



Ricerca di Sistema elettrico

Studio di processi di produzione di combustibili liquidi e gassosi da carbone con riutilizzo della CO₂

M. Martinelli, C.G. Visconti, L. Lietti, P. Forzatti



STUDIO DI PROCESSI DI PRODUZIONE DI COMBUSTIBILI LIQUIDI E GASSOSI DA CARBONE CON RIUTILIZZO DELLA CO₂

M. Martinelli, C.G. Visconti, L. Lietti, P. Forzatti (Politecnico di Milano, Dipartimento di Energia)

Settembre 2013

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Obiettivo: Tecnologie per la cattura della CO₂ in pre-combustione

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Studio di processi di produzione di combustibili liquidi e gassosi da carbone con riutilizzo della CO₂"*

Responsabile scientifico ENEA: Claudia Bassano

Responsabile scientifico: Pio Forzatti

Indice

SOMMARIO	5
INTRODUZIONE	6
TASK 1: START-UP DELL'IMPIANTO FISCHER-TROPSCH AD ALTA PRESSIONE	8
1.1 INTRODUZIONE.....	8
1.2 LAY-OUT DELL'IMPIANTO.....	8
1.2.1 ZONA DI ALIMENAZIONE.....	9
1.2.2 ZONA DI REAZIONE	9
1.2.3 ZONA DI RACCOLTA E DEPRESSURIZZAZIONE	10
1.2.4 ZONA DI ANALISI ON-LINE.....	10
1.2.5 ZONA DEL VENT	12
1.3 PROCEDURE SPERIMENTALI.....	12
1.3.1 CALIBRAZIONE DEI CONTROLLORI DI PORTATA	12
1.3.2 PROFILI DI TEMPERATURA ASSIALE.....	13
1.3.3 IDENTIFICAZIONE E QUANTIFICAZIONE DEI PICCHI AL GC	14
1.3.4 CARICAMENTO DEL REATTORE	17
1.3.5 PROVA DI TENUTA	18
1.3.6 AVVIAMENTO E START-UP	18
1.3.7 PRELIEVI ED ANALISI OFF-LINE	19
1.4 ACQUISIZIONE IN LABVIEW®	20
TASK 2: PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI SISTEMI CATALITICI	21
2.1 INTRODUZIONE.....	21
2.2 SET-UP DI PREPARAZIONE.....	21
2.3 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI.....	22
2.3.1 ANALISI BET	22
2.3.2 MISURE DI DIFFRAZIONE RAGGI X	23
2.3.3 RIDUZIONE IN PROGRAMMATA DI TEMPERATURA (TPR-H2)	23
2.3.4 ANALISI SEM/EDS.....	24
2.4 CATALIZZATORI PREC2K E PREC4K	24
2.5 CATALIZZATORI CAT2K E CAT4K.....	25
2.5.1 ANALISI BET	25
2.5.2 ANALISI XRD.....	26
2.3.3 ANALISI SEM/EDS.....	27
2.3.4 ANALISI TPR-H ₂	29

2.3.5 STUDIO DELLA PROCEDURA DI ATTIVAZIONE	30
TASK 3: STUDIO DELL'ATTIVITÀ CATALITICA CON MISCELE CO_x.....	33
3.1 INTRODUZIONE.....	33
3.2 ATTIVAZIONE E CONDIZIONI D'ATTIVITÀ.....	33
3.3 CATALIZZATORE CAT2K.....	34
3.3.1 REATTIVITÀ DI CO/H ₂ /N ₂ VS CO ₂ /H ₂ /N ₂	34
3.3.2 REATTIVITÀ DI CO/H ₂ /N ₂ E CO ₂ /H ₂ /N ₂ VS CO/H ₂ /CO ₂	37
3.4 EFFETTO DEL CARICO DI POTASSIO: CATALIZZATORE CAT4K.....	38
3.4.1 REATTIVITÀ DI CO/H ₂ /N ₂	38
3.4.2 REATTIVITÀ DI CO ₂ /H ₂ /N ₂	38
3.3.3 REATTIVITÀ DI CO/H ₂ /CO ₂	39
3.5 CONCLUSIONI.....	40
TASK 4: ANALISI DI LETTERATURA E SVILUPPO DI UN MODELLO CINETICO DI CONVERSION DEL CO PER LA REAZIONE DI FISCHER-TROPSCH.....	41
4.1 INTRODUZIONE.....	41
4.2 DATI SPERIMENTALI.....	41
4.3 MODELLAZIONE DEI DATI SPERIMENTALI.....	42
4.3.1 REAZIONE DI LUMP	42
4.3.2 REAZIONE COMPLESSIVA PER IL CONSUMO DI CO.....	44
4.4 ESPRESSIONI CINETICHE.....	44
4.4.1 REAZIONE DI FISCHER-TROPSCH	44
4.4.2 REAZIONE DI WATER-GAS-SHIFT	46
4.5 MODELLO DEL REATTORE.....	48
4.6 REGRESSIONE DEI DATI SPERIMENTALI.....	49
4.7 SIMULAZIONI: EFFETTO DELLA TEMPERATURA E DELLA PRESSIONE.....	55
CONCLUSIONI	57
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	58
PRESENTAZIONE DEL LABORATORIO DI CATALISI E PROCESSI CATALITICI (LCCP)	60

Sommario

Le attività svolte durante il periodo Ottobre 2012-Settembre 2013 possono essere suddivise in 4 tasks.

Il primo task ha riguardato la messa in esercizio dell'impianto di laboratorio ad alta pressione per la sintesi di Fischer-Tropsch, costruito nel corso della precedente collaborazione con ENEA.

Il secondo task ha invece riguardato la preparazione e caratterizzazione di catalizzatori a base di ferro con una diversa percentuale di potassio. Si è riscontrato che aumentando il rapporto K/Fe da 0.02 a 0.04 mol/mol, l'area superficiale incrementa da 76 a 85 m²/g, questo è anche associato ad una diminuzione dell'acristallinità. Il tenore di potassio non solo modifica le proprietà morfologiche/strutturali del catalizzatore, ma ha anche un effetto sulla riducibilità e sulla carburazione. Infatti il campione con un carico più elevato di potassio ha i picchi di riduzione shiftati a temperature più elevate. Contrariamente, in condizioni di carburazione in syngas alti carichi di potassio favoriscono l'adsorbimento dissociativo del CO sulla superficie.

Nel terzo task si è investigata la reattività di CO, CO₂ e di una miscela mista CO/CO₂ in condizioni rappresentative per la sintesi di Fischer-Tropsch (220°C, 30 bar, 6000 Ncm³/h/g_{cat}) su un catalizzatore con composizione molare 100Fe/10Zn/1Cu/2K. Si è osservato che il CO è circa 2 volte più reattivo rispetto alla CO₂ e che la miscela di alimentazione modifica notevolmente la selettività. Infatti, nel caso di idrogenazione del CO si ottiene una classica distribuzione ASF con una doppia pendenza ($\alpha_{C_3-C_8} = 0.63$ e $\alpha_{C_9+} = 0.89$, dove α rappresenta la probabilità di crescita di catena) e con il rapporto O/P superiore all'unità fino ad n=16. Diversamente, nel caso di idrogenazione della CO₂ i prodotti sono principalmente degli idrocarburi leggeri ($\alpha = 0.56$) e paraffinici (O/P è sempre inferiore all'unità). Infine, nel caso della miscela mista, a conferma dell'inerzia chimica della CO₂, si nota come la distribuzione ASF e il rapporto O/P siano identici a quelle ottenute nel caso di idrogenazione di CO. Sempre, all'interno dello stesso task, è stato poi valutato l'effetto del carico di potassio, raddoppiandolo, sulla reattività delle tre miscele. In particolare si è riscontrato che nel caso di idrogenazione da CO il potassio diminuisce leggermente la conversione, mentre lascia inalterata la selettività ai prodotti. La situazione è completamente differente nel caso di idrogenazione della CO₂ in cui l'incremento di potassio non ha alcun effetto sulla conversione, mentre favorisce la crescita di catena e la formazione di olefine.

Nel task 4 è stata effettuata un'analisi di letteratura volta ad individuare dei modelli cinetici per descrivere la reattività (in termini di velocità di scomparsa dei reagenti) dei catalizzatori FT a base di ferro. Successivamente è stato sviluppato un modello che fosse in grado di descrivere la velocità di scomparsa del CO considerando sia la reazione di Fischer-Tropsch che quella di water-gas-shift.

Introduzione

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 allegato tecnico si riferisce al Piano Annuale di Realizzazione 2011, per quanto attiene all'Area "Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente", tematica di ricerca "Cattura e sequestro della CO₂"; nello specifico, si riferisce all'obiettivo "A3 Analisi del processo Coal To Liquid" del progetto 2.2 "Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili, la cattura e il sequestro della CO₂".

I temi sviluppati nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e il gruppo di ricerca denominato "Laboratorio di Catalisi e Processi Catalitici" del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano riguardano l'analisi e la sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi e gassosi da carbone tramite il processo Fischer-Tropsch con riutilizzo della CO₂.

Come da contratto di ricerca Politecnico di Milano – Enea, l'attività è stata focalizzata sulla sintesi di Fischer-Tropsch (FTS) condotta su catalizzatori a base di ferro, opzione identificata come via di potenziale interesse per la conversione del gas di sintesi derivante da gassificazione del carbone del Sulcis. Le principali linee di attività sviluppate sono state le seguenti:

1) Start-up dell'impianto Fischer-Tropsch ad alta pressione

Prima di effettuare dei test catalitici, è stato necessario effettuare la verifica del funzionamento di ogni componente dell'impianto; inoltre per alcune apparecchiature si sono dovute effettuare delle calibrazioni. In particolare, le operazioni che sono state effettuate hanno riguardato: la taratura dei regolatori di portata con le miscele che sarebbero state poi impiegate nei testing, il tuning dei controllori, profili di temperatura assiale del forno per individuare la zona isoterma, identificazione e calibrazione dei composti analizzati mediante il gas-cromatografo ed messa a punto di una procedura per lo start-up (attivazione e pressurizzazione). Infine è stato sviluppato in ambiente Labview® un sistema che permettesse l'acquisizione delle principali variabili di processo.

2) Preparazione e caratterizzazione di sistemi catalitici

Partendo dall'analisi della letteratura scientifica sono stati sintetizzati materiali catalitici a base di ferro rappresentativi sia per l'idrogenazione del CO che della CO₂. I catalizzatori sono stati preparati per co-precipitazione di Fe e Zn, a cui sono stati poi aggiunti per impregnazione Cu e K. Il rapporto K/Fe (0.02 e 0.04 mol/mol) è stato il parametro investigato. I materiali catalitici così preparati sono stati sottoposti ad un processo di caratterizzazione fondamentale (analisi morfologica, diffrazione ai raggi X, riduzione e/o ossidazione e/o in programmata di temperatura, analisi SEM/EDS).

3) Studio dell'attività catalitica per le miscele CO_x

I due sistemi catalitici con diverso rapporto K/Fe sono stati testati nell'impianto FT di alta pressione disponibile presso i laboratori del Politecnico di Milano, in modo da investigarne la reattività di CO e CO₂ e miscele miste in condizioni rappresentative per la sintesi di Fischer-Tropsch. Per tutte le alimentazioni è stato possibile quindi valutare sia l'attività catalitica sia la selettività ai prodotti desiderati.

4) Analisi di letteratura e sviluppo di un modello cinetico di conversione del CO per la reazione di Fischer-Tropsch

Essendo emersa da parte di ENEA la necessità di simulare l'accoppiata dei processi gassificazione del carbone e sintesi di Fischer-Tropsch si è reso necessario disporre di un modello cinetico di conversione del CO in grado di descrivere le prestazioni del sistema in termini di velocità di scomparsa dei reagenti. A tal

proposito, dopo un'analisi di letteratura, è stato sviluppato un modello che permettesse di predire il consumo totale di CO considerando sia la reazione di Fischer-Tropsch che quella di Water-Gas-Shift.

TASK 1

Start-up dell'impianto Fischer-Tropsch ad alta pressione

1.1 Introduzione

Il primo task ha riguardato la messa in esercizio dell'impianto di laboratorio costruito durante il precedente contratto di ricerca tra ENEA-Politecnico di Milano (2011-2012). Prima di condurre dei test di attività catalitica sono state effettuate una serie di operazioni che hanno consentito di verificare il corretto funzionamento di ogni sua parte (controllori di temperatura, forno, trasduttore di pressione). Successivamente si è effettuata la calibrazione dei regolatori di portata (Brooks®) con le miscele che sarebbero poi state impiegate nei test d'attività. Per quanto riguarda il gas-cromatografo prima si è proceduto all'identificazione e poi alla quantificazione dei composti d'interesse (idrogeno, CO, argon, azoto, idrocarburi C₁-C₁₀, anidride carbonica) mettendo appunto opportuni metodi di analisi. Concluse queste operazioni è stata individuata una procedura per la fase di start-up. In parallelo visto che l'impianto opera in continuo è stato sviluppato in Labview® un sistema per l'acquisizione delle più importanti variabili di processo.

1.2 Lay-out dell'impianto

L'impianto Fischer-Tropsch ad alta pressione (Figura 1.1) può essere diviso in cinque zone: alimentazione, reazione, raccolta dei prodotti e depressurizzazione, analisi on-line dei prodotti e vent.



Figura 1.1: *Impianto di laboratorio per i test catalitici Fischer-Tropsch.*

Le connessioni tra le differenti sezioni sono effettuate con tubi di acciaio inossidabile con un diametro nominale di $\frac{1}{4}$ di pollice. Solo le linee dalla zona di analisi a quella del vent sono costituite da tubi in acciaio inossidabile con un diametro nominale di $\frac{1}{8}$ di pollice.

1.2.1 Zona di alimentazione

La zona di alimentazione è costituita da due linee attraverso le quali possono essere alimentati all'impianto i reagenti ed altre specie gassose. Le linee possono essere impiegate per alimentare in modo indipendente il syngas e l'azoto.

Le bombole sono conservate in un apposito locale, qualora contengano dei gas pericolosi (tossici come CO o infiammabili come H₂), oppure all'interno del bunker, nel caso in cui contengano gas inerti (N₂).

Le due linee di alimentazione sono, costituite da:

- manometro a molla Bourdon (fondo scala 60 bar);
- valvola di intercettazione della linea di alta pressione proveniente dalle bombole;
- filtro da 5 μ m per proteggere la strumentazione da impurezze eventualmente presenti nel flusso gassoso;
- regolatore di portatamodello 5850 della ditta Brooks[®] con un massimo valore di portata pari a 9 o 6 NI/h;
- manometro a molla Bourdon (fondo scala 60 bar);
- valvola di non ritorno;
- valvola di intercettazione.

La linea di alimentazione generalmente impiegata per il syngas differisce dalla seconda linea (utilizzata solitamente per l'azoto) per la presenza di trappole per i ferro carbonili e di un'elettrovalvola attuata (normalmente chiusa) prima del regolatore di flusso.

Sulla linea del syngas sono presenti due trappole in parallelo per i ferrocarbonili mantenute a 150°C. Una è riempita con γ -Al₂O₃ alcalinizzata con un 12% wt di potassio, mentre l'altra è riempita con γ -Al₂O₃. Se nell'alimentazione è presente la CO₂ il flusso passa per la trappola non alcalinizzata per evitare un assorbimento della CO₂, diversamente nel caso in cui l'alimentazione sia costituita da syngas si utilizza la trappola alcalinizzata perché è più efficiente nella rimozione dei ferro carbonili.

L'elettrovalvola è collegata ad una centralina di allarme per il CO. Qualora il sensore rivelasse una perdita di gas, la centralina interrompe l'alimentazione all'elettrovalvola causandone la chiusura e bloccando il flusso di gas verso l'impianto, isolando la tubazione.

Oltre a queste due linee per l'alimentazione dei gas reagenti, è presente una terza linea che consente di alimentare direttamente al reattore dei composti liquidi attraverso l'ausilio di una pompa a pistone Gilson modello 302. Questa linea, a differenza delle altre, è costituita da un tubo con diametro nominale di 1/16' di pollice ed è mantenuta ad una temperatura di 60-70°C attraverso delle calze riscaldanti per consentire di alimentare anche fluidi altamente viscosi in condizioni ambiente.

1.2.2 Zona di reazione

La zona di reazione è costituita da: reattore e linea di scarico dei prodotti di reazione. Quest'ultima è mantenuta in temperatura attraverso delle calze riscaldanti al fine di evitare la solidificazione delle cere formate nella zona di reazione, che altrimenti ostruirebbero le linee.

Il reattore a letto fisso è il cuore dell'impianto ed è costituito da un tubo in acciaio avente diametro esterno di 18 mm, spessore 2.5 mm e lunghezza 85.6 mm. Entro il reattore è caricato il catalizzatore in polvere. Lungo l'asse geometrico del reattore, al fine di rendere possibile la misura della temperatura del letto sono disposte tre termocoppie di tipo J inguainate in un tubo di acciaio avente diametro esterno di 1/8' mm. Il reattore è inserito all'interno di un forno elettrico verticale (costituito da due elementi riscaldanti tubolari

in serie) per poter compensare le ingenti dispersioni termiche di calore legate all'elevato rapporto volume/superficie. Il calore fornito al catalizzatore, in condizioni di marcia normali, è regolato mediante un controllore che, a seconda dello scostamento tra il segnale proveniente dalla termocoppia posta all'interno del reattore e il set-point, fornisce potenza alle resistenze del forno.

1.2.3 Zona di raccolta e depressurizzazione

I prodotti in uscita dal reattore sono inviati in un serbatoio di accumulo coibentato mantenuto ad una temperatura di 110°C. Al suo interno vengono trattenuti gli idrocarburi più alto bollenti (cere) evitando che questi condensino nelle linee. Gli idrocarburi che alla temperatura a cui si trova il serbatoio sono in fase vapore sono convogliati, attraverso un sistema a pescante, nella zona di depressurizzazione costituita da un back-pressure di tipo dome-loaded, mantenuto ad una temperatura di 150°C.

Il back-pressure è costituito da tre elementi (Figura 1.2):

- dispositivo di carico (gas di riferimento ossia elio)
- membrana (diaframma) di Teflon opportunamente calibrata
- dispositivo di controllo (valvola a fungo)

All'interno della camera del back-pressure sono posizionate la membrana e la valvola a fungo. Nella camera posta al di sopra della membrana viene alimentato tramite il dispositivo di carico un gas ausiliario (nel presente caso aria) alla pressione a cui si vuole esercire l'impianto (pressione di set-point). Nella camera sottostante è invece alimentato tramite il canale di inlet il gas proveniente dall'impianto. Questa parte della camera è collegata alla sezione di scarico (outlet, che si trova a pressione atmosferica) attraverso una valvola a fungo. Se la pressione esercitata sulla membrana dai gas provenienti dall'impianto è inferiore a quella di set-point, la membrana di teflon chiude la valvola a fungo, così da impedire il passaggio dei gas dalla zona di inlet a quella di outlet. Viceversa, quando la pressione esercitata sulla membrana dai gas provenienti dall'impianto è superiore a quella di set-point, la valvola a fungo deforma la membrana consentendo il passaggio dei gas dalla zona di inlet a quella di outlet.

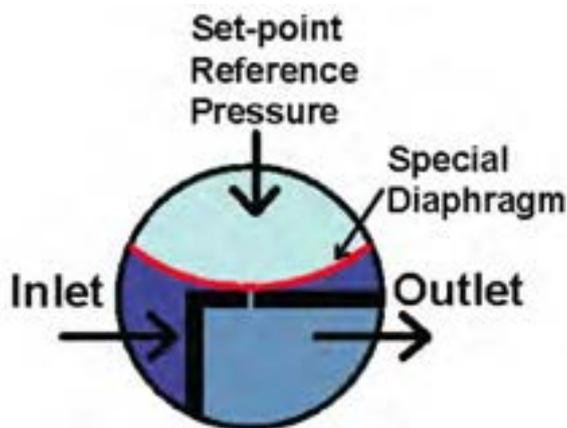


Figura 1.2: Schema di funzionamento del back-pressure.

1.2.4 Zona di analisi on-line

I prodotti allo stato gassoso in uscita dal serbatoio a caldo, dopo essere stati depressurizzati a pressione ambiente sono inviati ad un gascromatografo modello 7820 A. Il gascromatografo è dotato di 4 colonne, 2 detectors e 2 valvole campionatrici automatizzate di cui una a 10 vie e l'altra a 6 vie. Le colonne gascromatografiche impiegate per le analisi sono:

- Colonna HeyeSep Q

Si tratta di una colonna di tipo impaccato, è costituita da un tubo di UltiMetal con $\frac{1}{8}$ di pollice OD, 2 mm ID e 0.91 m di lunghezza. Il riempimento è costituito è di tipo HeyeSep Q (dimensione della mesh 80/100, preconizionata). Vista la lunghezza si tratta di un pre-colonna che consente di effettuare una prima separazione tra idrocarburi C_{2+} e gas permanenti e il metano.

- *Colonna HeyeSep Q*

Si tratta di una colonna di tipo impaccato, è costituita da un tubo di UltiMetal con $\frac{1}{8}$ di pollice OD, 2 mm ID e 1.83 m di lunghezza. Il riempimento è costituito è di tipo HeyeSep Q (dimensione della mesh 80/100, preconizionata).

- *Colonna a setacci molecolari*

Si tratta di una colonna di tipo impaccato, è costituita da un tubo in acciaio inossidabile con $\frac{1}{8}$ di pollice OD, 2 mm ID e 3.05 m di lunghezza. Il riempimento è costituito da setacci molecolari 13X (dimensione della mesh 45/60, preconizionata)

- *Colonna CP7415*

Si tratta di una colonna capillare costituita da un tubo con ID pari 0.32 e 60 m di lunghezza.

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 a setacci molecolare e la colonna HeyeSep Q, mentre al FID è collegata la sola colonna capillare. In Figura 1.3 è riportato lo schema delle valvole auto campionatrici e delle colonne.

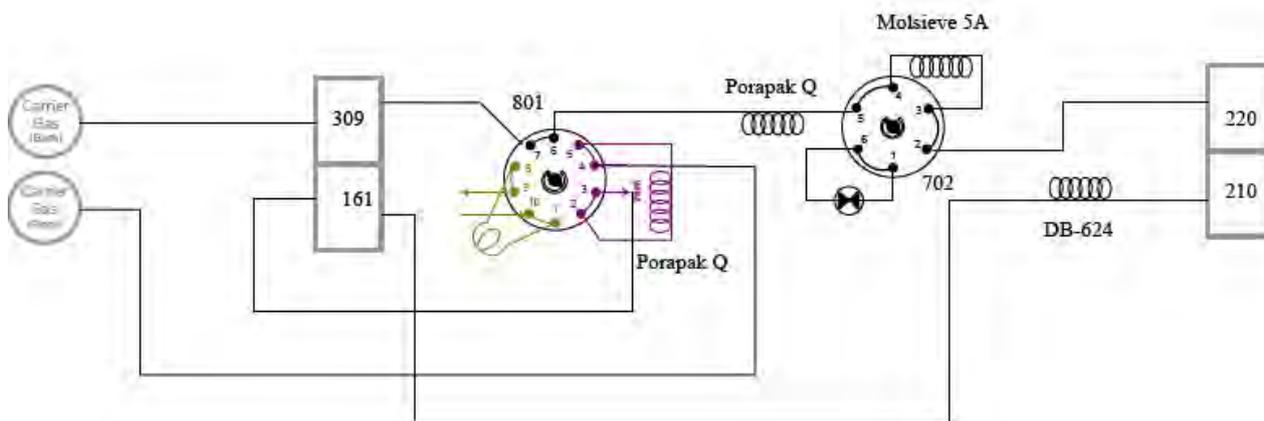


Figura 1.3: Schema delle valvole campionatrici e delle colonne del GC.

La valvola campionatrice a 10 vie (V1) è caratterizzata da due condizioni: campionamento (posizione OFF) ed analisi (posizione ON). Anche la valvola a 4 vie (V2) è caratterizzata da due condizioni: setacci (posizione OFF) e by-pass della colonna a setacci (posizione ON).

