



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone

Carlo Giorgio Visconti, Pio Forzatti



Report RdS/2011/242

STUDI E SPERIMENTAZIONE DEL PROCESSO DI PRODUZIONE DI COMBUSTIBILI LIQUIDI DA
CARBONE

Carlo Giorgio Visconti, Pio Forzatti (Politecnico di Milano, Dipartimento di Energia)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA



ACCORDO DI PROGRAMMA

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO - ENEA

ATTIVITÀ DI RICERCA E SVILUPPO DI INTERESSE GENERALE

PER IL SISTEMA ELETTRICO NAZIONALE

PIANO ANNUALE DI REALIZZAZIONE TERZA ANNUALITÀ

Progetto 2.2. “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

RAPPORTO TECNICO

**Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili
liquidi da carbone**

Unità emittente: Politecnico di Milano – Dipartimento di Energia

Classificazione: a cura di ENEA

Distribuzione: USO PUBBLICO

Data: 30 Settembre 2011

Elaborato: Dr. Ing. Carlo Giorgio Visconti, Prof. Pio Forzatti

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”**Rapporto Tecnico** “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”**INDICE**

Premessa.....	4
TASK 1	6
1.1. Introduzione	6
1.2. Processi CTL indiretti	14
1.3. Commenti.....	29
1.4. Bibliografia	30
TASK 2	32
2.1 Introduzione	32
2.2 Impianto di laboratorio.....	33
2.2.1 PID Eng&Tech.....	33
2.2.2 Altamira Instrument	41
2.2.3 Raccomandazioni.....	43
2.3 Sistema analitico	43
TASK 3	45
3.1 Introduzione	45
3.2 Materiali utilizzati	45
3.3 Metodi impiegati.....	46
3.3.1 Preparazione dei catalizzatori	46
3.3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori	49
3.4 Risultati	51
3.4.1 Caratterizzazione dei catalizzatori	51
3.5. Bibliografia	59
TASK 4	61

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

4.1 Introduzione	61
4.2 Procedure sperimentali.....	61
4.2.1 Layout di impianto.....	61
4.2.2 Caricamento del Reattore.....	65
4.2.3 Prova di tenuta	66
4.2.4 Avviamento e Start-up	66
4.2.5 Prelievo dei prodotti e analisi cromatografiche	67
4.3 Risultati	75
4.4 Conclusioni	82

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

Premessa

Il Ministero dello Sviluppo Economico ed ENEA hanno stipulato in data 2 agosto 2010 un Accordo di Programma in base al quale è concesso il contributo finanziario per l’esecuzione delle linee di attività del Piano Triennale della Ricerca e Sviluppo di Interesse Generale per il Sistema Elettrico Nazionale.

Il presente report tecnico si riferisce al Piano Annuale di Realizzazione 2008-2009, per quanto attiene all’Area “Produzione di energia elettrica e protezione dell’ambiente”, tematica di ricerca “Cattura e sequestro della CO₂”, obiettivo “A3 Analisi del processo Coal To Liquid”, relativo al progetto “Studi sull’utilizzo pulito dei combustibili fossili, cattura e sequestro dello CO₂”.

In particolare, in questo report sono descritte le attività condotte presso il Laboratorio di Catalisi e Processi Catalitici del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano secondo quanto definito nel contratto di ricerca stipulato tra ENEA e Politecnico di Milano.

La cornice all’interno della quale sono state svolte le attività è rappresentata dallo sviluppo di un processo di produzione energetica da carbone intrinsecamente pulito, caratterizzato da una più elevata efficienza di conversione energetica e in grado di abbattere il costo dei sistemi di trattamento dei gas esausti rispetto ai processi convenzionali.

Più nello specifico, le attività hanno coinvolto l’analisi di possibili soluzioni tecnologiche per la valorizzazione del carbone del Sulcis. Tra queste, l’attenzione è stata focalizzata sui processi di liquefazione indiretta, ovvero quelli in cui il carbone viene convertito chimicamente in prodotti liquidi (processi CTL, Coal to Liquid) sfruttando come intermedio il gas di sintesi. Nell’ambito di tali processi, che generalmente coinvolgono la produzione di gas di sintesi e la sua successiva conversione in combustibili liquidi/liquefacibili, l’attenzione è stata focalizzata sui processi di conversione del gas di sintesi, che tecnologicamente rappresentano l’aspetto più delicato nei processi CTL.

Come da contratto di ricerca Politecnico di Milano-Enea, l’attività di ricerca è stata svolta seguendo le seguenti linee guida:

1) Analisi critica di letteratura per l’identificazione dei processi di interesse per la valorizzazione del carbone del Sulcis

Durante questo task è stata eseguita un’approfondita analisi della letteratura scientifica e brevettuale, al fine di identificare i processi attualmente proposti per la liquefazione del gas di sintesi prodotto da carbone. Questa ricerca si è conclusa con l’individuazione dei processi potenzialmente adatti alla valorizzazione del carbone del Sulcis.

2) Progettazione di massima di un set-up sperimentale per condurre le attività di ricerca e acquisizione preliminare di alcune apparecchiature

Tenendo conto del processo selezionato nel precedente punto, è stata svolta un’attività di progettazione di dettaglio volta alla definizione del layout di un impianto sperimentale su scala di laboratorio. La progettazione è stata condotta in maniera tale da mantenere il disegno dell’impianto il più flessibile possibile, così da poter investigare, ad esempio, più di uno dei processi di liquefazione disponibili, operando sotto pressione, alle temperature di interesse.

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

3) Reperimento di eventuali catalizzatori commerciali e/o sintesi di materiali catalitici adatti al processo/ai processi identificati e caratterizzazione preliminare

Per il processo identificato al punto 1 come di maggiore potenziale è stata verificata la possibilità di reperire catalizzatori commerciali. Sono stati inoltre sintetizzati materiali catalitici rappresentativi sfruttando tecniche classiche di impregnazione (wet impregnation, incipient wetness impregnation) e coprecipitazione. I materiali catalitici commerciali reperiti e quelli sintetizzati sono stati sottoposti ad un processo di caratterizzazione fondamentale.

4) Attività sperimentale su scala da laboratorio

Per lo stesso processo di cui al punto 3 sono state effettuate presso i laboratori del Politecnico di Milano attività sperimentali che hanno avuto come oggetto l’analisi preliminare della reattività di uno dei sistemi catalitici sintetizzati al precedente punto 3. A tal fine si è operato in un reattore a letto fisso caricato con 3 g di catalizzatore, al quale è stata alimentata una miscela di CO e H₂ con una composizione simile a quella del syngas proveniente dalla gassificazione di carbone del Sulcis.

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

TASK 1

Analisi critica di letteratura per l’identificazione dei processi di interesse per la valorizzazione del carbone del Sulcis

1.1. Introduzione

Fino agli ultimi decenni del diciannovesimo secolo il carbone rappresentò la fonte energetica primaria in tutto il mondo. In ambito europeo, ad esempio, la Germania poggiava i propri bisogni energetici quasi interamente su questa materia prima. Essa era impiegata sia come fonte di riscaldamento domestico e industriale, sia come combustibile per l’industria civile e per i settori militari, in particolare la marina.

I primi decenni del ventesimo secolo segnarono la transizione del mercato energetico mondiale dal carbone al petrolio. Da un lato lo sviluppo del settore dei trasporti e dall’altro la crescita industriale unita ad una sempre maggiore urbanizzazione, resero infatti necessaria la produzione di carburanti liquidi quali benzina e gasolio, caratterizzati da un elevato contenuto energetico specifico e da una maggiore compatibilità ambientale rispetto al carbone.

E’ in questo contesto che trovarono sviluppo, soprattutto in paesi ricchi di carbone ma poveri di petrolio come la Germania, tecnologie per la produzione di combustibili liquidi sintetici.

Tra le diverse alternative proposte nei primi anni del novecento, due furono quelle che si imposero a livello mondiale. A Friedrich Bergius si deve il processo di idrogenazione del carbone ad alta pressione, altresì noto come liquefazione del carbone, sviluppato fra il 1910 e il 1925. Una decade dopo Bergius stesso, in collaborazione con Franz Fischer e Hans Tropsch, presso il Kaiser–Wilhelm Institute for Coal Research (KWI) ideò una tecnologia di conversione del carbone in miscele di idrocarburi, ad oggi conosciuta come sintesi di Fischer – Tropsch (in seguito anche FTS, Fischer-Tropsch Synthesis).

In realtà, i primi sviluppi della FTS, risalgono agli anni appena successivi al 1910, quando la Badische Anilin-und Soda-Fabrik (BASF) stava studiando l’attività di diversi catalizzatori nella conversione di miscele di CO e H₂. Fu proprio la BASF, infatti, a brevettare nel 1913 un processo di idrogenazione catalitica (riduzione) del monossido di carbonio condotto in eccesso di CO (rapporto CO/H₂ pari a due), alla temperatura di 300 – 400°C e alla pressione di 120 atm, con catalizzatori a base di cerio, cobalto, molibdeno o ossidi metallici promossi con metalli alcalini (come l’idrossido di sodio), in grado di produrre una miscela di idrocarburi, alcoli, chetoni e acidi.

Negli anni a seguire e fino all’avvento del primo conflitto bellico mondiale, molti studi vennero condotti anche sulla riduzione del monossido di carbonio in presenza di un catalizzatore a base

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

di ferro promosso con alcali, a temperature comprese fra i 400 e i 450°C e a pressioni comprese fra le 100 e le 150 atmosfere.

I prodotti della sintesi condotta ad alta pressione, denominati “synthol”, erano miscele complesse, costituite principalmente da alcoli, aldeidi e acidi grassi. Molto poco abbondanti erano, tuttavia, gli idrocarburi prodotti dal processo.

Fischer e Tropsch, con l’obiettivo di ottenere dalla sintesi quanti più alcani possibili, osservarono che il contenuto di specie ossigenate nei prodotti poteva essere ridotto abbassando la pressione; sotto le 7 atmosfere, in particolare, il prodotto della sintesi era essenzialmente un olio paraffinico. La velocità di reazione, tuttavia, scendeva rapidamente con la pressione. Fu così che, nel tentativo di sviluppare un processo a bassa pressione ma ad elevata conversione di syngas, i due ricercatori tedeschi svilupparono un catalizzatore più attivo, costituito da una miscela di ferro e cobalto.

Questo momento segnò la vera nascita della reazione di Fischer-Tropsch; per la prima volta, infatti, venne individuata la via per ottenere una miscela ad elevato contenuto idrocarburico, contenente tutte le paraffine comprese fra l’etano e le cere a partire da miscele CO e idrogeno, definite gas di sintesi (syngas) proprio da Fischer e Tropsch.

L’avvento della prima guerra mondiale segnò la prima temporanea interruzione dello sviluppo della FTS. Gli interessi della BASF, infatti, si spostarono in questo periodo verso la sintesi di metanolo ed ammoniaca.

La spinta bellica dovuta all’ingresso della Germania nella seconda guerra mondiale segnò, al contrario, la ripresa del processo di sviluppo della sintesi, portando le maggiori società chimiche tedesche, come la Ruhrchemie e il “gruppo” IG Farben, a soddisfare le necessità energetiche del paese realizzando tra il 1930 e il 1945 dodici impianti di liquefazione del carbone e nove impianti Fischer-Tropsch.

Il cresciuto fabbisogno di combustibili liquidi, infatti, portò i colossi chimici tedeschi a investire sui processi in grado di produrre benzine e gasoli sintetici partendo da carbone e da coke.

La maggior diffusione degli impianti di idrogenazione del carbone rispetto agli impianti Fischer-Tropsch fu legata, in prima istanza, alla disponibilità di un catalizzatore resistente all’avvelenamento da zolfo (elemento presente in grandi quantità nel carbone) solo per la reazione di liquefazione e, in secondo luogo, al brevetto della BASF (allora facente parte della IG Farben) di fine anni ‘20 di un rivoluzionario processo di liquefazione del carbone bistadio e bifase (liquido-vapore).

In questi anni, i due processi furono complementari dal punto di vista della produzione: mentre la FTS, infatti, permise alla Germania di produrre notevoli quantità di oli lubrificanti, cere e benzine di bassa qualità (da usare come combustibili per riscaldamento), la liquefazione del carbone garantì al paese, per tutta la durata del secondo conflitto mondiale ed oltre, l’approvvigionamento di ottime benzine per l’aviazione e per i motori a ciclo otto.

Indubbiamente anche l’elevata qualità delle benzine da idrogenazione del carbone contribuì a far sì che i processi di liquefazione vennero maggiormente sviluppati e studiati negli anni ‘30 e

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

„40. Ciononostante a livello mondiale furono numerosi gli impianti Fischer-Tropsch realizzati. Ne sono un esempio gli impianti realizzati in Francia, Giappone e Cina durante il secondo conflitto mondiale.

Alcuni report risalenti al 1938, ad esempio, citano l’esistenza di due impianti per la FTS in Giappone, ciascuno con una capacità di 150000 tonnellate per anno. Altri riportano gli studi condotti in Gran Bretagna su impianti pilota negli anni a cavallo delle due guerre mondiali, adoperando catalizzatori a base di cobalto e miscele di syngas con elevato rapporto CO/H₂.

Anche l’Italia, insieme a Australia, Scozia, Spagna e Canada contribuì allo sviluppo della FTS.

Il ventennio 1930-40 fu molto produttivo dal punto di vista degli sviluppo della FTS anche negli USA: risalgono a questi anni, infatti, anche i primi studi compiuti oltreoceano sulla sintesi di combustibili liquidi a partire da gas naturale. I risultati non tardarono a venire: nei primi anni ‘40 gli americani riuscirono a sintetizzare benzina a costi non di molto superiori a quelli che, qualche anno più tardi (nel secondo dopoguerra) sarebbero stati necessari per ottenere combustibili liquidi a partire dal greggio. Il basso costo del gas naturale (9-15 centesimi di dollaro per metro cubo), infatti, permise di ridurre enormemente la percentuale del prezzo finale della benzina legata alla produzione di gas di sintesi.

Sospinta da tali risultati, nel 1948 la compagnia statunitense Kellogg, dopo aver raccolto per alcuni anni dati su impianti pilota FT con reattori di 4 e 10 centimetri di diametro, realizzò lo scale-up del processo FT da gas naturale fino a progettare un reattore commerciale a letto fluido circolante (CFB, circulating fluidized bed) lungo 13 metri. Il progetto, tuttavia, dovette essere inizialmente trascurato, a causa dell’aumento di costo del gas naturale nel secondo dopoguerra, che fece impennare i costi per la produzione di fuel sintetici.

Per ragioni di antieconomicità, vennero smantellati nel dopoguerra anche i 9 impianti per FTS esistenti in Germania, che, per tutto il periodo del conflitto bellico mondiale, avevano contribuito alla produzione di circa un quinto della benzina utilizzata in Germania.

Ciononostante l’interesse per la sintesi di Fischer-Tropsch rimase alto, in quanto la sensazione della popolazione scientifica mondiale era che il petrolio si sarebbe esaurito nel giro di pochi decenni.

Fu la Sasol, società petrolifera sudafricana, a prendere la rischiosissima decisione di realizzare, a metà degli anni „50, il primo impianto commerciale basato sulla tecnologia CFB brevettata dalla Kellog. Nel 1955, a Sasolburg, iniziò così ad operare il celebre impianto FT Sasol I, costituito da tre reattori in parallelo, due CFB e un FB (fixed bed) in grado di produrre cere, carburanti liquidi, gas da pipeline e chemicals.

Gli anni ‘60 furono caratterizzati dalla rivincita del petrolio sui carburanti sintetici, con il conseguente secondo temporaneo abbandono dei processi FT e di liquefazione del carbone.

L’embargo dell’OPEC del 1973 (riduzione del 5% della fornitura del greggio ai Paesi che appoggiavano Israele) e la conseguente crisi energetica mondiale (il prezzo del barile di petrolio passò dai 3 ai 9\$), uniti ai sempre più evidenti limiti della tecnologia nucleare, furono le cause principali che riaccessero l’interesse sui processi di sintesi di carburanti liquidi in tutto il pianeta.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

Ancora una volta fu la Sasol ad investire sul processo Fischer-Tropsch. Nel 1974 iniziò la costruzione, a Secunda in Sudafrica, di un impianto FT, detto Sasol II, con un reattore CFB tre volte e mezzo più grande dei reattori CFB dell’impianto Sasol I. Ancor prima che questo entrasse in funzione, Sasol estese il suo investimento e raddoppiò il progetto in corso d’opera aggiungendo all’impianto II un’unità identica, detta Sasol III. I due impianti, sviluppati per produrre etilene, benzina e gasolio, divennero operativi rispettivamente nel 1980 e nel 1982.

Dopo una nuova fase di stasi alla fine degli anni ‘80, gli anni ‘90 hanno visto rinascere l’interesse verso i processi di produzione di carburanti sintetici. In particolare, negli ultimi anni, la riscoperta della FTS si è inserita nell’ambito del vasto panorama dei processi di sfruttamento e valorizzazione di risorse energetiche non petrolifere in grado di produrre combustibili ecologicamente compatibili.

Oggi circa l’85% del fabbisogno energetico mondiale è soddisfatto da fonti fossili e pertanto non rinnovabili. L’incremento dei consumi da parte del mondo industrializzato, unito all’estremamente rapido sviluppo economico dei paesi asiatici e dell’America del sud e alla loro conseguente maggiore richiesta di combustibili fossili, ha indotto nell’ultimo decennio ad un celere e progressivo aumento nei consumi energetici del pianeta che non sembra destinato a calare nemmeno negli anni a venire. Alcune previsioni stimano un raddoppio della domanda energetica globale entro il 2050, indicando un passaggio del consumo energetico mondiale dagli attuali 12.8 a 28-35 TW entro i prossimi 45 anni. Altre calcolano che, confrontando l’ultimo trentennio dello scorso secolo con il primo del secolo corrente, l’aumento della produzione e dei consumi mondiali di energia sarà di oltre il 50%, come mostrato dalla Figura 1.1.

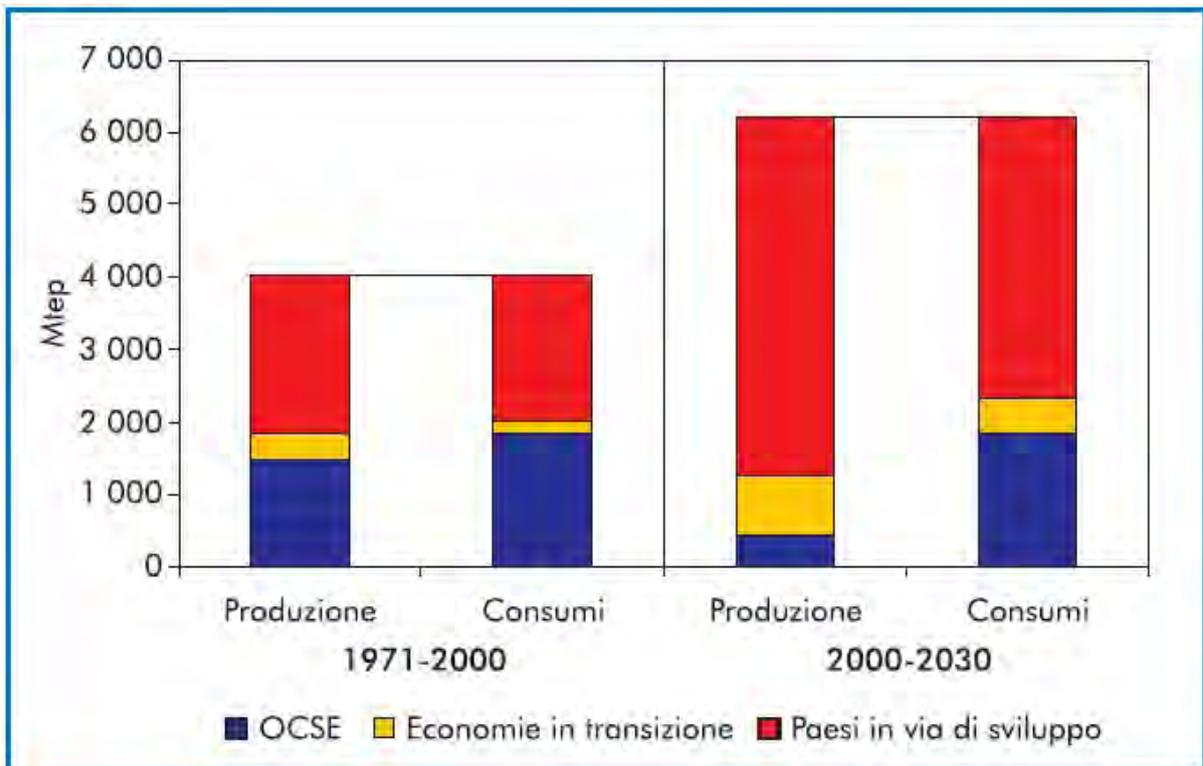


Figura 1.1: Produzione e consumi mondiali di energia, confronto fra l’ultimo trentennio del XX secolo e il primo del XXI

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

Per comprendere le ragioni dell’“enorme crescita dei consumi dei paesi in via di sviluppo, basti pensare che nella zona sud dell’Asia, in cui vive il 30% della popolazione mondiale e che oggi consuma solo il 10% dell’energia mondiale, è previsto un aumento dei consumi del 35% per decade nei prossimi decenni.

Come ovviare al rapido impoverimento delle risorse fossili e dove trovare gli addizionali 15-22 TW di energia per il prossimo futuro sono due problemi che hanno costituito e continuano a costituire una delle maggiori sfide dei primi anni del XXI secolo.

Dal punto di vista processistico l’orientamento moderno è quello di sviluppare nuove tecnologie che consentano di assecondare le tendenze del mercato energetico mondiale. Ciò non significa soltanto introdurre tecnologie sempre più efficienti che minimizzino la quota parte di energia persa, ma soprattutto significa spostare la richiesta di materia prima per l’industria energetica dal petrolio a fonti alternative.

Una rivoluzione dell’orientamento energetico attuale nel breve termine sembra però molto difficile visto che l’innovazione tecnologica richiede tempo per sviluppare soluzioni alternative al petrolio che siano sostenibili dal punto di vista ambientale ed economicamente attraenti. E’ opinione diffusa, infatti, quella secondo cui i combustibili fossili rimarranno almeno per altri 15-20 anni la principale fonte di energia in tutto il mondo industrializzato. Tra l’altro, l’energia massima ottenibile dalle fonti di energia non fossili ad oggi disponibili non è di molto maggiore rispetto ai 15-22 TW “che verranno a mancare”. Parallelamente al tentativo di migliorare l’efficienza energetica e al reperimento di nuove fonti non fossili da fruttare, dunque, una delle moderne tendenze è il tentativo di non sovraccaricare la richiesta di petrolio sfruttando le altre fonti fossili: il carbone e il gas naturale.

Se l’interesse verso i processi GTL è forte soprattutto da parte dei paesi Europei e degli Stati Uniti, che hanno accesso ad ingenti riserve di gas (molte delle quali definite “non convenzionali”), l’interesse verso i processi CTL, che resta fortissimo nella zona sud Africana, è assai rilevante negli Stati Uniti e sta diventando sempre più significativo soprattutto in Australia e tra le potenze emergenti come India e Cina che non dispongono di greggio, ma che posseggono ampie riserve di carbone e che prevedono nel giro di pochi anni di aumentare esponenzialmente i propri consumi di combustibili liquidi.

La situazione Italiana è articolata. Eni dispone di una serie di bacini di gas in zone remote, che potrebbero essere sfruttate applicando le tecnologie GTL. Per questo, da 15 anni, la Società è attiva nella ricerca e nello sviluppo di una tecnologia proprietaria. Tra le opzioni GTL, Eni ha scelto la sintesi di Fischer-Tropsch, che consente, accoppiato ad una qualsiasi tecnologia di produzione del gas di sintesi (generalmente lo steam reforming o il reforming autotermico) a monte, e ad un processo di hydrocracking a valle, di convertire il gas naturale in combustibili diesel ad elevato numero di cetano, senza zolfo né aromatici. Il processo sviluppato da Eni è stato sviluppato e ottimizzato mediante l’impiego di un’unità pilota (Figura 1.2) da 20 bpd realizzata presso la raffineria Eni di Sannazzaro de’Burgundi (PV), in marcia dal 2002.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

la tecnologia Enhanced Coal Bed Methane (ECBM) e in acquiferi confinati presenti al di sotto di tali giacimenti. Tale tecnologia, di cui un esempio è schematizzato in Figura 1.4, consente al tempo stesso di sequestrare la CO₂ nella parte più profonda dei giacimenti di carbone, che proprio per la sua collocazione non è coltivabile, consentendo l’estrazione congiunta del metano intrappolato in tali giacimenti, che viene spiazzato dalla CO₂ iniettata.

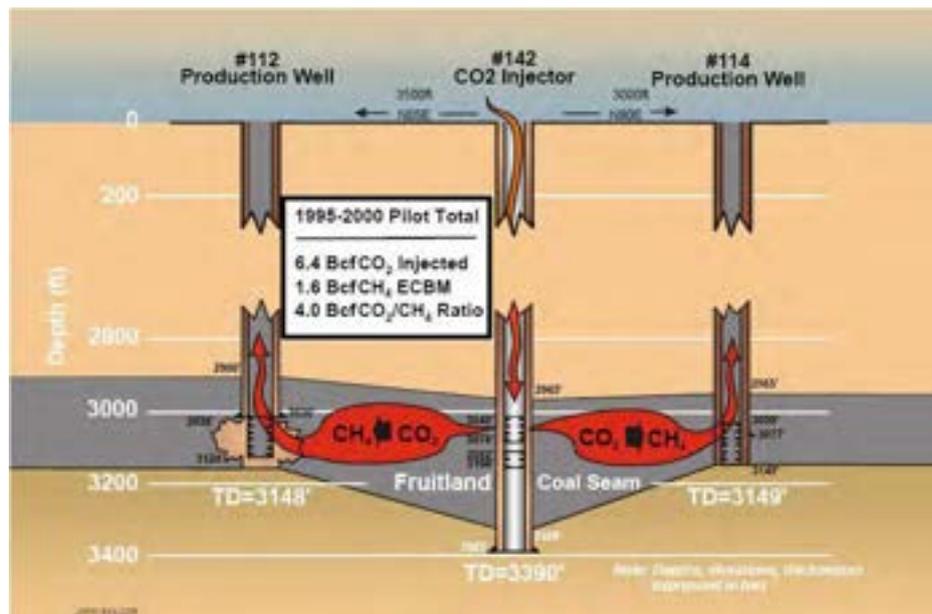


Figura 1.4: Schematizzazione della tecnologia ECBM

La domanda è allora: qual è la via migliore per la liquefazione del carbone? Va innanzitutto chiarito che la conversione del carbone in prodotti liquidi richiede l’aggiunta di idrogeno alla struttura organica “idrogeno deficiente” del carbone, così da romperla fino a produrre liquidi distillabili. Appurato ciò la liquefazione del carbone può essere condotta per via diretta (Direct Coal Liquefaction, DCL), ovvero trasformando in un unico step il carbone in prodotti liquidi, oppure per via indiretta (Indirect Coal Liquefaction), ovvero trasformando il carbone in prodotti liquidi mediante due o più step, che generalmente coinvolgono la gassificazione del carbone, e la successiva conversione del gas di sintesi così ottenuto nei prodotti desiderati.

Nel processo DCL (spesso indicato come processo Bergius) il carbone polverizzato viene idrogenato ad alta pressione (100-200 bar) e temperatura (400-450°C) in presenza di un solvente derivato anch’esso dal carbone. Si ottiene un liquido oleoso che viene ulteriormente raffinato e sottoposto a trattamenti di upgrading (cracking catalitico e hydrotreating) fino ad ottenere combustibili liquidi (prevalentemente benzina) adatti alla commercializzazione. Può essere impiegato un catalizzatore basato sui metalli dell’VIII gruppo della tavola periodica (Co, Fe, Ni), magari promosso con molibdeno per favorire le reazioni di idrogenazione. 1 tonnellata di carbone porta generalmente a 3 barili di distillato.

Nel processo ICL, invece, dopo un primo step di gassificazione del carbone, che porta alla sintesi della miscela di CO e H₂ (detta per l’appunto “gas di sintesi”), esistono molteplici vie

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

secondo cui è possibile procedere. Nel seguito di questo report tali vie verranno analizzate nel dettaglio, mettendone in luce vantaggi e svantaggi, in particolare in relazione allo sfruttamento di un gas di sintesi avente come composizione quella riportata in Tabella 1.1, ovvero quella ottenibile dal processo di gassificazione del carbone del Sulcis messo a punto da ENEA e Sotacarbo.

Tabella 1.1: Composizione chimica del gas di sintesi derivanti dalla gassificazione del carbone del Sulcis impiegando la tecnologia di gassificazione messa a punto da ENEA e Sotacarbo.

Specie	Frazione volumetrica
CO	31 %
CO ₂	2.5 %
H ₂	18 %
N ₂	43 %
CH ₄	3 %
H ₂ S	1.5 %
H ₂ O	11.8 %

Come si può vedere, il syngas ottenuto è infatti caratterizzato da un basso rapporto H₂/CO (0.55), e ciò, come sarà chiarito in seguito, lo rende più adatto per essere impiegato in alcuni specifici processi CTL, rispetto ad altri. A tal proposito si consideri la Tabella 1.2, che riporta il rapporto H/C per i prodotti che è possibile formare a partire da syngas

Tabella 1.2: Rapporto H/C e O/C dei principali prodotti ottenuti a partire dal syngas

Specie	H/C	O/C
Paraffine C _n H _{2n+2}	2-4	-
Olefine C _n H _{2n}	2	-
Alcoli C _n H _{2n+1} OH	2-4	0-1
Dimetiletere CH ₃ OCH ₃	3	0.5

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

Si nota che tutti i prodotti sono caratterizzati da un rapporto H/C maggiore o uguale a 2, il che rende necessario l’impiego di almeno 1 molecola di H₂ per ogni molecola di CO convertita (H₂/CO = 1). Va poi tenuto presente che, qualora il prodotto formato non contenga ossigeno, oppure ne contenga in rapporto inferiore all’unità, è necessario rimuovere dell’ossigeno in eccesso (essendo il rapporto O/C nel CO pari a 1). Ciò avviene, a seconda dei processi, formando H₂O e/o CO₂, il che, almeno nel caso dell’acqua, porta ad un ulteriore consumo di H₂.

1.2. Processi CTL indiretti

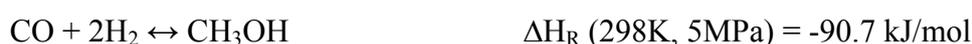
Come anticipato nel precedente paragrafo i processi per la conversione del carbone in combustibili liquidi per via indiretta (ovvero passando dal gas di sintesi) sono molteplici e portano alla formazione di prodotti diversificati. Nel prosieguo della trattazione tali processi verranno analizzati singolarmente, focalizzandosi nello specifico sullo *step* di conversione del gas di sintesi nel prodotto desiderato, che rappresenta lo stadio di interesse nell’ambito della presente ricerca.

1.2.1. Sintesi e utilizzo di metanolo e derivati

Il metanolo è uno dei 10 composti organici più importanti a livello industriale. Da esso si possono infatti eseguire molte sintesi di intermedi chimici come la formaldeide, il metil-*tert*-butil-etero (MTBE), l’acido acetico, il metil metacrilato, il dimetil tereftalato. Il metanolo può inoltre essere impiegato come solvente e come *gasoline extender*, ovvero come componente di blending per le benzine.

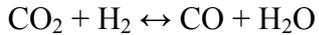
Il suo processo di sintesi a partire dal gas di sintesi in presenza di un catalizzatore eterogeneo (ZnO/Cr₂O₃) ad alta pressione (150-250 atm) e alta temperatura (300-350°C) è stato riportato per la prima volta nel 1921 in un brevetto francese ed è stato commercializzato pochi anni dopo dalla BASF. Un decennio dopo venne suggerito l’impiego del rame come metallo particolarmente attivo nel processo, specie se usato insieme a ZnO e stabilizzato con Al₂O₃, ma per giungere al suo impiego industriale si dovette aspettare fino agli anni ‘60 quando ci fu un’intensa attività di ricerca condotta dalla società ICI. Nacque così il processo oggi definito di bassa temperatura e pressione, essendo esercito a temperature almeno 100°C inferiori rispetto al processo BASF e con pressioni inferiori alle 100 atm. I catalizzatori Cu/ZnO/Al₂O₃ proposti da ICI sono ancora oggi i più usati su scala industriale.

