



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

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

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



Report RdS/2012/183

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

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

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

## Indice

<b>Sommario</b> .....	<b>5</b>
<b>Introduzione</b> .....	<b>6</b>
<b>Task 1 Sintesi e caratterizzazione di materiali catalitici a base di ferro per la sintesi di Fischer-Tropsch</b> .....	<b>8</b>
1.1 <i>Introduzione</i> .....	8
1.2 <i>Materiali utilizzati</i> .....	8
1.3 <i>Caratterizzazione dei catalizzatori</i> .....	10
1.4 <i>Effetto dei promotori</i> .....	12
1.4.1 <i>Area superficiale e distribuzione porosa</i> .....	13
1.4.2 <i>Analisi XRD</i> .....	13
1.4.3 <i>Analisi TPR</i> .....	<b>1Errore. Il segnalibro non è definito.</b>
1.5 <i>Effetto del tempo di maturazione</i> .....	18
1.5.1 <i>Area superficiale e distribuzione porosa</i> .....	18
1.5.2 <i>Analisi XRD</i> .....	19
1.5.3 <i>Analisi TPR</i> .....	20
1.6 <i>Effetto del pH</i> .....	20
1.6.1 <i>Area superficiale e distribuzione porosa</i> .....	21
1.6.2 <i>Analisi XRD</i> .....	21
1.6.3 <i>Analisi TPR</i> .....	22
1.6.4 <i>Analisi TG/DTA</i> .....	23
<b>Task 2 Prove di attività catalitica su scala di laboratorio</b> .....	<b>25</b>
2.1 <i>Introduzione</i> .....	25
2.2 <i>Procedure sperimentali</i> .....	25
2.2.1 <i>Layout di impianto</i> .....	25
2.2.2 <i>Caricamento del reattore</i> .....	28
2.2.3 <i>Prova di tenuta</i> .....	29
2.2.4 <i>Avviamento e start-up</i> .....	29
2.2.5 <i>Prelievo dei prodotti e analisi cromatografiche</i> .....	29
2.2.5.1 <i>Analisi on-line</i> .....	30
2.2.5.2 <i>Analisi off-line</i> .....	32
2.2.6 <i>Risultati per il catalizzatore CP-pH7</i> .....	36
2.2.6.1 <i>Attività e stabilità del sistema catalitico</i> .....	36

2.2.7 Risultati per il catalizzatore CP-pH6 .....	39
<b>Task 3 Progettazione e realizzazione di un set-up sperimentale per la conduzione delle prove di attività catalitica ..</b>	<b>40</b>
3.1 Introduzione .....	40
3.2 Zona di alimentazione .....	41
3.3 Zona di reazione .....	42
3.4 Zona di raccolta e di depressurizzazione .....	42
3.5 Zona d'analisi.....	43
3.6 Zona del vent .....	45
<b>Task 4 Analisi di letteratura sui modelli cinetici per la reazione di Fischer-Tropsch su catalizzatori a base di ferro ....</b>	<b>46</b>
4.1 Introduzione .....	46
4.2 Adsorbimento .....	47
4.2.1 Idrogeno .....	47
4.2.2 Monossido di carbonio .....	47
4.3 Meccanismo di reazione .....	47
4.3.1 Reazione di Fischer-Tropsch .....	47
4.3.2 Reazione di Water-gas-shift .....	52
4.4 Modelli cinetici di letteratura .....	53
4.4.1 Cinetiche di consumo del CO .....	54
4.4.2 Cinetiche per la reazione di Water-gas-shift .....	59
<b>Conclusioni .....</b>	<b>62</b>
<b>Riferimenti bibliografici .....</b>	<b>63</b>
<b>Presentazione del laboratorio di catalisi e processi catalitici (LCCP) .....</b>	<b>66</b>

## Sommario

Le attività svolte durante il periodo Ottobre 2011-Settembre 2012 possono essere suddivise in 4 tasks principali.

Il primo task ha riguardato la preparazione e la caratterizzazione di catalizzatori a base di ferro per la sintesi di Fischer-Tropsch. In tale ambito, sulla base di indicazioni di letteratura, è stata selezionata la tecnica di preparazione per co-precipitazione, in quanto porta a sistemi più attivi. In particolare si sono investigati alcuni parametri della procedura di preparazione quali l'effetto della presenza dei promotori, il tempo di maturazione ed il pH di co-precipitazione.

I risultati ottenuti hanno evidenziato che è risultata essere vantaggiosa la presenza dei promotori; in particolare si è riscontrato che l'aggiunta di zinco determina un incremento dell'area superficiale evitando il sintering dei cristalliti di ematite durante i processi termici, mentre la presenza di potassio e di rame garantisce una diminuzione della temperatura a cui iniziano i processi di riduzione del catalizzatore.

Il tempo di maturazione non comporta considerevoli variazioni delle proprietà morfologiche, strutturali e chimiche del catalizzatore. Diversamente il pH a cui avviene la co-precipitazione assume un ruolo chiave, in quanto porta alla sintesi di materiali cristallini se condotta a pH = 7 e di catalizzatori amorfi se condotta a pH = 6.

Il secondo task ha riguardato lo studio della reattività dei catalizzatori, preparati nel task 1, mediante prove di attività catalitica nella reazione Fischer-Tropsch. Il catalizzatore ottenuto co-precipitando con un pH 7, cristallino, risulta essere attivo con conversione del CO del 22% in condizioni rappresentative della sintesi ( $T = 220^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 30$  bar,  $\text{GHSV} = 6$   $\text{NI}/\text{h}/\text{g}_{\text{cat}}$ , rapporto molare  $\text{H}_2/\text{CO}$  pari a 2). Inoltre il catalizzatore presenta bassa selettività a metano ( $< 3\%$ ), modesta selettività alla  $\text{CO}_2$  (20%) e selettività a idrocarburi  $\text{C}_{5+}$  superiore al 50%. Il catalizzatore ottenuto a pH 6, amorfo, non ha evidenziato una attività apprezzabile. Questo risultato potrebbe indicare la necessità della presenza di una fase cristallina affinché possa avvenire la reazione di Fischer-Tropsch.

Il terzo task ha riguardato la progettazione e la costruzione di un impianto di laboratorio operante ad alta pressione per la sintesi di Fischer-Tropsch. Questo impianto è stato realizzato con la logica di poter effettuare attività di "screening" catalitico per individuare, in tempi ragionevoli, i catalizzatori e le condizioni operative ottimali per il processo.

Infine, l'ultimo task è stato relativo ad un'analisi di letteratura dei modelli cinetici utilizzati per la sintesi di Fischer Tropsch su catalizzatori a base di ferro.

## 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 CO<sub>2</sub>"; 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 CO<sub>2</sub>".

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 da carbone tramite il processo Fischer-Tropsch.

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) Sintesi e caratterizzazione di materiali catalitici a base di ferro per la sintesi Fischer-Tropsch

Partendo dall'analisi della letteratura scientifica sono stati sintetizzati materiali catalitici rappresentativi a base di ferro per il processo FT impiegando la tecnica di co-precipitazione e variando alcuni suoi parametri (promotori, tempo di maturazione e pH di co-precipitazione). 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 termo-gravimetrica). In particolare si è cercato di chiarire l'effetto dell'aggiunta dei promotori presenti nei catalizzatori sviluppati, così da definire delle linee guida per lo sviluppo di ulteriori materiali catalitici meglio rispondenti alle esigenze del processo in esame.

### 2) Prove di attività catalitica su scala da laboratorio

I sistemi catalitici sintetizzati sono stati testati nell'impianto FT di alta pressione disponibile presso i laboratori del Politecnico di Milano, in modo da investigarne la reattività in condizioni rappresentative. Vista la complessità del pool di prodotti ottenuti durante il test condotto nell'anno 2011, con abbondanza di prodotti insaturi e specie ossigenate, è stato approfondito il tema della quantificazione dei prodotti di reazione. A tal fine sono state condotte analisi cromatografiche impiegando un GC-MS dotato di librerie per l'identificazione di composti incogniti.

### 3) Progettazione e realizzazione di un set-up sperimentale per la conduzione delle prove di attività catalitica

Tenendo conto della necessità di effettuare dei test di attività catalitica di "screening", è stato progettato e realizzato un impianto sperimentale di laboratorio, che consenta di condurre il processo FT in condizioni rappresentative. L'impianto è dotato di due regolatori di portata massici, un reattore tubolare inserito in un forno elettrico, un sistema per la raccolta dei prodotti di reazione più pesanti ed un sistema gas-cromatografico on-line per l'identificazione dei reagenti non convertiti, dei prodotti fino a C<sub>10</sub> e di eventuali gas inerti.

4) *Analisi di letteratura sui modelli cinetici per la reazione di Fischer Tropsch su catalizzatori a base di ferro*

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 fine è stata condotta un'attenta analisi di letteratura rivolta all'identificazione dei modelli di conversione del CO disponibili per catalizzatori FT a base di ferro. Sono stati considerati in tale ambito sia i modelli di conversione del CO di tipo empirico (tipo legge di potenza), sia quelli di tipo meccanicistico.

## TASK 1

# *Sintesi e caratterizzazione di materiali catalitici a base di ferro per la sintesi Fischer-Tropsch*

### 1.1 INTRODUZIONE

In letteratura sono riportati tre metodi principali per la preparazione di catalizzatori a base di ferro per la sintesi di Fischer-Tropsch (FTS):

- fusione
- co-precipitazione
- impregnazione

Il primo metodo consiste nella fusione di ossidi di ferro (ematite o magnetite) con sali alcalini (K o Na). Il solido ottenuto è poi polverizzato in piccole particelle. Generalmente i catalizzatori così preparati sono utilizzati nel processo *High Temperature Fischer-Tropsch Synthesis* (HTFTS) [1].

Il secondo metodo consiste nella precipitazione del ferro e di altri promotori a partire da una soluzione sottoforma di idrossidi o ossidi. Tale tecnica è ampiamente studiata in letteratura.

Infine i catalizzatori FTS possono essere preparati attraverso l'impregnazione su di un supporto ad alta area superficiale come l'allumina o la silice. Tale tecnica è poco utilizzata in ambito industriale a causa della notevole disponibilità e del basso costo dei sali di ferro, condizioni che hanno favorito lo sviluppo di catalizzatori di bulk. Inoltre, nel caso dei catalizzatori a base di ferro, l'impregnazione presenta uno svantaggio dato che i promotori di tipo alcalino, adsorbendosi sulla superficie, reagiscono con il supporto determinando una perdita di efficienza nell'interazione tra la fase attiva e il promotore. Tale fenomeno causa per i catalizzatori impregnati una riduzione dell'attività e della selettività agli idrocarburi pesanti rispetto a quelli co-precipitati [2]. Sulla base di queste considerazioni si è deciso di preparare dei catalizzatori mediante la tecnica di co-precipitazione.

### 1.2 MATERIALI UTILIZZATI

La preparazione dei catalizzatori secondo la tecnica di co-precipitazione è stata effettuata considerando come riferimento la procedura riportata da Iglesia et al. [3]. Per la preparazione dei catalizzatori sono stati impiegati diversi materiali: sali di metalli, acidi e basi. Nello specifico come precursori dei catalizzatori sono stati impiegati i seguenti sali:

- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{CO}_3$

Sono stati impiegati, inoltre, acqua demineralizzata, acido nitrico e una soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

Per la preparazione dei catalizzatori è stata impiegata la vetreria standard:

- beacker
- spatola
- carta oleata
- matraccio
- pipetta
- buretta
- cristallizzatore

- crogiolo
- ancoretta magnetica
- cella incamiciata

L'apparato sperimentale (Figura 1.1) 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 da 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 (in questo caso consiste nella buretta), elettrodo e dosatore per l'agente precipitante (Figura 1.1). 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.

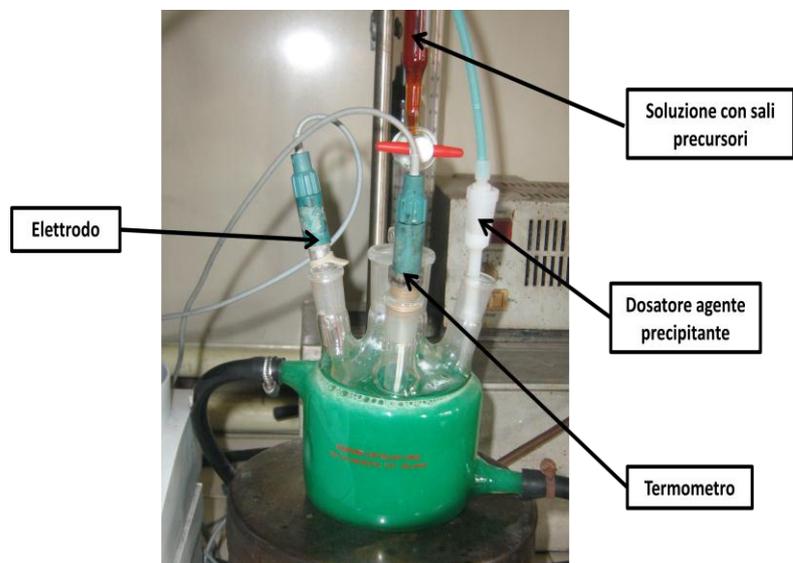


Figura 1.1: Apparato sperimentale per la co-precipitazione (sinistra), cella incamiciata con elettrodo, dosatori e termometro (destra).

La procedura per la preparazione del catalizzatore Fe-Zn-Cu-K è costituita da diversi step (Figura 1.2). 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 3 M 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  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  con una concentrazione 1M, neutralizzata a pH 7 con l'aggiunta di circa 6 ml di acido nitrico. Infine viene preparata la soluzione con l'agente basicificante costituita da  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ad una concentrazione 1M. Dopo la preparazione delle soluzioni, si procede al riscaldamento della soluzione tampone fino ad  $80^\circ\text{C}$ ; 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 sottopressione. 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 rinfiltrato. Questa operazione viene ripetuta 5 volte al fine di eliminare i nitrati presenti nel catalizzatore. Al termine delle operazioni di lavaggio il catalizzatore è essiccato a  $120^\circ\text{C}$  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°C per 1h con una scalata di 1°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  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in modo che il rapporto atomico Cu/Fe sia pari a 0.01, in seguito il catalizzatore è essiccato a 120°C per una notte e poi è impregnato con una soluzione di  $\text{K}_2\text{CO}_3$  preparata affinché il rapporto atomico K/Fe sia 0.02. A questo punto il catalizzatore è nuovamente essiccato a 120°C per una notte ed infine calcinato per 4h a 400°C con una scalata di 1°C/min.

Nello studio della procedura di preparazione si sono valutati alcuni parametri:

- *Promotori*
- *Tempo di maturazione* (ossia il tempo che intercorre tra il termine della co-precipitazione e la filtrazione)
- *pH di co-precipitazione*

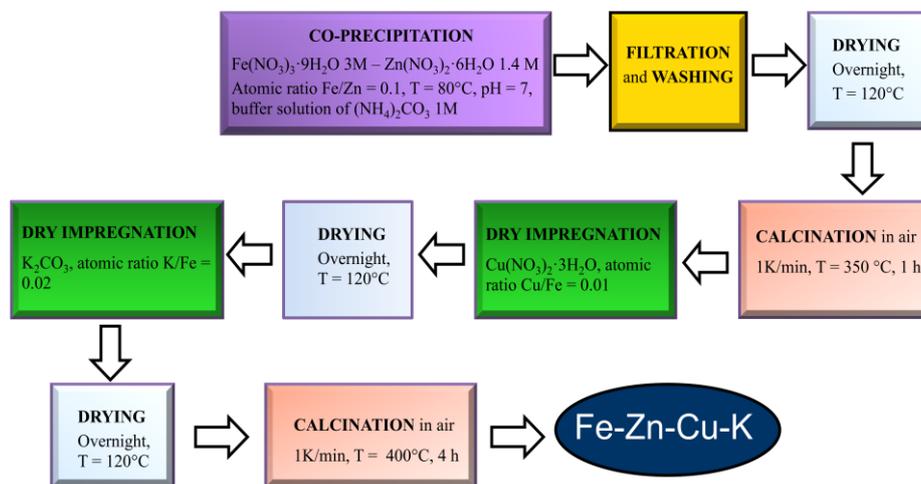


Figura 1.2: Procedura seguita per la preparazione del catalizzatore Fe-Zn-Cu-K.

### 1.3 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI

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

#### Misura dell'area superficiale

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 ( $\text{N}_2$ ) a temperatura criogenica (-196 °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.

### *Misura del volume e della distribuzione porosa*

Le misure di volume e di distribuzione porosa sono state condotte mediante adsorbimento-desorbimento di azoto a 77 K utilizzando lo strumento Micromeritics Tristar 3000. 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.

### *Misure di diffrazione a raggi X*

Le misure XRD sono state effettuate con uno strumento D8-BRUKER Advance (radiazione 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.

### *Misure di riduzione programmata di temperatura (TPR)*

L'analisi 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<sub>2</sub> al 20% in elio per un'ora a 400°C con una scalata di 10°C/min, impiegando un flusso di 10 Ncm<sup>3</sup>/min. Dopo il raffreddamento in elio a 20 Ncm<sup>3</sup>/min fino a temperatura ambiente sono state eseguite le TPR in H<sub>2</sub> (20% in argon) fino a 1000°C con una scalata di 10°C/min e un flusso di 20 Ncm<sup>3</sup>/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 un temperatura ambiente fino ad 800°C con una scalata di 15°C/min con un flusso 20 Ncm<sup>3</sup>/min, 20% H<sub>2</sub> 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 1.3). L'area sottesa assume un valore pari a 1672890 mV·s, ora si può ricavare il fattore di conversione con l'equazione sotto riportata:

$$f_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{A} = 2.28 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mmol}}{\text{mV}\cdot\text{s}} \quad (1.2)$$

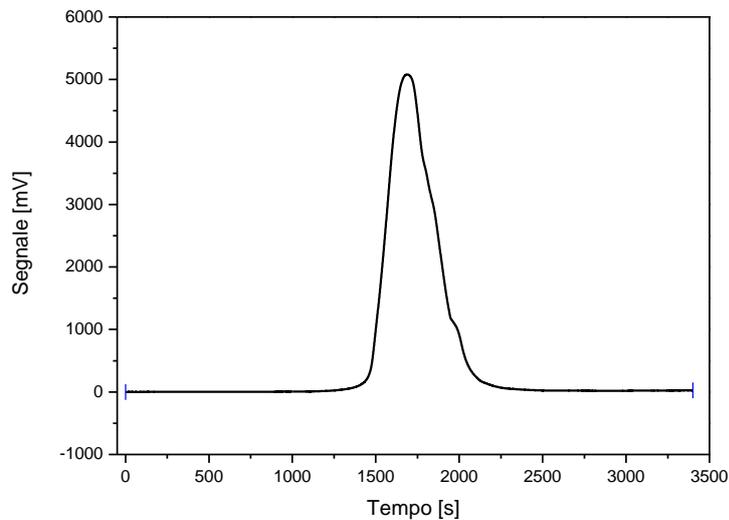


Figura 1.3: Risultati ottenuti dall'analisi TPR-H<sub>2</sub> per CuO.

### Misure termogravimetriche

L'analisi TG/DTA è stata realizzata utilizzando uno strumento EXSTAR 6300 della Seiko Instrument. La termogravimetria è una metodica analisi nella quale si effettua la registrazione continua delle variazioni di massa di un campione, in atmosfera controllata al variare della temperatura. Il risultato dell'analisi viene solitamente espresso con un termogravigramma che riporta in ascissa la temperatura o il tempo e sulle ordinate la variazione di massa come valore assoluto o percentuale. È stato investigato il range compreso fra la temperatura ambiente e 1000°C, operando in atmosfera inerte (N<sub>2</sub>).

### 1.4 EFFETTO DEI PROMOTORI

I catalizzatori a base di ferro necessitano l'aggiunta di:

- promotori chimici per garantire buone conversioni ed elevate selettività agli idrocarburi pesanti [4, 5];
- promotori strutturali per preservare la struttura evitando il sintering, migliorare l'area superficiale e la resistenza meccanica (che assume un ruolo importante specialmente quando i catalizzatori sono impiegati in reattori di tipo slurry) [4].

Nella prima parte di questo lavoro si è deciso di investigare l'effetto dell'aggiunta dei promotori valutando l'effetto sia sulle proprietà morfologiche-strutturali sia su quelle chimiche. Per tale indagine sono stati preparati tre diversi campioni:

- Catalizzatore Fe
- Catalizzatore Fe-Zn
- Catalizzatore Fe-Zn-Cu-K

I catalizzatori Fe e Fe-Zn sono stati preparati con la procedura descritta precedentemente (Par 1.2) per quanto riguarda la co-precipitazione e l'essiccamento, ma poi sono stati direttamente calcinati per 400°C per 4 ore con una scalata di 1°C/min. Diversamente il catalizzatore Fe-Zn-Cu-K è stato preparato seguendo interamente la procedura descritta.

#### 1.4.1 AREA SUPERFICIALE E DISTRIBUZIONE POROSA

Le misure di area superficiale e distribuzione porosa dei campioni ottenuti dopo l'essiccamento sono riportati in Tabella 1.1.

Catalizzatore	Fe	Fe-Zn	Fe-Zn-Cu-K
Area Superficiale [m <sup>2</sup> /g]	150	210	261
Volume poroso [cm <sup>3</sup> /g]	0.25	0.26	0.28
Diametro poroso [Å]	55	38	42

Tabella 1.1: Risultati ottenuti dalla BET per il catalizzatori essiccati.

Dai dati riportati in Tabella 1.1 si osserva che la presenza dello zinco durante la co-precipitazione incrementa notevolmente l'area superficiale. Tale effetto potrebbe essere spiegato considerando che lo zinco evita la nucleazione dei siti di ferro o durante la precipitazione o durante l'essiccamento.

La Tabella 1.2 riporta invece i risultati per i catalizzatori al termine della procedura di preparazione.

Catalizzatore	Fe	Fe-Zn	Fe-Zn-Cu-K
Area Superficiale [m <sup>2</sup> /g]	28	44	62
Volume poroso [cm <sup>3</sup> /g]	0.21	0.21	0.23
Diametro poroso [Å]	202	129	102

Tabella 1.2: Risultati ottenuti dall'analisi BET per i catalizzatori finali.

