



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Stato dell'arte delle tecnologie coal-to-liquids e possibili applicazioni sperimentali alla piattaforma Sotacarbo

Alberto Pettinau, Enrico Maggio



STATO DELL'ARTE DELLE TECNOLOGIE COAL-TO-LIQUIDS E POSSIBILI APPLICAZIONI
SPERIMENTALI ALLA PIATTAFORMA SOTACARBO

Alberto Pettinau, Enrico Maggio (Sotacarbo)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

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

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

**PIATTAFORMA PILOTA
PER LA PRODUZIONE E IL TRATTAMENTO DEL SYNGAS DA CARBONE**

PROGETTO DI RICERCA CERSE 3^a ANNUALITÀ

**OR 1: SPERIMENTAZIONE E OTTIMIZZAZIONE
DI IMPIANTI DI GASSIFICAZIONE**

RELAZIONE TECNICA

**STATO DELL'ARTE DELLE TECNOLOGIE COAL-TO-LIQUIDS
E POSSIBILI APPLICAZIONI SPERIMENTALI
ALLA PIATTAFORMA SOTACARBO**

 SOTACARBO <small>SOCIETÀ TECNOLOGIE AVANZATE CARBONE S.P.A.</small>		PROGETTO DI RICERCA CERSE 3	
Rev.	Data		
0	30.09.2011	Alberto Pettinau Enrico Maggio	

Premessa

Il presente documento è riferito alle attività indicate nell'allegato tecnico all'Accordo di collaborazione tra ENEA e Sotacarbo "Studi e sperimentazione di sistemi e tecnologie applicate ad impianti di produzione energetica da carbone equipaggiati con cattura e sequestro della CO₂".

In particolare, nell'ambito dell'obiettivo OR1 "Sperimentazione e ottimizzazione di impianti di gassificazione: produzione, trattamento e conversione del syngas prodotto dalla gassificazione del carbone in impianti equipaggiati con cattura della CO₂", è prevista la realizzazione di uno studio teorico comprendente l'analisi dello stato dell'arte delle tecnologie di liquefazione indiretta del carbone e le valutazioni relative alla possibile realizzazione, presso la piattaforma pilota Sotacarbo, di un impianto sperimentale per lo sviluppo di tali tecnologie.

La rendicontazione economica di tali attività è contenuta nel documento economico relativo all'obiettivo OR1.

Indice

Premessa	2
1. Introduzione	4
2. I processi di liquefazione diretta e indiretta del carbone	6
2.1 Liquefazione diretta del carbone.....	6
2.2 Liquefazione indiretta del carbone.....	8
3. I processi di sintesi del metanolo	9
3.1 Il metanolo e il suo impiego industriale.....	10
3.2 La sintesi del metanolo: cenni storici.....	11
3.3 Principi fondamentali della sintesi del metanolo	13
3.4 I processi convenzionali di sintesi in fase gas.....	16
3.5 I processi innovativi di sintesi in fase liquida	19
3.6 Co-produzione di energia elettrica e metanolo in impianti IGCC.....	22
4. I processi di sintesi del dimetiletere	25
4.1 Il dimetiletere e il suo impiego industriale.....	25
4.2 La sintesi del dimetiletere: cenni storici	26
4.3 Principi fondamentali della sintesi del dimetiletere dal syngas	27
4.4 I processi convenzionali di sintesi in fase liquida.....	27
4.5 I processi innovativi di sintesi in fase liquida	29
5. I processi di sintesi Fisher-Tropsch	34
5.1 La sintesi Fisher-Tropsch: cenni storici	34
5.2 Principi fondamentali della sintesi Fisher-Tropsch.....	35
5.3 I processi di sintesi Fisher-Tropsch	39
5.4 I processi Sasol	40
6. Possibili applicazioni delle tecnologie CtL alla piattaforma pilota Sotacarbo	43
6.1 La piattaforma Sotacarbo: caratteristiche principali	43
6.2 Possibile introduzione di una sezione CtL nell'impianto pilota Sotacarbo.....	48
6.3 Possibili configurazioni impiantistiche di un nuovo impianto pilota CtL.....	50
6.4 Fasi principali del progetto di ricerca e sviluppo	56
7. Conclusioni	58
8. Acronimi impiegati	59
9. Riferimenti bibliografici	61

Analisi dello stato dell'arte delle tecnologie Coal-to-Liquids

1. Introduzione

Le tecnologie CtL (coal to liquids) consistono, in termini generali, nella conversione del carbone in combustibili e prodotti chimici liquidi quali metanolo, dimetiletere, benzina, gasolio, nafta, olefine eccetera. Per via dei processi termochimici di conversione, tali prodotti sono tipicamente caratterizzati da una bassissima concentrazione di composti inquinanti e, nel complesso, da una qualità tipicamente superiore ai corrispondenti prodotti di derivazione petrolifera.

Le tecnologie CtL sono tipicamente classificate in due categorie principali: liquefazione diretta (DCL, direct coal liquefaction) e liquefazione indiretta (ICL, indirect coal liquefaction). Queste ultime, in particolare, consistono nella gassificazione del carbone e nella successiva conversione (più o meno diretta) del gas di sintesi prodotto (o, più generalmente, di una parte di esso) in combustibili liquidi di varia natura; pertanto tali tecnologie sono strettamente legate agli impianti di gassificazione integrati con sistemi di generazione elettrica a ciclo combinato (IGCC, integrated gasification combined cycle).