Durante il campionamento il gas proveniente dall'impianto entra dalla posizione 10, passa per il serpentino (1-8) ed esce poi dalla 9, contemporaneamente il carrier gas back (elio) passa attraverso 7 e 6 per poi essere inviato sia alla colonna HeyeSep Q sia a quella a setacci molecolare. Il carrier gas front (elio) effettua il seguente percorso: 4-5-colonna HeyeSep Q -2-3.

Terminato il campionamento segue la fase di analisi dove il gas proveniente dall'impianto entra in 10 ed esce direttamente da 9 senza passare per il serpentino, mentre il carrier gas back entra nel serpentino dalla

posizione 8 spingendo via così il gas campionato uscendo da 1 che a questo punto è connesso alla posizione 2 e così può entrare nella colonna adibita al back-flash. Poi l'elio con il gas campionati esce dalla posizione 5 che è connessa a 6 dirigendosi nella colonna Heyesep Q e a quella a setacci molecolari. Al tempo impostato come back-flash si ha un'inversione della direzione del flusso in colonna per cui il gas carrier front spinge i composti idrocarburici presenti in colonna verso l'iniettore split/splitless e la colonna capillare e poi al FID. Contemporaneamente il carrier gas back passando per 7-6 passa con i gas permanenti nella colonna Porapak Q e in quella molecolare. Bisogna, però, evitare che la CO₂ passi per la colonna a setacci, altrimenti questa si adsorbe irreversibilmente, per cui una volta selezionato il tempo opportuno per l'uscita della CO₂ dalla Heyesep Q si by-passa la colonna molecolare (V2 in posizione ON) andando direttamente al TCD, terminato cioè il carrier gas back passa nuovamente per la molecolare (V2 in posizione OFF) e si dirige ancora al TCD.

1.2.5 Zona del vent

I prodotti in uscita dal gas-cromatografo sono inviati ad una trappola, costituita da un serbatoio a temperatura ambiente, per trattenere i composti condensabili. Attraverso una valvola a tre vie è poi possibile scegliere se mandare i gas incondensabili al vent o ad un misuratore di portata.

1.3 Procedure sperimentali

In tale paragrafo saranno descritte tutte le procedure di calibrazione e quelle per lo start-up dell'impianto.

1.3.1 Calibrazione dei controllori di portata

I controllori di portata (Brooks®) basandosi sul principio di conducibilità termica del gas devono essere calibrati in funzione della miscela di alimentazione. I controllori di portata sono stati quindi calibrati con le seguenti miscele:

- 33%CO - 33%H₂ - 36% N₂
- 33%CO₂ - 33%H₂ - 36% N₂
- 33%CO - 33%H₂ - 36% CO₂
- 33%CO - 65%H₂ - 2% Ar
- 50% H₂ - 48% CO₂ - 2% Ar
- 65% H₂ - 32% CO₂ - 2% Ar
- 73% H₂ - 25% CO₂ - 2% Ar
- Idrogeno
- Azoto

Per ogni miscela è stata quindi ottenuta una retta di calibrazione misurando il flusso volumetrico del gas attraverso l'ausilio di un flussimetro considerando diverse aperture del controllore di portata. La pendenza e l'intercetta della calibrazione sono state ottenute mediante una regressione lineare dei dati sperimentali. Un esempio di retta di calibrazione per la miscela CO/H₂/CO₂ è riportato in Figura 1.4.

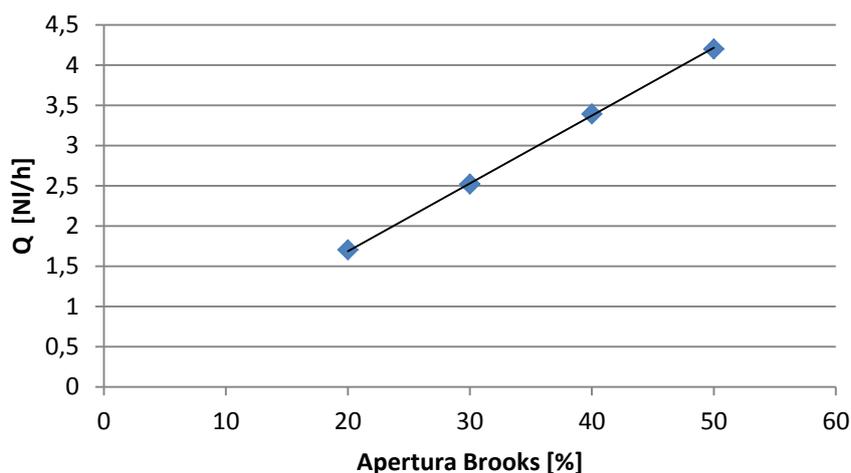


Figura 1.4 Retta di calibrazione per la miscela CO/H2/CO2.

Quindi per la seguente taratura, la correlazione tra la portata (NI/h) e l'apertura del controllore di portata è espressa dalla equazione:

$$Q = 0.0843 \cdot \%Apertura(1.1)$$

1.3.2 Profili di temperatura assiale

Prima di effettuare i profili di temperatura del forno è stato necessario effettuare il tuning del controllore attraverso il quale è possibile regolare la potenza fornita alle resistenze del forno per rispettare il set-point di temperatura impostato. Per effettuare tale operazione il reattore è stato riempito con del corindone. Si è scelto di impiegare un controllo di tipo proporzionale-derivativo-integrale ed il valore dei parametri è:

- banda proporzionale: 62.3
- tempo derivativo: 108.3
- tempo integrale: 180

A questo punto sono stati effettuati differenti profili assiali di temperatura, impostando una temperatura di 220°C per individuare la zona più isoterma del forno. Il letto catalitico dovrà essere posizionato in corrispondenza della zona isoterma per garantire la maggiore omogeneità. In Figura 1.5 è riportato il profilo assiale del forno da cui emerge che la lunghezza della zona isoterma è di circa 5-8 cm.

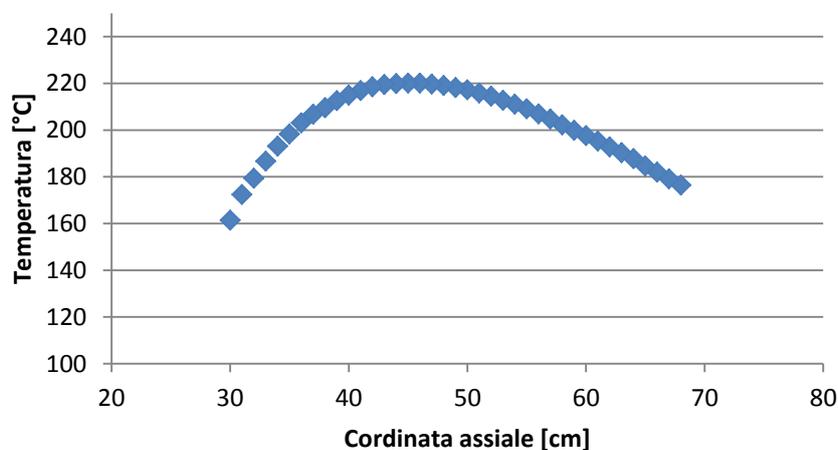


Figura 1.5: Profilo di temperatura assiale del forno per un set-point di 220°C.

1.3.3 Identificazione e quantificazione dei picchi al GC

Lo start-up del gas-cromatografo ha richiesto due diverse attività. Durante la prima fase si sono creati dei metodi che consentissero l'identificazione di tutti i prodotti di interesse, successivamente è stato calcolato per tutti i composti un fattore di risposta che consentisse di correlare l'area ad un valore di concentrazione. Due diverse analisi sono state messe a punto per l'identificazione dei picchi di interesse.

Il metodo *Analisi* consente di identificare i composti H₂, CO₂, N₂, Ar, CH₄, CO mediante l'utilizzo del rilevatore TCD, mentre gli idrocarburi C₂-C₁₀ vengono identificati attraverso il FID. Per questa analisi è stato impostato un tempo di back-flash (1.7 min) in modo che i composti più pesanti del metano vengano inviati alla colonna capillare e quindi analizzati mediante il FID. Le varie posizioni che sono assunte dalla valvola V1 e V2 sono riportate in Tabella 1.1.

Tabella 1.1: Posizioni delle valvole durante l'Analisi.

Tempo [min]	Valvola V1	Valvola V2
0	OFF	OFF
0.01	ON	OFF
1.7	OFF	OFF
1.9	OFF	ON
3.5	OFF	OFF
60	OFF	OFF

I cromatogrammi ottenuti mediante questa analisi sono riportati in Figura 1.6.

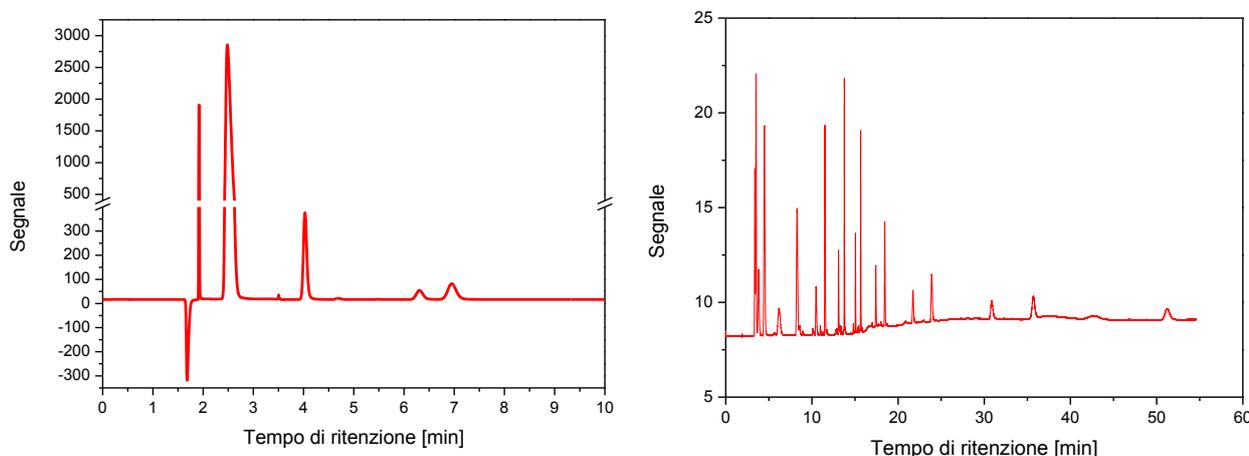


Figura 1.6: Cromatogrammi ottenuti dal rilevatore TCD (sinistra) e dal FID (destra) con Analisi.

In tabella 1.2 sono riportati i tempi di ritenzione associati ai picchi del cromatogramma ottenuto dal rilevatore TCD con il metodo *Analisi*.

Tabella 1.2: Tempi di ritenzione per i composti analizzati al TCD con il metodo Analisi.

Composto	Tempo di ritenzione [min]
H ₂	1.69
CO ₂	2.5
Ar	4.0
N ₂	4.7
CH ₄	6.3
CO	7.0

In figura 1.7 è invece riportato il profilo di temperatura del forno durante l'esecuzione del metodo *Analisi*, che dal tempo 0 min fino ad 8 min (in dell'uscita dell'ultimo picco da colonna a setacci molecolari, ossia il CO) è caratterizzato da un'isoterma a 70°C, successivamente è impostata una scalata di temperatura di 10°C/min fino a T=190°C, questa temperatura è poi mantenuta fino al termine della prova.

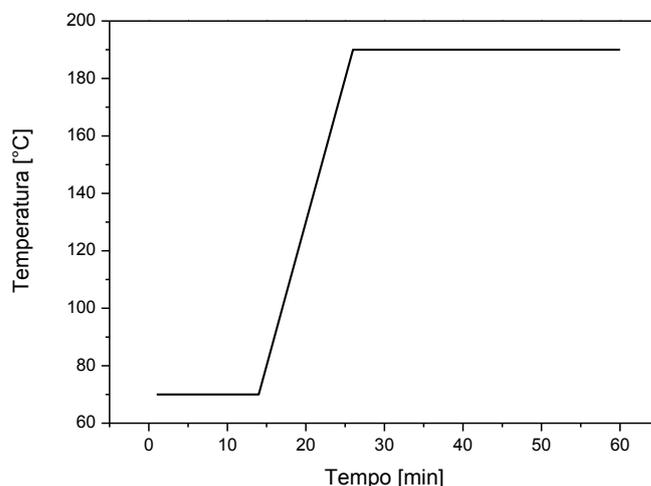


Figura 1.7: Programmata di temperatura del forno del GC durante il metodo *Analisi*.

Una volta identificati i composti rilevati dal TCD è stato necessario impiegare una miscela a composizione nota per calcolare il fattore di risposta del i-componente in modo da correlare l'area misurata alla sua concentrazione nella miscela analizzata. Per calcolare il fattore di risposta della specie i-esima fare è necessario avere nella miscela miscela un composto di riferimento (solitamente una specie che non partecipa alla reazione, in questo caso argon o azoto) a cui si assegna un fattore di risposta pari ad 1. Infatti il fattore di risposta della specie i-esima è così definito:

$$f r_i = \frac{y_i}{y_{rif} \frac{Area_i}{Area_{rif}}} \quad (1.2)$$

dove y_i è la frazione molare del componente i-esimo nella miscela di composizione nota analizzata. I fattori di risposta per le i-specie rispetto al riferimento argon o azoto sono riportate in Tabella 1.3.

Tabella 1.3: Fattori di risposta per i composti analizzati al TCD.

specie	Fr (riferimento=argon)	Fr (riferimento=azoto)
H ₂	36.57	35.795
CO ₂	0.996	0.882
CH ₄	1.461	1.295
CO	1.119	0.992

Noti i fattori di risposta di tutti i composti è possibile calcolare nota l'area dell' i-componente stimare la sua portata in uscita mediante la tecnica dello standard interno (azoto o argon) con la seguente formula:

$$F_i^{OUT} = \frac{A_i \cdot f r_i}{A_{rif} \cdot f r_{rif}} \cdot F_{rif}^{OUT} \quad (1.3)$$

I composti inviati al FID sono degli idrocarburi, ma non è possibile utilizzare il cromatogramma ottenuto con il metodo *Analisi* per quantificarli poiché non è presente alcun standard interno. Conseguentemente è stata impostata un'altra analisi denominata *Idrocarburi*. Questa analisi è caratterizzata da un tempo di

back-flash quasi nullo (t=0.1 min) per cui tutti i componenti campionati dal serpentino sono inviati alla colonna capillare e quindi al FID. In questo modo il picco del metano si vede al FID, ma la concentrazione del metano è già nota perché è stata ricavata applicando la formula 1.3 utilizzando il picchi del cromatogramma ottenuti dal TCD. Conseguentemente il metano viene utilizzato come standard interno per la quantificazione degli altri idrocarburi che si ottengono applicando la seguente formula:

$$F_i^{OUT} = \frac{A_i \cdot f_{r_i} \cdot PM_{rif}}{A_{rif} \cdot f_{r_{rif}} \cdot PM_i} \cdot F_{rif}^{OUT} \tag{1.4}$$

In Figura 1.8 è riportato il cromatogramma ottenuto con il metodo *Idrocarburi*, attualmente sono state identificate solo la n-paraffine e la α -olefine (che corrispondono ai picchi predominanti).

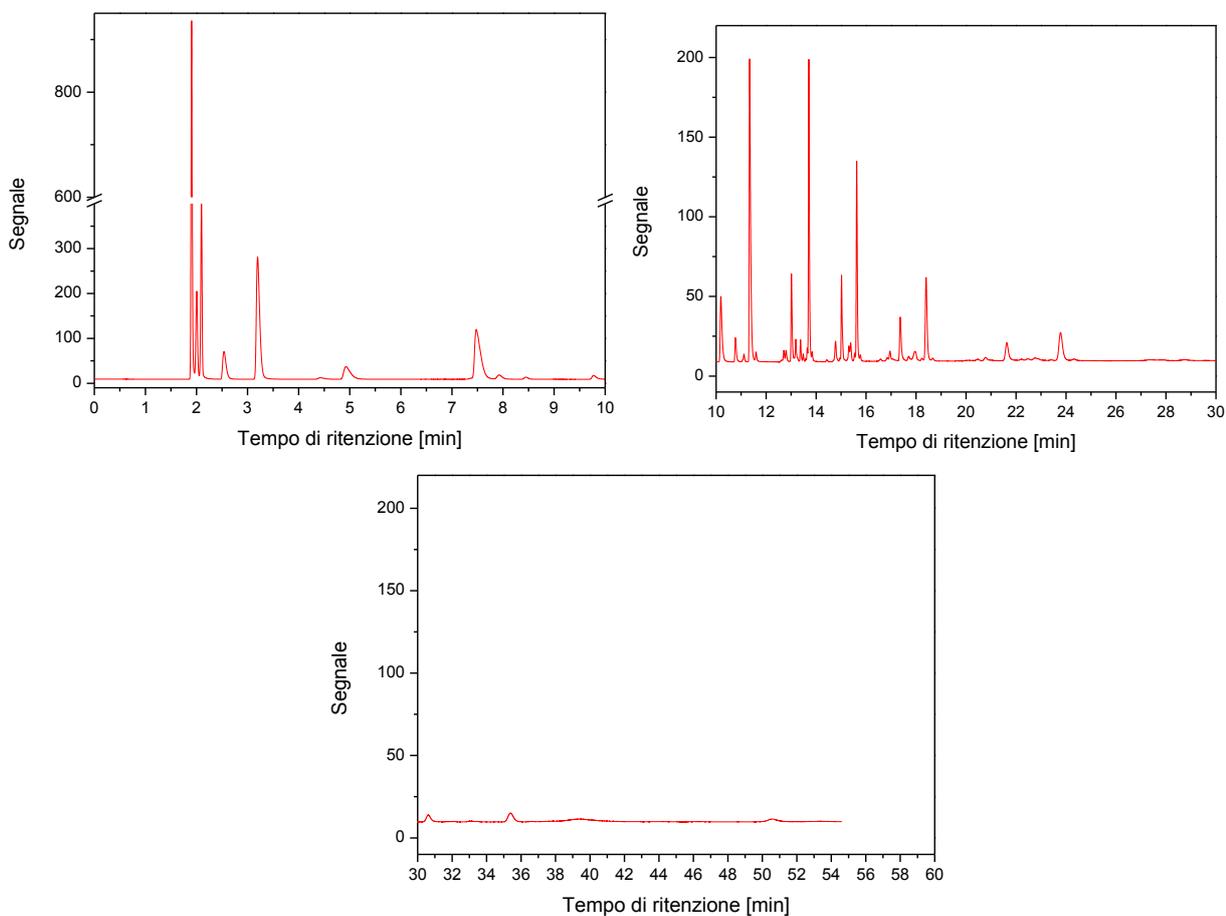


Figura 1.8: Cromatogrammi ottenuti dal FID con il metodo Idrocarburi.

In tabella 1.4 sono riportati i tempi di ritenzione delle specie identificate al FID ed i corrispondenti fattori di risposta riportati in letteratura.

Tabella 1.4: Tempi di ritenzione e fattori di risposta per i composti analizzati al FID con il metodo Idrocarburi.

Composto	Tempo di ritenzione [min]	Fattore di risposta
CH ₄	1.9	1
C ₂	2.0	1.36
C ₂₌	2.1	1.24
C ₃	2.6	1.28
C ₃₌	3.2	1.35
C ₄	4.5	1.33
C ₄₌	7.5	1.29
C ₅	10.2	1.29
C ₅₌	11.4	1.29
C ₆	13.0	1.29
C ₆₌	13.7	1.29
C ₇	15	1.29
C ₇₌	15.7	1.29
C ₈	17.4	1.29
C ₈₌	18.4	1.29
C ₉	21.6	1.29
C ₉₌	23.8	1.29
C ₁₀	30.7	1.29
C ₁₀₌	35.4	1.29

1.3.4 Caricamento del reattore

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

Vengono pesati 0.5 g di catalizzatore che vengono caricati previa diluizione 1:10 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.

La zona di reazione, che ospiterà il tubo di reazione dopo il caricamento, è costituita da un forno e come già detto precedentemente la zona isoterma ospiterà 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 sfere 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 trascinalamenti di catalizzatore.

Le sfere 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 sfere di vetro per facilitare il deflusso dei prodotti liquidi ed una schiuma per trattenere eventuali trascinalamenti di riempimento, evitando così l'intasamento delle linee.

La Figura 1.9 riporta una schematizzazione del tubo di reazione evidenziando la posizione dello strato catalitico e la presenza del riempimento inerte.

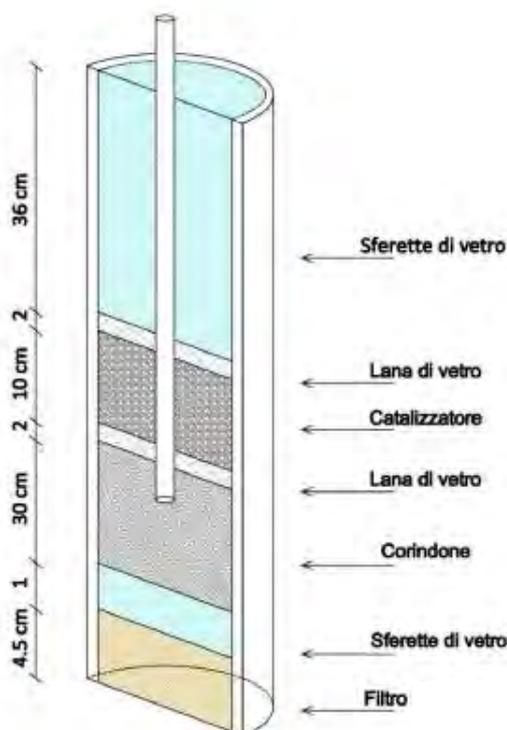


Figura 1.9: Schematizzazione del riempimento del reattore.

1.3.5 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 (N_2) 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.

1.3.6 Avviamento e start-up

La procedura di avviamento della marcia è strutturata in due diverse parti. La prima è la riduzione/carburazione del catalizzatore per portarlo dalla fase ossidata a quella cataliticamente attiva (ragionevolmente FeC_x); 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 gas di sintesi con rapporto H_2/CO pari a 2 a pressione atmosferica e ad una temperatura superiore a quella di esercizio ($270^\circ C$). I dettagli vengono di seguito riportati.

Sono stati alimentati al reattore 3 NI/h di syngas, corrispondenti ad una GHSV di 6 NI/h/g_{cat}. Una volta raggiunti i set point è stata impostata una scalata di temperatura di $1^\circ C/min$ da temperatura ambiente fino a $270^\circ C$: il reattore ha raggiunto pertanto tale temperatura in 4 he 15'. La temperatura di $270^\circ C$ è stata

mantenuta costante per circa 1h. Trascorso questo periodo di tempo, il sistema è stato raffreddato a 220°C in 30 min. Terminata la procedura di condizionamento del catalizzatore, incomincia la fase di start-up che ha lo scopo di portare l'impianto in condizioni di marcia.

Il primo passaggio è consistito nella pressurizzazione dell'impianto fino al valore di 30 bar. 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. 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 e la pressione di esercizio). Dopo qualche ora si procede con il prelievo delle acque di riduzione.

Terminate le procedure di avviamento, il sistema è in condizioni di transitorio, il raggiungimento delle condizioni stazionarie dipende anche dalla composizione del sistema catalitico testato.

1.3.7 Prelievi ed analisi off-line

I prodotti ad alto peso molecolare (cere) vengono raccolte nel barilotto mantenuto a 110°C, al cambio delle condizioni operative devono essere scaricati e 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.

Le cere, una volta estratte, si presentano in fase solida che deve quindi essere disciolte 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 riporta di seguito il cromatogramma tipo che si ottiene (Figura 1.10).