La sintesi del metanolo può essere descritta tramite le seguenti stechiometrie:



Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”



$$\Delta H_R (298\text{K}, 5\text{MPa}) = -49.8 \text{ kJ/mol}$$

Il processo, complessivamente esotermico, è controllato dall’equilibrio termodinamico: la costante di equilibrio della reazione cresce al diminuire della temperatura, il che suggerirebbe di esercire il processo alle basse temperature. Questo fatto che si scontra però con la necessità opposta della cinetica chimica che invece, seguendo una legge di tipo *Arrhenius*, è accelerata e al crescere della temperatura. E’ necessario dunque trovare un compromesso tra i due andamenti. Una delle sfide oggi ancora aperte è quella di trovare un catalizzatore attivo e selettivo a bassa temperatura.

La reazione avviene con diminuzione del numero di moli e dunque, per il principio di *Le Chatelier*, l’equilibrio è spostato verso i prodotti di reazione alle alte pressioni. Per questo il processo viene condotto ad alta pressione, aspetto che però fa aumentare significativamente i costi dello stesso per ragioni prevalentemente energetiche. Questa ragione ha fatto sì che storicamente siano stati sviluppati processi eserciti a pressione sempre più bassi: l’impiego di sistemi catalitici attivi a temperature via via più basse ha consentito infatti di contenere l’esigenza di mantenere molto alte le pressioni.

Ad oggi sono operativi impianti che operano sia ad alta che a bassa pressione. Il processo ad alta pressione, come nel caso del processo introdotto negli anni ‘20 dalla *BASF*, viene condotto a pressioni comprese tra 250 e 350 atm, temperature attorno ai 350 °C, operando su catalizzatori a base di ossido di zinco e ossido di cromo. Questo processo è però progressivamente sempre meno utilizzato rispetto a quello a bassa temperatura e pressione per le ragioni economiche già discusse.

Per massimizzare la resa del processo si preferisce utilizzare un rapporto stechiometrico tra i reagenti, definito come $\frac{(\text{H}_2 - \text{CO}_2)}{(\text{CO} + \text{CO}_2)}$, pari a 2. Questo rende il syngas proveniente da carbone non particolarmente adatto per condurre la sintesi del metanolo. Generalmente si opera in presenza di un quantitativo di CO₂ compreso tra 4-8% per massimizzare la selettività e l’attività del catalizzatore.

Il processo a bassa pressione viene invece condotto a pressioni tra le 50 e 100 atm, a temperature intorno tra i 220 e i 275°C su catalizzatori simili a quelli proposti da *ICI* negli anni ‘60 a base di rame su ossido di zinco stabilizzati con allumina.

- *Metanolo come base chemical*

Come detto, l’impiego principale del metanolo è come *base chemical* da cui si parte per sintetizzare ulteriori composti. La formaldeide costituisce il 35% del consumo mondiale di metanolo, mentre al secondo posto si incontra l’MTBE con il 25% e al terzo posto si trova l’acido acetico con il 9% del consumo mondiale.

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

Formaldeide

La formaldeide viene usata direttamente come disinfettante e conservante e come ausiliario nell’industria della carta, del cuoio e del legno. Essa è inoltre il composto primario per la sintesi di resine termoindurenti (specialmente ureiche, fenoliche e melamminiche), alcoli (via condensazioni aldoliche incrociate) e 1,4 butandiolo. .

La formaldeide viene prodotta industrialmente da metanolo tramite due processi di ossidazione catalitica. L’ossidazione parziale diretta da metano, infatti, non funziona perché alle temperature di attivazione del metano (circa 600°C) la formaldeide si decompone rapidamente. Nello specifico si può operare tramite la deidrogenazione ossidativa di metanolo o tramite la sua ossidazione diretta.

Nel primo caso si opera con aria su catalizzatori a base di argento, lavorando a pressione atmosferica e in eccesso di metanolo per evitare di ricadere entro i limiti di infiammabilità della miscela metanolo-aria. In tali condizioni avvengono le seguenti reazioni:



Il processo è condotto in maniera autotermica a temperature tra i 600 e i 700°C, operando con bassi tempi di contatto per evitare la decomposizione a CO e H₂ della formaldeide prodotta.

Nel secondo caso si opera invece con aria in eccesso (ancora una volta per ragioni di sicurezza) su catalizzatori a base di Fe₂O₃-MoO₃. Questi ultimi lavorano secondo un meccanismo di tipo redox nel quale la fase attiva MoO₃ si riduce ossidando il metanolo ed è poi riossidata dall’ossigeno. Esercendo il processo in reattori a fascio tubiero raffreddati esternamente, le temperature sono mantenute attorno ai 300-400°C così da evitare l’ossidazione del prodotto a CO₂ e la disattivazione del catalizzatore.

MTBE

L’MTBE (metil-*tert*-butil-etero) è un etere terziario che, a partire dal 1973, trova largo impiego come agente di *blending* per le benzine in sostituzione dei piombo alchili. Oltre a garantire una riduzione delle emissioni di CO e idrocarburi incombusti durante i processi di combustione delle benzine, l’MTBE ha infatti un elevato potere antidetonante.

La sua sintesi è condotta in fase liquida via addizione di metanolo con isobutene, catalizzata su resine a scambio ionico ad elevata acidità. Si opera a basse temperature, generalmente inferiori a 120°C, e media pressione, fra i 7 e le 20 atmosfere. Il processo è esotermico e controllato dall’equilibrio termodinamico. Per questo si opera in reattori a letto fisso multitubolari con raffreddamento esterno posti in serie, ed intervallati da stadi di raffreddamento intermedi. Questi stadi consentono al tempo stesso di favorire la cinetica alle basse conversioni di metanolo e spingere la termodinamica alle elevate conversioni dello stesso. Come alternativa si può operare con sistemi di distillazione reattiva a valle dei primi reattori di sintesi dell’MTBE. Tali sistemi sono costituiti da una colonna di distillazione entro la quale è inserito parte del

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

catalizzatore di conversione del metanolo a MTBE: questo consente di spingere conversioni di isobutene fino al 99%.

I sottoprodotti del processo sono dimetiletere (DME), prodotto per disidratazione del metanolo, diisobuteni, prodotti per oligomerizzazione di isobutene, alcol *tert*-butilico, prodotti per idratazione dell’isobutene e 2-butanolo. La selettività del processo è tuttavia generalmente molto buona, essendo le reazioni di eterificazione processi altamente selettivi se condotti con quantità dei reagenti prossime allo stechiometrico. In realtà si opera in leggera presenza di metanolo per prevenire la dimerizzazione e l’oligomerizzazione di isobutene.

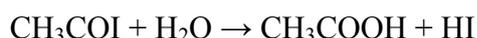
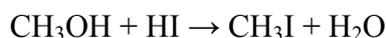
Acido acetico

L’acido acetico è un importante intermedio usato prevalentemente nella produzione del PET (polietilentereftalato), acetato di polivinile e in molte fibre sintetiche.

Esso viene oggi prodotto principalmente attraverso la carbonilazione del metanolo, processo in cui metanolo e monossido di carbonio si combinano secondo la seguente stechiometria:



Il processo sfrutta un catalizzatore acido di tipo omogeneo, che generalmente è un metallo complesso, e avviene in 3 *steps* successivi di seguito riportati:



Nel primo stadio il catalizzatore (HI) reagisce con il metanolo portando alla formazione di iodometano e al rilascio di una molecola d’acqua; nel secondo stadio invece lo iodometano reagisce con il monossido di carbonio portando alla specie CH₃COI, che poi si riprende la molecola d’acqua formata nel primo stadio per formare l’acido acetico e rigenerare il catalizzatore.

Storicamente sono stati sviluppati catalizzatori attivi a pressioni via via sempre più modeste: prima il cobalto (processo BASF, 1963), poi il rodio (Monsanto, 1970), poi l’iridio (BP Chemicals, ‘90).

Prima che venissero sviluppati i processi di carbonilazione del metanolo, l’acido acetico era prodotto principalmente per ossidazione dell’acetaldeide. Tale metodo, oggi sempre meno impiegato, prevede il contattamento dell’acetaldeide con aria in presenza di catalizzatori.

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

Etilene e propilene

Negli ultimi anni grande attenzione è stata posta anche sul cosiddetto processo MTO (Methanol to Olefins). L’interesse per questo processo è legato essenzialmente all’aumento della richiesta di etilene e propilene, che costituiscono gli attuali *building blocks* chiave per l’industria petrolchimica. L’etilene viene oggi prodotto essenzialmente tramite lo *steam cracking* della nafta e degli alcani C₂-C₄. Il propilene, invece, viene prodotto per circa i 2/3 come coprodotto dell’etilene nello *steam reforming* delle frazioni C₃₊ e per la restante parte come prodotto del *cracking* catalitico (FCC, Fluid Catalytic Cracking).

Il processo MTO si inquadra dunque come vie complementari a questi processi convenzionali, che garantirebbero la possibilità di soddisfare la richiesta crescente di olefine C₂ e C₃.

Il processo MTO è esotermico e viene generalmente condotto tra 350 e 600°C, a pressioni di poco superiori a quella atmosferica, in presenza di un catalizzatore acido di tipo zeolitico: i sistemi più usati sono la zeolite ZSM-5 e le SAPO-34 e SAPO-18. Oltre ad idrocarburi insaturi, nel processo si forma DME: generalmente, infatti, il processo di conversione di metanolo a DME è all’equilibrio termodinamico. La reazione di formazione di olefine procede comunque con conversioni quantitative (superiori al 99%) e non è disturbato dall’equilibrio metanolo-DME.

Aspetto fondamentale del processo è la formazione di *coke*, che porta alla disattivazione del catalizzatore. Per questo si opera generalmente in reattori a letto fluido accoppiati ad un rigeneratore.

Si ottengono rapporti etilene/propilene compresi tra 0.75 e 1.5 a seconda delle condizioni operative adottate.

Attualmente ci sono 2 principali società coinvolte nel business MTO: *UOP/Hydro* e *ExxonMobil*. La prima ha esercito, dal 1995 e per alcuni anni, un impianto dimostrativo in Norvegia: la tecnologia è oggi considerata matura e offerta sul mercato; la seconda esercisce invece un impianto dimostrativo in Germania. In entrambi i casi, però, non esistono ancora applicazioni su scala commerciale.

- Metanolo come fuel

Il metanolo ha un elevato numero di ottano, il che lo rende un potenziale sostituto della benzina per motori a combustione interna. Inoltre, a seguito dell’elevata velocità di fiamma, la sua combustione porta a ridotte e emissioni di CO, NO_x, VOC (*volatile organic compounds*). Infine, l’elevato calore di vaporizzazione gli consente di asportare calore dal motore, rendendone assai più agevole il raffreddamento.

Tuttavia il basso potere calorifico fa sì che il metanolo abbia una ridotta densità energetica, il che ovviamente comporta elevati consumi chilometrici. A ciò vanno uniti i problemi di corrosività, che rende necessario l’uso di parti “speciali” nei motori, ed i problemi di tossicità, che ne rende inoltre assai difficoltosa la commercializzazione ad un pubblico ampio. Per

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

questo, fino ad ora, il metanolo puro è stato utilizzato come combustibile solo per autovetture da gara.

- Metanolo come intermedio per la produzione di fuels

Visti i problemi di cui sopra, sono stati proposti sviluppati processi che utilizzano il metanolo come reagente e che portano alla formazione di combustibili liquidi convenzionali quali benzine o combustibili alternativi quali il DME. Nel seguito si farà una panoramica su questi processi, focalizzandosi specialmente su quelli di sintesi delle benzine, sui quali è attualmente condotta, a livello mondiale, un’intensa attività di ricerca.

Processi MTG, Methanol to Gasoline

I processi di sintesi di benzina da metanolo vengono generalmente indicati col termine MTG, *Methanol-To-Gasoline*. Il primo dei processi che appartengono a questa categoria è stato proposto, sviluppato e industrializzato (nel 1985) da *Exxon-Mobil*. Si tratta di un processo catalitico (Figura 1.5), operato su catalizzatori zeolitici.

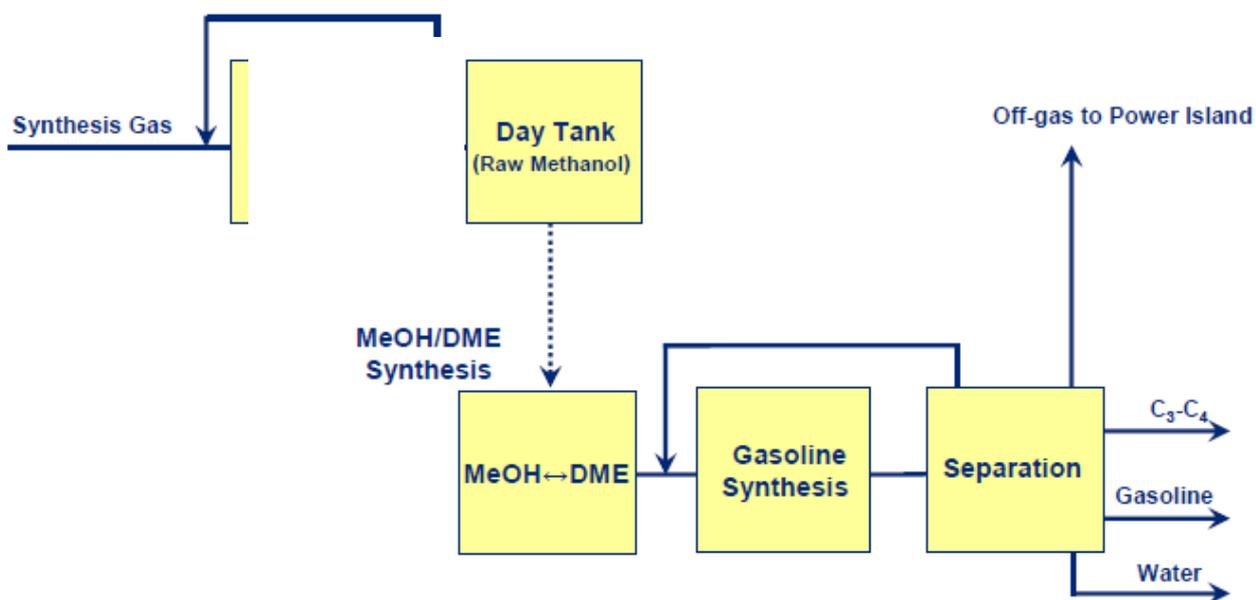


Figura 1.5:PFD del processo MTG di Exxon-Mobil

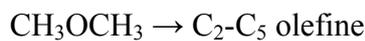
Il processo procede in due fasi successive. Nella prima una corrente di metanolo, contenente una percentuale d’acqua di circa il 17%, e compressa a 27 atm, viene riscaldata a 300°C in presenza di un catalizzatore a base di allumina. Il metanolo viene così parzialmente convertito in dimetiletere, rilasciando una molecola d’acqua per ogni molecola di DME formato:

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”



La miscela così ottenuta viene unita alla corrente di gas di sintesi di riciclo ed immessa in un secondo reattore, dove, in presenza di zeoliti, generalmente di tipo ZSM-5, avvengono le reazioni di sintesi di paraffine, olefine e aromatici.



Si ha formazione di ridottissime quantità di metano ed etano e di specie C₁₁₊. La miscela risultante viene frazionata così da separare la frazione di incondensabili (*off-gas*), che viene generalmente inviata ad una centrale di potenza, la frazione di GPL, benzina alto ottanica ed acqua.

E’ necessario prestare attenzione alla formazione di durene, specie con una temperatura di congelamento a 79°C, che crea problemi di cristallizzazione a bassa temperatura.

Attualmente la tecnologia non è impiegata su scala commerciale per ragioni economiche.

Il processo TIGAS (Topsoe’s integrated gasoline synthesis process), sviluppato dalla società danese *Haldor-Topsoe*, può essere considerato un’alternativa rispetto al processo MTO proposto da *Exxon-Mobil*. Anche tale processo, infatti, consente la sintesi di benzina impiegando come intermedio di processo il metanolo. In questo caso, però, il processo di sintesi del metanolo viene integrato con quello di sintesi del DME, facendo uso di un’unica unità reattistica. Il processo TIGAS nasce cioè dall’integrazione in un unico *loop* di due processi convenzionali: la sintesi del metanolo da gas di sintesi e la sintesi di benzina da metanolo. Tale integrazione è realizzata andando a modificare il processo di conversione del gas di sintesi in modo che, contestualmente al metanolo, si formino quantità rilevanti di dimetiletere (Figura 1.6).

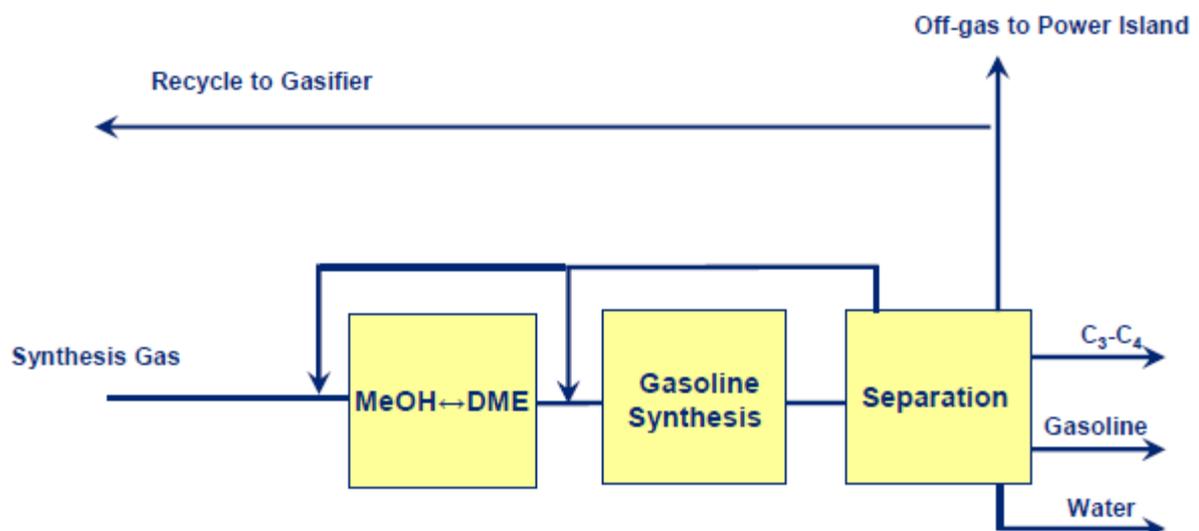


Figura 1.6: PDF del processo TIGAS di *Haldor-Topsoe*

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

Le reazioni coinvolte nel processo sono le seguenti:



Dal punto di vista processistico, questa configurazione elimina la necessità di avere un impianto per la sintesi di metanolo a monte e di avere uno stoccaggio di questo intermedio. Peraltro, la formazione di DME a partire da metanolo nella medesima unità reattoristica dedicata alla sintesi del metanolo sposta l’equilibrio del processo (che, come visto in precedenza, limita la conversione del gas di sintesi nel processo convenzionale di sintesi del metanolo), minimizzando il riciclo di gas di sintesi inconvertito (Figura 1.7).

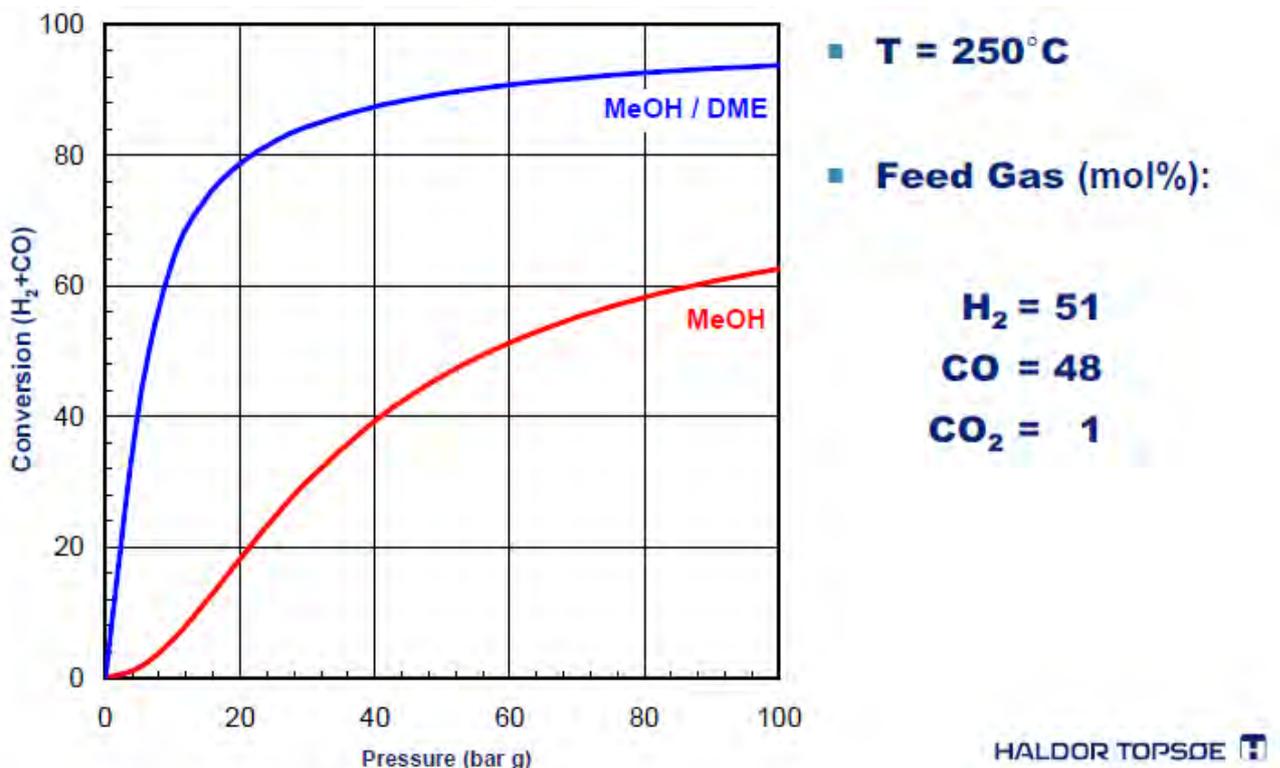


Figura 1.7: Conversione di equilibrio raggiunta nei processi di sintesi di metanolo convenzionali (in rosso) e nel processo di sintesi combinata di metanolo e DME (in blu)

I prodotti del processo TIGAS, la cui tipica composizione è mostrata in Figura 1.8, sono essenzialmente equivalenti a quelli derivanti dal processo MTG di cui sopra.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

C	Total	Aromatics	P-O-N
1	1		
2	3		
3	6		
4	13		
5	16		16
6	18	< 0.1	18
7	15	1	13
8	13	6	7
9	8	7	1
10	7	7	0
11	< 0.1		0

Figura 1.8: Composizione in peso della miscela “grezza” ottenuta con il processo TIGAS

Il processo TIGAS è stato applicato su grande scala nell’impianto dimostrativo di *Haldor-Topsoe* a *Houston* (TX), avente una capacità da 1 tonnellata di prodotti al giorno, applicando tutti gli *steps* coinvolti nel processo a partire dalla produzione di gas di sintesi (a partire da gas naturale) fino a giungere alla sintesi di benzine. L’impianto, mostrato nell’immagine in Figura 1.9, ha marciato senza intoppi per 8900 ore.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”



Figura 1.9: Impianto dimostrativo TIGAS di Haldor-Topsoe (Houston, TX)

Il processo TIGAS ben si presta ad essere accoppiato con le tecnologie di cattura e sequestro della CO₂, come mostrato nella seguente Figura 1.10:

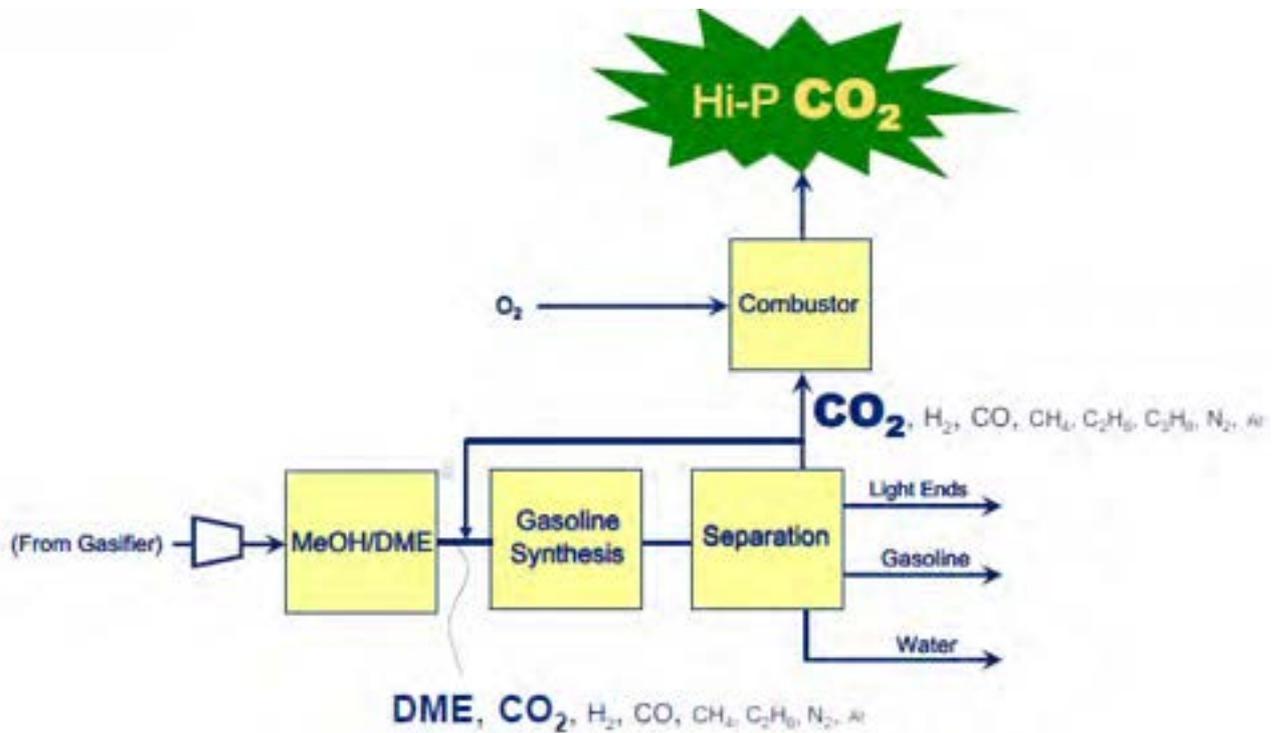


Figura 1.10: PFD di un impianto TIGAS con cattura della CO₂

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

La corrente di incondensabili derivanti dal frazionamento dei prodotti del processo è infatti composta prevalentemente da CO₂ (oltre che da syngas non convertito, metano, etano, tracce di propano ed eventuali inerti) ed è disponibile sotto pressione. Effettuando una combustione di questa corrente con ossigeno è dunque possibile ottenere una corrente di CO₂ pura e ad elevata pressione, come richiesto per il sequestro della stessa.

Recentemente, è stata rivendicata dalla stessa *Haldor-Topsoe* anche la possibilità di coalimentare al processo bio-etanolo, ovvero etanolo prodotto per via fermentativa a partire da biomasse (Figura 1.11). Le ragioni di tale proposta sono da ricercarsi nell’effetto promotore che il bio-etanolo avrebbe sull’intero processo, effetto che garantirebbe un significativo incremento nella resa a benzine.

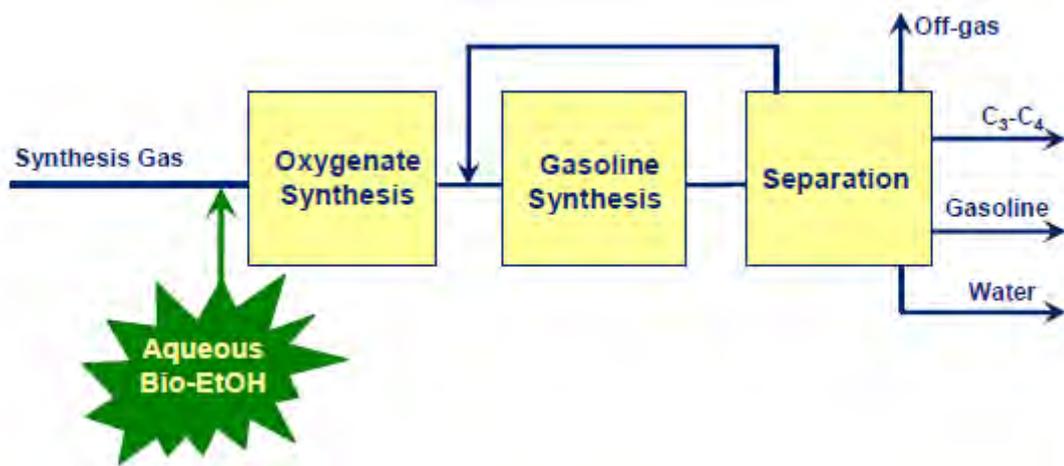


Figura 1.11: PFD di un impianto TIGAS in cui bio-etanolo viene coalimentato al syngas per massimizzare la resa

Da un punto di vista più chimico, è noto che lo stadio lento nei processi di formazione di composti organici contenenti catene carboniose è la formazione del primo legame carbonio-carbonio. Una volta che tale legame si è formato, la crescita della molecola avviene con una discreta facilità. Questo è vero in tutti i processi menzionati fino ad ora che coinvolgono prodotti contenenti legami C-C: la sintesi di alcoli superiori, la sintesi di Fischer-Tropsch, il processo MTG, il processo MTO. Il bio-etanolo è una molecola già contenente al suo interno un legame C-C: la sua aggiunta al processo farebbe dunque da “iniziatore” del meccanismo di crescita di catena e garantirebbe la possibilità di by-passare lo stadio lento del processo.

A questo indubbio vantaggio va unito il fatto che il processo TIGAS è in grado di tollerare significative quantità di acqua, il che rende possibile l’impiego di bio-etanolo acquoso, ovvero il bio-etanolo così come viene ottenuto dai processi fermentativi biologici. Ciò consentirebbe un significativo risparmio energetico nel processo e aprirebbe una via per l’impiego del bio-etanolo grezzo, ovvero non distillato.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

Infine, l’aggiunta di una bio-molecola al processo consentirebbe di ridurre le emissioni nette di CO₂ (rendendole addirittura negative nel caso di sequestro della CO₂), così da rendere il processo completamente eco-sostenibile e in linea con l’esigenza attuale di contenere le emissioni di gas serra in atmosfera.

DME

Oltre che ad essere convertito in benzine, il metanolo può essere facilmente disidratato a DME, etere dimetilico, un buon combustibile diesel con elevato numero di cetano (55-60 contro i 45-55 del gasolio regolare) e basse emissioni di particolato, NO_x e CO. La disidratazione è condotta in presenza di un catalizzatore generalmente a base di silice e allumina e procede secondo la seguente stechiometria:



Il DME è anche un buon sostituto del GPL in ambito domestico e industriale. Ad oggi, tuttavia, il suo uso rimane limitato specialmente in Europa, dove sono sempre meno gli impianti per la sintesi di metanolo operanti. Per contro il suo mercato è in forte espansione nella zona est del pianeta, ed in particolare in Giappone, dove si sta operando per sviluppare un’economia basata sul DME.

1.2.2. Sintesi degli alcoli superiori

Un ulteriore processo che può essere condotto utilizzando come materia prima syngas è la sintesi degli alcoli superiori. Tale processo, nato alla *BASF* negli anni ‘20, venne ampiamente studiato in Italia da Natta e Pasquon negli anni ‘50, per essere poi ripreso negli anni ‘90 dal gruppo di catalisi e processi catalitici del Politecnico di Milano coordinato da Forzatti.

