle variazioni dell'ambiente di reazione) e dell'argon (elemento utilizzato come segnale tracciante di fondo). In figura

4.5 vengono rappresentati NH_3 e Ar e temperatura durante la fase di preparazione della procedura sperimentale.

Inizialmente si verifica un picco nel segnale di NH_3 dovuto all'accensione delle resistenze dello spettrometro; questo gradualmente si stabilizza andando a fondo scala (dopo circa 40 minuti, tanto quello dell' NH_3 come quello dell'argon). Successivamente, viene effettuata una fase di condizionamento delle spettrometro di massa (evidenziata in figura 4.5 dal pulso dei segnali di corrente ionica): consiste nell'inviare una miscela di 3000 ppm di NH_3 e 1500 ppm di Ar in He per 1h, chiudendo il Brooks dell'He puro. Questo permette che lo spettrometro di massa abbia una risposta più stabile quando verranno effettuati i pulsuri di adsorbimento di NH_3 . Abbiamo infatti verificato che questo gradino di alta concentrazione all'inizio delle giornate di prove velocizzano la stabilizzazione dei segnali, molto probabilmente per il più rapido condizionamento della camera a vuoto dello strumento.

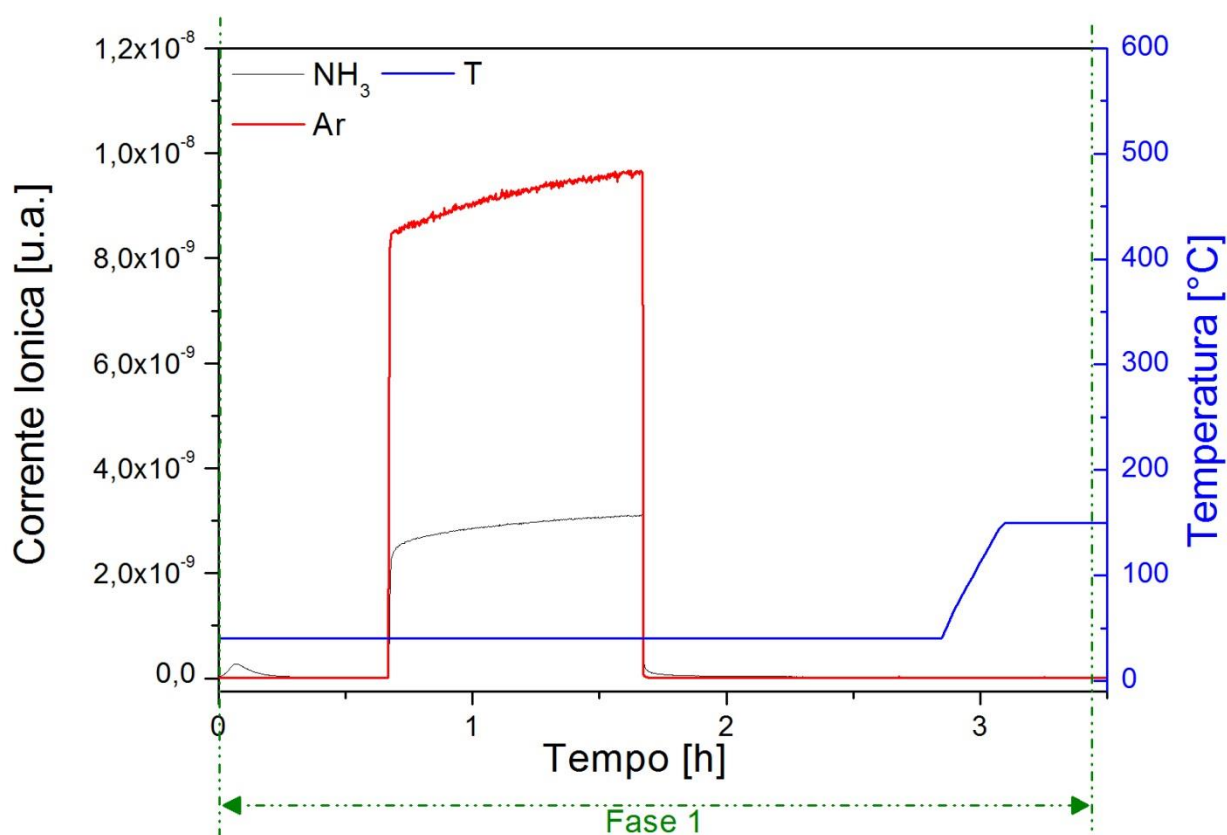


Figura 4.5. Fase 1: condizionamento del spettrometro di massa e stabilizzazione dei segnali

Dopo il condizionamento l'ambiente viene trattato inviando solo He (si chiude il Brooks NH₃ e si apre il Brooks dell'He a 30% per circa 1h o fino a stabilità dei segnali). Questo passaggio permette di eliminare possibili residui di ammoniaca che possono essere stati trattiene nelle linee dell'impianto evitando così una errata valutazione del quantitativo di NH₃ durante il test di adsorbimento/desorbimento. Mantenendo questa alimentazione, si apre il reattore, chiudendo la linea di bypass, sottoponendo il campione di catalizzatore alla stessa procedura di bonifica (per eventuali residui presenti su di esse). Nel frattempo, il forno elettrico viene portato a temperatura desiderata per eseguire la prova di adsorbimento e desorbimento dell'NH₃. Sul display della centralina del forno viene visualizzata tanto la temperatura di set point impostata, quanto la temperatura effettiva misurata della termocoppia inserita all'interno del reattore (a contatto con il letto catalitico).

Questa procedura viene mantenuta fino al raggiungimento di segnali di NH₃ e Ar dello spettrometro di massa stabili a fondo scala e di temperatura effettiva coincidente con il set-point desiderato.

4.2.2 Fase 2: Adsorbimento di NH₃ a temperatura costante

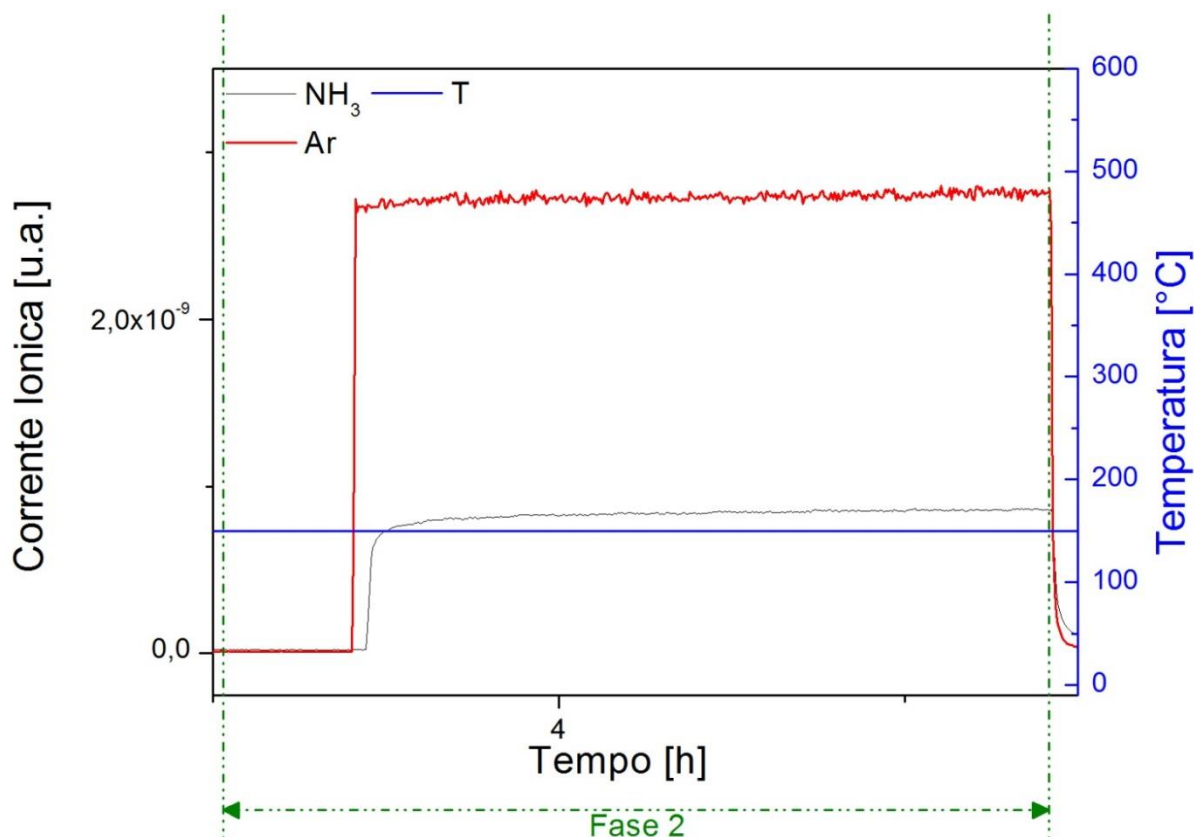


Figura 4.6. Fase 2: Adsorbimento di NH₃ a temperatura programmata

Dopo circa 30 minuti di trattamento con He viene impostata l'alimentazione di esercizio del test di adsorbimento/desorbimento di NH_3 (120 Ncc/min corrispondente ad una apertura del Brooks di He di 2,87%) si mantiene tale condizione fino a raggiungimento di stabilità dei segnali dello spettrometro di massa (il cambiamento della portata provoca ulteriore instabilità). A questo punto si effettua una misura di flusso al flussimetro a bolle per verificare la reale portata di alimentazione, procedura ripetuta durante la prova ogni volta che viene modificata la composizione della corrente inviata al reattore.

Si procede quindi con lo step di adsorbimento di NH_3 sulla superficie del catalizzatore. A temperatura costante impostata durante la fase di preparazione (range di temperatura da 50 a 550°C), viene impostata un'alimentazione di 800 ppm di NH_3 in He rispettando la portata di 120 Ncc/min (apertura Brooks NH_3 di 16,03% e apertura Brooks He di 2,19%). Nella miscela alimentata è presente anche una percentuale di Ar (circa 400 ppm). La procedura di adsorbimento di NH_3 viene rappresentata in figura 5.6 dove è evidente un disturbo a gradino dei segnali di corrente ionica nel momento in cui viene modificata la composizione dell'alimentazione. Si nota altresì un ritardo tra la risposta del segnale di Ar e di NH_3 : ciò è dovuto al fenomeno di adsorbimento di NH_3 sul catalizzatore.

La fase di adsorbimento è stata volutamente prolungata fino a 1-2,5h per essere in grado di ricostruire la deriva dei segnali e poterne quindi tenere conto nell'elaborazione della misura. In altri lavori è stato adattato invece un metodo differente basato su gradini meno prolungati e trascurando l'effetto di deriva dello strumento.

L'alimentazione di ammoniaca è stata mantenuta fino a saturazione del catalizzatore, questa condizione implica che la superficie del catalizzatore non sia più disponibile ad adsorbire ulteriormente e, di conseguenza, l'ammoniaca in uscita sia corrispondente a quella alimentata. Avendo problemi di deriva dei segnali dello spettrometro di massa l'alimentazione di NH_3 viene mantenuta per solo 1 ora (come descritto in lavori di letteratura su test sperimentali della stessa natura. Colombo et al, 2012). Questa tempistica è risultata essere sufficiente per dati di adsorbimento di NH_3 affidabili.

4.2.3 Fase 3: Desorbimento di NH_3 a temperatura costante

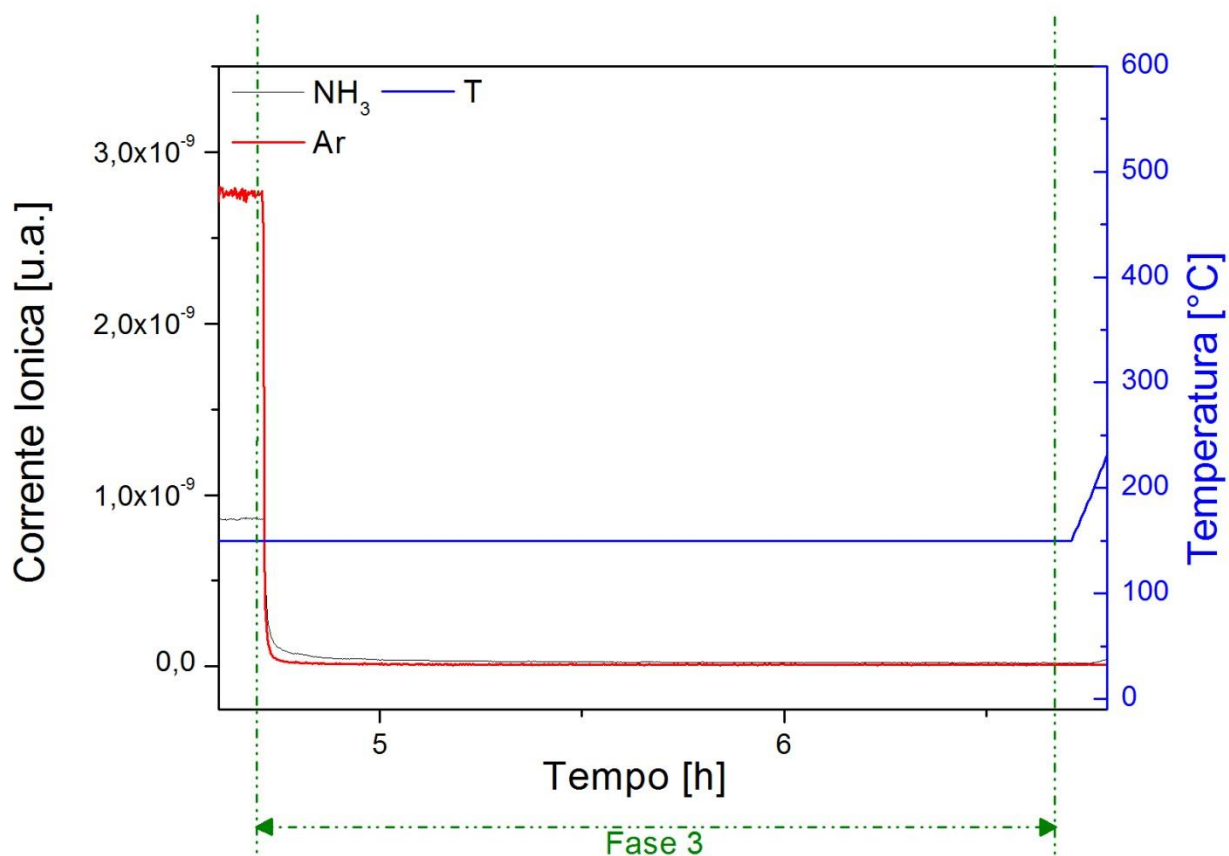


Figura 4.7. Fase 3: Desorbimento di NH_3 a temperatura costante

Con la fine della fase di adsorbimento di NH_3 , viene impostato un flusso di alimentazione di NH_3 in He, rispettando sempre la portata di 120 Ncc/min (apertura Brooks He di 2,87%): questa fase, qui nominata di step di rilascio, ha una durata di 2 ore e, corrisponde al tempo necessario per lo raggiungimento della stabilità dei segnali a fondo scala (valori di intensità stabiliti all'inizio della fase di adsorbimento).

4.2.4 Fase 4: Desorbimento finale in programmata di temperatura (TPD)

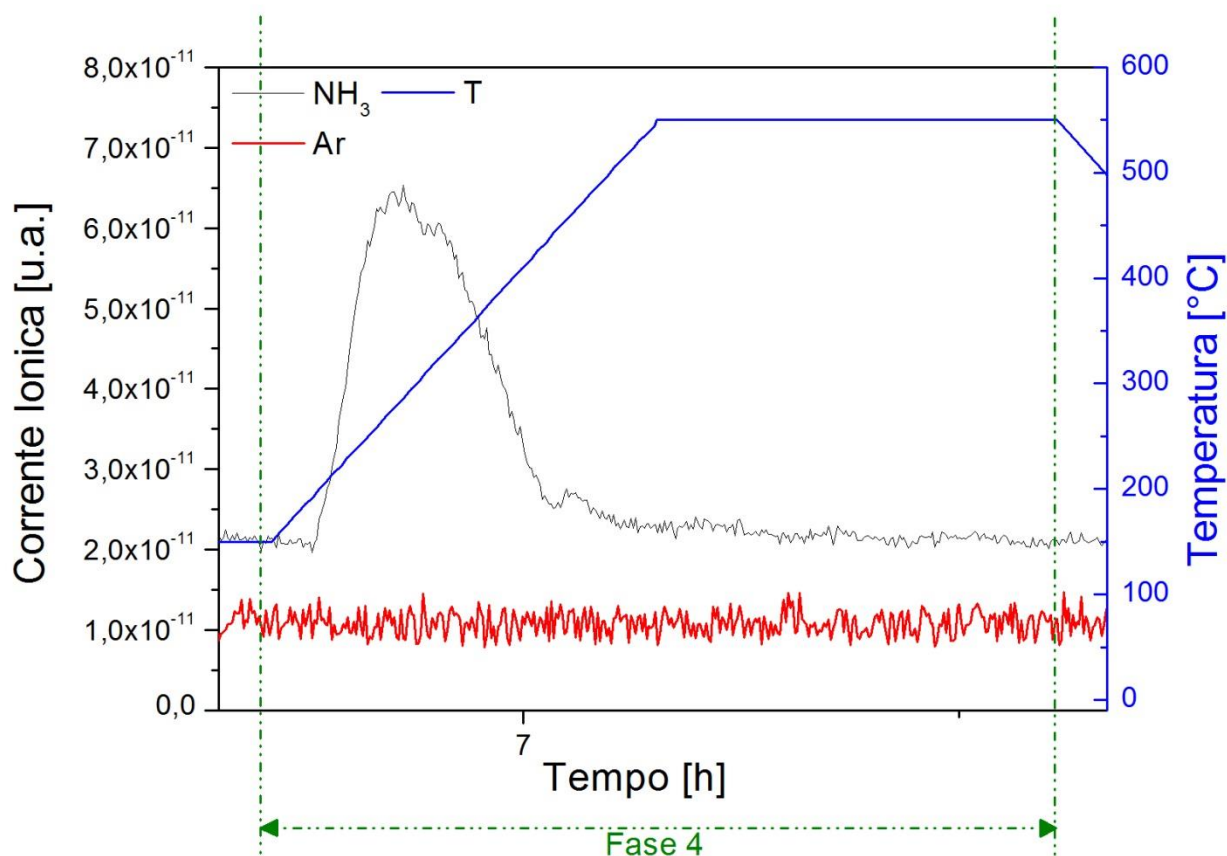


Figura 4.8. Fase 4: Desorbimento finale in programmata di temperatura

Successivamente alla fase di desorbimento a temperatura costante, viene effettuata una rampa di riscaldamento dalla temperatura di adsorbimento fino a 550°C con una velocità di riscaldamento di $15^\circ\text{C}/\text{min}$ (TPD). Durante l'aumento di temperatura, viene osservato un picco della massa di NH_3 , l'intensità del picco dipende dalla temperatura alla quale è stato condotto l'adsorbimento: quanto più alta la temperatura di adsorbimento, minore l'intensità del picco. La temperatura di 550°C viene mantenuta per circa 40 minuti, fino a esaurimento del picco di desorbimento di NH_3 e raggiungimento di fondo scala.