I risultati ottenuti dalla BET per i catalizzatori finali confermano il trend già riscontrato per i catalizzatori essiccati, per cui anche in questo caso la presenza dello zinco evita il sintering del ferro durante i processo termici ad alta temperatura (350-400°C). Si può concludere la presenza dello zinco ha un ruolo chiave nell'incrementare l'area superficiale e quindi diminuendo il diametro medio dei pori.

La presenza del potassio e del rame causa un ulteriore incremento dell'area superficiale.

#### 1.4.2 ANALISI XRD

In Figura 1.4 (a-c) sono riportati i risultati ottenuti dall'analisi XRD per i tre catalizzatori presi in esame. Tutti i campioni sono cristallini.

Il catalizzatore Fe (Figura 1.4-a) è costituito solo da una sola fase, l'ematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) che presenta i picchi in corrispondenza dei seguenti valori di 2-θ: 24.3°, 33.35°, 35.85°, 41.1°, 49.75°, 54.35°, 62.8° e 64.45°. Il processo di co-precipitazione e i trattamenti termici a cui è sottoposto il catalizzatore non causano alcun cambiamento del numero di ossidazione del ferro, che assume sempre il valore di +3.

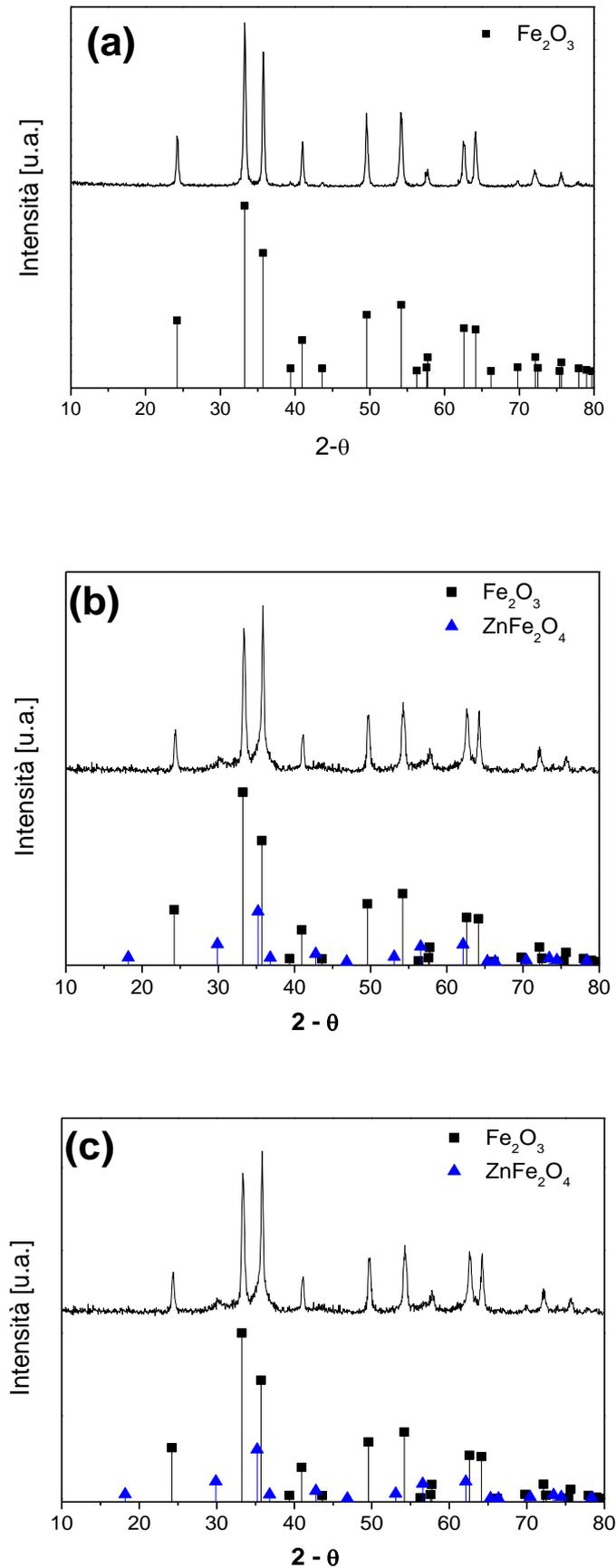


Figura 1.4: XRD per i catalizzatori: (a) Fe, (b) Fe-Zn, (c) Fe-Zn-Cu-K.

Il catalizzatori Fe-Zn e Fe-Zn-Cu-K sono costituiti da due fasi: l'ematite ( $Fe_2O_3$ ) e uno spinello misto di ossido di zinco e ferro. Infatti i diffrattogrammi di questi catalizzatori presentano anche i picchi in corrispondenza dei seguenti valori di  $2-\theta$ :  $18.17^\circ$ ,  $28.9^\circ$ ,  $35.2^\circ$ ,  $36.8^\circ$ ,  $42.8^\circ$ ,  $46.8^\circ$ ,  $53^\circ$ ,  $56.6^\circ$ ,  $62.2^\circ$ ,  $65.3^\circ$ ,  $66.3^\circ$ ,  $70.4^\circ$ ,  $73.5^\circ$ ,  $74.4^\circ$ ,  $78.3^\circ$ . Tali picchi sono associati a  $ZnFe_2O_4$ . Infine, come atteso, per il catalizzatore Fe-Zn-Cu-K non si riscontra la presenza di picchi derivanti dalla presenza di Cu e K a causa della loro bassa concentrazione.

### 1.4.3 ANALISI TPR

Gli ossidi di ferro del catalizzatore preparato sono solo i precursori della fase attiva nella sintesi di Fischer-Tropsch, per cui devono essere trasformati nella fase attiva mediante un opportuno pretrattamento. Esso consiste generalmente in una procedura di riduzione e carburazione. La fase cataliticamente attiva sembrerebbe essere infatti il carburo di ferro ( $FeC_x$ ). La carburazione avviene generalmente ad opera del CO alimentato al processo come reagente. La riduzione può essere invece indotta dallo stesso syngas o da un pretrattamento in  $H_2$  puro. Nel caso del presente progetto si è approfondito lo studio della riduzione con  $H_2$ . Il catalizzatore Fe è stato quindi sottoposto ad una TPR- $H_2$  e in Figura 1.5 è riportato il corrispettivo grafico.

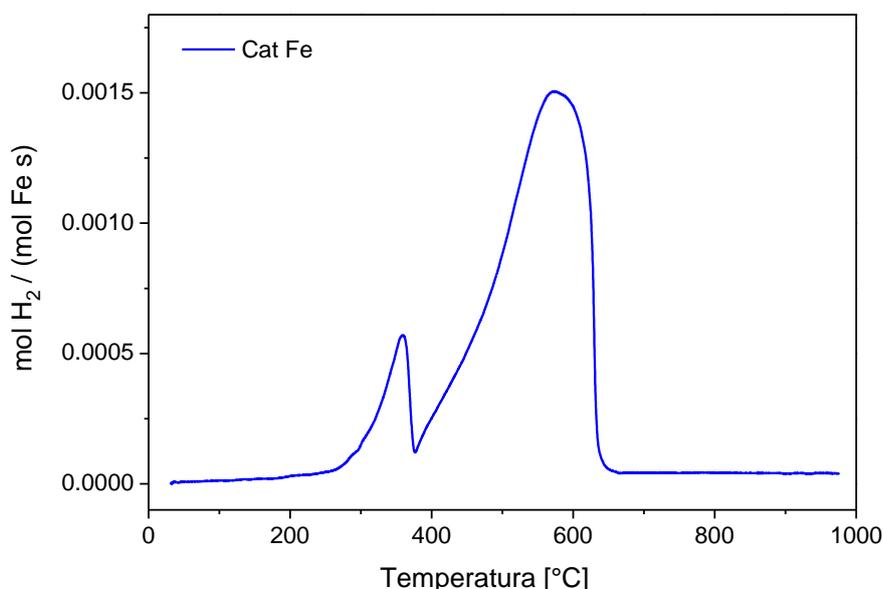


Figura 1.5: Risultati per la TPR- $H_2$  per il catalizzatore Fe.

Il grafico evidenzia la presenza di due principali picchi di riduzione. Il primo picco, con il massimo in corrispondenza ad una temperatura di  $357^\circ C$ , è stato associato alla riduzione del ferro ossido ematite (che costituisce l'unica fase presente, come evidenziato dagli XRD) a magnetite, mentre il secondo picco ad una temperatura di  $587^\circ C$  corrisponde alla riduzione della magnetite a ferro metallico. Lo schema di reazioni proposto è, quindi, il seguente:



Il meccanismo ipotizzato è poi stato verificato confrontando il rapporto teorico tra le aree del primo e del secondo picco (ottenuto dal rapporto tra l'idrogeno consumato nel primo o secondo picco e l'idrogeno consumato complessivamente secondo la stechiometria delle reazioni) con il rapporto sperimentale (ottenuto dal rapporto tra l'area sottesa al primo o secondo picco e l'area complessiva) come riportato in

Tabella 1.3. Il calcolo dell'idrogeno complessivamente consumato indica anche che il catalizzatore al termine della prova è stato completamente ridotto.

$H_2 / H_{2tot}$	1°picco	2°picco
Teorico	0.111	0.889
Sperimentale	0.123	0.876

Tabella 1.3: Confronto tra rapporto teorico e sperimentale per il catalizzatore Fe.

La stessa procedura TPR- $H_2$  è stata ripetuta anche il catalizzatore Fe-Zn ed in Figura 1.6 è riportato il profilo di riduzione ottenuto. Come per il caso del catalizzatore Fe anche il catalizzatore Fe-Zn presenta due picchi di riduzione. Il primo ha il massimo in corrispondenza di una temperatura di 345 °C, mentre il secondo a 575 °C.

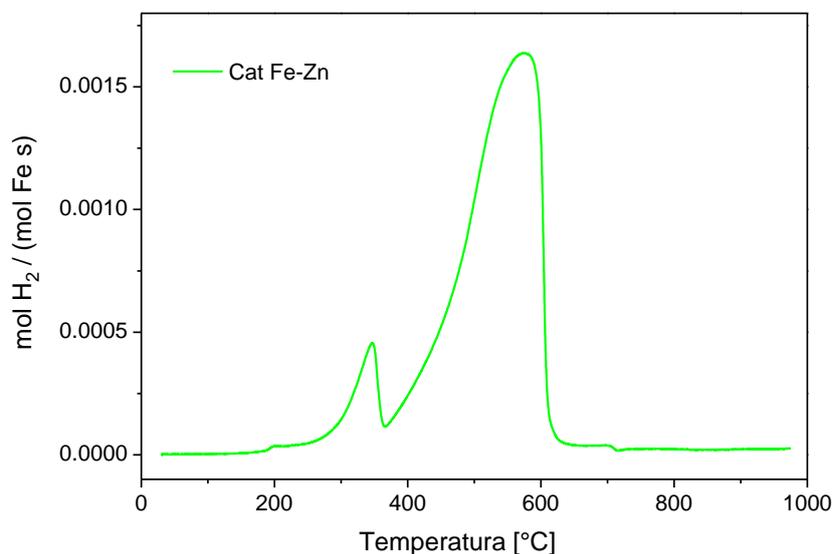
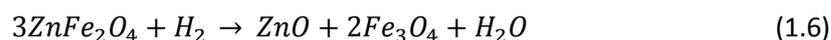


Figura 1.6: Risultati per la TPR- $H_2$  per il catalizzatore Fe-Zn.

I risultati XRD per il catalizzatore Fe-Zn mostrano la presenza sia  $Fe_2O_3$  che di  $ZnFe_2O_4$ , conseguentemente il primo picco si è ipotizzato essere associato alla riduzione di  $Fe_2O_3$  e  $ZnFe_2O_4$  a magnetite, mentre il secondo picco rappresenta la riduzione della magnetite a ferro metallico, quindi il meccanismo di riduzione proposto è il seguente:



Il meccanismo ipotizzato è ancora una volta supportato dal confronto tra il valore sperimentale e quello teorico, come riportato in Tabella 1.4.

$H_2 / H_{2tot}$	1°picco	2°picco
Teorico	0.111	0.889
Sperimentale	0.105	0.895

Tabella 1.4: Confronto tra rapporto teorico e sperimentale per il catalizzatore Fe-Zn.

Infine anche il catalizzatore Fe-Zn-Cu-K è stato sottoposto alla prova TPR-H<sub>2</sub> e il profilo di riduzione ottenuto è riportato in Figura 1.7. Per questo catalizzatore è stato ipotizzato lo stesso schema di riduzione indicato per il catalizzatore Fe-Zn, ma in tal caso è chiaramente visibile il doppio picco di riduzione a bassa temperatura associato rispettivamente alla riduzione dell'ematite e di poi di ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a magnetite, mentre il picco ad alta temperatura è stato associato alla riduzione della magnetite alla fase metallica. La validità del meccanismo è sempre verificata dal confronto tra il valore teorico e quello sperimentale (Tabella 1.5).

$H_2 / H_{2tot}$	1°picco	2°picco
teorico	0.111	0.889
sperimentale	0.125	0.875

Tabella 1.5: Confronto tra rapporto teorico e sperimentale per il catalizzatore Fe-Zn-Cu-K.

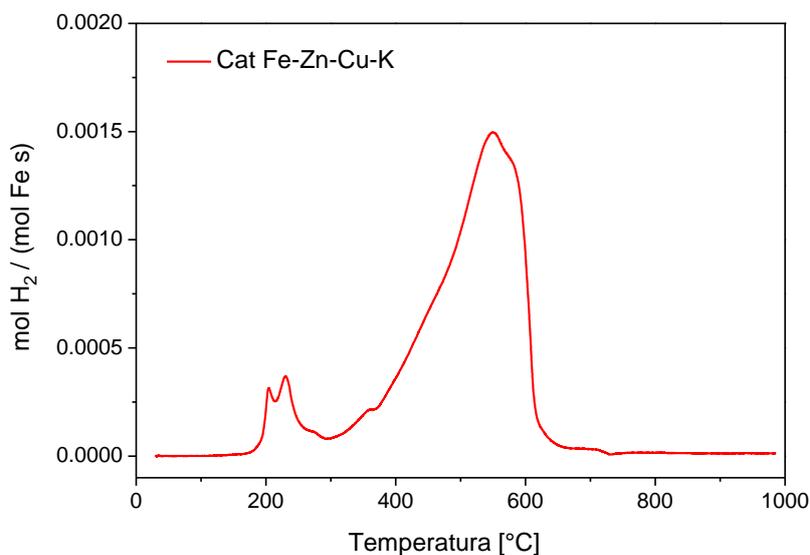


Figura 1.7: Risultati per la TPR-H<sub>2</sub> per il catalizzatore Fe-Zn-Cu-K.

Confrontando i risultati ottenuti dalle TPR-H<sub>2</sub> (Figura 1.8) si possono trarre le seguenti conclusioni:

- l'aggiunta dello zinco causa una lieve diminuzione della temperatura di riduzione;
- l'aggiunta del potassio e del rame determinano la presenza di un doppio picco a basse temperature e lo shift di quest'ultimo a una temperatura inferiore di circa 100°C.

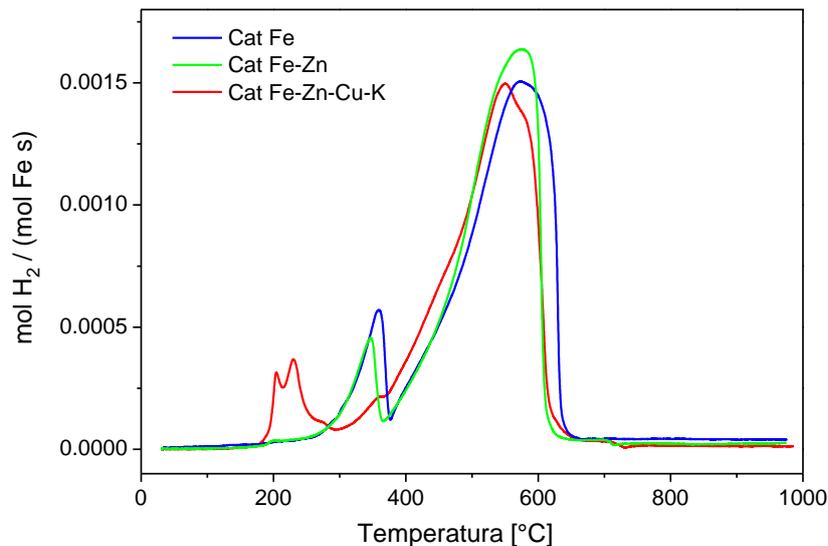


Figura 1.8: Confronto dei risultati per le TPR-H<sub>2</sub> dei catalizzatori presi in esame.

## 1.5 EFFETTO DEL TEMPO DI MATURAZIONE

In letteratura è noto che le dimensioni dei cristalliti e le fasi presenti possono essere modificate cambiando le condizioni di preparazione del catalizzatore [6] e tutto ciò potrebbe anche incidere sull'attività catalitica. Nel presente lavoro si è deciso di modificare una condizione di co-precipitazione, che potrebbe essere critica: il tempo di maturazione. Durante tale periodo, infatti, potrebbero avvenire fenomeni di ridissoluzione e riprecipitazione del solido formato durante la co-precipitazione. In questo lavoro si sono investigati tre diversi tempi: 0, 15 e 60 minuti.

### 1.5.1 AREA SUPERFICIALE E DISTRIBUZIONE POROSA

Le misure di area superficiale e distribuzione porosa per i catalizzatori preparati sono riportati nelle tabelle sottostanti (Tabelle 1.6, 1.7, 1.8). Per monitorare l'evoluzione del catalizzatore si sono effettuate le analisi morfologiche e strutturali a differenti step di preparazione, ossia per il catalizzatore essiccato (precursore dopo l'essiccamento), calcinato (che corrisponde al precursore ottenuto dopo la prima calcinazione a 350°C) e finale (che è il catalizzatore al termine di tutta la procedura di preparazione).

#### Catalizzatore essiccato

Catalizzatore	CP-0min	CP-15min	CP-60min
Area Superficiale [m <sup>2</sup> /g]	263	249	230
Volume poroso [cm <sup>3</sup> /g]	0.3	0.26	0.22
Diametro poroso [Å]	40	37	32

Tabella 1.6: Risultati ottenuti dalla BET per il catalizzatori essiccati.

L'incremento del tempo di maturazione causa una lieve diminuzione dell'area superficiale.

### Catalizzatore calcinato

Catalizzatore	CP-0min	CP-15min	CP-60min
Area Superficiale [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	160	140	119
Volume poroso [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	0.26	0.25	0.22
Diametro poroso [ $\text{\AA}$ ]	48	49	50

Tabella 1.7: Risultati ottenuti dalla BET per il catalizzatori calcinati.

### Catalizzatore finale

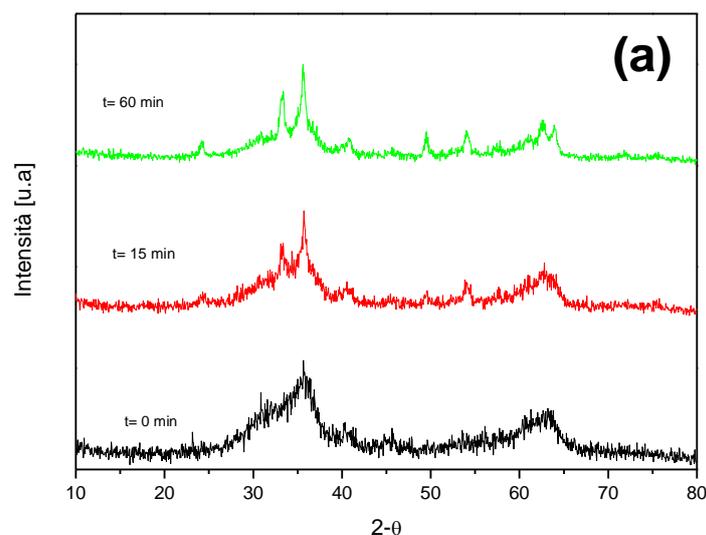
Catalizzatore	CP-0min	CP-15min	CP-60min
Area Superficiale [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	76	65	56
Volume poroso [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	0.22	0.20	0.17
Diametro poroso [ $\text{\AA}$ ]	83	83	82

Tabella 1.8: Risultati ottenuti dalla BET per il catalizzatori finali.

In tutti gli stadi della preparazione si osserva che l'incremento del tempo di maturazione causa una modesta riduzione dell'area superficiale.

### 1.5.2 ANALISI XRD

In Figura 1.8 (a-b) sono riportati gli XRD dei catalizzatori dopo la prima calcinazione. Il tempo di maturazione ha effettivamente un effetto sulla formazione della fase cristallina. Infatti, mentre il catalizzatore che è stato filtrato subito dopo il termine della co-precipitazione è amorfo, quello che è stato invecchiato per 60 minuti presenta sempre una parte di materiale amorfo, che però si accompagna ad una fase cristallina di ematite. Diversamente non si riscontrano delle differenze sostanziali causate dal tempo di maturazione sui catalizzatori finali, in quanto in questo caso gioca un ruolo predominante la calcinazione ad alta temperatura ( $400^\circ\text{C}$ ).



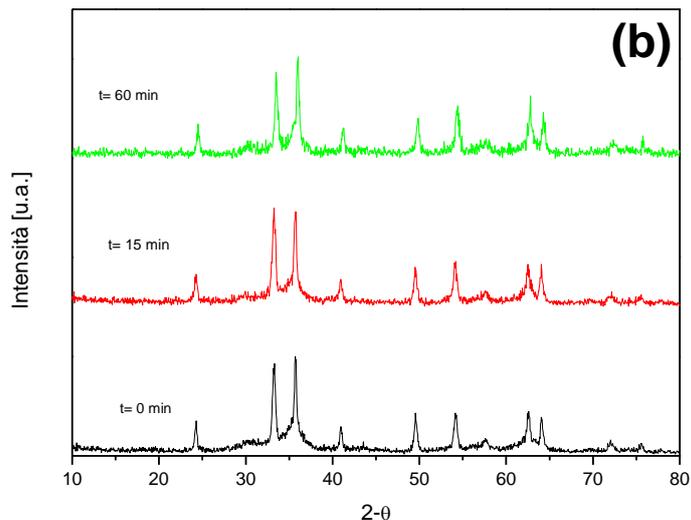


Figura 1.8: Risultati ottenuti dagli XRD: (a) Catalizzatori calcinati, (b) catalizzatori finali.