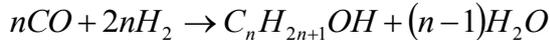
Ma perché gli alcoli superiori sono di interesse? Lo sono perché, come visto per il metanolo, anche gli alcoli superiori hanno un potenziale come componenti antidetonanti da aggiungere alle benzine. Esistono poi una serie di vantaggi che ne rendono l’impiego preferibile rispetto a quello del metanolo. Innanzi tutto gli alcoli superiori presentano un numero di ottano superiore a quello del metanolo e perciò sono più adatti di quest’ultimo per migliorare le performances motoristiche di miscele idrocarburiche. Inoltre hanno una temperatura di ebollizione più alta di quella del metanolo e presentano una miglior solubilità in miscele idrocarburiche, rendendo nullo così il rischio di smiscelazione dalle benzine in presenza di acqua. Infine gli alcoli superiori presentano infine una tossicità molto meno elevata del metanolo, il che ne rendere potenzialmente più facile la commercializzazione.

Non è tutto. Negli anni ‘90, quando venne registrata una forte espansione del mercato dell’MTBE come antidetonante per benzine, il processo di sintesi degli alcoli superiori venne ripreso pensando ad un suo utilizzo per la sintesi selettiva di isobutanolo, da usare come materia prima per ottenere isobutene, il reagente che con il metanolo porta alla sintesi di MTBE.

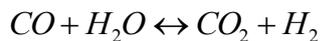
Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

Vale dunque la pena di analizzare il processo. La sintesi degli alcoli superiori segue la seguente stechiometria generale:



Il processo avviene con rese apprezzabili solo se catalizzato. I catalizzatori risultati sin qui più attivi e selettivi sono i catalizzatori derivati da modificazioni di catalizzatori impiegati per la sintesi di *Fischer-Tropsch* e per la sintesi del metanolo. Tali sistemi catalitici sono attivi nella reazione di *water-gas shift*, che procede secondo la seguente stechiometria:



Questo consente di operare con *syngas* poveri di idrogeno ($H_2/CO=1$), il che rende questi processi di interesse per lo sfruttamento di carbone.

Il meccanismo di reazione è piuttosto complesso e comprende innumerevoli reazioni che portano ad ottenere una miscela di prodotti finali assai diversificati, la cui composizione dipende dalle condizioni di reazione e dal catalizzatore impiegato. In generale si può affermare che il metanolo è il principale sottoprodotto del processo. Per questo, spesso, più che di sintesi di alcoli superiori, si parla di sintesi del metanolo e di alcoli superiori.

Detto questo, se vengono utilizzati i catalizzatori di alta pressione (o di alta temperatura) per la sintesi di metanolo modificati da alcali, il *syngas* è convertito, oltre che in metanolo, anche in alcoli ramificati. In questo caso si opera sopra i 400°C mantenendo la pressione a 100 bar e la conversione per passo varia generalmente in un intervallo compreso tra 5-20%.

Viceversa, se si impiegano catalizzatori di bassa pressione per la sintesi del metanolo, anch’essi promossi con composti alcalini, si formano alcoli superiori primari. In questo caso, operando sopra i 200°C e a pressioni sopra gli 80 bar, la conversione per passaggio si attesta nell’intervallo 21-29%, con una selettività a alcoli superiori compresa tra 29 e il 45 % e una selettività a CO₂ compresa tra il 17 e il 25 %.

Anche i catalizzatori per la sintesi di *Fischer-Tropsch* al cobalto promossi con composti alcalini e ossido di rame portano alla formazione di alcoli superiori primari. In questo caso la distribuzione dei prodotti segue un andamento tipo *Anderson-Schulz-Flory*, la conversione di CO e CO₂ varia tra il 5% e il 30% e i prodotti ottenuti sono per il 30-50% alcoli superiori e per la restante parte idrocarburi.

Il processo a base di catalizzatori di tipo metanolo modificato (Cs/Cu/ZnO/Cr₂O₃) venne studiato a fondo da *Snamprogetti* negli anni ‘70 e ‘80. L’attività di ricerca sfociò, nel 1982, nella costruzione di un impianto dimostrativo a Pisticci, dalla capacità di 15000 ton/y e basato su un’unità autotermica (simile a quelle impiegate per la sintesi di metanolo), che venne però fermato alcuni anni dopo per ragioni di economicità.

Da allora, nonostante anni di ricerche da società leader come *Dow*, *Lurgi* e *IFP*, non ci sono impianti su scala industriale che producono alcoli superiori partendo da *syngas*. La ragione di ciò è da ricercarsi nella bassa resa dei sistemi catalitici sviluppati, che hanno reso il processo non concorrenziale ai suoi diretti *competitors*, quali ad esempio la sintesi di MTBE. Come abbiamo descritto già precedentemente infatti la conversione non supera il 30% e la selettività

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

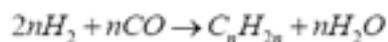
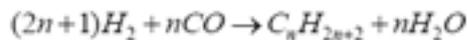
Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

può raggiungere in casi ottimizzati il 50%. Inoltre l’eccessiva presenza di co-prodotti di reazione rende complessa la successiva separazione dei prodotti a valle del reattore di sintesi di alcoli superiori.

Recentemente l’interesse nei confronti di questo processo sta tornando elevata, specialmente negli Stati Uniti e nella zona est del pianeta.

1.2.3. Sintesi di Fischer-Tropsch

La sintesi di *Fischer-Tropsch* consiste nella reazione tra H₂ e CO con formazione di idrocarburi a catena lunga e una quantità minoritaria di prodotti ossigenati, in prevalenza alcoli. Il processo, che ha molti similitudini con una reazione di polimerizzazione, può essere descritto tramite le seguenti stechiometrie



che descrivono, rispettivamente, la formazione di paraffine, di olefine e di alcoli. In queste stechiometrie di *lump* l’ossigeno contenuto nel CO è rigettato prevalentemente come H₂O. Più precisamente, però, va detto che a seconda del catalizzatore impiegato l’ossigeno può essere rigettato come H₂O, ma anche come CO₂. Attualmente non è ancora chiaro se la formazione di anidride carbonica sia legata ad un processo primario o se essa deriva dall’acqua mediante la reazione di *water gas shift*.

È opinione comune considerare catalizzatori per le reazioni di idrogenazione del monossido di carbonio tutti i metalli appartenenti all’VIII gruppo della tavola periodica. Tuttavia, dal 1923, quando Franz Fischer e Hans Tropsch scoprono il processo per la produzione di combustibili liquidi sintetici, gli unici catalizzatori industrialmente impiegati sono stati il ferro ed il cobalto. Nichel, rutenio e metalli nobili, infatti, pur essendo dei potenziali catalizzatori per la FTS in grado di formare idrocarburi ad alto peso molecolare, hanno dimostrato delle intrinseche limitazioni legate essenzialmente al loro costo.

L’attività e la selettività dei diversi catalizzatori disponibili è significativamente differente. Ciò ha permesso, fra l’altro, di sintetizzare prodotti anche molto diversi fra loro in simili condizioni operative, semplicemente cambiando il metallo impiegato. A seconda che i prodotti desiderati siano benzine, gasoli, cere o prodotti chimici (olefine ed alcoli), il catalizzatore più adatto può risultare l’uno o l’altro.

È tuttavia evidente che, essendo la FT una sorta di reazione di polimerizzazione, esistono dei limiti nella possibilità di guidare la selettività del processo all’interno della stessa famiglia di prodotti. Questo fa sì, ad esempio, che qualunque sia il catalizzatore impiegato, la selettività a benzina e diesel rimanga piuttosto bassa anche laddove sia complessivamente elevata la

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

selettività della reazione a prodotti idrocarburici pesanti. Ciò richiede l’impiego di post-trattamento dei prodotti FT, in processi definiti di “*upgrading*”.

Dei catalizzatori citati il ferro è sicuramente il più economico. Questa caratteristica, che ha reso l’impiego industriale di questo metallo molto ambito fin dai primi reattori industriali per la FTS, è ancor oggi fonte di numerose ricerche condotte, sia a livello industriale, sia a livello accademico, dai maggiori esperti internazionali in materia di catalisi. Con questo catalizzatore è possibile guidare la selettività dei prodotti in due differenti direzioni a seconda che si lavori ad alta (340°C) oppure a bassa (230°C) temperatura. La distribuzione dei prodotti idrocarburici si sposta infatti verso i pesanti operando a più bassa temperatura, mentre verso i più leggeri lavorando ad alta temperatura. In accordo con questa caratteristica sono stati sviluppati un processo di bassa temperatura (180-250°C), denominato LTFT (“*Low Temperature Fischer-Tropsch*”) e adatto alla sintesi di idrocarburi a lunga catena da destinarsi alla produzione di gasolio mediante *cracking* idrogenante, ed uno di alta temperatura (330- 350°C), denominato HTFT (“*High Temperature Fischer-Tropsch*”) e adatto alla sintesi di benzine e gas di petrolio liquefacibili. Ad oggi, sono basati su catalizzatori a base di ferro non soltanto gli ormai storici impianti Sasol I, II e III, ma anche il più moderno impianto *PedroSA* in Sud Africa (1992).

Anche i catalizzatori a base di cobalto, che pur sono molto meno economici di quelli a base di ferro, sono oggi largamente impiegati per la sintesi di Fischer-Tropsch. La maggiore attività del cobalto rispetto al ferro, infatti, unita ad una ridottissima attività di *shift*, rende questo metallo il più adatto a produrre idrocarburi da *syngas* con elevato rapporto H₂/CO come sono quello derivante dallo *steam reforming* o dall’ossidazione parziale del gas naturale. Si ottengono prodotti piuttosto pesanti, che sottoposti a processi di *hydrotreating* consentono di massimizzare la resa a diesel.

E’ difficile definire con certezza se in futuro verranno utilizzati ancora sia catalizzatori a base di ferro che catalizzatori a base di cobalto, o se uno dei due metalli prenderà il sopravvento. Ragionevolmente, però, entrambi gli elementi attivi continueranno a coesistere e la scelta di impiegare l’uno o l’altro dipenderà dalle condizioni al contorno. In particolare dipenderà dalla materia prima impiegata per ottenere il *syngas*: nel caso del gas naturale, che da miscela H₂/CO ricche in H₂, verrà scelto probabilmente il cobalto, più attivo e selettivo; viceversa, nel caso del carbone, delle biomasse o dei rifiuti, poveri in idrogeno, verrà scelto il ferro, seppur le più alte temperature richieste per l’attivazione del CO portino a prodotti generalmente più leggeri che nel caso del cobalto. Il ferro è infatti capace di operare con ottime rese anche nel caso di *syngas* contenenti un rapporto H₂/CO inferiore all’unità, che diventerebbero difficilmente trattabili con sistemi a base di cobalto. Tale peculiarità è legata alla capacità del ferro di rigettare l’ossigeno del CO come CO₂. Tale aspetto ben si integra, almeno in linea teorica, con un processo CTL nel quale si opera con cattura e sequestro della CO₂. Questo potrebbe portare allo sviluppo di combustibili sintetici da carbone con emissioni di CO₂ netta non superiori ai combustibili convenzionali ottenuti per rettifica del petrolio.

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

1.3. Commenti

Come visto nei paragrafi precedenti, molti dei processi per la liquefazione del *syngas* ben si prestano ad essere impiegati allo sfruttamento di gas di sintesi derivante dal carbone e la scelta di uno anziché l’altro non può tener presente, oltre a ragioni tecnologiche, di aspetti legati al territorio e al mercato dei luoghi dove tali processi dovessero venir realizzati.

Dal punto di vista tecnologico è possibile affermare che:

1. La sintesi di metanolo è un processo consolidato a livello commerciale e dunque non è semplice pensare di innovare in questo settore.
2. I processi di conversione del metanolo in benzine e/o olefine sono certamente di interesse e la conoscenza del settore (almeno stando alle informazioni presenti nella letteratura scientifica e brevettuale) è piuttosto modesta.
3. La sintesi di alcoli superiori è un processo sicuramente di interesse e che presenta probabilmente ampi margini di miglioramento rispetto a quanto fatto fino ad ora (come testimoniato dal recente fermento della tematica sul piano internazionale).
4. La sintesi di *Fischer-Tropsch*, pur essendo applicata da molti anni a livello industriale, ha ancora parecchi lati poco chiari come, ad esempio, il meccanismo di attivazione del CO, il ruolo dei metalli presenti sul catalizzatore, la disattivazione del catalizzatore e la possibilità di una sua rigenerazione, ecc...

E’ però altresì necessario considerare che:

1. una rivoluzione nell’immediato nel settore automobilistico è difficilmente attuabile, il che fa sì che l’obiettivo della ricerca a breve e medio periodo non possa che essere un processo in grado di produrre un combustibile almeno “parente” degli attuali, che magari possa essere usato nel parco veicoli attualmente esistente;
2. Il mercato *automotive* è passato, nell’ultimo decennio, da una prevalenza di motori benzina alla prevalenza dei motori diesel;
3. La sintesi di *Fischer-Tropsch* su sistemi a base di cobalto vede già un attore di rilievo come *Eni* impegnato sul territorio nazionale, ed è dunque poco produttivo nell’ambito della ricerca di sistema, mettersi in concorrenza con questa ricerca.

Detto ciò sembra ragionevole concentrarsi, almeno in questa prima fase di ricerca, sul processo *Fischer-Tropsch* di bassa temperatura su catalizzatori a base di ferro, che dovrebbe garantire la possibilità di produrre una miscela di prodotti da cui ottenere, previa raffinazione, degli ottimi combustibili per autotrazione, oltre ad una frazione idrocarburica più leggera da destinare, ad esempio, alla combustione in centrali di potenza. Tale processo ha inoltre una serie di caratteristiche che lo rendono compatibile, se non adatto, alla cattura ed al sequestro della CO₂, progetto nell’ambito del quale questa ricerca si va ad integrare.

Questa scelta non vuole evidentemente escludere le altre alternative di processo, la cui analisi di dettaglio è comunque quantomeno consigliabile per identificare la via più promettente per la valorizzazione del carbone ed in particolare quello del Sulcis.

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

1.4. Bibliografia

- I. G. Ertl, H. Knozinger, F. Schutz, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Second Edition.
- II. World Coal Institute , *Coal: Liquid Fuels* (downloaded from www.worldcoal.org)
- III. P.L.Spath, D.C.Dayton, NREL/TP-510-34929, *Preliminary Screening – Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuel and Chemical with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas*, 2003.
- IV. J.P.Longwell, E.S. Rubin, J. Wilson, *Coal: Energy for the future*, Prog. Energy Combust. Sci. 21 (1995) 269-360.
- V. S.S.Penner, DOE/ER-0326, *Coal Gasification: Direct Applications and Synthesis of Chemicals and Fuels*, 1987.
- VI. A.N. Stranges, *Germany’s Synthetic Fuel Industry 1927-45*, AIChE 2003 Spring National Meeting, New Orleans (LA).
- VII. P.F. Schubert et al., *Expanding Markets for GTL Fuels and Specialty Products*, Studies in surface science and catalysis vol. 136 (2001)
- VIII. H. H. Storch et al., synthetic liquid fuels from hydrogenation of carbon monoxide-part 1,
- IX. M. E. Dry, *High quality diesel via Fischer-Tropsch process – a review*, J. Chem. Tech. and Biotech., 77 (2001) 43-50.
- X. H. Schulz, *Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis*, Applied Catalysis A: General, 186 (1999) 3-12.
- XI. K. Yamashita, L. Barreto, Energyplexes for the 21st century: Coal gasification for co-producing hydrogen, electricity and liquid fuels, Energy 30 (2005) 2453-2473
- XII. S. Lee, A. Sardesai, Liquid phase methanol and dimethyl ether synthesis from syngas, Topics in Catalysis 32 (2005) 197-207
- XIII. T. Chmielniak, M. Sciazko, Co-gasification of biomass and coal for methanol synthesis, Applied Energy 74 (2003) 393-403
- XIV. J. Kopyscinski, T.J. Schildhauer, S.M.A. Biollaz, Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009, Fuel 89 (2010) 1763-1783

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

- XV. P.Z. Lin, D.B. Liang, H.Y. Luo, C.H. XU, H.W. Zhou, S.Y.Huang, L.W. Lin, Synthesis of C₂₊-oxygenated compounds directly from syngas, *Applied Catalysis A: General* 131 (1995) 207-214
- XVI. Y. Liu, K. Murata, M. Inaba, I. Takahara, K. Okabe, Synthesis of ethanol from syngas over Rh/Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysts, *Catalysis Today* In Press
- XVII. A.C. Hansen, Q. Zhang, P.W.L. Lyne, Ethanol-diesel fuel blends- a review, *Bioresource Technology* 96 (2005) 277-285
- XVIII. N.L. Holy, T.F. Carey, Ethanol and n-propanol from syngas, *Applied Catalysis* 19, (1985) 219-223
- XIX. S.H. Kang, J.W. Bae, P.S. Sai Prasad, S.J. Park, K.J. Woo, K.W. Jun, Effect of preparation method of Fe-based Fischer-Tropsch catalyst on their light olefin production, *Catalysis Letters* 130 (2009) 630-636
- XX. L.Zhou, S. Hu, Y. Li, Q. Zhou, Study on co-feed and co-production system based on coal and natural gas for producing DME and electricity, *Chemical Engineering Journal* 136 (2008) 31-40
- XXI. Y.D. Yoo, S.J. Lee, Y. Yun, Synthesis of dimethyl ether from syngas obtained by coal gasification, *Korean Journal of Chemical Engineering* 24 (2007) 350-353
- XXII. L. Zhou, S. Hu, D. Chen, Y. Li, B. Zhu, Y. Jin, Study on system based on coal and natural gas for producing dimethyl ether, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 4101-4108
- XXIII. J. Hu, Y. Wang, C. Cao, D.C. Elliott, D.J. Stevens, J.F. White, Conversion of biomass syngas to DME using a microchannel reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 1722-1727
- XXIV. H.M. Shim, S.J. Lee, Y.D. Yoo, Y.S. Yun, H.T. Kim, Simulation of DME synthesis from coal syngas by kinetics model, *Korean Journal of Chemical Engineering* 26 (2009) 641-648
- XXV. X. Hao, G. Dong, Y. Yang, Y. Xu, Y. Li, Coal to Liquid (CTL): Commercialization prospects in China, *Chemical Engineering Technology* 30 (2007) 1157-1165
- XXVI. M. Sudiro, A. Bertucco, Production of synthetic gasoline and diesel fuel by alternative processes using natural gas and coal: process simulation and optimisation, *Energy* 34 (2009) 2206-2214
- XXVII. A.P. Steynberg, H.G. Nel, Clean coal conversion options using Fischer-Tropsch technology, *Fuel* 83 (2004) 765-770

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

TASK 2

Progettazione di massima di un set-up sperimentale per condurre le attività di ricerca e acquisizione preliminare di alcune apparecchiature

2.1 Introduzione

Da quanto emerso al Task 1, le alternative teoricamente valide per la valorizzazione del carbone del Sulcis, accoppiabili al processo di cattura e sequestro della CO₂, sono molteplici. Per questo, l’attività di progettazione oggetto del presente Task è stata condotta in maniera tale da mantenere il disegno dell’impianto il più flessibile possibile, così da poter investigare più di uno dei processi di liquefazione disponibili, operando sotto pressione, alle temperature di interesse.

La progettazione dell’impianto è stata realizzata tenendo presente le seguenti peculiarità dei processi di interesse:

- Le operazioni vengono condotte a partire da (o quantomeno in presenza di) CO e H₂, gas tossico il primo, altamente infiammabile il secondo.
- Le operazioni potrebbero dover essere condotte ad alta pressione
- Le operazioni potrebbero portare ad una miscela di prodotti di reazione di cui alcuni potrebbero essere liquidi alle condizioni di processo e solidi in condizioni ambiente.
- Il processo, soprattutto se operato in condizioni trifasiche (catalizzatore solido, reagenti gassosi, prodotti (parzialmente) liquidi), potrebbe richiedere l’esercizio dell’impianto in continuo (24/7), anche in assenza di operatori.

Questi aspetti rendono l’impianto particolarmente complesso, non tanto dal punto di vista del suo layout, quanto piuttosto del punto di vista (a) della componentistica analitica e (b) dell’automazione e del controllo. Detto ciò, vista l’esigenza di avere un set-up sperimentale disponibile in tempi rapidi, si è deciso di cercare sul mercato dei fornitori di apparecchiature di laboratorio “chiavi in mano”, ai quali commissionare la realizzazione dell’intero set-up. In linea con gli standard qualitativi tipici del Politecnico di Milano ci si è rivolti ha società leader del settore. Nel seguito si riportano i progetti sviluppati in collaborazione con tali società.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

2.2 Impianto di laboratorio

2.2.1 PID Eng&Tech



La società spagnola PID Eng&Tech, operante nel settore dei microreattori per gli studi catalitici, produce e commercializza l’impianto mostrato in Figura 2.1, denominato “Microactivity-Reference” (nel seguito indicato come MA per brevità), definendolo come l’impianto di laboratorio modulare per la misura dell’attività catalitica più avanzato nel mondo.



Figura 2.1: Unità Microactivity-Reference della PID Eng&Tech

MA è un impianto compatto completamente automatizzato, essendo equipaggiato con una tecnologia di controllo di processo di avanguardia, che consente all’utente di programmare una serie di esperimenti da PC, anche in remoto. MA può essere impegnato con portate che vanno

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

dalle decine di ml/min ad alcuni litri/min a seconda delle esigenze, a pressioni che vanno dal vuoto a 100 bar e temperature fino a 1000°C.

Lo strumento è certificato secondo lo standard europeo PE97/23/EC (apparecchi in pressione), EN61326 EMC (compatibilità elettromagnetica) e 73/23/EEC (sicurezza elettrica per apparecchiature a bassa tensione). Attualmente esistono oltre 250 unità installate nel mondo per lo studio di molteplici processi catalitici.

Lo strumento è stato sviluppato come unità standard che può essere adattata ai bisogni del cliente attraverso diverse configurazioni ed opzioni.

Come evidente dalla Figura 2.1, l’intera unità è alloggiata entro un box riscaldato, che consente di mantenere in temperatura (fino a 190°C, ove necessario) tutto l’impianto. Ciò consente di evitare la condensazione dei componenti meno volatili nelle linee e la presenza di punti freddi. Il sistema può essere configurato dall’utente tramite un pannello touch-screen locale, indipendente dal pc in accordo ad una filosofia di controllo distribuita che preserva la sicurezza degli operatori e dell’impianto stesso. In alternativa è possibile controllare l’unità tramite PC sfruttando una connessione di tipo Ethernet: ciò consente di programmare sequenze di esperimenti, acquisire i dati prodotti dal sistema e controllare l’unità in remoto da qualsiasi altra postazione PC.

L’unità base, il cui schema è mostrato nelle Figura 2.2 (a) e (b), è disegnata per lavorare a pressione atmosferica ed include un sistema di alimentazione di 3 gas (basata su 3 controllori di portata massici), un reattore tubolare in acciaio AISI316 con diametro interno 9 mm e lungo 300 mm, un forno elettrico di tipo radiativo a bassa inerzia termica capace di raggiungere i 1000°C, una linea di by-pass del reattore associata ad una valvola a 6 vie, un separatore gas-liquido a ridotti volumi morti (minori di 1 cm³) raffreddato per effetto termoelettrico (cella Peltier) per condensare e scaricare i componenti non persistenti in uscita dal reattore, ed una linea riscaldata fino a 300°C per l’invio dei gas all’analisi on-line.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”
Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

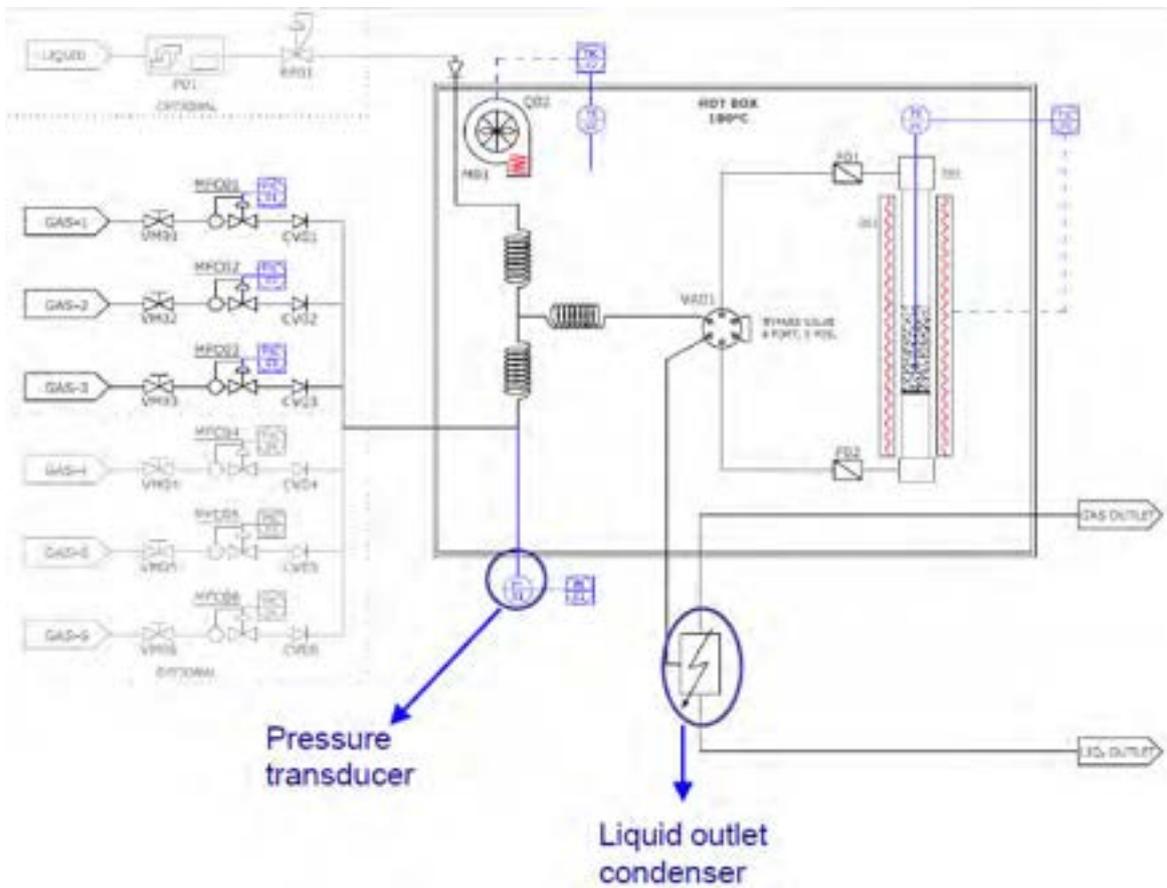
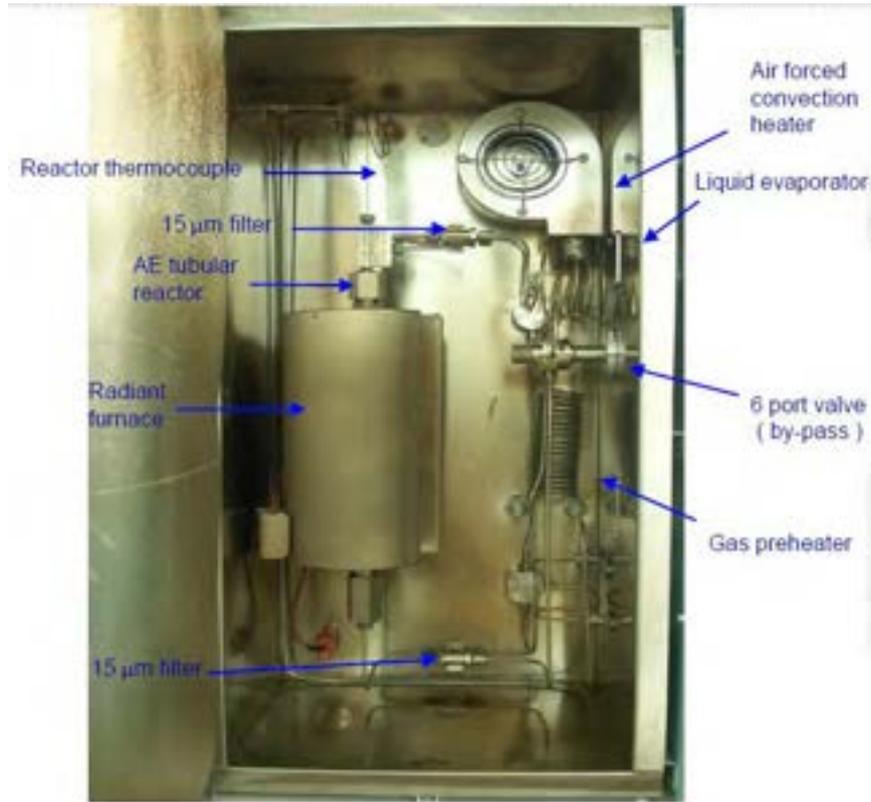


Figura 2.2: (a) fotografia e (b) PFD dell’unità base dell’impianto MA

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

All’unità base è possibile aggiungere le seguenti opzioni principali:

(a) Opzione alta pressione: quest’opzione aggiunge un loop di controllo per la pressione, consentendo all’unità di lavorare fino a 100 bar, con un’accuratezza del controllo di 0.1 bar. La pressione viene regolata mediante una valvola di regolazione micrometrica servo motorizzata (figura 2.3).