4.2.5 Fase 5: Verifica dei segnali di fondo

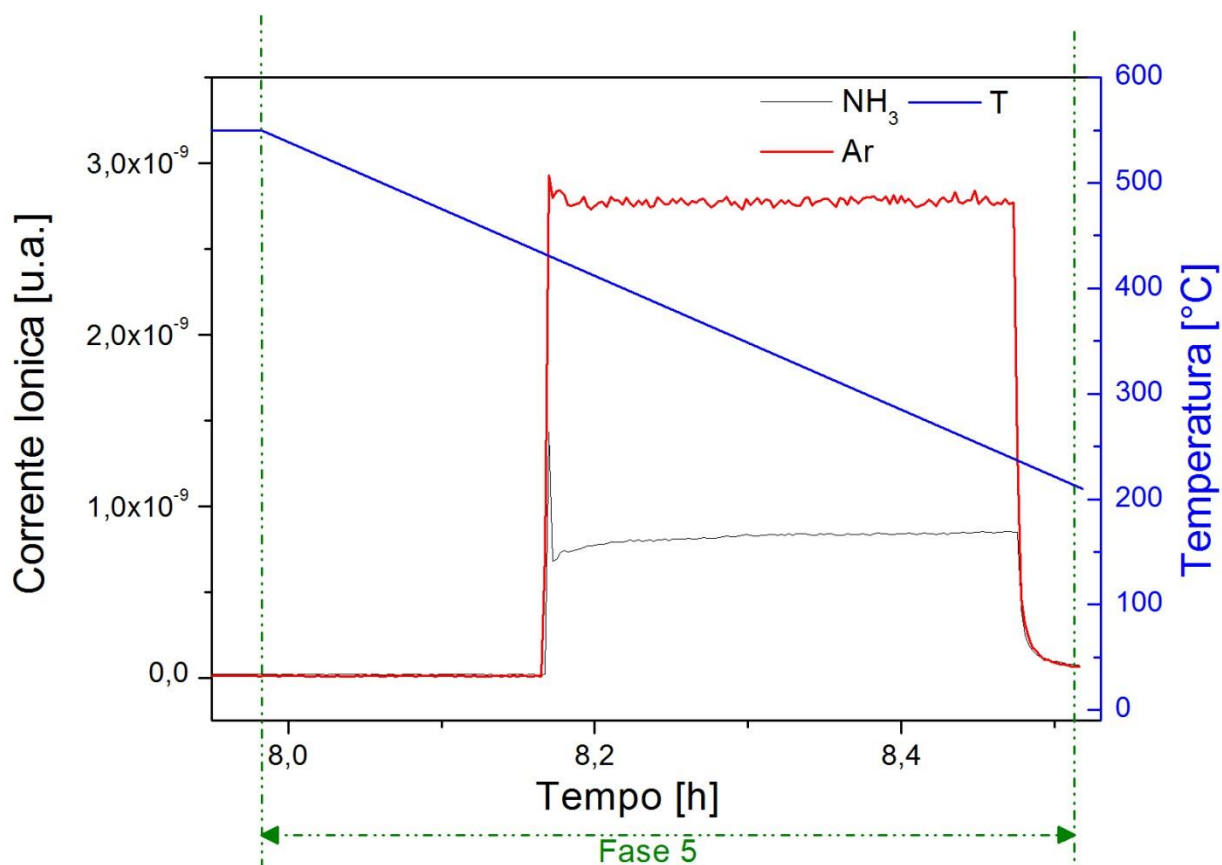


Figura 4.9. Fase 4: Verifica dei segnali di fondo

Con la stabilizzazione dei segnali dopo la rampa di temperatura a programmata di temperatura, si conclude il desorbimento totale dell'ammoniaca precedentemente adsorbita sulla superficie catalitica con una verifica dei segnali di fondo. Si procede quindi con una pulizia della superficie catalitica aumentando la portata di He (apertura Brooks da 2,87% a 30%). Comunque considerato la prova di adsorbimento/desorbimento di ammoniaca chiusa in alcune prove si è verificato un secondo picco dimostrando che l'ammoniaca trattenuta sulla superficie catalitica non era ancora totalmente desorbita e così, con l'aumento del flusso di alimentazione questa viene portata via; per questione di correttezza nel calcolo della quantità di NH₃ desorbita, questo secondo picco è stato preso in considerazione riportandolo al riferimento della portata di prova (120 Ncc/mm). Il lavaggio viene mantenuto per circa 10 minuti prima di chiudere il reattore aprendo la linea di bypass.

Successivamente, dopo aver chiuso il reattore e mandata la miscela di alimentazione in bypass, si effettua una misura di flusso al flussimetro a bolle per verificare la reale portata di alimentando allo spettrometro di massa, alimentando un

flusso nella medesime condizioni di concentrazione utilizzate durante la fase di adsorbimento (120 Ncc/min di NH₃ 800 ppm e He a bilancio). Questa procedura permette di definire i segnali di intensità corrispondenti alla composizione della miscela di alimentazione e sarà utile in fase di rielaborazione.

L'ammoniaca è stata poi rimossa impostando una portata di He, necessaria alla massa quando l'impianto è spento (apertura Brooks He di 3%). Si procede quindi con la chiusura del sistema di controllo che include per primo lo spegnimento dello spettrometro di massa e poi lo scollegamento dei Brooks.

- Procedura di Spegnimento:

In primo luogo, si procede alla chiusura dei programmi necessari alla registrazione dei segnali di corrente ionica dello spettrometro di massa (*Dispsav* e *Measure*), salvando i dati di prova e spegnendo i filamenti dello spettrometro (SEM-EMMISSION). Si può verificare se i filamenti sono stati veramente spenti guardando in basso a destra la rappresentazione delle due resistenze (che passerà da evidenziate a non). Lo spettrometro di massa viene infine scollegato dal sistema di controllo (per verificare se è scollegato correttamente si guarda in basso a sinistra e si verifica se l'icona è grigia e non verde). Sebbene lo spettrometro di massa sia scollegato dal sistema di controllo, esso rimane comunque acceso e alimentato da un piccolo flusso di He (lo spettrometro di massa non viene mai spenta ma solo i suoi filamenti). Infine, si chiude l'interfaccia Excel *Controllo Brooks* e viene chiuso il programma *SmartDDE32* (scollegamento dei controllori di portata Brooks).

4.3. Test di adsorbimento/desorbimento di NH₃: Rielaborazione dei dati sperimentali

I dati forniti dallo strumento di analisi non sono direttamente usufruibili, ma devono essere rielaborati. Lo spettrometro di massa fornisce dati in unità arbitrarie di corrente ionica, che, per un'analisi quantitativa del test sperimentale devono essere trasformati in unità di concentrazione a flusso.

Lo spettrometro di massa è stato utilizzato per monitorare in continuo l'andamento della concentrazione di tutte le specie presenti nell'ambiente di reazione, a questo proposito la rielaborazione dei dati richiede la determinazione di alcuni parametri dello strumento per ciascuna specie alimentata, chiamati fattori di risposta (β_i). E' inoltre necessario conoscere l'influenza del segnale di corrente ionica di ogni specie rispetto a tutti gli altri componenti di interesse davanti alla frammentazione per ionizzazione della molecola. Tale fattore è definito come $\alpha_{i,j}$. E' quindi necessario effettuare una

serie di prove sperimentali in assenza di catalizzatore (esperimento in bianco, figura 4.10) per calibrare la risposte del sistema verso tutte le specie prese in esame durante i test sperimentali.

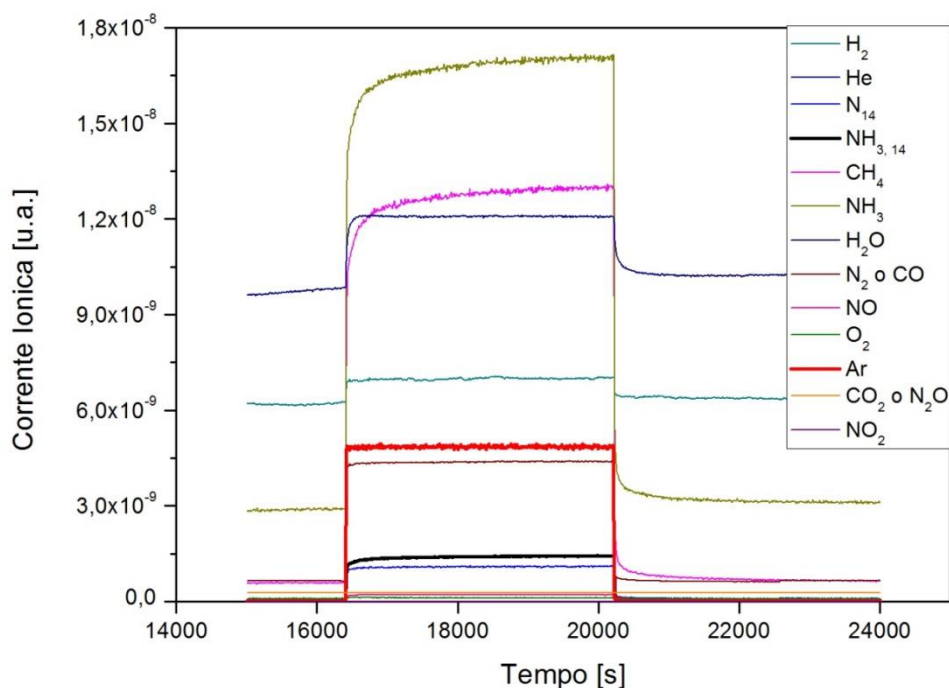


Figura 4.10. Esperimento in bianco dei pulsii

Il metodo più semplice di elaborazione dei segnali di correnti ioniche per la conversione in misure di concentrazione (0 – 800 ppm) è basata sulla valutazione in fase di calibrazione di fattori di sensibilità per le singole specie e fattori di influenza tra masse che tengono conto della frammentazione di una molecola in più ioni.

In questo lavoro abbiamo messo a punto un metodo di elaborazione focalizzato sull'eliminazione delle derive dello strumento. Tali derive riguardano sia i segnali di fondo (i cosiddetti bianchi corrispondenti a concentrazione nulle) sia i segnali di misure a concentrazione costante.

Questa procedura è stata realizzata sistematicamente sulle masse/carica 44 e 15 rappresentative rispettivamente della specie tracciante (44 = Argon) e quindi dell'ammoniaca in ingresso e dell'ammoniaca in uscita (15).

La descrizione della procedura di rielaborazione basata sull'eliminazione delle derive è riportata descrivendo tutti passaggi utilizzando come riferimento uno dei test di adsorbimento/desorbimento di ammoniaca su catalizzatore C_Nuovo ($T_{ads} = 150^\circ C$) riportata integralmente in figura 4.11.

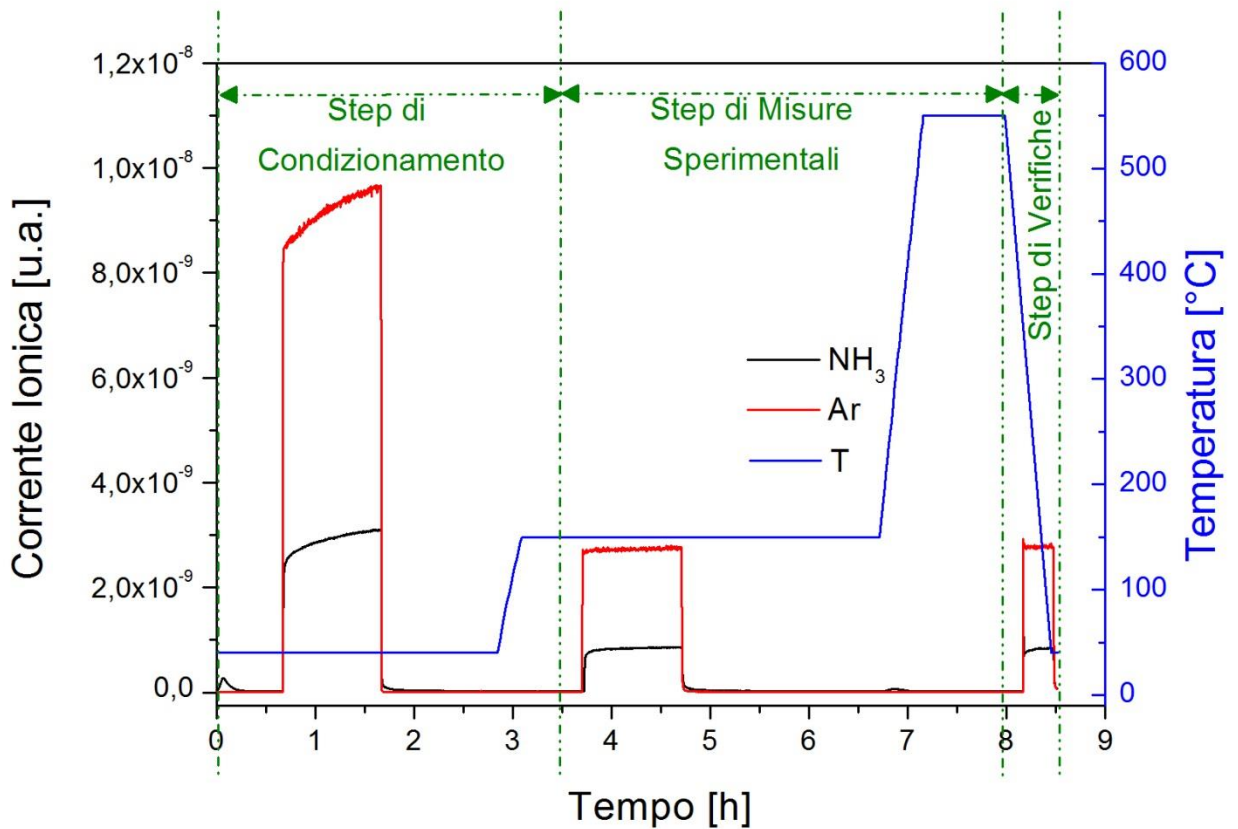


Figura 4.11. Grafico generale della prova sperimentale
(Catalizzatore C_Nuovo, $T_{\text{ads}} = 150^{\circ}\text{C}$)

La figura 4.11 esemplifica una intera giornata di analisi dove abbiamo: un iniziale condizionamento dello spettrometro di massa e stabilizzazione delle misure con successivo adsorbimento ($\text{NH}_3^{\text{in}} = 0 - 800 \text{ ppm}$), desorbimento isotermico e poi desorbimento in programmata di temperatura (TPD a 550°C con rampa a $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$), finalizzando con la verifica dei segnali di fondo.

La fase di condizionamento dello spettrometro di massa e stabilizzazione dei segnali e la fase di verifiche finale non sono utili ai fini della corretta quantificazione del test effettuato: la rielaborazione viene effettuata isolando inizialmente le fasi di adsorbimento e di desorbimento dell'ammoniaca (figura 4.12).

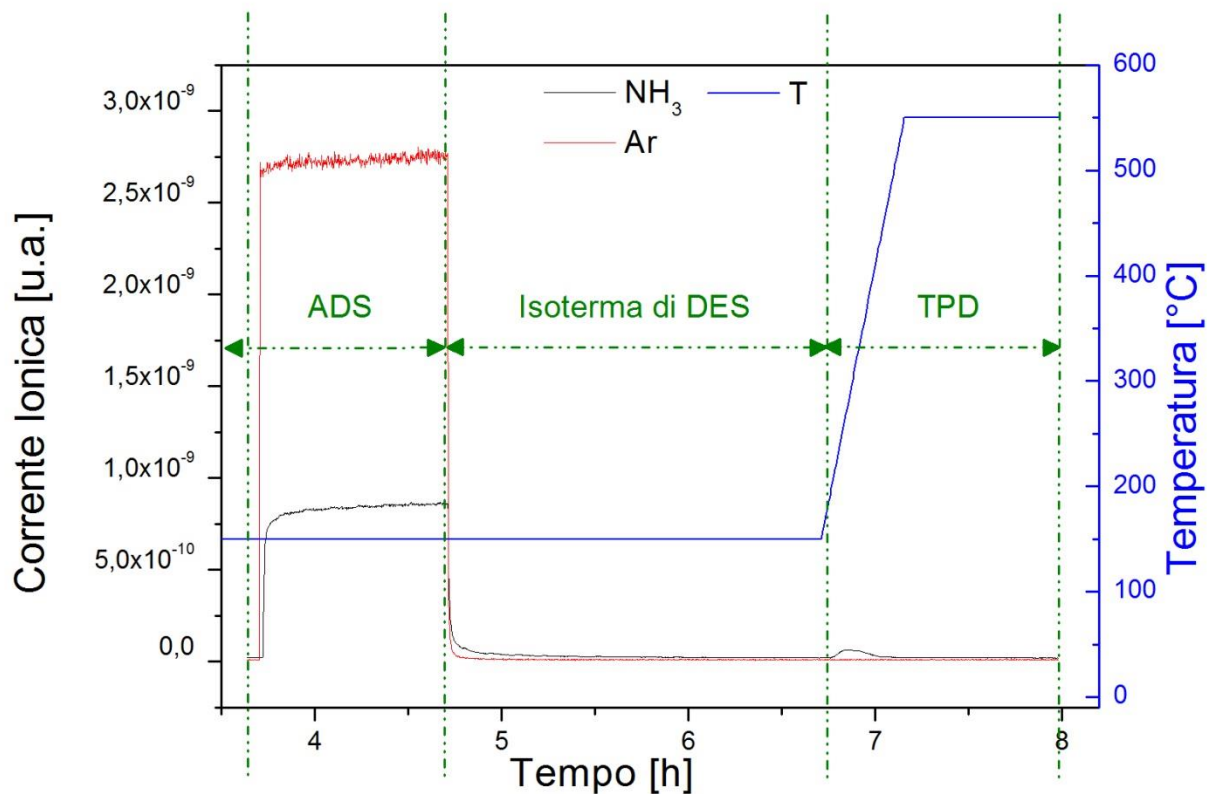


Figura 4.12. Segnali grezzi durante la prova (Catalizzatore C_Nuovo, $T_{ads} = 150^{\circ}\text{C}$)

La rielaborazione consiste di quattro passaggi:

1. Primo passaggio: Eliminazione della deriva dei fondi

$$c.i. |_i^{azz.} = c.i. |_i - fondo |_i \quad (4.1)$$

La figura 4.13 è un ingrandimento della figura 4.11 che consente di apprezzare la presenza dei cosiddetti “fondi”.

Nell’esempio qui riportato il segnale di fondo è pressoché costante. In generale, tuttavia, abbiamo constatato che i segnali di fondo hanno andamento lineare nel tempo con pendenza non nulla. La sottrazione del fondo porta quindi a ricostruire un segnale di corrente ionica “azzerata” $c.i.^{zero}$ tal che:

$$\left\{ \begin{array}{l} c.i.^{zero} |_i = c.i. |_i - fondo |_i \\ fondo = a + bt \end{array} \right. \quad (4.2)$$

$$(4.3)$$

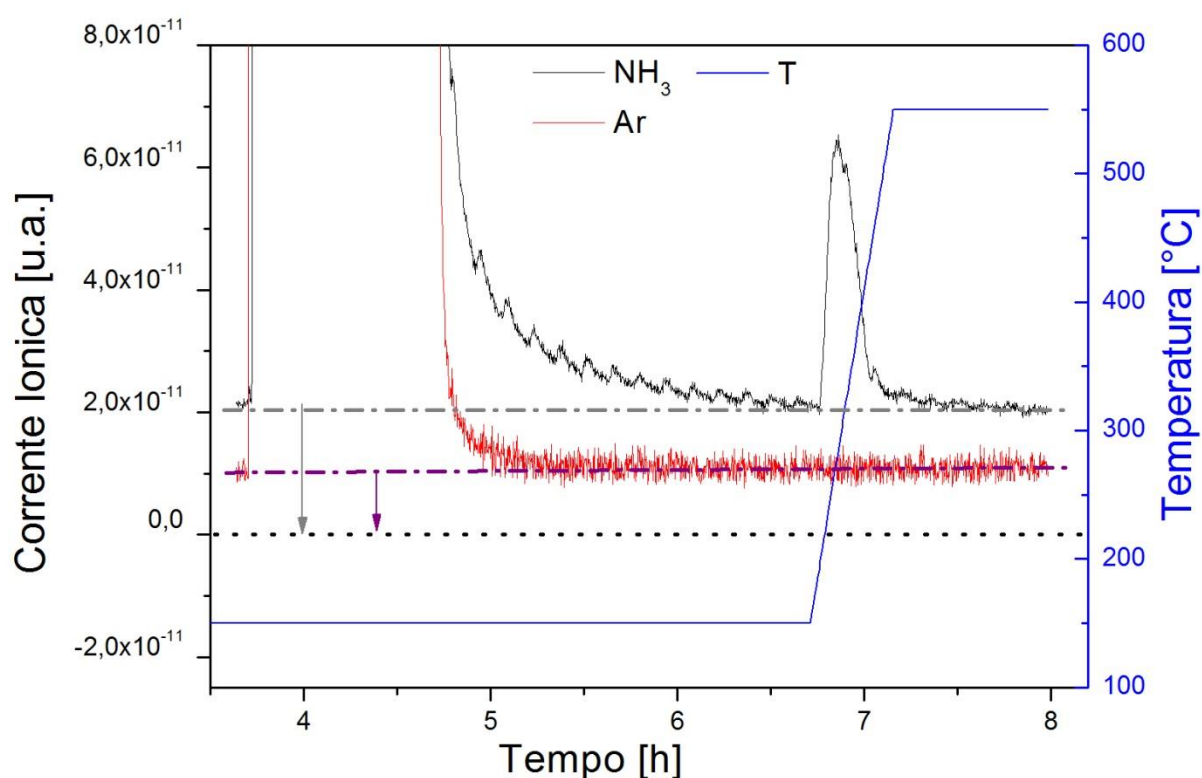


Figura 4.13. Passaggio di eliminazione della linea di base (catalizzatore C_Nuovo, $T_{\text{ads}} = 150^\circ\text{C}$)

Si procede quindi alla linearizzazione del segnale corrispondente a valore di concentrazione nulla (in questo caso circa $2,0 \times 10^{-11}$ u.a. per NH_3 e circa $1,0 \times 10^{-11}$ u.a. per Ar, come evidenziato in figura 4.13) e alla sottrazione di tale linea di tendenza. In questo modo, si assegna il valore di zero al segnale corrispondente a concentrazione nulla (figura 4.14).