Storicamente, le tecnologie CtL hanno seguito processi di sviluppo differenti, più o meno rapidi a seconda del prezzo del petrolio. In particolare, tali processi hanno subito un notevole sviluppo durante le varie crisi petrolifere che si sono susseguite nel corso del XX secolo. Le prime applicazioni industriali di taglia significativa risalgono al periodo tra le due guerre mondiali, quando vennero realizzati in Germania (e successivamente nel Regno Unito) diversi impianti di liquefazione diretta e indiretta del carbone. Più recentemente, all'inizio degli anni '50, il regime sudafricano dell'Apartheid investì ingenti somme di denaro nello sviluppo e nell'applicazione industriale delle tecnologie CtL per sopperire alle sanzioni sempre più restrittive imposte dalla comunità internazionale e alla mancanza pressoché totale di riserve petrolifere nel proprio territorio.

Il recente forte incremento del prezzo del petrolio ha comportato un forte impulso allo sviluppo e all'applicazione delle tecnologie CtL, soprattutto da parte di paesi, come Cina e Stati Uniti, che dispongono di vasti giacimenti carboniferi. La Cina, in particolare, ha recentemente sviluppato un grosso programma di sviluppo industriale delle tecnologie di liquefazione diretta e

indiretta del carbone, che ha portato alla realizzazione di numerosi impianti (molti dei quali già in fase di esercizio) di carattere dimostrativo e/o industriale.

In tale contesto, anche Sotacarbo sta avviando una serie di studi volti a valutare la fattibilità dell'applicazione delle tecnologie CtL in un potenziale impianto da realizzare in prossimità del bacino carbonifero del Sulcis. In via preliminare, è attualmente in esame la possibilità di integrare la piattaforma pilota Sotacarbo con una piccola unità pilota per la messa a punto delle tecnologie ICL e per acquisire l'esperienza operativa e le informazioni necessarie a un eventuale scale-up dell'impianto su scala dimostrativa.

Il presente lavoro riporta anzitutto un'analisi dello stato dell'arte delle tecnologie CtL, con particolare riferimento a quelle di liquefazione indiretta del carbone, mediante una carrellata dei principali processi sviluppati per la produzione di sostanze quali metanolo, dimetiletere e liquidi derivanti dalla cosiddetta sintesi Fisher-Tropsch.

Infine è presentata una ipotesi di configurazione per la possibile realizzazione, presso la Piattaforma Sotacarbo, di un impianto pilota di gassificazione del carbone e produzione di combustibili liquidi dal syngas.

2. I processi di liquefazione diretta e indiretta del carbone

In termini generali, le tecnologie di produzione di combustibili liquidi dal carbone possono essere classificate in due principali categorie:

- processi di liquefazione diretta;
- processi di liquefazione indiretta.

Nel presente capitolo è data una descrizione di carattere estremamente generale delle due alternative (con qualche cenno più dettagliato sulla liquefazione diretta), mentre nel seguito si farà riferimento esclusivo alla liquefazione indiretta che, date le caratteristiche di potenzialità ed economicità (oltre al più avanzato stato di sviluppo tecnologico), rappresenta oggi la principale soluzione tecnologica.

2.1 LIQUEFAZIONE DIRETTA DEL CARBONE

La liquefazione diretta del carbone (DCL, direct coal liquefaction) ha origine dalle ricerche compiute dal chimico tedesco Friedrich Bergius (1884-1949, premio Nobel per la chimica nel 1931) tra il 1912 e il 1927, con il primo brevetto emesso nel 1913. Essa consisteva in un processo di idrogenazione del carbone polverizzato, operato ad alte pressioni (orientativamente 15-20 MPa), che dava luogo alla produzione di idrocarburi liquidi successivamente convertibili in benzine sintetiche. Tale tecnologia venne applicata a livello industriale in Germania durante le due guerre mondiali e nel Regno Unito tra il 1935 e il 1945, ma non ha poi trovato significative applicazioni di carattere industriale, principalmente a causa della limitata potenzialità.

Solo recentemente (a partire dagli anni '70 del XX secolo) sono stati avviati nuovi studi di carattere teorico e sperimentale (principalmente in Germania, Regno Unito, Stati Uniti, Giappone e più recentemente in Cina) per valutarne le possibili applicazioni commerciali.

Ad oggi, le tecnologie di liquefazione diretta del carbone consistono, in sostanza, nella sua macinazione e miscelazione, in uno slurry liquido, con appositi solventi (spesso costituiti da composti chimici di scarto dei processi di produzione) e generalmente con l'impiego di catalizzatori per incrementare la velocità di reazione. In tal modo la struttura molecolare complessa del carbone, costituita da centinaia o migliaia di atomi, viene scissa in molecole più piccole (contenenti decine o

al massimo qualche centinaio di atomi). Tali processi avvengono ad alta temperatura (400-450 °C) e alta pressione (10-30 MPa), generalmente con l'aggiunta di idrogeno (in fase gassosa) al fine di incrementare il rapporto molare tra idrogeno e carbonio (Cugini et al., 2009). Il prodotto finale di tale processo è una sorta di “petrolio sintetico grezzo” che può essere successivamente sottoposto ai comuni sistemi di raffinazione (Couch, 2008).