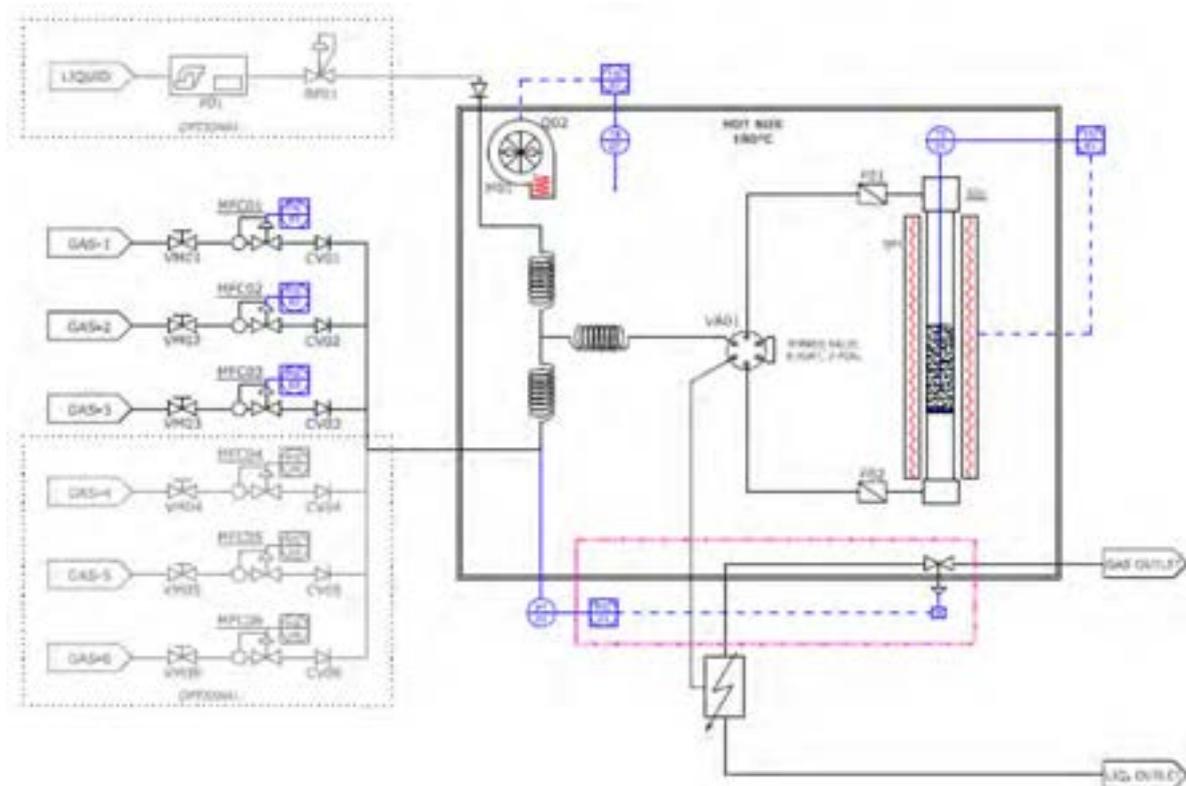


Figura 2.3: PFD dell’impianto MA con l’opzione “alta pressione”

(b) Opzione alimentazione liquida: quest’opzione consente l’alimentazione di una corrente liquida o vapore (anche in pressione, fino a 100 bar) tramite l’impiego di una pompa per HPLC. E’ possibile installare fino a due pompe per liquidi, per l’alimentazione indipendente di due diverse correnti. Il layout di un impianto configurato con quest’opzione e l’opzione alta pressione è mostrato in Figura 2.4.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

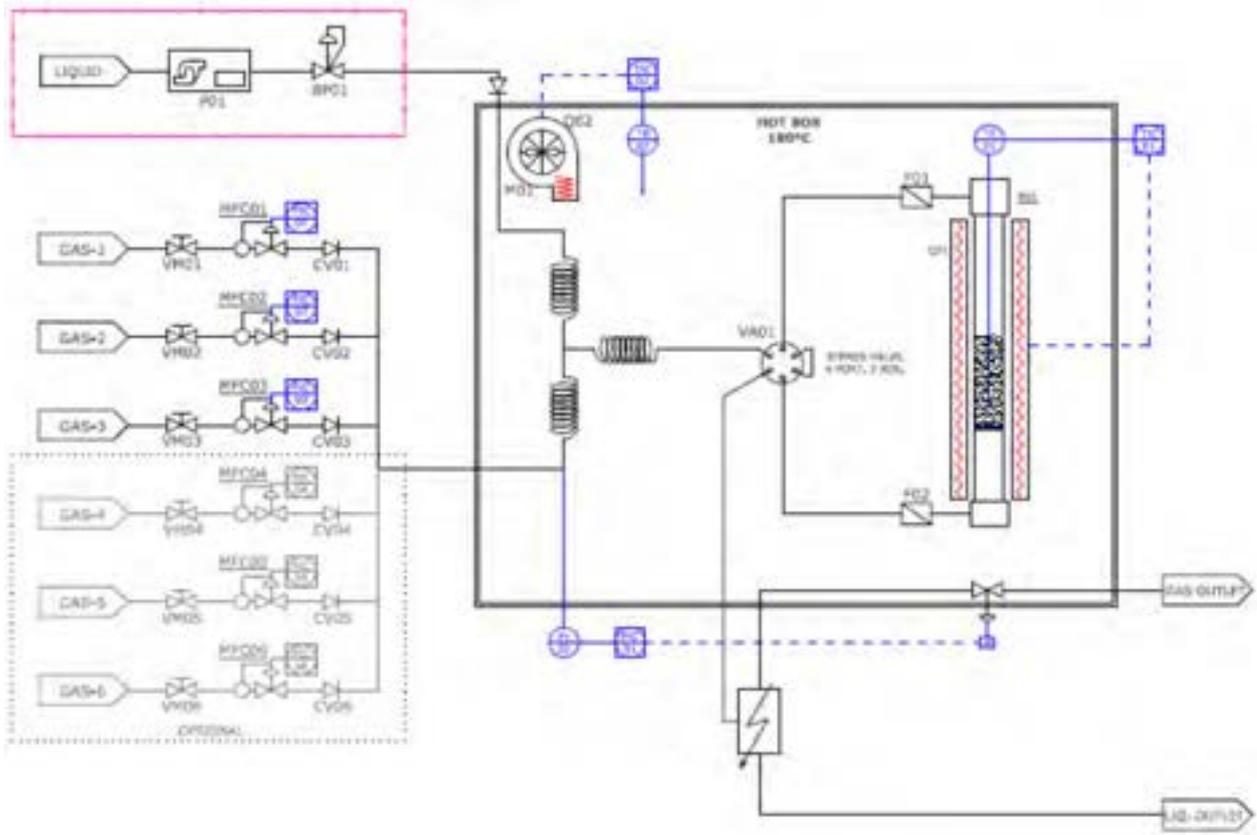


Figura 2.4: PFD dell’impianto MA con le opzioni “alimentazione liquida” e “alta pressione”

(c) Opzione separatore -liquido ad alta pressione: quest’opzione aggiunge all’impianto un separatore gas-liquido di alta pressione, che consente un prelievo in continuo e senza volume morto (< 0.5 ml) della fase condensata prodotta. Il layout di un impianto configurato con quest’opzione e l’opzione alta pressione e alimentazione liquida è mostrato in Figura 2.5.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

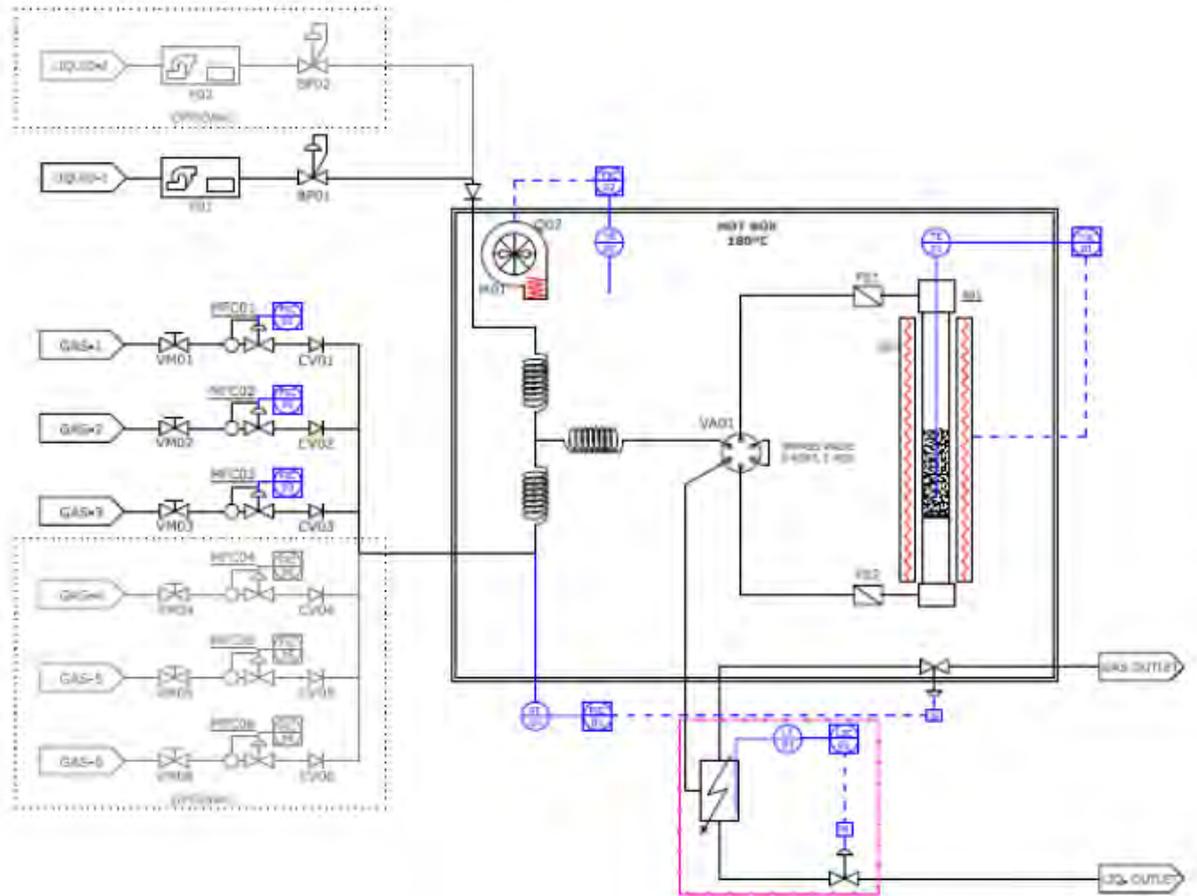


Figura 2.5: PFD dell’impianto MA con le opzioni “alimentazione liquida”, “alta pressione” e “separatori gas-liquido di alta pressione”

(d) Opzione separatore liquido-liquido-gas ad alta pressione: quest’opzione è un’evoluzione dell’opzione (c) che consente, in aggiunta a quanto previsto dall’opzione (c), la separazione continua di due fasi liquide immiscibili (Figura 2.6).

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

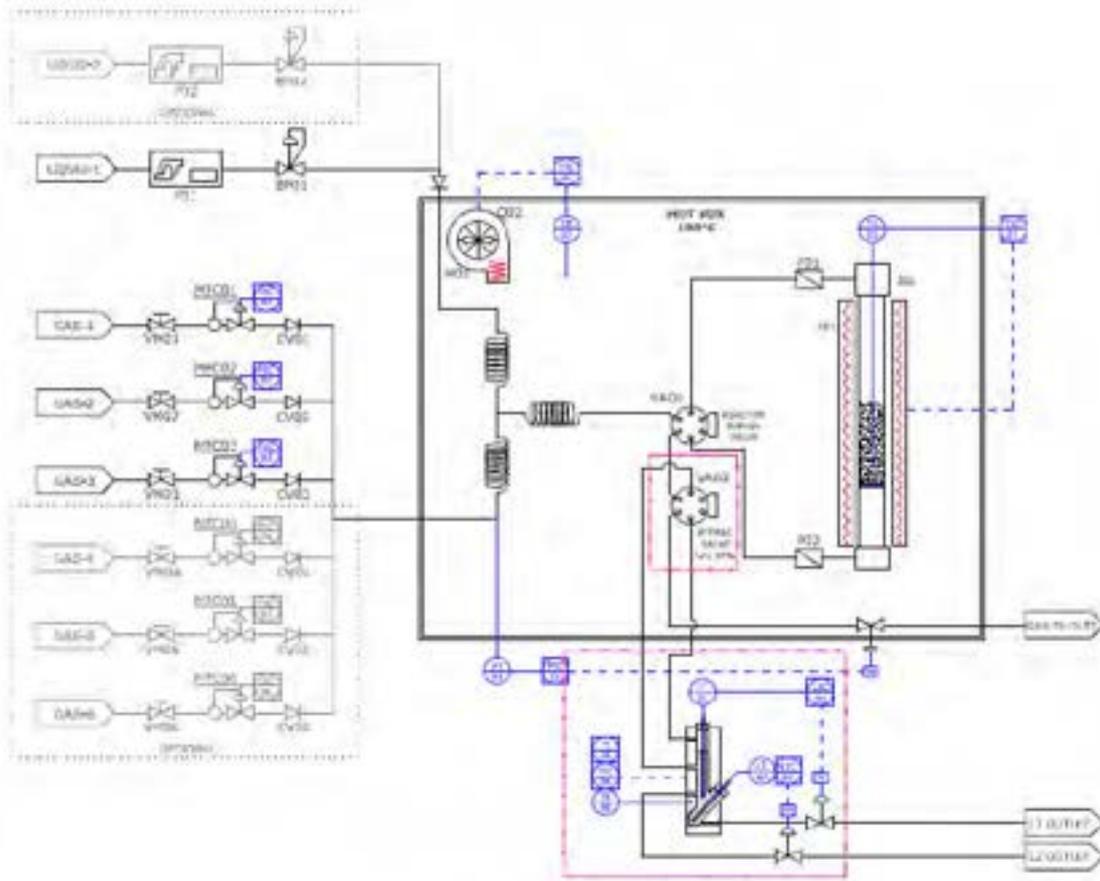


Figura 2.6: PFD dell’impianto MA con le opzioni “alimentazione liquida”, “alta pressione” e “separatoro gas-liquido-liquido di alta pressione”

In Figura 2.6 è mostrata anche una seconda valvola a 6 vie (anch’essa disponibile come opzione) che consente, se necessario, di by-passare il separatore gas-liquido-liquido.

In aggiunta a queste opzioni principali esistono delle ulteriori opzioni disponibili “a catalogo” quali:

- L’installazione di ulteriori controllori di portata massici, per alimentare all’unità fino a 6 correnti gassose differenti
- L’installazione di due o tre valvole a sei vie per cambiare la direzione del flusso nel reattore e by-passare il separatore di fase
- L’installazione di evaporatori dedicati per evaporare i liquidi alimentati
- L’installazione di una speciale tramoggia per alimentare un solido direttamente nel reattore, anche in pressione.
- L’installazione di un misuratore di portata sulla corrente gassosa scaricata
- L’installazione di una bilancia per pesare in continuo i prodotti liquidi scaricati

Sono inoltre previste esecuzioni customizzate, per soddisfare le richieste dei clienti. In Figura 2.7 è riportato lo schema dell’impianto che è stato progettato nell’ambito di questo progetto per condurre una delle reazioni di cui al Task 1.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

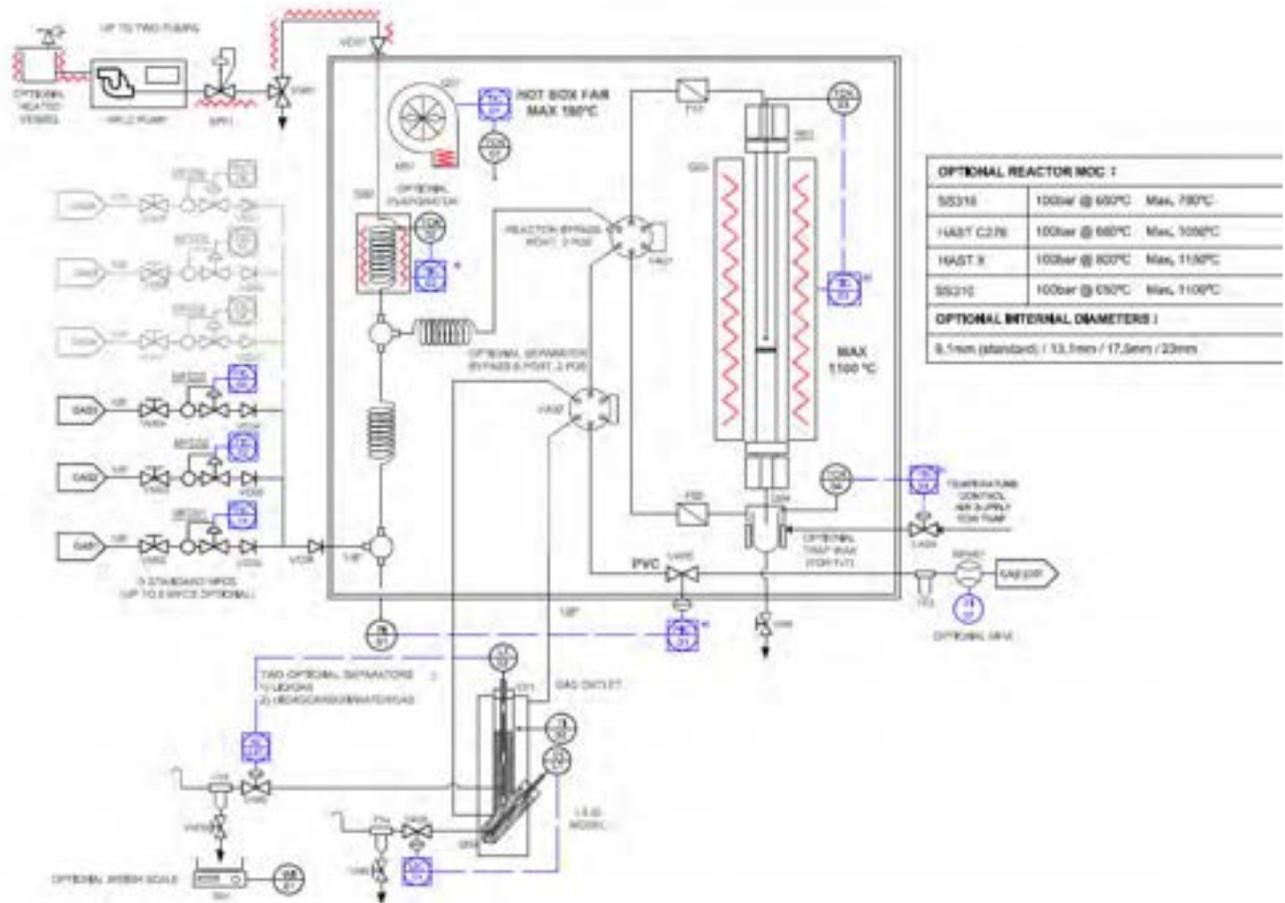


Figura 2.7: PFD dell’impianto MA con appositamente progettato per condurre una delle reazioni di cui al Task 1.

L’impianto, progettato a partire dalla configurazione base, è dotato di:

- Un sistema per le operazioni in pressione
- Una linea tracciata elettricamente per l’alimentazione di liquidi
- Un evaporatore per l’evaporazione della corrente liquida così alimentata
- Un barilotto per la raccolta a caldo dei prodotti liquidi uscenti dal reattore (ad esempio le cere nel caso del processo Fischer-Tropsch) scaricabile in continuo tramite una valvola a spillo manuale e la cui temperatura è controllabile in maniera indipendente
- Un separatore gas-liquido-liquido con controllo del livello (per la separazione in continuo di eventuali fasi acquosa/organica e gli incondensabili)
- Un misuratore della portata gassosa scaricata
- Una valvola a 6 vie per il by-pass del reattore
- Una valvola a 6 vie per il by-pass del separatore gas-liquido-liquido

Tale impianto dovrebbe consentire la conduzione in continuo di una qualsiasi delle reazioni identificate nel TASK 1, così da consentire non solo lo studio approfondito del processo ritenuto più significativo, ma da permettere anche l’analisi di altri processi GTL che dovessero rivelarsi di interesse.

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

2.2.2 Altamira Instrument



La società americana Altamira Instruments, specializzata in sistemi reattoristici customizzati, già rivenditrice dei prodotti PID Eng&Tech, da alcuni anni produce e commercializza l’unità denominata μ BenchCAT (Figura 2.8), che rappresenta la diretta concorrente del prodotto MA di PID Eng&Tech.



Figura 2.8: (a) fotografia dell’impianto μ BenchCAT di Altamira Instrument

L’unità commercializzata da questa società mostra molte somiglianze con quella prodotta da PID Eng&Tech. Anche in questo caso, infatti, l’impianto, di dimensioni compatte, trova alloggio entro un box riscaldato (fino a 200°C) e include un sistema di alimentazione di 3 gas (basato su 3 controllori di portata massici), un reattore tubolare in acciaio inox o Incoloy (con termocoppia assiale) inserito in un forno elettrico (fino a 800°C), una linea di by-pass del reattore, un condensatore tubo in tubo (che impiega un refrigerante) appena fuori dal box

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

riscaldato ed un separatore gas-liquido a valle del condensatore con controllo di livello e scarico automatico dei condensati.

Anche in questo caso lo strumento è stato sviluppato come unità standard che può essere adattata ai bisogni del cliente attraverso diverse configurazioni ed opzioni. Tra queste troviamo la possibilità di:

- Lavorare in pressione (fino a 100 bar)
- alimentare fino a 6 correnti gassose e 2 liquide
- inviare i gas di coda ad un analizzatore tramite una linea riscaldata

Anche questo impianto lavora in modo totalmente automatizzato e può marciare in assenza degli operatori, così da consentire la marcia 24/7. L’operatore deve solo pianificare gli esperimenti da eseguire ed il software operativo controlla direttamente la posizione delle valvole, le portate, le temperature e le pressioni.

Il sistema di controllo acquisizione dati, in questo caso, è effettuato utilizzando una applicazione LabVIEW dedicata.

In Figura 2.9 è riportato lo schema di un impianto standard commercializzato da Altamira Instrument.

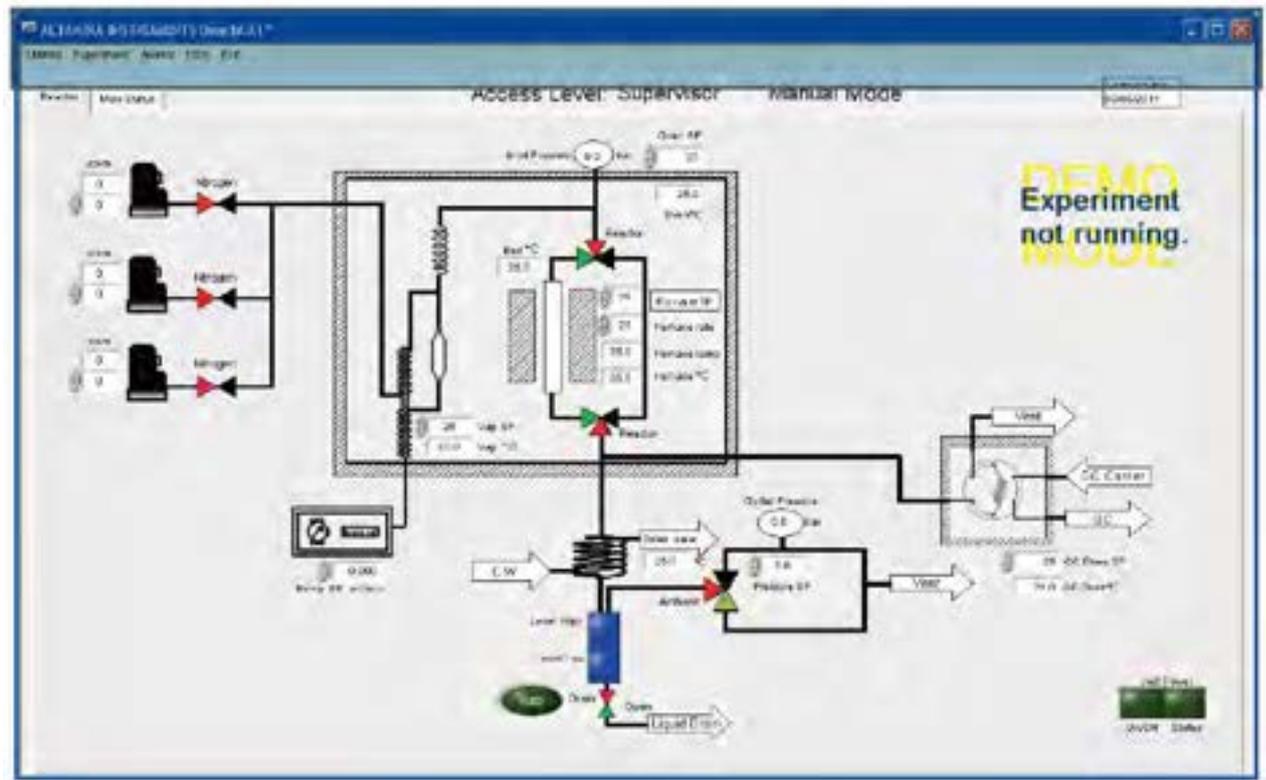


Figura 2.9: Schema di un impianto standard μBenchCAT di Altamira Instrument

Rispetto all’unità della PID Eng&Tech, quella della Altamira Instrument è apparsa più standardizzata e meno adatta ad essere specificamente disegnata su richiesta del cliente.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

2.2.3 Raccomandazioni

Viste le premesse discusse nei precedenti parametri, l’unità proposta da PID Eng&Tech è ritenuta essere la più adatta allo svolgimento di attività di ricerca e sviluppo nel campo CTL.

L’alternativa all’acquisto di un’unità “chiavi in mano” resta evidentemente la realizzazione dell’impianto di laboratorio *in-house*. Il Laboratorio di Catalisi e Processi Catalitici ha la capacità e l’esperienza per farlo.

2.3 Sistema analitico

La progettazione di dettaglio del sistema analitico per la quantificazione dei reagenti non convertiti e i prodotti formati non è possibile prima di aver identificato il processo CTL di interesse. Vista la complessità dei prodotti ottenuti, però, nel seguito verrà descritto il sistema analitico che consentirebbe l’identificazione di tutti i prodotti di reazione della sintesi di Fischer-Tropsch. Si ritiene infatti che l’analisi dei prodotti di qualsiasi altro processo CTL sia riconducibile a quella dei prodotti Fischer-Tropsch opportunamente semplificata.

Come menzionato in precedenza, i prodotti Fischer-Tropsch in condizioni di processo sono parzialmente liquidi e parzialmente gassosi. La fase gassosa contiene i reagenti non convertiti, eventuali gas inerti, la CO₂ ed i prodotti idrocarburici più leggeri (generalmente da C₁ a C₉), mentre la fase condensata è generalmente costituita da una fase acquosa (contenente i prodotti di reazione ossigenati), una fase organica costituita da tutti gli idrocarburi con un numero di atomi di carbonio maggiore di 5.

In accordo con quanto riportato in letteratura, l’identificazione dei prodotti di reazione risulta possibile tramite analisi gas-cromatografiche.

E’ necessario operare con due differenti gas-cromatografi, uno dedicato alle analisi gas (analisi on-line), l’altro dedicato alle fasi condensate.

L’analisi della fase gas può essere condotta in maniera completamente automatizzata facendo ricorso ad un micro-gc Agilent a 4 canali oppure ad un gas-cromatografo valvolare HP 6890 o Agilent 7890. Nell’ottica della flessibilità d’impianto, la scelta del gas-cromatografo valvolare è tuttavia d’obbligo, essendo questo sistema dotato di flessibilità assai superiore rispetto al micro-GC.

La corrente in uscita dall’impianto conterrà generalmente i seguenti gas: CO, H₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₀, C₅H₁₂, C₆H₁₂, C₆H₁₄, C₇H₁₄, C₇H₁₆, C₈H₁₆, C₈H₁₈. Per effettuare un’analisi di dettaglio di questi componenti è necessario operare adottando 3 iniettori (di cui uno split/splitless e due ausiliari), 2 detector (un TCD ed un FID), 6 colonne (una colonna HP-1, una colonna 80/100 Porapak Q, una colonna setacci molecolari, una

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

colonna OV180/100, una colonna UCCW 982 80/100 e una colonna micro impaccata TCEP), 4 valvole riscaldate automatizzate (2 valvole a 6 vie e 2 a 10 vie) e tre canali ausiliari EPC. La configurazione delle valvole, delle colonne, degli iniettori e dei detector è riportata in Figura 2.10:

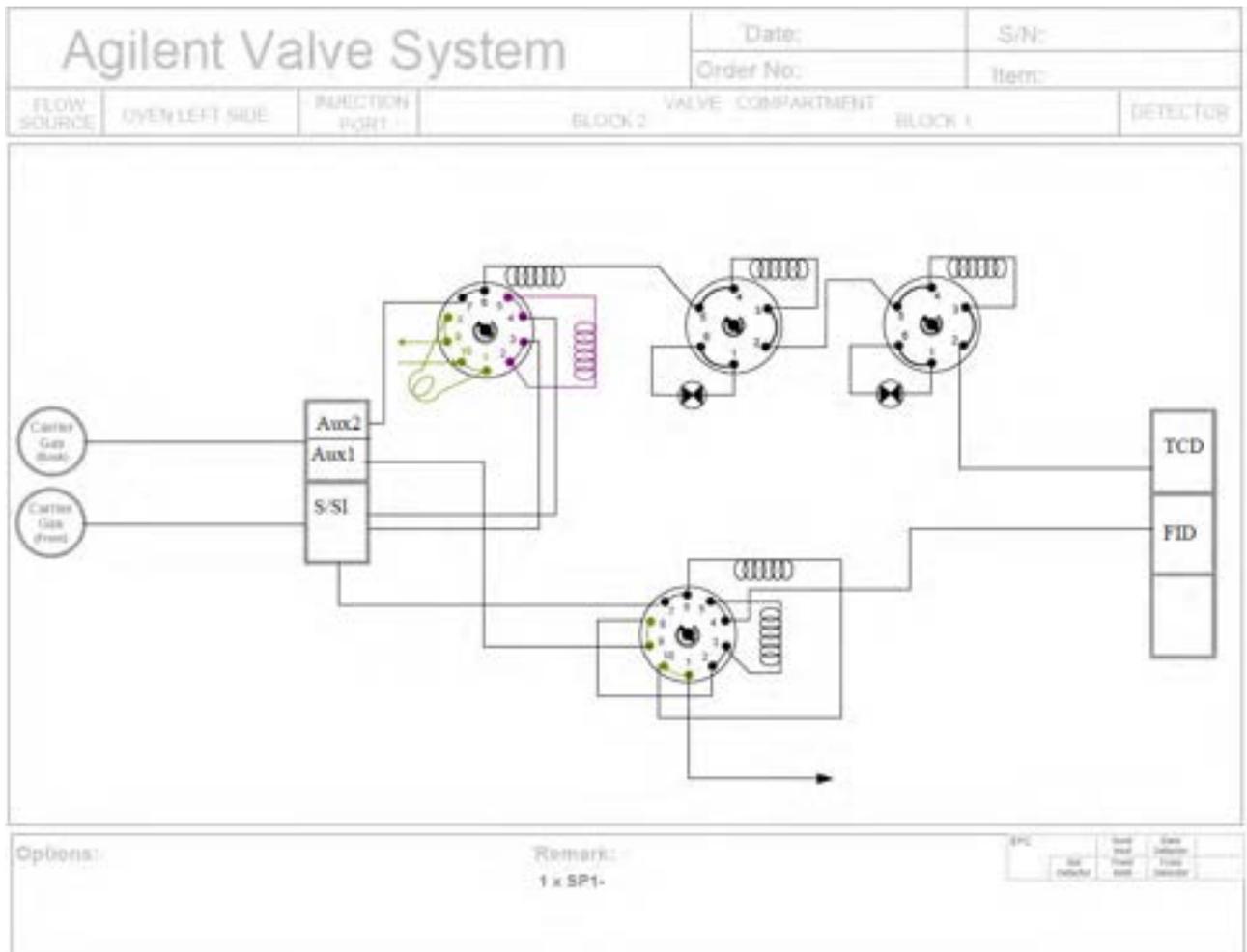


Figura 2.10: configurazione del gas-cromatografo automatizzato per l’analisi on-line dei prodotti di reazione Fischer-Tropsch.

Per quanto concerne i prodotti condensati, invece, va tenuto presente che, in condizioni ambiente, esse si ripartiscono in tre fasi distinte: la fase acquosa, contenente principalmente acqua ed alcoli C₁-C₇, la fase organica, contenente paraffine e olefine C₄-C₂₀ e alcoli C₃-C₁₄ e le cere, contenenti le paraffine C₆₊ e gli alcoli C₇₊.

L’analisi di queste 3 fasi può essere condotta con un secondo gas-cromatografo HP6890 o equivalente dotato di 2 iniettori (uno split/splitless e uno on-column), 2 colonne (entrambe capillari di tipo HP-5) e due detector (entrambi di tipo FID).

Per maggiori dettagli relativi alla parte analitica si rimanda al TASK 3 del presente report.

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

TASK 3

Reperimento di eventuali catalizzatori commerciali e/o sintesi di materiali catalitici adatti al processo/ai processi identificati e caratterizzazione preliminare

3.1 Introduzione

Non è stato possibile reperire sul mercato catalizzatori commerciali a base di ferro per la sintesi di Fischer-Tropsch. Per questo, sulla base di metodologie di letteratura, si è proceduto alla sintesi di materiali catalitici *in-house*. I metodi sviluppati in letteratura per la produzione di catalizzatori a base di ferro per la sintesi di Fischer-Tropsch sono principalmente tre:

1. Fusione
2. Impregnazione dry (o impregnazione a bagnamento incipiente)
3. Co-precipitazione

La metodologia di preparazione tramite fusione di ossidi metallico non è stata percorsa nell’ambito di questo lavoro a causa della complessità della procedura preparativa, non facilmente riproducibile in laboratorio. Sono state invece impiegate le altre due metodologie, ovvero l’impregnazione dry e la co-precipitazione.

3.2 Materiali utilizzati

Per la preparazione dei catalizzatori sono stati utilizzati diversi materiali: sali di metalli, acidi e basi, idrossido di alluminio. Nello specifico come precursori del catalizzatore sono stati impiegati i seguenti sali anidri o idrati:

- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- K_2CO_3
- KHCO_3

Sono stati inoltre impiegati acqua demineralizzata e acido nitrico HNO_3 .

Nel caso dei sistemi catalitici supportati è stata usata, come precursore dell’allumina, della bohemite commerciale di tipo Sasol Pural KR2.