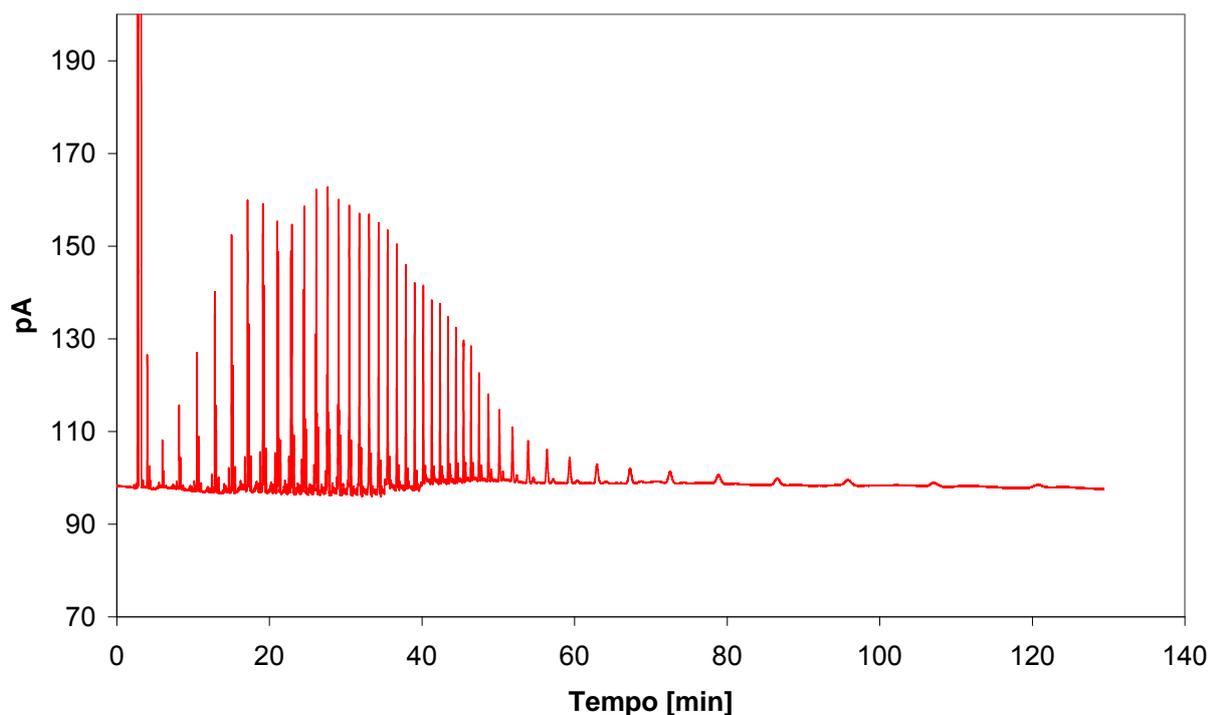


Figura 1.10: Cromatogramma ottenuto dall'analisi delle cere.

1.4 Acquisizione in Labview®

Per un impianto che opera ad alta pressione ed in continuo è fondamentale avere un sistema che consenta l’acquisizione delle variabili di processo quali pressioni, temperatura e eventuali allarmi. Per tale scopo è stato sviluppato un programma in ambiente Labview® che consentisse l’acquisizione delle variabili dai sensori posti sull’impianto. Ovviamente per garantire la comunicazione tra il sensore e il software esistono delle interfacce, che in questo caso sono le seguenti due schede della National Instrument:

- Scheda NI 9213 16-ch TC, 24-bit C, che è connessa alle termocoppie di tipo J;
- Scheda NI 9203 8-Channel +/-20 mA, 200 kS/s, 16-Bit Analog Input Module, che è connessa al trasduttore di pressione il quale trasmette un segnale in corrente.

In Figura 1.11 è riportato il “front panel” del programma di acquisizione in Labview® che permett di acquisire in continuo la pressione del reattore e le due termocoppie di lettura poste all’inizio e alla fine del letto catalitico. Inoltre nel caso in cui questi valori superino i valori di allarme l’operatore né viene informato grazie ad una spia che si illumina.

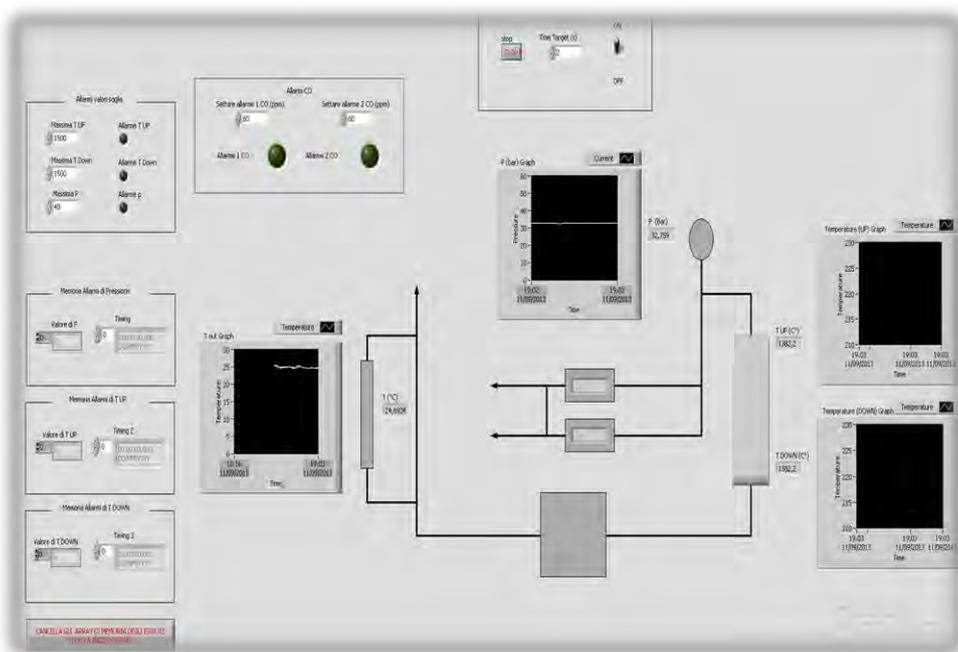


Figura 1.11: Front panel del sistema d’acquisizione.

TASK 2

Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori

2.1 Introduzione

In letteratura è riportato che i catalizzatori a base di ferro sono in grado di idrogenare miscele di CO_2 [1-4]. Fra i sistemi catalitici proposti i promotori maggiormente impiegati sono il potassio e il manganese. Conseguentemente si è deciso di studiare l'effetto del potassio preparando il precursore Fe-Zn per co-precipitazione su cui sono stati poi impregnati diversi carichi di potassio.

2.2 Set-up di preparazione

La preparazione dei catalizzatori è stata effettuata seguendo la procedura riportata da Iglesia et al. [5]. L'apparato sperimentale (Figura 2.1) per co-precipitazione consiste in una cella incamiciata costituita da un pallone a 5 colli in vetro pirex circondato da una camicia entro la quale viene fatto fluire un fluido riscaldante. Quest'ultimo è mantenuto in temperatura e fatto circolare mediante un apposito termostato con vasca di circolazione. La cella incamiciata è posta su una piastra magnetica in condizioni di forte agitazione per rendere il più possibile uniforme la temperatura e la concentrazione. Per controllare la reazione di co-precipitazione è necessario che nella cella siano presenti: termometro, dosatore della soluzione con i sali precursori (buretta), elettrodo e dosatore per l'agente precipitante (Figura 2.1). Questi ultimi sono collegati ad un titolatore elettronico Titrino 719 S della Metrohm, che attraverso la misura del pH effettuata dall'elettrodo regola il dosaggio della soluzione con l'agente precipitante al fine di mantenere il pH all'interno della cella costante.

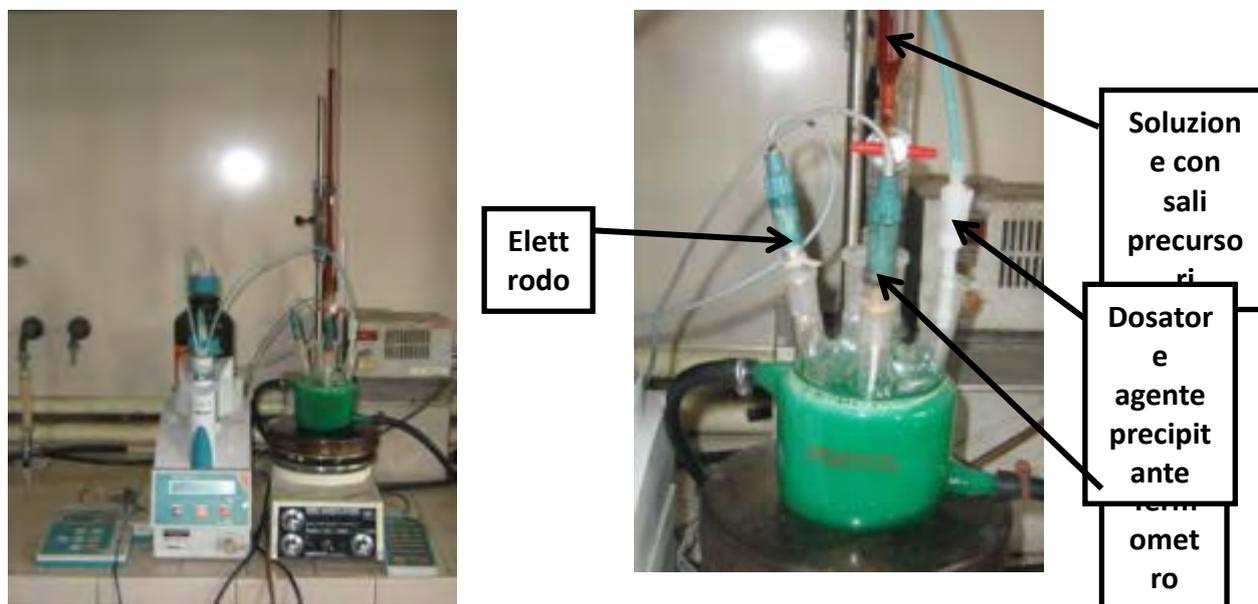


Figura 2.1: Apparato sperimentale per la co-precipitazione (sinistra), cella incamiciata con elettrodo, dosatori e termometro (destra).

La procedura per la preparazione del catalizzatore Fe-Zn-Cu-K è costituita da diversi step (Figura 2.3). Prima di tutto si devono preparare una soluzione di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ con una concentrazione 3M e una soluzione di $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una concentrazione 1.4 M; poi queste soluzioni sono miscelate in modo da avere un rapporto atomico Zn/Fe pari a 0.1 ed in seguito vengono poste nella buretta. Nella cella incamiciata viene

preparata una soluzione tampone costituita da 70 ml di una soluzione di $(NH_4)_2CO_3$ con una concentrazione 1M, neutralizzata a pH 7 mediante l'aggiunta di circa 7 ml di acido nitrico. La soluzione con l'agente basificante è costituita da $(NH_4)_2CO_3$ ad una concentrazione 1M. Dopo la preparazione delle soluzioni, si procede al riscaldamento della soluzione tampone fino ad $80^\circ C$; raggiunta tale temperatura viene fatta gocciolare all'interno della cella la soluzione con i sali precursori, mentre il dosaggio della soluzione con l'agente precipitante è regolato automaticamente dal titolatore in modo che il pH rimanga costante al valore di 7. Terminata la co-precipitazione, lo slurry ottenuto è filtrato ad una pressione di 4 bar (Millipore, Hazardous Waste Filtration System, 142 mm i.d., Figura 2.2).

Le acque madri derivanti dalla filtrazione vengono conservate per eventuali analisi chimiche, che consentono di quantificare per differenza la quantità di metalli presenti nel catalizzatore e quindi di valutare l'efficienza della precipitazione di ciascun metallo. Dopo la prima filtrazione il solido ottenuto viene disperso in un beacker contenente 500 ml di acqua deionizzata e successivamente viene rifiltrato. Questa operazione viene ripetuta 5 volte. Al termine delle operazioni di lavaggio il catalizzatore è essiccato a $120^\circ C$ per una notte e il solido risultante viene macinato in un mulino a palle per ottenere una polvere finemente suddivisa. Quindi il precursore essiccato viene calcinato a $350^\circ C$ per 1h con una scalata di $1^\circ C/min$. Successivamente sono aggiunti i promotori rame e potassio attraverso un'impregnazione a bagnamento incipiente. Il primo metallo ad essere impregnato è il rame per cui si prepara una soluzione di $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ in modo che il rapporto atomico Cu/Fe sia pari a 0.01, in seguito il catalizzatore è essiccato a $120^\circ C$ per una notte e poi è impregnato con una soluzione di K_2CO_3 preparata affinché il rapporto atomico K/Fe sia 0.02 o 0.04. A questo punto il catalizzatore è nuovamente essiccato a $120^\circ C$ per una notte ed infine calcinato per 4h a $400^\circ C$ con una scalata di $1^\circ C/min$.

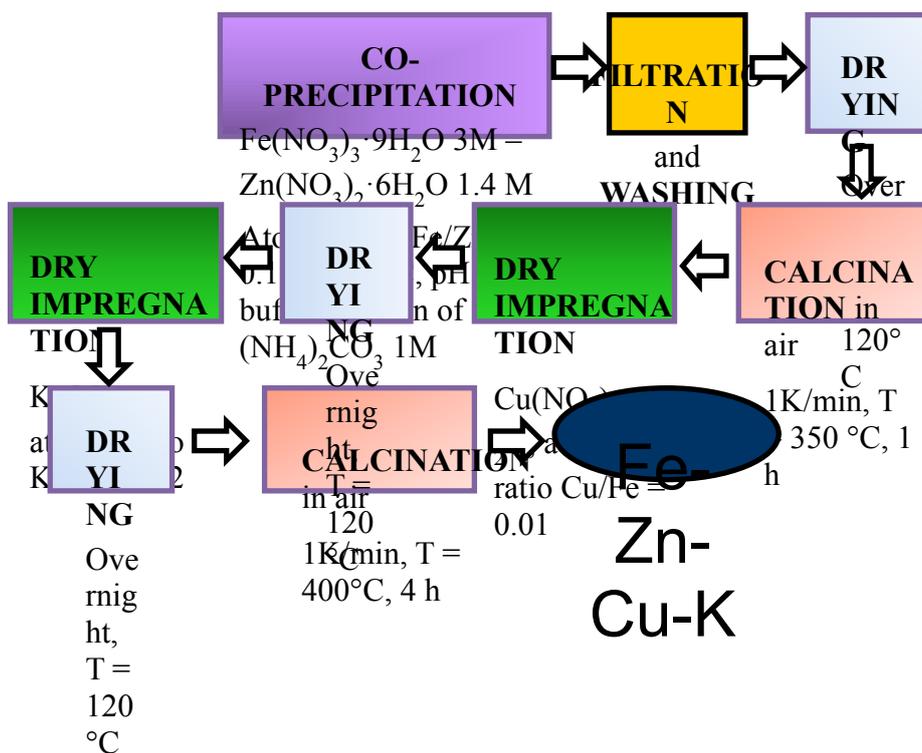


Figura 2.2: Procedura seguita per la preparazione del catalizzatore Fe-Zn-Cu-K.

Due catalizzatori con diverso carico di potassio sono stati preparati: 100Fe/10Zn/1Cu/2K (campione "Cat2K" il cui precursore è il "Prec2K") e 100Fe/10Zn/1Cu/4K (campione "Cat4K" il cui precursore è "Prec4K").

2.3 Caratterizzazione dei catalizzatori

I catalizzatori preparati sono stati caratterizzati. Di seguito si riporta una breve descrizione della strumentazione e delle metodologie utilizzate.

2.3.1 Analisi BET

Le misure sono state effettuate mediante adsorbimento di azoto a 77 K (metodo BET). Allo scopo è stato utilizzato lo strumento Micromeritics Tristar 3000. Lo strumento determina la curva di adsorbimento volumetrico: il campione, in quantità nota, è inserito in un micro reattore in cui si crea il vuoto e si inviano volumi noti di gas (N_2) a temperatura criogenica ($-196\text{ }^\circ\text{C}$). La curva di adsorbimento fisico è ricavata per punti: essa riporta il volume di gas adsorbito in funzione della pressione relativa esercitata (P/P_0). Applicando l'equazione BET al primo tratto dell'isoterma ($P/P_0 \leq 0.3$) è possibile ricavare il valore dell'area superficiale.

Le misure di volume e di distribuzione porosa sono state condotte mediante adsorbimento-desorbimento di azoto a 77 K. L'isoterma completa di adsorbimento fisico dà informazioni sulla dimensione dei pori, indicando la tipologia di solido poroso. Applicando il metodo BJH è stato possibile ricavare la distribuzione porosa.

2.3.2 Misure di diffrazione a raggi X

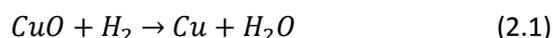
Le misure XRD sono state effettuate con uno strumento D8-BRUKER Advance (radiazione $\text{Cu-K}\alpha$). Il catalizzatore è posto nel vassoio porta campioni al centro del diffrattometro e viene colpito da radiazioni aventi lunghezza d'onda ($\lambda = 1.54$) il cui angolo di incidenza ($2-\theta$) varia in un range che va da 10° a 80° . 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 genera, perciò, un segnale che viene registrato e corrisponde ad un picco nel diffrattogramma. I diffrattogrammi ottenuti sono 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.

2.3.3 Riduzione in programmata di temperatura (TPR)

L'analisi in programmata di temperatura (TPR) è stata effettuata utilizzando lo strumento commerciale TPD/R/O 1100 Thermoquest dotato di un microreattore a flusso avente diametro interno di 10 mm e inserito in un fornello elettrico. Prima di ciascuna misura i campioni sono stati sottoposti ad un pretrattamento al fine di completare la decomposizione di eventuali residui presenti dalla preparazione e portare tutti i materiali in una medesima "condizione di partenza". L'operazione di pretrattamento prevede ossidazione con O_2 al 20% in elio per un'ora a 400°C con una scalata di $10^\circ\text{C}/\text{min}$, impiegando un flusso di $10\text{ Ncm}^3/\text{min}$. Dopo il raffreddamento in elio a $20\text{ Ncm}^3/\text{min}$ fino a temperatura ambiente sono state eseguite le TPR in H_2 (20% in argon) fino a 1000°C con una scalata di $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e un flusso di $20\text{ Ncm}^3/\text{min}$.

Il consumo di idrogeno è stato monitorato mediante un rilevatore a conducibilità termica e attraverso un fattore di conversione è stato possibile calcolare le moli di ferro consumate. Il fattore di conversione è stato ottenuto riducendo 33 mg di CuO (Sigma Aldrich, 99.999%) partendo da una temperatura ambiente fino ad 800°C con una scalata di $15^\circ\text{C}/\text{min}$ con un flusso $20\text{ Ncm}^3/\text{min}$, 20% H_2 in argon.

L'unica reazione di riduzione dell'ossido di rame è la seguente:



Ipotizzando che l'ossido di rame caricato nel reattore si riduca completamente, note le moli di CuO caricate è possibile ricavare dalla stechiometria della reazione le moli di idrogeno consumate poiché $n_{\text{CuO}} = n_{\text{H}_2}$. A questo punto si integra l'area sottesa alla curva registrata dal rilevatore a conducibilità termica (Figura 2.3).

L'area sottesa assume un valore pari a 1672890 mV·s, ora si può ricavare il fattore di conversione con l'equazione sotto riportata:

$$f_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{A} = 2.28 \cdot 10^{-7} \frac{mmol}{mV \cdot s} \quad (2.2)$$

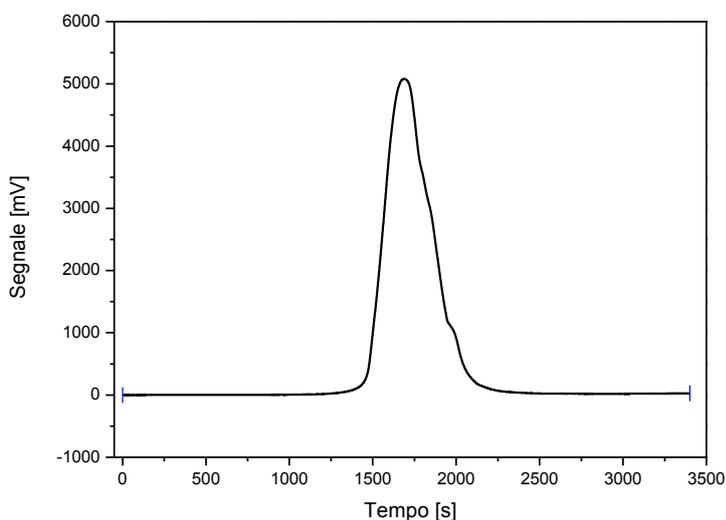


Figura 2.3: Risultati ottenuti dall'analisi TPR-H2 per CuO.

2.3.4 Analisi SEM/EDS

Queste analisi sono state condotte mediante un microscopio a scansione elettronica Zeiss Evo50 EP, corredato da una microsonda a dispersione di energia (EDS) Oxford Inca Energy 200 spettrometro LZ4. Rispetto ai convenzionali microscopi, questo strumento ha la possibilità di operare in condizioni di basso vuoto (3000 Pa) e in presenza di vapore acqueo. Questa possibilità è ottenuta per mezzo di un sistema di pompaggio differenziale e l'utilizzo di rilevatori di elettroni in grado di operare in presenza di gas (vapore acqueo). La sorgente di elettroni di LaB₆ consente di ottenere risoluzioni limite dichiarate di 1.5 nm, nelle condizioni di alto vuoto. Il microscopio è correlato di spettrometro di raggi X a dispersione di energia (EDS) che consente l'analisi chimica elementare del campione attraverso la misurazione degli elettroni riflessi dal campione quando questo è investito da un fascio elettronico ad alta energia. Gli elementi rilevabili sono quelli con numero atomico >5, ossia maggiori di quello del boro.

2.4 Catalizzatori Prec2K e Prec4K

Per studiare l'effetto del carico di potassio sono stati preparati due diversi batch, conseguentemente è stato necessario verificare che i precursori Fe-Zn ottenuti a seguito della co-precipitazione e della prima calcinazione a 350°C avessero le stesse proprietà morfologiche/strutturali in modo da imputare le differenze riscontrate sui catalizzatori finali solamente al tenore di potassio. Analizzando i dati ottenuti mediante la tecnica BET si osserva che i due precursori hanno la stessa area superficiale (Tabella 2.1) e lo stesso diametro dei pori medio, inoltre anche le distribuzioni porose sono completamente sovrapposte (Figura 2.4).

Tabella 2.1: Proprietà morfologiche dei campioni Prec2K e Prec4K.

Nome campione	Area superficiale [m ² /g]	Volume poroso [cm ³ /g]	Diametro del poro [Å]
Prec2K	159	0.25	48
Prec4K	154	0.25	48

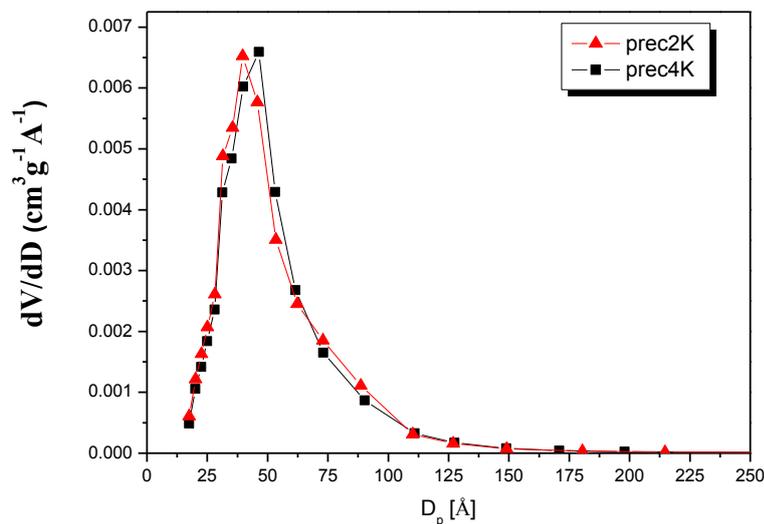


Figura 2.4: Distribuzione porosa per i campioni Prec2K e Prec4K.

Confrontando gli XRD si osserva che entrambi i precursori sono caratterizzati da una microstruttura di Fe₂O₃ e ZnFe₂O₄ (Figura 2.5).