### 1.5.3 ANALISI TPR

L'analisi TPR- $H_2$  (Figura 1.9) rivela come non ci sia un sostanziale cambiamento del comportamento dei catalizzatori al variare del tempo di maturazione. Si riscontrano solo delle modeste modifiche in corrispondenza dei picchi di riduzione a bassa temperatura. Tale effetto verrà approfondito in uno studio futuro.

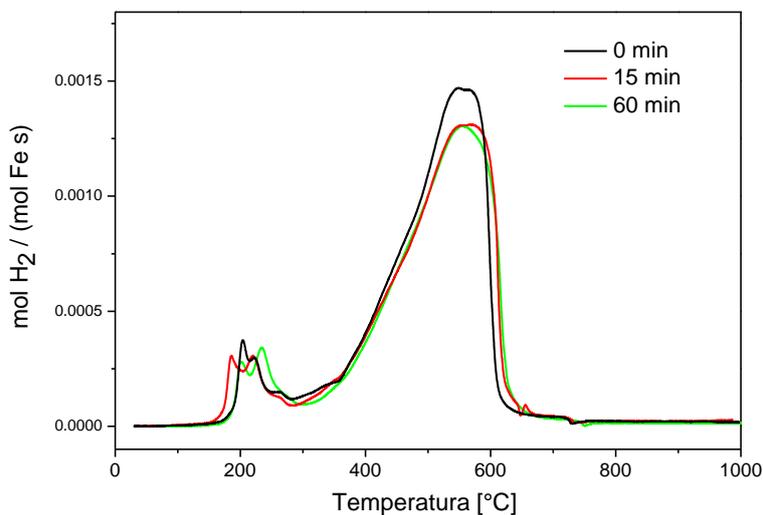


Figura 1.9: Confronto dei risultati per la TPR- $H_2$  per i catalizzatori presi in esame.

### 1.6 EFFETTO DEL pH

Un altro parametro critico della preparazione è il pH a cui è mantenuto lo slurry durante la co-precipitazione. In questo lavoro si è deciso di investigare tale effetto considerando i valori di pH di 7 e 6.

### 1.6.1 AREA SUPERFICIALE E DISTRIBUZIONE POROSA

In Tabella 1.9 sono riportati i risultati ottenuti dalla BET per il catalizzatore precipitato a pH 7 (CP-pH7) e per quello precipitato a pH 6 (CP-pH6).

Catalizzatore	CP-pH7	CP-pH6
Area Superficiale [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	62	111
Volume poroso [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	0.23	0.29
Diametro poroso [ $\text{\AA}$ ]	103	76

Tabella 1.9: Risultati ottenuti dalla BET per il catalizzatori CP-pH7 e CP-pH6.

Il catalizzatore ottenuto ad un pH pari a 6 risulta avere un'area superficiale circa doppia rispetto a quella del catalizzatore CP-pH7, conseguentemente presenta anche dei pori con un diametro inferiore causando uno shift verso sinistra della distribuzione porosa, così come si illustrato dalla Figura 1.10

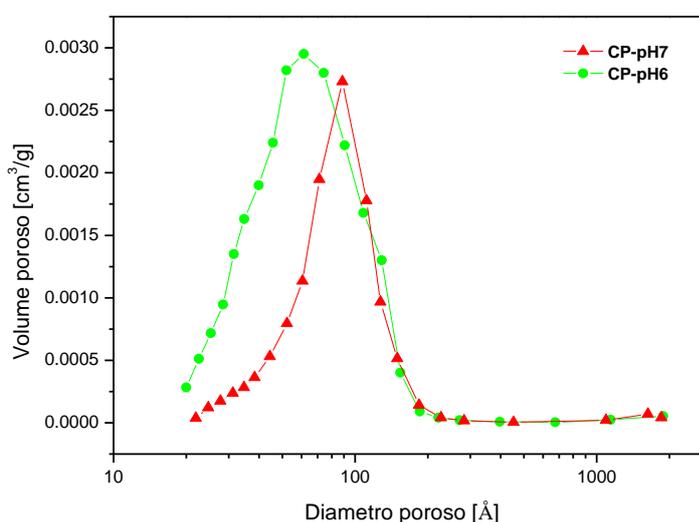


Figura 1.10: Distribuzione porosa per i catalizzatori CP-pH7 e CP-pH6.

### 1.6.2 ANALISI XRD

Per identificare le fasi presenti nei catalizzatori preparati questi sono stati caratterizzati con i raggi X. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 1.11. Il catalizzatore CP-pH7 è cristallino e le fasi presenti sono rispettivamente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Diversamente il catalizzatore CP-pH6 è amorfo, questo spiega l'elevata area superficiale. Il pH di co-precipitazione sembra dunque giocare un ruolo fondamentale nella formazione della fase cristallina del catalizzatore.

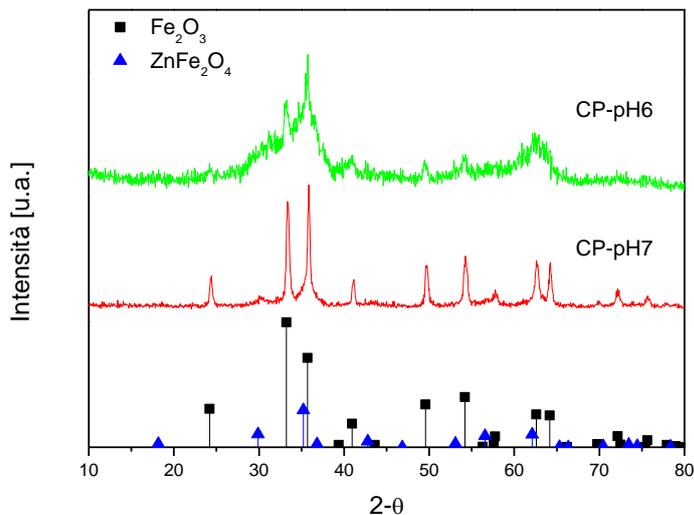
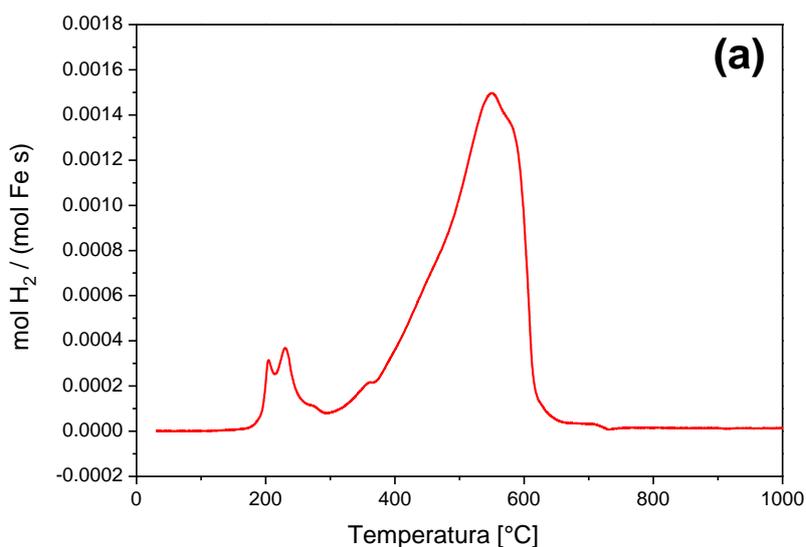


Figura 1.11: Risultati degli XRD per i catalizzatori CP-pH7 e CP-pH6.

### 1.6.3 ANALISI TPR

In Figura 1.12 sono riportati i grafici relativi alla analisi TPR in idrogeno condotti sui due campioni presi in esame.

Mentre ad alte temperature i catalizzatori CP-pH7 e CP-pH6 si comportano nello stesso identico modo, a bassa temperatura per il catalizzatore CP-pH6 si osserva la presenza di un solo picco, molto probabilmente associato al fatto che in una caso il composto è amorfo, mentre i due picchi del catalizzatore CP-pH7 sono associati alle due fasi cristalline ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ).



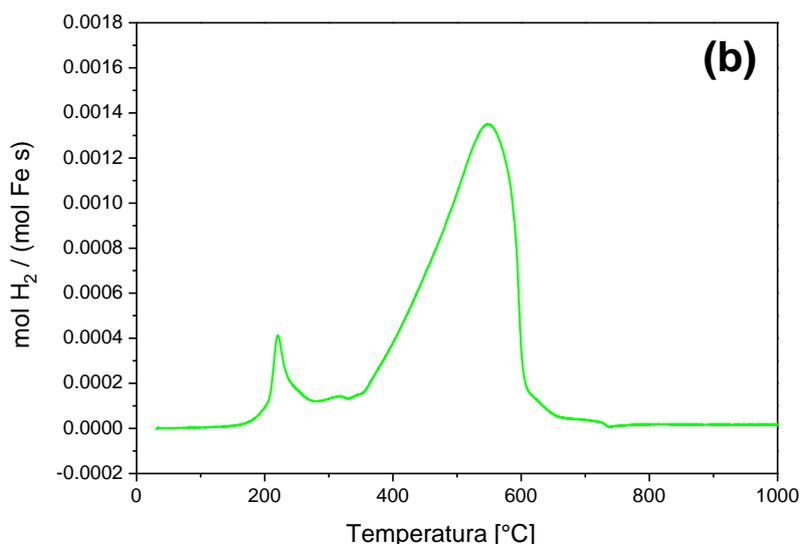
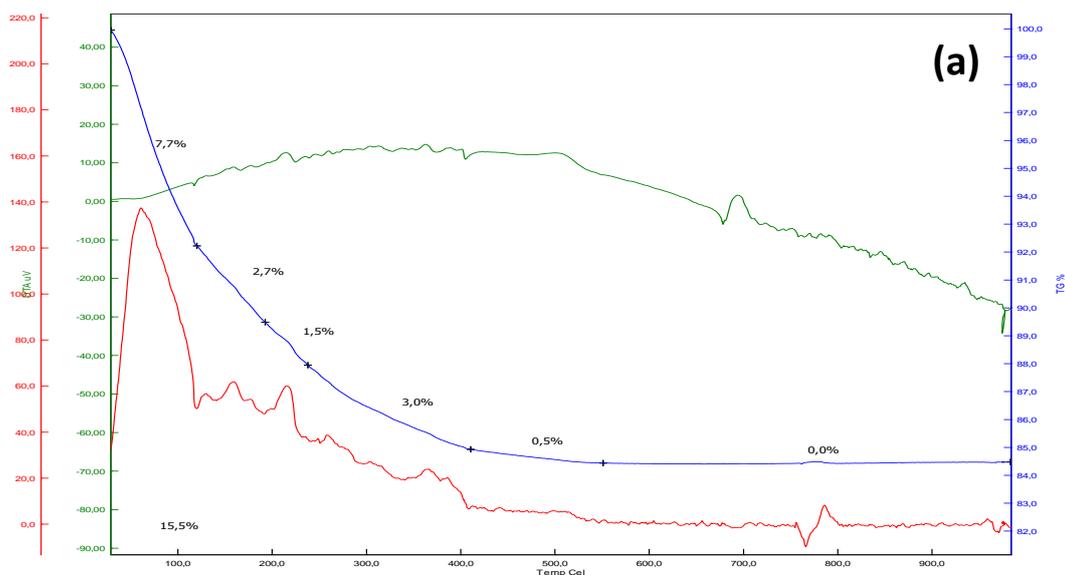


Figura 1.12: Risultati della TPR-H<sub>2</sub>: (a) catalizzatore CP-pH7, (b) catalizzatore CP-pH6.

#### 1.6.4 ANALISI TG/DTA

Nella Figura 1.13 (a-b) sono riportati i diagrammi ottenuti dall'analisi TG/DTA. Dalla Figura 1.12 (a) è possibile notare che c'è una prima variazione del peso del campione pari al 7.7% a temperature inferiori ai 150°C associata alla perdita d'acqua assorbitasi sul catalizzatore a seguito del suo contatto con l'aria; tra 150 e 400°C una seconda perdita di peso pari al 6.7% dovuta, molto probabilmente, alla decomposizione dei nitrati non completamente rimossi durante le operazioni di lavaggio. Dopo i 400°C non riscontra più alcuna variazione significativa di peso. Dalla figura 1.13 (b) si osserva come vi sia una prima perdita di peso pari al 8.7% associata sempre alla perdita d'acqua e una seconda perdita pari al 4.8% per la decomposizione dei nitrati.



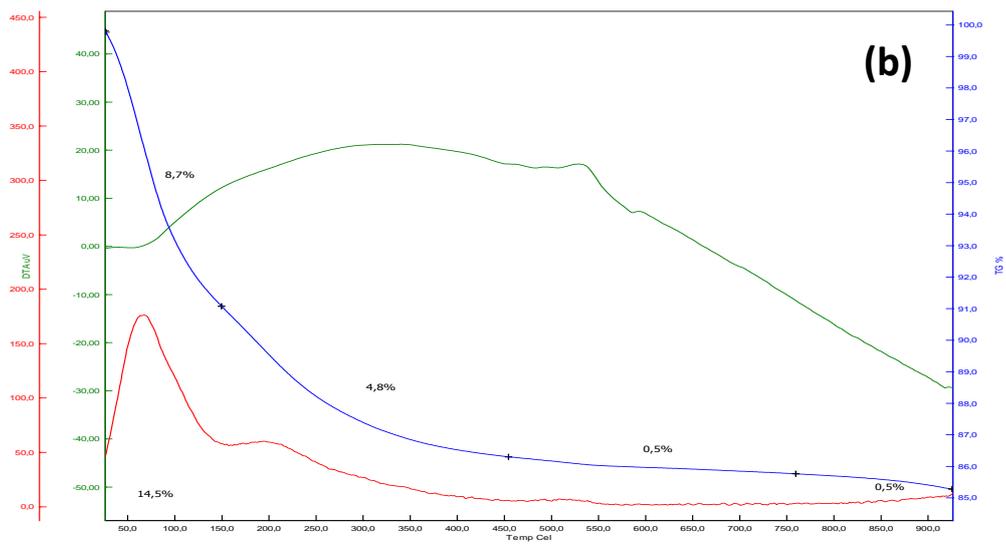


Figura 1.13: Risultati della TG/DTA: (a) catalizzatore CP-pH7, (b) catalizzatore CP-pH6.

## TASK 2

### *Prove di attività catalitica su scala di laboratorio*

#### 2.1 INTRODUZIONE

Nel capitolo precedente è stata sottolineata l'importanza della presenza dei promotori nella formulazione dei catalizzatori a base di ferro per la sintesi di Fischer-Tropsch in quanto questi migliorano sia le proprietà morfologiche, incrementando l'area superficiale, sia quelle chimiche, abbassando le temperature a cui avvengono i processi di riduzione. Gli studi sul catalizzatore completo Fe-Zn-Cu-K hanno peraltro evidenziato come il pH giochi un ruolo chiave per quanto riguarda le proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori. In questo lavoro si è deciso di testare i catalizzatori CP-pH7 e CP-pH6, preparati come riportato nel Task 1, per valutare la loro attività e stabilità.

Nel seguente capitolo verrà descritto l'impianto di laboratorio utilizzato per la raccolta dei dati sperimentali, operante presso i laboratori del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano, e i risultati ottenuti dal testing dei sistemi catalitici.

#### 2.2 PROCEDURE SPERIMENTALI

##### 2.2.1 LAYOUT DI IMPIANTO

L'attività e la stabilità dei suddetti catalizzatori sono state valutate mediante la raccolta di dati sperimentali in un impianto di laboratorio presente presso i locali bunker del laboratorio di catalisi e processi catalitici del Politecnico di Milano. Tale impianto può essere schematicamente suddiviso in sei zone:

1. *zona di alimentazione dei reagenti;*
2. *zona di miscelazione e purificazione dei reagenti;*
3. *zona di reazione;*
4. *zona di raccolta dei prodotti condensabili;*
5. *zona di depressurizzazione e totalizzazione del flusso di incondensabili uscente;*
6. *zona di analisi on-line dei prodotti incondensabili.*

La *prima zona* è costituita da tre linee indipendenti attraverso le quali sono alimentati all'impianto i reagenti in fase gas. Esse permettono di alimentare indipendentemente il gas di sintesi, il monossido di carbonio e l'azoto, in modo da raggiungere il rapporto  $H_2/CO$  desiderato. Le tre linee gas sono simili fra loro e ciascuna di esse è dotata di un regolatore di portata (mass flow controller, Brooks Instrument mod. 5850S).

Le linee di alimentazione di CO e syngas, identiche alla linea di  $N_2$  per la presenza a monte e a valle del regolatore di flusso di manometri di media pressione, differiscono da essa per due aspetti fondamentali. Il primo è la presenza, poco dopo le bombole, prima di entrare nel bunker e prima e dopo i regolatori di flusso, di elettrovalvole attuate in grado, in situazioni di emergenza, di chiudere istantaneamente il flusso di gas verso l'impianto ed isolare in compartimenti stagni le tubazioni contenenti gas, limitando al massimo eventuali fughe di gas. Il secondo è la presenza, sulla linea dell'azoto, di un by-pass del regolatore di flusso, apribile mediante un'elettrovalvola attuata laddove, in situazioni di emergenza, vi sia la necessità di alimentare elevati flussi di inerte in breve tempo.

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

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

Il reattore a letto fisso è il cuore dell’impianto. Esso, costituito da un tubo in acciaio avente diametro esterno di 18 mm, spessore 2.5 mm e lunghezza 85.6 cm (Figura 2.1). Entro la zona centrale del reattore è caricato il catalizzatore in polvere, mantenuto nella corretta posizione da opportuni corpi di riempimento.

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

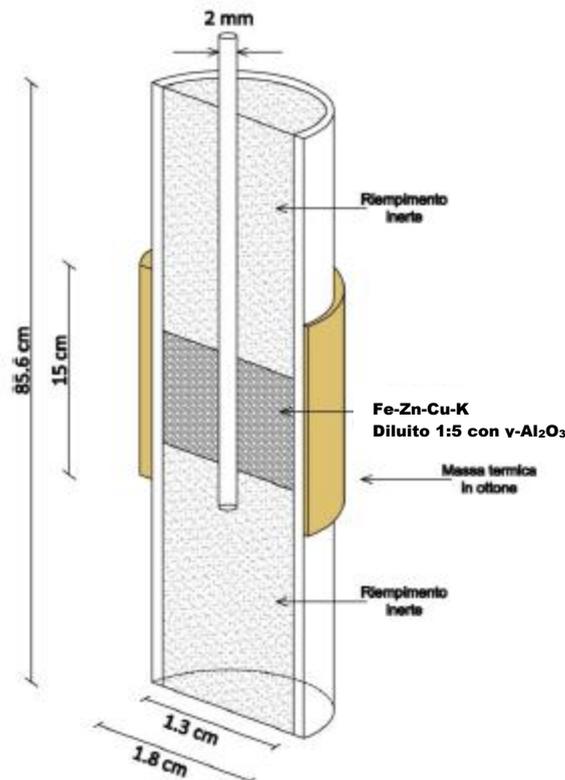


Figura 2.1: Schematizzazione del reattore.

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

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

permettere la verifica del profilo termico del letto catalitico senza influenzare il controllo, è possibile impostare temporaneamente tale controllo in modo che la variabile controllata sia la temperatura della zona centrale del forno.

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

La prima linea è quella principale, attraverso la quale fluiscono i prodotti ed i gas non reagiti durante la normale marcia dell'impianto. Essa conduce i gas e i liquidi uscenti dal reattore in un serbatoio coibentato, mantenuto alla temperatura di 110°C, all'interno del quale vengono accumulati e raccolti gli idrocarburi più pesanti (cere) e parte della fase acquosa. Da qui i rimanenti prodotti gassosi raggiungono un secondo serbatoio refrigerato a circa 0°C, dove sono condensate la restante fase acquosa e la fase idrocarburica leggera (costituita principalmente da benzine e diesel).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 2.2.2 CARICAMENTO DEL REATTORE

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

Vengono pesati 2 g di catalizzatore che vengono caricati previa diluizione 1:5 in volume con  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'allumina ha lo scopo di realizzare un miglior controllo del profilo di temperatura. In questo modo, infatti, la generazione di calore viene ripartita su una quantità maggiore di letto, spianando i gradienti termici e realizzando un profilo il più isoterma possibile.

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

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

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

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

La Figura 2.2 riporta una schematizzazione del tubo di reazione evidenziando la posizione dello strato catalitico e la presenza del riempimento inerte.

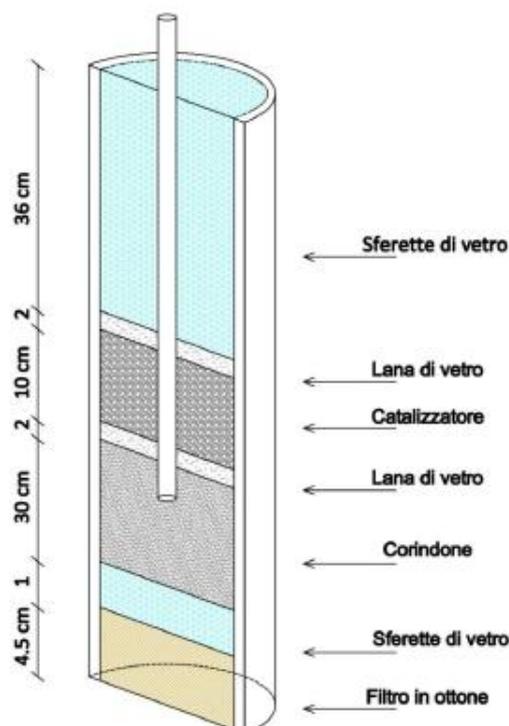


Figura 2.2: Schematizzazione del riempimento del reattore.