I prodotti della liquefazione diretta del carbone sono generalmente caratterizzati da un'alta concentrazione di composti aromatici (che ne compromettono significativamente la qualità), da un elevato numero di ottano (che ne consente l'impiego per la produzione di benzina) e da un basso numero di cetano (che li rende inadatti all'utilizzo per la produzione di combustibili per motori diesel). Nel complesso, le proprietà dei prodotti finali dipendono da svariati parametri, e principalmente da quelli di seguito indicati (Couch, 2008):

- natura e composizione del carbone trattato;
- composizione del solvente o della miscela di solventi;
- condizioni operative del processo (pressione, temperatura, tempi di residenza e catalizzatori impiegati);
- numero di stadi di reazione e, conseguentemente, tipologia del successivo processo di raffinazione.

Relativamente ai solventi e ai catalizzatori impiegati, le informazioni disponibili nella letteratura scientifica sono estremamente ridotte, dal momento che si tratta prevalentemente di informazioni riservate dei produttori (Couch, 2008). I catalizzatori più comuni sono a base di solfato di ferro, ma vengono spesso impiegati anche catalizzatori a base di solfati di cobalto-molibdeno e nichel-molibdeno, su supporto di allumina (Cugini et al., 2009). In generale, in base alle procedure di preparazione, essi possono essere classificati in tre principali categorie (Cugini et al., 2009):

- catalizzatori in polvere fine, costituiti da particelle di ossido e solfato di ferro; i catalizzatori naturali, di dimensioni inferiori a 1 μm , vengono ottenuti per macinazione, mentre le particelle ultrafini, delle dimensioni di qualche nanometro (Linehan et al., 2007), sono prodotte con varie tecniche piuttosto sofisticate;

- catalizzatori su supporto, prodotti mediante tecniche sviluppate per assicurare un'elevata dispersione del materiale attivo (solfati di Co-Mo e Ni-Mo) su supporti quali Al_2O_3 , TiO_2 ;
- catalizzatori dispersi direttamente nel carbone, sviluppati per ridurre al minimo l'impiego degli stessi operandone una dispersione sulla superficie delle particelle di carbone trattato.

Dal punto di vista dell'efficienza energetica, la liquefazione diretta è attualmente la migliore tecnologia disponibile per la produzione di combustibili liquidi dal carbone, potendo raggiungere valori compresi tra il 60 e il 71% (da intendersi come rapporto tra l'energia chimica associata ai prodotti del processo e quella associata al combustibile primario in ingresso). Il trattamento di una tonnellata di carbone bituminoso consente tipicamente la produzione di circa 500 dm^3 di petrolio sintetico, mentre generalmente i carboni sub bituminosi non si prestano al trattamento di liquefazione diretta (Malhotra, 2005).

2.2 LIQUEFAZIONE INDIRETTA DEL CARBONE

La liquefazione indiretta del carbone (ICL, indirect coal liquefaction) consiste nella conversione del combustibile primario, attraverso un processo di gassificazione, in un gas di sintesi, il quale può essere successivamente convertito, mediante processi catalitici, in diversi combustibili liquidi quali metanolo, dimetiletere o nel cosiddetto "synthol", una miscela liquida di alcool, aldeidi, acidi grassi e idrocarburi, che viene successivamente raffinata per la produzione di combustibili liquidi quali benzina, nafta, gasolio e così via; tali combustibili sono tutti caratterizzati da un'ottima qualità e da un bassissimo contenuto di zolfo e composti aromatici.

Come accennato in precedenza, le tecnologie di liquefazione indiretta del carbone, anch'esse introdotte agli inizi del XX secolo, sono state caratterizzate da uno sviluppo industriale molto più rapido (con forti accelerazioni corrispondenti alle varie crisi petrolifere che si sono susseguite in passato) rispetto a quelle di liquefazione diretta.

Le tecnologie di sintesi del metanolo e del dimetiletere e le tecnologie di sintesi Fisher-Tropsch (FT) per la produzione del synthol e, successivamente, delle benzine sintetiche saranno descritte in dettaglio nei successivi capitoli del presente lavoro.

3. I processi di sintesi del metanolo

Il metanolo (MeOH), o alcool metilico, le cui principali proprietà sono riportate nella tabella 3.1, si presenta, a pressione e temperatura ambiente, come un liquido incolore, con leggero odore alcolico, volatile e infiammabile, molto tossico per l'organismo umano nel caso di inalazioni del suo vapore, di ingestione o di contatto protratto nel tempo. Esso sta riscuotendo un interesse sempre maggiore in relazione alla possibilità di utilizzo come vettore energetico o come combustibile strategico.

Formula chimica	CH ₃ OH
Massa molecolare	32,04 kg/kmol
Massa volumica allo stato liquido a 20 °C	171,19 kg/m ³
Tensione di vapore a 37,8 °C	0,32 MPa
Punto di congelamento	-97,68 °C
Punto di evaporazione	64,70 °C
Temperatura critica	239,49 °C
Pressione critica	8,10 MPa
Calore specifico a pressione costante	2,51 kJ/kg K
Solubilità in acqua a 15,5 °C	100%
Potere calorifico superiore	22,67 MJ/kg
Potere calorifico inferiore	19,93 MJ/kg
Temperatura di autoaccensione	464 °C
Temperatura teorica di fiamma	1898÷1943 °C

Tabella 3.1. Principali proprietà del metanolo.

Il metanolo, prodotto principalmente a partire dal gas naturale mediante processi catalitici, può essere utilizzato direttamente come combustibile o come solvente per alcuni processi chimici, oppure indirettamente come materia prima per la produzione di diverse sostanze d'interesse industriale, come formaldeide, acido acetico, esteri ed esteri metilici.