Si può quindi concludere che i due precursori hanno le medesime caratteristiche, conseguentemente le differenze che si riscontreranno successivamente saranno imputabili solamente al diverso tenore di potassio che è stato impregnato.

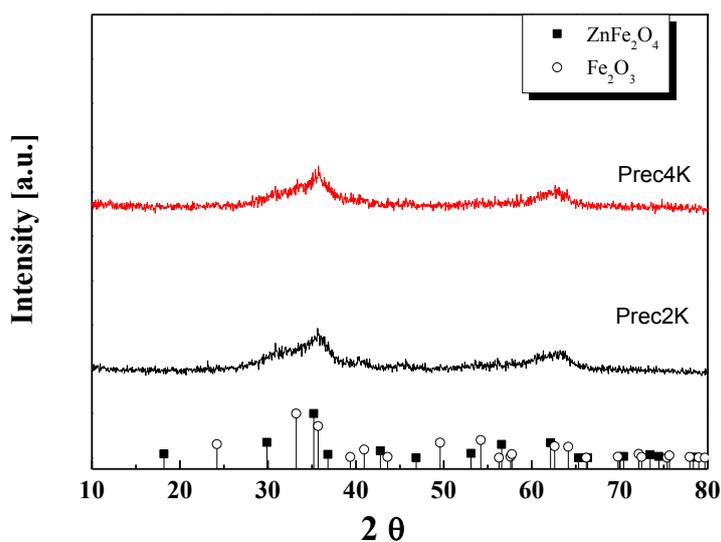


Figura 2.5: XRD per i campioni Prec2K e Prec4K.

2.5 Catalizzatori Cat2K e Cat4K

2.5.1 Area Superficiale

In tabella 2.2 sono riportati i dati relativi alle aree superficiali per i catalizzatori Cat2K e Cat4K. Si osserva che il potassio causa un incremento dell'area superficiale e di conseguenza uno shift della distribuzione porosa a diametri dei pori inferiori (Figura 2.6).

Tabella 2.2: Proprietà morfologiche dei catalizzatori Cat2K e Cat4K.

Nome campione	Area superficiale [m ² /g]	Volume poroso [cm ³ /g]	Diametro del poro [Å]
Cat2K	76	0.21	90
Cat4K	85	0.2	75

Contrariamente a quanto riportato in alcuni lavori [6,7] è stato riscontrato che l'incremento del carico di potassio determina una riduzione dell'area superficiale, ma tale discrepanza potrebbe essere dovuta ad una diversa procedura di preparazione. Infatti, in questo caso il potassio è stato impregnato dopo una calcinazione a 350°C, che può portare alla formazione di una fase stabile dell'ossido di ferro, diversamente negli altri lavori citati il potassio è stato impregnato sul campione essiccato, prima di qualsiasi trattamento termico ad alta temperatura.

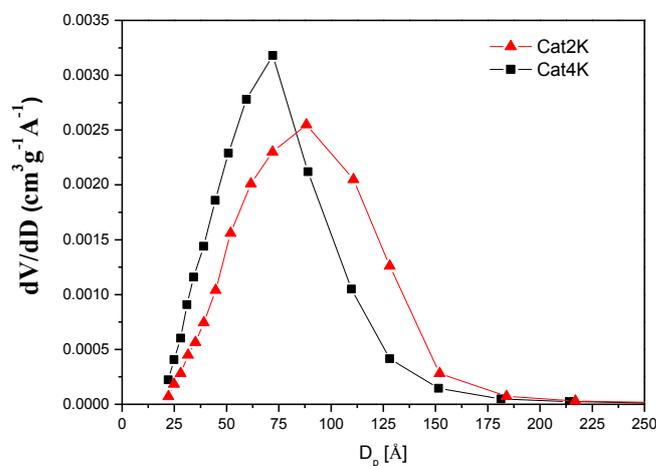


Figura 2.6: Distribuzione porosa per i campioni Cat2K e Cat4K.

2.5.2 Analisi XRD

Gli XRD dei catalizzatori Cat2K e Cat4K (Figura 2.7) indicano che questi campioni sono più cristallini ai precursori. Entrambi i campioni si presentano i picchi associati alla fase α -Fe₂O₃, contrariamente la fase di spinello misto ferro-zinco (ZnFe₂O₄) rimane ancora microcristallina.

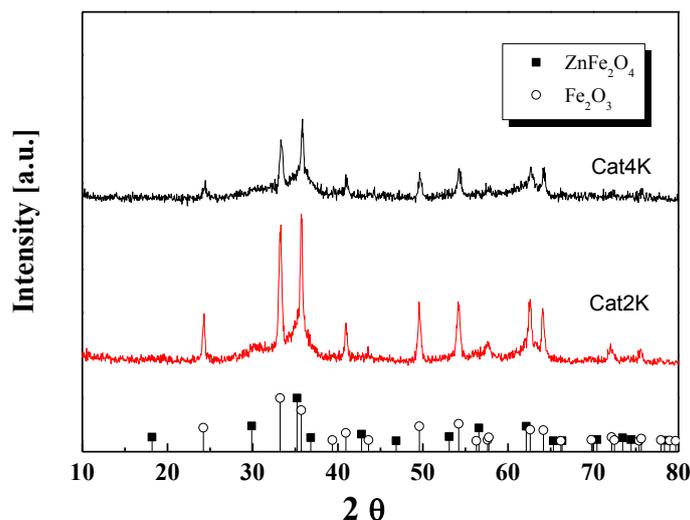


Figura 2.7: XRD per i catalizzatori finali Cat2K e Cat4K.

I picchi associati ad una fase rame e/o potassio non sono visibili, questo potrebbe essere dovuto sia alla loro bassa concentrazione sia ad una buona dispersione.

Se si aumenta la temperatura di calcinazione a 500°C incrementa sia l'intensità dei picchi associati alla fase α - Fe_2O_3 , ma anche dei picchi relativi alla fase spinello misto ferro-zinco (Figura 2.8).

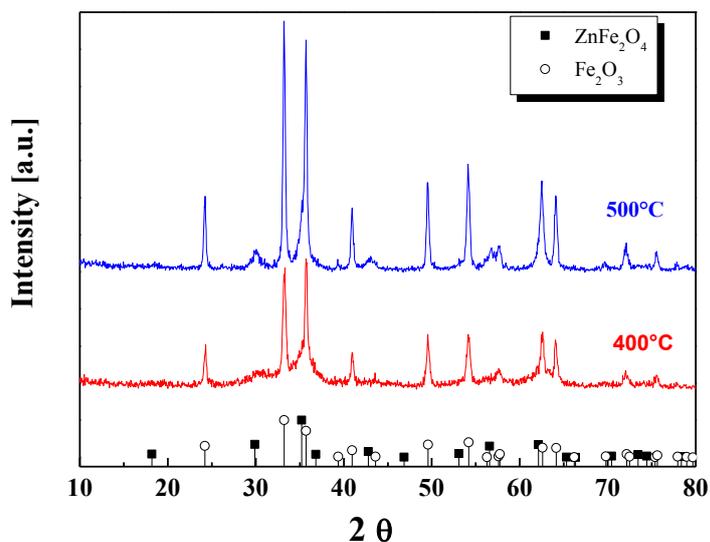


Figura 2.8: Effetto della temperatura di calcinazione sulla struttura del campione Cat2K.

2.5.3 Analisi SEM-EDS

Nelle figure 2.10 e 2.11 sono riportate le immagini SEM per i catalizzatori Cat2K e Cat4K. Attraverso l'utilizzo del mapping EDX è stato possibile verificare, almeno sulla scala micro-metrica, che il rame e il potassio sono ben distribuiti, per cui, apparentemente, non vi è alcun fenomeno di segregazione.

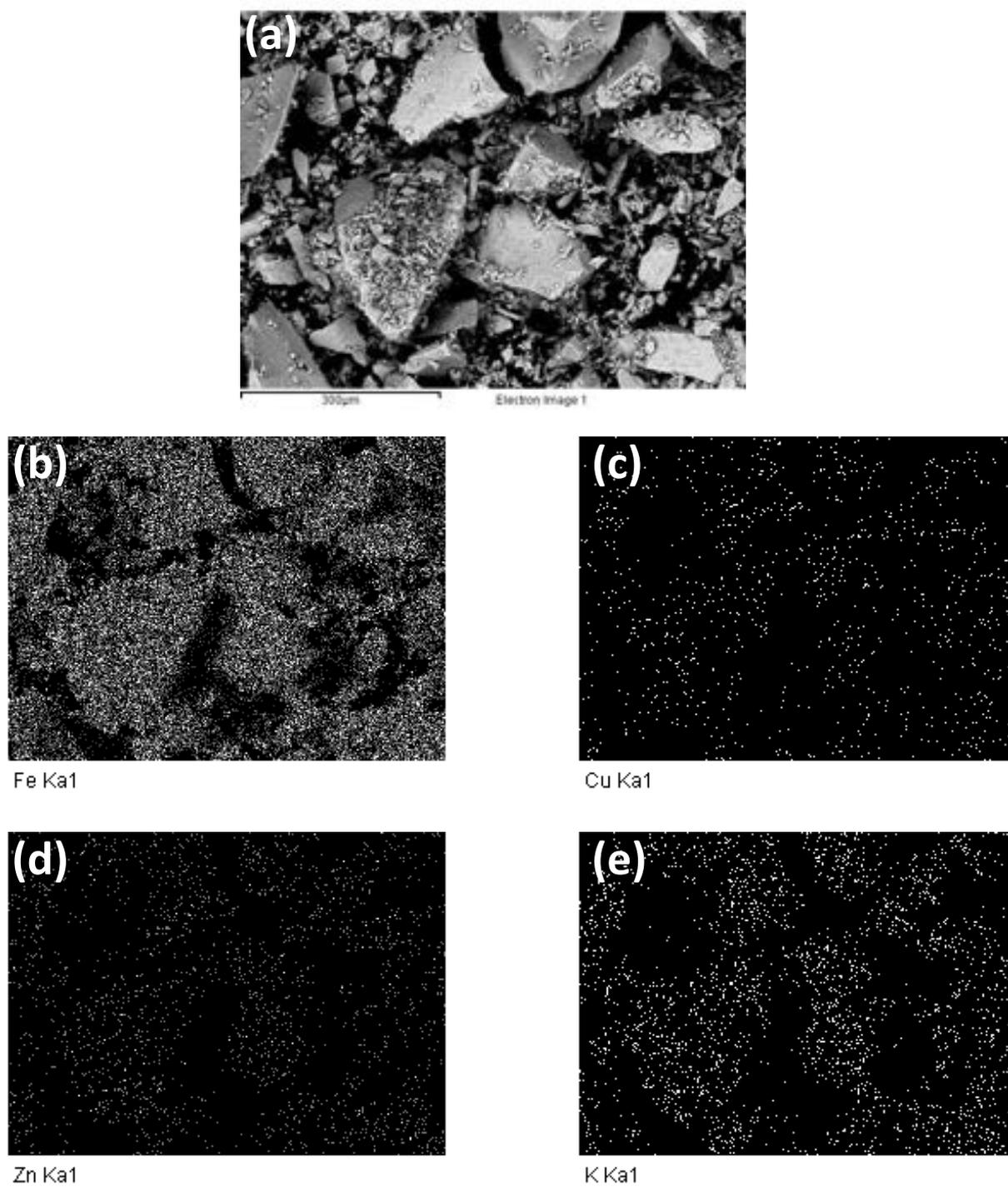


Figura 2.10: Mapping EDX della superficie del campione "Cat2K".

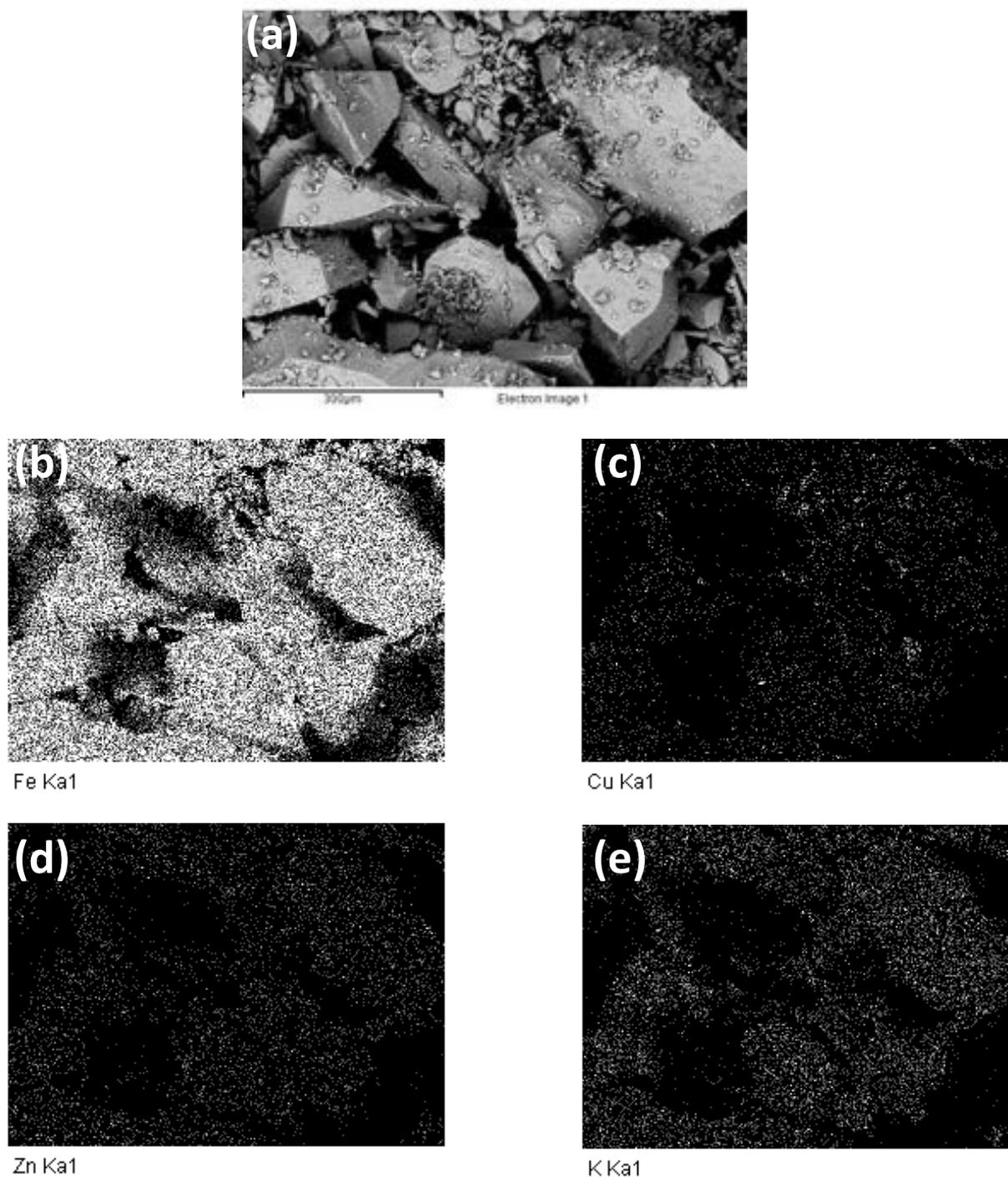


Figura 2.11: Mapping EDX della superficie del campione "Cat4K".

2.5.4 Analisi TPR- H_2

L'effetto del carico di potassio sulla riducibilità del campione è stato valutato mediante una programmata di temperatura in idrogeno, seguendo la procedura descritta nel paragrafo 2.3.3. Entrambi i campioni sono caratterizzati da due distinti picchi di riduzione (Figura 2.12). Il primo picco è prima di una temperatura di 300°C, mentre il secondo picco si sviluppa ad una temperatura minore di 700°, suggerendo che, per entrambi i campioni, la riduzione del catalizzatore avviene in due step.

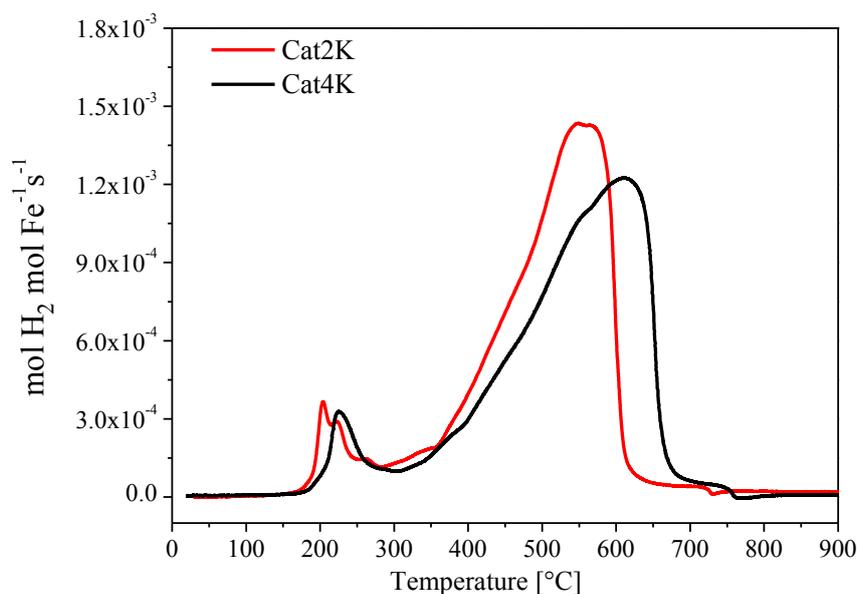


Figura 2.12: Consumo di idrogeno durante una prova TPR-H2 per i catalizzatori Cat2K e Cat4K.

Secondo quanto riportato in letteratura [5,6], il primo picco corrisponde alla riduzione di $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a Fe_3O_4 , mentre il secondo picco è la riduzione di Fe_3O_4 a ferro metallico secondo le reazioni riportate di seguito:



In Tabella 2.3 sono riportati i consumi di idrogeno associati al primo e secondo picco.

Tabella 2.3: Consumi di idrogeno durante la prove TPR-H2 per i campioni Cat2K e Cat4K.

	1°picco [molH ₂ /h/g _{Fe}]	2°picco [molH ₂ /h/g _{Fe}]
Cat2K	0.17	1.35
Cat4K	0.13	1.4

Confrontando i due profili ottenuti per i due campioni (Figura 2.12) si osserva che un carico di potassio più elevato determina un incremento delle temperature a cui avvengono le riduzioni. Infatti incrementando il rapporto molare K/Fe da 0.02 a 0.04 si osserva che per il primo picco il massimo di temperatura trasla da 200°C a 230°C, mentre per il secondo picco shifta da 550°C a 620°C. Questo è in linea con il comportamento elettron-donatore del potassio, secondo cui la buona interazione tra l'ossido di ferro e il potassio sfavorisce l'adsorbimento dell'idrogeno.

2.5.5 Studio della procedura di attivazione

Dalle analisi TPR in idrogeno è emerso che il potassio ha un effetto negativo sulla riducibilità, conseguentemente né è stato anche investigato effetto durante la procedura di attivazione. Entrambi i campioni, Cat2K e Cat4K, sono stati attivati in syngas a 270°C per almeno 1h (scalata di temperatura 1°C/min), durante tale prova sono state monitorate le portate molari in uscita di CO, CO₂ e H₂ (Figura 2.13).

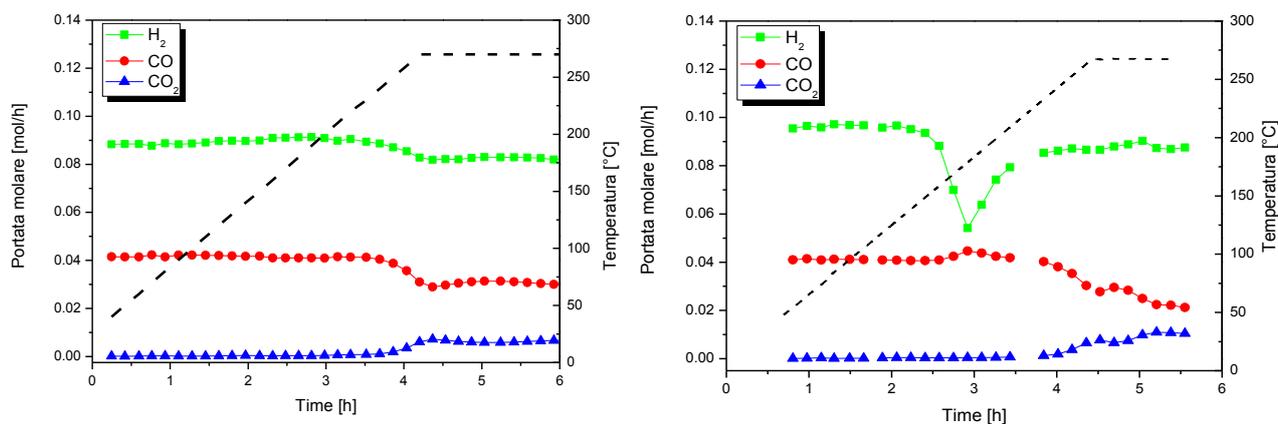
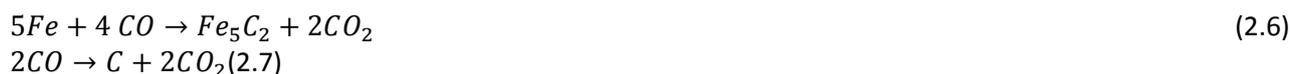


Figura 2.13: Portate molarie durante la fase di attivazione in syngas per il Cat2K (sinistra) e per il Cat4K (destra).

Per il catalizzatore Cat2K (Figura 2.13, sinistra) non si osserva alcun fenomeno fino a circa 220°C, successivamente si registra una diminuzione della portate di CO e H₂ fino ad un minimo, che è in corrispondenza del raggiungimento della temperatura di 270°C. Allo stesso tempo si ha una produzione di CO₂ anch'essa con un massimo al raggiungimento di 270°C.

Per il catalizzatore Cat4K la portata di idrogeno diminuisce rapidamente a circa 150°C, mentre le portate di CO e CO₂ rimangono invariate fino ad una temperatura di 220°C. A questa temperatura inizia il consumo di CO e una produzione di CO₂, raggiungendo rispettivamente un minimo e un massimo in corrispondenza del termine della prova. Il catalizzatore Cat4K è caratterizzato da una maggiore reattività in quanto al termine della prova la portata di CO e di CO₂ assumo rispettivamente i valori di 0.2 mol/h e 0.01 mol/h, mentre per il Cat2K si hanno i valori 0.3 mol/h e 0.006 mol/h. Questo trend è in linea con quanto riportato in letteratura secondo cui all'incrementare del tenore di potassio viene favorito l'assorbimento dissociativo del CO [8].

Il rapporto $\Delta CO/\Delta CO_2$ è di circa 2, tale valore è coerente sia con le reazioni di carburazione (2.6) sia con quella di Boudouard (2.7).



Inoltre, per il campione Cat2K si è deciso di investigare sia l'effetto della durata mantenendo il catalizzatore a 270°C per circa 50 h (Figura 2.14). Incrementando il T.o.S. sia la portata di H₂ che di CO, mentre quella di CO₂ diminuisce.

Successivamente si è studiato l'effetto della temperatura, testando il catalizzatore sia a 300°C che a 350°C (scalata di temperatura di 1°C/min). In entrambi i casi si è riscontrata una massima produzione di CO₂ e il massimo consumo di CO non appena viene raggiunta la temperatura di set-point (Figura 2.14).