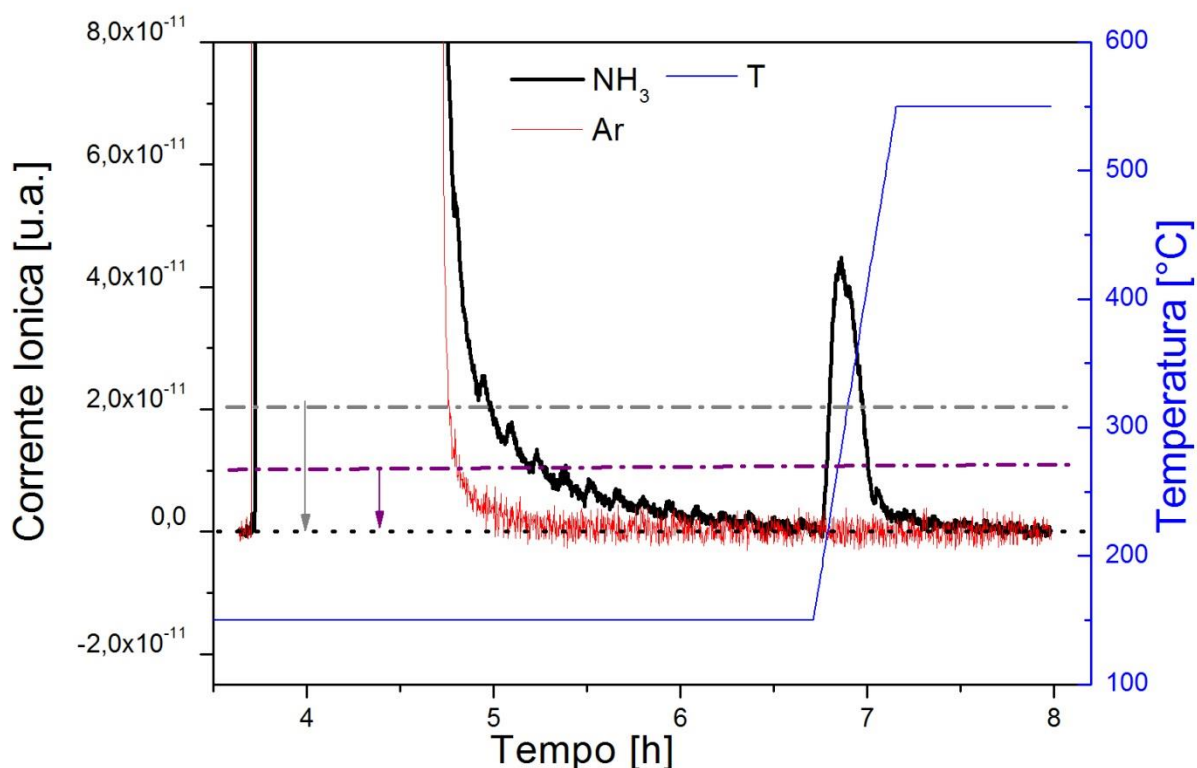


Figura 4.14. Rappresentazione dell'eliminazione della linea di base (catalizzatore C_Nuovo, $T_{\text{ads}} = 150^{\circ}\text{C}$)

2. Secondo passaggio: Eliminazione della deriva dei segnali di concentrazione

La stessa procedura descritta per il di "fondo" viene ripetuta per il valore di corrente ionica corrispondente ad un'alimentazione di concentrazione nota (figura 4.14). Tale valore è raggiunto per la massa 15 alla conclusione della fase di adsorbimento, quando il catalizzatore è saturo e l' NH_3 in uscita è uguale alla concentrazione in alimentazione.

Il segnale della massa 44 è invece rappresentativo di un gradino a concentrazione costante.

I segnali sono riportati in figura 4.15 ed evidenziano la presenza di derive.

Vengono quindi linearizzati sia il segnali di Ar (durante l'intero gradino) sia il segnale di NH_3 (prelevando soltanto le misure delle porzione finale del gradino, rappresentativo della condizione di saturazione). L'equazione delle rette rappresentano le derive dei segnali a concentrazioni delle specie fissate.

Nell'esempio qui riportato il segnale con deriva della massa 44:

$$c.i.^{44} = 4,23 \times 10^{-11} * t + 2,55 \times 10^{-9} \quad (4.4)$$

corrispondente ad una concentrazione di Ar di 1507 ppm. Il segnale con deriva della massa 15:

$$c.i.^{44} = 4,26 \times 10^{-11} * t + 6,41 \times 10^{-10} \quad (4.5)$$

corrisponde ad una concentrazione di NH₃ di 800 ppm.

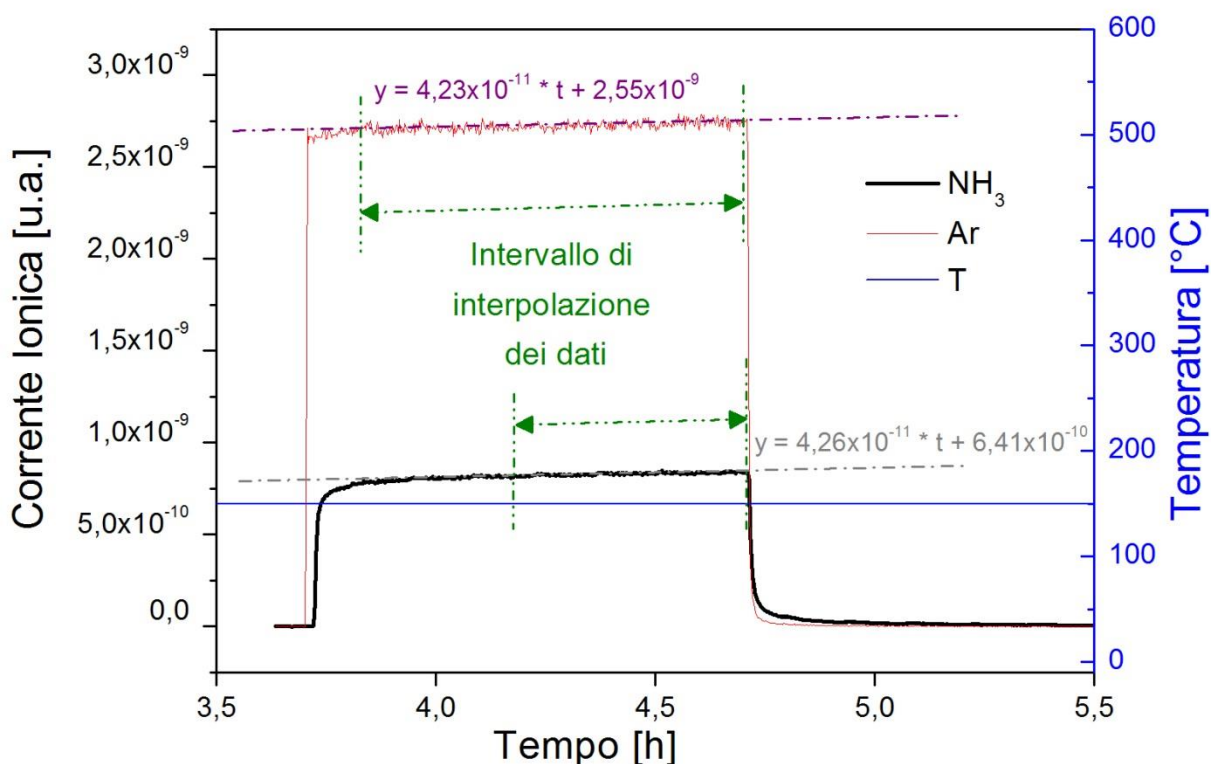


Figura 4.15. Rappresentazione del ritrovamento dell'equazione della retta (catalizzatore C_Nuovo, $T_{ads} = 150^{\circ}\text{C}$)

L'eliminazione dell'effetto della deriva viene realizzato dividendo ciascun segnale di corrente ionica per la sua deriva.

L'ulteriore normalizzazione rispetto alle concentrazione di Argon e ppm porta infine alle rappresentazione dei segnali evidenziati in figura 4.16. Tenendo conto della portata totale e della concentrazione di NH₃, ottenendo la rappresentazione dei flussi molari in ingresso e in uscita di NH₃.

L'argon presente in alimentazione è stato utilizzato come riferimento per conoscere la teorica ammoniaca in alimentazione, non essendo sottoposto a fenomeno di adsorbimento. In figura 4.16 è illustrato l'ammonica normalizzata e l'ammonica in ingresso dopo la normalizzazione.

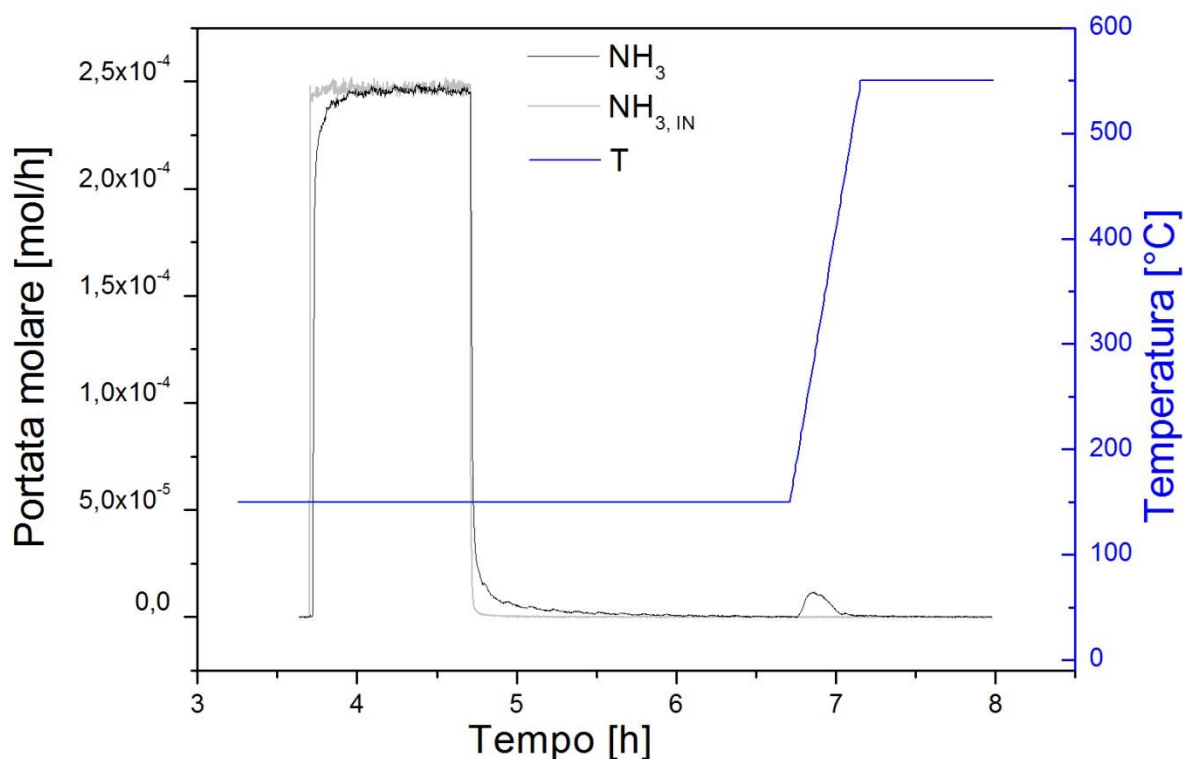


Figura 4.16. Adsorbimento/desorbimento di NH_3 su catalizzatore monolite a nido d'ape a base di V (catalizzatore C_Nuovo, $T_{\text{ads}} = 150^\circ\text{C}$, $C_{\text{NH}_3} = 800$ ppm, He a bilancio, $\text{GHSV} = 200.000$ Ncc/(g.h) e TPD a $15^\circ\text{C}/\text{min}$)

3. Terzo passaggio: Integrazione delle curve di adsorbimento/desorbimento di NH_3

Una volta ottenuti le misure di correnti di flusso di NH_3 , è possibile procedere alla quantificazione della capacità di adsorbimento confrontando le curve di $F_{\text{NH}_3}^{\text{IN}}$ e $F_{\text{NH}_3}^{\text{OUT}}$ (che comprende il desorbimento isoterma dell'ammoniaca e il desorbimento in programmata di temperatura (TPD) a 550°C).

Le moli di NH_3 adsorbite sul catalizzatore sono state calcolate come:

$$\text{moli di } \text{NH}_3^{\text{ADS}} = \int_{t_0}^{t_1} (\dot{F}_{\text{NH}_3}^{\text{IN}} - F_{\text{NH}_3}^{\text{OUT}}(t)) dt \quad (4.6)$$

dove:

$$\dot{F}_{\text{NH}_3}^{\text{IN}} = 800 \text{ ppm}$$

$$t_0 = 0 \text{ ore}$$

$$t_1 = 1 \text{ ora}$$

L'integrale dell'adsorbimento è rappresentata dall'area tratteggiata compresa tra le 2 curve in figura in figura 4.17.

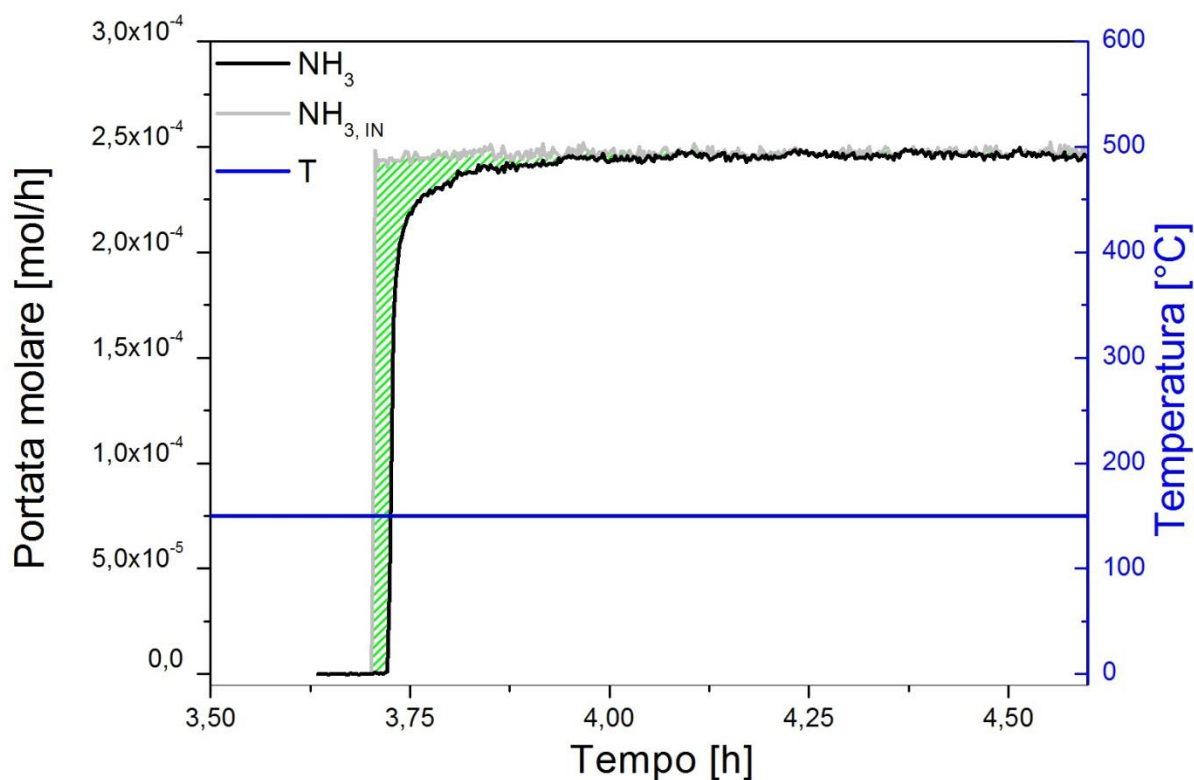


Figura 4.17. Zona dell'integrale della fase di adsorbimento (catalizzatore C_Nuovo a T_{ads} di 150°C)

Il desorbimento totale dell'ammoniaca corrisponde a somma di due contributi: desorbimento isoterma (osservato durante l'arco temporale di carico di 2 ore) e il desorbimento in programmata di temperatura.

La curva presa come riferimento per l'integrale della fase di desorbimento isoterma dell'ammoniaca adsorbita parte da qualche secondi prima dalla rimozione del pulso fino al secondo prima dell'inizio del desorbimento a programmata di temperatura (rampa di TPD), come illustrato in figura 4.18.

Le moli di NH_3 desorbita in isoterma di desorbimento sono state calcolate come:

$$moli\ di\ NH_3^{DES}|_{T_{cost}} = \int_{t_1}^{t_2} (F_{NH_3}^{OUT}(t) - F_{in}) dt \quad (4.7)$$

dove:

$$t_2 - t_1 = 2\ ore$$

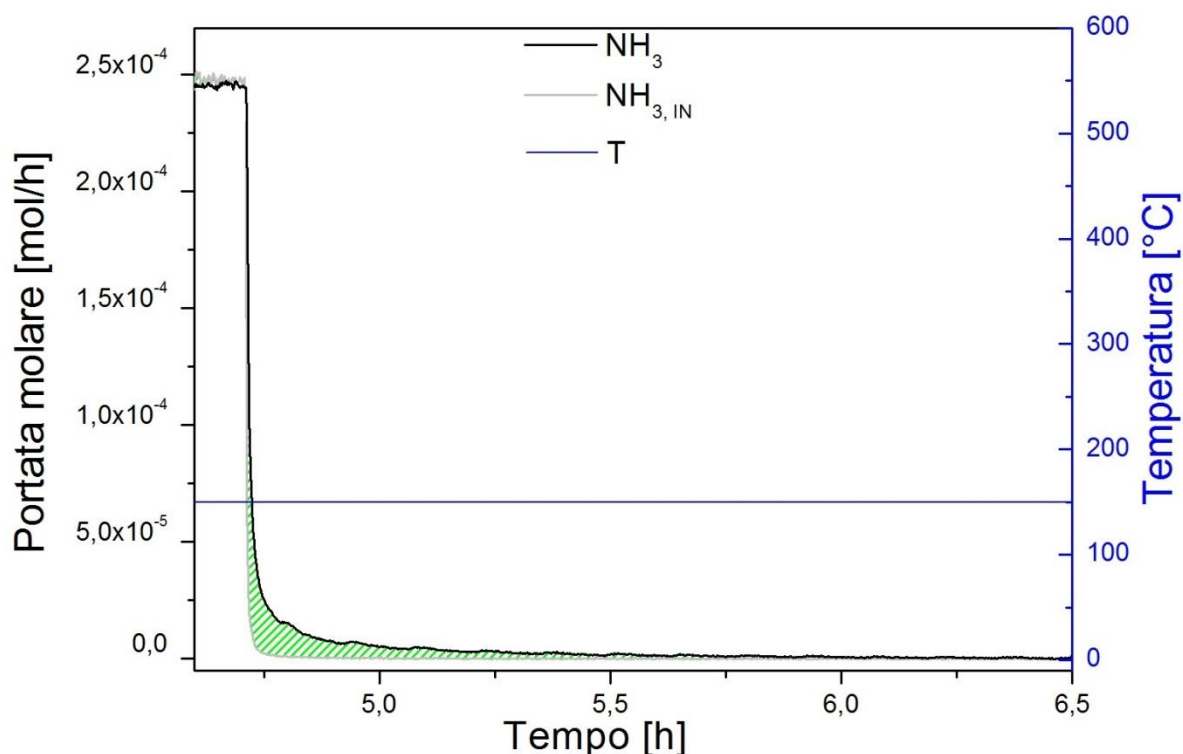


Figura 4.18. Zona dell'integrale di desorbimento isoterma dell'ammoniaca (catalizzatore C_Nuovo a T_{ads} di 150°C)

La curva presa come riferimento per l'integrale della fase di desorbimento dell'ammoniaca in programmata di temperatura parte del stante in cui partenza la rampa a 550°C con 15°C/min (avanza fino al raggiungimento della temperatura proseguendo per ulteriori 40 minuti a temperatura costante) fino allo stante prima dell'aumento del flusso di He per verifiche dei segnali (ulteriore verifica della esistenza di NH_3 ancora adsorbita sulla superficie catalitica), come illustrato in figura 4.19.

Le moli di NH_3 desorbita in programmata di desorbimento sono state calcolate come:

$$moli\ di\ NH_3^{DES}|_{TPD} = \int_{t_2}^{t_3} F_{NH_3}^{OUT}(t) dt \quad (4.8)$$

dove:

$t_3 - t_2$ = varia dovuto alla temperatura di partenza della rampa (da circa 1 ore e 40 minuti per basse temperatura più basse a circa 50 min per alte temperature).