Per la preparazione dei catalizzatori è stata utilizzata della vetreria standard di laboratorio, ovvero:

- *beacker*;
- spatola;
- bacchetta di vetro;
- buretta;
- cristallizzatore;
- crogiolo;
- carta oleata-

Per effettuare le operazioni di coprecipitazione è stata inoltre utilizzata una cella incamiciata, costituita da un pallone a 4 colli in vetro pirex circondato da una camicia entro la quale viene fatto fluire un fluido riscaldante mantenuto in temperatura e fatto circolare da un apposito termostato con vasca di circolazione.

Per effettuare la coprecipitazione a pH costante è stato inoltre impiegato un titolatore elettronico modello Titrino 719 S della Metrohm.

3.3 Metodi impiegati

3.3.1 Preparazione dei catalizzatori

Verranno di seguito illustrati i due metodi di preparazione seguiti.

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

3.3.1.1 Impregnazione dry

Per la preparazione di un sistema catalitico rappresentativo via impregnazione dry si è deciso di impiegare riferimento la procedura riportata da Bukur et al. (Applied Catalysis A: General, 231 (2001) 201). Questi autori riportano la procedura di preparazione di un sistema catalitico avente composizione atomica nominale **100Fe/5Cu/9K/139Al₂O₃**, che corrisponde a una percentuale in peso di metalli sul totale ossidato del catalizzatore di:

- **Fe = 33.5%**
- **Cu = 1.67%**
- **K = 3.01%**
- **Al₂O₃ = 46.5%**

L’allumina, nella sua forma cristallografica γ , è stata preparata a partire dalla bohemite PURAL KR2 mediante calcinazione in aria a 750°C per 12 h.

La soluzione di sali precursori usata per l’impregnazione è stata preparata disperdendo in acqua demineralizzata i sali nitrati di ferro e rame (Fe(NO₃)₃·9H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O) ed il bicarbonato di potassio (KHCO₃). A tale scopo è stata impiegata una quantità di acqua di poco superiore alla quantità necessaria per ottenere una soluzione satura. Si tenga presente che la solubilità dei sali idrati usati per preparare questo catalizzatore sono:

- Fe(NO₃)₃·9H₂O = 138 g /100 gH₂O (a 20°C)
- Cu(NO₃)₂·3H₂O = 137.8 g / 100 gH₂O (a 20°C)
- KHCO₃ = 33.7 g /100 gH₂O (a 20°C)

La soluzione così ottenuta è stata impregnata sul supporto di allumina tramite impregnazioni successive. Dopo ogni singolo *step* di impregnazione il catalizzatore è stato essiccato in stufa a 110°C, in aria, per circa 1-1.5 h. Dopo l’ultima impregnazione (in totale risultano essere circa 10) il catalizzatore è stato fatto essiccare in stufa a 110°C per 12 h. Il catalizzatore così essiccato è stato calcinato in stufa a 300°C per 5h: la rampa di salita a cui è stata impostata la muffola è 1°C/min.

Per la preparazione di 8 g di catalizzatore sono stati pesati:

- Fe(NO₃)₃·9H₂O = 19.400 g
- Cu(NO₃)₂·3H₂O = 0.507 g
- KHCO₃ = 0.621 g
- Al₂O₃ = 3.720 g

Da tali quantità si possono calcolare i pesi di ciascun metallo presenti sul catalizzatore. Risultano i seguenti valori:

- Fe = 2.680 g
- Cu = 0.134 g

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

- K = 0.241 g
- Al₂O₃ = 3.720 g

Per avere un termine di confronto, e comprendere il ruolo dei promotori presenti nel sistema, sono stati preparati anche due sistemi catalitici più semplici, ottenuti rispettivamente l’uno impregnando l’allumina con una soluzione preparata con il solo sale di Fe, e l’altro utilizzando una soluzione contenente sia Fe che Cu, ma non il potassio.

3.3.1.2 Coprecipitazione

La preparazione del catalizzatore per coprecipitazione a pH costante è stata condotta prendendo come esempio alcuni sistemi presenti nella letteratura brevettuale (WO 03/043734 del 30 maggio 2003 e WO 2004/047986 del 10 giugno 2004).

La composizione atomica nominale selezionata è **100Fe/33Mn/11Zn/7Cu/2K/17Al₂O₃**. Questo corrisponde ad una percentuale di metalli sul totale ossidato del catalizzatore pari a:

- **Fe = 42.9%**
- **Mn = 14%**
- **Al = 3.57 %**
- **Cu = 3.56%**
- **Zn = 5.41%**

La procedura seguita può essere così schematizzata: nella cella incamiciata destinata alla reazione di precipitazione viene preparato un piede costituito da una soluzione acquosa di bicarbonato di potassio (0.2M), portata al pH desiderato (pH = 7.5) mediante aggiunta di alcune gocce di acido nitrico. Tale soluzione è ottenuta sciogliendo 2 g di KHCO₃ in 100 ml di soluzione.

Come agente basicificante viene utilizzata invece una soluzione acquosa di carbonato di potassio (2.5M), ottenuta disperdendo in acqua 35 g di sale in 100 ml di soluzione. In un beacker viene invece preparata una soluzione contenente nitrati degli ioni metallici (1M), pesati nella quantità necessaria per ottenere la quantità di ioni metallici richiesta, e la stessa viene versata in una buretta.

All’istante zero si comincia a gocciolare nella cella incamiciata la soluzione 1 M contenente i sali disciolti, mentre la soluzione di K₂CO₃ 2.5 M viene dosata attraverso un titolatore automatico così da mantenere il pH della soluzione risultante costante. La procedura è condotta mantenendo il contenuto della cella a 70°C e sotto forte agitazione in modo tale da garantire una perfetta miscelazione dei sali disciolti e dell’agente precipitante.

Avvenuta la precipitazione il catalizzatore viene filtrato con filtro *buchner*. Le acque madri derivanti dalla filtrazione vengono conservate per eventuali analisi chimiche che consentano di

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

quantificare la quantità di metalli che non va a finire nel catalizzatore così da permettere di valutare, per differenza, la quantità di metalli presente nel catalizzatore preparato.

Dopo la prima filtrazione il solido ottenuto viene disperso in un *beacker* contenente un litro di acqua demineralizzata e poi rifiltrato. Questa operazione può essere ripetuta più volte per lavare efficacemente il catalizzatore.

Dopo l’ultimo lavaggio il catalizzatore viene essiccato in stufa a 110°C per 24h. A questo punto il solido risultante, che si presenta come uno strato compatto, viene macinato in un mulino a palle fino ad ottenere una polvere finemente suddivisa.

Il catalizzatore così ottenuto viene calcinato in stufa a 450°C per 16h. La rampa di temperatura in salita è 1°C/min.

Per ottenere 5g di catalizzatore sono stati utilizzati:

- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 15.514 \text{ g}$
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.677 \text{ g}$
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 2.483 \text{ g}$
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 3.213 \text{ g}$
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1.232 \text{ g}$

3.3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori

Di seguito è riportata una breve descrizione della strumentazione e delle metodologie utilizzate per la caratterizzazione chimico-fisica dei catalizzatori.

- *Misura dell’area superficiale specifica*: le misure sono state effettuate mediante adsorbimento di azoto a 77 K (metodo BET). Allo scopo è stato utilizzato uno strumento Micromeritics Tristar 3000.

Lo strumento determina una curva di adsorbimento volumetrico: il campione, in quantità nota, è inserito in un microreattore in cui si crea il vuoto e si inviano volumi noti di gas (N₂) a temperatura molto bassa (-196°C). La curva di adsorbimento fisico è ricavata per punti: essa riporta il volume di gas adsorbito in funzione della pressione relativa (P/P₀).

Applicando l’equazione BET al primo tratto dell’isoterma ($P/P_0 \leq 0.3$) è stato possibile ricavare il valore dell’area superficiale.

- *Misura del volume e della distribuzione porosa*: le misure di volume e di distribuzione porosa sono state condotte mediante adsorbimento-desorbimento di azoto a 77 K utilizzando uno strumento Micromeritics Tristar 3000.

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

L’isoterma completa di adsorbimento fisico dà informazioni sulla dimensione dei pori: essa è indicativa della tipologia di solido poroso che si sta considerando. Applicando il metodo BJH è stato possibile ricavare la distribuzione porosa.

- *Misure di diffrazione ai raggi X*: le misure XRD sono state effettuate con uno strumento D8-BRUKER Advanced (radiazione Cu-K α).

Il catalizzatore è posto nel vassoio porta campioni al centro del diffrattometro e viene colpito da radiazioni aventi lunghezza d’onda nota ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) il cui angolo di incidenza (2θ) varia in un range che va da 10 a 70°. Il detector dello strumento raccoglie le radiazioni riflesse solo in corrispondenza di determinati piani cristallografici caratterizzati ciascuno da una terna di indici di Miller. Ogni piano colpito genera, perciò, un segnale di maggiore intensità che viene registrato e corrisponde ad un picco nel diffrattogramma. I diffrattogrammi ottenuti vengono poi confrontati con schede note di riferimento che consentono di stabilire quali sono le sostanze e le relative fasi contenute all’interno del campione di catalizzatore.

- *Analisi chimica elementare*: l’analisi chimica riferita ai differenti metalli è stata effettuata mediante ICP-MS (spettrofotometria di massa al plasma ottico) con uno strumento Perkin Elmer su un campione opportunamente trattato. Il catalizzatore viene sottoposto ad attacco acido con acqua regia e portato a fumi. Eliminati i fumi nitrici, la massa viene ripresa con H₂O e portata a volume noto.
- *Misure di riduzione programmata di temperatura (TPR)*: l’analisi TPR è stata effettuata utilizzando un microreattore a flusso di quarzo avente diametro interno di 10 mm ed inserito in un fornello elettrico (strumento commerciale TPD/R/O 1100 Thermoquest). Una tipica prova consiste nel caricare 100 mg di catalizzatore in polvere utilizzando lana di quarzo come supporto per il letto catalitico. I campioni così caricati vengono poi sottoposti ad un pretrattamento al fine di completare la decomposizione di eventuali residui presenti dalla preparazione e portare tutti i materiali in una condizione in una medesima “condizione di partenza”. L’operazione di pretrattamento prevede contattamento con He a 400°C per 0.5 h. (scalata di salita 15°C/min, portata di elio 60 Ncm³/min), e poi ossidato con O₂ al 2.06% in He per un’ora sempre a 400°C impiegando un flusso di 40 Ncm³/min. Infine, dopo raffreddamento in He (20 Ncm³/min) fino a temperatura ambiente viene eseguita una TPR in H₂ a (4.78% in He), fino a 900°C (15°C/min, 600 Ncm³/min). Il consumo di idrogeno è monitorato mediante un rivelatore a conducibilità termica.
- *Misure termogravimetriche*: l’analisi TG/DTA è stata effettuata utilizzando uno strumento EXSTAR 6300 della Seiko Instrument. La termogravimetria è una metodica di analisi nella quale si effettua la registrazione continua delle variazioni di massa di un campione sottoposto a scalata di temperatura e mantenuto in atmosfera controllata. Il risultato

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

dell'analisi viene espresso solitamente con un termogravigramma che riporta in ascissa la temperatura (o il tempo di analisi) e sulle ordinate la variazione di massa come valore assoluto o percentuale. Nelle analisi riportate di seguito è stato investigato l’intervallo di temperature compreso fra 20°C e 1000°C, operando in atmosfera inerte (N₂).

3.4 Risultati

3.4.1 Caratterizzazione dei catalizzatori

Nel seguito verrà riportata la caratterizzazione del catalizzatore, preparato per impregnazione dry, che è stato impiegato per i test di attività catalitica. Per avere un termine di confronto, e comprendere il ruolo dei promotori presenti nel sistema, verranno riportati anche i risultati della caratterizzazione dei sistemi catalitici ottenuti impiegando solo ferro, oppure ferro e rame, ma senza potassio. Si riporteranno cioè i risultati ottenuti nei tre casi:

- 1) Catalizzatore Fe/Al₂O₃
- 2) Catalizzatore Fe/Cu/Al₂O₃
- 3) Catalizzatore completo Fe/Cu/K/Al₂O₃

3.4.1.1 Area superficiale e distribuzione porosa

Le misure di area superficiale e di distribuzione porosa dei campioni considerati sono riportate in Tabella 3.1:

Catalizzatore	Fe	Fe+Cu	Completo
Area Superficiale [m ² /g]	113	109	75
Volume poroso [cm ³ /g]	0.33	0.33	0.3
Diametro del poro [Å]	96	99	121

Tabella 3.1: Risultati ottenuti dall’analisi BET e porosimetria al mercurio.

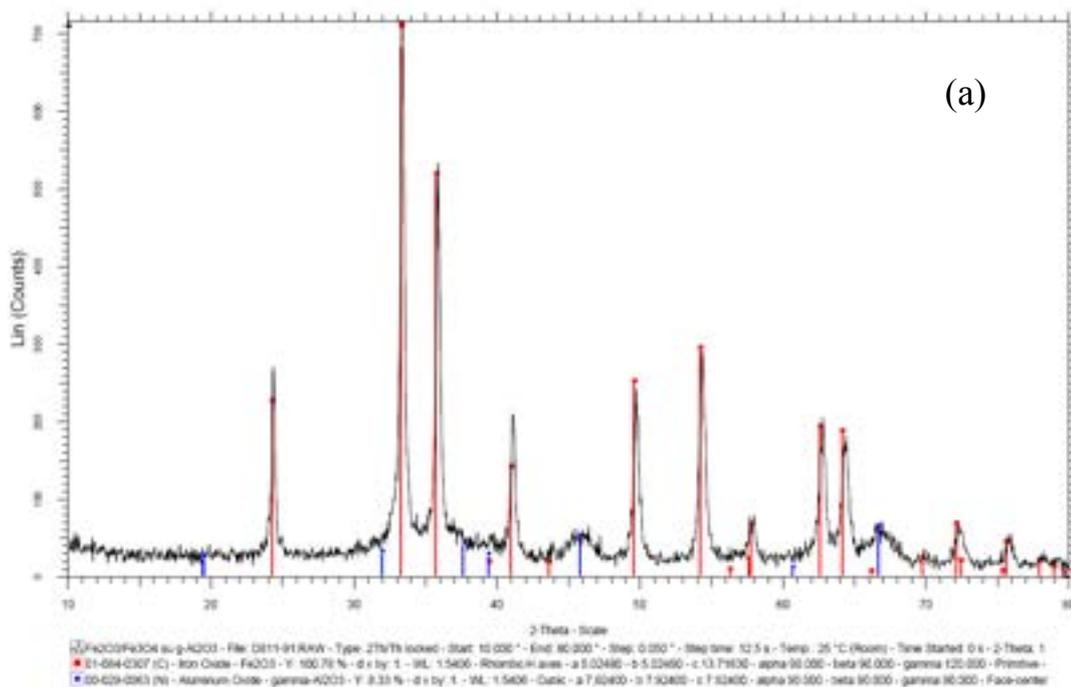
Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

Da questi risultati si può notare che l’area superficiale dei catalizzatori con il solo Fe o con Fe e Cu sono molto simili. Nel sistema completo, invece, l’area superficiale cambia consistentemente. Allo stesso modo si osserva una diminuzione del volume poroso ed un aumento della dimensione dei pori.

3.4.1.2 Analisi XRD

In Figura 3.1 (a-c) sono riportati i risultati dell’analisi XRD per i tre catalizzatori in esame. In tutti i diagrammi sono evidenziati i segnali dell’allumina e delle diverse specie ossidate del Fe.



Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”
 Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

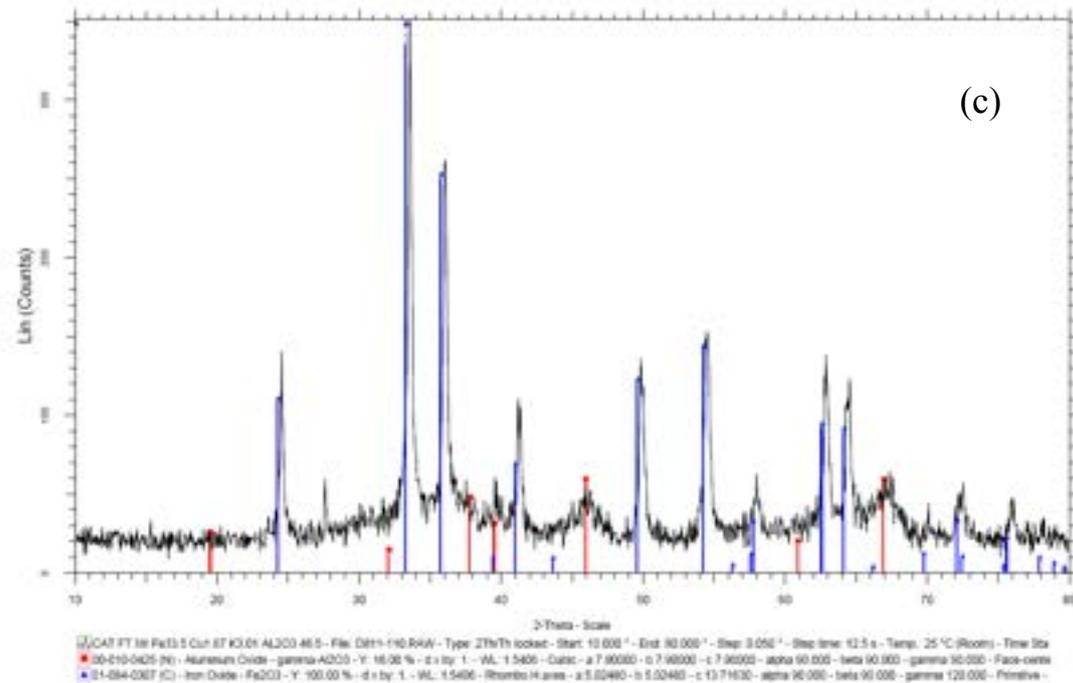
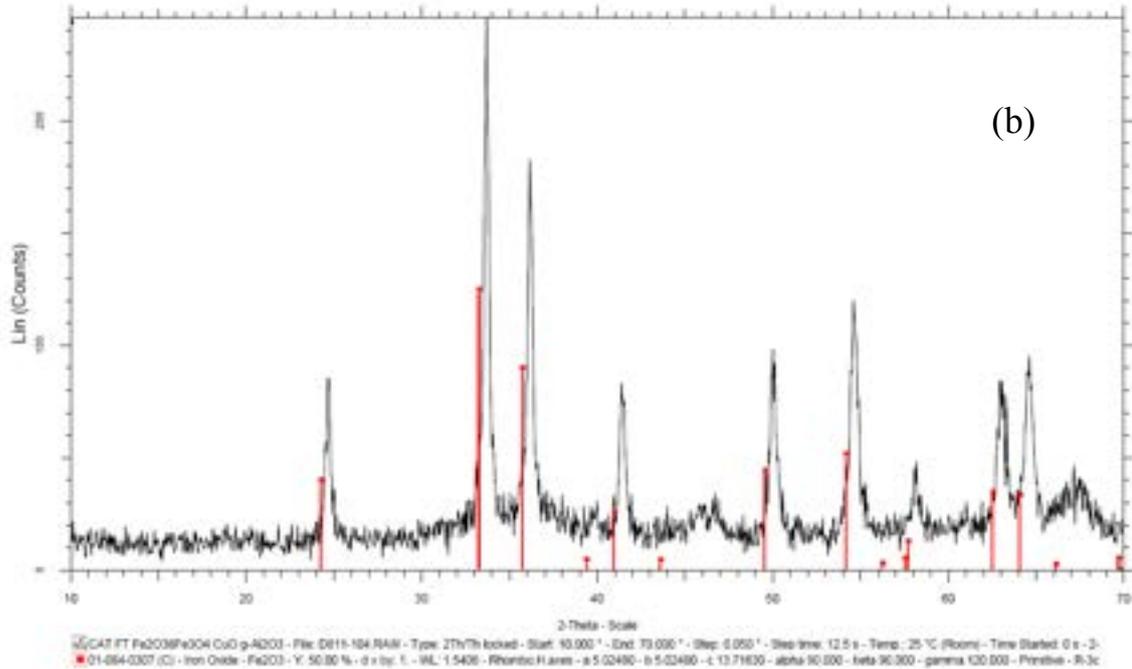


Figura 3.1 (a-c): Risultati ottenuti dall’analisi XRD per i tre catalizzatori: (a) Fe/Al₂O₃ (b) Fe/Cu/Al₂O₃ (c) Completo

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

Nelle tre figure sono ben evidenti i riflessi della fase Fe₂O₃, detta ematite. Questi riflessi appaiono per angoli 2θ pari a 24.3, 33.35, 35.85, 41.1, 49.75, 54.35, 62.8 e 64.45.

Per la γ-Al₂O₃, invece, i riflessi (attesi per angoli 2θ pari a 19.8, 32, 37.8, 45.95, 61 e 67) sono meno evidenti. Ciò è particolarmente vero nel caso del catalizzatore Fe/Cu/ γ-Al₂O₃.

Non si notano invece altri picchi che potrebbero derivare dal contenuto in termini di Cu e K, probabilmente a causa della loro bassa concentrazione.

3.4.1.3 Analisi chimica elementare

L’analisi chimica degli elementi, condotta per determinare la reale composizione dei catalizzatori preparati, è stata svolta solo sul catalizzatore completo. I risultati dell’analisi sono riportati come % di metallo nel campione. Quindi:

Fe = 32.46%

Cu = 1.50%

K = 2.98%

Al = 21.62%

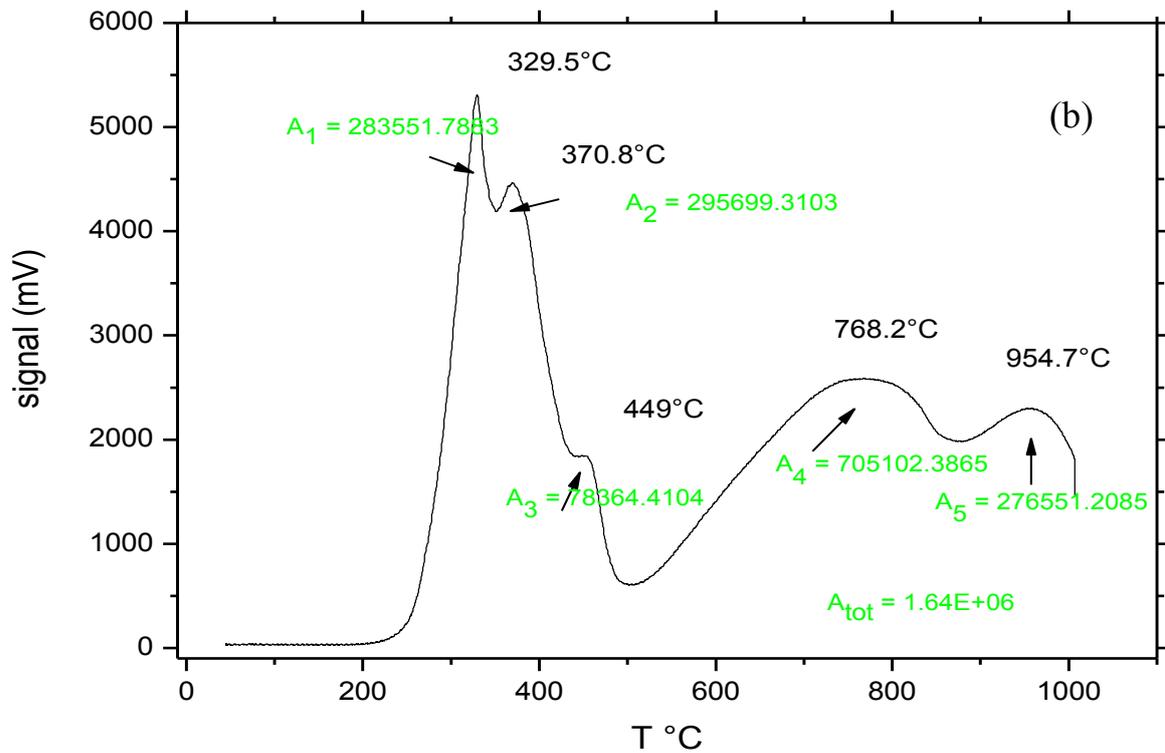
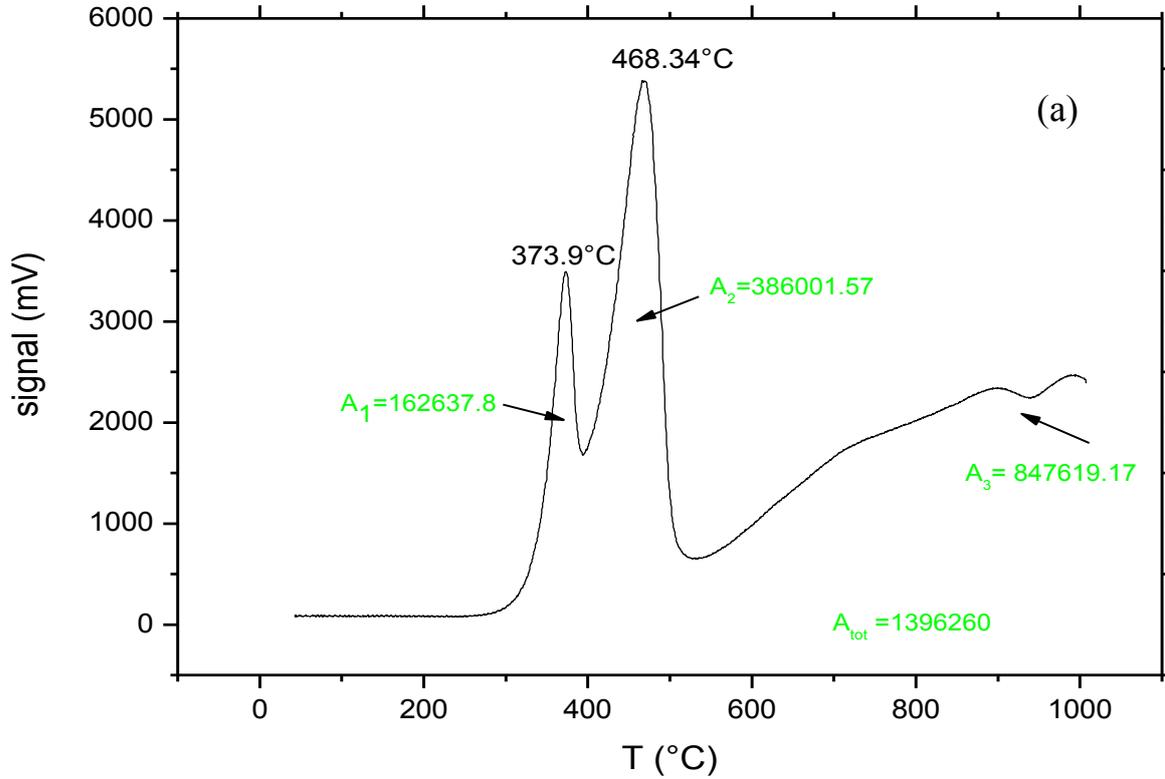
Si nota una sostanziale coincidenza tra i valori nominali e quelli misurati.

3.4.1.4 Analisi TPR

In Figura 3.2 (a-c) sono riportati i profili di riduzione ottenuti nelle analisi TPR condotte sui tre sistemi catalitici in esame.

Tema di ricerca "Studi sull'utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂"

Rapporto Tecnico "Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone"



Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

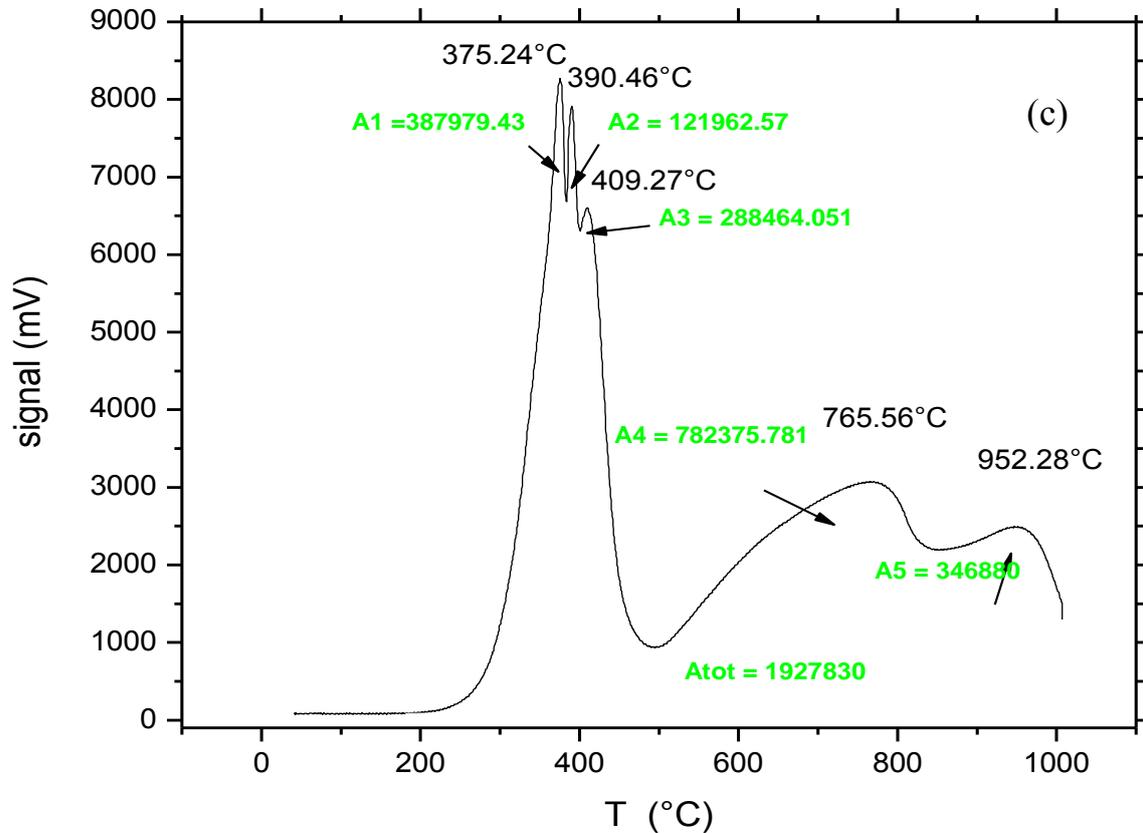
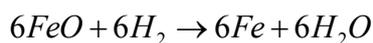
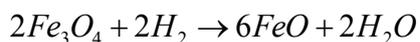
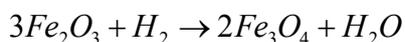


Figura 3.2(a-c): Risultati ottenuti dall’analisi TPR per i tre catalizzatori: (a) Fe/Al₂O₃ (b) Fe/Cu/Al₂O₃ (c) Completo

In Figura 3.2 (a) è riportata l’analisi TPR del catalizzatore Fe/Al₂O₃. Si notano 3 picchi di riduzione principali. In linea con la letteratura, questi sono stati spiegati considerando la riduzione progressiva del ferro ossido magnetite Fe₃O₄ (che ragionevolmente costituisce una frazione consistente del catalizzatore, come suggerito dall’analisi di diffrazione ai raggi X) a ferro metallico Fe⁰, processo che procederebbe secondo le seguenti reazioni



In particolare, i due picchi a 374°C e a 468°C corrisponderebbero ai primi due stadi di riduzione (da magnetite a ematite e da ematite a wustite), mentre la spalla a più alta temperatura sarebbe dovuta al passaggio da Fe²⁺ a Fe⁰.