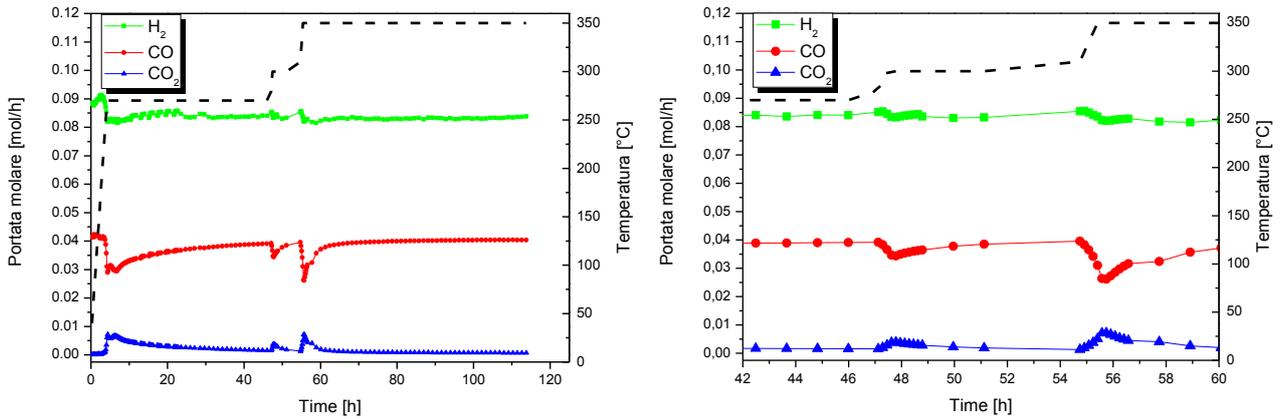


Figura 2.14: Portate molari durante la fase di attivazione in syngas per il Cat2K.

Infine per il catalizzatore Cat4K si è testata un'attivazione con una miscela $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$ (Figura 2.15). Come il corrispettivo campione attivato in syngas, si è monitorata una diminuzione della portata di idrogeno in corrispondenza di 150°C , ma anche la portata di CO_2 ha avuto lo stesso trend, senza avere alcuna produzione di CO.

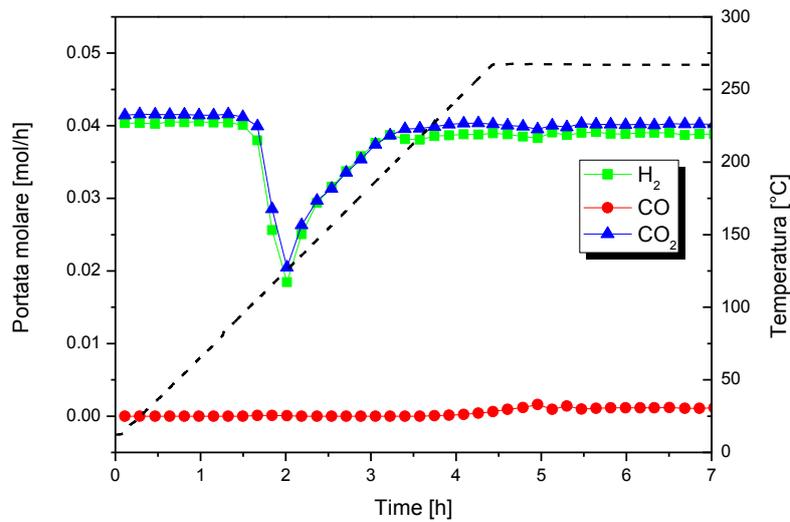


Figura 2.15: Portate molari durante la fase di attivazione con la miscela $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$ per il Cat4K.

TASK 3

Studio dell'attività catalitica di miscele CO_x

3.1 Introduzione

In questo capitolo sono riportati i risultati relativi allo studio della reattività di CO, CO₂ e della miscela CO/CO₂ in condizioni rappresentative per la sintesi di Fischer-Tropsch. Per questo studio sono stati testati due differenti sistemi catalitici, cat2K e cat4K, cosicché è stato anche possibile investigare il ruolo del potassio in termini di attività e selettività al variare della composizione della miscela di alimentazione.

3.2 Attivazione e condizioni d'attività

I catalizzatori Cat2K e Cat4K, preparati con la procedura descritta nel task 2, sono stati testati. 0.5 g di catalizzatore, diluito con un rapporto volumetrico 1:10 con $\alpha-Al_2O_3$, sono stati caricati. Entrambi i catalizzatori sono stati attivati in situ a 270°C (rampa di temperatura di 1°C/min) per 1 h in syngas ($H_2/CO = 2$ mol/mol, GHSV= 6000 cm³(STP)/h/g_{cat}) a pressione atmosferica. Successivamente il reattore è stato raffreddato a 220°C e pressurizzato a 30 bar.

Le condizioni di processo non sono state modificate fino al raggiungimento dello stazionario (Figura 3.1). Il catalizzatore Cat2K si è progressivamente disattivato nelle prime ore di marcia. Infatti, la conversione è diminuita dal 30% al 20%. Lo stesso fenomeno si è verificato, molto più pronunciato, anche per il catalizzatore cat4K. Infatti, in questo caso, nonostante la conversione fosse elevata nelle prime ore di marcia (55%), il valore raggiunto a stazionario dopo 180 h è stato un 20%.

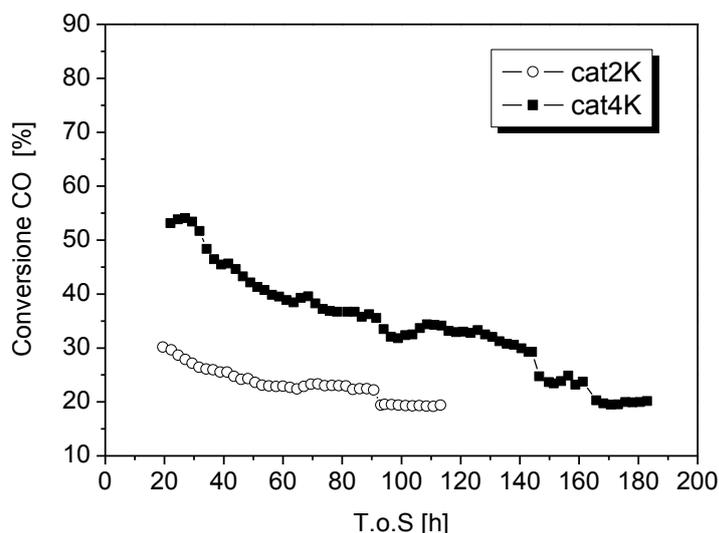


Figura 3.1: Conversione del CO in funzione del T.o.S. per i catalizzatori Cat2K e Cat4K.

Una volta raggiunte le condizioni stazionarie entrambi i sistemi catalitici sono stati testati alle condizioni riportate in Tabella 3.1.

Tabella 3.1 Condizioni operative per i test di idrogenazione di CO, CO₂ e CO/CO₂.

N° Condizione	#1	#2	# 3
	CO/H ₂ /N ₂	CO ₂ /H ₂ /N ₂	CO/H ₂ /CO ₂
T [°C]	220	220	220
GHSV [cm ³ (STP)h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹]	6000	6000	6000
P [bar]	30	30	30
P ⁰ _{H₂} [bar]	9.6	9.6	9.6
P ⁰ _{CO} [bar]	9.6	-	9.6
P ⁰ _{CO₂} [bar]	-	9.6	9.6
P ⁰ _{N₂} [bar]	10.8	10.8	-
P ⁰ _{Ar} [bar]	-	-	1.2

3.3 Catalizzatore Cat2K

In questo paragrafo è riportato lo studio dell'effetto delle diverse alimentazioni (#1, #2, #3) per il catalizzatore Cat2K.

3.3.1 Reattività di CO/H₂/N₂ vs. CO₂/H₂/N₂

In tabella 3.2 sono riportate le conversioni a stazionari di CO, CO₂ e H₂ per l'idrogenazione di CO (#1) e CO₂ (#2).

Tabella 3.2: Conversioni e selettività per le condizioni di processo riportate in Tabella 3.1

Sample Tag	Cat2K			Cat4K		
	#1	#2	# 3	#1	#2	# 3
N° Condizione	#1	#2	# 3	#1	#2	# 3
Conversione CO [%]	14.1	-	10.5	7.9	-	7.5
Conversione CO ₂ [%]	-	8.9	2.7	-	8.3	2.1
Conversione H ₂ [%]	21.4	16.1	25.8	14.6	12.6	22.3
Selettività CO [%]	-	19.5	-	-	30.3	-
Selettività CO ₂ [%]	28.8	-	-	32.0	-	-

Sia CO che CO₂ sono attivate, anche se la conversione della CO₂ (8.9%) è inferiore rispetto a quella del CO (14.1%), allo stesso modo il consumo dell'idrogeno è superiore nel caso dell'idrogenazione del CO (21%) rispetto al caso di idrogenazione della CO₂ (16.1%).

Nel caso di idrogenazione del CO, nel pool dei prodotti, oltre agli idrocarburi, è anche presente la CO₂ (selettività = 28.8%), indicando che il catalizzatore è anche attivo per la reazione di water-gas-shift.

Le produttività specifiche ai prodotti d'interesse (olefine, paraffine, idrocarburi totali) è stata riportata in Figura 3.2.

La produttività specifica delle paraffine in funzione del numero di atomi di carbonio (n) ha un andamento complesso; infatti inizialmente decresce fino ad un minimo relativo in corrispondenza di n=9, nel range C₁₀-C₁₇ incrementa nuovamente fino ad un massimo relativo ad n=17. La paraffina più abbondante risulta essere il metano. L'andamento della produttività delle olefine è molto più semplice, in quanto diminuisce all'aumentare del numero di atomi di carbonio. Ovviamente la produttività specifica degli idrocarburi totali, data dalla somma di olefine e paraffine, è caratterizzata da due diversi trend. Infatti per bassi numeri di carbonio, condizione in cui le specie prevalenti sono le olefine, l'andamento è completamente controllato

da quest'ultime e si ha un massimo in corrispondenza della specie C_3 , mentre ad alti numeri di carbonio l'andamento è completamente controllato dalle paraffine, che sono l'unica specie presente. La selettività ai prodotti idrocarburici nel caso della reazione di Fischer-Tropsch è solitamente rappresentata mediante la distribuzione di Anderson-Shulz-Flory (Figura 3.3). Nel caso di idrogenazione di CO si ottiene la classica distribuzione ASF caratterizzata da una doppia probabilità di crescita di catena (α) [9,10], che assume un valore di 0.63 per le specie C_3 - C_7 ed un valore di 0.89 per le specie C_8 - C_{49} . La distribuzione presenta delle deviazioni in corrispondenza del metano e delle specie C_2 .

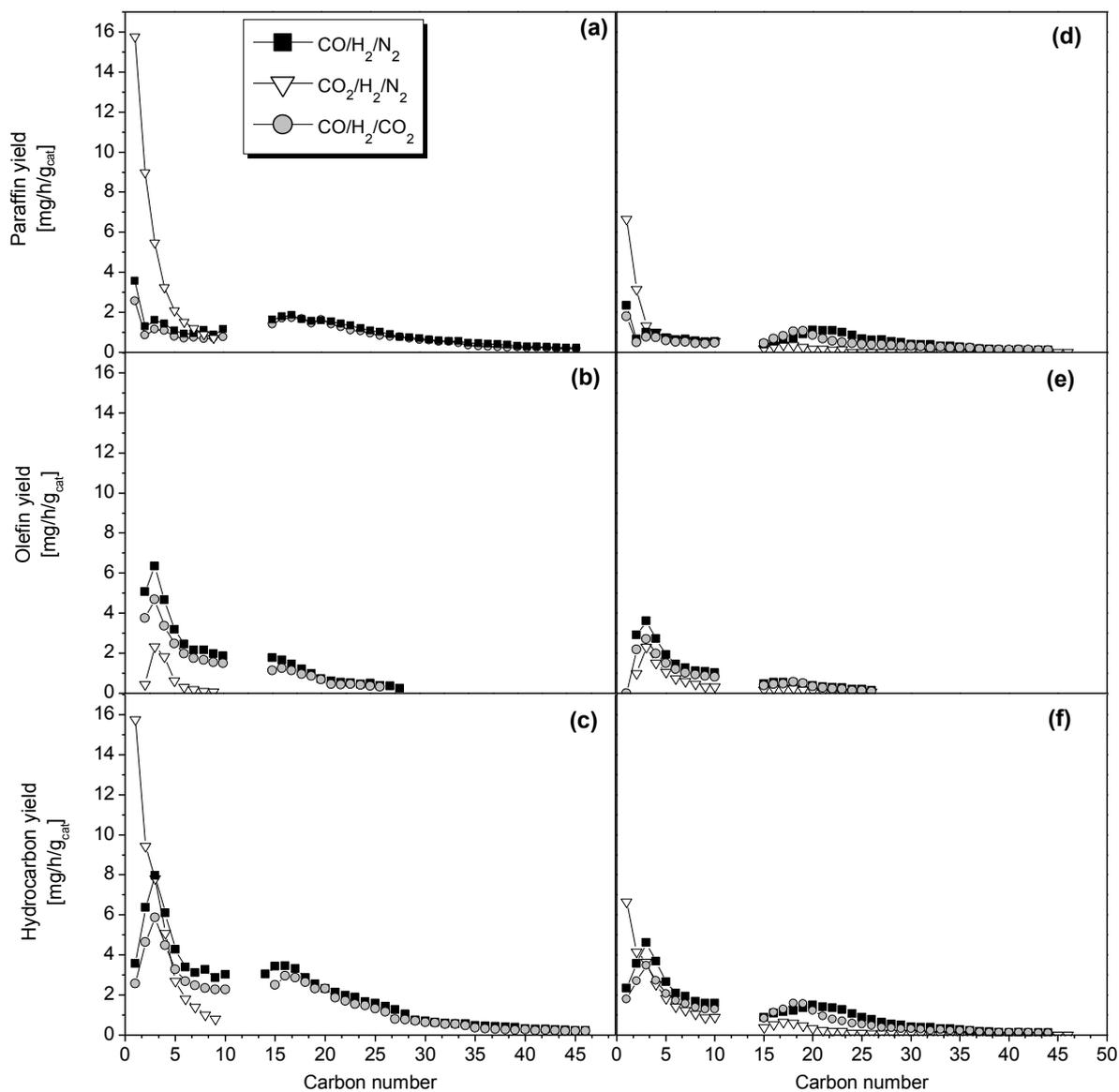


Figura 3.2: (a) produttività a paraffine C1-C46; (b) produttività ad olefine C2-C26; (c) produttività agli idrocarburi totali per il testing di idrogenazione delle miscele COx sul catalizzatore "cat2K"; (d) produttività alle paraffine C1-C46; (e) produttività ad olefine C2-C27; (f) produttività ad idrocarburi totali durante il testing di idrogenazione delle miscele COx per il catalizzatore "cat4K".

Il rapporto olefina vs paraffina (O/P) (Figura 3.4) decresce in modo esponenziale con il numero di atomi di carbonio poiché incrementa la loro solubilità nelle cere liquide determinandone un ri-adsorbimento. A differenza dei catalizzatori a base di cobalto per i quali O/P per la specie C_2 è fuori trend a causa della rapida incorporazione dell'etilene nella catena di crescita [11], nel caso del Cat2K si riscontra solo una minima

deviazione, ma tale risultato è in linea con quanto ottenuto da Iglesia [12] con catalizzatori aventi una composizione simile.

Nel caso dell'idrogenazione della CO₂, la distribuzione dei prodotti idrocarburi è completamente diversa a quella ottenuta dall'idrogenazione di CO (Figura 3.2). Infatti, la produttività delle paraffine è caratterizzata da un andamento decrescente con il numero di atomi di carbonio, che termina per n=10. Inoltre, si osserva un notevole incremento della produzione di paraffine soprattutto nel range C₁-C₅ rispetto a quanto ottenuto nel caso di idrogenazione del CO. Per esempio, la produttività del metano è 4 volte superiore, mentre quella del etano è ben 7 volte superiore. Contrariamente, le olefine hanno qualitativamente lo stesso trend delle olefine ottenute da CO, ma la loro produttività è circa la metà. Per quanto riguarda l'andamento della produttività degli idrocarburi totali è completamente controllato dalle paraffine, visto che sono la specie predominante. Queste differenze di produttività fra l'idrogenazione del CO e la CO₂ possono essere anche dedotte dalla distribuzione Anderson-Shulz-Flory (Figura 3.3). Infatti la distribuzione della CO₂ è caratterizzata da un unico valore di probabilità di crescita di catena, che assume un valore di 0.56. La preponderanza delle paraffine rispetto alle olefine viene chiaramente rappresentata nel grafico del rapporto O/P (Figura 3.4). Infatti O/P è sempre inferiore ad 1. A differenza dell'andamento ottenuto nel caso dell'idrogenazione del CO vi è un andamento a massimo dove il valore di O/P maggiore si ha in corrispondenza di n=4. Il basso contenuto di olefine nell'idrogenazione della CO₂ è in linea anche con quanto osservato da Yao et al. [3]. Questa notevole differenza potrebbe essere dovuta alle condizioni dry del catalizzatore durante l'attività, infatti nel caso dell'idrogenazione della CO₂ non essendo presenti idrocarburi ad alto peso molecolare (cere) i pori non dovrebbero essere riempiti di una fase liquida e questo cambiando le diffusività e riassorbimenti dei composti potrebbe determinare un incremento della reattività per le olefine C₂-C₄.

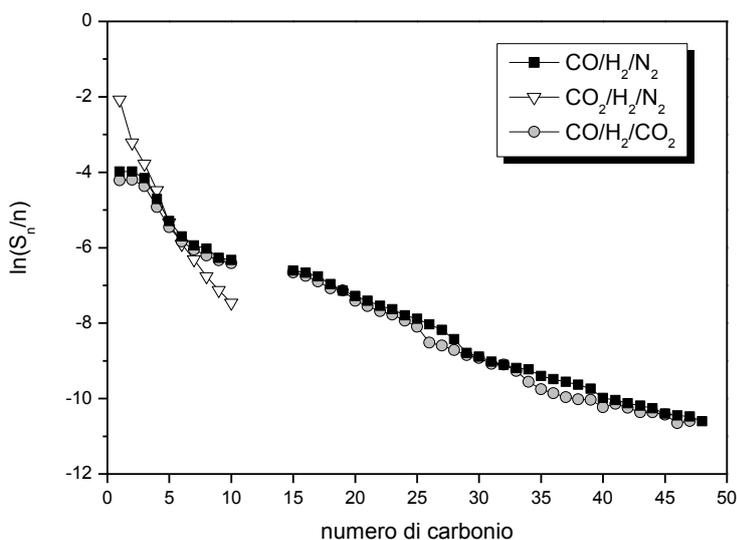


Figura 3.3: Distribuzione ASF per il testing di idrogenazione di COx per il campione Cat2K.

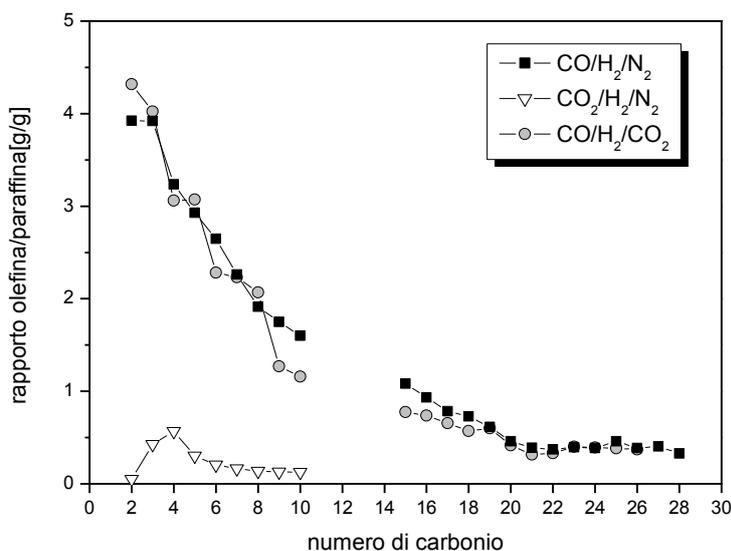


Figura 3.4: Rapporto olefina/paraffina per il testing di idrogenazione di COx per il campione Cat2K.

Si può riassumere che per il sistema catalitico Cat2K quando il CO è sostituito dalla CO₂ le reazioni di idrogenazione diventano più importanti poiché si ha una diminuzione della probabilità di crescita di catena ed un incremento dei composti saturi. Infatti a causa di un possibile minore adsorbimento della CO₂ rispetto al CO sulla superficie del catalizzatore il rapporto superficiale H/C risulta essere più elevato e quindi le reazioni di terminazione (che favoriscono la formazione di paraffine leggere) diventano più veloci rispetto a quelle di crescita di catena (responsabili della formazione di idrocarburi ad alto peso molecolare) e alle reazioni di β-eliminazione (responsabili del desorbimento come olefina dell'idrocarburo crescente). Conseguentemente elevati rapporti H/C si vengono a stabilire sulla superficie indicando, basse coperture della superficie con CO₂ determinano basse velocità di conversione a causa della mancanza di carbonio sulla superficie.

3.3.2 Reattività di CO/H₂/N₂ and CO₂/H₂/N₂ vs. CO/H₂/CO₂

Dopo aver verificato la capacità del catalizzatore Cat2K di idrogenare la CO₂ in condizioni rappresentative per la reazione di Fischer-Tropsch è stata verificata la reattività della CO₂ in presenza di CO effettuando un test alla condizione #3 (Tabella 3.1). La presenza di CO₂ nella miscela di alimentazione determina una riduzione della conversione di CO da 14% a 10%, mentre la conversione della CO₂ è quasi nulla (2.7%). Questo dato è in linea con quanto riportato in letteratura [1,3] secondo cui si registrano conversioni di CO₂ solamente quando il rapporto CO₂/(CO+CO₂) risulta essere inferiore ad 0.5-0.7. La bassa conversione della CO₂ è anche indice del fatto che la velocità netta della WGS è quasi nulla, ma questo non può essere dovuto alla termodinamica in quanto alle condizioni di processo il sistema è molto lontano dalle condizioni d'equilibrio, conseguentemente potrebbero essere coinvolte delle motivazioni cinetiche secondo cui la CO₂ inibisce la reazione di WGS. Questo determinerebbe una riduzione della conversione di CO ed un incremento della conversione di H₂ che quindi non sarebbe più prodotto dalla reazione di WGS. Contrariamente, la presenza di CO₂ non influenza la reazione di Fischer-Tropsch sia perché il numero di moli di CO convertite ad idrocarburi nella condizione #1 (4.3 mmol/h) e #3 (4.5 mmol/h) sono identiche sia perché gli andamenti della distribuzione ASF e del rapporto O/P nelle due condizioni sono esattamente sovrapposti (Figure 3.3 e 3.4).

La possibilità di inibire la reazione di WGS co-alimentando CO₂ sembra essere particolarmente interessante sia perché teoricamente la reazione potrebbe essere condotta senza alcuna produzione di CO₂ che quindi non compete nella selettività ad idrocarburi. Naturalmente bisogna considerare anche il fatto che la WGS è

anche responsabile del consumo di acqua che in letteratura è noto avere un effetto di inibizione per la reazione di FT. Diventa quindi fondamentale trovare la percentuale ottimale di CO₂ da co-alimentare al fine di massimizzare la resa ad idrocarburi.

3.4 Effetto del carico di potassio: catalizzatore Cat4K

Il test con il catalizzatore Cat2K ha consentito di verificare che i catalizzatori a base di ferro contenenti promotori come lo zinco, il rame e il potassio sono in grado di idrogenare anche sistemi contenenti la CO₂. Per incrementare la conversione e la selettività ai prodotti desiderati è possibile operare sia sulle condizioni di processo (temperatura, pressione, rapporto H/C) sia sulla formulazione del catalizzatore in quanto la CO₂ interagisce in modo diverso rispetto al CO con i siti attivi del catalizzatore, questo è stato dimostrato soprattutto dalle diverse distribuzioni dei prodotti ottenute per l'idrogenazione di CO e CO₂ sul catalizzatore Cat2K. Visto che da un'analisi di letteratura è emerso che elevati carichi di potassio hanno un effetto benefico nell'idrogenazione della CO₂ (fino a rapporti K/Fe di 0.5) [1], si è deciso di testare un catalizzatore che avesse un rapporto molare K/Fe doppio rispetto al sistema Cat2K.