### 2.2.3 PROVA DI TENUTA

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

Punto critico dell'intera prova di tenuta è rappresentato dal reattore, il quale viene sconnesso e riconnesso alle linee dell'impianto ogni qual volta si procede con una nuova campagna. La prova di tenuta viene realizzata mantenendo l'impianto in pressione statica di inerte ( $N_2$ ) 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.

### 2.2.4 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  $12\text{ NI/h}$  di syngas, corrispondenti ad una GHSV di  $6\text{ NI/h/g}_{cat}$ . Una volta raggiunti i set point è stata impostata una prima scalata di temperatura di  $0.167\text{ }^\circ C/s$  da temperatura ambiente fino a  $150^\circ C$  e poi una seconda scalata di temperatura di  $0.017^\circ C/s$  da  $150^\circ C$  a  $270^\circ C$ : il reattore ha raggiunto pertanto tale temperatura in  $2\text{h } 15'$ . La temperatura di  $270^\circ C$  è stata mantenuta costante per circa  $1\text{h}$ . Trascorso questo periodo di tempo, il sistema è stato raffreddato a  $220^\circ C$  in  $30\text{ min}$ .

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

Il primo passaggio è consistito nella pressurizzazione dell'impianto fino al valore di  $30\text{ bar}$ . Si è proceduto gradualmente (per circa  $3\text{ h}$ ) 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. A questo momento corrisponde l'inizio della prima prova della serie.

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

### 2.2.5 PRELIEVO DEI PRODOTTI E ANALISI CROMATOGRAFICHE

I prodotti vengono prelevati giornalmente seguendo la procedura sperimentale elencata nella Tabella 2.1. Con le operazioni 7 e 8 ha inizio una nuova prova. I prodotti scaricati vengono separati, pesati e sottoposti ad analisi gascromatografica, quindi stoccati in appositi vials. Durante le operazioni di prelievo è consigliabile la momentanea disattivazione dell'allarme di fuga CO onde evitare l'innesco della procedura di interblocco in caso di perdita di gas.

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

Tabella 2.1: Procedura per il prelievo dei prodotti.

L'impianto genera una grande varietà di prodotti tra cui idrocarburi paraffinici a catena lineare da C<sub>1</sub> a C<sub>60</sub>, olefine, alcoli ed acqua. Inoltre la corrente uscente dal reattore contiene, in proporzione variabile in ragione delle condizioni operative, syngas non reagito e biossido di carbonio.

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

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

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

#### 2.2.5.1 Analisi on-line

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

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

- **Colonna a setacci molecolari.** La colonna, di tipo impaccato, è costituita da un tubo in acciaio da 1/8 di pollice e 3 m di lunghezza avvolto su se stesso e da un riempimento di setacci molecolari da 5 Å. La colonna è termostata mediante una calza riscaldante a 80°C.
- **Colonna Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-plot.** La colonna, di tipo capillare, è costituita da un tubo da 0.53 mm e 30 m di lunghezza internamente rivestita con allumina deattivata. Tale colonna è inserita nel forno del gascromatografo.

- *Colonna porapak.* La colonna, di tipo impaccato, presenta una lunghezza di 3 m e caratteristiche analoghe alla setacci molecolari fatta eccezione per il riempimento, di tipo Porapak Q. Tale colonna è inserita nel forno del gascromatografo.

Il gascromatografo è dotato di un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID, Flame Ionization Detector) e di un rivelatore a termoconduttività (TCD, Thermal Conductivity Detector). Al rivelatore TCD sono collegate le colonne setacci molecolari e la colonna Porapak mentre al FID è collegata la sola colonna  $Al_2O_3$ -plot. Si riportano di seguito i cromatogrammi tipo che si ottengono con le tre colonne di analisi (Figure 2.3, 2.4 e 2.5).

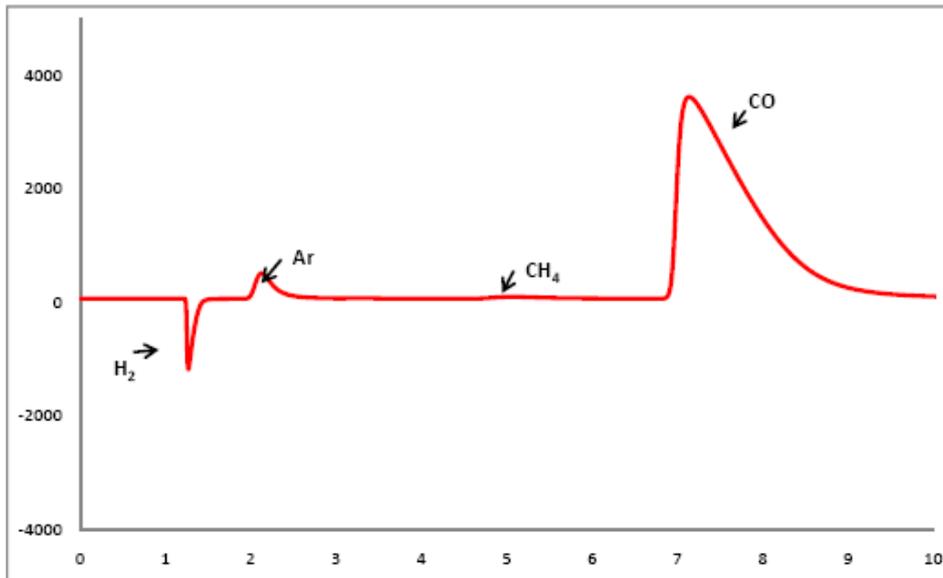


Figura 2.3: Cromatogramma ottenuto con la colonna setacci.

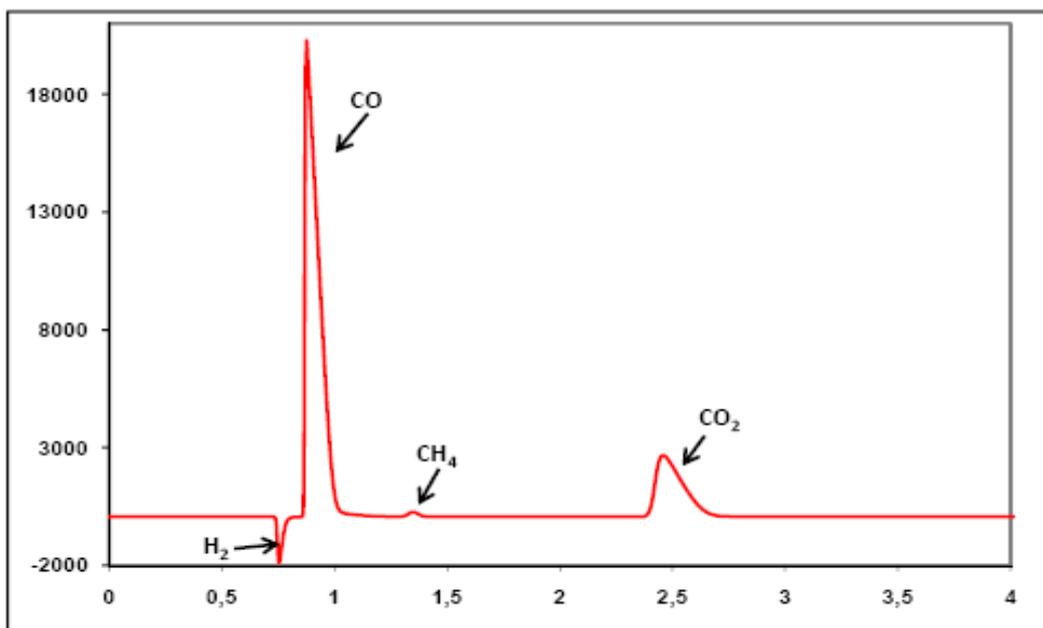


Figura 2.4: Cromatogramma ottenuto con la colonna porapak.

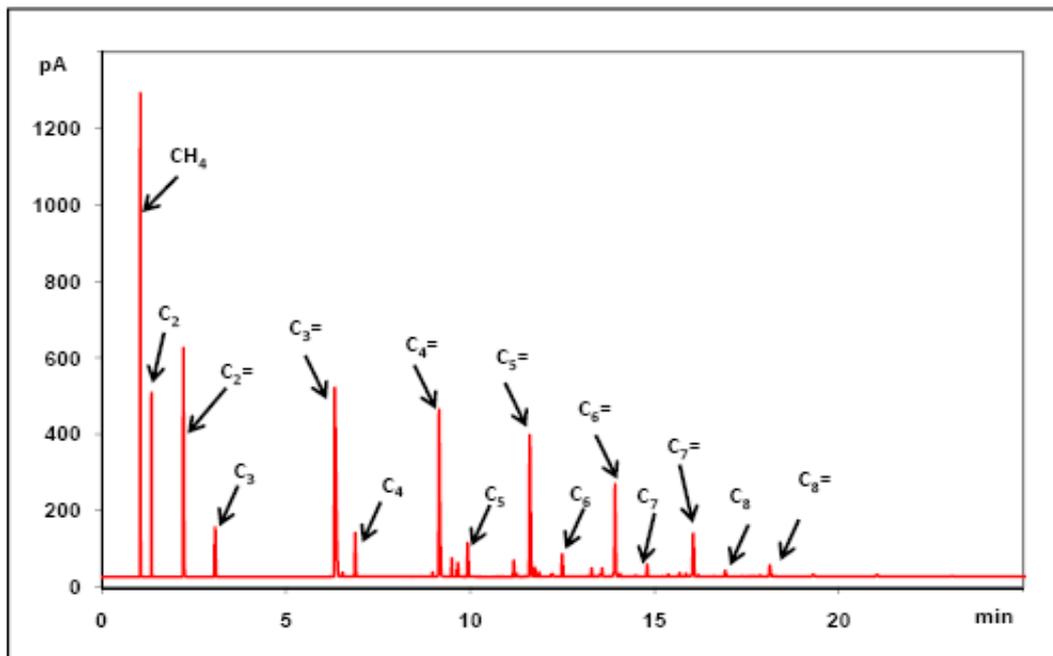


Figura 2.5: Cromatogramma ottenuto con la colonna Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

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

Parametro importante è il fattore di risposta di ciascuna specie, valutato giornalmente analizzando una miscela di gas a composizione nota e certificata. Tale parametro consente infatti di trarre dall'area di ogni picco le informazioni necessarie alla valutazione della concentrazione e quindi della portata. L'argon, identificato dalla colonna setacci molecolari, viene alimentato all'impianto unitamente alla corrente di syngas. Il ruolo di tale inerte è quello di tracciante, ovvero di specie di riferimento rispetto a cui valutare le portate dei singoli gas in uscita.

#### 2.2.5.2 Analisi off-line

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

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

- *Fase acquosa.* La fase acquosa è costituita da ossigenati dispersi in matrice acquosa. Poiché l'acqua non è identificabile con rivelatore tipo FID è necessario preparare il campione introducendo uno standard interno. Lo standard impiegato è l'acetonitrile in quanto genera un picco facilmente integrabile e non interferisce con quello degli alcoli. Si aggiunge quindi CH<sub>3</sub>CN in quantità di 2 µl/g di soluzione acquosa da analizzare e si iniettano 1.4 µl della soluzione ottenuta in colonna.

- *Fase organica.* Si inietta in colonna circa 1  $\mu\text{l}$  di soluzione e non è necessario introdurre uno standard.
  - *Cere.* Le cere, una volta estratte, si presentano in fase solida che deve quindi essere disciolta per poter essere iniettata. La procedura prevede la dissoluzione del campione in solfuro di carbonio ( $\text{CS}_2$ ) e l'iniezione di 0.5  $\mu\text{l}$  di soluzione.

Si riportano di seguito i cromatogrammi tipo che si ottengono con le tre colonne di analisi (Figure 2.6, 2.7, 2.8).

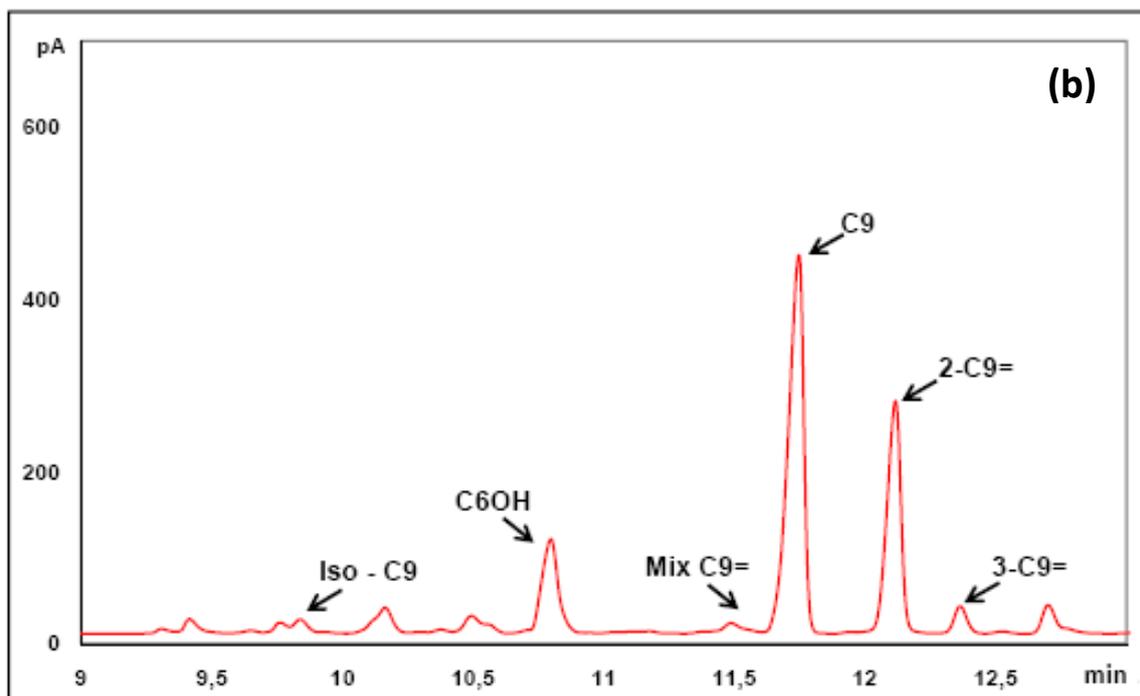
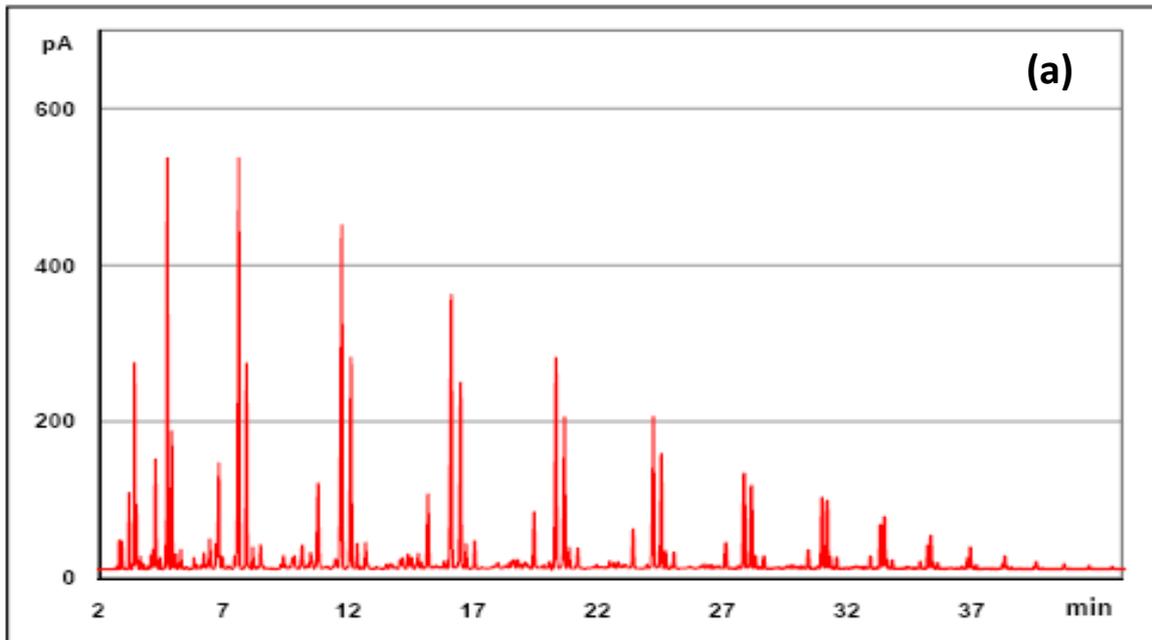


Figura 2.6: Cromatogramma ottenuto nell'analisi della fase organica (a) e un suo particolare (b).

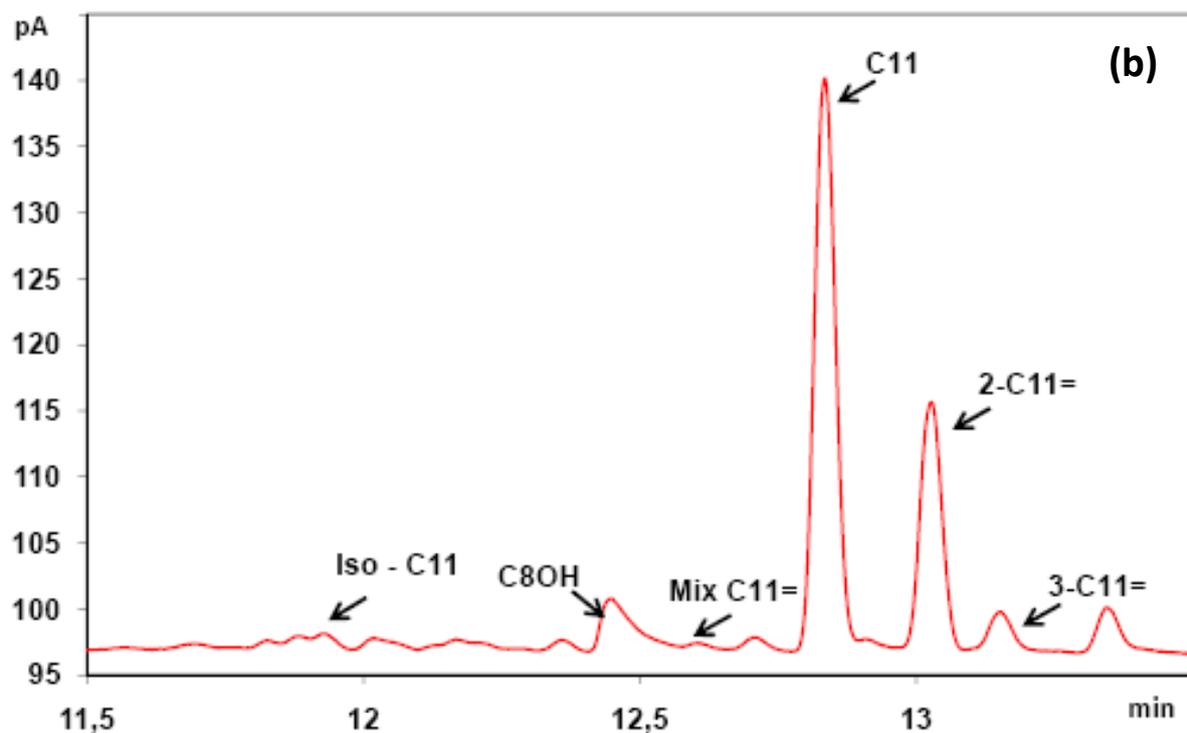
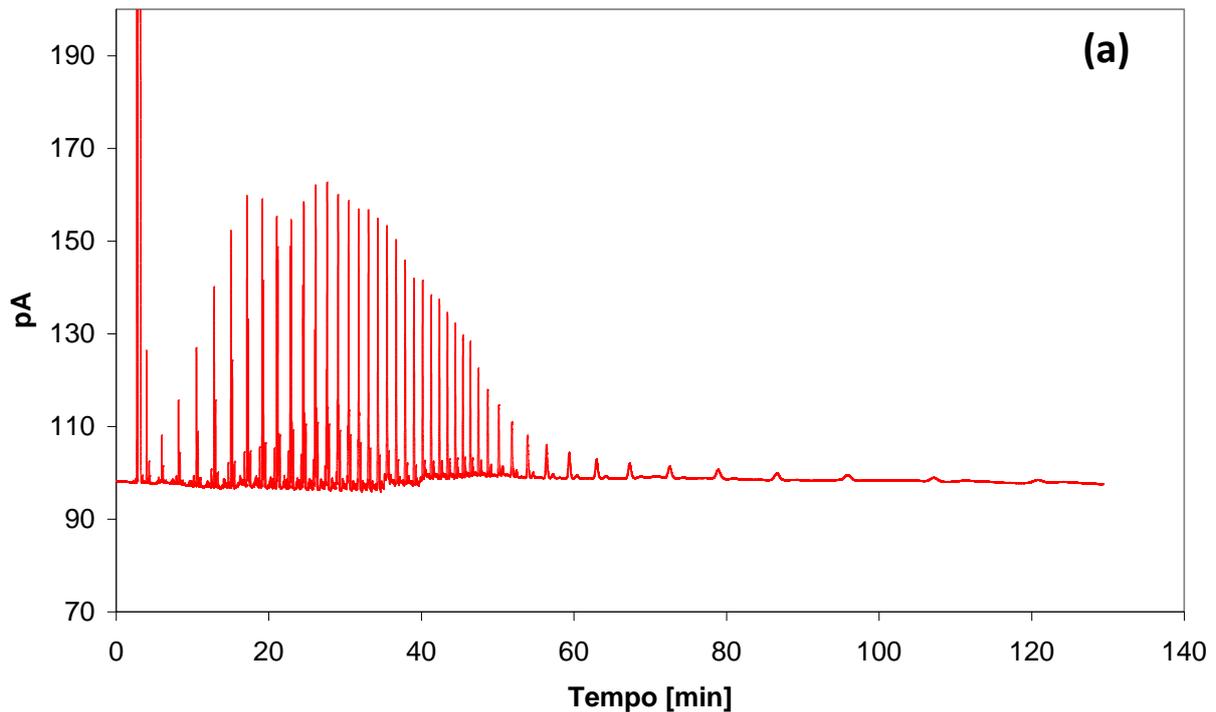


Figura 2.7: Cromatogramma ottenuto nell'analisi delle cere (a) e un suo particolare (b).