Più complessa è l’interpretazione dei profili TPR derivanti dall’analisi dei campioni contenenti rame e potassio, che mostrano picchi di riduzione aggiuntivi rispetto al campione Fe/Al₂O₃. Sono necessari ulteriori approfondimenti al fine di comprendere meglio i dati raccolti.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

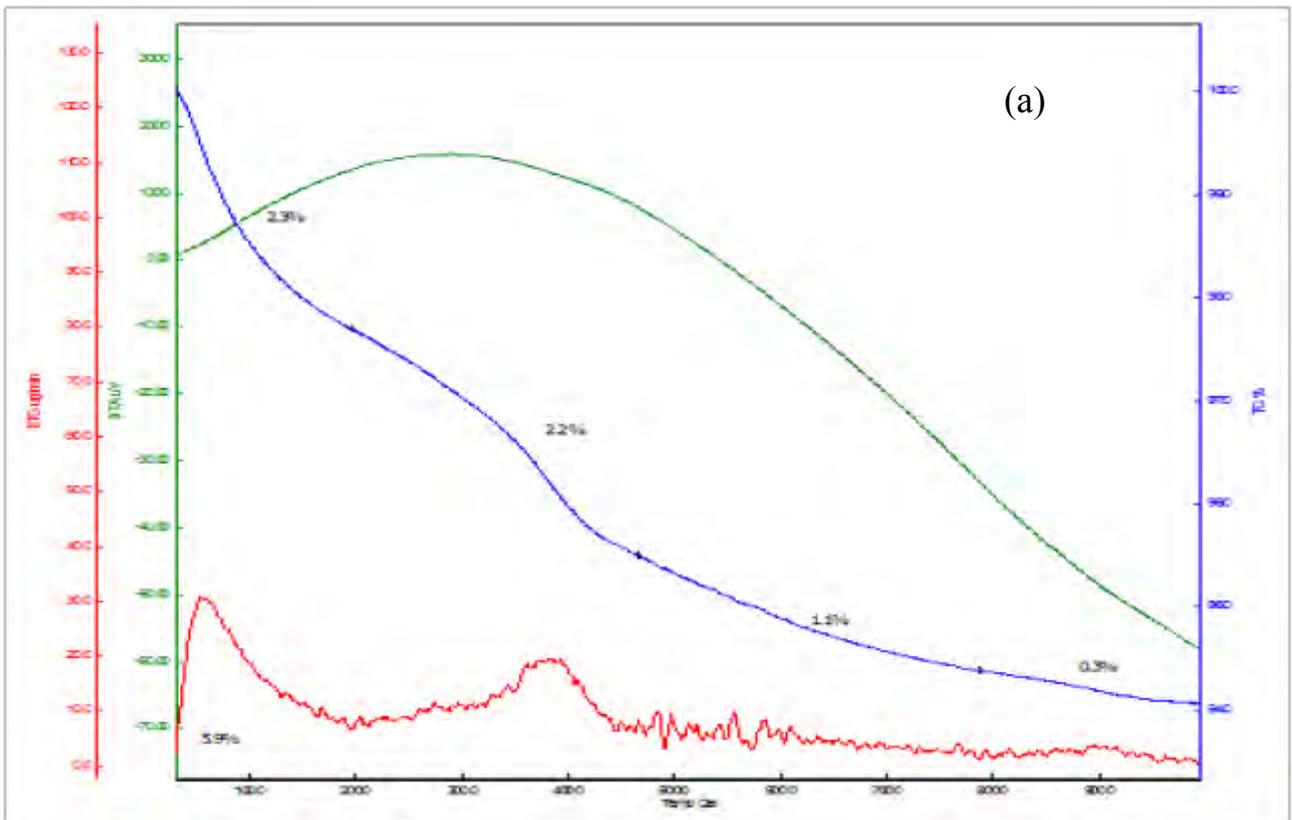
Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

3.4.1.5 Analisi TG/DTA

Nelle Figure 3.3 (a-c) sono riportati i diagrammi ottenuti dall’analisi TG/DTA. Dalla Figura 3.3 (a), relativa al campione Fe/Al₂O₃, è possibile notare che la variazione in peso del campione portato da temperatura ambiente a 1000°C è pari all’7.9%, di cui un 4.3% è perso a temperature inferiori ai 200°C. Questa diminuzione di peso è attribuita alla perdita dell’acqua assorbita dal catalizzatore dall’umidità dell’aria.

In Figura 3.3 (b), invece, riferita al campione Fe/Cu/Al₂O₃, si ha una perdita in peso totale inferiore (5.9%), ma oltre alla perdita dell’acqua si nota un altro picco dopo i 300°C. Questo secondo picco è ancora più accentuato nella Figura 3.3 (c), in cui la perdita totale si attesta intorno all’8%.

Questi picchi, che si registrano a temperature maggiori di 300°C, possono essere dovute alla decomposizione di alcuni composti presenti nel precursore del catalizzatore, che non sono stati eliminati durante la calcinazione (che, ricordiamo, è stata condotta a 300°C).



Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”
Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

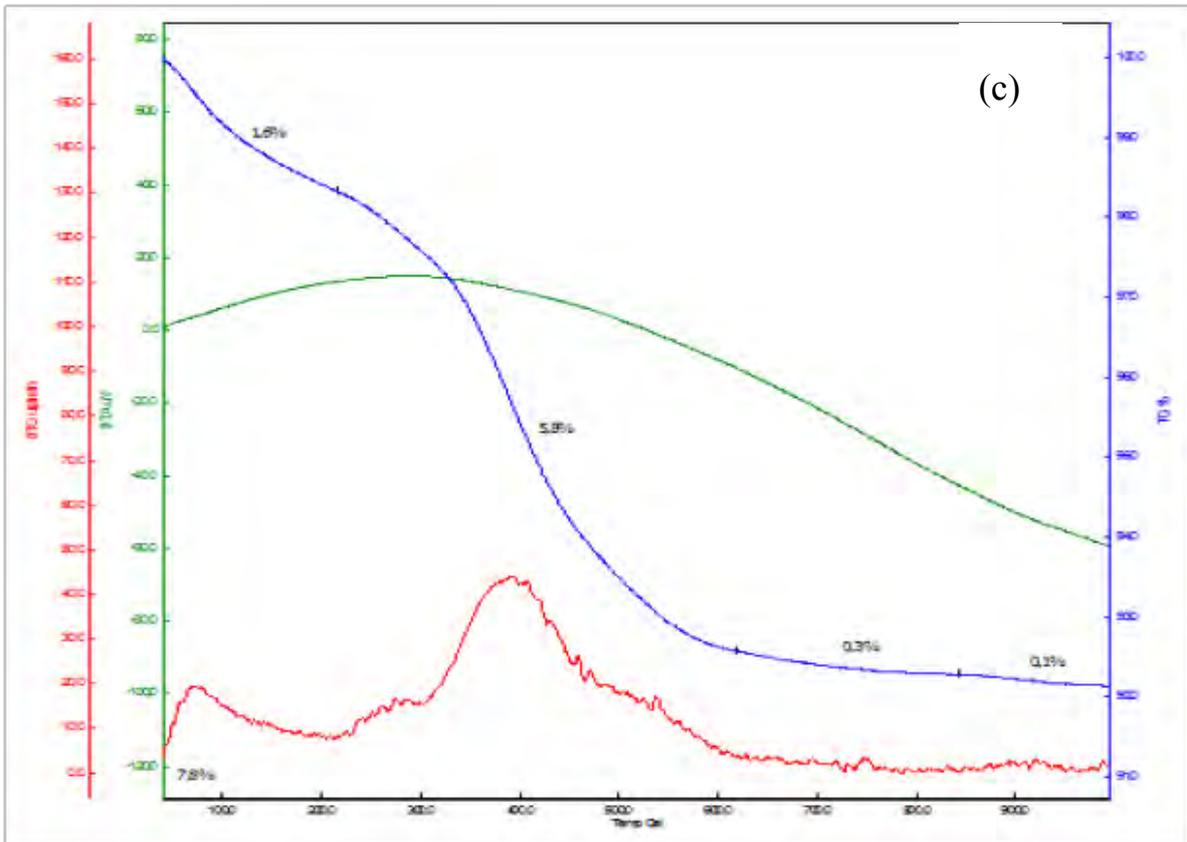
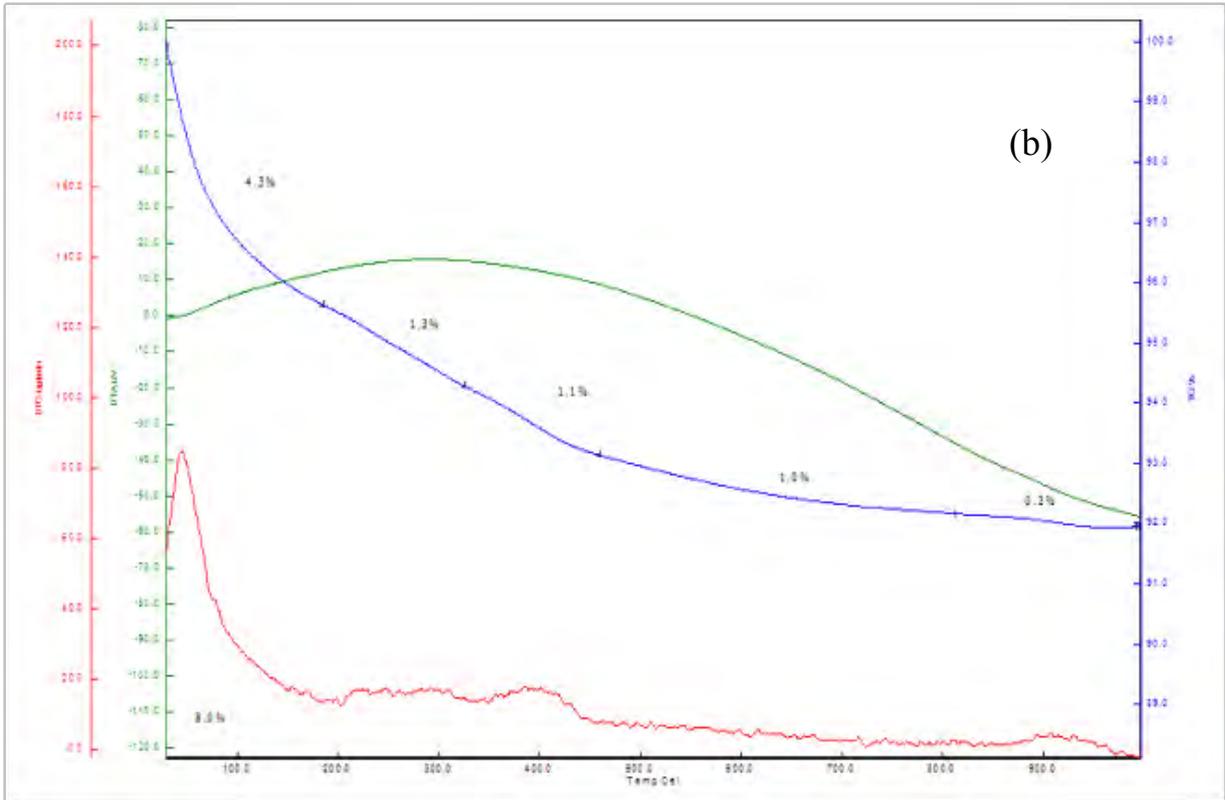


Figura 3.3(a-c): Risultati ottenuti dall’analisi TG/DTA per i tre catalizzatori: (a) Fe/Al₂O₃ (b) Fe/Cu/Al₂O₃ (c) Completo

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

I risultati ottenuti mostrano come i sistemi catalitici preparati siano piuttosto complessi e come né i dati sin qui raccolti, né la letteratura, siano in grado di dare una risposta esauriente a molte delle osservazioni sperimentali fatte. Si rendono necessari dunque ulteriori approfondimenti per comprendere la reale natura dei catalizzatori preparati.

3.5. Bibliografia

- I. D.B. Bukur, C. Sivaraj, *Applied Catalysis A: General* 231 (2002) 2.1-214
- II. R.J. O’Brien, L. Xu, S. Bao, A. Raje, B.H. Davis, *Applied Catalysis A: General* 196 (2000) 173-178
- III. H.J. Wan, B.S. Wu, C.H. Zhang, H.W. Xiang, Y.W. Li, B.F. Xu, F. Li, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1538-1545
- IV. S. Lögdberg, D. Tristantini, Ø. Borg, L. Ilver, B. Gevert, S. Järås, E.A. Blekkan, A. Holmen, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 167-182
- V. Patent n° WO 03/043734, Ferrihydrate and aluminium-containing Fischer-Tropsch catalysts (2003)
- VI. S. Li, A. Li, S. Krishnamorthy, E. Iglesia, *Catalysis Letters* 77 (2001) 197-205
- VII. M. Ojeda, A. Li, R. Nabar, A.U. Nikelar, M. Mavrikakis, E. Iglesia, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 19761-19770
- VIII. S. Li, S. Krishnamorthy, A. Li, G.D. Meitzner, E. Iglesia, *Journal of Catalysis* 206 (2002) 202-217
- IX. S. Li, G.D. Meitzner, E. Iglesia, *Studies in Surface Science and Catalysis* 136 (2001) 387-392
- X. S. Li, G.D. Meitzner, E. Iglesia, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 5743-5750
- XI. S.L. Soled, E. Iglesia, S. Miseo, B.A. DeRites, R.A. Fiato, *Topics in Catalysis* 2 (1995) 193-205
- XII. Y. Jin, A.K. Datye, *Journal of Catalysis* 196 (2000) 8-17
- XIII. D.B. Bukur, K. Okabe, M.P. Rosynek, C. Li, D. Wang, K.R.P.M. Rao, G.P. Huffman, *Journal of Catalysis* 155 (1995) 353-365

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

- XIV. D.B. Bukur, X. Lang, J.A. Rossin, W.H. Zimmerman, M.P. Rosynek, E.B. Yeh, C. Li, Industrial & Engineering Chemistry Research 28 (1989) 1130-1140
- XV. D.B. Bukur, S.A. Patel, X. Lang, Applied Catalysis 61 (1990) 329-349
- XVI. D.B. Bukur, X. Lang, D. Mukesh, W.H. Zimmerman, M.P. Rosynek, C. Li, Industrial & Engineering Chemistry Research 29 (1990) 1588-1599

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

TASK 4

Attività sperimentale su scala da laboratorio

4.1 Introduzione

Essendo risultata la sintesi di Fischer-Tropsch di bassa temperatura su catalizzatori a base di ferro il processo più significativo identificato nel Task 1 della presente attività, sono state effettuate presso i laboratori del Politecnico di Milano attività sperimentali che hanno avuto come oggetto l’analisi preliminare della reattività di uno dei sistemi catalitici sintetizzati al precedente Task 3. A tal fine si è partiti da una miscela da gas puri (CO/H₂) con una composizione simile a quella del syngas proveniente dalla gassificazione di carbone di origine Sulcis.

Nel seguente capitolo verrà descritto l’impianto di laboratorio utilizzato per la raccolta dei dati sperimentali, operante presso i laboratori del Dipartimento Energia del Politecnico di Milano.

Mediante i dati raccolti su tale impianto, che utilizza un reattore a letto fisso caricato con un catalizzatore a base di ferro supportato da allumina, sono stati studiati l’attività e la stabilità del catalizzatore preparato come riportato nel Task 3.

4.2 Procedure sperimentali

4.2.1 Layout di impianto

L’attività e la stabilità del catalizzatore al ferro preparato per impregnazione dry vengono studiate mediante la raccolta di dati sperimentali ricavati dall’impianto in cui possono essere identificate sei diverse zone:

1. *zona di alimentazione dei reagenti;*
2. *zona di miscelazione e purificazione dei reagenti;*
3. *zona di reazione;*

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

4. zona di raccolta dei prodotti condensabili;
5. zona di depressurizzazione e totalizzazione del flusso di incondensabili uscente;
6. zona di analisi on-line dei prodotti incondensabili.

La *prima zona* è costituita da tre linee indipendenti attraverso le quali sono alimentati all’impianto i reagenti in fase gas. Esse permettono di alimentare indipendentemente il gas di sintesi, il monossido di carbonio e l’azoto, in modo da raggiungere il rapporto H₂/CO desiderato, provenienti da bombole di stoccaggio. Le tre linee gas sono simili fra loro e ciascuna di esse è dotata di un regolatore di flusso (mass flow controller, Brooks Instrument mod. 5850S).

Le linee di alimentazione di CO e syngas, identiche alla linea di N₂ per la presenza a monte e a valle del regolatore di flusso di manometri di media pressione, differiscono da essa per due aspetti fondamentali. Il primo è la presenza, poco dopo le bombole, prima di entrare nel bunker e prima e dopo i regolatori di flusso, di elettrovalvole attuate in grado, in situazioni di emergenza, di chiudere istantaneamente il flusso di gas verso l’impianto ed isolare in compartimenti stagni le tubazioni contenenti gas, limitando al massimo eventuali fughe di gas. Il secondo è la presenza, sulla linea dell’azoto, di un by-pass del regolatore di flusso, apribile mediante un’elettrovalvola attuata laddove, in situazioni di emergenza, vi sia la necessità di alimentare elevati flussi di inerte in breve tempo.

La *seconda zona* è costituita da un nodo (collettore a quattro vie), dove le tre correnti gassose alimentate si miscelano, e da due trappole poste in serie. La prima di esse, definita “trappola dell’ossigeno” è un convertitore catalitico a base di rame in grado di eliminare ogni traccia di ossigeno eventualmente presente nell’alimentazione. La seconda è, invece, costituita da un barilotto riempito per metà di carboni attivi e per l’altra metà da setacci molecolari: questo sistema ha la duplice funzione di trattenere eventuali impurezze ancora presenti nel gas e di garantire un migliore miscelamento dei gas coalimentati.

La zona di reazione, comprendente il reattore, le linee di alimentazione dei gas e dei liquidi e la linea di scarico dei prodotti di reazione, costituisce la *terza zona* dell’impianto. Le linee di alimentazione dei liquidi e la linea di scarico dei prodotti sono ricoperte con calze riscaldanti, al fine di preriscaldare i reagenti. La presenza di elementi riscaldanti attorno alla linea uscente dal reattore è da attribuirsi alla necessità di evitare la solidificazione delle cere formate nella zona di reazione.

Il reattore a letto fisso è il cuore dell’impianto. Esso, costituito da un tubo in acciaio avente diametro esterno di 18 mm, spessore 2.5 mm e lunghezza 85.6 cm (Figura 4.1). Entro la zona centrale del reattore è caricato il catalizzatore in polvere, mantenuto nella corretta posizione da opportuni corpi di riempimento.

Lungo l’asse geometrico del reattore, al fine di rendere possibile la misura della temperatura del letto catalitico, è disposta una termocoppia J mobile inguainata in un tubo di acciaio avente diametro esterno di 2 mm.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

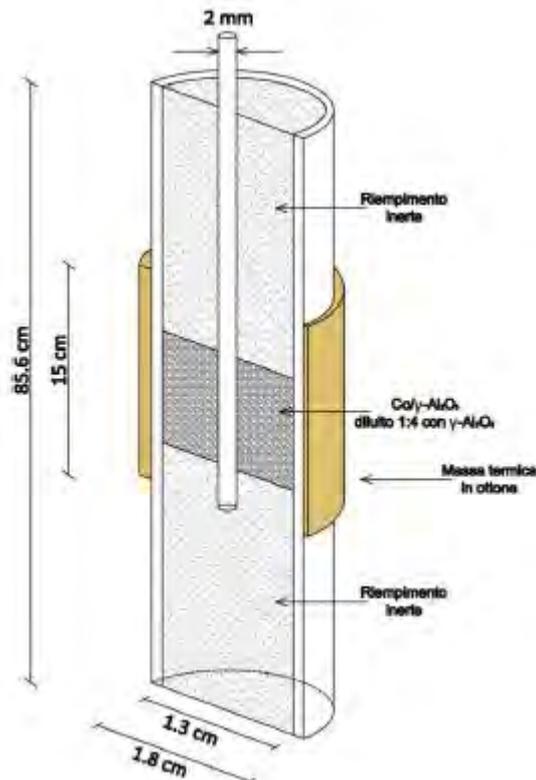


Figura 4.1: Schematizzazione del reattore.

Il reattore, con lo scopo di compensare le ingenti dispersioni termiche del catalizzatore legate all’elevato rapporto superficie/volume, è inserito in un forno elettrico verticale. Questo è compartimentato mediante elementi cilindrici refrattari in tre zone riscaldanti, controllate in modo indipendente, e garantisce una buona omogeneità della temperatura lungo il letto catalitico, contribuendo a limitare i gradienti termici sviluppati all’interno del catalizzatore stesso.

Il calore fornito al catalizzatore è regolato, in condizioni di marcia normali, mediante un controllore multiloop programmabile (Ascon, AC-Station mod. AC-20/300100), il quale elabora, secondo lo schema classico di controllo in cascata, il segnale proveniente dalla termocoppia disposta all’interno del letto catalitico ed il segnale proveniente da una termocoppia immersa nel materiale refrattario che costituisce le pareti del forno, in modo da mantenerne la temperatura il più costante possibile. Tuttavia, al fine di permettere la verifica del profilo termico del letto catalitico senza influenzare il controllo, è possibile impostare temporaneamente tale controllo in modo che la variabile controllata sia la temperatura della zona centrale del forno.

La quarta zona in cui è scomponibile l’impianto è costituita dalla zona di raccolta dei prodotti di reazione condensabili. Essa è composta da due linee in parallelo, derivanti dalla biforcazione della linea di scarico prodotti (proveniente dal reattore) mediante una valvola a tre vie, lungo le quali sono montati i barilotti che permettono l’accumulo e lo spillamento dei prodotti.

La prima linea è quella principale, attraverso la quale fluiscono i prodotti ed i gas non reagiti durante la normale marcia dell’impianto. Essa conduce i gas e i liquidi uscenti dal reattore in un

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

serbatoio coibentato, mantenuto alla temperatura di 110°C, all’interno del quale vengono accumulati e raccolti gli idrocarburi più pesanti (cere) e parte della fase acquosa. Da qui i rimanenti prodotti gassosi raggiungono un secondo serbatoio refrigerato a circa 0°C, dove sono condensate la restante fase acquosa e la fase idrocarburica leggera (costituita principalmente da benzine e diesel).

La seconda linea, invece, è di servizio e permette di escludere la linea principale dal resto dell’impianto senza fermare la marcia dello stesso. Essa viene impiegata durante la fase di prelievo dei prodotti. Il suo impiego permette, infatti, di mantenere pressurizzato l’impianto anche quando si renda necessario lo svuotamento e la conseguente depressurizzazione dei barilotti di raccolta delle fasi condensate. La linea di servizio è dotata di un barilotto mantenuto a temperatura ambiente che svolge la stessa funzione di raccolta dei prodotti condensabili. La presenza di un solo punto di raccolta prodotti, anziché di due, è da attribuirsi alla mancata esigenza di separazione dei prodotti fra una fase pesante e una più leggera durante il breve periodo di tempo in cui la linea secondaria è attiva.

Le linee appena descritte sono coibentate. La ragione di ciò è da ricercarsi nell’esigenza di evitare la solidificazione dei prodotti di reazione idrocarburici più pesanti lungo tali linee, con la conseguenza ostruzione delle medesime.

Entrambe le linee sono inoltre ripressurizzabili autonomamente attraverso l’uso di un gas inerte alimentato direttamente all’interno delle linee stesse (in genere elio).

I prodotti di reazione che superano i barilotti sono costituiti dai soli composti incondensabili, cioè il metano, altri idrocarburi leggeri, l’anidride carbonica, i gas inerti eventualmente presenti, oltre ad idrogeno e CO non reagiti.

Tali gas vengono totalizzati nella *penultima zona* dell’impianto, quella di depressurizzazione e totalizzazione del flusso uscente, dove sono presenti un controllore e regolatore di pressione elettronico ed un totalizzatore di flusso volumetrico analogico associato ad un visualizzatore digitale di flusso.

Il back-pressure (Brooks Mod. 5866), andando ad imporre una perdita di carico variabile lungo la linea, permette di mantenere l’impianto alla pressione desiderata e di scaricare i gas di coda dell’impianto, portandoli a pressione atmosferica.

Per garantire la sicurezza dell’impianto anche in condizioni di assenza di corrente elettrica è stata prevista, inoltre, una seconda linea, parallela alla precedente, sulla quale la regolazione della pressione e la depressurizzazione del gas uscente è garantita da una valvola di regolazione manuale. Tale linea entra in funzione in caso di emergenza, a seguito dell’apertura di una valvola on/off pneumatica attuata, presente sulla linea stessa.

A valle del regolatore di pressione, il gas è intercettato da una valvola a tre vie che permette di inviare tutto il flusso alternativamente all’analisi on-line oppure direttamente al totalizzatore di flusso (Flow Gas Meter, Ritter Mod. TG05-5).

Il gas di ritorno dal gascromatografo e non analizzato viene mandato al totalizzatore e, quindi, allo scarico.

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

Inoltre, per assicurare la marcia continua dell’impianto in condizioni di sicurezza e per il monitoraggio e la regolazione delle variabili di processo, l’impianto è dotato di un apposito sistema di controllo ed acquisizione dati. L’intero sistema è costituito da quattro controllori multi-loop programmabili (PLC) della Ascon (mod. AC20) e da un sistema di supervisione generale. I controllori sono interfacciati tra loro attraverso una rete locale di comunicazione LAN tipo ARCNET e sono in grado di memorizzare i trend delle variabili di processo in un’apposita memoria per un tempo non superiore a cinque ore.

L’esigenza di monitoraggio continuo dell’impianto ha pertanto reso necessaria l’installazione del sistema di supervisione, il quale è in grado di acquisire i trend delle variabili di processo per un tempo indefinito.

4.2.2 Caricamento del Reattore

Il reattore rappresenta l’unità dell’impianto dove ha luogo la reazione catalizzata di conversione del syngas nei prodotti idrocarburici.

Il catalizzatore è costituito da ossidi di Fe, Cu e K su γ -Al₂O₃. Vengono pesati 3.5 g di catalizzatore che vengono caricati previa diluizione 1:1 in volume con α - Al₂O₃. L’allumina ha lo scopo di realizzare un miglior controllo del profilo di temperatura. In questo modo, infatti, la generazione di calore viene ripartita su una quantità maggiore di letto, spianando i gradienti termici e realizzando un profilo il più isoterma possibile.

Come già detto in precedenza, la zona di reazione, che ospiterà il tubo di reazione dopo il caricamento, è costituita da un forno compartimentato in tre zone al fine di garantire la maggiore omogeneità possibile della temperatura.

Viste le caratteristiche termiche, la zona centrale del forno è destinata ad ospitare la materia catalitica. Il catalizzatore viene introdotto nella regione centrale del tubo di reazione ed è mantenuto in posizione da due strati di lana di vetro che lo separano dalla regione superiore dove viene introdotto un riempimento costituito da sferette di vetro, e dalla zona inferiore dello stesso tubo dove è caricata allumina granulare (corindone). La lana di vetro mantiene lo strato catalitico nella corretta posizione evitando trascinamenti di catalizzatore.

Le sferette di vetro poste a monte del letto catalitico svolgono un’indispensabile funzione di preriscaldamento del syngas fino alla temperatura di reazione e di omogeneizzazione del flusso. Il corindone ha lo scopo di sostenere il letto catalitico evitando che quest’ultimo si sposti nella direzione del flusso.

Al di sotto dello strato di allumina granulare viene posto un ulteriore strato, di pochi centimetri, di sferette di vetro per facilitare il deflusso dei prodotti liquidi ed un filtro in ottone per trattenere eventuali trascinamenti di riempimento, evitando così l’intasamento delle linee.

La Figura 4.2 riporta una schematizzazione del tubo di reazione evidenziando la posizione dello strato catalitico e la presenza del riempimento inerte.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

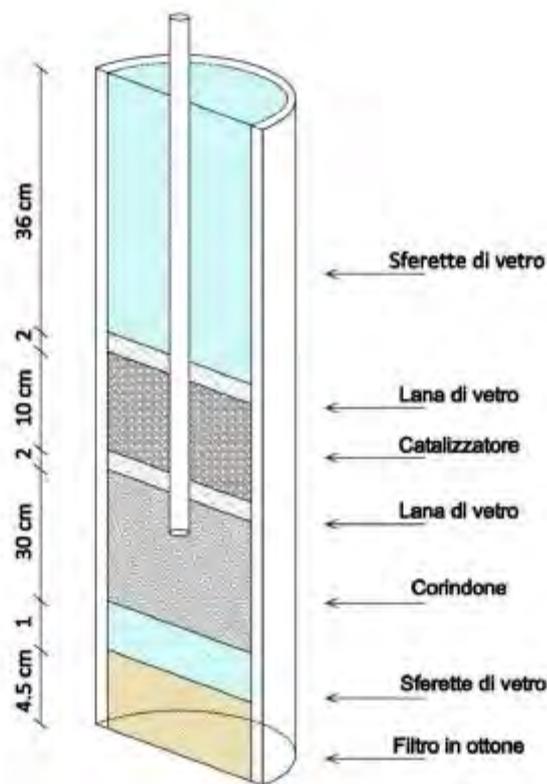


Figura 4.2: Schematizzazione del riempimento del reattore.

4.2.3 Prova di tenuta

Prima dell’avviamento è necessario verificare la tenuta di tutte le unità in quanto l’impianto lavora in pressione e con gas tossici ed infiammabili. La perdita dei gas di reazione verso l’esterno rappresenta un problema a causa dell’intrinseco pericolo che l’idrogeno, il monossido di carbonio ed i prodotti idrocarburici rappresentano per gli operatori.

Punto critico dell’intera prova di tenuta è rappresentato dal reattore, il quale viene sconnesso e riconnesso alle linee dell’impianto ogni qual volta si procede con una nuova campagna. La prova di tenuta viene realizzata mantenendo l’impianto in pressione statica di inerte (N₂) e compartimentando tutte le unità allo scopo di localizzare un’eventuale perdita di gas. La prova viene realizzata portando il sistema a pressioni leggermente superiori rispetto a quelle previste per il normale esercizio e mantenendo le unità in atmosfera statica per un tempo sufficientemente lungo da riuscire ad apprezzare anche piccole perdite (un minimo di ventiquattro ore). Verificata la tenuta, si può procedere all’avviamento dell’impianto.

4.2.4 Avviamento e Start-up

La procedura di avviamento della marcia è strutturato in due diverse parti. La prima è la riduzione/carburazione del catalizzatore per portarlo dalla fase ossidata a quella cataliticamente

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

attiva (ragionevolmente FeC); la seconda fase è quella di start-up, che porta il catalizzatore alle condizioni di esercizio in modo graduale.

La procedura di condizionamento viene effettuata con monossido di carbonio a pressione atmosferica e ad una temperatura più alta di quella di esercizio (280°C). I dettagli vengono di seguito riportati.

Sono stati alimentati al reattore 10.5 NI/h di CO, corrispondenti a 3 NI/h/g_{cat}. Una volta raggiunti i set point è stata impostata una scalata di temperatura di 2°C/min da temperatura ambiente fino a 280°C: il reattore ha raggiunto pertanto tale temperatura in 2he 10". La temperatura di 280°C è stata mantenuta costante per circa 12h. Trascorso questo periodo di tempo, il sistema è stato portato in flusso di N₂ pari a 7 NI/h (2 NI/h/g_{cat}) e raffreddato a 190°C in 1h e 30 min.

Terminata la procedura di condizionamento del catalizzatore, ha inizio la fase di start-up che ha lo scopo di portare l'impianto in condizioni di marcia.

Il primo passaggio è consistito, una volta raggiunta la temperatura di 190°C, nella pressurizzazione dell'impianto fino al valore di 15 bar in N₂. Si è proceduto gradualmente (per circa 3 h) per evitare che durante la procedura il flusso in uscita si annullasse mantenendo, seppur per brevi momenti, il catalizzatore in atmosfera statica. Raggiunta la pressione desiderata si è proceduto con l'alimentare al reattore un flusso di syngas pari a 7 NI/h, togliendo del tutto l'inerte, con un rapporto di H₂/CO come previsto dalla prova standard. Passate 2 ore, si procede impostando una scalata di temperatura di 0,06 °C/min che ha portato il catalizzatore alla temperatura di 250°C a partire dagli iniziali 190°C in circa 16 ore.

Convenzionalmente, si fa corrispondere l'inizio attività (T.o.S. = 0) con l'istante in cui il sistema catalitico raggiunge le condizioni di reazione (quando si raggiunge la temperatura di esercizio). Dopo qualche ora si procede con il prelievo delle acque di riduzione. A questo momento corrisponde l'inizio della prima prova della serie.

Terminate le procedure di avviamento, il sistema è in condizioni di transitorio e devono trascorrere almeno 50 h per giungere in condizioni stazionarie.

4.2.5 Prelievo dei prodotti e analisi cromatografiche

I prodotti vengono prelevati giornalmente seguendo la procedura sperimentale elencata nella Tabella 4.1.

Con le operazioni 7 e 8 ha inizio una nuova prova. I prodotti scaricati vengono separati, pesati e sottoposti ad analisi gascromatografica, quindi stoccati in appositi vials. Durante le operazioni di prelievo è consigliabile la momentanea disattivazione dell'allarme di fuga CO onde evitare l'innescò della procedura di interblocco in caso di perdita di gas.