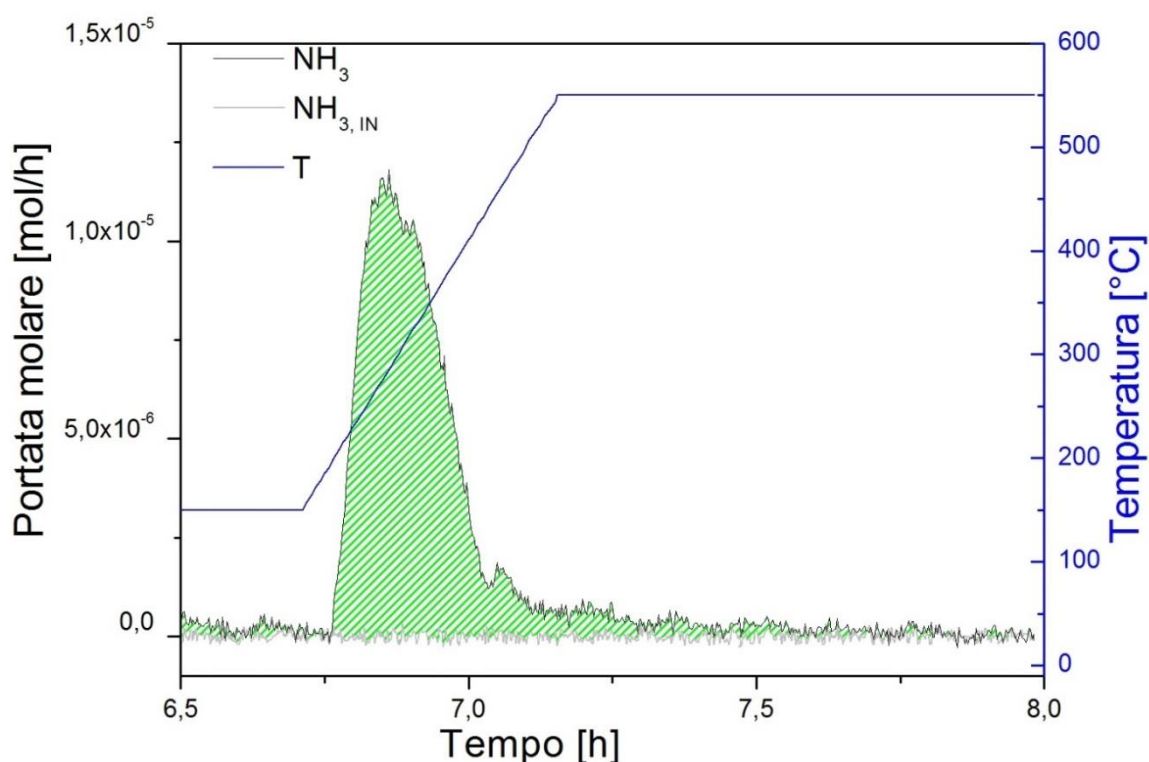


Figura 4.19. Zona dell'integrale della fase di desorbimento di NH_3 in programmata di temperatura (TPD) (catalizzatore C_Nuovo a T_{ads} di 150°C)

Con l'ottenimento delle integrale è possibile confrontare la quantità di NH_3 adsorbita (nella fase di adsorbimento) e desorbita (nelle fasi di desorbimento isoterma e in programmata di temperatura) nel catalizzatore (integrali illustrate nelle figura 4.20 e 4.21). Nelle figure delle integrale si può visualizzare il contributo dell'adsorbimento che comprende la retta in salita nella parte sinistra del grafico fino al gomito superiore e il contributo di desorbimento isotermico (parte superiore centrale del grafico) e il contributo del desorbimento a programmata di temperatura dove i segnali di NH_3 e $\text{NH}_{3,IN}$ si "uguagliano" (parte superiore destra del grafico).

Per ciascuna analisi è stata fatta il controllo dell'uguaglianza delle due fase (adsorbimento e desorbimento) per verificare la chiusura del bilancio:

$$\text{moli di } \text{NH}_3^{\text{ADS}} = \text{moli di } \text{NH}_3^{\text{DES}}$$

ovvero

$$\int_{t_0}^{t_1} (\dot{F}_{\text{NH}_3}^{\text{IN}} - F_{\text{NH}_3}^{\text{OUT}}(t)) dt = \int_{t_1}^{t_2} (F_{\text{NH}_3}^{\text{OUT}}(t) - F_{\text{in}}) dt + \int_{t_2}^{t_3} F_{\text{NH}_3}^{\text{OUT}}(t) dt \quad (4.9)$$

Eventuali differenze nella chiusura del bilancio rappresentano l'errore residuo di bilancio tra NH_3^{ADS} e NH_3^{DES} .

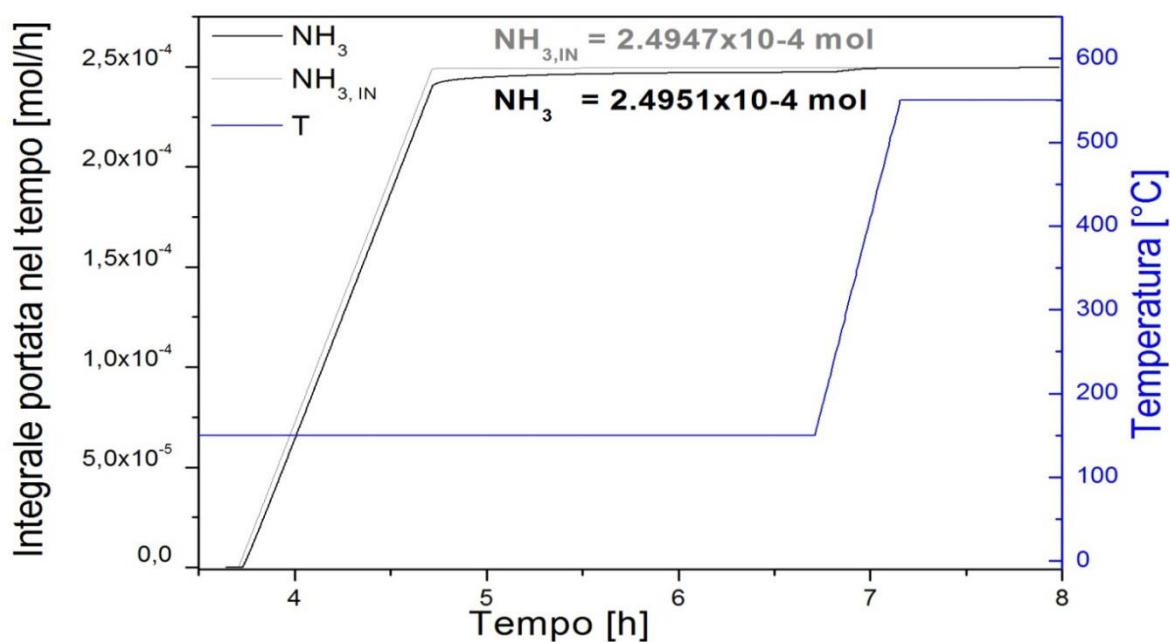


Figura 4.20. Integrale della dinamica di adsorbimento/desorbimento di NH_3 (catalizzatore C_Nuovo a T_{ads} di 150°C)

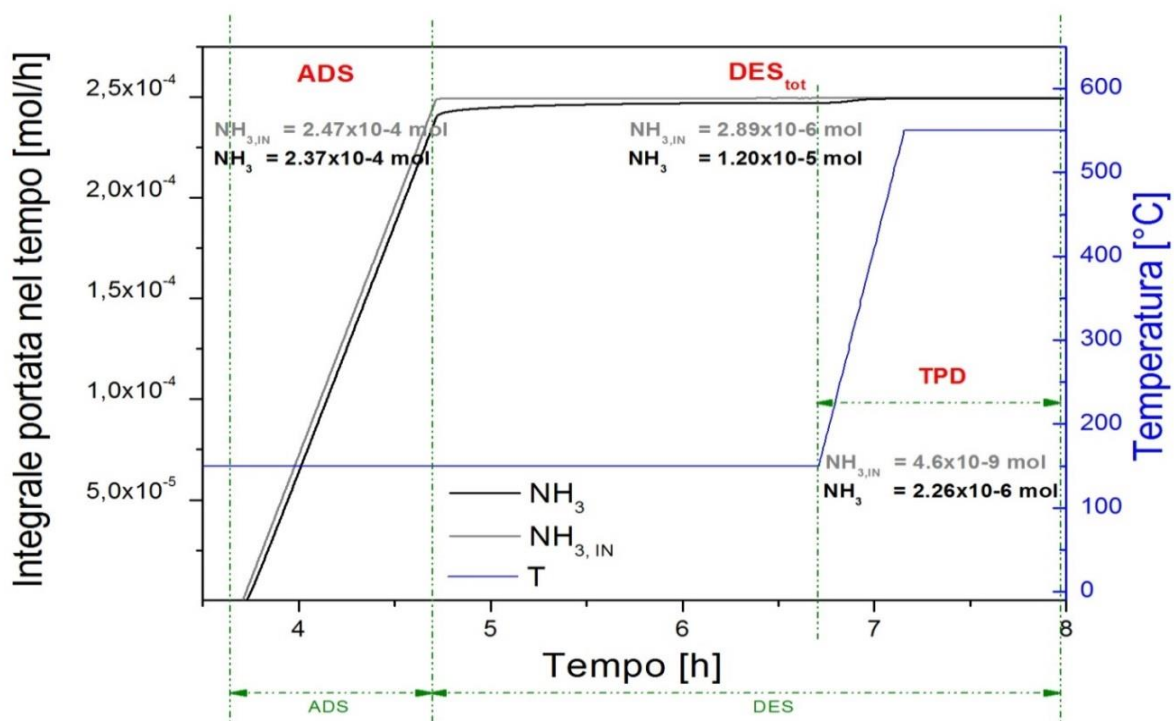


Figura 4.21. Integrale parziale della dinamica di adsorbimento/desorbimento di NH_3 (catalizzatore C_Nuovo a T_{ads} di 150°C)

La complessiva rielaborazione che comprende l'eliminazione delle derive dei segnali di concentrazione costante e dei fondi, è stata fondamentale per ottenere questa qualità di misure. Diversamente, errori di circa 15-30% tra adsorbimento e desorbimento sono stati verificati (indagini comprovate da indagini effettuate ma non riportate in questo lavoro di tesi).

4.4. Test di adsorbimento/desorbimento di NH₃: Risultati

L'evoluzione temporanea della cinetica transitoria di adsorbimento/desorbimento di NH₃ ottenute nell'avanzamento a gradino rettangolare di ammoniaca è stata eseguita in flusso di He (catalizzatore ternario V₂O₅-WO₃/TiO₂), è data in figura 4.22 in cui la linea tratteggiata rappresenta la concentrazione all'ingresso di ammoniaca. La figura mostra che sul gradino aggiunto di NH₃ ($t_0 = 0$ h), la concentrazione di ammoniaca presa è aumentata lentamente nel tempo e si avvicina alla concentrazione all'ingresso di ammoniaca (800 ppm) solo dopo circa 20 minuti. L'area tra l'ingresso di ammoniaca e tracce di concentrazione in uscita è proporzionale alla quantità di NH₃ adsorbito sul catalizzatore. Un comportamento simile è evidente al momento dell'interruzione dell'alimentazione di ammoniaca ($t_1 = 1$ h): misurata la concentrazione di NH₃, questa diminuisce lentamente nel tempo a causa del desorbimento di ammoniaca precedentemente assorbita. Il desorbimento completo di NH₃ solamente ottenuto con successivo riscaldamento del catalizzatore nell'esperimento TPD.

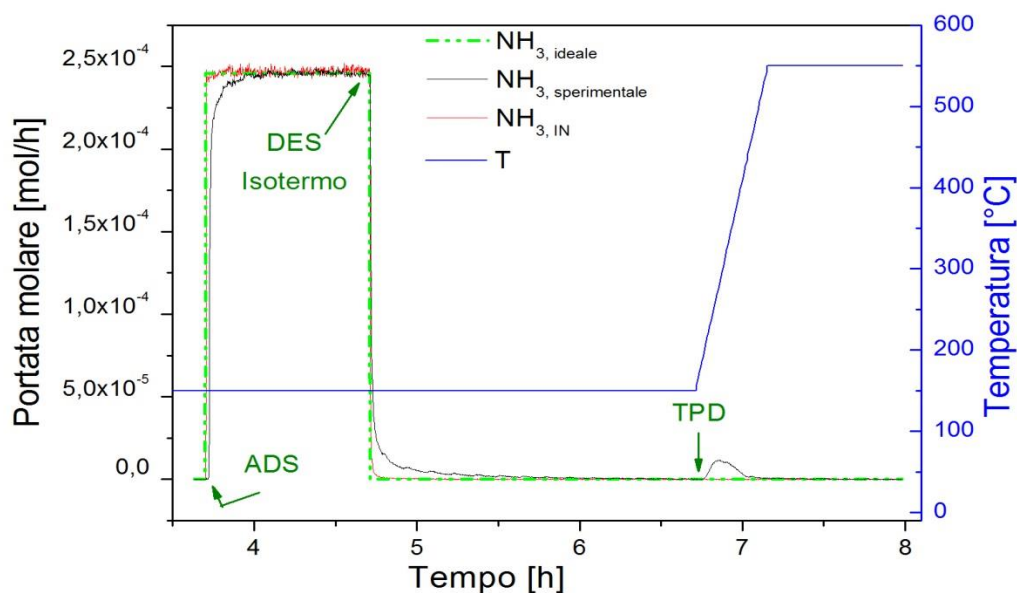


Figura 4.22. Dinamica di adsorbimento/desorbimento di NH_3 : modifica a gradino della concentrazione in ingresso di NH_3 ; alimentazione di NH_3 a $t_0 = 0$ h, interruzione a $t_1 = 1$ h, e il desorbimento isoterma e in programmata di temperatura (TPD); linea tratteggiata: concentrazione di NH_3 in ingresso ideale; linee continue: dati sperimentali;

4.4.1 Esperimento in bianco

Una serie di esperimenti sono stati eseguiti in bianco per esaminare la risposta del sistema alle modifiche a gradino nell'ingresso di NH_3 in assenza di un catalizzatore. Ciò è stato realizzato eseguendo esperimenti di adsorbimento/desorbimento transitorio di NH_3 in un reattore in cui il catalizzatore era stato sostituito da granuli di quarzo. Questi esperimenti sono stati eseguiti in bianco alle stesse temperatura utilizzate per gli studi di adsorbimento/desorbimento di NH_3 .

In figura 4.23-a e b sono illustrati l'andamento della concentrazione di NH_3 adsorbita e desorbita durante la prova in bianco alle diverse temperatura. Si può osservare che l'adsorbimento decresce con l'aumentare della temperatura fino a 200°C (passando da 0,112 a 0,084 mol/kg tra 50 e 200°C). Successivamente, i valori rimangono circa costante (all'incirca 0,082 mol/kg) fino alla temperatura di 400°C , decrescendo velocemente al superare la temperatura di 500°C (passando da 0,075 a 0,059 mol/kg tra 500 e 550°C), come dimostrato in tabella 4.1.

Le misure sembrerebbero evidenziare due distinti contributi: un contributo di adsorbimento debole ma più importante (a temperatura minore di 100 - 150°C) e un

contributo di adsorbimento più forte ma quantitativamente più limitato. Osserviamo che questo secondo contributo mostra una dipendenza dalla temperatura tipico delle isoterme tipo Langmuir identificativo di una omogeneità dei siti di adsorbimento di quarzo-NH₃.

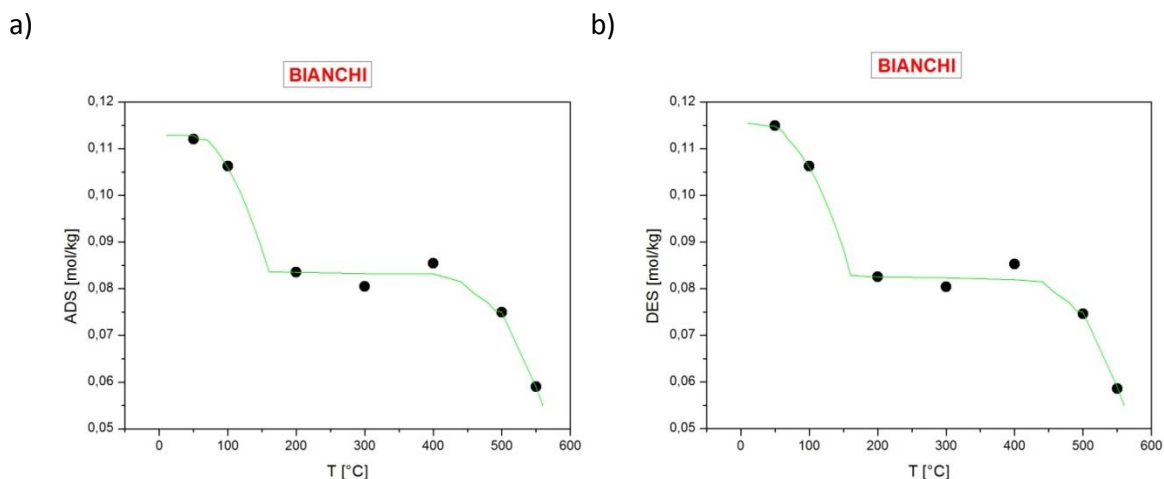


Figura 4.23. Esperimento in bianco: punti di: a) adsorbimento; b) desorbimento, di NH₃

Le misure sono riportate in forma tabellare (tabella 4.1) e consentono di mettere bene in evidenza la robustezza della metodologia di elaborazione, descritta precedentemente. Infatti, anche a fronte di fenomeni di adsorbimento/desorbimento molto modesti, la valutazione delle singole quantità di NH₃ adsorbita e NH₃ desorbita sono praticamente coincidenti.

T [°C]	ADS [mol/kg]	DES [mol/kg]
50	0,112	0,115
100	0,106	0,106
200	0,084	0,083
300	0,080	0,080
400	0,085	0,085
500	0,075	0,075
550	0,059	0,059

Tabella 4.1. Risultati di adsorbimento e desorbimento di NH₃ delle prove in bianco alle diverse temperature

Un confronto tra la concentrazione all'ingresso ideale e la concentrazione misura di uscita del reattore è riportato in figura 4.4. La figura mostra chiaramente che sia il tempo morto iniziale che l'ampliamento della risposta dovuta alla dispersione assiale nel sistema è limitato e che il segnale di $NH_{3,spesimentale}$ sono andati a fondo scale

senza la necessità di un desorbimento a programmata di temperatura dovuto al fatto che della non sussistenza di materiale catalitico dentro al reattore.

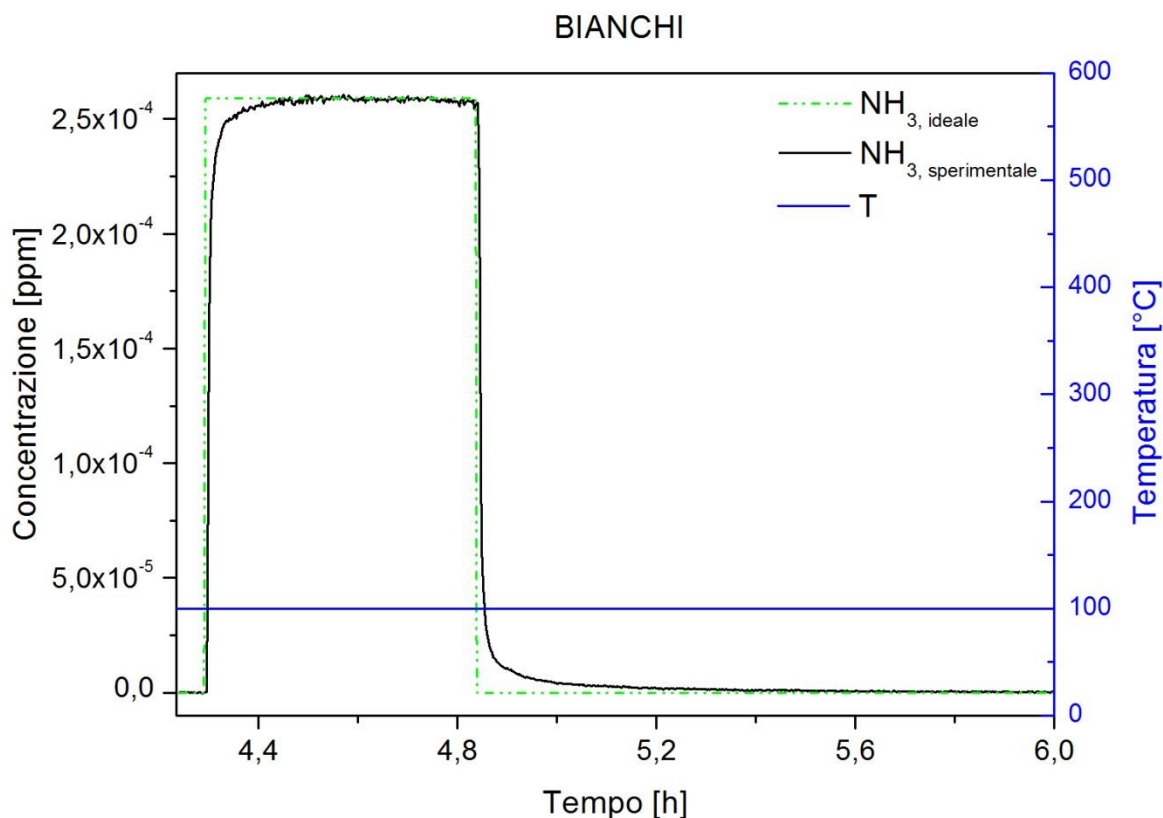


Figura 4.24. Esperimento in bianco dell'avanzamento a gradino di NH_3 in He a $T = 100^{\circ}\text{C}$. La linea tratteggiata rappresenta la concentrazione in ingresso di NH_3 ideale

Successivamente, i contributi ottenuti dei esperimenti in bianche vengono sistematicamente sottratti e quindi le misure sui catalizzatori (C_Nuovo, C_1500 e C_35000), illustrati in seguito, tengono conto sia per l'adsorbimento che per il desorbimento isoterma della dovuta sottrazione del contributo del reattore a quella stessa temperatura.