3.1 IL METANOLO E IL SUO IMPIEGO INDUSTRIALE

Oggi il metanolo trova una grande quantità di applicazioni industriali e promette, in un futuro prossimo, di diventare particolarmente interessante soprattutto nei seguenti settori:

- utilizzo come vettore energetico (con la possibilità di impiegarlo successivamente per la produzione di idrogeno mediante processi di steam reforming);
- utilizzo diretto come combustibile per autotrazione;
- utilizzo diretto come combustibile per una generazione elettrica distribuita.

Nell'industria chimica il metanolo è oggi utilizzato come materia prima per la produzione di numerose sostanze, quali MTBE (Methyl Tertiary Butyl Ether, per il 37%), formaldeide (24%), acido acetico (10%), cloro metano (6%), dimetil-tereftalato (2%), solventi (8%) e vari altri impieghi¹. Esso è inoltre un importante agente metilante in diversi processi chimici.

Relativamente all'impiego come solvente, si usa metanolo in molti collanti, coloranti e svernicianti, oltre che in diversi processi industriali, come ad esempio il processo Rectisol di desolfurazione mediante assorbimento fisico. In campo automobilistico il metanolo viene utilizzato direttamente come combustibile per particolari motori a combustione interna, oppure può essere utilizzato per la produzione di additivi antidetonanti per altre tipologie di combustibili o come anticongelante per radiatori.

Nell'attuale periodo di transizione tra un sistema energetico mondiale basato principalmente sui combustibili fossili e il sistema energetico del futuro, presumibilmente basato sull'idrogeno (da fonti rinnovabili o da energia nucleare), il metanolo riveste un ruolo fondamentale in qualità di vettore energetico. Infatti, dato il notevole sviluppo dei processi di sintesi catalitica e la semplicità dei sistemi di trasporto, oltre al perfezionamento dei processi di steam reforming per la conversione in idrogeno, il metanolo può essere utilizzato per trasportare l'energia in maniera piuttosto efficiente ed economica (Eastland, 2001; Caputo, 2000).

Per quanto riguarda gli impieghi del metanolo nel settore dell'autotrazione, la ricerca è attualmente orientata principalmente allo sviluppo di due tipologie di veicoli: quelli alimentati esclusivamente con metanolo (DMV, Dedicated Methanol Vehicles) e quelli cosiddetti "a combustibile flessibile" (FFV, Flexible Fuel Vehicles). In tale settore, l'utilizzo del metanolo come

¹ Fonte: United States Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/>, ottobre 2006.

combustibile sta riscuotendo sempre maggiore interesse per il fatto che, nel complesso, è da considerarsi pulito, dato che la sua combustione produce solamente CO₂, vapor d'acqua e piccole quantità di NO_x (Pettinau, 2006).

Attualmente sono in fase di studio, fondamentalmente da parte delle case automobilistiche statunitensi, due tipologie di motori alimentati a metanolo: motori a combustione interna, sia di tipo DMV che di tipo FFV, e (anche in vista di una futura introduzione dell'idrogeno) motori elettrici alimentati da celle a combustibile.

Infine, per quanto riguarda la generazione elettrica distribuita, le applicazioni che appaiono maggiormente interessanti riguardano l'impiego del metanolo come combustibile per impianti turbogas, a ciclo semplice o a ciclo CRGT (Chemically Recuperated Gas Turbine), o celle a combustibile (con alimentazione diretta nel caso delle celle DMFC, Direct Methanol Fuel Cell, oppure attraverso processi di steam reforming nel caso delle celle a ossidi solidi o a carbonati fusi, eventualmente integrate con cicli termodinamici sottoposti).

3.2 LA SINTESI DEL METANOLO: CENNI STORICI

Il metanolo fu scoperto e prodotto per la prima volta, nel 1661, dal fisico e chimico inglese Robert Boyle (1627-1691), a partire dalla distillazione del legno. Egli chiamò tale sostanza "adiaphorus spiritus lignorum". Dimenticato per molti anni, venne riscoperto nel 1822 e, nel 1835, ne fu studiata la composizione dal chimico tedesco Justus von Liebig (1803-1875), che stabilì per la prima volta la corretta formula chimica: CH₃OH.

Da allora, per un centinaio d'anni, il metanolo venne prodotto, per piccole applicazioni industriali, mediante distillazione del legno. Dopo l'introduzione dei metodi sintetici, che consentono di produrre metanolo a partire da idrogeno e ossido di carbonio, la produzione mediante distillazione venne via via abbandonata (oggi la percentuale di metanolo prodotto mediante distillazione è inferiore allo 0,1% della produzione totale).

I primi brevetti sulla sintesi catalitica del metanolo furono registrati nel 1913 e nel 1914 da Alwin Mittasch (1869-1953) per conto della ditta tedesca BASF. In seguito, nel 1922, il tecnico francese Georges Patart brevettò un metodo di sintesi di metanolo e ammoniaca basato su alte pressioni e l'anno successivo realizzò, nei pressi di Parigi, un piccolo impianto di prova. Nello stesso anno la BASF introdusse un sistema di sintesi catalitica del metanolo utilizzando, come catalizzatori, ossidi di zinco e di cromo.