Come si può osservare dai particolari delle Figure 2.6 e 2.7, l'uscita delle diverse specie idrocarburiche avviene sempre nello stesso modo: prima di tutto esce la specie iso della paraffina, poi una miscela di olefine, a seguire la n-paraffina e successivamente la 2- e la 3-olefina. Tra le prime due si ha l'uscita dell'alcool corrispondente all'idrocarburo con 3 atomi di carbonio in meno.

La fase acquosa è costituita solamente da composti ossigenati. Le specie identificate sono: alcoli (specie prevalenti), aldeidi, chetoni ed acidi. In Figura 2.8 è riportato il cromatogramma della fase acquosa e un particolare dello spettro compreso tra  $C_3$  e  $C_4$ .

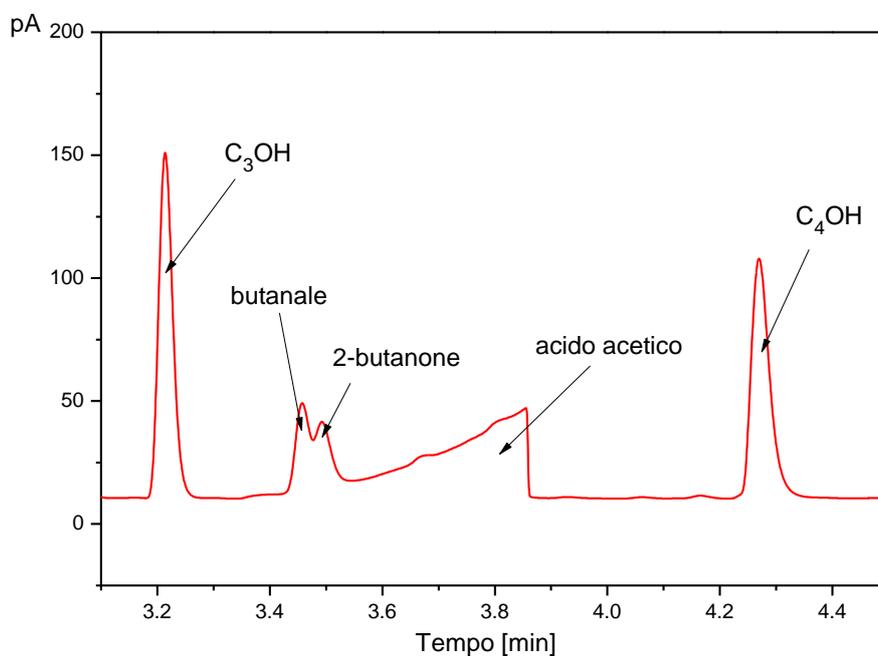
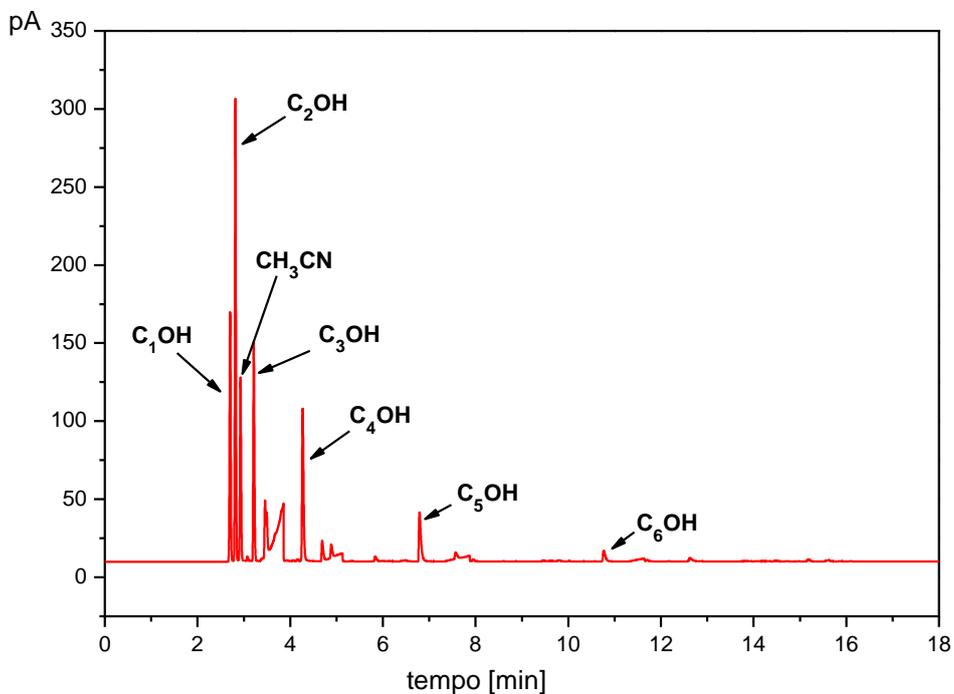


Figura 2.8: Cromatogramma ottenuto nell'analisi della fase acquosa (a) e un suo particolare (b).

L'identificazione del componente corrispondente a ciascun picco è stata fatta attraverso l'ausilio di un sistema GC-MS.

Le specie quindi identificate nelle fasi gas, liquida e solida sono riassunti in Tabella 2.2.

FASE	$\alpha$ -olefine	$\beta$ -olefine	Paraffine	Ossigenati	Altro
Gas di coda	C <sub>1</sub> -C <sub>9</sub>	-	C <sub>1</sub> -C <sub>9</sub>	-	CO, CO <sub>2</sub> , Ar, H <sub>2</sub>
Liquida organica	C <sub>5</sub> -C <sub>17</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>13</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>26</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>13</sub>	-
Liquida acquosa	-	-	-	C <sub>1</sub> -C <sub>7</sub>	-
Cere	C <sub>6</sub> -C <sub>25</sub>	-	C <sub>6</sub> -C <sub>49</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>19</sub>	-

Tabella 2.2: Specie identificate nelle diverse fasi.

## 2.2.6 RISULTATI PER IL CATALIZZATORE CP-pH7

In questo paragrafo sono riportati i risultati ottenuti nella marcia eseguita con il catalizzatore CP-pH7 caratterizzato ed esercito come descritto nei precedenti paragrafi.

Allo scopo di monitorare la stabilità del catalizzatore è stata replicata a diversi tempi di marcia una prova nelle seguenti condizioni, definite standard:

- T = 220°C
- P = 30 bar
- GHSV = 6000 Ncm<sup>3</sup>/h/g<sub>cat</sub>
- H<sub>2</sub>/CO<sub>in</sub> = 2

Nella seguente tabella sono riportati le condizioni operative e i dati relative alla conversione e al bilancio al carbonio dei punti sperimentali raccolti in questa campagna di prove (Tabella 2.3).

Prova	T.o.S [h]	T [°C]	P [bar]	Rapporto H <sub>2</sub> /CO	GHSV [cm <sup>3</sup> /(h·g <sub>cat</sub> )]	X <sub>CO</sub> [%]	Bilancio C
FTP76-02	27	220	30	2.05	6000	35.6	0.96
FTP76-03	49	220	30	2.05	6000	31.88	0.99
FTP76-05	119	220	30	2.17	6000	27.63	1.07
FTP76-07	143	220	30	2.17	6000	26.63	1.12
FTP76-09	168	220	30	2.17	6000	25.41	0.99
FTP76-10	191	220	30	2	8870	14.91	0.94
FTP76-12	218	220	30	2	8870	14.25	1.06
FTP76-14	290	220	30	2	8870	13.69	1.18
FTP76-15	311	220	30	2	6000	21.84	1.03
FTP76-17	335	220	30	2	6000	22.62	0.97
FTP76-18	360	220	15	2	6000	14.41	1.09
FTP76-20	384	220	15	2	6000	14.62	1.03

Tabella 2.3: Condizioni operative, conversione del CO e bilancio al carbonio dei punti sperimentali.

Il bilancio al carbonio è calcolato come il rapporto tra moli di carbonio prodotte e le moli di carbonio convertite. Tale parametro viene impiegato per valutare *ex-post* la bontà dei dati raccolti.

### 2.2.6.1 Attività e stabilità del sistema catalitico

Un parametro fondamentale per la marcia di impianto industriale è la stabilità del catalizzatore. Infatti il catalizzatore impiegato potrebbe subire una certa disattivazione con il tempo di marcia (T.o.S) per cui diventa importante monitorare l'andamento della conversione del CO nel tempo. L'evoluzione della conversione del CO con il T.o.S. per il catalizzatore CP-pH7 è riportata in Figura 2.9.

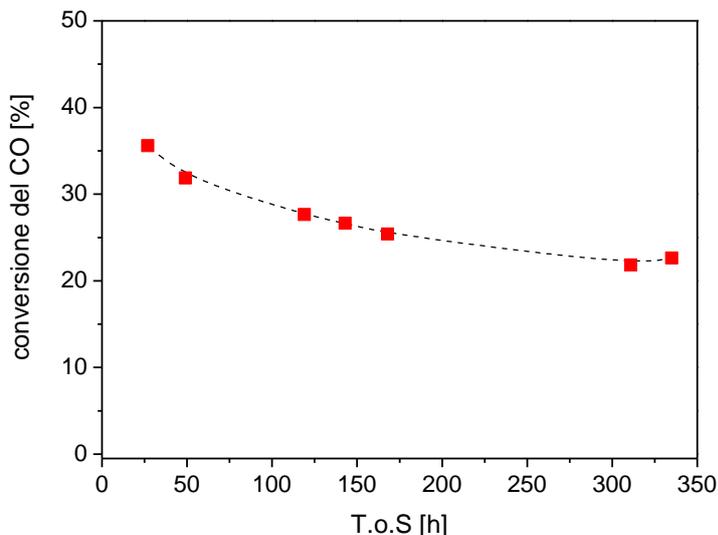


Figura 2.9: Conversione del CO in funzione del T.o.S.

La conversione del CO subisce un progressivo calo nelle prime 150-200 ore di marcia per approssimare poi un andamento asintotico fino al termine della marcia.

Altri due parametri che devono essere monitorati sono sia la selettività a metano e quella all'anidride carbonica (Figura 2.10).

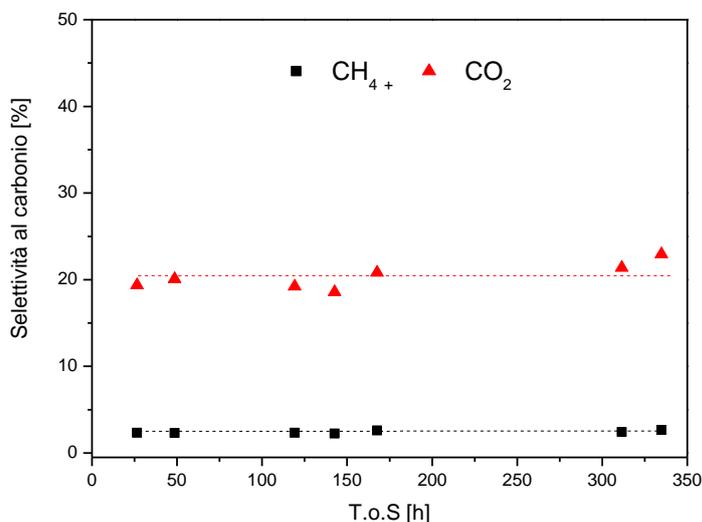


Figura 2.10: Selettività al carbonio per CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> in funzione del T.o.S.

La selettività a CH<sub>4</sub> risulta essere indipendente dal T.o.S. ed assume un valore medio del 2.5%, mentre la selettività a CO<sub>2</sub> ha un valore medio del 21% .

Come precisato in precedenza, oltre ai gas prodotti vengono anche analizzate le specie in fase condensata per cui è possibile quantificare la selettività agli idrocarburi C<sub>5+</sub>, che risulta essere superiore al 50% (di cui un 16% sono idrocarburi C<sub>25+</sub>), mentre quella degli ossigenati assume un valore del 7% (Figura 2.11).

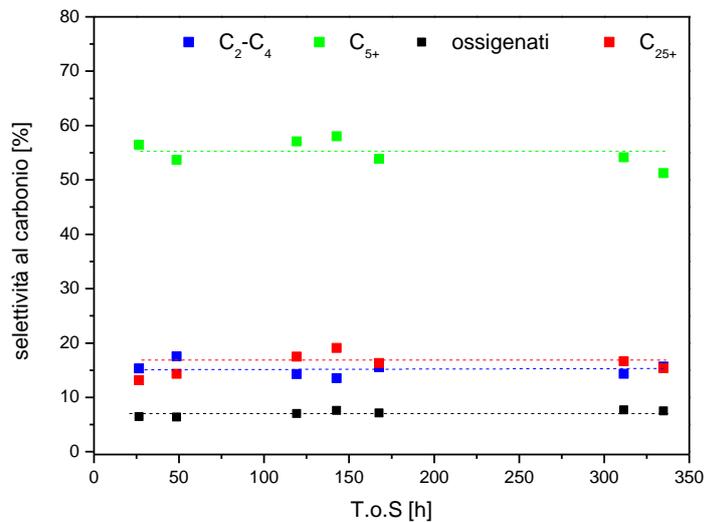


Figura 2.11: Selettività al carbonio per C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoli, C<sub>5+</sub>, C<sub>25+</sub> in funzione del T.o.S.

Note le selettività di tutti gli idrocarburi presenti è possibile diagrammare la distribuzione ASF tipica della sintesi di Fischer-Tropsch (Figura 2.12).

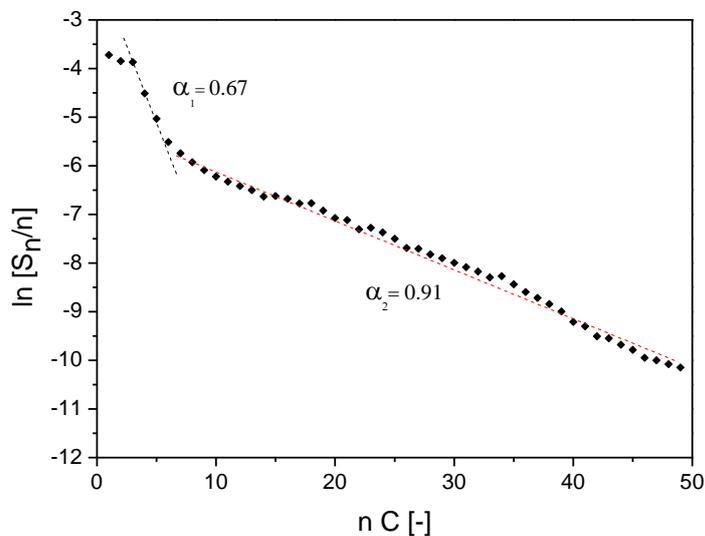


Figura 2.12: Distribuzione ASF degli idrocarburi totali.

Dalla Figura 2.12 si osserva come i prodotti seguano la distribuzione ASF con una doppia probabilità di crescita  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , assumendo rispettivamente i valori di 0.67 e 0.91. Il cambiamento della pendenza avviene in corrispondenza del idrocarburi C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>. Inoltre nella distribuzione dei prodotti sono presenti due deviazioni legate al metano e all'idrocarburo C<sub>2</sub>, che hanno una selettività minore di quanto previsto dalla parte della curva a pendenza  $\alpha_1$ .

La distribuzione ASF risulta essere indipendente dal tempo di marcia come riportato nel grafico in Figura 2.13.

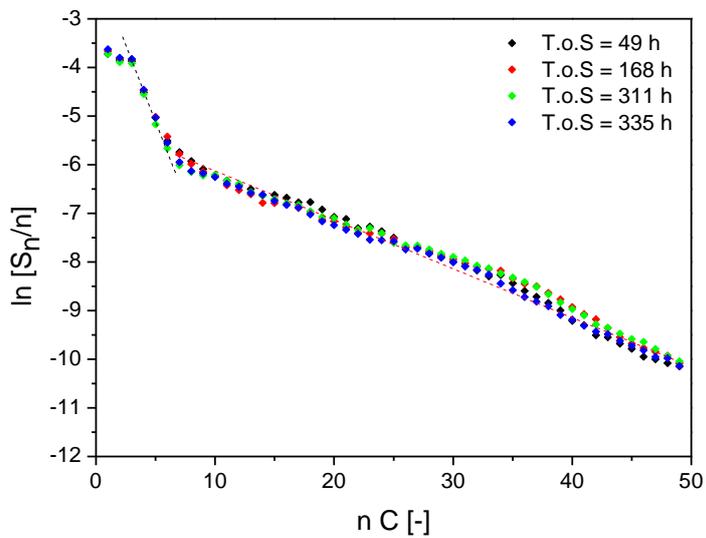


Figura 2.13: Distribuzione ASF degli idrocarburi totali a diversi T.o.S.

### 2.2.7 RISULTATI PER IL CATALIZZATORE CP-pH6

Il catalizzatore CP-pH6 è stato attivato e testato nelle medesime condizioni del catalizzatore CP-pH7, ma non si è riscontrata alcuna attività catalitica. Tale effetto potrebbe essere spiegato considerando l'assenza in questo catalizzatore di una fase cristallina, che avrebbe quindi un ruolo chiave nella reazione di Fischer-Tropsch. Sono comunque necessarie ulteriori indagini per poter supportare tale ipotesi.

## TASK 3

### *Progettazione e realizzazione di un set-up sperimentale per la conduzione delle prove di attività catalitica*

#### 3.1 INTRODUZIONE

La progettazione dell'impianto è stata effettuata considerando le seguenti caratteristiche:

- le operazioni sono condotte a partire da CO e H<sub>2</sub>, gas tossico il primo ed altamente infiammabile il secondo;
- le operazioni devono essere condotte ad alta pressione;
- le operazioni portano ad una miscela di prodotti di cui alcuni sono liquidi alle condizioni di processo e solidi alle condizioni ambiente;
- il processo richiede eventualmente l'esercizio dell'impianto in continuo;
- l'impianto deve essere idoneo per effettuare attività di "screening" per individuare catalizzatori e condizioni ottimali del processo.

L'ultima caratteristica implica la realizzazione di un impianto in cui non vi sia la raccolta dei prodotti condensabili da analizzare off-line, in quanto questo richiederebbe tempi tra una prova e la successiva piuttosto prolungati (almeno 12 ore) al fine di garantire la formazione dei composti (fase organica, fase acquosa e cere) in quantitativi tali da permettere il prelievo. Per evitare ciò è possibile condensare solo i prodotti di reazione più pesanti (C<sub>10+</sub>) e mantenere in fase vapore tutti gli altri, così da poterli analizzare direttamente on-line. Ciò, richiede di mantenere calde le linee (evitando la condensazione degli idrocarburi C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) che vanno dall'uscita del reattore fino al sistema di analisi.

Il lay-out dell'impianto progettato e realizzato (Figura 3.1) può essere diviso in 5 zone: alimentazione, reazione, raccolta dei prodotti alto bollenti e depressurizzazione, analisi on-line dei prodotti e vent. Le connessioni tra le differenti sezioni sono effettuate con tubi di acciaio inossidabile con un diametro nominale di ¼ 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 1/8 di pollice.



Figura 3.1: Impianto Fischer-Tropsch.

### 3.2 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. Ad esempio 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 il CO o infiammabili come H<sub>2</sub>), oppure all'interno del bunker, nel caso in cui contengano gas inerti.

Le due linee di alimentazione sono, in conseguenza, costituite da:

- manometro a molla Bourdon (fondo scala 60 bar);
- valvola di intercettazione della linea di alta pressione proveniente dalle bombole;
- filtro da 5 µm per proteggere la strumentazione da impurezze eventualmente presenti nel flusso gassoso;
- regolatori di portata modello 5850 della ditta Brooks® con un massimo valore di portata pari a 9 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 per la presenza di un'elettrovalvola attuata (normalmente chiusa) prima del regolatore di flusso. 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. In tal modo la tubazione contenente i gas è isolata limitando le fuoriuscite.

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 mantenuta ad una temperatura di 60-70°C attraverso delle calze riscaldanti per consentire di alimentare anche fluidi altamente viscosi in condizioni ambiente.

### 3.3 ZONA DI REAZIONE

La zona di reazione è costituita da: reattore; linee di alimentazione dei gas e dei liquidi in testa al reattore; 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 è disposta una termocoppia di tipo J inguainata in un tubo di acciaio avente diametro esterno di 2 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. Il catalizzatore in polvere è collocato nel reattore in corrispondenza della zona isoterma del forno.

### 3.4 ZONA DI RACCOLTA E DI DEPRESSURIZZAZIONE

I prodotti in uscita dal reattore sono inviati in un serbatoio di accumulo coibentato. 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. Il back-pressure è avvolto da una calza riscaldante e da uno strato di lana di quarzo in modo da ridurre al minimo le dispersioni di calore.

Il back-pressure montato consente di mantenere la zona di reazione alla pressione desiderata. Il back-pressure è costituito da tre elementi (Figura 3.2):

- dispositivo di carico (gas di riferimento)
- 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.

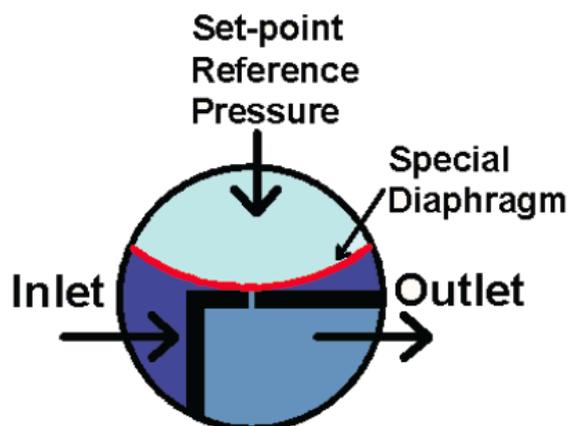


Figura 3.2: Schema di funzionamento di un back-pressure.