4.4.2 Catalizzatore C_Nuovo

La figura 4.25 mostra l'insieme delle misure dinamiche di adsorbimento/desorbimento di NH_3 realizzata su catalizzatore C_Nuovo.

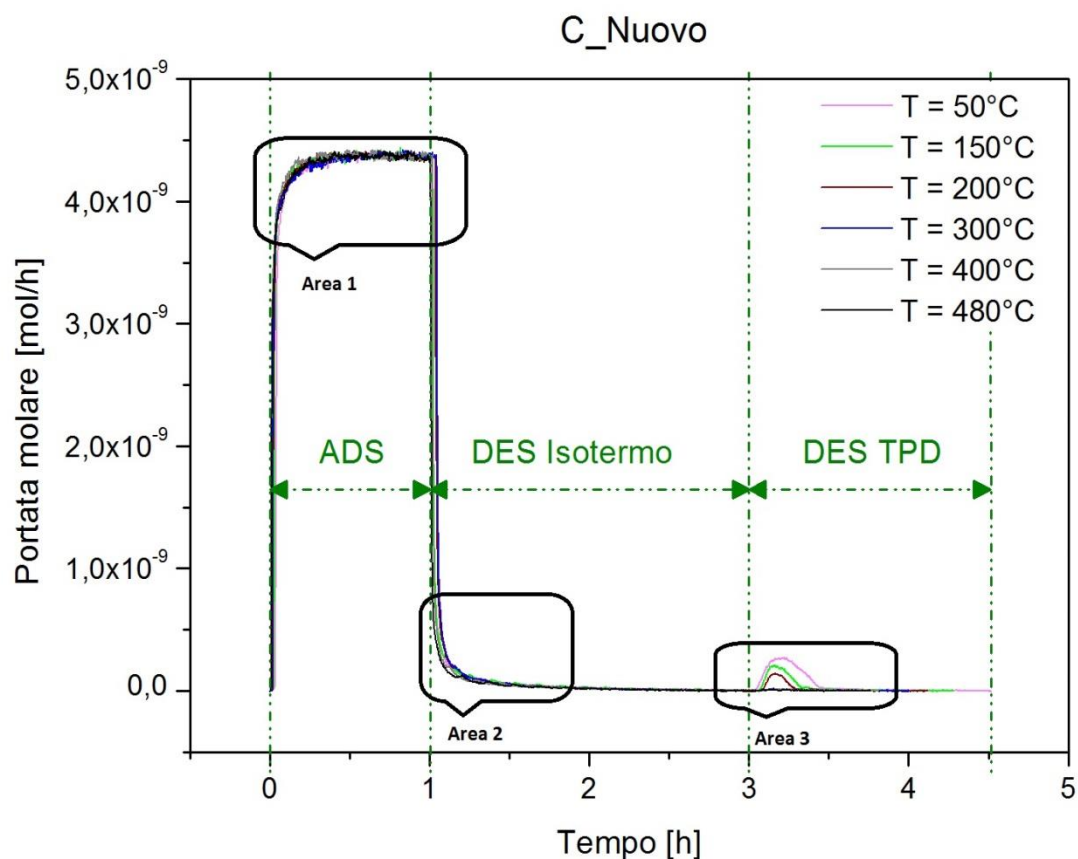


Figura 4.25. Adsorbimento/desorbimento di NH_3 su catalizzatore monolite C_Nuovo a base di V (800 ppm di NH_3 , He a bilancio, $T_{\text{ads}} = 50\text{-}480^\circ\text{C}$, GHSV = 200.000 Ncc/(g.h) e TPD a $15^\circ\text{C}/\text{min}$)

Esse sono state elaborate, quantificando i segnali dei contributi di adsorbimento (figura 4.26-a: Area 1), desorbimento isotermo (figura 4.26-b: Area 2) e desorbimento TPD (figura 4.26-c: Area 3).

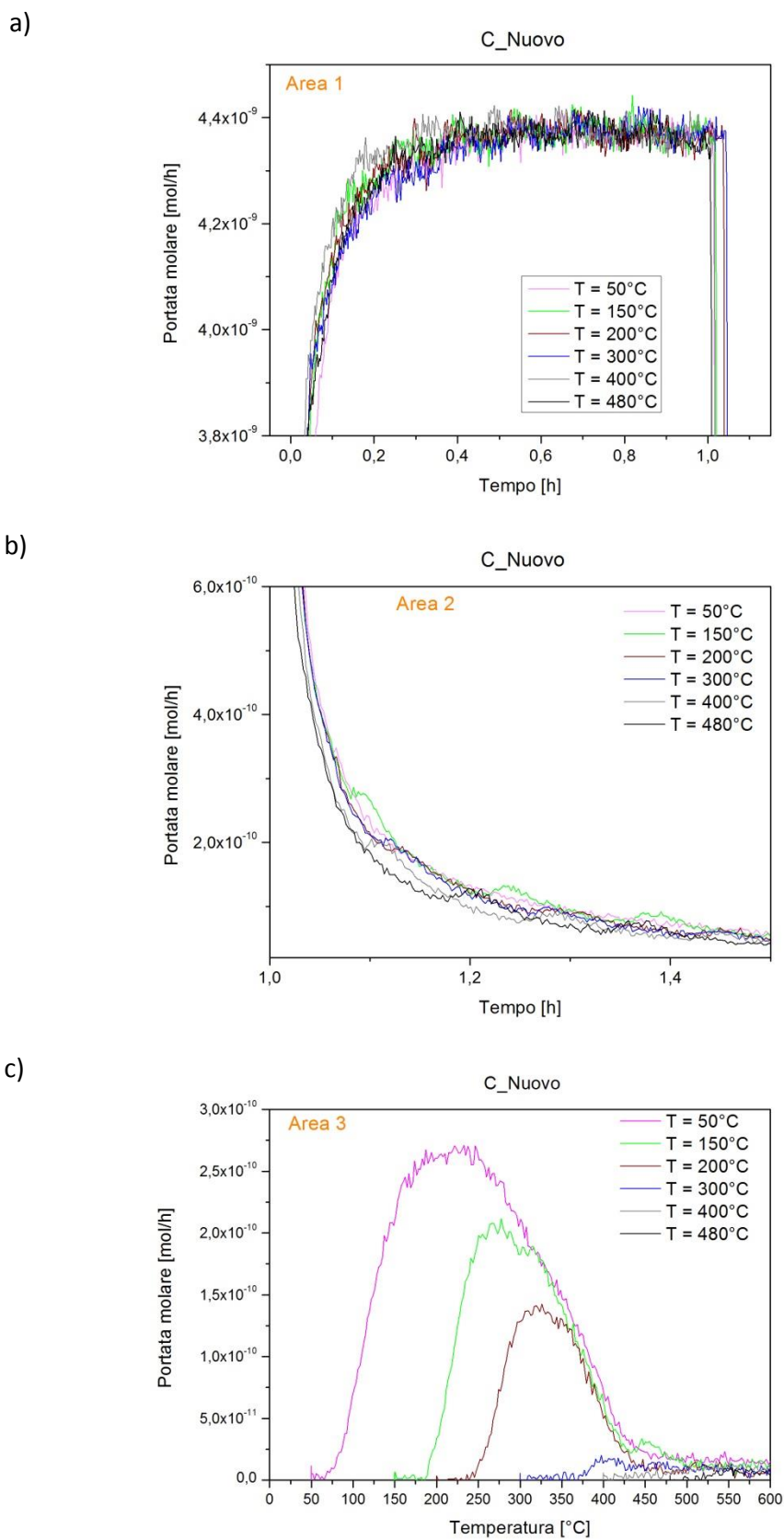


Figura 4.26. Picco di: **a)** adsorbimento, **b)** desorbimento isoterma e **c)** desorbimento TPD; di NH_3 su catalizzatore monolite C_Nuovo a base di V (800 ppm di NH_3 , He a bilancio, $T_{\text{ads}} = 50\text{-}480^\circ\text{C}$, $\text{GHSV} = 200.000 \text{ Ncc}/(\text{g}\cdot\text{h})$ e TPD a $15^\circ\text{C}/\text{min}$)

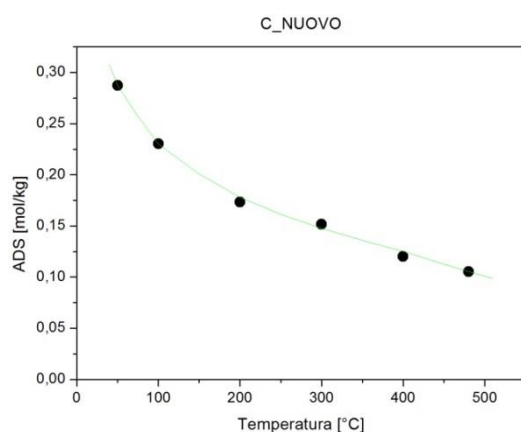
Osservando lo sperimento a temperatura di 50°C, in confronto con quella a 200°C, una quantità ancora maggiore di ammoniaca è stata adsorbita sulla superficie del catalizzatore come mostra la tabella 4.2, questo significa che un tempo morto tra l'inizio del pulso di alimentazione di ammoniaca e il raggiungimento dei segnali è maggiore nella prova a 50°C che a 200°C (passa da 0,287 mol/kg a 0,173 da 50 a 200°C). Di conseguenza, le aree di desorbimento sia della coda del desorbimento isoterma che del picco di desorbimento a programmata di temperatura TPD aumentano all'abbassare della temperatura. Inoltre è bene notare che la forma del picco di desorbimento TPD a 50°C (figura 4.26-c) è qualitativamente diverso da quelli ottenuti dopo adsorbimento a temperatura più elevate. Il picco è infatti più ampio, ed una piccola spalla è evidente sul lato sinistro del picco.

T [°C]	Area 1 ADS [mol/kg]	Totale DES [mol/kg]	Area 2 DES Isoterma [mol/kg]	Area 3 TPD [mol/kg]
50	0,287	0,282	0,139	0,143
150	0,204	0,205	0,132	0,073
200	0,173	0,166	0,128	0,038
300	0,152	0,146	0,137	0,009
400	0,120	0,118	0,110	0,007
480	0,105	0,104	0,101	0,003

Tabella 4.2. Risultati di adsorbimento e desorbimento di NH₃ nel catalizzatore C_Nuovo alle diverse temperature

La figura 4.27-a e b, evidenziano l'andamento delle concentrazione dell'adsorbimento e desorbimento di NH₃ negli esperimenti alle diverse temperatura.

a)



b)

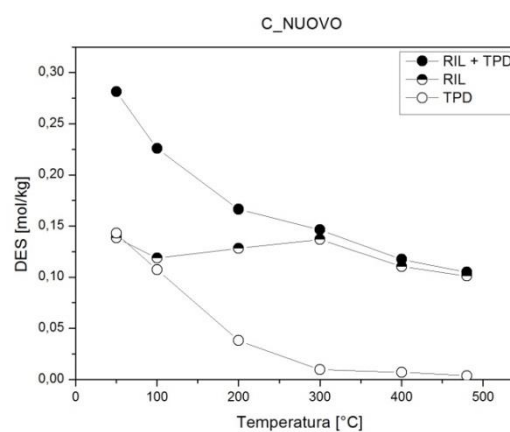


Figura 4.27. Esperimento con C_Nuovo: punti di: **a)** adsorbimento; **b)** desorbimento, di NH₃

4.4.3 Catalizzatore C_1500

La figura 4.28 mostra l'insieme delle misure dinamiche di adsorbimento/desorbimento di NH_3 realizzata su catalizzatore C_1500.

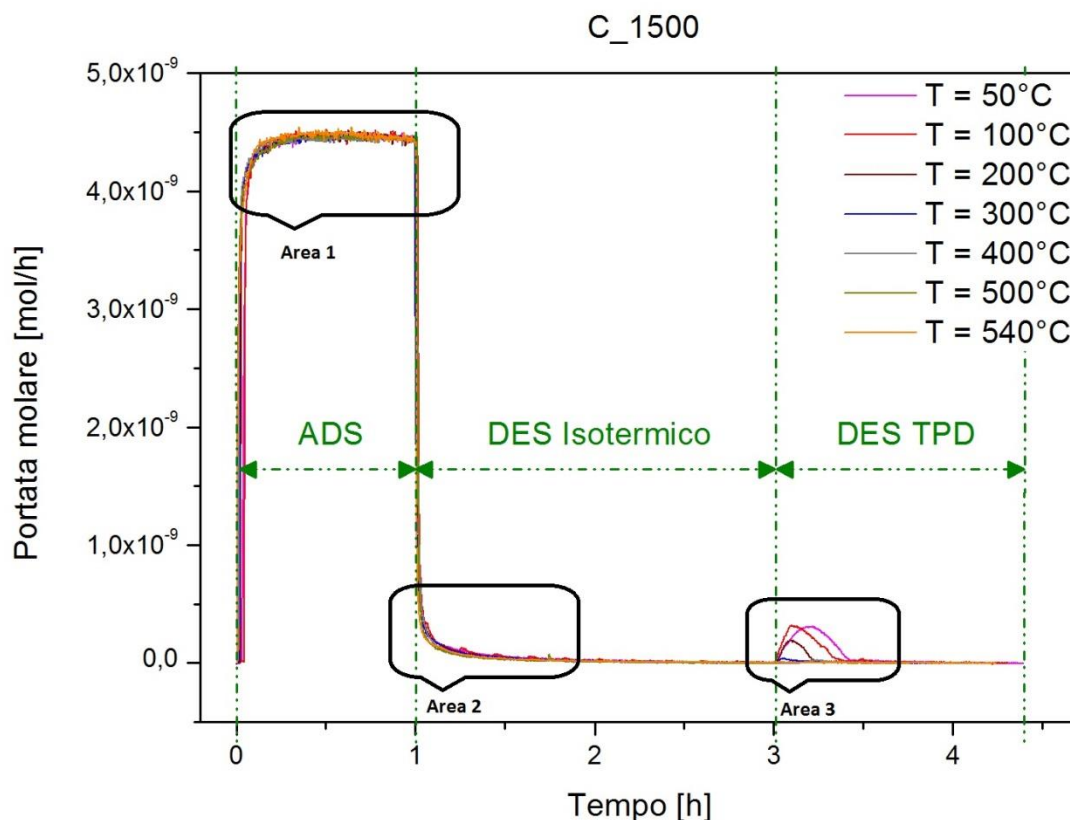
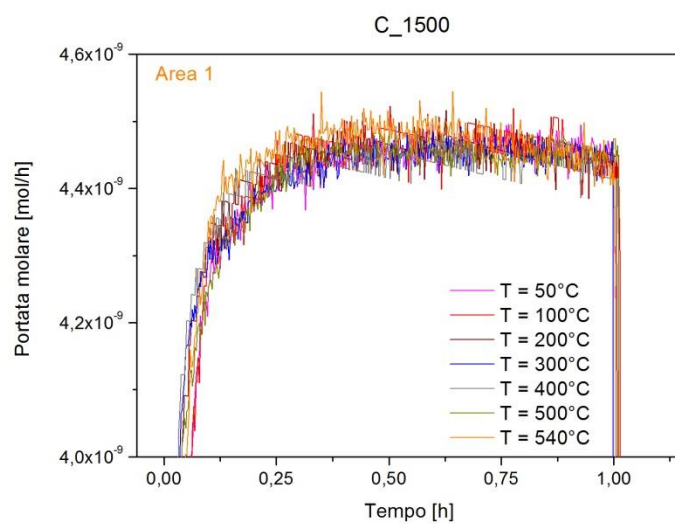


Figura 4.28. Adsorbimento/desorbimento di NH_3 su catalizzatore monolite C_1500 a base di V (800 ppm di NH_3 , He a bilancio, $T_{\text{ads}} = 50\text{-}540^\circ\text{C}$, $\text{GHSV} = 200.000 \text{ Ncc}/(\text{g}\cdot\text{h})$ e TPD a $15^\circ\text{C}/\text{min}$)

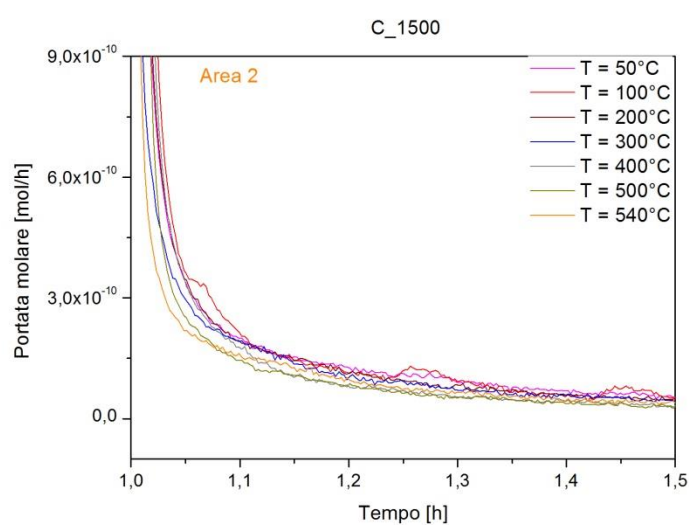
Analizzando l'Area 1, 2 e 3 evidenziate in figura 4.28 e indicizzato in figura 4.29-a, -b e -c: se osserva per primo che i segnali sono meno stabili in confronto con quegli ottenuti all'analisi del catalizzatore C_Nuovo.

In figure 4.29-a se può osservare che l'andamento è paragonato a quello del catalizzatore C_Nuovo dove si evidenzia una diminuzione della quantità di NH_3 adsorbita con l'aumentare della temperatura. Si verifica una perdita della capacità di adsorbimento fino alla temperatura di 300°C rallentata, ma, appena superato i 300°C , la capacità di adsorbimento di NH_3 sulla superficie del catalizzatore diminuisce velocemente, come evidenziato in tabella 4.3 In figura 4.29-b il desorbimento isotermo della NH_3 conferma l'andamento visualizzato nell'adsorbimento, quanto maggiore è la temperatura di esercizio, minore è la capacità di desorbimento isotermo di NH_3 .

a)



b)



c)

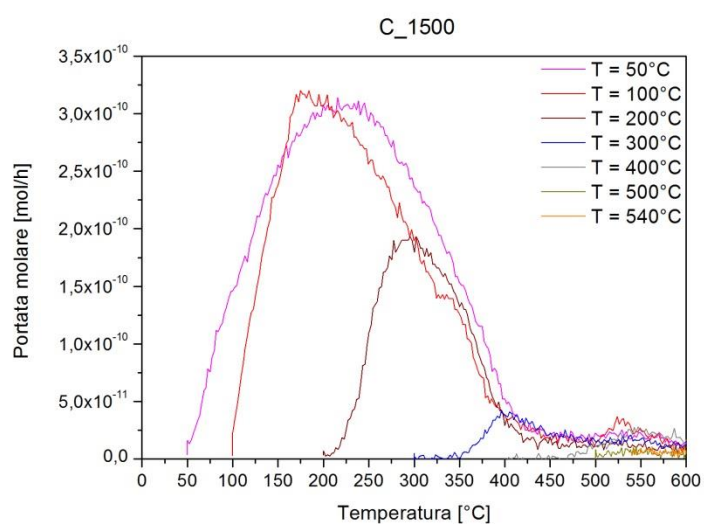


Figura 4.29. Picco di: **a)** adsorbimento, **b)** desorbimento isoterma e **c)** desorbimento TPD; di NH_3 su catalizzatore monolite C_1500 a base di V (800 ppm di NH_3 , He a bilancio, $T_{\text{ads}} = 50\text{-}540^\circ\text{C}$, GHSV = 200.000 Ncc/(g.h) e TPD a $15^\circ\text{C}/\text{min}$)

In figura 4.29-c, l'area della traccia di desorbimento TPD, è significativamente ridotta alle temperature più alte, essendo quasi trascurabile quando l'adsorbimento/desorbimento di NH_3 viene condotta a temperature maggiore di 300°C in linea con i risultati trovati nel catalizzatore C_Nuovo.