Nello stesso periodo, durante il quale gli studi sulla produzione di metanolo sintetico erano dominati dalla BASF e, seppure con minor rilievo, dall'americana Du Pont, furono registrati i primi brevetti italiani, da parte di Luigi Casale (1882-1927), per conto della SIRI (Società Italiana Ricerche Industriali). Il primo impianto venne realizzato presso Terni tra il 1929 e il 1931 e uno sviluppo di tali tecnologie portò all'apertura, da parte della Società Terni, di un nuovo impianto presso Nera Montoro nel 1931. Dello stesso periodo sono i brevetti dell'ingegner Giulio Natta (1903-1979), a partire dai quali venne costruito, per conto della Società Metanolo e Derivati, un impianto che produceva metanolo a partire dal carbone Sulcis. La sintesi del metanolo con i brevetti di Natta, inizialmente realizzata nello stabilimento di Oschiri in Sardegna, fu poi spostata, nel 1931, presso Merano, in Alto Adige, in una nuova officina della Montecatini.

Nel corso degli anni '30, negli Stati Uniti, ci fu un importante sviluppo delle tecnologie di sintesi catalitica del metanolo, che portò alla realizzazione di impianti aventi capacità produttive che andavano dalle 100 alle 300 tonnellate al giorno.

Gli studi sulla sintesi del metanolo, superata la fase di stasi coincidente con il periodo della Seconda Guerra Mondiale, portarono alla realizzazione, in Inghilterra, dei primi impianti a bassa pressione (LPM, Low-Pressure Methanol process), realizzati tra il 1958 e il 1962 dall'ICI (Imperial Chemical Industries). Tali processi, rispetto ai vecchi sistemi ad alta pressione, avevano numerosi vantaggi, tra i quali un notevole risparmio energetico e una minore produzione di sottoprodotti che andavano a contaminare il metanolo.

Negli stessi anni la società tedesca Lurgi introdusse un nuovo sistema di sintesi a bassa pressione e bassa temperatura basato su un reattore raffreddato mediante un sistema di vaporizzazione dell'acqua. Nei successivi vent'anni la maggior parte degli impianti di produzione del metanolo utilizzarono i processi ICI o Lurgi e nella seconda metà degli anni '70 numerosi sistemi ad alta pressione furono convertiti in impianti a bassa pressione.

Con l'incremento, in questi ultimi anni, della domanda di metanolo e con la diversificazione delle sue applicazioni, sono aumentate notevolmente anche le ricerche su tale settore. Tali ricerche hanno portato a quella che oggi promette di diventare la più interessante tecnologia di produzione: la sintesi in fase liquida. Il problema principale dei processi ICI e Lurgi riguarda la difficoltà di mantenere bassa la temperatura di reazione. A tale scopo vengono realizzati dei sistemi di raffreddamento piuttosto complicati. Il recente processo LPM_{OH}TM (Liquid-Phase Methanol) risolve questo problema polverizzando finemente il catalizzatore solido e miscelandolo con un olio

minerale inerte che favorisce gli scambi termici. Il calore è poi estratto dal reattore attraverso una “gabbia” di fasci tubieri vaporizzatori, produttori vapore a media o bassa pressione. Tali sistemi, ancora in fase di sviluppo, hanno finora trovato applicazione solo in alcuni impianti sperimentali e dimostrativi, ma la tecnologia può ormai essere considerata commerciale.

3.3 PRINCIPI FONDAMENTALI DELLA SINTESI DEL METANOLO

Attualmente il metanolo viene prodotto quasi esclusivamente mediante processi di sintesi catalitica applicati a miscele gassose composte fondamentalmente da idrogeno, monossido di carbonio e piccole quantità di anidride carbonica (Supp, 1990). Le principali reazioni di sintesi sono le seguenti:



Tali reazioni, oltre a essere esotermiche, avvengono con riduzione di volume; pertanto il processo di sintesi del metanolo risulta essere favorito da basse temperature e alte pressioni (Supp, 1990).

In generale i catalizzatori attualmente più utilizzati (a base di rame) favoriscono la prima delle due reazioni piuttosto che la seconda; pertanto è generalmente preferibile operare con alti rapporti molari fra CO e CO₂. In particolare, definendo il numero stechiometrico (SN, Stoichiometric Number) della reazione come:

$$SN = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} \quad (3.3)$$

si osserva che i massimi valori di conversione si ottengono per valori di SN prossimi a due. Tale parametro, in assenza di CO₂, coincide con il rapporto stechiometrico effettivo della prima reazione di sintesi².

² In ogni caso, per massimizzare la conversione del metanolo, è opportuna la presenza di una piccola quantità di CO₂. Dati sperimentali a tale proposito dimostrano che i massimi valori di conversione si ottengono con concentrazioni di CO₂ dell'ordine del 2,5-3,5% in volume (Higman e van der Burgt, 2003), e comunque non si ha alcuna conversione se

Se il numero stechiometrico nel gas da trattare risulta essere molto diverso da due, è possibile modificare la composizione del gas stesso installando, a monte del processo di sintesi, un reattore che operi la reazione di water-gas shift conversion (WGS):



Tale reazione, pur aumentando la concentrazione di CO_2 nel syngas, consente in molti casi di ottenere sostanziali miglioramenti nell'efficienza di conversione.

Per ottimizzare il processo di sintesi, in maniera tale da renderlo quanto più possibile economico, è necessario tener conto di parametri quali i costi d'installazione e di gestione, la domanda effettiva di metanolo e il suo valore di mercato. A partire da tali parametri si devono effettuare opportune valutazioni sul processo vero e proprio, in maniera tale da bilanciare in modo ottimale la produzione di metanolo e quella di energia elettrica.