3.3.1 Reattività di CO/H₂/N₂

L'incremento del carico di potassio causa una riduzione della conversione del CO dal 14.1% al 7.9%. In molti studi [8,13,14] è riportato vi è un carico ottimale di potassio che garantisce la massima conversione di CO. Naturalmente questo valore di massimo cambia a seconda della formulazione del catalizzatore. Per cui nel caso preso in esame potrebbero essere stati presi in considerazione già dei carichi oltre il valore di massimo. Il potassio sembra invece avere effetti molto modesti sulla selettività in quanto la selettività a CO₂ incrementa ad un 30% rispetto ad un 28.8% (Cat2K), allo stesso modo anche la selettività a metano incrementa lievemente, mentre la distribuzione ASF e il rapporto olefina/paraffina sono circa equivalenti.

Secondo Miller et al. [8] l'effetto a massimo dell'attività rispetto al carico di potassio è dovuto all'influenza che tale promotore ha nell'adsorbimento di CO e H₂. Infatti a bassi carichi di potassio l'adsorbimento di H₂ è superiore rispetto a quello del CO, questo determina una bassa concentrazione del monomero C₁ rispetto ad H₂, conseguentemente è favorita la formazione di catene idrocarburiche molto cortedato che le reazioni di terminazione competono con quelle di crescita di catena. Incrementando il carico di potassio l'adsorbimento del CO è favorito, mentre viene soppresso l'adsorbimento del H₂ favorendo quindi la crescita, ma oltre ad un valore soglia il carico di potassio si riscontra un forte adsorbimento dissociativo CO determinando una rapida deposizione di C sulla superficie, ma a causa della scarsa disponibilità di H₂ sulla superficie si ha una riduzione dell'attività catalitica.

Secondo altri bisogna considerare che l'elevata deposizione di carbone, che avviene ad alti carichi di potassio, determina la formazione di carbone non attivo sulla superficie causando una perdita di attività [15].

3.4.1 Reattività di CO₂/H₂/N₂

Nel caso dell'idrogenazione di CO₂ il maggior carico di potassio non ha alcun effetto sull'attività catalitica; infatti la conversione di CO₂ è del 7.9% per il Cat4K, mentre è del 8.3% nel caso del Cat2K. Contrariamente il carico di potassio ha un considerevole effetto sulla distribuzione dei prodotti. Innanzitutto, raddoppiando il rapporto molare K/Fe, la selettività a CO incrementa da un 19.5% ad un 30.3%. Questo dato è in linea con l'effetto benefico del potassio sulla reazione di WGS/RWGS. Anche la distribuzione degli idrocarburi viene modificata, infatti diminuisce sia la selettività a metano (che si porta ad 5.9%) sia quella ad idrocarburi leggeri (Figura 3.2 e 3.5), conseguentemente la probabilità di crescita di catena incrementa da un 0.56 (cat2K) ad un 0.67 (cat4K). Questo comportamento può essere dovuto ad una perdita nella capacità del catalizzatore verso le reazioni di idrogenazione in quanto il potassio potrebbe promuovere l'adsorbimento della CO₂ e sfavorire quello del H₂ in modo da ridurre i rapporti superficiali H/C.

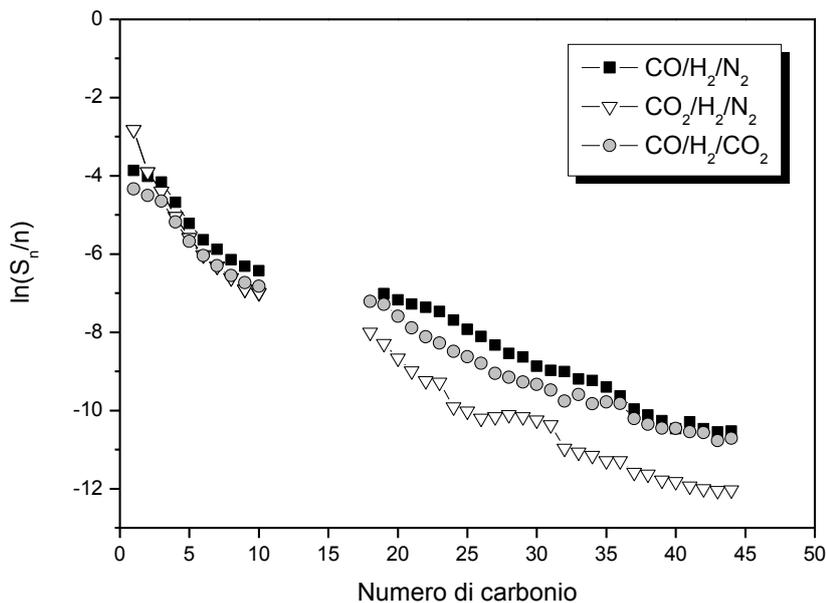


Figura 3.5: Distribuzione ASF per il testing di idrogenazione di COx per il campione Cat4K.

Un rapporto H/C più basso causa anche un incremento delle olefine e questo è chiaramente evidenziato se si considera l'andamento del rapporto O/P (Figura 3.5) dove olefina risulta essere più abbondante rispetto alla paraffina fino a $n = 6$, mentre per il Cat2K tale rapporto risultava essere inferiore all'unità in tutto il range di n .

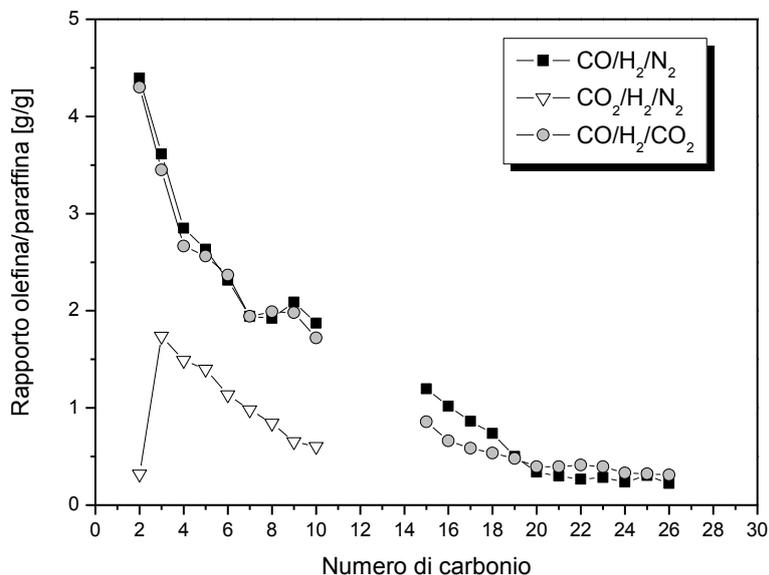


Figura 3.6: Rapporto olefina/paraffina per il testing di idrogenazione di COx per il campione Cat4K.

3.4.1 Reattività di CO/H₂/CO₂

Come per il catalizzatore Cat2K anche per il catalizzatore Cat4K dopo aver verificato la reattività di CO e CO₂, è stato investigato l'effetto della co-alimentazione di CO/CO₂ secondo la condizione #3 (Tabella 3.1). In questo caso la conversione di CO è di 7.5%, mentre quella della CO₂ è del 2.1%. Come per il catalizzatore Cat2K la CO₂ non è consumata in modo significativo in presenza di CO e questa non inibisce neppure la formazione degli idrocarburi. Infatti anche in questo caso sia l'andamento della distribuzione ASF sia quello del rapporto O/P è completamente confrontabile con quelli ottenuti nel caso di idrogenazione del CO (Figura 3.5 e 3.6).

3.5 Conclusioni

A bassi carichi di potassio sia la CO₂ che il CO possono essere idrogenati, ma la reattività della CO₂ è circa 2 volte inferiore rispetto a quella del CO. La composizione della miscela di alimentazione influenza notevolmente la selettività dei prodotti. Infatti, nel caso di idrogenazione da CO, nei pool dei prodotti sono presenti idrocarburi fino ad n = 46, diversamente nel caso di idrogenazione della CO₂ sono presenti solamente idrocarburi leggeri e prevalentemente paraffinici. Il diverso comportamento tra le due miscele potrebbe essere dovuto ad una diversa capacità di adsorbimento fra CO, CO₂, H₂, che determina un diverso rapporto H/C superficiale.

Nel caso di co-alimentazione di CO e CO₂, la CO₂ si comporta come un inerte essendo la sua conversione quasi nulla. La presenza di CO₂ nell'alimentazione ha un effetto benefico in quanto evita la conversione di CO a CO₂ migliorando l'efficienza atomica poiché tutto il CO convertito produce ad idrocarburi.

Il carico di potassio ha diversi effetti sull'idrogenazione di CO e CO₂. Infatti nel primo un maggiore quantitativo di potassio determina una riduzione dell'attività, mentre le selettività ai prodotti (CO₂ ed idrocarburi) rimangono sostanzialmente inalterate. La situazione è completamente diversa nel caso di idrogenazione della CO₂. Infatti, il potassio non ha alcun effetto sulla conversione, mentre cambia la distribuzione dei prodotti incrementando il rapporto O/P e producendo idrocarburi più pesanti (correlato all'incremento della probabilità di crescita).

TASK 4

Analisi di letteratura e sviluppo di un modello cinetico per la conversione del CO per la reazione di Fischer-Tropsch

4.1 Introduzione

Vista la necessità di simulare l'accoppiata dei processi gassificazione del carbone e sintesi di Fischer-Tropsch è fondamentale disporre di un modello cinetico di conversione del CO in grado di descrivere le prestazioni del sistema in termini di velocità di scomparsa dei reagenti. Nello sviluppo di questo modello bisogna considerare la reazione di Fischer-Tropsch e quella di Water-Gas-Shift, che non può essere trascurata nel caso di catalizzatori a base di ferro [16], ma sarà fatta l'ipotesi semplificativa di non considerare la distribuzione dei prodotti per cui la reazione di Fischer-Tropsch sarà descritta da una stechiometria di lump.

4.2 Dati sperimentali

In Tabella 4.1 è riportato il set di dati sperimentali raccolti con il catalizzatore Cat2K per l'idrogenazione del CO, questi dati sono stati utilizzati per la regressione dei parametri cinetici.

Per ciascuna prova sono riportate le condizioni operative (T, P, rapporto H₂/CO, GHSV, % di inerti), la conversione di CO (χ_{CO}) e la selettività a CO₂ (s_{CO_2}).

Tabella 4.1: Dati sperimentali.

prova	P[bar]	T[°C]	H ₂ /CO [-]	GHSV[Ncm ³ /(h g _{cat})]	inerti [%]	χ_{CO} [-]	s_{CO_2} [-]
1	32	220	2	6000	2.07	0.222179	0.305624
2	32	220	2	6000	2.07	0.223548	0.29618
3	32	220	2	6000	2.07	0.22096	0.297258
4	32	220	2	6000	2.07	0.226542	0.294267
5	32	220	2	6000	2.07	0.227181	0.291187
6	32	220	2	6000	2.07	0.227526	0.29495
7	32	220	2	6000	2.07	0.23005	0.292342
8	32	220	2	6000	2.07	0.208331	0.29085
9	32	220	2	6000	2.07	0.208448	0.288576
10	32	220	2	6000	2.07	0.205238	0.292301
11	32	220	2	6000	2.07	0.212958	0.293423
12	32	220	2	6000	2.07	0.213553	0.291738
13	32	220	2	6000	2.07	0.213405	0.291772
14	32	220	2	6000	2.07	0.211907	0.294859
15	32	220	2	6000	2.07	0.21293	0.29407
16	32	210	2	6000	2.07	0.103362	0.293356
17	32	210	2	6000	2.07	0.105432	0.286991
18	32	210	2	6000	2.07	0.107187	0.287309
19	32	210	2	6000	2.07	0.107109	0.28793
20	32	210	2	6000	2.07	0.107651	0.300648
21	32	210	2	6000	2.07	0.108996	0.283848
22	32	210	2	6000	2.07	0.113329	0.278606

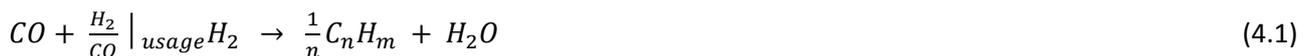
23	32	210	2	6000	2.07	0.109644	0.291726
24	32	210	2	6000	2.07	0.113819	0.278745
25	32	210	2	6000	2.07	0.111147	0.293531
26	32	210	2	6000	2.07	0.116908	0.278481
27	32	210	2	6000	2.07	0.121194	0.273273
28	32	210	2	6000	2.07	0.116862	0.282072
29	32	210	2	6000	2.07	0.117524	0.282514
30	32	210	2	6000	2.07	0.123821	0.266744
31	32	210	2	6000	2.07	0.120926	0.273719
32	32	210	2	6000	2.07	0.121719	0.274859
33	32	210	2	6000	2.07	0.116789	0.290624
34	32	230	2	6000	2.07	0.406815	0.30425
35	32	230	2	6000	2.07	0.398488	0.311591
36	32	230	2	6000	2.07	0.396337	0.307125
37	32	230	2	6000	2.07	0.387872	0.308432
38	32	230	2	6000	2.07	0.380194	0.309892
39	32	230	2	6000	2.07	0.375695	0.308554
40	32	230	2	6000	2.07	0.370414	0.309848
41	32	230	2	6000	2.07	0.365981	0.310324
42	32	230	2	6000	2.07	0.360892	0.312471
43	15	220	2	6000	1.1	0.144101	0.225377
44	15	220	2	6000	1.1	0.125304	0.243878
45	15	220	2	6000	1.1	0.146226	0.239658

4.3 Modellazione dei dati sperimentali

4.3.1 Reazione di lump

Come anticipato precedentemente, si utilizza una reazione semplificata per descrivere i prodotti idrocarburici formati.

Tale reazione, ovvero la reazione di lump viene definita come segue:



dove il rapporto $\frac{H_2}{CO} \Big|_{usage}$ rappresenta il coefficiente stechiometrico dell'idrogeno, $C_n H_m$ la specie di lump (idrocarburo fittizio) con n e m rispettivamente il numero di atomi di carbonio e idrogeno della specie di lump.

Questi parametri della reazione di lump ($\frac{H_2}{CO} \Big|_{usage, n, m}$) devono essere stimati sulla base dei dati sperimentali.

Il rapporto $\frac{H_2}{CO} \Big|_{usage}$ viene calcolato tenendo conto dei flussi in ingresso e della conversione dei reagenti. Esprimendo le portate in uscita in funzione delle conversioni si ottiene:

$$F_{CO} = F_{CO}^0 \cdot (1 - \chi_{CO}) \quad (4.2)$$

$$F_{H_2} = F_{H_2}^0 \cdot (1 - \chi_{H_2}) \quad (4.3)$$

dove F_{CO}^0 e $F_{H_2}^0$ sono le portate in ingresso mentre χ_{CO} e χ_{H_2} sono le conversioni dei reagenti.

Attraverso la stechiometria della reazione lump è possibile esprimere il flusso uscente di idrogeno in funzione della conversione di CO.

$$F_{H_2} = F_{H_2}^0 - \frac{H_2}{CO} \Big|_{usage} \cdot \chi_{CO} \cdot F_{CO}^0 \quad (4.4)$$

Rapportando le espressioni (4.4) e (4.2) e ricavando il termine $\frac{H_2}{CO} \Big|_{usage}$, si ottiene la seguente espressione:

$$\frac{H_2}{CO} \Big|_{usage} = \frac{\frac{H_2}{CO} \Big|_{IN} - \frac{H_2}{CO} \Big|_{OUT} \cdot (1 - \chi_{CO})}{\chi_{CO}} \quad (4.5)$$

Per quanto riguarda invece il parametro n , esso può essere calcolato come media pesata sulle frazioni molari del numero di atomi di carbonio di paraffine e olefine presenti nei prodotti di reazione.

$$n = \sum_{n=1}^{49} n \cdot y_{Pn} + \sum_{n=1}^{25} y_{On} \quad (4.6)$$

dove y_{Pn} è la frazione molare della paraffina con numero di atomi di carbonio n e y_{On} è la frazione molare della olefina con numero di atomi di carbonio n . La sommatoria per le paraffine si estende fino a $n=49$ mentre per le olefine fino a $n=25$.

Nota n e la percentuale di olefinicità (O%) della miscela dei prodotti di reazione, si può facilmente risalire al numero di atomi di idrogeno (m) dell'idrocarburo lump.

$$m = 2 \cdot n + 2 \cdot \left(1 - \frac{O\%}{100}\right) \quad (4.7)$$

Non essendo però i tre parametri della reazione di lump indipendenti, è possibile stimare il rapporto $\frac{H_2}{CO} \Big|_{usage}$ in un modo alternativo e più facilmente ricavabile dai dati sperimentali.

Scrivendo infatti il bilancio sugli atomi di idrogeno si ottiene:

$$2 \cdot \frac{H_2}{CO} \Big|_{usage} = \frac{m}{n} + 2 \quad (4.8)$$

Sostituendo la (4.7) nella (4.8) si ottiene:

$$\frac{H_2}{CO} \Big|_{usage} = \frac{1 - \frac{O\%}{100}}{n} + 2 \quad (4.9)$$

o equivalentemente

$$n = \frac{1 - \frac{O\%}{100}}{\frac{H_2}{CO} \Big|_{usage} - 2} \quad (4.10)$$

Tabella 4.2: Parametri per la reazione di lump.

parametri	valore
n	4.4086
m	10.8099
$\frac{H_2}{CO} \Big _{usage}$	2.226

Adottando l'ipotesi semplificativa, ma ragionevole, per cui il rapporto $\frac{H_2}{CO} \Big|_{usage}$ si mantenga costante al variare delle condizioni operative, i parametri della reazione di lump vengono calcolati come media dei

valori ottenuti per ogni singola prova sperimentale. Sotto questa ipotesi i parametri stimati (Tabella 4.2) risultano essere i seguenti:

4.3.2 Reazioni complessive per il consumo di CO

Come detto precedentemente oltre alla reazione lump per la FT (4.11) è necessario considerare anche la reazione di WGS (4.12) per descrivere correttamente la cinetica di conversione del CO.

Le due reazioni non possono essere svincolate tra di loro in quanto la reazione di WGS utilizza CO e H₂O, reagenti e prodotti rispettivamente della FT, modificandone quindi le pressioni parziali e di conseguenza le cinetiche associate.

Quindi le reazioni coinvolte sono le seguenti:



Una volta definite le reazioni coinvolte nel modello è necessario avere a disposizione delle espressioni cinetiche che, inserite all'interno delle equazioni di bilancio materiale del reattore, consentano di simulare i comportamenti del sistema al variare delle condizioni operative.

Nel seguito si farà riferimento a R_{FT} come velocità della reazione della FT (4.11) e a R_{WGS} come velocità della reazione di WGS (4.12).

4.4 Espressioni cinetiche

4.4.1 Reazione di Fischer-Tropsch

Per la modellazione della cinetica di reazione di FT sono stati utilizzati sia modelli power-law sia modelli meccanicistici (Tabella 4.3).

Tabella 4.3: Espressioni cinetiche di letteratura per la sintesi di FT.

Espressioni cinetiche FT	Sigla identificativa
$R_{FT} = k \cdot P_{CO}^{\theta_1} \cdot P_{H_2}^{\theta_2}$	FT1
$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}^2}{P_{CO} \cdot P_{H_2} + a \cdot P_{H_2O}}$	FT2
$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} + a \cdot P_{CO_2}}$	FT3
$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} + a \cdot P_{H_2O} + P_{CO_2}}$	FT4
$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}^{0.5}}{(1 + a \cdot P_{CO} + b \cdot P_{H_2O})^2}$	FT5
$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}^{0.5}}{(1 + a \cdot P_{CO} + b \cdot P_{CO_2})^2}$	FT6
$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}^{0.5}}{(1 + a \cdot P_{CO})^2}$	FT7

Il modello power-law (FT1) rappresenta un modello puramente empirico che correla la velocità di reazione alla temperatura e alle pressioni parziali di CO e H₂. Tale modello non tiene conto in alcun modo del reale o del presunto meccanismo di reazione, ma è senz'altro il modello più semplice.

Estrapolazioni dei dati calcolati con tale modello al di fuori del campo di condizioni operative indagate sono quindi molto sconsigliabili.

L'equazione del modello PL è la seguente:

$$R_{FT} = k(T) \cdot P_{H_2}^{\theta_1} \cdot P_{CO}^{\theta_2} \quad (4.13)$$

dove:

P_{CO} = pressione parziale di CO [atm];

P_{H₂} = pressione parziale di H₂ [atm];

θ₁ = ordine di reazione dell' H₂ [-];

θ₂ = ordine di reazione di CO [-];

k(T) = costante cinetica di reazione [mol/s/g_{cat}/atm^(θ₁ + θ₂)];

In tutti i casi trattati la dipendenza della costante cinetica di reazione dalla temperatura è espressa dalla legge di Arrhenius (4.14):

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (4.14)$$

dove:

k₀ = fattore preesponenziale [mol/s/g_{cat}/atm^(θ₁ + θ₂)];

E_a = energia di attivazione [J/mol];

R = costante universale dei gas [J/mol/K];

Dopo un'analisi di letteratura sono stati selezionati alcuni modelli cinetici meccanicistici della reazione di FT (Tabella 4.3). Sono state utilizzate espressioni cinetiche del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hugen-Watson (LHHW) ovvero modelli in cui si tiene conto dell'adsorbimento-desorbimento di reagenti e prodotti. In tutte le relazioni considerate compare un termine di inibizione che può essere dovuto alla pressione parziale di acqua, CO₂ o entrambi.

L'espressione FT2 è stata ricavata da Huff e Satterfield [17] rielaborando l'equazione ottenuta da Anderson [18]. Il termine di inibizione è dovuto alla sola presenza di acqua.

$$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}^2}{P_{CO} \cdot P_{H_2} + a \cdot P_{H_2} O} \quad (4.15)$$

dove *a* è una variabile funzione della temperatura che segue la seguente legge

$$a(T) = a_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{ad}}{R \cdot T}\right) \quad (4.16)$$

dove:

a₀ = costante caratteristica

ΔH_{ad} = entalpia di adsorbimento [J/mol];

In realtà nella regressione dei parametri cinetici è stato stimato direttamente il valore assunto da *a* e *b* (utilizzata in alcune espressioni di seguito).

Ledakowicz [19], Nettelhoff [20] e Deckwer [21] riportano invece un modello con inibizione dovuta alla CO₂. In letteratura [22] è noto che l'effetto di inibizione delle CO₂ non è così forte come quello dovuto all'acqua a

causa della notevole differenza tra i coefficienti d'adsorbimento. La situazione potrebbe essere diversa nel caso di catalizzatori particolarmente attivi nella WGS dove significative quantità d'acqua sono convertite in CO₂. Conseguentemente, volendo individuare un modello cinetico che fosse in grado di descrivere i dati sperimentali, si è ritenuto opportuno considerare anche una legge cinetica, che includesse anche l'effetto di inibizione della CO₂.

$$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} + a \cdot P_{CO_2}} \quad (4.17)$$

Ledakowicz [19] propose anche un effetto combinato delle due inibizioni proponendo la seguente espressione:

$$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2} + a \cdot P_{H_2O} + b \cdot P_{CO_2}} \quad (4.18)$$

Tale espressione includendo sia il termine di inibizione dell'acqua sia quello della CO₂ dovrebbe essere in grado di descrivere sia catalizzatori con alta e bassa attività per la WGS.

Le differenze nelle varie equazioni cinetiche sono dovute sia al differente meccanismo a cui fanno riferimento, sia a seconda di quale stadio elementare è stato assimilato a stadio lento della reazione (Rate Determining Step, RDS) e per il bilancio ai siti.

Le equazioni 4.19 e 4.20 sono state ottenute da Van der Laan et al. [23] e considerano rispettivamente l'inibizione di H₂O e della CO₂, mentre l'equazione 4.21 è stata proposta da Botes et al. [24] il quali hanno riscontrato, dalla regressione dei loro dati, che il coefficiente del termine di inibizione dell'acqua è circa zero. Conseguentemente hanno omesso tale contributo dalla loro espressione della velocità di reazione FT.

$$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}^{0.5}}{(1 + a \cdot P_{CO} + b \cdot P_{H_2O})^2} \quad (4.19)$$

$$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}^{0.5}}{(1 + a \cdot P_{CO} + b \cdot P_{CO_2})^2} \quad (4.20)$$

$$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}^{0.5}}{(1 + a \cdot P_{CO})^2} \quad (4.21)$$

La (4.19) e la (4.20) differiscono dalla (4.21) per la presenza rispettivamente del termine di inibizione di H₂O e della CO₂.