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

N° OPERAZIONE	DESCRIZIONE
1	Lettura dell'indicazione del totalizzatore volumetrico dei gas di coda
2	Verifica delle pressioni dei barilotti di linea B1 e B2 e di servizio B3
3	Deviazione del flusso dai barilotti B1 e B2 alla linea di servizio mediante azionamento delle valvole attuate dal quadro di campo
4	Recupero delle cere e fase acquosa dal barilotto B1 mediante beuta; i gas vengono aspirati dalla cappa mediante un apposito tubo in gomma da applicare alla beuta stessa
5	Recupero delle fasi organica ed acquosa dal barilotto B2 mediante imbuto separatore; i gas vengono aspirati dalla cappa mediante un apposito tubo in gomma da applicare all'imbuto stesso
6	Ripressurizzazione con elio dei barilotti B1 e B2
7	Deviazione del flusso dal barilotto B3 a B1 e B2 mediante azionamento delle valvole attuate dal quadro di campo
8	Lettura dell'indicazione del totalizzatore volumetrico dei gas di coda

Tabella 4.1: Procedura per il prelievo dei prodotti.

In questa marcia si è scelto di scaricare i prodotti della sintesi due volte al giorno effettuando anche tutte le analisi dei prodotti; in questo modo si è riusciti a monitorare meglio la stabilità del catalizzatore. L’impianto genera una grande varietà di prodotti tra cui idrocarburi paraffinici a catena lineare da C₁ a C₆₀, olefine, alcoli ed acqua. Inoltre la corrente uscente dal reattore contiene, in proporzione variabile in ragione delle condizioni operative, syngas non reagito e biossido di carbonio.

La molteplicità di specie presenti nei prodotti di reazione dà luogo alla formazione di tre fasi differenti in condizioni ambiente (cere solide, fase organica idrocarburica liquida e fase acquosa anch’essa liquida contenente alcoli). Ciò lascia intuire una certa complessità delle operazioni di analisi degli stessi prodotti.

L’analisi dei prodotti è un’operazione fondamentale perché consente la quantificazione dei prodotti di reazione e dei gas non reagiti potendo così valutare importanti parametri di processo come la conversione dei reagenti, la produttività, la resa e la selettività dei prodotti di reazione. Inoltre rende possibile la stesura dei bilanci materiali. Le prestazioni del sistema vengono valutate inserendo i risultati delle analisi in un apposito foglio di calcolo.

La procedura di analisi dei prodotti di reazione prevede la quantificazione delle specie presenti nei gas di coda dell’impianto grazie ad un gascromatografo posto in linea (on-line); i prodotti condensati vengono invece sottoposti all’analisi gascromatografica off-line.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

4.2.5.1 Analisi on-line

I gas di coda dell’impianto, una volta totalizzati e depressurizzati a pressione ambiente, vengono direttamente inviati al gascromatografo on-line (HP mod. 6890) attraverso un sistema di valvole campionatrici a 6 vie.

Le colonne gascromatografiche impiegate per l’analisi on-line sono:

- *Colonna a setacci molecolari.* La colonna, di tipo impaccato, è costituita da un tubo in acciaio da 1/8 di pollice e 3 m di lunghezza avvolto su se stesso e da un riempimento di setacci molecolari da 5 Å. La colonna è termostata mediante una calza riscaldante a 80°C.
- *Colonna Al₂O₃-plot.* La colonna, di tipo capillare, è costituita da un tubo da 0.53 mm e 30 m di lunghezza internamente rivestita con allumina deattivata. Tale colonna è inserita nel forno del gascromatografo.
- *Colonna porapak.* La colonna, di tipo impaccato, presenta una lunghezza di 3 m e caratteristiche analoghe alla setacci molecolari fatta eccezione per il riempimento, di tipo Porapak Q. Tale colonna è inserita nel forno del gascromatografo.

Il gascromatografo è dotato di un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID, Flame Ionization Detector) e di un rivelatore a termoconduttività (TCD, ThermoConducibility Detector). Al rivelatore TCD sono collegate le colonne setacci molecolari e la colonna Porapak mentre al FID è collegata la sola colonna Al₂O₃-plot.

Si riportano di seguito i cromatogrammi tipo che si ottengono con le tre colonne di analisi (Figure 4.3, 4.4 e 4.5).

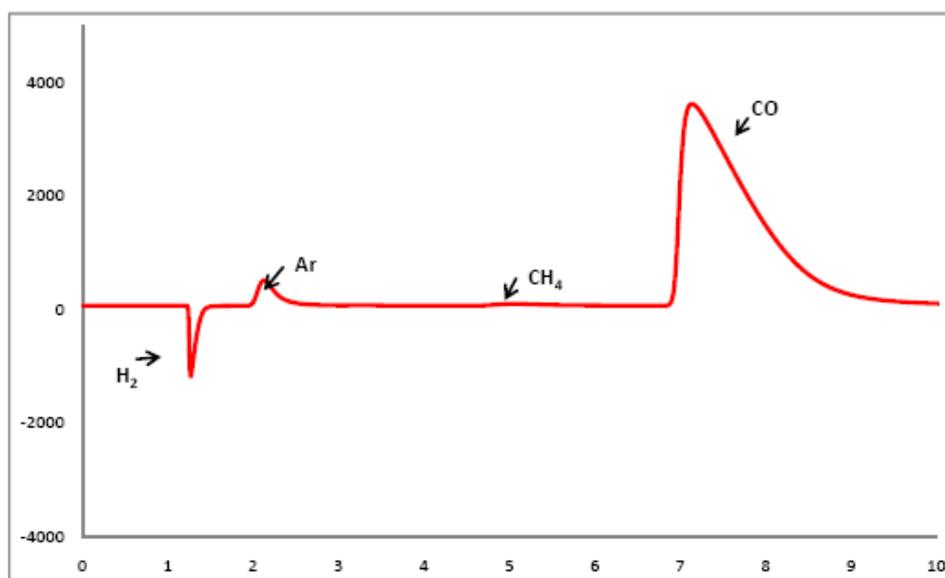


Figura 4.3: Cromatogramma ottenuto con la colonna setacci

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

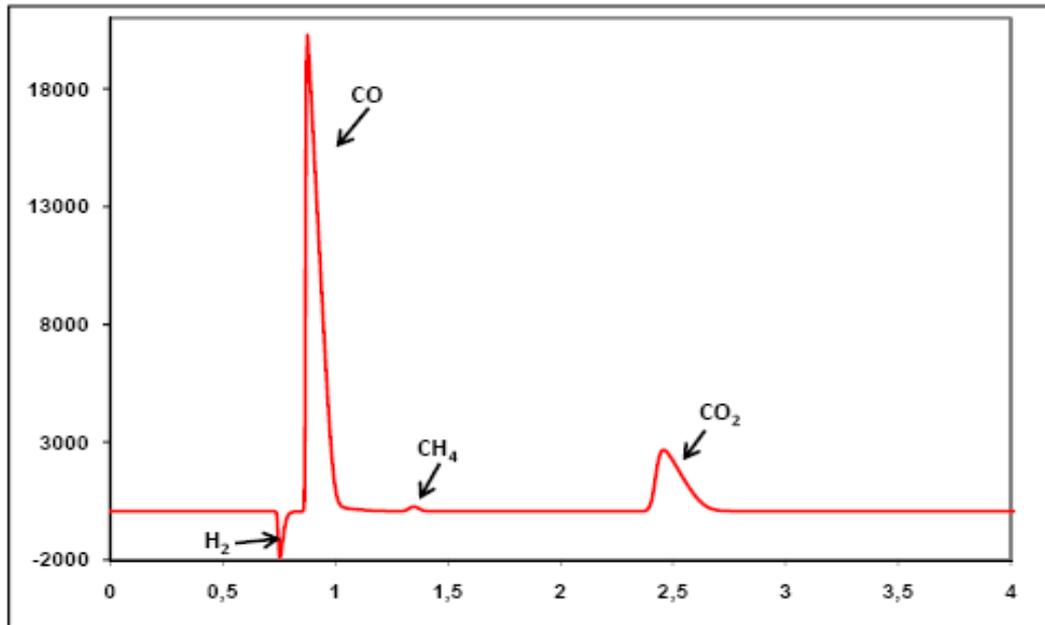


Figura 4.4: Cromatogramma ottenuto con la colonna porapak

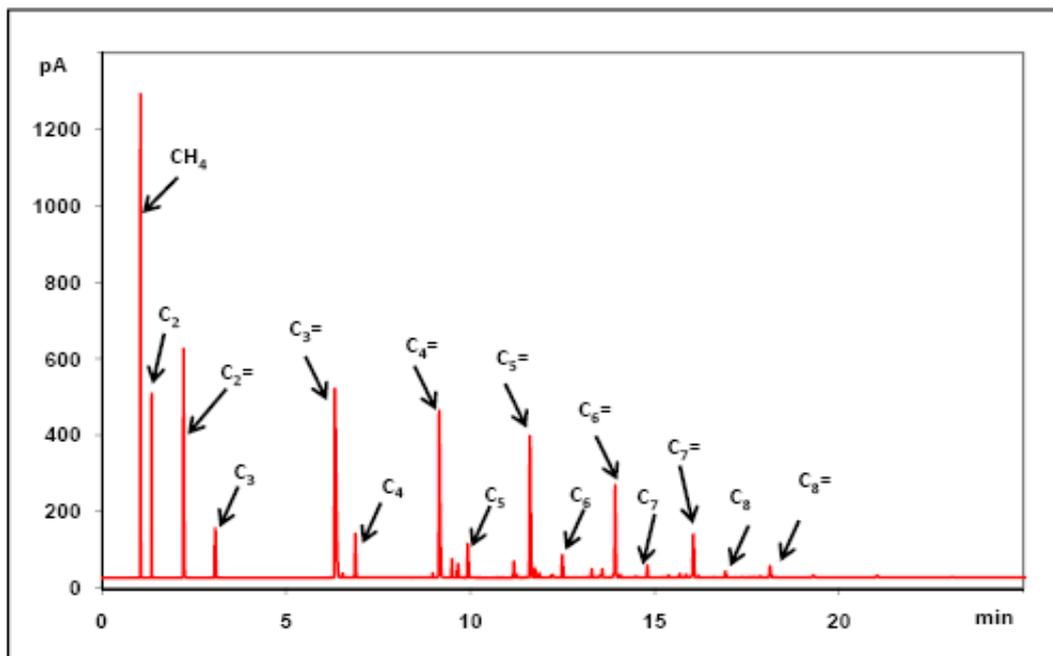


Figura 4.5: Cromatogramma ottenuto con la colonna Al₂O₃.

L’identificazione della quantità in uscita di ogni specie analizzata avviene introducendo il report delle analisi, contenente i risultati dell’integrazione dei picchi, in un opportuno foglio di calcolo.

Parametro importante è il fattore di risposta valutato giornalmente per ogni specie, analizzando una miscela di gas a composizione nota e certificata. Tale parametro consente di trarre dall’area di ogni picco le informazioni necessarie alla valutazione della concentrazione e quindi della portata. L’argon, identificato dalla colonna setacci molecolari, viene alimentato unitamente alla

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

corrente di idrogeno. Il ruolo di tale inerte è quello di tracciante, ovvero di specie di riferimento rispetto a cui valutare le portate dei singoli gas in uscita. Come detto, il sistema di analisi on-line è costituito da tre colonne cromatografiche e due rivelatori. Il gas da analizzare viene smistato tra le varie colonne, che vengono interfacciate con i relativi detector, attraverso un dispositivo di campionamento costituito da quattro valvole a 6 vie.

4.2.5.2 Analisi off-line

I prodotti scaricati dai barilotti B1 e B3 secondo la procedura descritta nel paragrafo dedicato, vengono analizzati grazie ad un gascromatografo off-line (HP mod. 6890) dotato di due colonne capillari HP 5 cross linked 5 % PH ME Siloxane della lunghezza di 30 m, diametro interno 0,32 mm e spessore della fase attiva pari a 0,25 μm . Le colonne sono inserite all’interno del forno del gascromatografo e sono sottoposte ad un’apposita programmata di temperatura allo scopo di ottimizzare le prestazioni del sistema. L’iniezione dei campioni in colonna viene effettuata con un autocampionatore. Le due colonne sono dotate di iniettore on-column e di tipo split/splitless rispettivamente. La colonna dotata di iniettore on-column viene utilizzata per l’analisi delle cere mentre la colonna dotata di iniettore split/splitless per l’analisi della fase acquosa e dell’organica. Pur essendo ambo le colonne all’interno dello stesso forno, le analisi non vengono eseguite contemporaneamente in quanto ogni fase (acquosa, organica e cere) va analizzata con una diversa programmata di temperatura.

I campioni vengono preparati dall’analisi secondo la seguente procedura:

- *Fase acquosa.* La fase acquosa è costituita da alcoli dispersi in matrice acquosa. Poiché l’acqua non è identificabile con rivelatore tipo FID è necessario preparare il campione introducendo uno standard interno. Lo standard impiegato è l’acetone in quanto genera un picco facilmente integrabile e non interferisce con quello degli alcoli. Si aggiunge quindi CH₃CN in quantità di 2 $\mu\text{l/g}$ di soluzione acquosa da analizzare e si iniettano 1.4 μl della soluzione ottenuta in colonna.
- *Fase organica.* Si inietta in colonna circa 1 μl di soluzione e non è necessario introdurre uno standard.
- *Cere.* Le cere, una volta estratte, si presentano in fase solida che deve quindi essere disciolta per poter essere iniettata. La procedura prevede la dissoluzione del campione in solfuro di carbonio (CS₂) e l’iniezione di 0.5 μl di soluzione.

Si riportano di seguito i cromatogrammi tipo che si ottengono con le tre colonne di analisi (Figure 4.6, 4.7, 4.8).

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

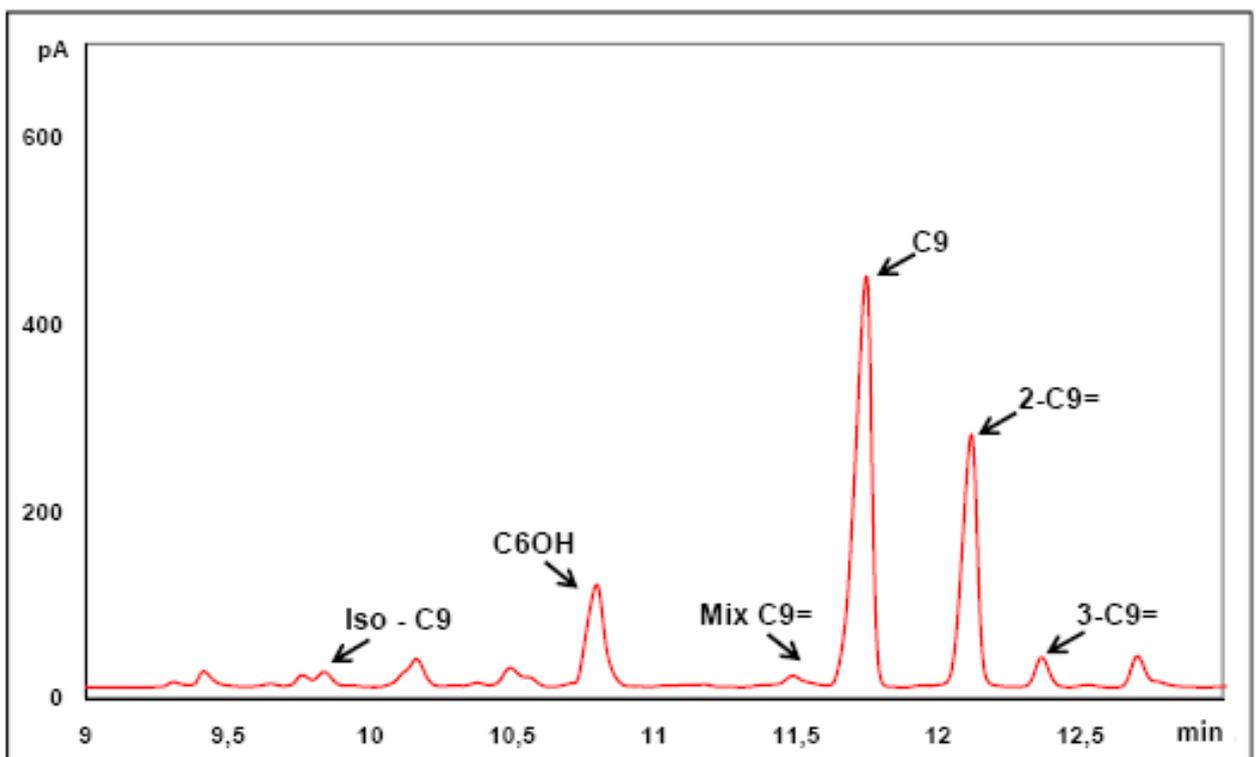
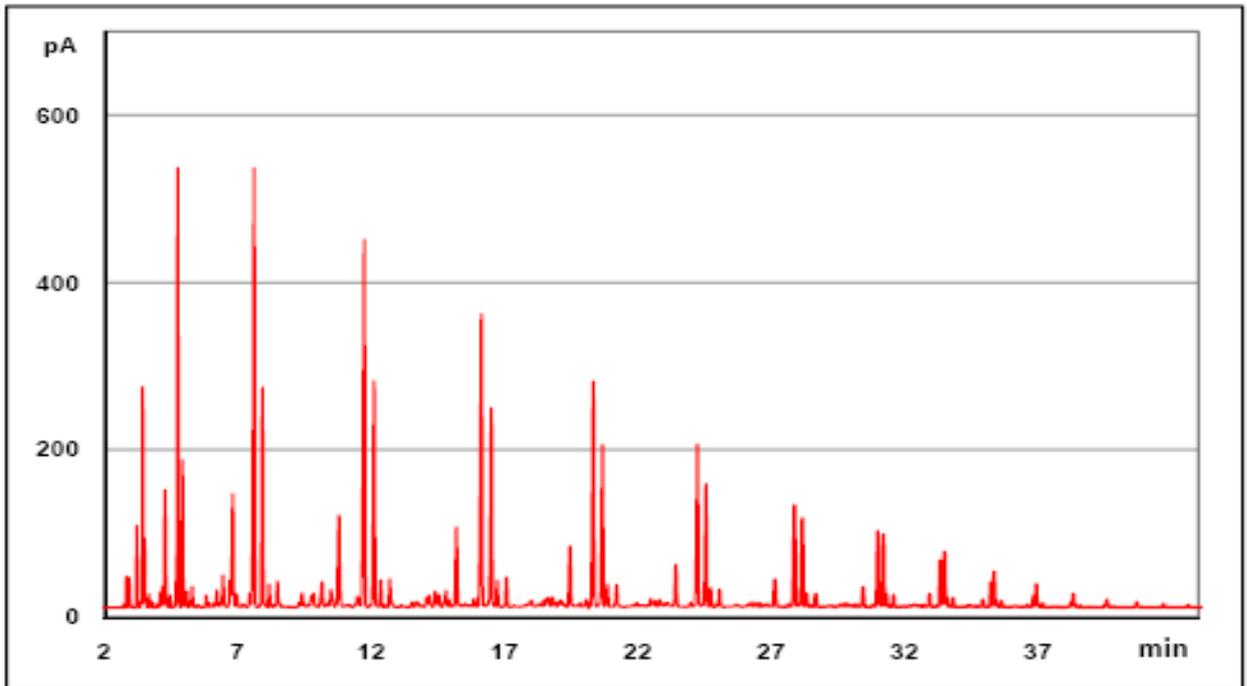


Figura 4.6: Cromatogramma ottenuto nell’analisi della fase organica e suo particolare.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

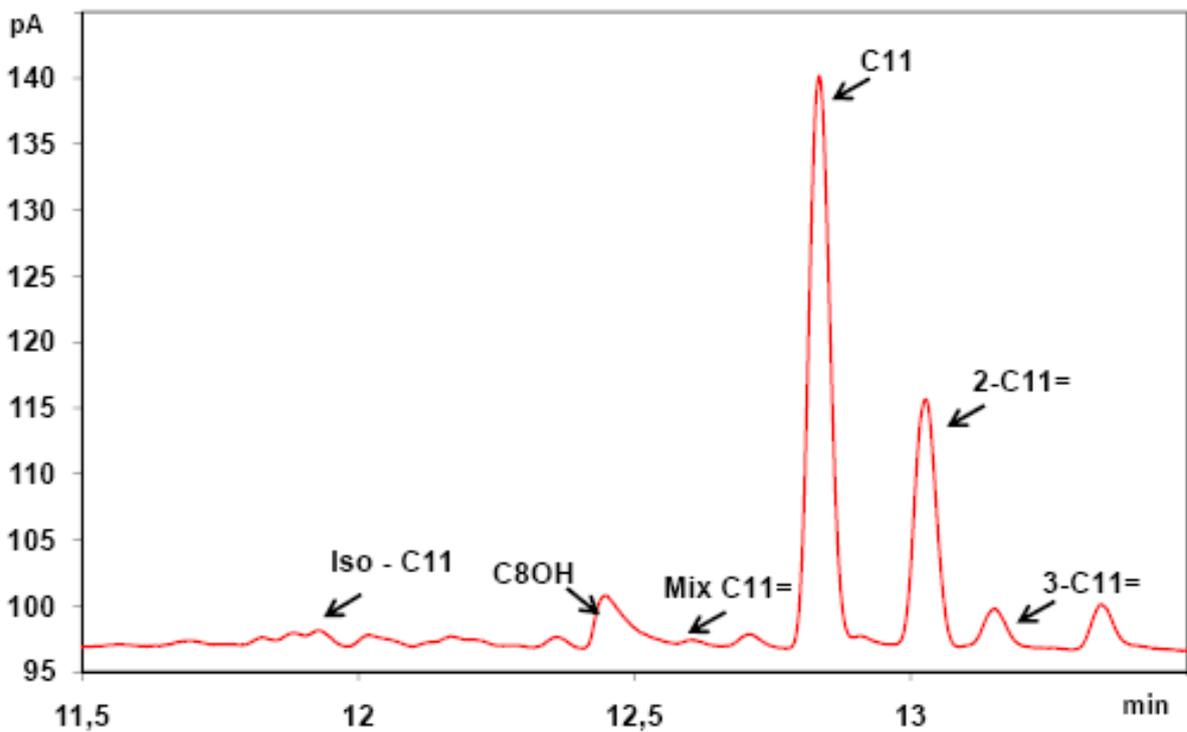
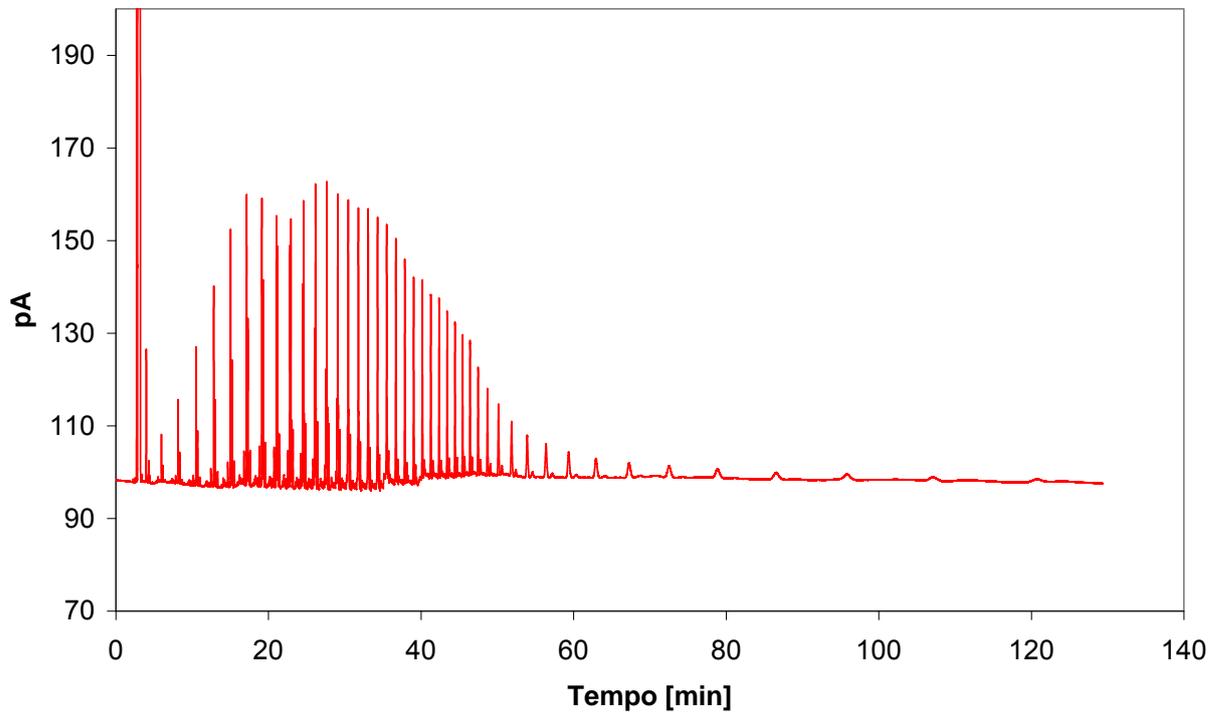


Figura 4.7: Cromatogramma ottenuto nell’analisi delle cere e suo particolare.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

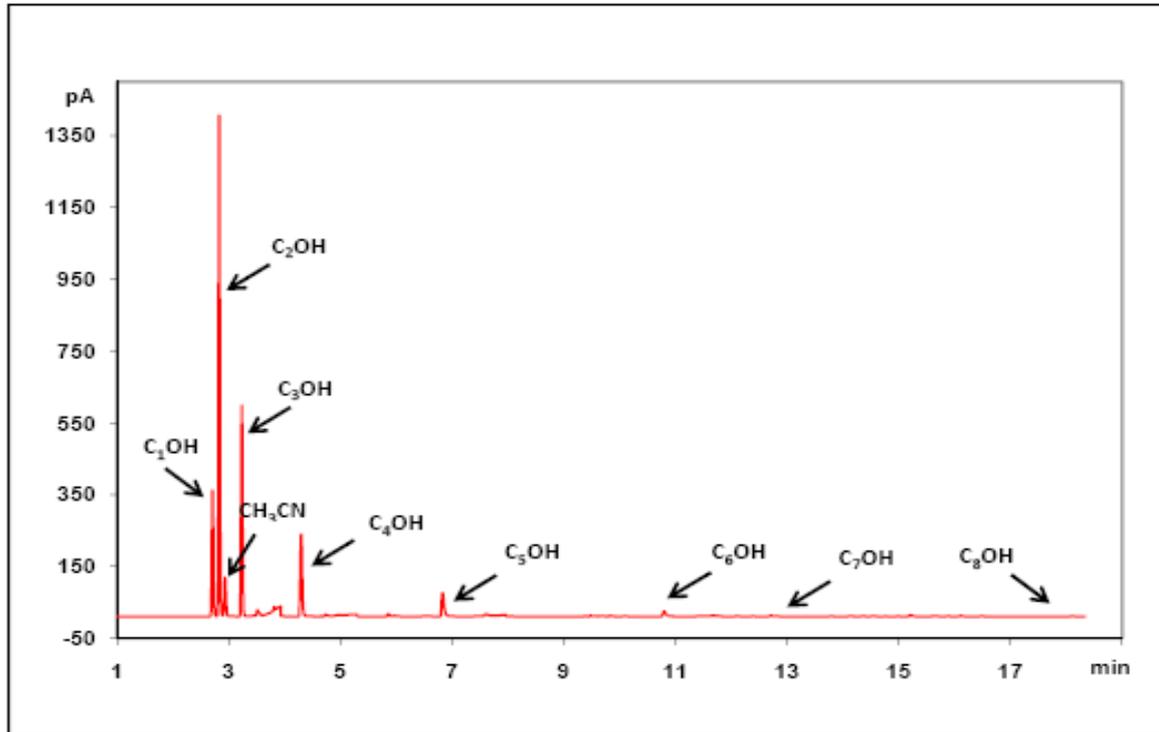


Figura 4.8: Cromatogramma ottenuto nell’analisi della fase acquosa.

Come si può osservare dai particolari delle Figure 4.6 e 4.7, l’uscita delle diverse specie idrocarburiche avviene sempre nello stesso modo: prima di tutto esce la specie iso della paraffina, poi una miscela di olefine, a seguire la n-paraffina e successivamente la 2- e la 3-olefina. Tra le prime due si ha l’uscita dell’alcool corrispondente all’idrocarburo con 3 atomi di carbonio in meno.

Per lo studio di questi cromatogrammi si è eseguito un confronto con altri spettri spesso utilizzati nei laboratori LCCP su altri tipi di catalizzatori. Da questo confronto si è notato che esistono picchi nuovi negli spettri che utilizzano il catalizzatore al ferro. Questi potrebbero essere assunti come aldeidi o chetoni. Si svolgerà un’analisi alla massa per valutarne l’esatta composizione.

Le specie quindi identificate nelle fasi gas, liquida e solida sono riassunti in Tabella 4.2.

FASE	α -olefine	β -olefine	Paraffine	Alcoli	Altro
Gas di coda	C ₁ - C ₂₀	-	C ₁ - C ₉	-	CO, CO ₂ , H ₂ , N ₂ , Ar
Liquida organica	C ₄ - C ₂₀	C ₆ - C ₁₂	C ₄ - C ₂₀	C ₃ - C ₁₄	-
Liquida acquosa	-	-	-	C ₁ - C ₇	-
Cere	C ₆ - C ₁₇	-	C ₆ - C ₅₀	C ₇ - C ₂₂	-

Tabella 4.2: Specie identificate nelle diverse fasi.

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

4.3 Risultati

In questo paragrafo verranno riportati i risultati ottenuti nella marcia eseguita con il catalizzatore al ferro caratterizzato ed esercito come descritto nei precedenti paragrafi.

Allo scopo di monitorare la stabilità del catalizzatore durante la marcia, le condizioni operative sono state mantenute inalterate per tutta la durata della prova, ovvero per circa 250 ore, sui livelli di seguito riportati:

- T = 250°C
- P = 15 bar
- GHSV_{tot} = 2000 Ncm³/h/gcat
- H₂/CO_{in} = 0.67 mol/mol

In tabella 4.3 vengono presentati i dati relativi alla conversione del CO e al bilancio al carbonio dei punti sperimentali ottenuti in queste condizioni operative.

Prova	T.o.S. (h)	Conversione CO (%)	Bilancio C
FTP70-04	72,8	54,5	1,08
FTP70-05	80,0	51,2	0,97
FTP70-06	96,3	47,6	1,01
FTP70-07	103,9	43,0	1,00
FTP70-08	119,9	39,1	1,21
FTP70-09	127,7	40,0	1,02
FTP70-10	144,6	38,9	1,00
FTP70-11	151,4	37,5	1,02
FTP70-12	167,7	34,1	1,18
FTP70-13	176,1	35,6	0,95
FTP70-14	239,8	32,8	1,07
FTP70-15	247,0	32,0	1,04

Tabella 4.3: Conversione del CO e bilancio al carbonio misurate durante le prove di attività condotte a differenti tempi di marcia (T.o.S. = time on stream). T=250°C, P=15 bar, GHSV=2000 Ncm³/h/g_{cat}, H₂/CO_{in}=0.67 mol/mol

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

La conversione del CO è stata calcolata come rapporto tra le moli di CO convertite e le moli di CO alimentate.

Il bilancio al carbonio è stato calcolato come rapporto tra le moli di carbonio ottenute, ovvero quelle contenute nei prodotti di reazione, e le moli di carbonio convertite, ovvero quelle contenute nel CO convertito.

L’andamento della conversione di CO al variare del tempo di marcia è mostrato in forma grafica in Figura 4.9. Come è possibile osservare la conversione di monossido di carbonio ha un forte calo nelle prime 120 ore di marcia, per seguire poi un andamento pressoché asintotico fino alla fine della marcia il cui valore si stabilizza sul 35%. Tale andamento è caratteristico dei sistemi catalitici per la sintesi di Fischer-Tropsch ed è generalmente imputato al fatto che il catalizzatore si modifica (spesso si parla di una vera e propria ristrutturazione della struttura del catalizzatore) lentamente nelle prime ore di marcia fino a raggiungere una condizione di stazionarietà. Questo risultato rende importante condurre test di attività per un numero di ore di marcia almeno superiore a 100, cosa spesso ignorata nella letteratura scientifica.