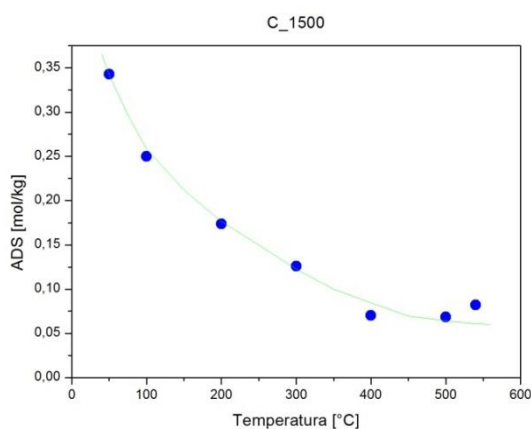
T [°C]	Area 1 ADS [mol/kg]	Totale DES [mol/kg]	Area 2 DES Isoterma [mol/kg]	Area 3 TPD [mol/kg]
50	0,343	0.303	0,130	0,173
100	0,250	0,249	0,107	0,142
200	0,174	0,174	0,116	0,057
300	0,126	0,124	0,110	0,014
400	0,070	0,069	0,058	0,011
500	0,068	0,068	0,060	0,008
540	0,082	0,080	0,075	0,007

Tabella 4.3. Risultati di adsorbimento e desorbimento di NH_3 nel catalizzatore C_1500 alle diverse temperature

Osservando la tabella 4.3 si verifica che l'adsorbimento dell'ammoniaca a 200°C ($0,174 \text{ mol/kg}$) è quasi due volte minore di quello a 50°C ($0,343 \text{ mol/kg}$) e decresce velocemente con l'aumentare della temperatura di prova arrivando ad essere quasi cinque volte minore a 400°C ($0,070 \text{ mol/kg}$). Tutto ciò è in linea con quello che è stato detto prima in cui la quantità di ammoniaca adsorbita sulla superficie del catalizzatore è inversamente proporzionale alla temperatura (quanto più alta la temperatura di adsorbimento, più alta è la velocità di adsorbimento, più bassa è la quantità di ammoniaca adsorbita).

La figura 4.30-a e b, evidenziano l'andamento delle concentrazione dell'adsorbimento e desorbimento di NH_3 negli esperimenti alle diverse temperatura.

a)



b)

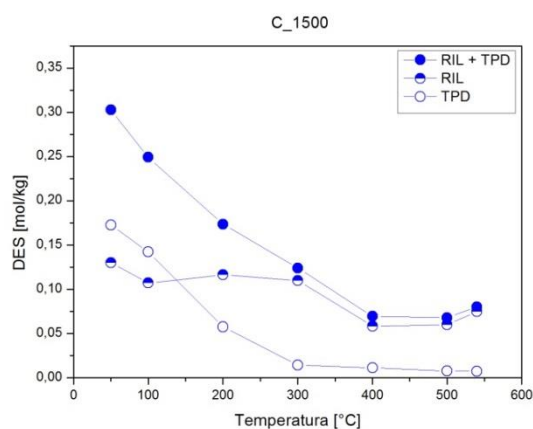


Figura 4.30. Esperimento C_1500: punto **a)** adsorbimento, **b)** desorbimento, di NH_3

4.4.4 Catalizzatore C_35000

La figura 4.31 mostra l'insieme delle misure dinamiche di adsorbimento/desorbimento di NH_3 realizzata su catalizzatore C_35000.

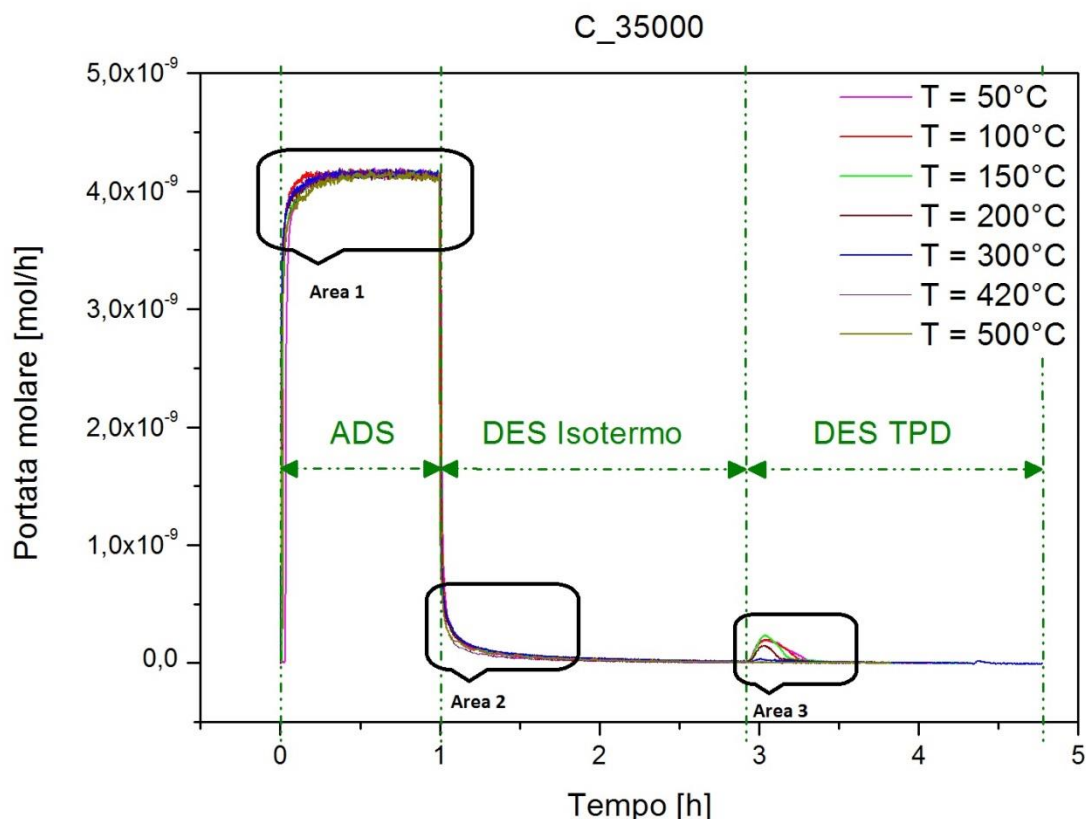
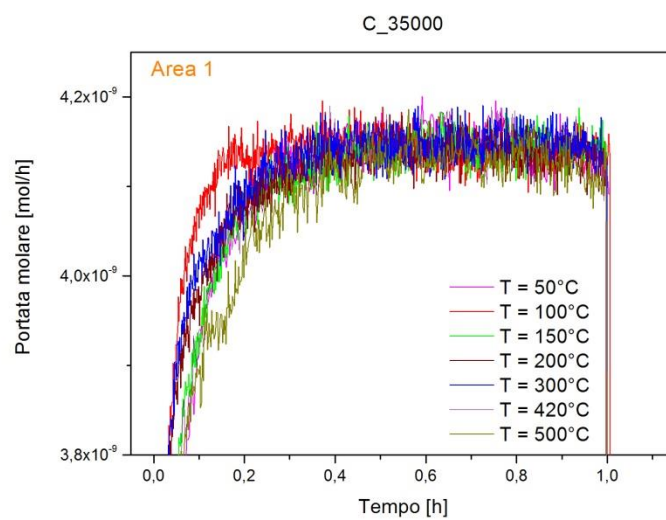


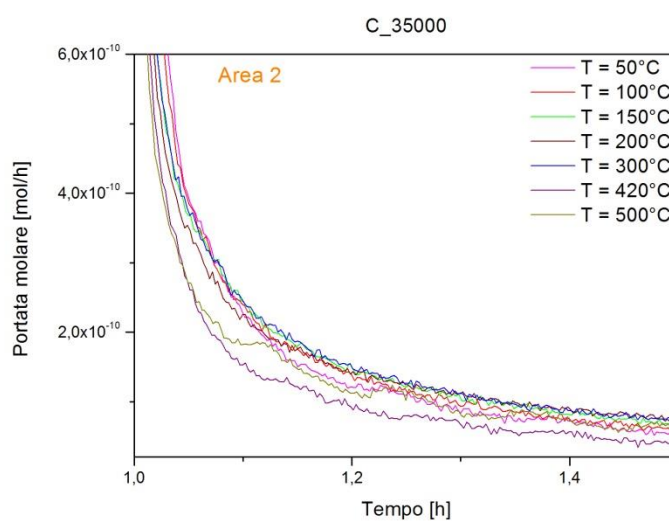
Figura 4.31. Adsorbimento/desorbimento di NH_3 su catalizzatore monolite C_35000 a base di V (800 ppm di NH_3 , He a bilancio, $T_{\text{ads}} = 50\text{-}540^\circ\text{C}$, GHSV = 200.000 Ncc/(g.h) e TPD a $15^\circ\text{C}/\text{min}$)

Analizzando l'Area 1, 2 e 3 evidenziato in figura 4.31 e indicizzato in figura 4.32-a, -b e -c: se osserva per primo che i segnali sono ancora meno stabili in confronto ai due catalizzatori precedentemente studiati (C_Nuovo e C_1500). In figure 5.32-a se può osservare che l'andamento è paragonato a quello del catalizzatore precedentemente studiati dove si evidenzia una diminuzione della quantità di NH_3 adsorbita con l'aumentare della temperatura, come evidenziato in tabella 4.3. In figura 5.32-b il desorbimento isoterma di NH_3 diminuisce con l'aumento della temperatura d'accordo con i precedente risultati trovati. In figura 5.32-c, l'area della traccia TPD è significativamente ridotta alle temperature più alte, essendo "trascurabile" quando l'adsorbimento/desorbimento di NH_3 viene condotta a temperature superiore a 300°C in linea con i risultati trovati nello studio degli altri catalizzatori studiati.

a)



b)



c)

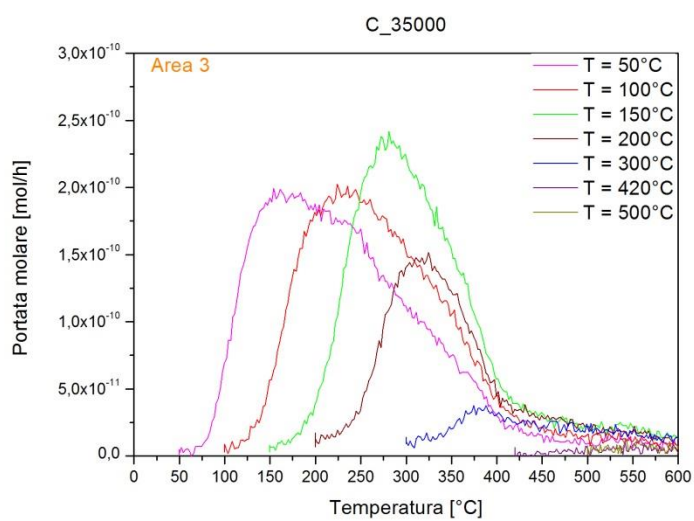


Figura 4.32. Picco di: **a)** adsorbimento, **b)** desorbimento isoterma e **c)** desorbimento TPD; di NH_3 su catalizzatore monolite C_35000 a base di V (800 ppm di NH_3 , He a bilancio, $T_{\text{ads}} = 50\text{-}500^\circ\text{C}$, $\text{GHSV} = 200.000 \text{ Ncc}/(\text{g}\cdot\text{h})$ e TPD a $15^\circ\text{C}/\text{min}$)

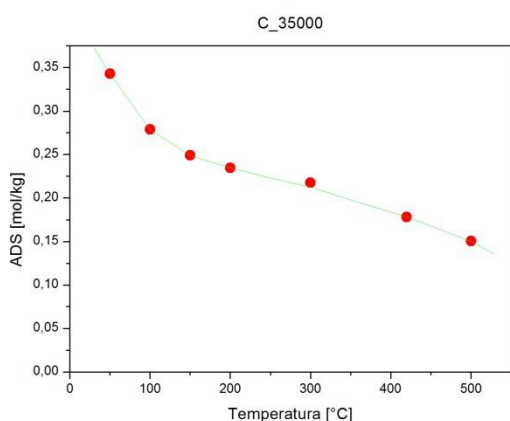
T [°C]	Area 1 ADS [mol/kg]	Totale DES [mol/kg]	Area 2 DES Isotermo [mol/kg]	Area 3 TPD [mol/kg]
50	0,343	0,342	0,180	0,162
100	0,279	0,272	0,176	0,096
150	0,249	0,249	0,161	0,088
200	0,235	0,256	0,202	0,054
300	0,217	0,208	0,181	0,027
420	0,178	0,180	0,160	0,020
500	0,150	0,153	0,148	0,005

Tabella 4.4. Risultati di adsorbimento e desorbimento di NH₃ nel catalizzatore C_35000 alle diverse temperature

Osservando la tabella 4.4 si verifica che la capacità di adsorbimento dell'ammoniaca a 200°C (0,235 mol/kg) ci avvicina di più in confronto con il catalizzatore C_1500, alla capacità di adsorbimento a 50°C (0,343 mol/kg) essendo quasi paragonabile a quella del C_Nuovo. Si può, inoltre, osservare che alla temperature più alta studiate in questo catalizzatore (500°C = 0,150 mol/kg) si arriva a una capacità di adsorbimento po' più di due volte minore a quella a 50°C che significa una perdita della capacità di adsorbimento minore in confronto agli altri catalizzatori. Comunque, tenendo conto di questa diminuzione della differenza tra l'adsorbimento all'aumentare della temperatura, rispettano comunque l'andamento precedentemente discusso, anche qua si conferma ciò che è rapportato in letteratura (adsorbimento inversamente proporzionale alla temperatura). Anche l'andamento del desorbimento rispetta la diminuzione della quantità di ammoniaca desorbita all'aumentare della temperatura ottenendo un contributo della fase TPD ancora meno significativa in confronto con gli altri catalizzatori.

La figura 4.33-a e -b, evidenziano l'andamento delle concentrazione dell'adsorbimento e desorbimento negli esperimenti alle diverse temperatura.

a)



b)

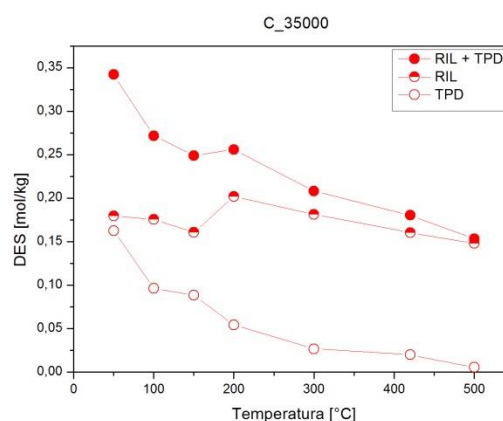


Figura 4.33. Esperimento C_35000: punto a) adsorbimento, b) desorbimento, di NH₃

4.4.5 Confronto tra i catalizzatori C_Nuovo, C_1500 e C_35000

Con l'obiettivo di confrontare l'avanzamento temporali della variazione a gradino nella concentrazione di ammoniaca dei diversi catalizzatori studiati (C_Nuovo, C_1500 e C_35000), si evidenzia in figura 5.34 i profili delle prove a 200°C eseguite nei tre catalizzatori.

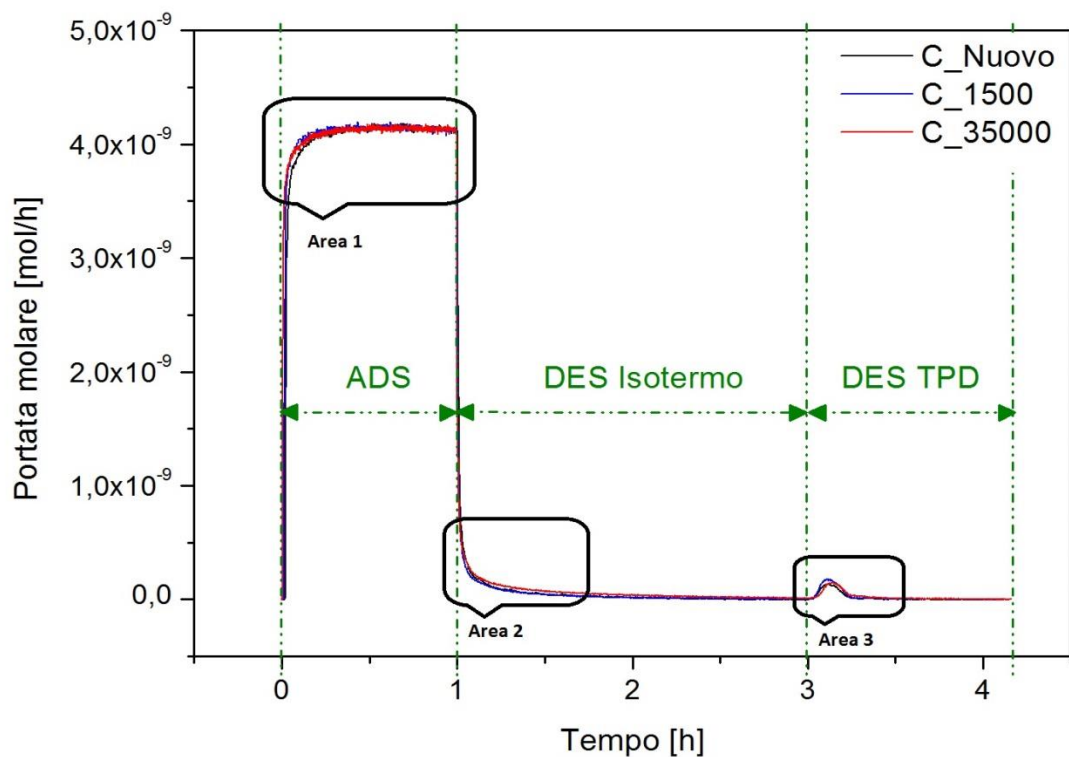
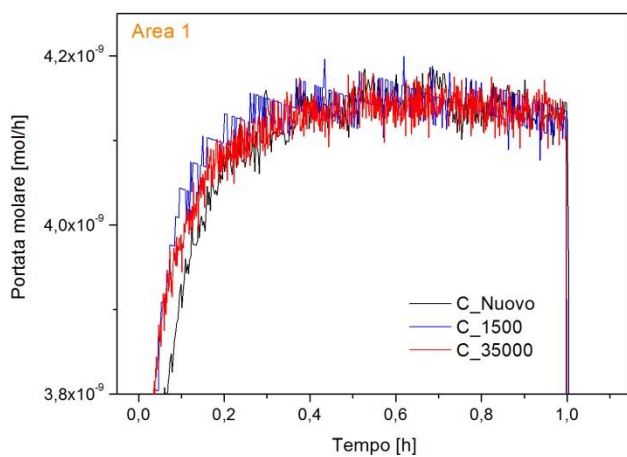


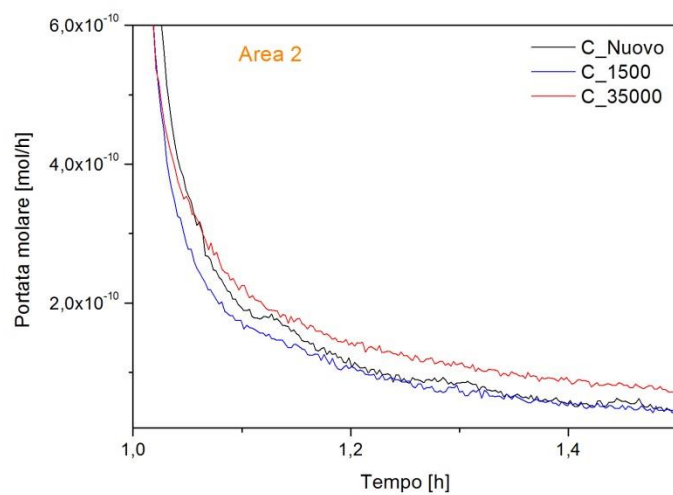
Figura 4.34. Adsorbimento/desorbimento di NH₃ sui catalizzatori C_Nuovo, C_1500 e C_3500 a base di V (800 ppm di NH₃ in He, GHSV = 200.000 Ncc/(g.h) a T_{ads} = 200°C e TPD a 15°C/min)

Analizzando l'Area 1, 2 e 3 evidenziate in figura 5.34 e indicizzato in figura 4.35-a, -b e -c: se osserva che la capacità di adsorbimento di NH₃ sulla superficie catalitica del reattore C_Nuovo è maggiore di quello del C_1500 che, a sua volta, è minore che quella del C_35000.

a)



b)



c)

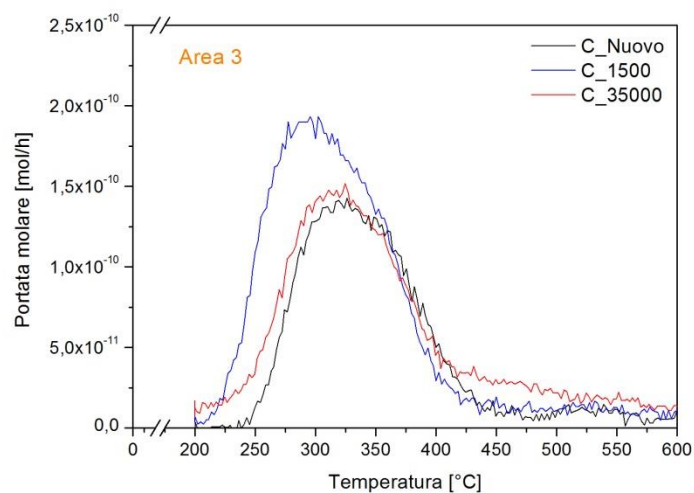


Figura 4.35. Picco di: a) adsorbimento, e b) TPD; di NH_3 sui catalizzatori monolitici C_Nuovo, C_1500 e C_35000 a base di V (800 ppm di NH_3 , He a bilancio, GHSV = 200.000 Ncc/(g.h) a $T_{\text{ads}} = 200^\circ\text{C}$ e TPD a $15^\circ\text{C}/\text{min}$)

In figure 4.35-a, dove si può visualizzare la evidenza dell'ampiezza delle curve fino al raggiungimento della variazione a gradino nell'alimentazione dell'ammoniaca. In figura 4.35-b si osserva che la quantità di NH₃ rilasciata nel desorbimento isoterma è maggiore nel catalizzatore C_35000. Analizzando i picchi di desorbimento TPD, in figura 4.35-c, se può osservare che le aree di desorbimento seguano la stessa ordine di grandezza delle curve nelle fasi di adsorbimento, cioè, comunque essendo il picco di desorbimento riferente al catalizzatore C_1500 maggiore e con una evidente spalla dal lato destro del picco, picco di desorbimento del catalizzatore C_35000 è un po' minore de altezza ma la sua spalla dal lato destro è più ampio, ciò significa un maggiore desorbimento da parte di questo catalizzatore. Mentre la traccia del picco del catalizzatore C_Nuovo è da una piccola intensità e con una spalla al lato destro di moderata intensità.