### 3.5 ZONA D'ANALISI

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 (Figura 3.3). 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 porapak*

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 porapak*

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 termoconducibilità (TCD, ThermoConducibility Detector). Al rivelatore TCD sono collegate le colonne a setacci molecolare e la colonna Porapak, mentre al FID è collegata la sola colonna capillare.



Figura 3.3: Gascromatografo per l'analisi dei prodotti.

In Figura 3.4 è riportato lo schema delle valvole autocampionatrici.

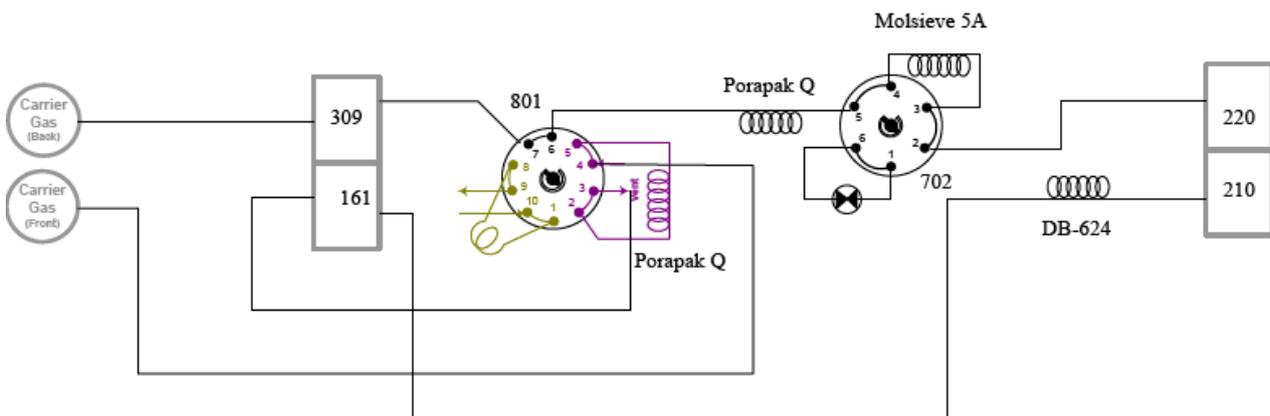


Figura 3.4: Schema delle valvole campionatrici.

La valvola campionatrice a 10 vie è caratterizzata da due condizioni: campionamento ed analisi. 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 Porapak sia a quella a setacci molecolari. Il carrier gas front (elio) effettua il seguente percorso: 4-5-colonna Porapak -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 Porapak 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 CO<sub>2</sub> passi per la colonna a setacci, altrimenti questa si adsorbe irreversibilmente, per cui una volta selezionato il tempo opportuno per l'uscita della CO<sub>2</sub> dalla Porapak si by-passa la colonna molecolare andando direttamente al TCD, terminato ciò il carrier gas back passa nuovamente per la molecolare e si dirige ancora al TCD.

Con questo sistema di valvole si effettuano due analisi in parallelo: idrocarburi attraverso il FID e i gas permanenti al TCD.

### 3.6 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.

## TASK 4

### *Analisi di letteratura sui modelli cinetici per la reazione di Fischer Tropsch su catalizzatori a base di ferro*

#### 4.1 INTRODUZIONE

Lo sviluppo di un'opportuna cinetica per la sintesi di Fischer-Tropsch (FT) su catalizzatori a base di ferro è estremamente importante per la pratica industriale; infatti la cinetica è un prerequisito fondamentale sia per il design che per l'ottimizzazione e la simulazione del processo. In questa rassegna viene dapprima introdotto l'adsorbimento dei reagenti e i meccanismi di reazione. Generalmente i modelli cinetici sono suddivisi in due classi, secondo gli approcci usualmente applicati: l'uno tratta in modo separato il consumo dei reagenti e la distribuzione dei prodotti, l'altro si basa sulla stesura dell'intero meccanismo di reazione e sulla descrizione dei processi di formazione e consumo di tutte le specie che prendono parte al processo. Questa analisi sarà soprattutto incentrata sui modelli cinetici di conversione del CO.

#### 4.2 ADSORBIMENTO

##### 4.2.1 IDROGENO

Le molecole di idrogeno possono generalmente reagire sia nella forma molecolare che in quella adsorbita. La maggior parte dei metalli di transizione è in grado di dissociare l'idrogeno adsorbito sulla superficie di un catalizzatore [9,10]; in particolare il calore di chemisorbimento aumenta nel seguente ordine Co, Ni, Fe [11,12]. L'adsorbimento dissociativo segue ad un debole adsorbimento fisico della molecola idrogeno:



Molti studi sull'adsorbimento dell'idrogeno presentano un limite in quanto sono stati condotti per metalli puri, mentre i catalizzatori per la sintesi di FT sono solitamente promossi, inoltre durante le condizioni di reazione possono anche coesistere diverse fasi: metalli, ossidi e carburi. Dry et al. [13] riportano i calori di adsorbimento di CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> per la magnetite con e senza promotori (K<sub>2</sub>O) e riscontrano che il calore di adsorbimento di H<sub>2</sub> (80 kJmol<sup>-1</sup>) per la magnetite è inferiore sia a quello del CO (113 kJmol<sup>-1</sup>) sia a quello di H<sub>2</sub> su una superficie di ferro metallico (circa 135-150 kJmol<sup>-1</sup>). Inoltre osservano come la presenza di alcali (K<sub>2</sub>O) sulla superficie del catalizzatore promuova il trasferimento di elettroni al ferro inibendo così l'adsorbimento dell'idrogeno [13,14].

Curtis Conner e Falconer [15] hanno studiato l'influenza dello spillover, che può giocare un ruolo importante per i catalizzatori supportati dove l'idrogeno, dopo essere stato dissociato dalla fase metallica, può essere trasferito al supporto che quindi funge da riserva. L'influenza dello spillover non è stata mai quantificata nelle equazioni cinetiche per la sintesi di FT, ma potrebbe avere un ruolo significativo.

Si può concludere che a seconda del tipo di catalizzatore, delle condizioni di reazioni e delle specie adsorbite l'idrogeno può reagire o nella forma molecolare o in quella adsorbita.

##### 4.2.2 MONOSSIDO DI CARBONIO

L'adsorbimento del monossido di carbonio durante FTS è stato studiato per lungo tempo in letteratura. Sono stati riportati sia l'adsorbimento nella forma molecolare che in quella dissociata.

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) e la tecnica a pulsii hanno evidenziato l'adsorbimento dissociativo del CO per il Ni, Co, Fe ad alte temperature ( $T > 350$  K)[16]. L'adsorbimento dissociativo ha come precursore quello molecolare [7,8], infatti il CO potrebbe dissociare alla specie monossido di carbonio adsorbito secondo il seguente meccanismo:



A temperatura ambiente l'adsorbimento è dissociativo per i metalli Cr, Mn, Fe, mentre è molecolare per Co, Ni, Ru, ma ad alte temperature e pressioni il CO si dissocia per la maggior parte dei metalli di transizione [17]. A seconda delle condizioni di processo il CO può adsorbirsi sul catalizzatore in diverse configurazioni.

### 4.3 MECCANISMO DI REAZIONE

#### 4.3.1 REAZIONE DI FISCHER-TROPSCH

Esiste una vasta letteratura sul meccanismo di formazione dei prodotti di reazione [14, 16, 18, 19]. La comprensione del reale meccanismo con il quale avviene la sintesi è di fondamentale importanza per la formulazione di un modello cinetico affidabile.

È generalmente accettato un meccanismo di polimerizzazione con formazione in situ del monomero di crescita [7, 18, 20]. Tale processo può essere schematizzato nei seguenti stadi:

1. Adsorbimento dei reagenti



2. Formazione in situ del monomero  $C_1^*$



3. Iniziazione di catena



4. Crescita di catena



5. Terminazione di catena



6. Desorbimento del prodotto



#### 7. Riassorbimento del prodotto e processi secondari



Nelle Eq. (4.4)-(4.12)  $R_1^*$  è la specie idrocarburica adsorbita contenente un atomo di carbonio (iniziatore di catena),  $R_n^*$  è una catena idrocarburica adsorbita ad  $n$  atomi di carbonio, *prodotto*  $A_n$  e *prodotto*  $B_n$  sono due classi di prodotti ad  $n$  atomi di carbonio (ad esempio, paraffina e olefina), *prodotto*  $A_n^*$  e *prodotto*  $B_n^*$  sono le stesse specie di prodotti adsorbite sulla superficie.

Per quanto riguarda il secondo stadio (Eq. 4.6, formazione del monomero) sono state presentate varie teorie che ipotizzano la formazione di monomeri di diversa natura chimica [21,22]; tutte le teorie fanno però riferimento alla presenza di un monomero contenente un solo atomo di carbonio  $C_1^*$ . Verranno qui riportate solamente le teorie di maggior importanza.

##### ➤ Teoria dell'enolo

Questa teoria prevede l'idrogenazione del CO adsorbito non dissociativamente con la formazione di una specie enolica HCOH che costituisce il monomero (Figura 4.1). La crescita di catena procede attraverso la reazione di condensazione tra due specie enoliche con eliminazione di acqua. Tale meccanismo è in grado di spiegare la formazione degli alcoli per idrogenazione, aldeidi per desorbimento, idrocarburi per eliminazione del gruppo -OH e successiva idrogenazione. Tale meccanismo è stato evidenziato dagli studi di Emmet et al. [23-26] co-alimentando delle molecole marcate  $^{14}\text{C}$  (alcoli e alcheni) al syngas ed ottenendo una distribuzione dei prodotti isopicamente marcati, il che indica che l'alchene o l'alcol aggiunto è in grado di iniziare la crescita di catena. I test di Emmet sono stati condotti per la maggior parte a pressione atmosferica, ma Davis ha ottenuto dei risultati che confermano gli stessi risultati di Emmet anche a medie pressioni [27]. Infatti co-alimentando dell'etanolo marcato con  $^{14}\text{C}$  ha ottenuto una radioattività per mole costante per i prodotti  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , indicando che l'etanolo è un iniziatore di catena e non partecipa alla crescita. Inoltre Davis ha osservato che l'etanolo viene incorporato circa 50-100 volte più rapidamente rispetto all'etilene [28,29].

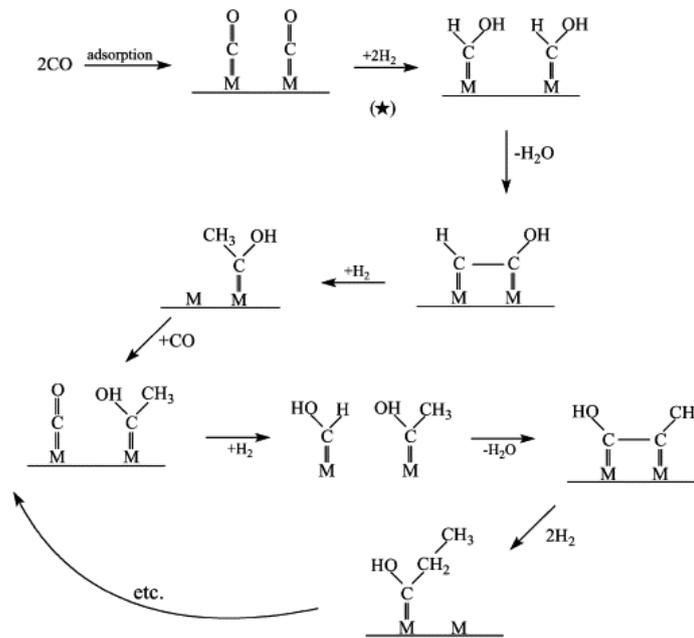


Figura 4.1: Meccanismo secondo la teoria dell'enolo.

### ➤ Teoria del carburo

Questo meccanismo prevede l'adsorbimento dissociativo del CO (in forma di atomi  $C^*$  e  $O^*$ ) e la successiva idrogenazione del carbonio superficiale con la formazione di intermedi  $CH_x^*$ . Il monomero per la crescita di catena è la specie metilenica  $CH_2^*$ , che viene inserita in una catena idrocarburica per formare una specie adsorbita contenente un atomo di carbonio in più (Figura 4.2) [7]. Le reazioni di terminazione avvengono per estrazione dell'idrogeno ad un olefina o per addizione dell'idrogeno formando, quindi, una paraffina. La specie  $CH_2^*$  sono adsorbite e conseguentemente affinché reagiscano è necessario che siano vicine, altrimenti bisognerebbe assumere che la specie  $CH_2^*$  possa muoversi sulla superficie del catalizzatore. La presenza della specie metilenica è stata identificata attraverso l'utilizzo di un marcatore isotopico su catalizzatori Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [30]. Il limite di tale teoria è che non viene giustificata la formazione di alcoli e di altri composti ossigenati.

Altri autori menzionano un meccanismo in cui  $CH_2^*$  è formata da una dissociazione del CO assistita da H<sub>2</sub>. Secondo tale meccanismo il CO adsorbito non dissociativamente reagisce con H<sub>2</sub> formando una specie enolica (HCOH), che viene poi idrogenata a dare la specie metilenica. La crescita della catena prosegue poi sempre con inserzione del monomero  $CH_2^*$ . In tal caso si parla di un meccanismo combinato enolo/carburo [7].

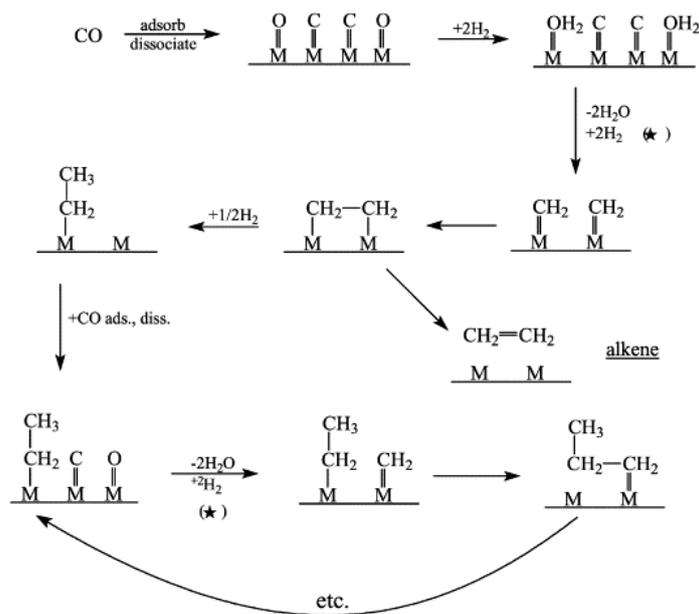


Figura 4.2: Meccanismo del carburo.

La teoria del carburo ha subito delle modifiche sulla base sia degli studi sperimentali che teorici ed è stata rinominata meccanismo del carbene. Esistono tre diversi meccanismi del carbene a seconda che gli intermedio formato sia l'alchile ( $\text{CH}_3^*$ ), alchenile ( $\text{CH}_2^* = \text{CH}_3$ ) o alchilidene ( $^{**}\text{CH} - \text{CH}_3$ ) (Figura 4.3).

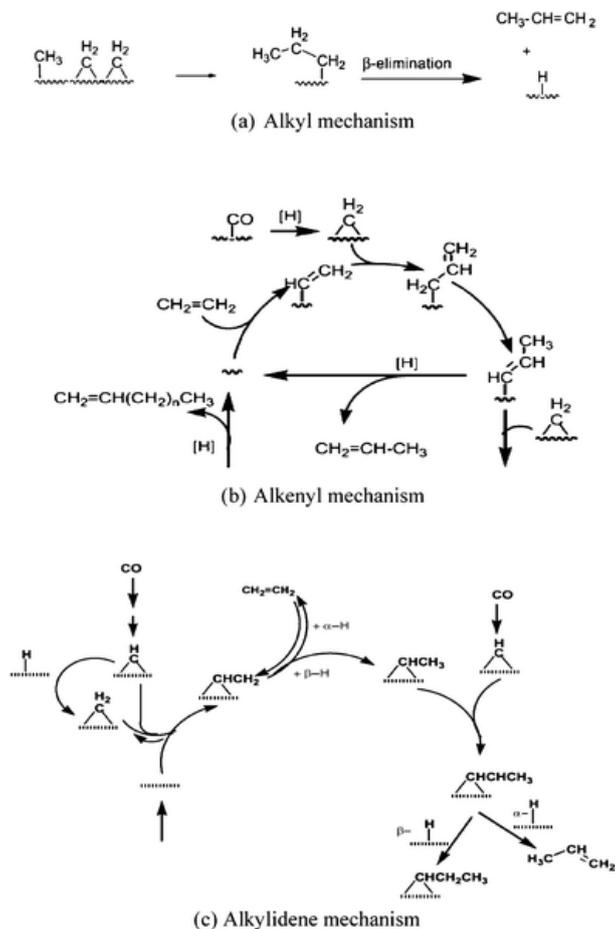


Figura 4.3: Meccanismi con formazione monomero carbene e propagazione della catena.

Il meccanismo il cui intermedio è l'alchile è stato proposto da Brady and Pettit. Il metilene superficiale reagisce con l'idrogeno superficiale formando il metile. La propagazione della catena avviene per inserzione del metilene fra il legame-metallo gruppo alchilico. Invece, il meccanismo in cui l'intermedio è l'alchenile è stato proposto da Maitlis [31]. In questo caso la reazione è iniziata dalla formazione di una specie vinilica ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) superficiale da metene e metilene. La propagazione è dovuta alla reazione tra la specie vinilica e il metilene formando una specie allilica ( $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$ ) che isomerizza a una specie alchenile che potrebbe reagire successivamente.

➤ *Teoria dell'inserzione diretta*

Questo meccanismo è stato proposto per la prima volta nel 1958 ed è stato modificato successivamente da Pichler e Schulz nel 1970. Lo step iniziale richiede l'inserimento del CO nel legame metallo-H; l'aldeide ottenuta è poi idrogenata a  $\text{CH}_3$  (stadio lento della reazione) e a questo punto il meccanismo consiste nell'inserimento del CO, monomero di crescita, tra il legame metallo-metile o metallo-metilene; la specie enolica ottenuta è poi idrogenata (Figura 4.4).

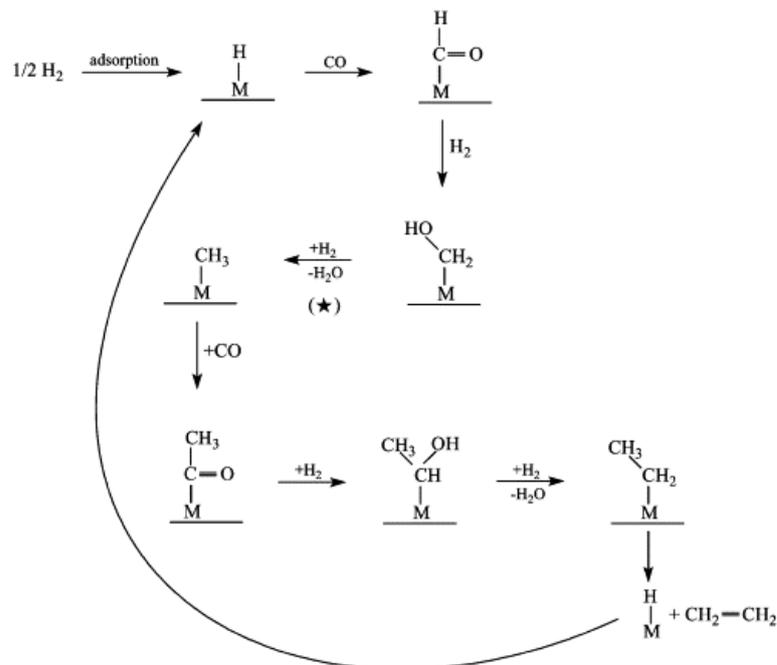


Figura 4.4: Teoria dell'inserzione diretta.

Solitamente si considera come rate determining step (RDS) l'idrogenazione ed l'eliminazione dell'acqua dalla specie  $^*\text{CH}_2 - \text{OH}$ . La reazione di terminazione è per idrogenazione della catena di crescita. Questo meccanismo spiega la formazione di aldeidi, alcoli ed idrocarburi. Nonostante ciò non ci sono ancora degli esperimenti che evidenzino la teoria dell'inserzione diretta come meccanismo chiave per la formazione degli idrocarburi durante la FTS.

Recentemente Davis ha proposto un nuovo meccanismo in cui la l'iniziatore di catena è una specie ossigenata, molto probabilmente un formiato o una specie simile, mentre la crescita della catena avviene per addizione del CO o di una specie superficiale derivante dal CO [29]. Quindi secondo tale meccanismo diverse specie superficiali sono coinvolte nell'iniziazione e nella crescita di catena come illustrato in Figura 4.5.

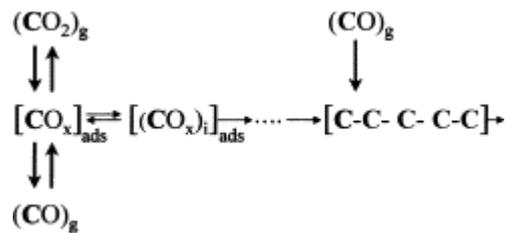


Figura 4.5: Iniziazione e propagazione della catena secondo il meccanismo proposto da Davis [29].

Molti studi sostengono che la teoria del carburo sia il più probabile meccanismo per la formazione di idrocarburi su catalizzatori a base di ferro, cobalto, rutenio [33, 34]. Tale teoria è supportata da: analisi delle specie superficiali, l'aggiunta di molecole marcate e gli studi di co-alimentazione delle olefine. Diversamente non è ancora chiaro se la formazione del monomero proceda per idrogenazione del CO dissociato o molecolare. Recentemente visti gli studi di Davis e Durham [29, 32] si sta rivalutando la possibilità che le specie ossigenate siano coinvolte nella propagazione della catena.

#### 4.3.2 REAZIONE DI WATER-GAS-SHIFT

In letteratura sono proposti due diversi meccanismi per la reazione di WGS su catalizzatori a base di ossidi e metalli: meccanismo di ossidazione diretta e il meccanismo via formiato.

##### ➤ Meccanismo di ossidazione diretta

Questo meccanismo è costituito da cicli di ossidazione-riduzione (Figura 4.6). L'acqua si adsorbe e si dissocia sui siti ridotti per produrre idrogeno mentre i siti si ossidano. Nello step successivo il CO è ossidato a CO<sub>2</sub>, riducendo i siti precedentemente ossidati per chiudere il ciclo [34].