La selettività a CH₄, calcolata come moli di metano prodotte su moli di carbonio convertite, si mantiene invece costante e nell’intorno del 2.5%. Tale valore, assai modesto per i catalizzatori Fischer-Tropsch, è generalmente impiegato come indice per valutare la “bontà” di un catalizzatore FT.

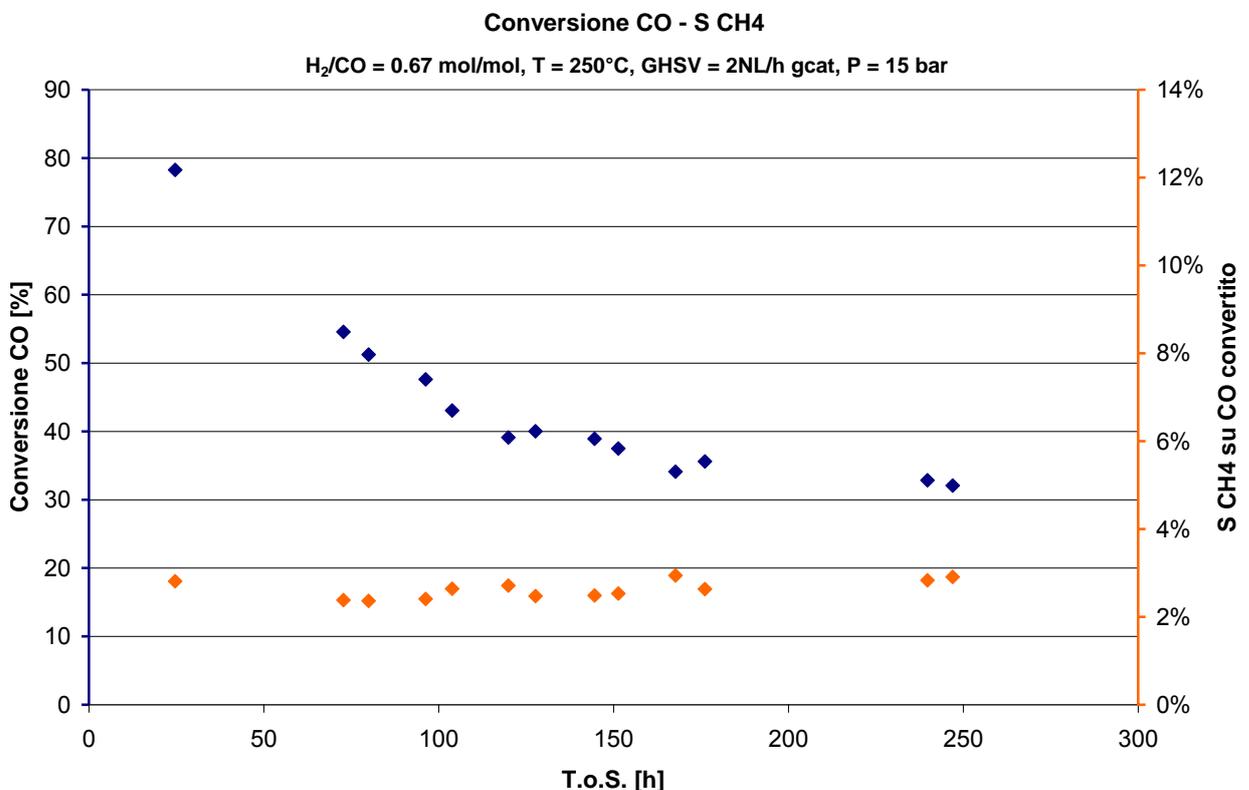


Figura 4.9: Conversione del CO e selettività a CH₄ in funzione del T.o.S.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

Un altro parametro molto importante nella sintesi di Fischer-Tropsch esercita con catalizzatori al ferro e quindi con rapporto H₂/CO in alimentazione bassi, come quello utilizzato in questa marcia, è la selettività a CO₂, calcolato come rapporto tra le moli di CO₂ prodotte e le moli di CO convertite. Tale andamento è mostrato in Figura 4.10 in funzione del tempo di marcia.

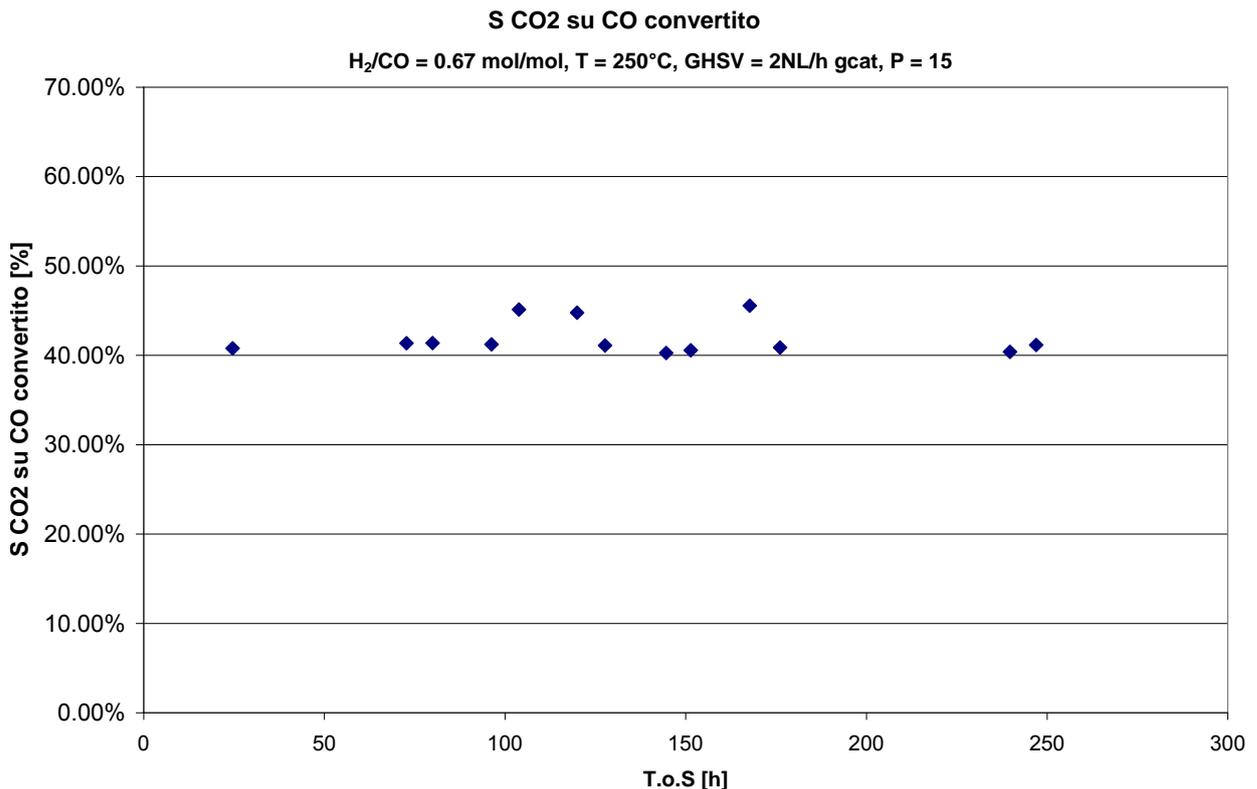


Figura 4.10: Selettività a CO₂ in funzione del T.o.S.

Si può notare che la selettività a CO₂ in questa marcia è piuttosto elevata, e costante con il tempo di marcia. Questo risultato conferma quanto atteso: i catalizzatori a base di ferro per la FTS rigettano l’ossigeno del CO prevalentemente come CO₂. Purtroppo le ridottissime quantità di acqua formate non hanno consentito un calcolo preciso della selettività a CO₂ in termini di ossigeno, ovvero come rapporto tra le moli di ossigeno rigettate come CO₂ e le moli di ossigeno convertite. Tale valore è tuttavia molto alto, al punto tale che in alcuni casi è stato difficile identificare una fase acquosa tra i prodotti di reazione condensati.

Come precisato in precedenza, oltre ai principali gas prodotti, sono state analizzate anche le specie in fase condensata. In questo modo sono stati ricostruiti i diagrammi ASF tipici della sintesi di Fischer-Tropsch. In Figura 4.11 viene riportato il diagramma relativo alla distribuzione degli idrocarburi totali in tutte le prove che sono state eseguite.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

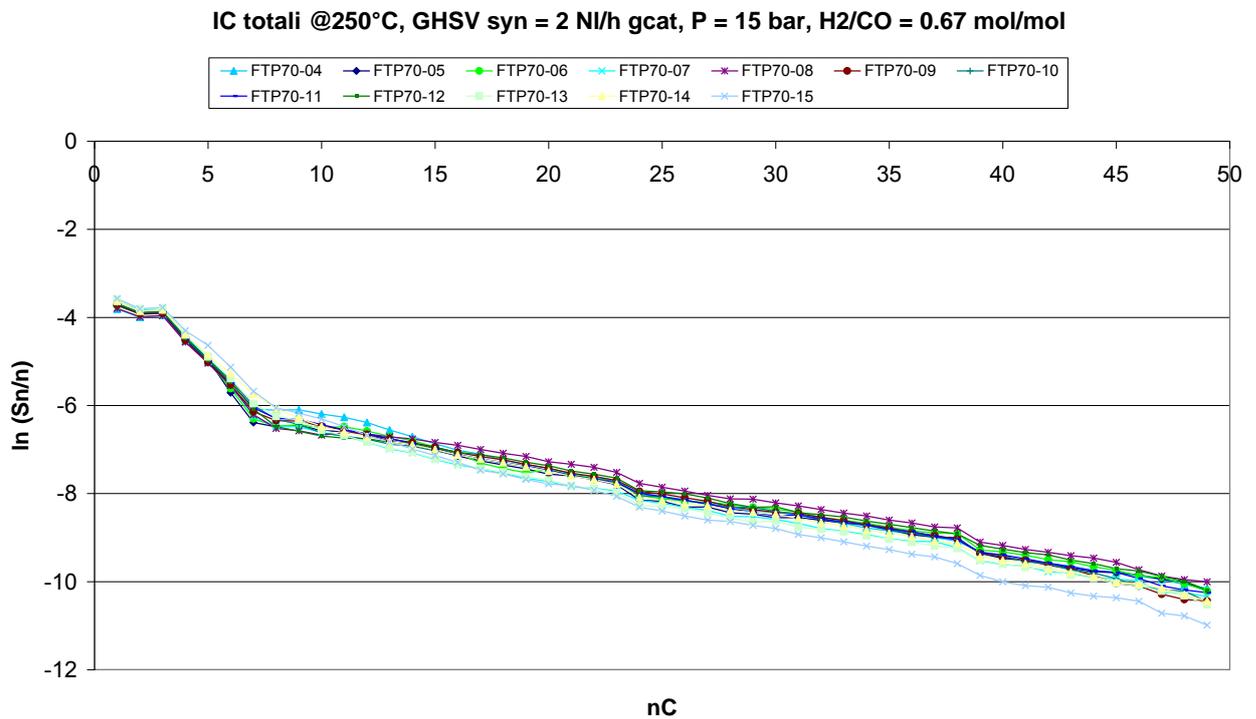


Figura 4.11: Distribuzione ASF degli idrocarburi totali.

I prodotti si distribuiscono secondo un andamento rettilineo a tripla pendenza: una valida per le specie C₁-C₃, l'altra per le specie C₃-C₇, e l'ultima per le specie C₇₊. Tale andamento riflette le distribuzioni riportate in letteratura per quanto riguarda le specie più pesanti (C₇₊), mentre mostra alcune peculiarità per quanto concerne quelle più leggere. Al momento sono in corso alcuni approfondimenti volti a chiarire le cause del parziale disallineamento fra quanto ottenuto e quanto riportato nella letteratura.

Nelle Figure 4.12-14 sono riportati i diagrammi ASF relative alle sole paraffine, alle olefine e agli alcoli.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”
 Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

ASF paraffine @250°C, GHSV syn = 2 NI/h gcat, P = 15 bar, H₂/CO = 0.67 mol/mol

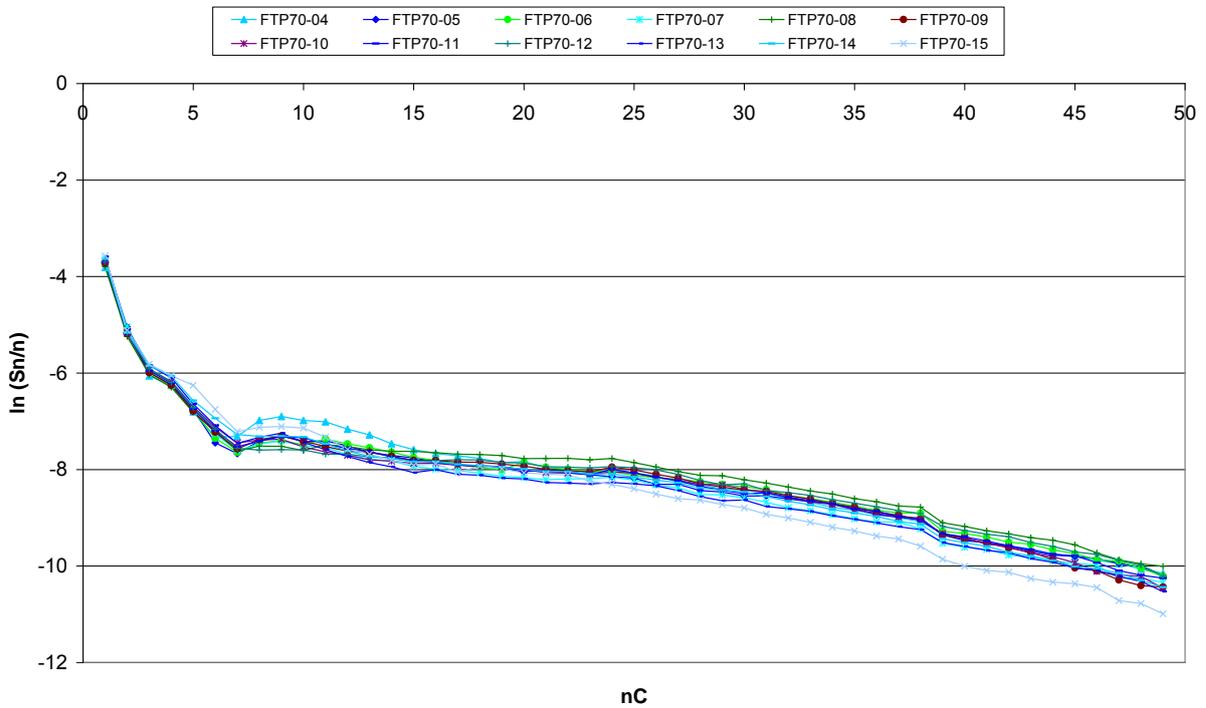


Figura 4.12: Distribuzione ASF delle paraffine.

ASF olefine @250°C, GHSV syn = 2 NI/h gcat, P = 15 bar, H₂/CO = 0.67 mol/mol

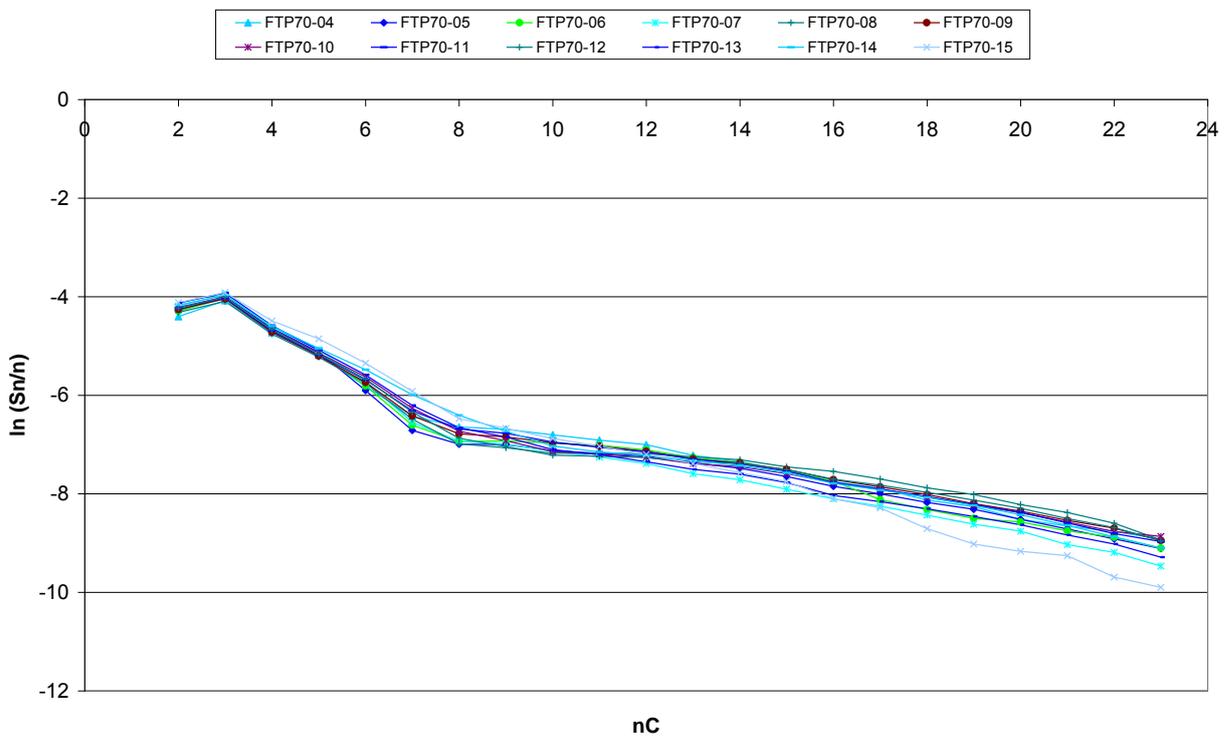


Figura 4.13: Distribuzione ASF delle olefine.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

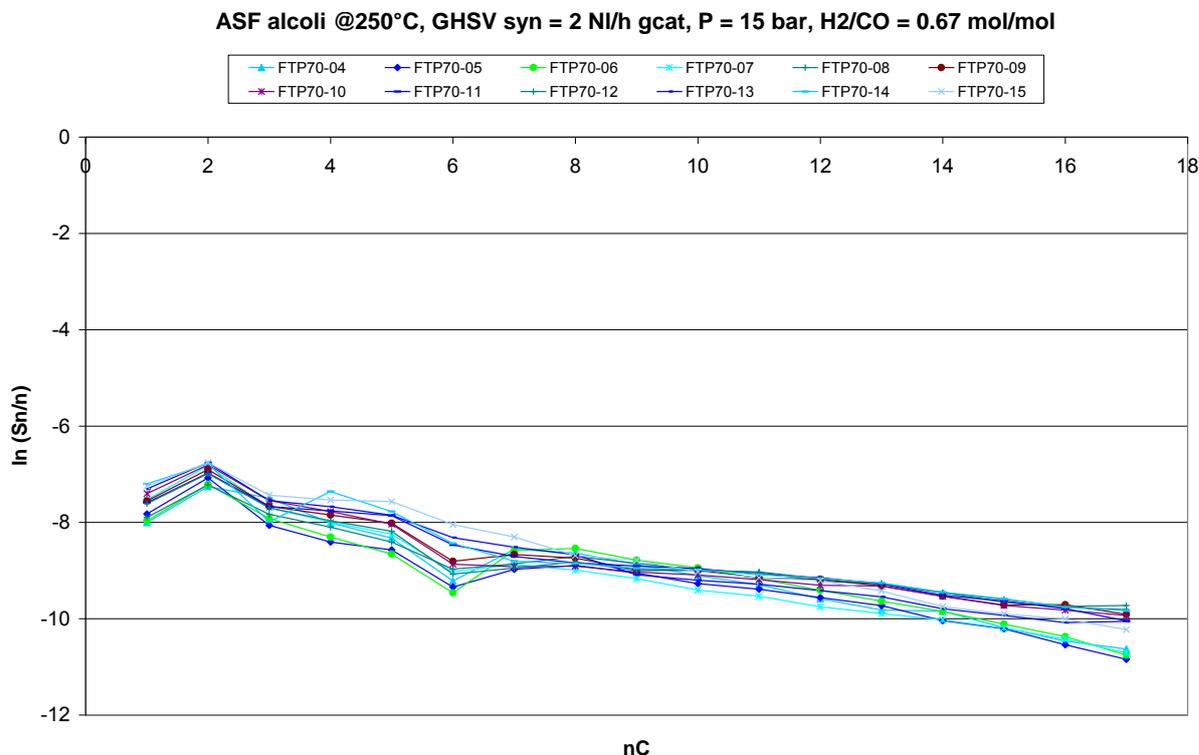


Figura 4.14: Distribuzione ASF degli alcoli.

Le paraffine (figura 4.12) si distribuiscono essenzialmente secondo una retta spezzata con doppia pendenza, una valida per le specie C₁-C₇, l’altra per le specie C₇₊. Tale doppia pendenza suggerisce un meccanismo di formazione specifico per le specie più leggere, assai più efficiente di quello che porta alla formazione delle specie più pesanti.

Anche le olefine (figura 4.13) si distribuiscono secondo una distribuzione a doppia pendenza, rispetto alla quale fa eccezione la sola specie C₂, che è prodotta in quantità minore rispetto alle attese. Questa anomalia è nota nella letteratura scientifica e viene generalmente spiegata considerando la maggiore mobilità dell’etilene nelle cere liquide che riempiono i pori del catalizzatore in condizioni di reazione. Questa peculiarità, infatti, renderebbe l’etilene prodotto particolarmente mobile e ne favorirebbe il riadsorbimento e la crescita successiva a specie a maggior peso molecolare.

La distribuzione degli alcoli (figura 4.14), infine, ricorda molto quella delle olefine e suggerisce l’esistenza di un intermedio comune per le due famiglie di prodotti. Questo aspetto è poco discusso in letteratura, ma potrebbe suggerire, a nostro giudizio, che la via di formazione degli alcoli passa dalle olefine e procede tramite l’insezione di un CO nella specie idrocarburica in crescita. Tale aspetto va però verificato con ulteriori prove di attività. Ad esempio si potrebbe coalimentare al sistema un olefina a n atomi di carbonio e verificare se, tra i prodotti, aumenta anche l’alcol corrispondente, ovvero quello con n+1 atomi di carbonio.

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

Un ultimo parametro indicativo della reattività del sistema è il rapporto tra olefine e paraffine nei prodotti, in funzione del numero di atomi di carbonio della specie considerata. In Figura 4.15 viene riportato l’andamento del rapporto O/P nelle diverse prove.

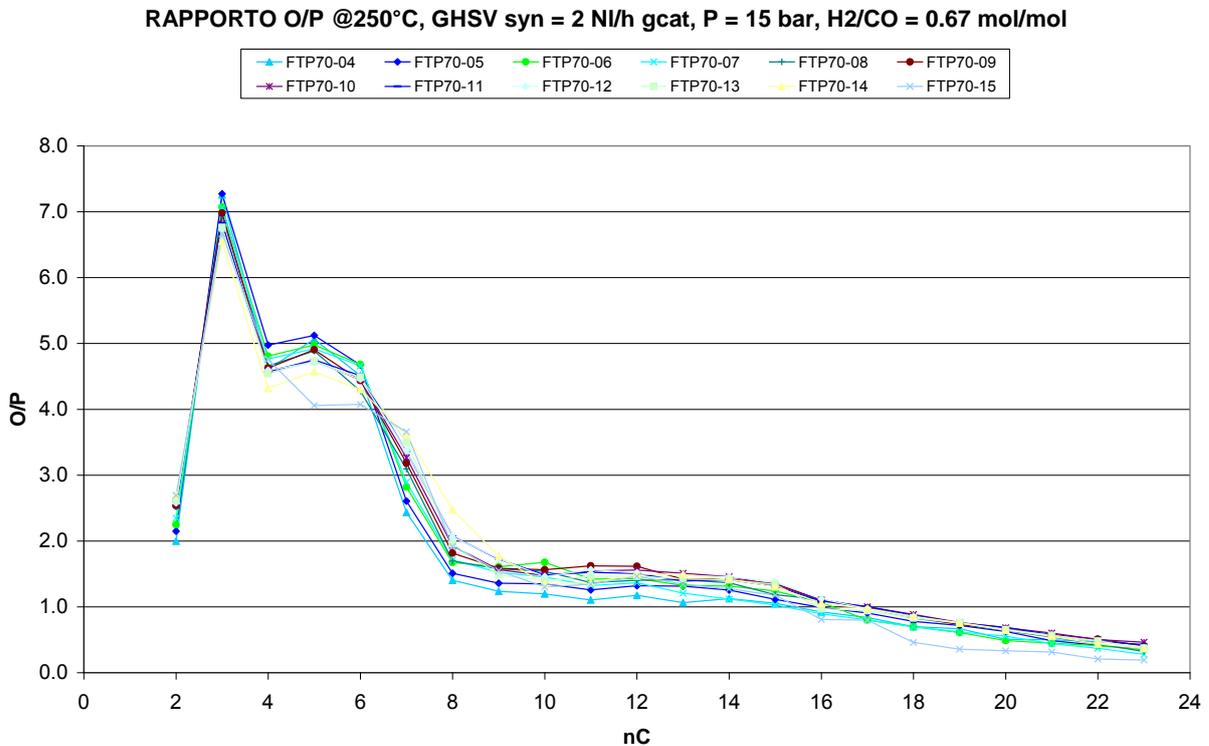


Figura 4.15: Rapporto O/P.

Si nota innanzitutto che le olefine superano le paraffine per le specie con un numero di atomi di carbonio fino a 15. Questo indica che il sistema è molto poco idrogenante (le paraffine sono prodotte generalmente per idrogenazione dell’intermedio adsorbito, mentre le olefine sono prodotte tramite un’eliminazione di un idrogeno), il che è allineato sia al fatto che il rapporto H₂/CO in alimentazione è piuttosto modesto (=0.67 mol/mol), sia al fatto che la selettività a metano è piuttosto bassa.

Come nel caso di paraffine e olefine, inoltre, si nota una doppia pendenza con cambio della stessa attorno a C₇. La specie C₂ rimane un’eccezione, essendo il rapporto O/P per questa specie molto più basso che per le specie C₃₊.

Per avere un’ulteriore indicazione dell’abbondanza relativa di paraffine, olefine ed alcoli nei prodotti di reazione si riporta la figura 4.16,

Tema di ricerca “Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

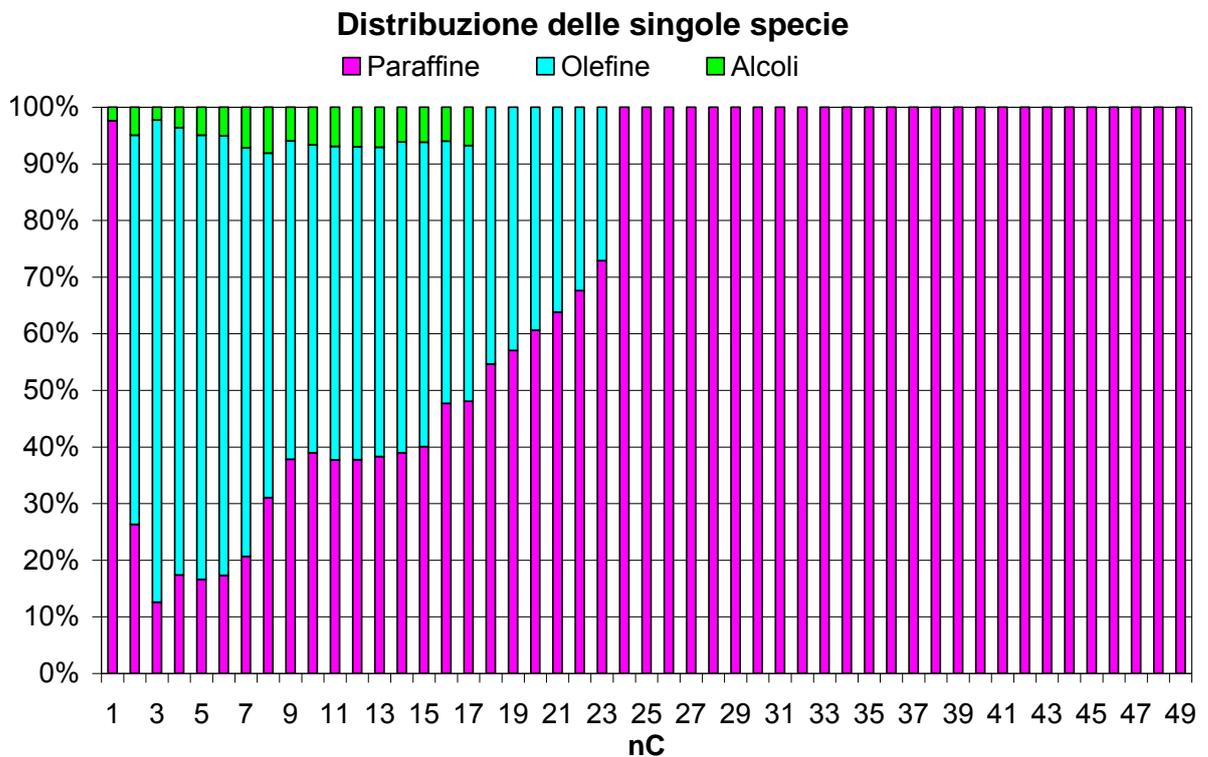


Figura 4.16: Distribuzione dei prodotti differenziati per specie (paraffine, olefine, alcoli). Prova FTP70-13

4.4 Conclusioni

Le prove condotte hanno dimostrato come:

- l’impianto utilizzato sia adatto a condurre test di attività catalitica con sistemi catalitici a base di ferro, in condizioni di processo rappresentative delle operazioni industriali (alta pressione, alta temperatura, composizione dell’alimentazione rappresentativa), operando in continuo (24 ore al giorno, 7 giorni su 7)
- il metodo analitico messo a punto consenta l’identificazione di tutti i principali prodotti di reazione, oltre a 100 nelle condizioni in cui il catalizzatore è stato esercito, il che è un dato difficilmente riportato nella letteratura scientifica a causa dell’elevata difficoltà di ottenimento.
- il catalizzatore preparato sia attivo e selettivo nella sintesi di *Fischer-Tropsch*.

Ulteriori test di reattività sono ora necessari per confermare le evidenze sperimentali raccolte e chiarirne le cause. E’ inoltre importante condurre ulteriori test con il catalizzatore preparato per comprendere l’effetto delle condizioni operative (temperatura, pressione, rapporto tra i

Tema di ricerca “*Studi sull’utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro della CO₂*”

Rapporto Tecnico “Studi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi da carbone”

reagenti, velocità spaziale), così da identificare le condizioni ottimali in cui esercire il processo e, magari, sviluppare una cinetica (anche in grado di descrivere la sola velocità di conversione dei reagenti) che possa essere utilizzata, ad esempio, per la progettazione di unità su scala pilota.

Il test degli altri sistemi catalitici preparati e il confronto tra i risultati ottenuti potrebbe inoltre aiutare a comprendere il ruolo dei promotori sulla attività, sulla selettività e sulla stabilità dei catalizzatori investigati.

Cionondimeno, l’attività svolta ha permesso di estendere il know-how sui processi di liquefazione del carbone, identificando le possibili vie per la sua valorizzazione e permettendo di fare uno stato dell’arte di esse. L’attività sperimentale condotta ha dimostrato come la sintesi di Fischer-Tropsch su catalizzatori a base di ferro sia di un’opzione promettente su cui investire. I problemi scientifici aperti sulla tematica sono molteplici. Tra essi vale la pensa di ricordare la comprensione del meccanismo di reazione, lo studio della cinetica del processo, lo studio della possibilità di accoppiare il processo con sistemi di CCS, il disegno del reattore, ecc.

Si ritiene dunque che ci siano ampi spazi per il prosieguo delle attività, così da raccogliere tutte le informazioni necessarie per consentire lo *scaling* del processo.