Ciò indica che all'aumento della temperatura di prova del catalizzatore, le variazioni della concentrazione di ammoniaca presa durante la fase di adsorbimento sono più veloci e la quantità di ammoniaca adsorbita sulla superficie del catalizzatore si riduce, in linea con l'aumento dei tassi dei processi di adsorbimento/desorbimento e con la esotermicità dell'adsorbimento dell'NH₃ su catalizzatore a base di vanadio, come riportato in letteratura [Lietti et al., 1998].

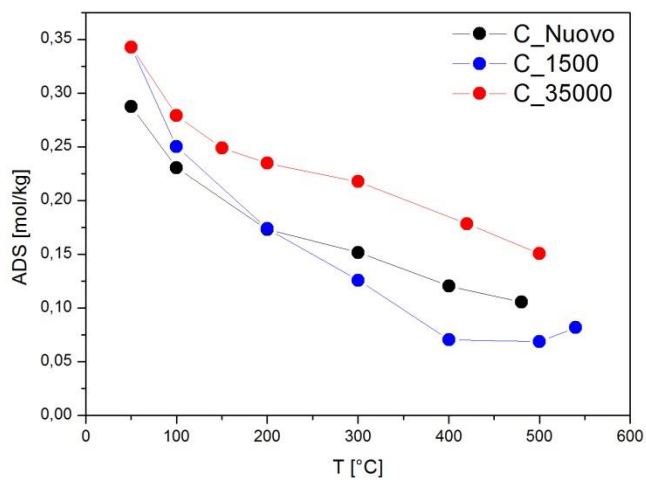
Catalizzatore	T [200°C]			
	ADS [mol/kg]	DES [mol/kg]	DES Isoterma [mol/kg]	TPD [mol/kg]
C_NUOVO	0,173	0,166	0,128	0,038
C_1500	0,174	0,173	0,116	0,057
C_35000	0,249	0,256	0,202	0,054

Tabella 4.5. Risultati di adsorbimento, desorbimento e TPD di NH₃ nei catalizzatore C_Nuovo, C_1500 e C_35000 alle diverse temperature

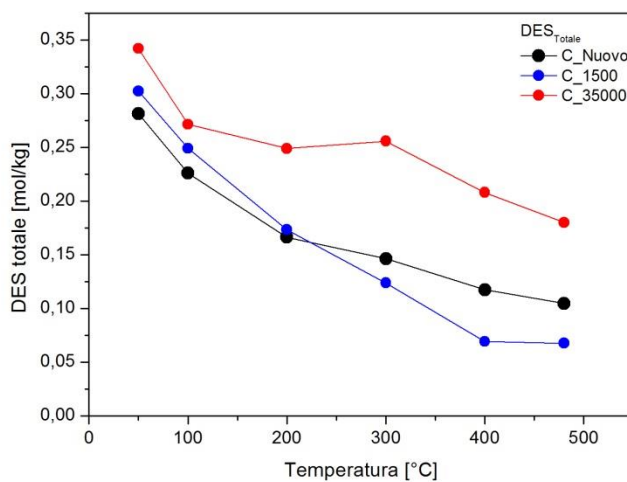
Osservando la tabella 4.5 si verifica che la capacità di adsorbimento dell'ammoniaca nel catalizzatore C_35000 arriva a essere quasi una volta e mezza maggiore di quella dei catalizzatori C_Nuovo e C_1500 a 200°C (da 0,249 mol/kg a ≈ 0,173 mol/kg), paragonabile ai valori di desorbimento dei picchi nei diversi catalizzatori a questa temperatura. I valori delle tracce di desorbimento TPD dimostrano che i picchi dei catalizzatori C_Nuovo e C_35000 sono più bassi di quello del C_1500 (da 0,038 e 0,54 mol/kg a 0,057 mol/kg, rispettivamente) evidenziando così una maggiore quantità di ammoniaca desorbita in isoterma di desorbimento; la quantità di NH₃ desorbita in programmata di temperatura (TPD) tra C_35000 e C_1500, sono molto simili.

La figura 5.36-a, -b e -c, evidenziano l'andamento delle concentrazione dell'adsorbimento e desorbimento degli esperimenti nei tre catalizzatore alle diverse temperature. Questi risultati rispettano i risultati osservati in letteratura [Lietti et al., 1997].

a)



b)



c)

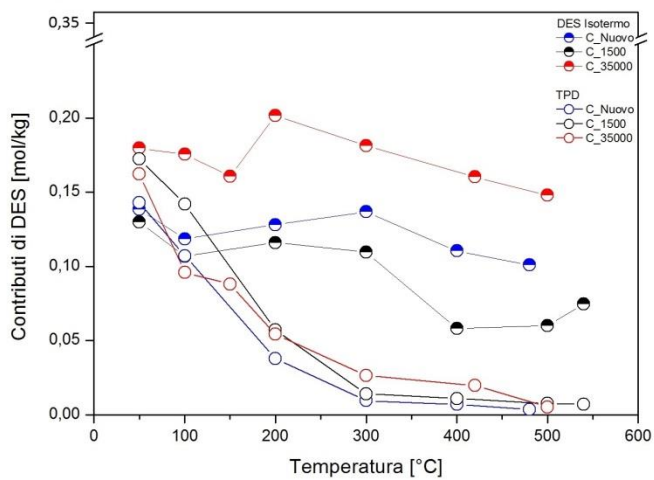


Figura 4.36. Confronto tra catalizzatori C_Nuovo, C_1500 e C_35000 alle diverse temperature: punti di: a) adsorbimento; b) desorbimento totale e C) confronto tra contributo isotermico di desorbimento e contributo TPD; di NH₃

4.4.6 Considerazioni sul calore di adsorbimento NH_3

Le misure di capacità di adsorbimento al variare della temperatura sono informative circa l'energia di adsorbimento di NH_3 sui siti catalitici.

Precedenti studi hanno affrontato l'interpretazione quantitativa di misure di adsorbimento/desorbimento per la stima del calore di adsorbimento; fra essi è di riferimento nella letteratura del settore lo studio di Lietti et al.[1997]. In questo studio, misure del tutto analoghe a quelle qui effettuate sono state analizzate mediante un modello dinamico del micro-reattore impaccato nel quale sono stati considerati i singoli step di adsorbimento e desorbimento, assumendo cinetiche elementari:

$$r_a = k_a^0 C_{NH_3} (1 - \theta_{NH_3}) \quad (4.10)$$

$$r_d = k_d^0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \theta_{NH_3} \quad (4.11)$$

I parametri adattivi in esse contenute sono stati stimati sulla base di misure ottenute su catalizzatori binari V_2O_5 - TiO_2 e ternari V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 ; è stato così evidenziato che l'assunzione di una energia di desorbimento di NH_3 indipendente dal grado di ricoprimento (secondo un'isoterma tipo Langmuir) è inadeguata; è invece necessario assumere che l'energia di desorbimento dipenda dal grado di ricoprimento (secondo un'isoterma tipo Temkin) per ottenere una descrizione accurata delle misure dinamiche di adsorbimento/desorbimento. Questa evidenza è stata poi consolidata in letteratura da diversi studi, anche sulla base di tecniche differenti (ad esempio tecniche calorimetriche), che hanno confermato l'elevata eterogeneità della superficie dei catalizzatori SCR, già nota peraltro da studi di caratterizzazione che avevano messo in evidenza la presenza di siti acidi tipo Lewis e siti acidi tipo Brønsted [Topsøe, 1991; Ramis et al., 1990, 1991, 1992; Lietti et al., 1993; Schneider et al, 1994].

Riportiamo in tabella 4.6 i risultati del lavoro di Lietti, et al. [1997], che includono la stima dei fattori preesponenziali delle costanti cinetiche di adsorbimento e desorbimento, la stima dell'energia di desorbimento (per la quale si è assunta l'espressione $E_d = E_d^0(1 - \alpha\theta_{NH_3})$), la stima della capacità totale di adsorbimento del catalizzatore indicata con Ω .

Parametri	V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂	Unità di misura
k_a^0	0,487	m ³ /mol.s
k_d^0	2,67x10 ⁵	1/s
E_d^0	22,9	Kcal/mol
α	0,405	
Ω	270	mol/m ³

Tabella 4.6. Stima dei parametri cinetici di adsorbimento/desorbimento di NH₃ su catalizzatore V₂O₅-WO₃/TiO₂

Derivando dalle cinetiche di adsorbimento e desorbimento di Lietti et al. [1997], la stima della costante di equilibrio, definita come:

$$K_{ads} = \frac{k_{ads}^0}{k_{des} \exp(-E_{des} \frac{1}{RT})} \quad (4.12)$$

e inserendola nella relazione di equilibrio:

$$K_{ads} = \frac{\theta_{NH_3}}{(1-\theta_{NH_3})} \quad (4.13)$$

otteniamo un'equazione $\theta_{NH_3}(T)$ che abbiamo risolto alle diverse temperature nel campo 50-550°C. I valori di θ_{NH_3} così ottenuti sono poi stati trasformati in valori di capacità, espressi in unità mol/kg_{cat}, considerando la capacità totale di adsorbimento stimata nel lavoro citato di 270 mol/m³ e considerando che la densità del catalizzatore C_Nuovo è di 1500 kg/m³.

Riportiamo in figura 4.37 il confronto fra le misure di capacità di adsorbimento del catalizzatore C_Nuovo (in simboli) e le previsioni della relazione di equilibrio di Lietti, et al. [1997] tal quale (linea continua rossa). La costante di equilibrio proposta da Lietti, et al. [1997], sottostima le misure di capacità. Tuttavia, l'andamento qualitativo che la correlazione prevede al crescere della temperatura appare molto simile alle evidenze sperimentali.

Per meglio comprendere tale adeguatezza, è bene considerare l'effetto di un'assunzione di isoterma tipo Langmuir sulla dipendenza *capacità vs T*. Abbiamo diagrammato in Figura 4.38 le previsioni ottenute assumendo un'energia di desorbimento costante, indipendente dal grado di ricoprimento di NH₃, secondo un'isoterma di tipo Langmuir. Le tre curve riportate sono state calcolate assumendo i calori di adsorbimento di 25, 17 e 14 kcal/mol, mantenendo le medesime costanti preesponenziali di tabella 4.6 e la capacità totale di 400 mol/m³ (stimata sulla base delle misure di più bassa temperatura). E' evidente come l'assunzione di una superficie

omogenea non consenta di rendere la forte dipendenza dalla temperatura che le misure invece manifestano proprio nel campo di $T < 300^{\circ}\text{C}$.

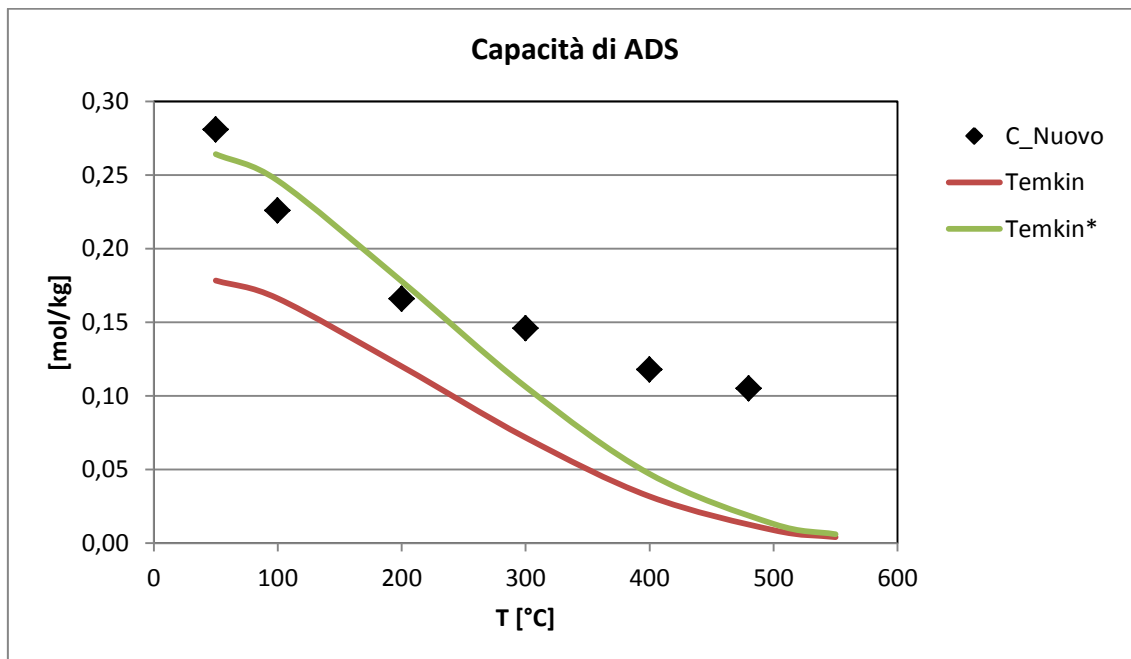


Figura 4.37. Confronto tra capacità di adsorbimento del catalizzatore C_Nuovo e cinetica tipo Temkin [Lietti, 1997] (C_Nuovo: simboli, Temkin-type: linea rosa, e Temkin-type modificato : linea verde)

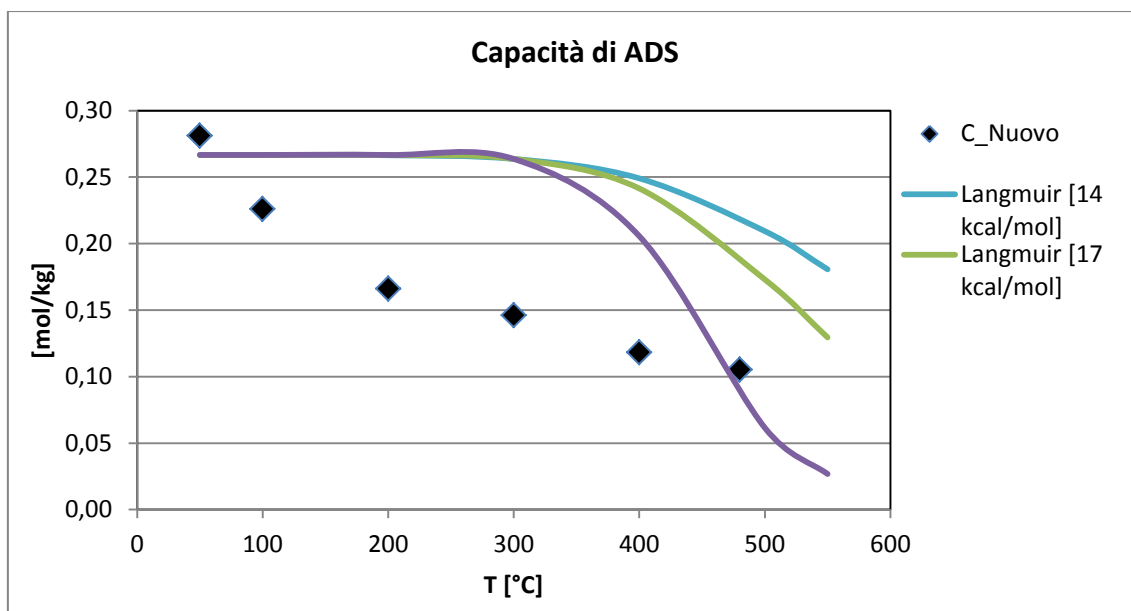


Figura 4.38. Effetto dell'isoterma Langmuir sulla capacità di adsorbimento vs T

Abbiamo quindi riscalato la correlazione di Lietti et al. [1997], assumendo una più elevata capacità totale, pari a 400 mol/m^3 , ottenendo così la curva continua rappresentata in Figura 4.37 (Temkin*: linea verde). L'accordo è molto buono nel campo delle temperature inferiori a 300°C ; si osservi che anche lo studio di Lietti, et al. [1997], aveva preso in esame un campo di medie temperature $200\text{-}350^\circ\text{C}$, mentre le misure qui ottenute coprono un campo di temperatura molto più esteso sia alle basse, sia alle alte temperature.

L'estensione della relazione di equilibrio anche a basse temperature appare molto soddisfacente; la relazione di equilibrio tende invece a sottostimare fortemente le misure di capacità alle alte temperature. Al di sopra dei 300°C , le misure di capacità si fanno molto meno sensitive all'aumento di temperatura, la qual cosa porterebbe a ritenere che l'energetica dei siti che ancora adsorbono NH_3 alle alte temperature sia diversa dall'energetica dei siti che adsorbono a più basse temperature.

Anche Lietti et al. [1997] già rilevavano un certo grado di in accuratezza dell'ipotesi di adsorbimento tipo Temkin alle alte temperature; veniva infatti ipotizzato che alle alte temperature fossero coinvolti siti acidi forti sostanzialmente omogenei.

Considerando la modalità con cui le misure sono state raccolte (con una fase di desorbimento isoterma e una di desorbimento TPD), sappiamo che al di sopra dei 300°C il contributo all'adsorbimento è stato circa costante e rilevato poi dal solo desorbimento isoterma. Osserviamo poi che la capacità di adsorbimento di NH_3 rilevata per desorbimento TPD è stata invece fortemente dipendente dalla temperatura.

I due contributi sono riproposti nelle figure 4.39 e 4.40. Il contributo rilevato dal desorbimento isoterma è stato confrontato con una relazione di equilibrio tipo Langmuir con ΔH di adsorbimento di -17 kcal/mol . La capacità del catalizzatore rilevata dal desorbimento in programmata di temperatura è stato invece confrontato con la correlazione di Lietti et al. [1997]. In entrambi i casi i calcoli di equilibrio sono stati fatti assumendo una capacità per i singoli contributi di 200 mol/m^3 .