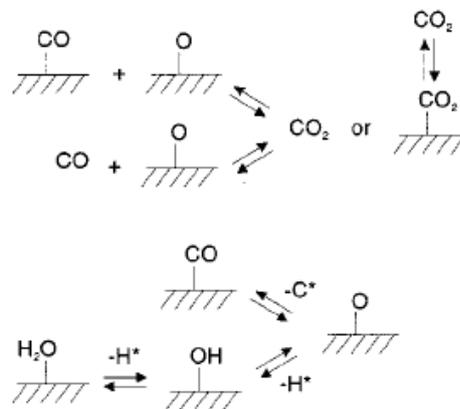


Figura 4.6: Meccanismo della reazione di WGS per ossidazione diretta.

##### ➤ Meccanismo via formiato

La specie formiato può essere formata dalla reazione fra le specie idrossido, formato dalla decomposizione dell'acqua, o dalla reazione fra l'acqua e il monossido di carbonio in fase gas o nello stato adsorbito. L'intermedio formiato è ridotto ad anidride carbonica nella forma adsorbita o in fase gas (Figura 4.7)[34,35].

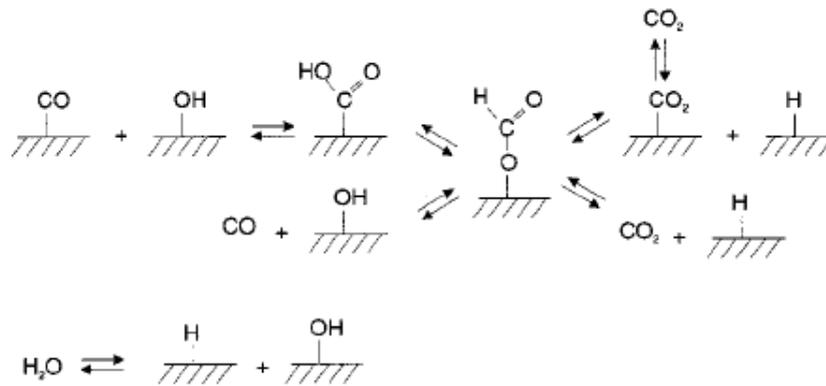


Figura 4.7: Meccanismo della reazione di WGS via formiato.

Rofer-de Poorter [36] suggerisce che il meccanismo di ossidazione diretta del CO a CO<sub>2</sub> sia molto plausibile in presenza della reazione di FT su catalizzatori a base di ferro dove l'intermedio ossigeno può essere ottenuto dalla decomposizione dell'acqua. Rethwisch e Dumesic [35] hanno studiato la reazione di WGS su catalizzatori di ferro-zinco supportati e di bulk e suggeriscono che il meccanismo di ossidazione diretta sia favorito sui catalizzatori di bulk, mentre domina il meccanismo via formiato nel caso di catalizzatori supportati a causa dei limitati cationi di ferro, che possono cambiare lo stato di ossidazione.

#### 4.4 MODELLI CINETICI DI LETTERATURA

Lo scopo della modellazione cinetica di un processo chimico consiste nell'individuazione di espressioni delle velocità di reazione che consentano, una volta accoppiate con un modello di un reattore adeguato, di prevedere, sulla base delle variabili in ingresso al reattore, le grandezze in uscita. In particolare nel caso della sintesi di FT è necessario avere a disposizione sia un'equazione per la cinetica di consumo del gas di sintesi sia un modello che stimi la distribuzione dei prodotti di reazione.

Un primo approccio consiste nello studiare separatamente il problema legato al consumo dei reagenti da quello relativo alla distribuzione dei prodotti. Tale separazione è giustificata a livello teorico se si ipotizza che i prodotti di reazione non prendano parte al meccanismo di formazione del monomero. Assumendo valida la teoria del carburo e ipotizzando che i prodotti non interagiscano con i reagenti, si riscontra che il consumo di CO e H<sub>2</sub> porta alla formazione del monomero CH<sub>2</sub><sup>\*</sup>, indipendentemente dalla distribuzione dei prodotti, che è determinata da un processo consecutivo (Figura 4.8). Quindi un modello di consumo di CO si riduce ad un modello di produzione di CH<sub>2</sub><sup>\*</sup> [37].

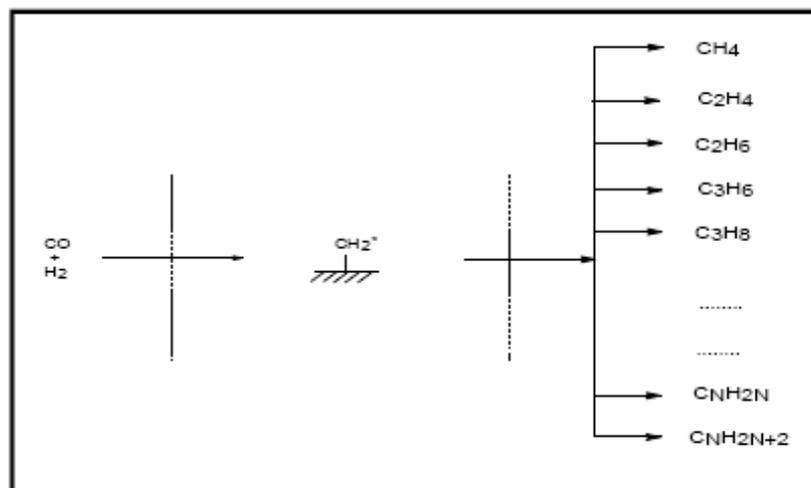


Figura 4.8 : Schema cinetico per la formazione dei prodotti finali attraverso la sintesi del monomero CH<sub>2</sub><sup>\*</sup>.

Con tali premesse si capisce che è possibile, in linea di principio, trattare la formazione del monomero separatamente dal suo consumo, e quindi derivare un modello cinetico di scomparsa dei reagenti distinto da un relativo modello di distribuzione dei prodotti e riunire, se necessario, i due contributi per calcolare la velocità di produzione delle singole specie. Se infatti è nota la frazione molare  $f_n$  della specie ad  $n$  atomi di carbonio dei prodotti (moli  $C_n$ / moli di carbonio totali convertite), si può legare la velocità di produzione  $r_n$  (moli di  $C_n$  / sec) a  $r_{CO}$  (moli di carbonio totali convertite/sec) [38]:

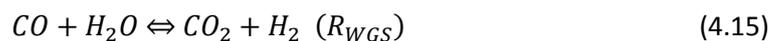
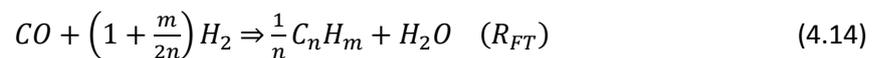
$$r_n = f_n \cdot (-r_{CO}) \quad (4.13)$$

Le cinetiche di consumo di CO e H<sub>2</sub> vengono elaborate sulla base di meccanismi di reazione o di leggi empiriche, mentre i modelli di distribuzione dei prodotti adottano spesso un approccio statistico. Alternativamente è possibile affrontare il problema scrivendo direttamente delle espressioni cinetiche per la formazione di tutte le principali specie prodotte. In particolare è possibile giungere alla formulazione di tali leggi a partire da un meccanismo di reazione completo che renda conto della sintesi dei prodotti di reazione, attraverso la formazione di intermedi di reazione e di specie adsorbite sulla superficie catalitica. La formulazione di un modello di questo tipo si traduce nella stesura dei bilanci materiali per tutte le specie coinvolte nel meccanismo.

Nello studio della sintesi di FT si deve inoltre considerare che, poiché i prodotti di reazione comprendono specie idrocarburiche ad alto numero di atomi di carbonio che condensano nelle condizioni di reazione, i pori delle particelle catalitiche sono sempre bagnati da uno strato di liquido. Il sistema in esame risulta quindi trifasico. Le limitazioni diffusive e la solubilità dei reagenti e prodotti nelle cere liquide all'interno dei pori del catalizzatore possono dunque ricoprire un ruolo importante nelle prestazioni dei sistemi investigati.

#### 4.4.1 CINETICHE DI CONSUMO DEL CO

La sintesi di FT può essere semplificata come la combinazione della reazione FT e della reazione WGS [7]:



dove  $n$  è il numero di atomi di carbonio e  $m$  è il numero di atomi di idrogeno del prodotto idrocarburico "medio".

L'equazione cinetica può essere formulata o per il consumo totale del gas di sintesi ( $-R_{CO+H_2} = -R_{CO} - R_{H_2}$ ) indipendente dall'equilibrio della reazione di WGS o per il consumo di CO a dare i prodotti FT, idrocarburi ed alcoli, ( $R_{FT} = -R_{CO} - R_{WGS}$ ). La velocità di consumo del gas di sintesi differisce solamente dalla velocità della reazione di FT per un coefficiente stechiometrico,  $-R_{CO+H_2} = -(2 + m/2n)R_{FT}$ .

I modelli cinetici più semplici per il consumo del CO a dare i prodotti FT sono le cosiddette "leggi di potenza" [37,39], correlazioni empiriche che legano la velocità della reazione FT alla temperatura e alle pressioni parziali di CO e H<sub>2</sub> mediante una relazione del tipo:

$$r_{FT} = k(T) P_{H_2}^a P_{CO}^b \quad (4.16)$$

Nel 1956 Anderson [18] propose una legge di potenza per descrivere il consumo dei reagenti su catalizzatori a base di ferro, in cui  $a=1$  e  $b=0$ . Tale semplice modello è valido per conversioni del CO inferiori

al 60%, come è stato verificato anche da Dry (1972). L'ordine di reazione zero rispetto al CO implica che, a basse conversioni, il CO satura i siti attivi.

Altre leggi di potenza (riportate in Tabella 4.1) sono state proposte per catalizzatori promossi e non con potassio [39-43]. Nel caso di un catalizzatore non promosso gli ordini di reazione per H<sub>2</sub> (a) e CO (b) variano rispettivamente nel range 0.8:1.4 e -0.4:0.5. Diversamente per un catalizzatore Fe/K l'ordine di reazione assume un valore nel range 0.6-0.9 per H<sub>2</sub> e -0.2:0.2 per CO. L'energia di attivazione apparente assume valori compresi tra 101 e 108 kJ/mol per il catalizzatore non promosso e 92 e 101 kJ/mol per quello promosso.

Catalizzatore (reattore)	K/Fe [atomi]	Temperatura [°C]	Pressione parziale		a	b	Eatt [kJ/mol]	Ref
			H <sub>2</sub> (atm)	CO (atm)				
Polvere Fe (differenziale)	0	200-300	0.25-0.75	0.25-0.5	1.2	0.54	101	[40]
Polvere Fe su monolita (riciclo)	0	200-240	0.9-1.4	0.4-0.9	1.4	-0.42	101	[39]
Polvere Fe/K su monolita (riciclo)	0.013	200-240	0.9-1.4	0.4-0.9	0.6	-0.05	92	[39]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (slurry)	0	207	1-8	1-8	1.07	-0.51	-	[41]
K/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (slurry)	0.011	240	1-8	1-8	0.91	-0.18	-	[42]
Precipitato ferro (slurry)	0	213-253	1.6-9	1.3-7	1	0.2	-	[42]
Precipitato Fe/K (slurry)	0.016	213-253	1.6-9	1.3-7	0.8	-	-	[43]
Precipitato Fe/K (slurry)	0.0008	213-253	1.6-9	1.3-7	-	0.2	-	[43]
Precipitato Fe/K (slurry)	0.0016	213-253	1.6-9	1.3-7	-	0.1	-	[43]
Precipitato Fe/K (slurry)	0.0049	213-253	1.6-9	1.3-7	-	0.1	-	[43]

Tabella 4.1: Parametri per la legge di potenza per catalizzatori a base di ferro.

I modelli tipo legge di potenza consentono spesso di rappresentare correttamente l'effetto di H<sub>2</sub> e CO al variare della temperatura e della concentrazione, ma non possono essere estrapolati. Inoltre tali modelli non prendono in considerazione eventuali effetti di inibizione o promozione della cinetica [37]. Tutto ciò enfatizza la necessità di sviluppare espressioni più complesse del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW):

$$R_{FT} = \frac{k(T) \cdot \prod_i p_i^{\alpha_i}}{[1 + \sum_i (A_i(T) \cdot \prod_k p_k^{\beta_k})]^\gamma} \quad (4.17)$$

Nella Eq. 4.17  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ ,  $\gamma$  sono costanti,  $k(T)$ ,  $A_i(T)$  sono raggruppamenti di costanti cinetiche e  $p_i$  le pressioni parziali delle specie. Equazioni di questo genere si possono derivare per via teorica assumendo meccanismi di formazione del monomero  $C_1^*$ .

Le espressioni cinetiche LHHW sono state proposte in diversi studi. Già Anderson propose un'espressione del tipo LHHW vista l'incapacità della legge di potenza di descrivere i dati sperimentali per conversioni superiori al 60%. Infatti in tali condizioni l'elevata pressione parziale dell'acqua ossida la superficie del catalizzatore [18]. Quindi la dipendenza della velocità di reazione dalla frazione di catalizzatore ridotto è espressa introducendo un termine d'inibizione legato all'acqua. L'equazione che si ottiene è la seguente:

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

Anderson riporta che questa espressione fitta i dati entro il limite della precisione sperimentale, tuttavia i valori dei parametri variano con la composizione dei gas di alimentazione anche a temperatura di reazione fissata. La stessa espressione è stata ottenuta anche da Dry [44] ipotizzando il meccanismo dell'ossimetilene ed ipotizzando come stadio lento l'idrogenazione del CO chemisorbito. Inoltre, visto che il denominatore è del primo ordine si assume che l'idrogeno reagisca direttamente in fase gas secondo un

meccanismo del tipo di Eley-Rideal (molto raro visto che i metalli di transizione possono adsorbire l'idrogeno in modo dissociativo). Inoltre l'espressione del denominatore indica l'ipotesi di forte adsorbimento del CO e dell'acqua rispetto a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. L'espressione 4.18 è diventata il punto di partenza per molti studi cinetici successivi ed è stata utilizzata anche da Zimmermann e Bukur [8] per descrivere i loro dati cinetici. Huff e Satterfield [22] hanno riscontrato che per i catalizzatori di ferro fuso la costante di adsorbimento è inversamente proporzionale alla pressione parziale dell'idrogeno, quindi hanno introdotto questa dipendenza nell'equazione proposta da Anderson ottenendo:

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

Questa equazione è stata ottenuta usando due diversi meccanismi: il meccanismo del carburo ipotizzando come stadio lento l'idrogenazione del carbonio superficiale e il meccanismo combinato carburo/enolo in cui lo stadio lento è l'idrogenazione dell'enolo superficiale. L'Eq (4.19) e Eq (4.18) hanno la stessa forma se si considera che l'Eq (4.19) dipende dalla pressione parziale di H<sub>2</sub> (a=b/P<sub>H2</sub>). L'Eq. 4.19 descrive bene i dati sperimentali ottenuti da Huff, ma non è in grado di descrivere i dati sperimentali di Deckwer et al. [45] che utilizzano un catalizzatore con un'elevata attività per la WGS.

La reazione di WGS può aumentare o diminuire la velocità di reazione della FT poiché modifica la concentrazione dei reagenti e dei prodotti. Generalmente, l'inibizione da parte della CO<sub>2</sub> non è così forte come quella dell'acqua a causa della notevole differenza tra i coefficienti d'adsorbimento. Tuttavia, l'inibizione da parte della CO<sub>2</sub> potrebbe diventare importante quando un elevato quantitativo d'acqua, prodotta dalla reazione FT, reagisce con CO per produrre CO<sub>2</sub> secondo la reazione di WGS. Una simile situazione si potrebbe verificare quando si opera a bassi rapporti H<sub>2</sub>/CO e/o quando il catalizzatore presenta un'elevata attività per la reazione di WGS (catalizzatori promossi con alcali). Ledakowicz et al. [46] e Nettelhoff et al. [47] hanno ottenuto un'equazione che incorpora l'inibizione della CO<sub>2</sub> ipotizzando: il meccanismo dell'enolo; l'idrogenazione del CO adsorbito come stadio lento; adsorbimento sulla superficie del catalizzatore in modo significativo solo dei gas CO e la CO<sub>2</sub>. L'equazione che hanno ottenuto è la seguente:

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

Ledakowicz ha utilizzato un catalizzatore di ferro precipitato (100Fe/1.3K), mentre Nettelhoff un catalizzatore commerciale di ferro fuso impiegato anche nella sintesi dell'ammoniaca.

Tutte le equazioni cinetiche proposte si riducono ad una dipendenza del primo ordine dal H<sub>2</sub> a basse conversioni.

Per considerare l'effetto di inibizione dell'acqua e della CO<sub>2</sub>, Ledakowicz et al. [46] hanno generalizzato l'Eq. 4.20 in modo che possa essere applicata sia per catalizzatori con alta e bassa attività per la reazione di WGS:

$$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} + a \cdot P_{H_2O} + b \cdot P_{CO_2}} \quad (4.21)$$

Questa espressione può essere utilizzata sia per catalizzatori con bassa attività per la reazione di WGS dove la concentrazione dell'acqua è elevata, sia per catalizzatori con un'alta attività per la WGS dove domina l'inibizione della CO<sub>2</sub>. La criticità che può essere rivolta all'Eq (4.21) è che se la CO<sub>2</sub> è co-alimentata con il syngas non si riscontra una significativa variazione della velocità di consumo dei gas di sintesi, diversamente nel caso di co-alimentazione dell'acqua si ha una notevole riduzione della velocità di reazione. Questo risultato va a sostenere la teoria di Yates e Satterfield [48] secondo cui l'inibizione attribuita alla CO<sub>2</sub> per i

catalizzatori con un'alta attività per la WGS è in realtà causata dall'acqua essendo la reazione prossima su alle condizioni d'equilibrio, infatti:

$$P_{CO_2} = K_p \cdot \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (4.22)$$

Dove  $K_p$  è la costante d'equilibrio per la reazione di WGS.

Van Berge [49] considerò le Eq (4.18, 4.19, 4.20) come le principali equazioni cinetiche per la reazione di FT su catalizzatori a base di ferro e realizzò che potevano essere tutte rappresentate dalla seguente espressione generalizzata:

$$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}^\alpha}{P_{CO} \cdot P_{H_2}^\beta + b \cdot P_{H_2O} + c \cdot P_{CO_2}} \quad (4.23)$$

Un esperimento è stato condotto in un micro-reattore di tipo slurry con un catalizzatore precipitato di ferro per stabilire quale delle tre equazioni originali fosse più appropriata o se esistesse un'altra forma dell'equazione generale, che meglio descriveva i risultati sperimentali. Per far ciò una procedura statistica è stata applicata al fine di individuare le condizioni sperimentali in cui le previsioni dei modelli differivano maggiormente. Questo approccio eliminò i tre modelli precedenti ed indicò che era necessaria un'altra forma dell'espressione generalizzata. Dopo numerose ottimizzazioni dei parametri si è concluso che l'Eq. 4.23 poteva essere semplificata nella seguente formulazione con un elevato grado di confidenza:

$$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}^{0.5}}{P_{CO} + b \cdot P_{H_2O}} \quad (4.24)$$

La differenza principale rispetto alle equazioni proposte precedentemente è legata all'ordine di reazione rispetto all'idrogeno che è di 0.5, invece del valore unitario. Un ordine di reazione di 0.5 implica che l'idrogeno è dissociato prima di prendere parte alla reazione di FT. Visto che la dissociazione dell'idrogeno nelle condizioni di reazione può solamente avvenire in corrispondenza della superficie catalitica, l'idrogeno reagisce nella forma adsorbita e non in fase gas come assunto da Dry nella derivazione dell' Eq. 4.18.

Anche Van der Laan et al. [50] ha condotto degli studi cinetici con un catalizzatore a base di ferro precipitato commerciale (Ruhrchemie LP33/81) in un reattore spinning basket. Differenti meccanismi sono stati proposti rispettando le seguenti assunzioni, tutte prese dalla letteratura:

1. Lo step di reazioni che portano al consumo di CO e alla formazione del monomero metilene  $CH_2$  contengono uno step irreversibile.
2. Stato stazionario per le concentrazioni di tutti gli intermedi sulla superficie del catalizzatore.
3. I siti catalitici attivi per la formazione degli idrocarburi sono uniformi e distribuiti omogeneamente
4. L'adsorbimento iniziale dell'idrogeno e del monossido di carbonio è in una condizione di quasi-equilibrio con la concentrazione nella fase gas.
5. L'acqua è rimossa in modo irreversibile dopo la dissociazione del CO.
6. Il CO è adsorbito maggiormente sulla superficie del catalizzatore rispetto al  $H_2$ , conseguentemente vi è una maggiore concentrazione di CO o CO dissociato rispetto a quella di  $H_2$ .
7.  $H_2O$  è fortemente adsorbita e potrebbe inibire la reazione di FT.

Al termine dei suoi studi ha individuato tre cinetiche che descrivono bene i dati sperimentali e tutte e tre sono basate su meccanismo combinato carburo/enolo.

$$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}}{1 + a \cdot P_{CO} + b \cdot P_{H_2O}} \quad (4.25)$$

Lo stadio lento di questa equazione è rappresentato dalla reazione fra il CO adsorbito non dissociativamente e l'idrogeno. Tuttavia in questa espressione vi è un significativo numero di siti liberi, questo è dovuto al fatto che la cinetica è stata sviluppata in un reattore spinning basket in cui solo una piccola frazione di idrocarburi alto bollenti è presente sulla superficie catalitica, diversamente gli altri studi di letteratura sono stati condotti in reattori di tipo slurry o a letto fisso.

Anche quest'altre espressioni cinetiche descrivono bene i dati sperimentali [50]:

$$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}^{0.5}}{(1 + a \cdot P_{CO} + b \cdot P_{H_2O})^2} \quad (4.26)$$

$$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}}{(1 + a \cdot P_{CO} + b \cdot P_{H_2O})^2} \quad (4.27)$$

Lo stadio lento è rispettivamente rappresentato dalla reazione fra l'idrogeno dissociato e il CO adsorbito non dissociativamente e fra H<sub>2</sub> dissociato e l'adsorbito formile.