Per poter ottenere risultati soddisfacenti è necessario analizzare accuratamente l'influenza sul processo di alcuni parametri di particolare interesse quali:

- la composizione del syngas (ovvero il numero stechiometrico SN e le concentrazioni di H_2 , CO, CO_2 e sostanze inerti);
- la temperatura di reazione, comunque caratterizzata da una flessibilità operativa piuttosto limitata (250-270 °C);
- la pressione di processo, il cui aumento favorisce la conversione;
- la velocità spaziale (SV, space velocity) del processo;
- il rapporto di ricircolo, ossia il rapporto tra la portata di syngas eventualmente ricircolato (recycle gas) e la portata di gas in ingresso nel processo.

Relativamente alla composizione del syngas, è importante sottolineare che i risultati migliori, in termini di efficienza di conversione della miscela gassosa in metanolo, si ottengono per valori del numero stechiometrico pari a 2,02-2,04, con un contenuto di CO_2 pari a circa il 3% in volume e una concentrazione di gas inerti quanto più bassa possibile. Inoltre la presenza nel syngas di alte concentrazioni di gas inerti (tra i quali ha un'influenza particolarmente negativa il metano), oltre a

la CO_2 manca totalmente. Anche se il motivo di quanto detto non è ancora chiaro, l'ipotesi più accreditata è che piccole quantità di anidride carbonica favoriscano il funzionamento del catalizzatore all'interno del reattore.

diluire la miscela inibendo la reazione di sintesi, può favorire la formazione di sottoprodotti per lo più indesiderati.

Riguardo alla temperatura, valori bassi di quest'ultima favoriscono la conversione in termini di equilibrio termodinamico (essendo le reazioni di sintesi esotermiche) ma comportano un contemporaneo rallentamento delle reazioni. Oltre a tali fattori, nella scelta della temperatura di reazione, si deve tener conto del fatto che i catalizzatori a base di rame impiegati per tale processo funzionano correttamente per temperature comprese fra i 230 e i 280 °C.

Per quanto riguarda la pressione operativa, un suo incremento favorisce l'aumento della conversione del CO e, soprattutto, della CO₂, ma comporta anche un notevole aumento dei costi di installazione e di gestione di tutte le apparecchiature atte alla compressione del syngas (nonostante la riduzione delle dimensioni).

Relativamente alla space velocity, infine, bassi valori della stessa favoriscono la conversione, rendendo però necessari grandi volumi di reazione (con conseguente aumento delle dimensioni dell'impianto e della quantità di catalizzatore utilizzato).

Sulla base delle precedenti considerazioni, risulta evidente la necessità di effettuare, caso per caso, una attenta ottimizzazione del processo a seconda delle caratteristiche del gas da trattare e dei prodotti che si vogliono ottenere.

Catalizzatori

I catalizzatori impiegati nei processi di sintesi del metanolo dipendono fortemente dal tipo di processo impiegato e sono, ad oggi, uno dei principali elementi di sviluppo della tecnologia.

Storicamente tali processi impiegano, come precedentemente accennato, catalizzatori a base di rame, contenenti frequentemente additivi quali ossido di zinco e allumina (Wang et al., 2010; Zhang et al., 2010; Guo et al., 2007; Meshkini et al., 2010).

Purificazione del metanolo prodotto

La purezza del prodotto di tale processo varia a seconda delle tecnologie impiegate e delle caratteristiche del gas in ingresso. La quasi totalità degli impianti di sintesi del metanolo prevede pertanto una sezione di purificazione dello stesso.

La US Federal Grade Specification (O-M 232, risalente al 5 giugno 1975) definisce differenti gradi di purezza del metanolo, a seconda dell'impiego finale. I più interessanti dal punto di vista

commerciale sono il grado A, il grado AA (“Chemical Grade”, purezza minima richiesta quando si deve utilizzare il metanolo in processi chimici) e i cosiddetti “Fuel Grade” (richiesto per il metanolo da utilizzare come combustibile per la produzione di energia elettrica o per autotrazione) e “MTBE Grade”, grado di purezza, leggermente inferiore al grado AA, richiesto per produrre MTBE e utilizzato anche per alcune applicazioni di generazione elettrica (Supp, 1990).

3.4 I PROCESSI CONVENZIONALI DI SINTESI IN FASE GAS

Il processo di sintesi catalitica del metanolo da syngas è concettualmente simile a tutti i processi per la produzione di sostanze sintetiche a partire da miscele gassose. Le tecnologie attualmente più diffuse utilizzano letti fissi di catalizzatori a base di rame e operano a pressioni relativamente basse (comprese tra 5 e 10 MPa). Nella figura 3.1 è riportato uno schema che rappresenta, in maniera semplificata, le tecnologie di sintesi attualmente utilizzate. Data la struttura di base del processo, questo viene chiamato generalmente methanol loop.