Inoltre, le equazioni 4.19-4.21 differiscono da quelle 4.15-4.17 sia per la presenza al denominatore di un termine costante che rappresenta l'effetto dei siti liberi e sia per l'esponente dell'idrogeno che è pari a 0.5. Tale valore indica che l'idrogeno dissocia e quindi reagisce nella sua forma adsorbita e non in fase gas. Inoltre studi di adsorbimento [23] indicano che l'idrogeno e il monossido di carbonio competono per l'adsorbimento sui medesimi siti. Sulla base di questa assunzione, la reazione FT procede su due siti adiacenti, questo implica che il termine di inibizione della velocità di reazione debba essere al quadrato.

4.4.2 Reazione di Water-Gas-Shift

In Tabella 4.4 sono riportate le espressioni cinetiche utilizzate per la reazione di WGS. Come per la reazione di FT, anche per la WGS il modello cinetico più semplice è il modello empirico power-law (WGS1).

$$R_{WGS} = k(T) \cdot P_{H_2O}^{\theta_1} \cdot P_{CO}^{\theta_2} \quad (4.22)$$

dove:

P_{CO} = pressione parziale di CO [atm];

P_{H_2O} = pressione parziale di H_2O [atm];
 θ_1 = ordine di reazione dell' H_2O [-];
 θ_2 = ordine di reazione di CO [-];
 $k(T)$ = costante cinetica di reazione [mol/s/gcat/atm^($\theta_1 + \theta_2$)];

La $k(T)$ segue anche in questo caso la legge di Arrhenius.

I parametri ottenuti con la regressione utilizzando la power-law completa non avevano alcun significato fisico per cui si è deciso di sostituirla con una PL semplificata, la quale associava la semplicità di calcolo a dei risultati decisamente soddisfacenti.

La legge cinetica in questione è stata proposta da Dry [25]:

$$R_{WGS} = k(T) \cdot P_{CO} \quad (4.23)$$

In tale equazione la velocità di reazione risulta indipendente dalla pressione parziale di acqua e, quindi, dai prodotti di reazione della FT (ma non dai reagenti ovvero CO). Il limite di questa legge è che non viene considerata la reversibilità della WGS, nonostante ciò può essere applicata quando si è molto lontani dall'equilibrio [26].

Tabella 4.4: Equazione cinetiche per la WGS.

Espressioni cinetiche WGS	Sigla identificativa
$R_{WGS} = k \cdot P_{CO}$	WGS1
$R_{WGS} = k \cdot (P_{H_2O} \cdot P_{CO} - \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{K_p})$	WGS2
$R_{WGS} = \frac{k \cdot (P_{H_2O} \cdot P_{CO} - \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{0.5}}{K_p})}{(1 + \frac{\alpha \cdot P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}})^2}$	WGS3

Per la reazione di WGS sono state anche considerate delle espressioni cinetiche che prevedevano un termine di velocità inversa, ovvero relazioni che presumevano la reversibilità della reazione. In queste equazioni compare la K_p , ovvero la costante di equilibrio termodinamico espressa in pressioni parziali, che è definita come:

$$K_p(T) = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{P_{H_2O} \cdot P_{CO}} \quad (4.24)$$

Il valore numerico della K_p dipende esclusivamente dalla temperatura secondo la legge di Van't Hoff (4.25):

$$\ln \frac{K_p(T')}{K_p(T^0)} = \int_{T^0}^{T'} \frac{\Delta H_R^0(T)}{R \cdot T^2} \cdot dT \quad (4.25)$$

dove:

$K_p(T^0)$ = K_p della reazione a una temperatura di riferimento T^0

$\Delta H_R^0(T)$ = entalpia della reazione alla temperatura T [J/mol];

Il valore di $K_p(T^0)$ da inserire nella (4.24) risulta funzione dell'energia libera di reazione (ΔG_R^0) alla temperatura di riferimento T^0 .

$$K_p(T^0) = \exp\left(\frac{-\Delta G_R^0(T^0)}{R \cdot T^0}\right) \quad (4.26)$$

Per semplificare la procedura di calcolo durante le regressioni dei dati sperimentali, la costante di equilibrio è stata calcolata utilizzando un'equazione semplificata (4.27), proposta in letteratura, che fornisce direttamente un valore di K_p in funzione della temperatura [16].

$$\text{Log } K_p = \left(\frac{2073}{T} - 2.029\right) \quad (4.27)$$

Le equazioni cinetiche sulle quali è stata utilizzata questa definizione di costante di equilibrio termodinamico sono:

$$R_{WGS} = k \cdot (P_{H_2O} \cdot P_{CO} - \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{K_p}) \quad (4.28)$$

$$R_{WGS} = \frac{k \cdot (P_{H_2O} \cdot P_{CO} - \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{0.5}}{K_p})}{(1 + \frac{a \cdot P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}})^2} \quad (4.29)$$

L'equazione 4.29 [27] oltre che considerare la reversibilità della reazione (come l'equazione 4.28) è stata ottenuta considerando il meccanismo di reazione via formiato.

4.5 Modello del reattore

La tipologia di reattore utilizzato influisce drasticamente sulla conversione dei reagenti in quanto definisce la variazione nello spazio, ovvero lungo il reattore, della concentrazione di tutte le specie coinvolte nel processo e quindi sulla velocità delle reazioni che avvengono nello stesso.

Le equazioni cinetiche definite nel paragrafo precedente (4.4) non hanno nessun significato pratico se non associate e integrate insieme a un modello fluidodinamico del reattore di laboratorio. Il reattore utilizzato per la sperimentazione è un reattore a letto fisso (FBR), il quale può essere assimilato a un reattore con flusso a pistone (plug-flow reactor, PFR), cioè un reattore in cui i pacchetti fluidi scorrono attraverso il catalizzatore senza miscelarsi tra di loro. Questa è chiaramente una semplificazione della realtà, infatti il modello PFR è un modello ideale di reattore e si basa sulle seguenti ipotesi semplificative:

- assenza di back-mixing;
- sistema isoterma e isobaro;
- variazioni solo lungo la coordinata assiale.

Un reattore reale è tanto più assimilabile a un PFR quanto più le precedenti assunzioni sono verificate. Per evitare il fenomeno di back-mixing è necessario assicurare la maggiore uniformità possibile dei granuli di catalizzatore in modo da non creare canali di flusso preferenziali all'interno del letto catalitico.

L'uniformità di pressione in realtà non è raggiungibile in quanto si ha sempre una caduta di pressione all'interno del letto catalitico, ma essa può essere minimizzata scegliendo opportunamente le dimensioni particellari del catalizzatore.

Per quanto riguarda invece la temperatura essa può ragionevolmente essere ritenuta uniforme, in quanto sull'impianto da laboratorio è mantenuta controllata da un sistema di riscaldamento a resistenze elettriche e quindi, essendo le dimensioni del reattore contenute, non si hanno particolari resistenze allo scambio termico. Inoltre il catalizzatore è anche diluito con un materiale inerte in modo da diminuire il carico termico dovuto al calore di reazione, ottenendo una distribuzione di temperatura più uniforme.

Il reattore PFR viene modellato matematicamente con un sistema di equazioni differenziali ordinarie. Nel caso in esame si ottengono i seguenti bilanci materiali che tengono conto dei termini di generazione e consumo dovuti sia alla reazione di Fischer-Tropsch (4.11) che alla reazione di WGS (4.12).

$$\frac{dF_{CO}}{dW_{cat}} = -R_{FT} - R_{WGS} \quad (4.30)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dW_{cat}} = -\frac{H_2}{CO} \Big|_{usage} \cdot R_{FT} + R_{WGS} \quad (4.31)$$

$$\frac{dF_{HC}}{dW_{cat}} = \frac{1}{n} \cdot R_{FT} \quad (4.32)$$

$$\frac{dF_{INERTI}}{dW_{cat}} = 0 \quad (4.33)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dW_{cat}} = R_{FT} - R_{WGS} \quad (4.34)$$

dove:

F_i = portata molare della specie i-esima [mol/s];
 W_{cat} = carica del catalizzatore [g];
 R_{FT} = velocità di reazione della FT [mol/s/g_{cat}];
 R_{WGS} = velocità di reazione della WGS [mol/s/g_{cat}];

Nel termine "inerti" sono incluse tutte le sostanze che, seppur presenti in alimentazione, non partecipano in nessun modo alla reazione (es. azoto e/o argon).

Il sistema è risolvibile associandolo alle condizioni iniziali in corrispondenza della sezione di ingresso del reattore ($z=0$).

$$F_{CO}^0 = \frac{GHSV}{1 + \frac{H_2}{CO} \Big|_{IN}} \quad (4.35)$$

$$F_{H_2}^0 = \frac{H_2}{CO} \Big|_{IN} \cdot F_{CO}^0 = \frac{GHSV \cdot \frac{H_2}{CO} \Big|_{IN}}{1 + \frac{H_2}{CO} \Big|_{IN}} \quad (4.36)$$

$$F_{HC}^0 = 0 \quad (4.37)$$

$$F_{H_2O}^0 = 0 \quad (4.38)$$

$$F_{INERTI}^0 = y_{INERTI}^0 \cdot F_{tot}^0 = \frac{y_{INERTI}^0}{1 - y_{INERTI}^0} \cdot GHSV \quad (4.39)$$

Risolvendo il sistema precedente con le condizioni iniziali e con i modelli cinetici selezionati per le due reazioni che avvengono sul catalizzatore a base ferro, si può ottenere il profilo di concentrazione di reagenti e prodotti lungo la coordinata assiale del reattore e di conseguenza anche le composizioni in uscita. Note quindi le composizioni in uscita si possono calcolare le conversioni di CO e le selettività a CO₂ che, se il modello cinetico è corretto, dovrebbero essere in linea con i dati sperimentali.

4.6 Regressione dei dati sperimentali

Sulla scorta dei dati sperimentali riportati in tabella 1, si sono stimati i parametri delle equazioni cinetiche per tutte le combinazioni possibili delle espressioni della velocità di reazione della FT e della WGS utilizzando una regressione non lineare. La regressione è stata effettuata con un programma scritto in linguaggio Fortran utilizzando una routine di regressione non lineare multirisposta (BURENEL) sviluppata dal Prof. Buzzi-Ferraris. L'integrazione del sistema di equazioni di bilancio materiale al reattore associandovi le condizioni iniziali, è stato fatto tramite la routine di letteratura SDRIV. Il programma richiede come input un file contenente i dati sperimentali di conversione di CO e selettività a CO₂, associate alle condizioni

operative in cui sono state ottenuti. Inoltre, come dati di input devono essere forniti anche i parametri della reazione lump e le varianze di conversione e selettività.

La varianza da fornire al programma è ovviamente una varianza campionaria, e viene calcolata come media delle varianze dei singoli set di dati raccolti alle stesse condizioni operative (i), la varianza totale risulta quindi:

$$s_{\chi}^2 = \sum_{i=1}^n \frac{\sum_{j=1}^{p_i} (\chi_{CO_{ij}} - \bar{\chi}_{CO_i})^2}{p_i - 1} \tag{4.40}$$

In maniera analoga per la selettività si ottiene:

$$s_S^2 = \sum_{i=1}^n \frac{\sum_{j=1}^{p_i} (s_{CO_{2ij}} - \bar{s}_{CO_{2i}})^2}{p_i - 1} \tag{4.41}$$

Assegnati dei valori di primo tentativo ragionevoli il programma calcola in maniera robusta i parametri adattivi del modello cinetico combinato, fornendo inoltre un'analisi statistica dei dati ottenuti.

I risultati di alcune combinazioni verranno omesse in quanto tali modelli rappresentavano in maniera totalmente errata anche gli stessi dati sperimentali da cui sono stati valutati i parametri cinetici.

Per ogni prova si è calcolato l'errore medio di scostamento tra i valori di conversione e selettività calcolati con il modello e il valore sperimentale ottenuto nella fase di acquisizione dati sull'impianto. Tale deviazione è rappresentata graficamente nel parity-plot, e verrà accettato se l'errore si trova all'interno di un range di errore percentuale del $\pm 10\%$. Inoltre, è anche riportato l'indice di correlazione R ottenuto dalla regressione.

La regressione dei dati ha fornito i risultati riportati in Tabella 4.5.

Tabella 4.5: Valori dei parametri delle espressioni cinetiche ottenute dalla regressione dei dati sperimentali.

Combinazione FT-WGS	Parametri FT	Parametri WGS
FT1-WGS1	$k_0 = 7.16 \cdot 10^8 \text{ mol/s/g}_{\text{cat}}/\text{atm}^{(\theta_1+\theta_2)}$ $E_a = 136 \text{ kJ/mol}$ $\vartheta_{CO} = 2.166$ $\vartheta_{H_2} = -1.540$	$k_0 = 1.45 \cdot 10^8 \text{ mol/s/g}_{\text{cat}}/\text{atm}$ $E_a = 141 \text{ kJ/mol}$
FT2 -WGS1	$k_0 = 1.69 \cdot 10^{16} \text{ mol/s/g}_{\text{cat}}/\text{atm}$ $E_a = 213 \text{ kJ/mol}$ $a = 463 \text{ atm}$	$k_0 = 7.11 \cdot 10^7 \text{ mol/s/g}_{\text{cat}}/\text{atm}$ $E_a = 138 \text{ kJ/mol}$
FT3-WGS1	$k_0 = 2.49 \cdot 10^{14} \text{ mol/s/g}_{\text{cat}}/\text{atm}$ $E_a = 196 \text{ kJ/mol}$ $a = 42.7 \text{ [-]}$	$k_0 = 2.95 \cdot 10^8 \text{ mol/s/g}_{\text{cat}}/\text{atm}$ $E_a = 144 \text{ kJ/mol}$
FT4 -WGS1	$k_0 = 7.37 \cdot 10^{18} \text{ mol/s/g}_{\text{cat}}/\text{atm}$ $E_a = 235 \text{ kJ/mol}$ $a = 59.9 \text{ [-]}$ $b = 29.5 \text{ [-]}$	$k_0 = 2.19 \cdot 10^8 \text{ mol/s/g}_{\text{cat}}/\text{atm}$ $E_a = 143 \text{ kJ/mol}$
FT5 -WGS1	$k_0 = 4.97 \cdot 10^8 \text{ mol/s/g}_{\text{cat}}/\text{atm}^{3/2}$ $E_a = 142 \text{ kJ/mol}$ $a = 0.103 \text{ atm}^{-1}$ $b = 0.352 \text{ atm}^{-1}$	$k_0 = 1.52 \cdot 10^8 \text{ mol/s/g}_{\text{cat}}/\text{atm}$ $E_a = 141 \text{ kJ/mol}$
FT6-WGS1	$k_0 = 1.67 \cdot 10^8 \text{ mol/s/g}_{\text{cat}}/\text{atm}^{3/2}$ $E_a = 138 \text{ kJ/mol}$ $a = 0.104 \text{ atm}^{-1}$ $b = 0.357 \text{ atm}^{-1}$	$k_0 = 1.47 \cdot 10^8 \text{ mol/s/g}_{\text{cat}}/\text{atm}$ $E_a = 141 \text{ kJ/mol}$

FT7-WGS1	$k_0 = 1.07 \cdot 10^6 \text{ mol/s/g}_{\text{cat}}/\text{atm}^{3/2}$ $E_a = 117 \text{ kJ/mol}$ $a = 0.140 \text{ atm}^{-1}$	$k_0 = 7.30 \cdot 10^7 \text{ mol/s/g}_{\text{cat}}/\text{atm}$ $E_a = 138 \text{ kJ/mol}$
FT7-WGS2	$k_0 = 6.66 \cdot 10^5 \text{ mol/s/g}_{\text{cat}}/\text{atm}^{3/2}$ $E_a = 111 \text{ kJ/mol}$ $a = 0.287 \text{ atm}^{-1}$	$k_0 = 4.36 \cdot 10^{-2} \text{ mol/s/g}_{\text{cat}}/\text{atm}^2$ $E_a = 47.8 \text{ kJ/mol}$
FT7-WGS3	$k_0 = 6.09 \cdot 10^5 \text{ mol/s/g}_{\text{cat}}/\text{atm}^{3/2}$ $E_a = 116 \text{ kJ/mol}$ $a = 0.0856 \text{ atm}^{-1}$	$k_0 = 3.27 \cdot 10^{12} \text{ mol/s/g}_{\text{cat}}/\text{atm}^2$ $E_a = 164 \text{ kJ/mol}$ $a = 55.2 \text{ atm}^{-0.5}$

Prima di fare un'analisi dei dati ottenuti è necessario verificare gli errori percentuali medi (RE) e l'indice di regressione R di ogni modello (Tabella 4.6).

Tali parametri fanno parte del file standard di output del programma Fortran utilizzato per il trattamento dei dati sperimentali.

Tabella 4.6: Errori medi e indice ottenuti nella regressione.

Combinazione FT-WGS	Conversione CO	Selettività CO ₂
FT1-WGS1	RE = 4.941% R = 0.995	RE = 1.994% R = 0.970
FT2 -WGS1	RE = 8.316% R = 0.986	RE = 7.931% R = 0.606
FT3-WGS1	RE = 4.864% R = 0.995	RE = 2.120% R = 0.967
FT4 -WGS1	RE = 4.907% R = 0.994	RE = 1.986% R = 0.970
FT5 -WGS1	RE = 4.937% R = 0.995	RE = 1.993% R = 0.970
FT6-WGS1	RE = 4.939% R = 0.995	RE = 1.992% R = 0.970
FT7-WGS1	RE = 5.049% R = 0.994	RE = 2.278% R = 0.966
FT7-WGS2	RE = 4.431% R = 0.994	RE = 17.933% R = 0.962
FT7-WGS3	RE = 8.088% R = 0.987	RE = 2.103% R = 0.969

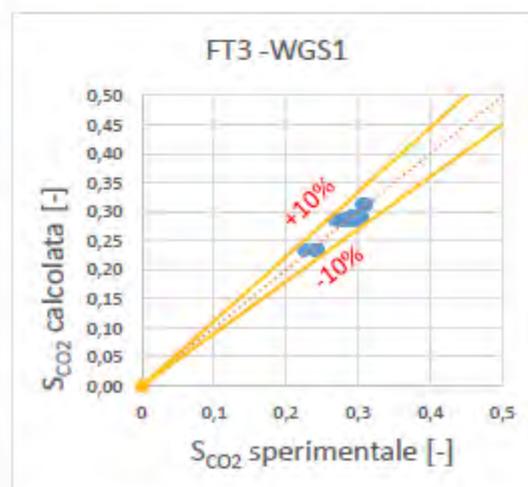
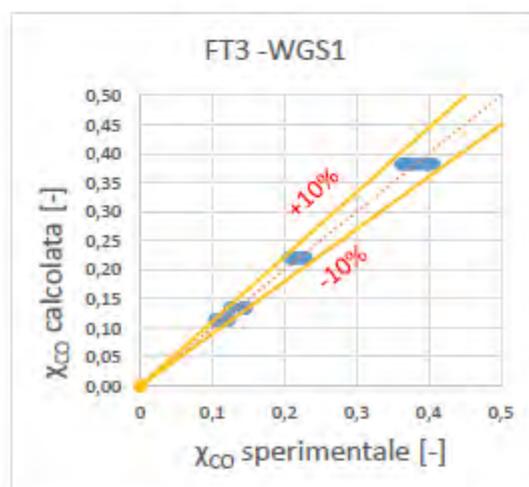
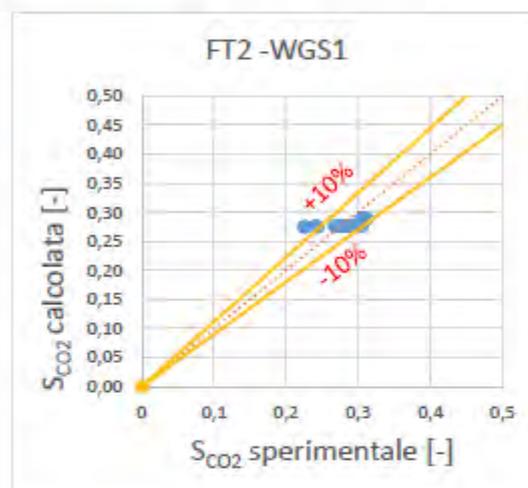
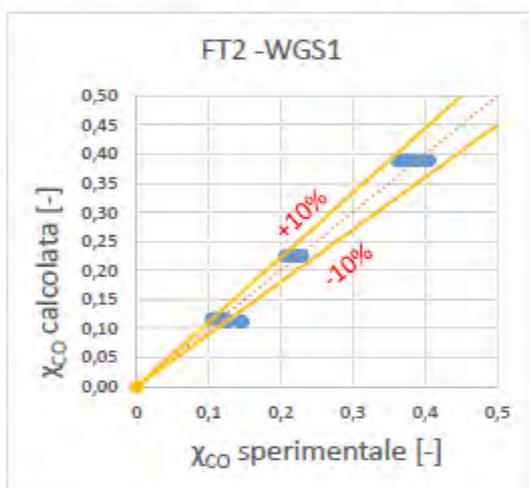
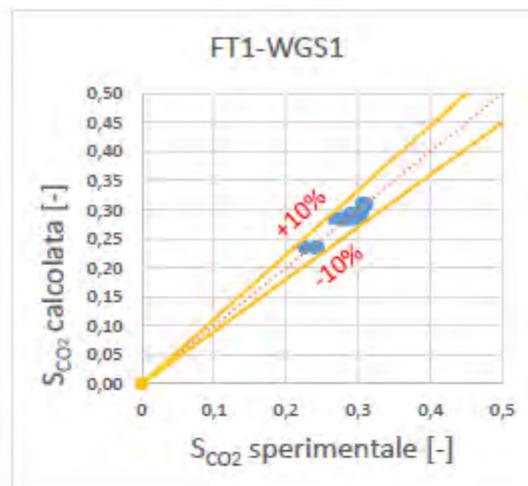
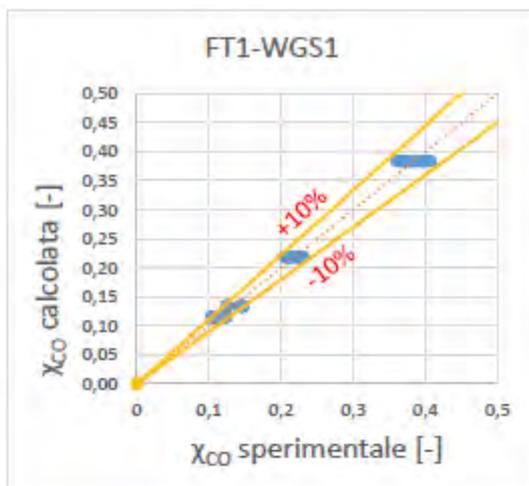
Dai dati riportati in Tabella 4.5 si può osservare quanto segue:

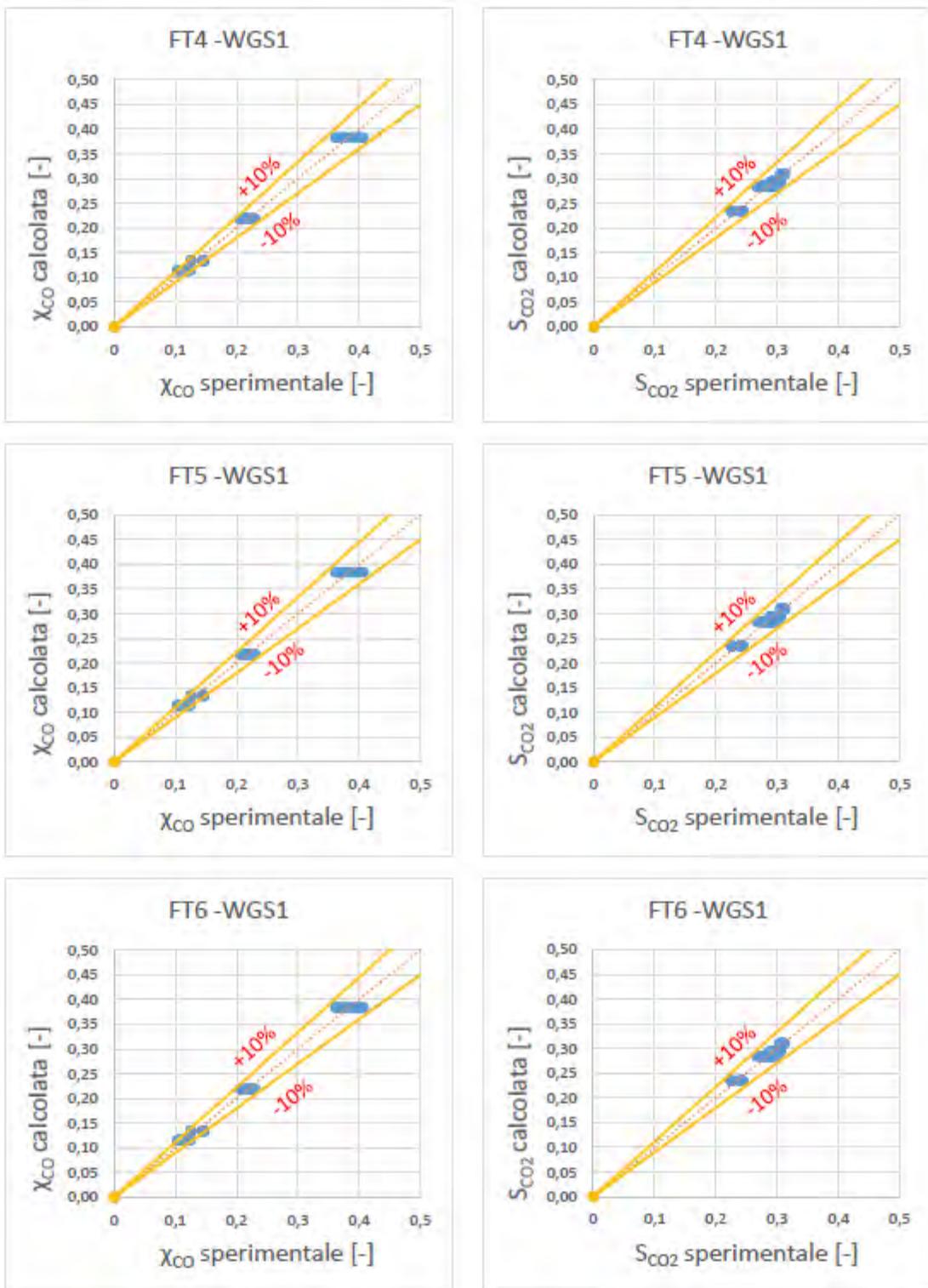
- L'energia di attivazione per la reazione di Fischer-Tropsch nel modello FT1-WGS1 è leggermente superiore rispetto ai dati di letteratura dove assume valori compresi tra 56 kJ/mol e 111 kJ/mol [16], mentre gli ordini di reazione risultano addirittura di segno opposto. Infatti Eliason e Bartholomew riportano che l'ordine di reazione dell'idrogeno varia da 0.6 a 0.9, mentre quello del CO assume valori compresi tra -0.2 e 0.2 nel caso di un catalizzatore promosso. Nel caso di un catalizzatore non promosso gli ordini variano fra 0.8 e 1.4 per H₂ e -0.4 e 0.5 per il CO [28]. Vista la mancanza di riscontro con la letteratura si è ritenuto inopportuno considerare tale equazione per simulare l'effetto delle variabili operative.

- I modelli FT2, FT3, FT4 associati alla WGS1 presentano energie di attivazione della reazione di FT molto più elevate dei valori di letteratura, nonostante anche in questo caso l'errore di previsione sia accettabile. Ciò porta ad escludere tali modelli.
- Gli altri modelli FT appaiono quindi adeguati alla descrizione del sistema reattivo in quanto, oltre a ottenere previsioni di conversione e selettività abbastanza fedeli ai dati sperimentali, presentano energie di attivazione in linea con i dati disponibili in letteratura [16].
- I valori stimati per il coefficiente dell'acqua e della CO₂, rispettivamente nella legge cinetica FT5 e FT6, sono identici. L'aggiunta del termine di inibizione dell'acqua (FT5) o della CO₂ (FTP6) determina un'incremento dell'energia d'attivazione rispetto a quella che si ottiene con l'utilizzo dell'espressione FTP7.
- Il modello WGS1 fornisce un'energia d'attivazione in linea con quella riportata da altri autori in cui assumeva un valore di 124 kJ/mol [29]. Per poter applicare tale formula senza errori nella stima dei parametri cinetici il rapporto K_p/K_{eq} deve essere inferiore a 0.1 [26], nel nostro caso la K_p/K_{eq} assume valori dell'ordine di 10^{-3} .
- Per i modelli WGS si può notare che le energie di attivazione ricavate sono molto simili a parte quella del modello FT7-WGS2. Tale modello presenta errore percentuale superiore di un ordine di grandezza rispetto agli altri casi, suggerendo che l'espressione adottata non sia corretta a descrivere i dati. Anche altri autori hanno riscontrato che l'aggiunta del termine che considera la reazione inversa causa una stima errata della velocità di reazione [26].

Si riportano di seguito i parity-plot di conversione e selettività (Figura 4.1), utili per un confronto tra la previsione che dà il modello e i dati reali. Si riporta in ascissa il valore ricavato da sperimentazione in laboratorio e in ordinata le previsioni dei modelli alle stesse condizioni operative.

Dai parity-plot si può notare che tutti i modelli danno una buona previsione di conversione di CO anche se ai bassi valori di essa gli errori sfiorano leggermente il range di accettabilità $\pm 10\%$ che si era prefissato. In linea generale, però, i risultati sono soddisfacenti. Per quanto riguarda invece la previsione della selettività a CO₂, si nota ulteriormente che il modello FT7-WGS2 prevede dei valori calcolati molto diversi dai dati sperimentali disponibili. Si nota altresì che l'equazione FT7 associata ad altri modelli WGS dà previsioni in accordo con i dati sperimentali; questo può far supporre che l'equazione WGS2 non sia adeguata a descrivere la reazione di Water-Gas-Shift sui catalizzatori utilizzati nella sperimentazione.





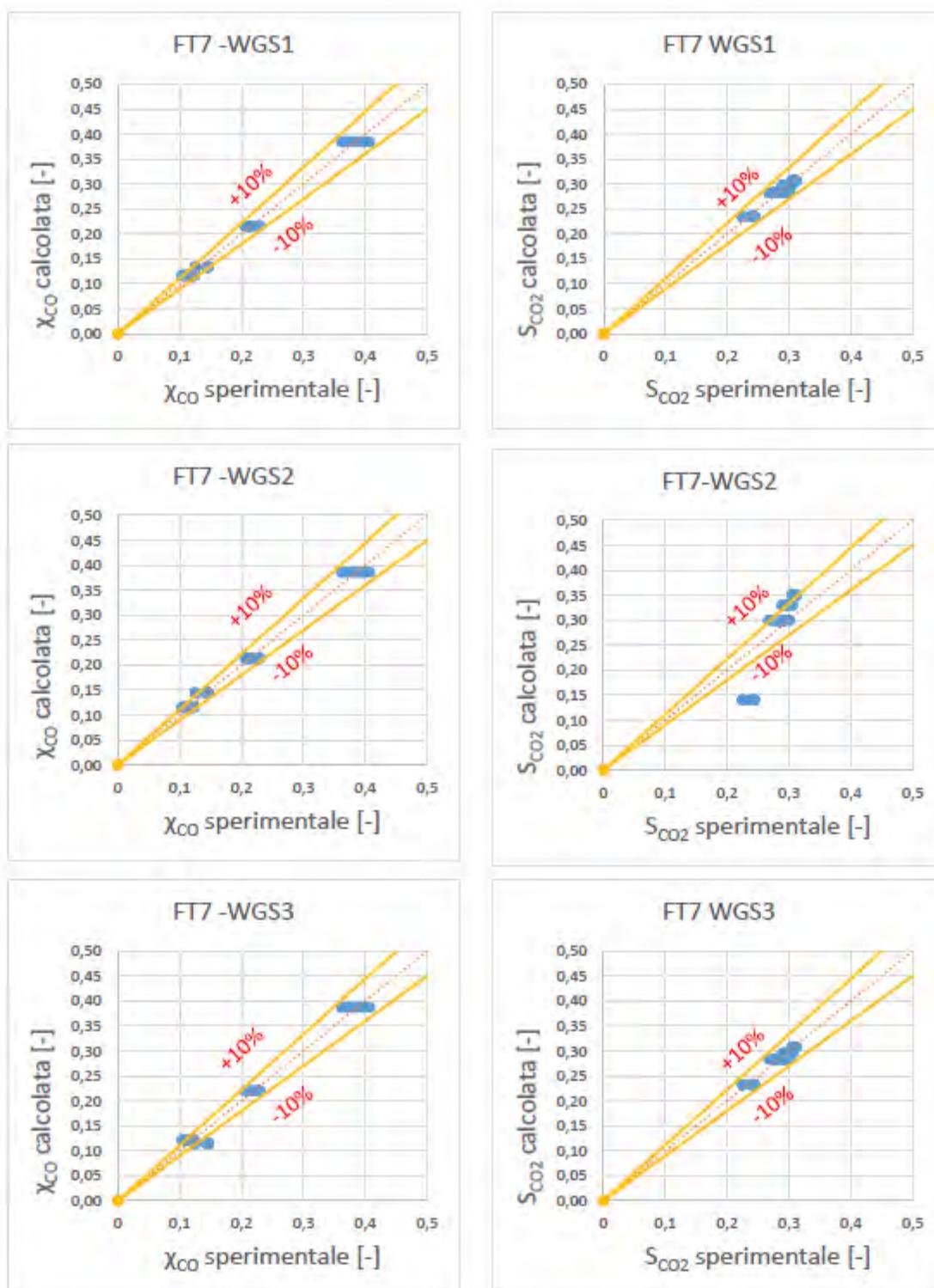


Figura 4.1: Parity-plot per la conversione di CO e la selettività a CO₂ per le diverse combinazioni dei modelli.

4.7 Simulazioni: effetto della temperatura e della pressione

Per la simulazione delle variabili operative sono stati utilizzati, in questa fase preliminare, i parametri stimati dalla regressione lineare che considerava l'accoppiamento dell'espressione FTP7 per la Fischer-

Tropsch e l'espressione WGS1 per la reazione di water-gas-shift. In Figura 4.2 è riportato l'andamento della conversione del CO e della selettività a CO₂ al variare della temperatura, mentre in Figura 4.3 gli stessi andamenti al variare della pressione. Si osserva come in entrambi i casi la predizione del modello sia discreta.

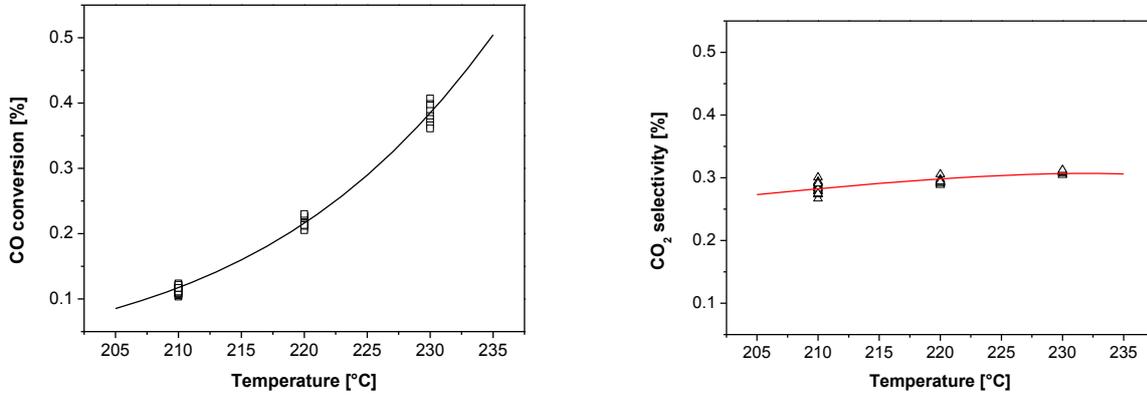


Figura 4.2: Andamento della conversione di CO e della selettività a CO₂ al variare della temperatura.

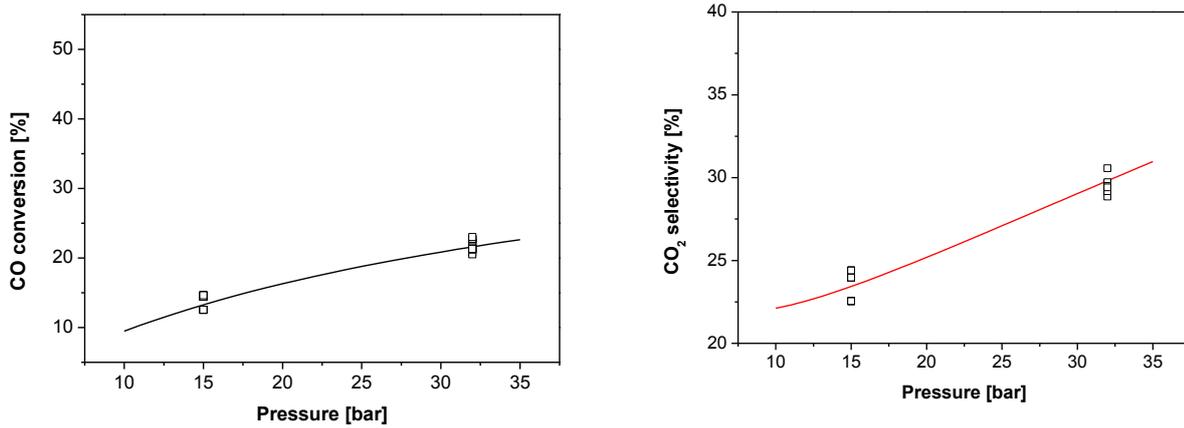


Figura 4.3: Andamento della conversione di CO e della selettività a CO₂ al variare della pressione.

Conclusioni

Al termine dell'attività di ricerca si possono trarre le seguenti conclusioni:

- ✓ L'impianto ad alta pressione, costruito nel precedente contratto tra ENEA-Politecnico, è stato impiegato per effettuare test Fischer-Tropsch ottenendo dei risultati più che soddisfacenti.
- ✓ I catalizzatori a base di ferro possono essere impiegati anche per l'idrogenazione della CO₂ ottenendo dei prodotti ad alto valore aggiunto, le migliori prestazioni sono ottenute impiegando sistemi catalitici con elevati rapporti K/Fe. Infatti, in tal caso è favorita la formazione di prodotti idrocarburici pesanti.
- ✓ La co-alimentazione di CO₂ al syngas inibisce cineticamente la water-gas-shift. Nessun effetto è invece riscontrato sulla reazione Fischer-Tropsch visto che sia la distribuzione ASF dei prodotti sia il rapporto O/P sono esattamente sovrapposti agli andamenti ottenuti nel caso di idrogenazione di CO.
- ✓ È stato sviluppato un modello cinetico per la previsione della conversione del CO e la selettività a CO₂. In tale modello sono state considerate la reazione di Fischer-Tropsch e quella di water-gas-shift. Si sono ottenute discrete predizioni dell'andamento della conversione di CO e della selettività a CO₂ al variare delle condizioni operative (pressione e temperatura).

Riferimenti bibliografici

- [1] T. Riedel, M. Claeys, H. Schulz, G. Schaub, S.S. Nam, K.W. Jun, M.J. Choi, G. Kishan, K.W. Lee, *Appl. Catal. A: Gen.* 186 (1999) 201-213.
- [2] M. K. Gnanamani, W. D. Shafer, D. E. Sparks, B. H. Davis, *Catal. Commun.* 12 (2011) 936-939.
- [3] Y. Yao, X. Liu, D. Hildebrandt, D. Glasser, *Ind. Chem. Res.* 50 (2011) 11002-11012.
- [4] D.J. Dwyer, G.A. Somorjai, *J. Catal.* 52 (1978) 291.
- [5] S. Li, A. Li, S. Krishnamoorthy, E. Iglesia, *Catal. Lett.* 77 (2001) 197-205.
- [6] N. Lohitharn, J.G. Goodwin, *J. Catal.* 260 (2008) 7-16.
- [7] H. Wan, B. Wu, C. Zhang, H. Xiang, Y. Li, *J. Mol. Catal. A:Chem* 283 (2008) 33-42.
- [8] D.G. Miller, M. Moskovits, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 6081-6085.
- [9] S.L. Soled, E. Iglesia, S. Miseo, B.A. DeRites, R.A. Fiato, *Top. Catal.* 2 (1995) 193-205
- [10] J. Huyser, M.J. van Vuuren, G. Kupi, , in "Advances in Fischer Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis", Editors: Davis, B.H., Occelli, M., Taylor & Francis Group, LLC, p. 185-197.
- [11] C.G. Visconti, M. Mascellaro, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.10.016>.
- [12] DOE report n. 40308.
- [13] Y. Yang, H.W. Xiang, Y.Y. Xu, L. Bai, Y.W. Li, *Appl. Catal. A:Gen* 266 (2004) 181-194.
- [14] A.P. Raje, R.J. O'Brien, B.H. Davis, *J. Catal.* 180 (1998) 36-43.
- [15] D.B. Bukur, D. Mukesh, S.A. Patel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 194-204.
- [16] Van der Laan G.P., Beenackers A.A.C.M., *Appl. Catal. A: General* 193 (2000) 39.
- [17] G. A. Huff, Jr e C. N. Satterfield, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 23 (1984) 696.
- [18] R. B. Anderson, *Catalysts for the Fischer–Tropsch Synthesis*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1956, Vol. 4
- [19] S. Ledakowicz, H. Nettelhoff, R. Kokuun, and W.D. Deckwer, *Top. Catal.* 24 (1985) 1043.
- [20] H. Nettelhoff, R. Kokuun, S. Ledakowicz, and W.-D. Deckwer, *Ger. Chem. Eng.* 8 (1985) 177.
- [21] W.D. Deckwer, R. Kokuun, E. Sanders, and S. Ledakowicz, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25 (1986) 643.
- [22] W.H. Zimmerman, D.B. Bukur, *Can. J. Chem. Eng.* 68 (1990) 292.
- [23] G.P. Vaan der Laan, *Kinetics, Selectivity and Scale-up of the Fischer-Tropsch Synthesis*, Ph.D. Thesis, Rijksuniversiteit Groningen, 1999.
- [24] F.G. Botes, B. B. Breman, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 7415
- [25] M. E. Dry, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 15 (1976) 282.
- [26] F.G. Botes, *Appl. Catal. A: Gen.* 328 (2007) 237–242.

- [27] E. S. Lox, G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 71.
- [28] S.A. Eliason, C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A: Gen* 186 (1999) 229-243.
- [29] J. L. Feimer, P. L. Silveston, and R. R. Hudgins, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 20 (1981) 609.

Presentazione del laboratorio di catalisi e processi catalitici (LCCP)

The Laboratory of Catalysis and Catalytic Processes (LCCP) is a research group at Department of Energy of Politecnico di Milano that has pioneered multidisciplinary research in the science and engineering of heterogeneous catalysis. According to the LCCP vision, the investigation of catalytic phenomena at the nano-, micro- and macro-scale by an integrated approach, combining experiments and modelling, provides unparalleled potential for process development and intensification in many crucial industrial sectors.

In the last decades the research activity of the group has gradually expanded from applications in industrial chemical processes to novel fields associated with energy conversion, environmental protection and sustainable production of chemicals. The mission of LCCP is to develop new fundamental understanding of key catalytic chemistry in the field of catalysis science, spanning from fundamental research to industrial applications, with a strong connection with the industrial world, world-leading universities and research centers.

The LCCP was established in the Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering in early '70, under the guide of professor Pio Forzatti. More than 40 people work currently at LCCP, comprising 5 full professors, 1 associate professor, 5 assistant professors, 3 post-doc researchers, 10 PhD students, 20 students involved in master or bachelor thesis activities, 3 dedicated technical and administrative personnel and 1 temporary laboratory assistant.

Since 2003, after a severe selection, LCCP is member of NEMAS (NanoEngineered MAterials and Surfaces center) a network of labs at Politecnico di Milano which has been funded by the Italian Government as a centre of excellence devoted to the design, production, study and application of micro and nanostructured materials and surfaces. In 2003 **LCCP** joined EUROKIN, a consortium of industrial and academic members founded in 1998, whose aim is the implementation of best practice in the area of chemical reaction kinetics, particularly in the industrial environment.

Since 2005 **LCCP** is a member of IDECAT (Integrated DEsign of CATalytic Nanomaterials for Sustainable Production) a network of excellence of 37 laboratories from 17 Institutions in Europe, which is funded by EU with the target to create a coherent framework of research, know-how and training between the various catalysis communities (heterogeneous, homogeneous, bio-catalysis) with the objective of achieving a lasting integration between the main European Institutions in the area. In 2007 an international peer review process of the research groups of Politecnico di Milano has evaluated **LCCP** as follows: "Grade 4/4. This is widely recognised as an outstanding research group".

Since 2008 the **LCCP** is part of the Department of Energy of Politecnico di Milano.

The **LCCP** developed a comprehensive multidisciplinary multiscale approach for the study of catalytic reactions. This approach starts from the control of the catalyst properties at the nanoscale level (active sites and porosity) achieved by adequate preparation and characterization techniques (morphological, structural, bulk and surface physico-chemical characterization) and combines such control with surface reactivity/mechanism/kinetics studies performed under steady state and transient conditions. To obtain a more comprehensive and complementary picture such investigations are coupled with surface characterization by ex-situ and in-situ techniques at a molecular level performed through collaboration with other research groups with specific expertise.

At the microscale level **LCCP** has developed a deep knowledge in the techniques for the preparation of both powdered and structured catalysts. **LCCP** has a strong expertise in conventional preparation methods such as impregnation (dry and wet) and coprecipitation; **LCCP** also developed techniques both for the production of bulk structured catalysts and for the deposition of active catalyst layers with controlled porosity and good adhesion properties onto structured supports of different geometries (honeycomb, foams, clothes, slabs) and materials (ceramic and metallic).

From a theoretical point of view **LCCP** has devoted considerable efforts to the assessment of heat, mass and momentum transfer properties of the structured catalysts which are governed by the peculiar geometrical and hydrodynamics features at the millimeter and sub-millimeter scale. In order to cope with the applied focus of its research activity, the background acquired on the characteristic phenomena at the nano- and the macro-scale is finalized to experimental and modeling studies at the reactor scale. **LCCP** has a wide capability of testing catalytic reactors ranging from small laboratory to pilot scale covering operating conditions up to 1000°C and 100bar, including structured catalytic reactors for kinetic measurement in short contact time reactions able to cope with the extremely fast and very exothermic reactions characteristics of such processes. **LCCP** has also a wide experience in the development and use of steady state and transient mathematical models, implementing advanced numerical methods, complex kinetics and detailed description of transport phenomena at the different levels of scale.

Catalytic processes for energy and transport applications have been of growing importance in recent years in view of the reduction of the environmental impact and of the diversification of energy sources. Since more than two decades the Laboratory of Catalysis and Catalytic processes of Dipartimento di Energia has been involved in several research topics within these areas including: novel energy conversion systems with minimal environmental impact; production of clean liquid fuels from natural gas; clean up processes of exhaust combustion gases. The investigated processes at LCCP are:

1. Catalytic combustion of methane
2. Hydrogen production for fuel cell applications by catalytic partial oxidation of hydrocarbons

3. Fischer-Tropsch synthesis
4. Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃
5. NO_xStorage-Reduction in vehicles
6. Combined Soot Combustion and NO_x Removal
7. Process intensification and sustainability
8. Hydrogen production via water splitting and Hydrogen Utilization in Solid Oxide Fuel Cells