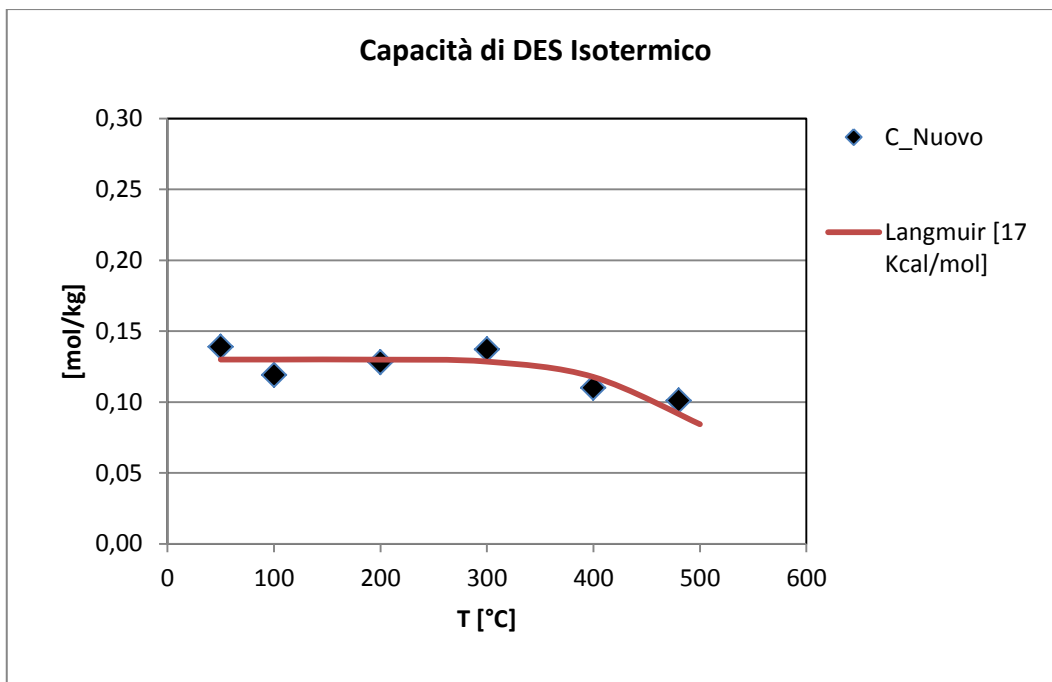


Figura 4.39. Capacità di desorbimento isotermico del catalizzatore C_Nuovo vs T

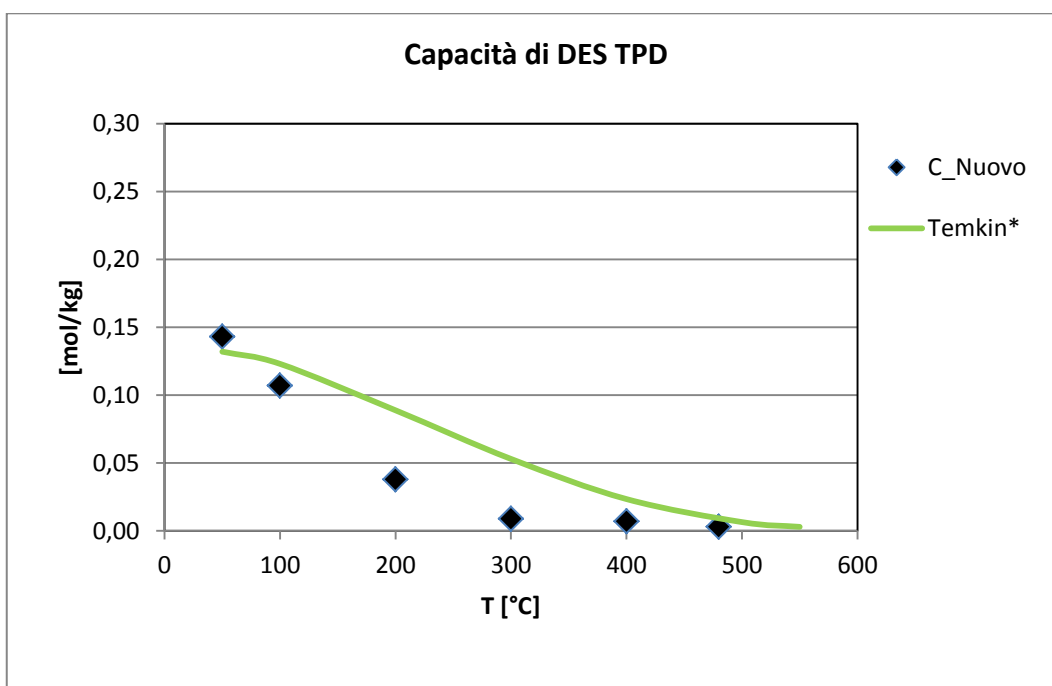


Figura 4.40. Capacità di desorbimento a programmata di temperatura del catalizzatore C_Nuovo vs T

Il confronto sembra rilevare, proprio come ipotizzato da Lietti et al. [1997] che alle alte temperature solo siti energeticamente molto stabili adsorbono NH_3 , con

un'energia di legame pressoché uniforme. Questi stessi siti sono naturalmente disponibili all'adsorbimento anche a temperature inferiori e sembrano essere "titolati" dal processo di desorbimento isoterma.

Il contributo addizionale evidenziato dal desorbimento in programmata di temperatura è invece più in linea con una distribuzione dei calori di adsorbimento; è infatti fortemente sensitivo alla temperatura, in analogia ad una isoterma tipo Temkin. Questo contributo potrebbe essere associato ai siti meno energeticamente forti, nei quali, proprio per la minore energia di desorbimento, la velocità di desorbimento è modesta così che il processo di "svuotamento" dei siti beneficia dell'incremento di temperatura del reattore.

Riprendiamo ora il confronto fra catalizzatori C_Nuovo, C-1500 e C_35000 già riportato in Figure 4.34.

Considerando la capacità associata ai siti energeticamente più forti e titolata dal desorbimento isoterma, sembra di poter evidenziare che in tutti e tre i sistemi questo contributo ha una dipendenza dalla temperatura modesta e pertanto associabile a siti fra loro omogenei. Le capacità stanno fra loro nell'ordine:

$$C-1500 \leq C\text{-Nuovo} < C-35000$$

La maggiore capacità del catalizzatore più invecchiato è probabilmente associabile al suo più elevato contenuto di zolfo e altri elementi (ad esempio alluminosilicati) che potrebbero aver aumentato l'acidità del supporto. Per quanto riguarda il catalizzatore invecchiato 1500 ore rileviamo che la sua capacità (rilevata dal desorbimento isoterma) è sostanzialmente simile a quella del catalizzatore Nuovo. Se ne differenzia solo alle più alte temperature, oltre i 400°C, dove la misura potrebbe essere meno precisa.

Considerando invece il contributo di capacità, reso poi disponibile dal desorbimento in programmata (che associamo a siti energeticamente meno favoriti), questo appare invece sostanzialmente identico sui tre sistemi catalitici, ovvero:

$$C-1500 = C\text{-Nuovo} = C-35000$$

CONCLUSIONI

In questo lavoro abbiamo esaminato catalizzatori SCR commerciali testati in centrali a carbone per 1500 ore (C_1500) e in centrale di co-combustione a 35000 ore (C_35000). Era noto il grado di disattivazioni dei catalizzatori rispetto al catalizzatore fresco nella reazione SCR-DeNOX (di $\frac{1}{2}$ per il catalizzatore aged 1500 ore e di $\frac{1}{3}$ per il catalizzatore aged 35.000 ore).

Abbiamo intrapreso un studio di caratterizzazione per meglio comprendere la natura della disattivazione e abbiamo riscontrato che:

- Le misure XRD non hanno evidenziato né cambiamenti nella struttura cristallina del supporto né perdita di dispersione del V;
- Le misure BET e di porosimetria a Hg hanno evidenziato che sul catalizzatore invecchiato 1500 ore non ci sono state perdite di area superficiale, mentre nel catalizzatore invecchiato 35000 ore ce stata una parziale riduzione di area superficiale (da 53,1 m²/g nel catalizzatore C_Nuovo e C_1500 a 44,8 m²/g per il catalizzatore C_35000);
- Le immagini SEM evidenziano una erosione della superficie della parete catalitica per i catalizzatori con una diminuzione dello spessore di parete significativa; inoltre, la foto SEM del catalizzatore aged C_35000 mostrano che la superficie si appresenta più "levigata" se messo a confronto con quella del C_1500;
- Le misure SEM-EDX hanno evidenziato un accumulo di cenere sulla superficie del catalizzatore aged C_35000 (composto principalmente da Si, Al, S e Ca). Un parziale accumulo degli stessi elementi è stato visualizzato sulla superficie del catalizzatore C_1500.

In letteratura i fenomeni di aging dei catalizzatori SCR vengono tipicamente associati a perdita di capacità di adsorbimento di NH₃, per la deposizione di metalli alcalini e alcalino-terrosi che diminuirebbero l'acidità superficiale e le proprietà redox del V. Sono state pertanto eseguite misure di adsorbimento/desorbimento di NH₃ per verificare l'effetto del aged sulla capacità di adsorbimento di ammoniaca nei

catalizzatori in esami. I risultato delle misure hanno evidenziato una forte eterogeneità della superficie dei catalizzatori. Abbiamo distinto due contributi all'adsorbimento di NH_3 , un contributo (titolato dal desorbimento in TPD) è caratterizzato da una isoterma di adsorbimento di tipo Temkin e un altro contributo (titolato dal desorbimento isoterma) appare energeticamente omogeneo e è associabili pertanto ad una isoterma di tipo Langmuir. Confrontando le misure sui tre catalizzatori, abbiamo evidenziato che la quota di adsorbimento di NH_3 che desorbe in programmata di temperatura (TPD) è pressoché identica nei tre catalizzatori. Rileviamo invece differenze nella capacità di adsorbimento del tipo Langmuir. Tale capacità è maggiore nel catalizzatore C_35000 e sembra riconducibile ad una maggiore acidità del supporto probabilmente legata al più elevato contenuto di zolfo.

L'evidenza circa l'eterogeneità è completamente congruente con studi precedenti di letteratura.

La perdita di attività non è quindi riconducibile ad una perdita di capacità di adsorbimento di NH_3 come sostenuto in letteratura. Le cause della disattivazione saranno ricercate in studi futuri nell'eventuale effetto del aging sulla proprietà redox del V.

BIBLIOGRAFIA

- AMIRIDIS M.D., Wachs I.E., Deo G., Jehng J.M., Kim D.S.. "Reactivity of V₂O₅ Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃: Influence of Vanadia Loading, H₂O, and SO₂", in *Journal of Catalysis*, 161 (1996), 248.
- BLANCO J., Avila P., Barthelemy C., Bahamonde A., Odriozola J.A., Garcia de la Banda J.F., Heinemann H.. "Influence of phosphorus in vanadium-containing catalysts for NOx removal", in *Applied Catalysis*, 55 (1989), 151.
- Chen J.P., Yang R.T.. "Mechanism of poisoning of the V₂O₅/TiO₂ catalyst for the reduction of NO by NH₃", in *Journal of Catalysis*, 125 (1990), 411-412.
- Chen J.P., Buzanowski M.A., Yang, R.T., Cichanowicz J.E.. "Deactivation of the Vanadia Catalyst in the Selective Catalytic Reduction Process", in *Journal of the Air e Waste Management Association*, 40 (1990), 1403-1407.
- Chen J.P., Yang R.T.. "Role of WO₃ in mixed V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia", in *Applied Catalysis A: General*, 80 (1992), 135.
- Chen J.P.. "The de-NOx technology in the power plant – Selective catalytic reduction", in *Beijing: China Electric Power Press*, (2008).
- Colombo M., Koltsakis G., Nova I., Tronconi E.. "Modelling the ammonia adsorption-desorption process over an Fe-zeolite catalyst for SCR automotive applications", in *Catalysis Today*, 188 (2012), 42-47.
- Comissão de Catálise. "Manual de Catálise", in *IBP Rio de Janeiro _ Brasil*. (1984), 90.
- Fernandes D.M., Neto A.A., Cardoso M.J.B., Zotin F.M.. "Commercial automotive catalysts: Chemical, structural and catalytic evaluation before and after aging", in *Catalysis Today*, 133-135 (2008), 574-581.
- Forzatti P.. "Present status and perspectives in de-Nox SCR catalysis", in *Applied Catalysis A: General*, 222 (2001), 221-229.
- Grossale A., Nova I., Tronconi E.. "Study of a Fe-zeolite-based system as NH₃-SCR catalyst for diesel exhaust aftertreatment", in *Catalysis Today*, 136 (2008), 19-21.

- Guo X., C. Bartholomew C., Hecker W., Baxter L.I.. "Effects of sulfate species on V₂O₅/TiO₂ SCR catalysts in coal and biomass-fired systems", in *Applied Catalysis B: Environmental*, 92 (2009), 30.
- Jiang Y., Gao X, Zhang Y., Wu W., Luo Z., Cen K.. "Effect of KCl on the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Vanadia-Based Catalysts for Biomass Combustion", in *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33 (2014), 390-394.
- Kamata H., Yukimura A.. "Catalyst aging in a coal combustion flue gas for mercury oxidation", in *Fuel Processing Technology*, 104 (2012), 295-296.
- Kleemann M., Elsener M., Koebel M., Wokaum A.. "Investigation of the ammonia adsorption on monolithic SCR catalysts by transient response analysis", in *Applied Catalysis B: Environmental*, 27 (2000), 231.
- Kling A., Andersson C., Myringer A., Eskilsson D., Järas S.G.. "Alkali deactivation of high-dust SCR catalysts user for NO_x reduction exposed to flue gas from 100 MW-scale biofuel and peat fired boilers: Influence of flue gas composition", in *Applied Catalysis B: Environmental*, 69 (2007), 240.
- Lietti L., Forzatti P., Ramis G., Busca G., Bregani F.. "Potassium Doping of Vanadia/Titania de-NO_xing Catalysts: Surface Characterization and Reactivity Study", in *Applied Catalysis B: Environmental*, 3 (1993), 13.
- Lietti L., Nova I., Camutti S., Tronconi E., Forzatti P.. "Dynamics of the SCR-DeNO_x Reaction by the Transient-Response Method", in *AIChE Journal*, 43 (1997), 2559.
- Lietti L., Nova I., Tronconi E., Forzatti P.. "Transient kinetic study of the SCR-DeNO_x reaction", in *Catalysis Today*, 45 (1998), 85-87.
- Lietti L., Nova I., Ramis G., Dall'Acqua L., Busca G., Giamello E., Forzatti P., Bregani F.. "Characterization and Reactivity of V₂O₅-MoO₃/TiO₂ De-NO_x SCR Catalysts", in *Journal of Catalysis*, 187 (1999), 419.
- Matsuda, S., Kamo, T., Kato A., Nakajima F.. "Deposition of ammonium bisulfate in the selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia", in *Ind. Chem. Prod. Res. Develop.*, 21 (1982), 48.
- Nova I., Lietti L., Tronconi E., Forzatti P.. "Dynamics of SCR reaction over a TiO₂-supported vanadia-tungsta commercial catalyst", in *Catalysis Today*, 60 (2000), 73.
- Nova I., Lietti L., Tronconi E., Forzatti P.. "Transient response method applied to the kinetic analysis of the DeNO_x-SCR reaction", in *Chemical Engineering Science*, 56 (2001), 1229-1232.
- Nova I., Dall'Acqua L., Lietti L., Giamello E., Forzatti P.. "Study of thermal deactivation of a de-NO_x commercial catalyst", in *Applied Catalysis*, 35 (2001), 31-42.
- Ozkan U.S., Kumthkar M.W., Cai Y.P.. "Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide over Vanadia/Titania Catalysts: Temperature-Programmed Desorption and Isotopically Labeled Oxygen-Exchange Studies", in *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994), 2924.

- Peng Y., Li J., Huang X., Li X., Su W., Sun X., Wang D., Hao J.. "Deactivation Mechanism of potassium on the V₂O₅/CeO₂ Catalysts for SCR Reaction: Acidity, Reducibility and Adsorbed-NO_x", in *Environmental Science & Technology*, 48 (2014), 4515-4516.
- Ramis G., Busca G., Bregani F., Forzatti P.. "Fourier transform-infrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen dioxide and ammonia on vanadia-titania and mechanism of selective catalytic reduction", in *Applied Catalysis*, 64 (1990), 259.
- Ramis G., Busca G., Bregani F., Forzatti P.. "An FT-IR Study of the Reaction of NO with Adsorbed Ammonia on the Surface of Vanadia-Titania DeNO_x in Catalysts", in *Catal. Sci. Tech*, 1 (1991), 189.
- Ramis G., Busca G., Forzatti P., Cristiani C., Lietti L., Bregani F.. "Characterization of Tungsta-Titania Catalysts", in *Langmuir*, 8 (1992), 1744.
- Schneider H., Tschudin S., Schneider M., Wokaun A., Baiker A.. "In Situ Diffuse Reflectance FTIR Study of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over Vanadia-Titania Aerogels", in *J. Catal.*, 5 (1994), 147.
- Svachula J., Alemany L.J., Ferlazzo N., Forzatti P., Tronconi E., Bregani F.. "Oxidation of SO₂ to SO₃ over honeycomb DeNO_xing catalysts", in *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993), 826.
- Shang X.S., Shen J.S., Zhao J.P., Zhang F.W., Xu Y., Xu Q.. "Discussion on the deactivation of SCR denitrification catalyst and its reasons", in *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 39 (2011), 465-470.
- Topsoe N.Y.. "Characterization of the Nature of Surface Sites Vanadia/Titania Catalysts by FTIR", in *Journal of Catalysis*, 128 (1991), 449.
- Topsoe N.Y., Topsoe H., Dumesic J.H.. "Vanadia/Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitric-Oxide by Ammonia: I. Combined Temperature-Programmed *in-Situ* FTIR and On-line Mass-Spectroscopy Studies", in *Journal of Catalysis*, 151 (1995), 226 e 241.
- Tronconi E., Forzatti P., Gomes Martin J.P., Malloggi S.. "Selective catalytic removal of NO_x: A mathematical model for design of catalyst an reactor", in *Chemical Engineering Science*, 47 (1992), 2401-2402.
- Tronconi E., Forzatti P.. "Adequacy of lumped parameter models for SCR reactors with monolith structure", in *AIChE Journal*, 38 (1992), 201.
- Tronconi E.. "Interaction between chemical kinetics and transport phenomena in monolithic catalysts", in *Catalysis Today*, 34 (1997), 421.
- Tronconi E., Beretta A.. "The role of inter- and intra- phase mass transfer in the SCR-DeNO_x reaction over catalysts of different shapes", in *Catalysis Today*, 52 (1999), 249-250.

- Tronconi E., Nova I., Ciardelli C., Chatterjee D., Weibel M.. "Redox features in the catalytic mechanism of the 'standard' and 'fast' NH₃SCR of NO_x over a V-based catalyst investigated by dynamic methods", in *Journal of Catalysis*, 245 (2007), 1-10.
- Wilken N.. "Ammonia Selective Catalytic Reduction: Stability, Kinetics and Characterization", in Thesis for the degree of doctor of philosophy, (2013), 33-43.
- Wu X., Yu W., Si Z., Weng D.. "Chemical deactivation of V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR catalyst by combined effect of potassium an chloride", in *Font. Environ. Sci. Eng*, 7 (2013), 420-427.
- Xi Y., Ottinger N.A., Liu Z.G.. "Effect of Hydrothermal Aging on the Catalytic Performance and Morphology of a Vanadia SCR Catalyst", in *SAE International Paper*, 2013-01-1079.
- Xi Y., Ottinger N.A., Liu Z.G.. "New insights into sulfur poisoning on a vanadia SCR catalyst under simulated diesel engine operating conditions", in *Applied Catalysis B: Environmental*, 160-161 (2014), 1-2.
- Yu Y., He C., Chen J., Meng X.. "Deactivation mechanism of de-NO_x catalyst (V₂O₅-WO₃/TiO₂) used in coal fired power plant", in *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 40 (2012), 1359-1365.
- Zheng Y., Jensen A.D., Johnsson J.E.. "Laboratory Investigation of Selective Catalytic Reduction Catalysts: Deactivation by Potassium Compounds and Catalyst Regeneration", in *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004), 941-942.
- Zheng Y., Jensen A.D., Johnsson J.E.. "Deactivation of V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalyst at a biomass-fired combined heat and power plant", in *Applied Catalysis B: Environmental*, 60 (2005), 253.
- Zheng Y., Jensen A. D., Johnsson J. E., Thogersen J.R.. "Deactivation of V₂O₅-WO₃-TiO₂ SCR catalyst at biomass fired power plants: Elucidation of mechanisms by lab- and pilot-scale experiments", in *Applied Catalysis B: Environmental*, 83 (2008), 186.