Lo studio cinetico è stato condotto anche in un reattore di tipo slurry visto i notevoli vantaggi che presenta rispetto ad un reattore a letto fisso [51]. Infatti la presenza di un liquido potrebbe modificare la cinetica delle reazioni eterogenee. Nello sviluppo del modello cinetico è stata fatta un'assunzione diversa ossia che la CO<sub>2</sub> sia fortemente adsorbita sui siti catalitici, mentre è stato trascurato l'adsorbimento dell'acqua. Questa modifica al modello cinetico è stata effettuata poiché nella corrente in uscita dal reattore la concentrazione del CO<sub>2</sub> era molto più elevata rispetto a quella dell'acqua. Inoltre già da equazioni sviluppate precedentemente risulta essere presente un effetto d'inibizione della CO<sub>2</sub>. La migliore equazione ottenuta è la seguente:

$$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}^{0.5}}{(1 + a \cdot P_{CO} + b \cdot P_{CO_2})^2} \quad (4.28)$$

La giustificazione al fatto di considerare l'inibizione della CO<sub>2</sub> non è comunque chiara in quanto anche nel reattore spinning basket le concentrazioni di acqua e CO<sub>2</sub> sono confrontabili. Gli studi condotti da Van der Laan sullo stesso catalizzatore sono in disaccordo riguardo all'effetto della CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O sulla cinetica di reazione [50,51].

Van Steen et al. [52] sostengono che i modelli LHHW non siano validi per descrivere la reazione di FTS dato che ipotizzano la presenza di un solo stadio lento considerando tutte le altre reazioni elementari all'equilibrio. Secondo tale assunzione anche la distribuzione dei prodotti dovrebbe essere controllata dalla termodinamica. Diversamente la selettività a metano durante la reazione di FT è decisamente inferiore rispetto a quella che è prevista dalla termodinamica. Conseguentemente anziché adottare il metodo LHHW hanno considerato un approccio basato sull'irreversibilità delle reazioni di idrogenazione della FT. L'equazione che Van Steen ha ottenuto in accordo alle sue ipotesi è la seguente:

$$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}^{3/2} / P_{H_2O}}{(1 + a \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2} / P_{H_2O})^2} \quad (4.29)$$

In questa equazione cinetica l'acqua gioca un ruolo importante, ma non perché compete nell'adsorbimento con il CO, ma perché influenza la concentrazione delle specie contenenti C sulla superficie. Questa equazione prevede una velocità di reazione nulla nel caso in cui sia assente l'acqua e ciò è in disaccordo con le osservazioni sperimentali. Inoltre sembra impossibile che questa equazione sia in grado di descrivere correttamente i dati sperimentali come indicato da Botes [53]. Inoltre l'obiezione effettuata da Van Steen verso le cinetiche del tipo LHHW non è comunque valida poiché tali cinetiche richiedono solamente che il monomero, dopo la sua formazione, sia rimosso più velocemente rispetto alle successive reazioni. Se questo step è dominato dalla termodinamica (che porta ad una formazione prevalentemente di metano) o

dalla cinetica (che favorisce la crescita di catena) non ha alcun effetto sulla totale velocità di idrogenazione del CO. Infatti se il monomero è rimosso abbastanza velocemente non c'è influenza sulla velocità di consumo totale.

Partendo dagli studi di Van Berge, Botes [53] ha sviluppato recentemente un modello. Inizialmente il modello aveva un'equazione cinetica come Eq. 4.26, ma a seguito di un testing del modello considerando i set di dati reperiti dalla letteratura, si è concluso che non c'è nessuna base statistica per includere il termine di inibizione dell'acqua. L'inibizione della CO<sub>2</sub> è stato trascurato in quanto in letteratura ci sono studi che non hanno notato nessun effetto della CO<sub>2</sub> nella velocità di reazione. Conseguentemente il modello è stato semplificato ottenendo la seguente equazione:

$$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}^{0.5}}{(1 + a \cdot P_{CO})^2} \quad (4.30)$$

Il modello così ottenuto è stato confrontato con tutte le cinetiche precedentemente proposte che considerano l'inibizione dell'acqua. Questa espressione descrive una varietà di set di dati molto meglio rispetto ai modelli proposti precedentemente (Tabella 4.2)

Studio cinetico	Equazione cinetica	R <sup>2</sup> con l'equazione originale	R <sup>2</sup> con Eq. 4.30
Van Berge	4.24	0.76	0.82
Ledakowicz	4.20	0.99	0.99
Zimmerman – Bukur	4.18	0.9	0.96
Huff-Satterfield	4.19	0.85 (232°C)	0.83 (232°C)
		0.71 (248°C)	0.82 (248°C)
		0.65 (263°C)	0.81 (263°C)

Tabella 4.2: Tabella compilata con i risultati ottenuti da Botes [53].

#### 4.4.2 CINETICHE PER LA REAZIONE DI WATER-GAS-SHIFT

Nella sintesi di FT con catalizzatori a base di cobalto, l'ossigeno dissociato dal CO è scaricato completamente come acqua, diversamente con catalizzatori a base di ferro oltre all'acqua è prodotta in quantitativi considerevoli anche la CO<sub>2</sub>, indicando che la rimozione dell'ossigeno può avvenire con entrambi composti. In letteratura, è stato evidenziato che la velocità relativa di rimozione dell'ossigeno con queste due ruote (acqua o CO<sub>2</sub>) influenza il rapporto H<sub>2</sub>/CO all'interno del reattore. Un modello per la formazione della CO<sub>2</sub> è necessario per descrivere accuratamente la conversione dei reagenti; tuttavia questo aspetto ha ricevuto sorprendentemente scarsa attenzione.

La CO<sub>2</sub> può essere uno dei prodotti primari della sintesi FT, in tal caso è formata da uno degli step elementari che costituiscono il meccanismo di reazione per la formazione degli idrocarburi. A seconda del meccanismo di reazione ipotizzato potrebbe essere possibile o impossibile descrivere con due modelli cinetici distinti la reazione di formazione degli idrocarburi e quella di formazione della CO<sub>2</sub>. Tuttavia, molti studi non considerano la formazione della CO<sub>2</sub> come prodotto primario nella reazione di FT, anche se Krishnamoorthy et al. [55] hanno osservato che l'estrapolazione della selettività a CO<sub>2</sub> a basse conversioni di CO è diversa da zero, indicando che la primaria rimozione dell'ossigeno avviene sia attraverso l'acqua che attraverso la CO<sub>2</sub>. La probabilità dell'ossigeno di essere rimosso come H<sub>2</sub>O o CO<sub>2</sub> dipende dalla temperatura di reazione e dai promotori presenti nel catalizzatore.

La CO<sub>2</sub> può essere anche formata da una reazione indipendente da quella di FT (reazione di water-gas-shift). In letteratura si assume generalmente che la CO<sub>2</sub> è prodotta dalla reazione di WGS [8, 54]. Krishnamoorthy et al. [55] hanno riscontrato che la selettività alla CO<sub>2</sub> incrementa diminuendo la spaziale, tale incremento è spiegato dalla formazione della CO<sub>2</sub> per la reazione tra l'acqua e gli intermedi del CO adsorbito attraverso una reazione secondaria che ha la stechiometria della reazione di WGS. Questa reazione può avvenire o sugli stessi siti attivi per la reazione di FTS o su altri siti. Nel primo caso, le due

reazioni si influenzerebbero a causa della concentrazione dei reagenti. Tuttavia le equazioni per la reazione di FTS e per la reazione di WGS potrebbero essere descritte con due equazioni cinetiche indipendenti anche se il termine di inibizione sarebbe lo stesso poiché la copertura dei siti attivi è identica per le due reazioni. Nel secondo caso in cui le due reazioni avvenissero sui diversi siti catalitici, allora le equazioni che le descrivono sarebbero completamente svincolate.

Dry sulla base di risultati non pubblicati [44] riportò la prima equazione cinetica empirica per la reazione di WGS nelle condizioni della sintesi di FT. L'equazione ottenuta ha una dipendenza del primo ordine da CO, mentre è indipendente dalla concentrazione dell'acqua:

$$R_{WGS} = k_W \cdot P_{CO} \quad (4.31)$$

Questa equazione è stata utilizzata anche da Feimer et al. [56] per un catalizzatore precipitato Fe/Cu/K.

La reazione di WGS è una reazione d'equilibrio, o prossima all'equilibrio, nelle condizioni di reazione della FTS, perciò è necessario considerare la reversibilità della reazione assumendo che la driving force per la WGS sia la differenza tra l'effettiva pressione parziale del CO e il corrispondente valore nelle condizioni di equilibrio termodinamico.

$$R_{WGS} = k_W \cdot (P_{CO} - P_{CO}^{Equilibrio}) = k_W \left( P_{CO} - \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \right) \quad (4.32)$$

Zimmerman and Bukur [8] hanno misurato la cinetica delle reazioni di WGS a 250°C sia per un catalizzatore a base di ferro home-made (100Fe/0.3Cu/0.2K) e un catalizzatore commerciale (Ruhrchemie LP 33/81). Gli autori hanno testato diversi modelli per ricavare l'equazione cinetica per la reazione di WGS. Le equazioni che hanno ottenuto che presentano lo stesso denominatore della reazione di FT indicando che la reazione avviene sugli stessi siti della reazione di FT:

$$R_{WGS} = \frac{k_W (P_{H_2O} \cdot P_{CO} - P_{CO_2} \cdot P_{H_2} / K_P)}{P_{CO} \cdot P_{H_2} + a \cdot P_{H_2O}} \quad (4.33)$$

Zimmerman and Bukur [8] hanno anche derivato un'espressione cinetica con lo stesso denominatore dell'Eq. 4.19 proposta da Huff e Satterfield [22]:

$$R_{WGS} = \frac{k_W (P_{H_2O} \cdot P_{CO} - P_{CO_2} \cdot P_{H_2} / K_P)}{P_{CO} \cdot P_{H_2} + a \cdot P_{H_2O} + b P_{CO_2}} \quad (4.34)$$

La stima delle costanti di adsorbimento risulta diversa rispetto a quella ottenuta con le reazioni di FT. Ovviamente se la reazione avviene sugli stessi siti le costanti di adsorbimento dovranno avere lo stesso valore. Tuttavia gli autori hanno affermato di non essere stati in grado di derivare un'equazione cinetica attendibile per la reazione di WGS nelle condizioni di reazione della FT. Altri studi cinetici che hanno cercato di descrivere la WGS e FT con lo stesso termine di inibizione non hanno avuto successo, il che potrebbe suggerire che le due reazioni avvengono su diversi siti.

Lox e Froment [34] riportano che tutte le cinetiche per descrivere la cinetiche di WGS con un denominatore del primo ordine falliscono e sottolineano la necessità di considerare la RWGS. I loro studi cinetici su un catalizzatore precipitato commerciale si basano sulle seguenti ipotesi:

- stato stazionario per le specie adsorbite;
- presenza di un solo stadio lento nel meccanismo di reazione che è valido in tutto il range delle condizioni sperimentali;
- la concentrazione superficiale degli intermedi che prendono parte alla reazione che rappresenta lo stadio lento è notevolmente superiore rispetto agli altri composti;
- i siti attivi per la reazione di WGS sono diversi rispetto a quelli per la reazione di FT;

- l'adsorbimento dei reagenti e il desorbimento dei prodotti è all'equilibrio.

Sulla base di tali ipotesi sono stati formulati diversi set di reazioni elementari considerando sia il meccanismo di ossidazione diretta che quello via formiato. I risultati ottenuti hanno evidenziato che il meccanismo via formiato permette la migliore descrizione dei dati.

$$R_{WGS} = \frac{k_W \cdot (P_{H_2O} \cdot P_{CO} - P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2} / K_P)}{(1 + a \cdot P_{H_2O} / P_{H_2}^{0.5})^2} \quad (4.35)$$

Van der Laan [50], considerando il meccanismo via formiato e come rate-determining-step la reazione elementare dual-site fra due specie adsorbite, ha individuato due possibili espressioni cinetiche, che differiscono solamente per lo step ipotizzato come stadio lento. In un caso RDS è la seguente reazione:



Dove la specie idrossido è formata dalla dissociazione dell'acqua. L'equazione cinetica che si ottiene è:

$$R_{WGS} = \frac{k_W \cdot (P_{H_2O} \cdot P_{CO} / P_{H_2}^{0.5} - P_{H_2}^{0.5} \cdot P_{CO_2} / K_P)}{(1 + a \cdot P_{CO} + b \cdot P_{H_2O})^2} \quad (4.37)$$

Nel secondo caso lo stadio lento è rappresentato da:



Da cui l'espressione cinetica seguente:

$$R_{WGS} = \frac{k_W \cdot (P_{H_2O} \cdot P_{CO} - P_{H_2} \cdot P_{CO_2} / K_P)}{(1 + a \cdot P_{CO} + b \cdot P_{H_2O})^2} \quad (4.39)$$

Vista la loro similitudine, entrambe le equazioni descrivono bene i dati sperimentali. Queste equazioni differiscono da quella proposta da Lox in quanto si considera che l'acqua e il CO siano fortemente adsorbiti sulla superficie, diversamente Lox considera solo l'adsorbimento legato all'ossidrilico. Nonostante ciò si osserva come a seconda della cinetica considerata la costante di adsorbimento dell'acqua possa essere fino a 12 volte superiore a quella del CO.

Successivamente Botes [57] ha proposto un modello in cui ha anche investigato l'effetto della pressione sulla reazione di WGS. La migliore cinetica che è in grado di descrivere tale sistema è :

$$R_{WGS} = \frac{k_W \cdot (P_{H_2O} \cdot P_{CO} - P_{H_2} \cdot P_{CO_2} / K_P)}{(1 + a \cdot P_{CO} + b \cdot P_{H_2O} / P_{H_2}^{0.5})^2} \quad (4.40)$$

Questa equazione al denominatore considera l'effetto delle vacanze, dei siti occupati dall'acqua e dal gruppo ossidrilico. Questo sembra suggerire che i siti catalitici sono principalmente coperti da acqua e dall'ossidrilico.

## Conclusioni

Al termine di questo anno di attività di ricerca si possono trarre le seguenti conclusioni:

- I catalizzatori a base di ferro per la FTS necessitano di promotori strutturali, come lo zinco, che stabilizzano la struttura evitando fenomeni di sintering che riducono l'area superficiale;
- I catalizzatori a base di ferro per la FTS necessitano di promotori chimici, come potassio e rame, poiché quest'ultimi consentono un notevole abbassamento (circa 100°C) della temperatura a cui iniziano i processi di attivazione (ad esempio la riduzione);
- Il test di attività del catalizzatore Fe-Zn-Cu-K preparato rivela una buona stabilità sia per quanto riguarda la conversione di CO sia per quanto riguarda la distribuzione dei prodotti.
- La presenza di fase cristallina sembra essere però un requisito fondamentale per consentire la sintesi di Fischer-Tropsch su sistemi a base di ferro;
- La formazione di una fase cristallina può essere controllata modificando il pH di co-precipitazione.

E' stato altresì progettato e realizzato presso i nostri laboratori un nuovo impianto sperimentale che permetterà di effettuare attività di "screening" per individuare sistemi catalitici ottimizzati, ovvero con le migliori performance in termini di conversione del CO, selettività agli idrocarburi pesanti e stabilità nel tempo.

Infine è stata effettuata una rassegna di modelli cinetici di letteratura, che ha messo in luce l'esistenza di una serie di espressioni potenzialmente adatte a descrivere la velocità di conversione del CO in funzione delle condizioni operative.

## Riferimenti Bibliografici

- [1] O.O. James, A.M. Mesubi, T.C. Ako, S. Maity, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 136-144
- [2] G. Ertz, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Volume 6, pag 2974
- [3] S.Li, A. Li, S. Krishnamoorthy, E. Iglesia, *Catalysis Letters* 77 (2001) 197-205
- [4] Q. Zhang, J. Kang, Y. Wang, *ChemCatChem* 2 (2010) 1030-1058
- [5] S. Soled, E. Iglesia, S. Miseo, B.A. De-Rites, R.A. Fiato, *Top. Catal.* 2 (1995) 193-205
- [6] T.R. Motjope, H.T. Dlamini, G.R. Hearne, N.J. Coville, *Catalysis Today* 71 (2002) 335-341
- [7] G.P. Van der Laan, A.A.C.M. Beenackers, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 41 (1999) 255
- [8] W.H. Zimmerman, D. B. Bukur, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 68 (1990) 292
- [9] V. Ponec, W.A. van Berneveld, *Ind. Eng. Chem. Prod.Res.Des.* 4 (1979) 268
- [10] C.K. Rofer-de Poorter, *Chem. Rev.* 81 (1981) 447
- [11] M.A. Vannice, *Catal Rev – Sci. Eng* 14 (1975) 153
- [12] G.C. Bond, *Catalysis by Metals*, Accademic Press, New York,,1962
- [13] M.E. Dry, T. Shingles, L.J. Boshoff, G.J. Oosthuizen, *J. Catal* 15 (1969) 190
- [14] M.E. Dry, in *Catalysis – Science and Technology* (J.R. Anderson and M.Boudart, eds), Springer-Verlag, New York, 1981, Vol.1, pp 160-255
- [15] W. Curtis Conner, Jr. and J.L. Falconer, *Chem Rev.* 95 (1995) 759
- [16] V. Ponec, *Cat. Rev. – Sci. Eng.* 18 (1978) 151
- [17] R.I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surface*, John Wiley&Sons, New York, 1996
- [18] R.B. Anderson, *Catalysis for the Fischer-Tropsch Synthesis*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1956, Vol. 4
- [19] M.E. Dry, *Appl Catal. A* 138 (1996) 319
- [20] A.A. Adesina, *Appl. Catal. A* 138 (1996) 345
- [21] R.B. Anderson, *The Fischer-Tropsch Synthesis*, Academic Press Inc., Orlando, 1984
- [22] G.A. Huff, C.N. Satterfield, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 23 (1984) 296
- [23] W.K. Hall, R.J. Kokes, P.H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1027
- [24] .K. Hall, R.J. Kokes, P.H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 2983

- [25] J.T. Kummer, P.H. Emmet, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 5177
- [26] G. Blyholder, P.H. Emmet, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 962
- [27] A. Raje, B.H. Davis, in *Catalysis* (Spivey, eds), Cambridge, 1996, Vol. 12, pp. 52-131
- [28] L.M. Tau, B.H. Davis, *Energy Fuels* 5 (1991) 174
- [29] B.H. Davis, *Catalysis Today* 141 (2009) 25-33
- [30] D. Bianchi, L.M. Tau, S. Bocar, and C.O. Bennet, *J. Catalysis* 84 (1983) 358
- [31] P.M. Maitlis, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 1747
- [32] E. Durham, S. Zhang, C. Roberts, *Appl. Catal. A* 386 (2010) 65
- [33] B.W. Wojcochowski, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 30 (1988) 629
- [34] E.S. Lox, G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 71
- [35] D.G. Renthwisch, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 101 (1986) 35
- [36] C.K. Rofer-de Poorter, *Chem. Rev.* 81 (1981) 447
- [37] D. Pinna, E. Tronconi, L. Lietti, R. Zennaro, P. Forzatti, *La rivista dei combustibili e dell'industria chimica* 56 (2002) 69
- [38] H. Schulz, K. Beck, E. Erich, Proc. 9<sup>th</sup> Int. Congr. On Catal., Calgary 2 (1988) 829
- [39] S.A. Eliason, C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A* 186 (1999) 229
- [40] S.A. Eliason, C.H. Bartholomew, J.B. Butt, Kinetics, in *Catalyst Deactivation* (C.H. Bartholomew, J. B. Butt, eds), 1991, pp 211-218
- [41] M.E. Dry, T. Shingles, L.J. Boshoff, *J. Catal.* 25 (1972) 99
- [42] R.A. Dictor, A.T. Bell, *J. Catal.* 97 (1986) 121
- [43] K. Herzog, J. Gaube, *J. Catal.* 115 (1989) 121
- [43] M.A. Vannice, *J. Catal.* 37 (1975) 449
- [44] M.E. Dry, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.* 28 (1976) 282
- [45] W –D Deckwer, R. Kokuun, E. Sanders, S. Ledakowicz, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 25 (1986) 643
- [46] S. Ledakowicz, H. Nettelhoff, R. Kokuun, W-D Deckwetr, *Top. Catal.* 24 (1985) 1043
- [47] H. Nettelhoff, R. Kokuun, S. Ledakowicz, W-D Deckwer, *Ger. Chem. Eng.* 8 (1985) 177
- [48] I.C. Yates, C.N. Satterfield, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989) 9
- [49] Van Berge, P.J. Fischer-Tropsch studies in the slurry phase favouring wax production. PhD. Dissertation, Potchefstroomse Universiteit vir Christelike Hoër Onderwys, 1994

- [50] G.P. Van der Laan, A.A.C.M. Beenackers, *Appl. Catal. A* 193 (2000) 39
- [51] G.P. Vaan der Laan, Kinetics, Selectivity and Scale-up of the Fischer-Tropsch Synthesis. Ph.D. Thesis, Rijksuniversiteit Groningen, 1999
- [52] E. Van Steen, H. Schulz, *Appl. Catal. A* 186 (1999) 309
- [53] F.G. Botes, B. B. Breman, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 7415
- [54] M.E. Dry, in Fischer-Tropsch Technology (A.P. Steynberg, M.E. Dry, eds), Stud. Surf. Sci. Catal., vol 152, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [55] S. Krishnamoorthy, A. Li, E. Iglesia, *Catal. Lett.* 80 (2002) 77
- [56] J.L. Feimer, P.L. Silveston, R. R. Hudgins, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 4 (1996) 119
- [57] F.G. Botes, *Appl. Catal.* 328 (2007) 237

## 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 professors, 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  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$

5. NO<sub>x</sub> Storage-Reduction in vehicles
6. Combined Soot Combustion and NO<sub>x</sub> Removal
7. Process intensification and sustainability
8. Hydrogen production via water splitting and Hydrogen Utilization in Solid Oxide Fuel Cells