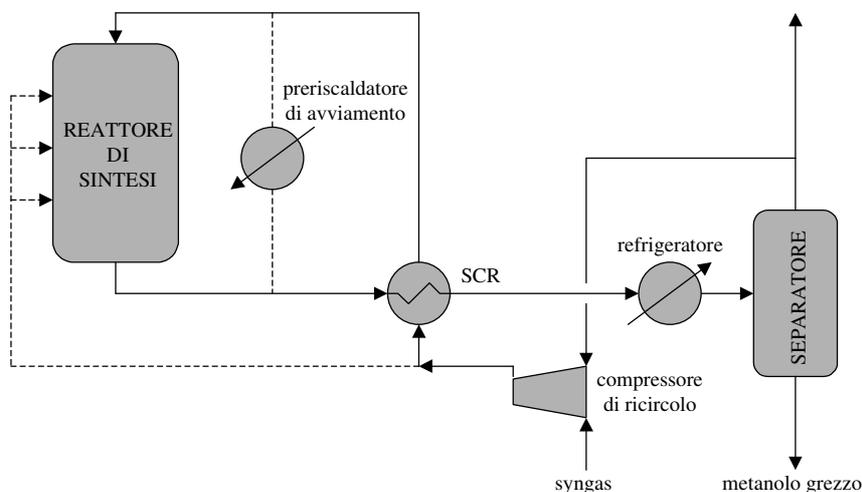


Figura 3.1. Schema semplificato di methanol loop.

Il syngas in ingresso, a bassa temperatura, viene miscelato con il gas di ricircolo; il compressore porta la pressione di tale miscela al valore ottimale mentre uno scambiatore di calore a recupero consente il preriscaldamento del gas fino alla temperatura d’ingresso desiderata, generalmente dell’ordine di 220-230 °C. Il gas viene quindi immesso nel reattore vero e proprio, all’interno del quale avvengono le reazioni di sintesi del metanolo. La miscela uscente dal reattore,

avente generalmente una temperatura di circa 250-270 °C, viene raffreddata in due stadi: nel primo il raffreddamento avviene mediante cessione di calore al gas entrante nel reattore, che si preriscalda, mentre nel secondo si utilizza un refrigeratore che porta la temperatura della miscela a valori prossimi a quella ambiente. Durante il raffreddamento il vapor d'acqua e il metanolo contenuti nella miscela condensano quasi completamente; a quel punto la miscela attraversa un separatore nel quale viene completato il passaggio di stato e dal quale fuoriescono due flussi: uno gassoso, il cosiddetto purge gas, e uno liquido, ovvero il metanolo grezzo. Parte del purge gas può essere ricircolato, mentre l'altra parte può essere utilizzata come combustibile (negli impianti IGCC viene inviata al gruppo turbogas); il metanolo grezzo viene invece inviato a un'apposita unità di raffinazione, costituita generalmente da una o più colonne di distillazione. In fase di avviamento, infine, è necessario preriscaldare il gas mediante un opportuno preriscaldatore.

A livello mondiale, oltre il 90% del metanolo viene attualmente prodotto mediante i processi ICI (Imperial Chemical Industries, Ltd.) e Lurgi a bassa pressione, che differiscono principalmente per quanto riguarda la struttura del reattore di sintesi³.

Il processo ICI è rappresentato schematicamente nella figura 3.2.

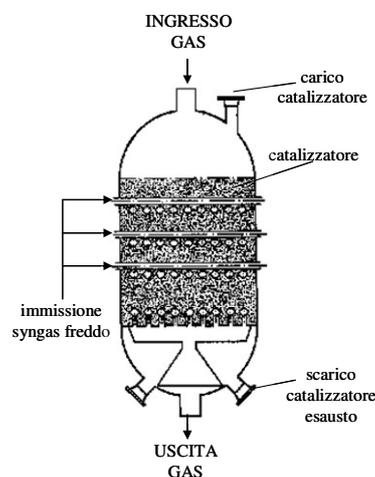


Figura 3.2. Reattore ICI di tipo quench a bassa pressione.

La miscela gassosa, ottenuta dal mescolamento del syngas in ingresso con il gas di ricircolo, viene suddivisa in due flussi. Il primo viene preriscaldato e immesso nella parte alta del reattore a

³ Altri interessanti processi di sintesi catalitica del metanolo (Supp, 1990) sono stati sviluppati dalla Mitsubishi Gas Chemicals Company, Inc. (MGC), dalla Haldor Topsøe e dalla Linde (Processo Variobar).

letto fisso, dove entra in contatto con il primo strato di catalizzatore; il secondo viene invece inviato direttamente nel reattore, senza preriscaldamento, in qualità di quench gas. Tale flusso, immesso nel reattore mediante opportuni sistemi di distribuzione e dosaggio in corrispondenza dei vari strati di catalizzatore, ha lo scopo di consentire un preciso controllo delle temperature di reazione. Generalmente i processi ICI operano con pressioni comprese tra 5 e 10 MPa e utilizzano rapporti di ricircolo dell'ordine di 5-7; solo nel caso di portate piuttosto elevate del gas da trattare si tende a ridurre il rapporto di ricircolo fino a valori dell'ordine di 3,5.

Il processo Lurgi a bassa pressione, sviluppato nella seconda metà degli anni sessanta, utilizza un reattore cilindrico (figura 3.3) in cui il catalizzatore è contenuto all'interno di una serie di fasci tuberi attraversati dal gas e lambiti esternamente dall'acqua di raffreddamento (consentendo, in tal modo, un preciso controllo della temperatura operativa), che evapora producendo vapore saturo ad alta pressione. La miscela gassosa viene introdotta nel reattore dall'alto, dopo essere stata preriscaldata quasi fino alla temperatura di reazione. All'interno del reattore questa attraversa dall'alto verso il basso i fasci tubieri riempiti con il catalizzatore. Il gas quindi fuoriesce dal basso e va a preriscaldare la miscela in ingresso mediante uno scambiatore a recupero. Infine, analogamente al processo ICI, il gas viene raffreddato fino alla temperatura ambiente (con recupero di energia termica mediante preriscaldamento di acqua) e viene immesso nel separatore, dal quale fuoriescono il purge gas e il metanolo grezzo. Tali impianti operano generalmente con pressioni dell'ordine di 5-10 MPa e utilizzano rapporti di ricircolo compresi fra 3 e 4.

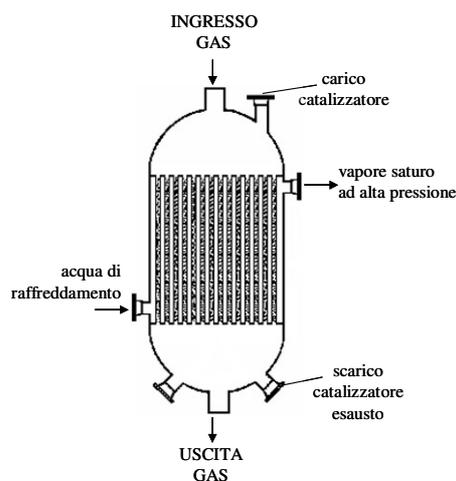


Figura 3.3. Reattore Lurgi a bassa pressione.

3.5 I PROCESSI INNOVATIVI DI SINTESI IN FASE LIQUIDA

Il problema fondamentale legato ai processi di sintesi catalitica del metanolo consiste nel fatto che, essendo le reazioni di sintesi fortemente esotermiche, risulta assai difficile controllare la temperatura di reazione e mantenerne il valore costante. Se il reattore deve elaborare grosse portate di syngas, il suddetto problema si traduce fundamentalmente nella necessità di realizzare un sistema che consenta di sottrarre al processo grandi quantità di calore.

Nell'intento di trovare una soluzione a tali problematiche, negli ultimi anni è stato sviluppato, da parte dell'Air Products and Chemicals in collaborazione con Electric Power Research Institutes (EPRI), un processo di sintesi in fase liquida del metanolo, chiamato LPMeOHTM (Liquid Phase Methanol) che, a seguito delle sperimentazioni, è ormai da considerarsi una tecnologia pienamente commerciale appositamente sviluppata per applicazioni in integrazione con impianti IGCC.

Principio di funzionamento del processo di sintesi in fase liquida del metanolo

Nel processo LPMeOHTM (schematizzato nella figura 3.4) il syngas, contenente CO, H₂ e CO₂, viene immesso nel reattore di sintesi dal fondo dopo essere stato opportunamente preriscaldato ed eventualmente compresso.

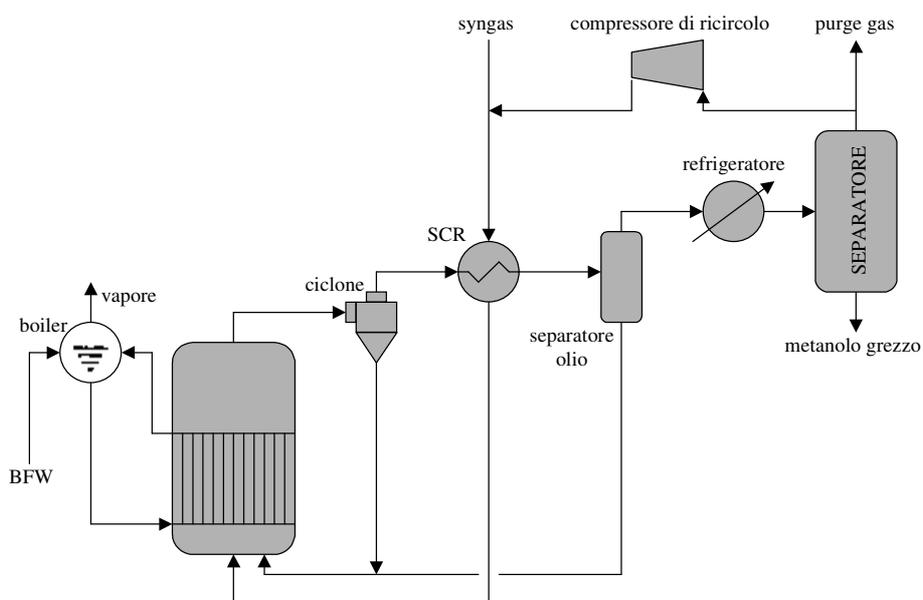


Figura 3.4. Schema semplificato del processo LPMeOHTM.

All'interno del reattore è presente uno slurry costituito dal catalizzatore solido, preventivamente macinato in particelle delle dimensioni di 1-10 μm , in sospensione in un olio minerale inerte. Il sistema viene raffreddato mediante una serie di fasci tubieri vaporizzatori, inseriti all'interno del reattore, che consentono una notevole dispersione del calore (principalmente per convezione) producendo vapore saturo a bassa o media pressione. Dalla parte superiore del reattore fuoriesce una corrente gassosa costituita da metanolo, vapor d'acqua, gas che non hanno preso parte alle reazioni ed eventuali tracce dell'olio costituente la base dello slurry. Tale corrente attraversa dapprima un ciclone, che rimuove gran parte dell'olio trascinato dal gas, e poi una prima sezione di raffreddamento, nella quale condensa l'olio residuo, che viene poi separato per decantazione in un'apposita sezione. La miscela gassosa rimanente, composta dal syngas non reagito, dal metanolo e dall'acqua, viene quindi ulteriormente refrigerata e inviata alla sezione di separazione del metanolo grezzo. Quest'ultimo fuoriesce dal fondo del separatore ed è pronto per essere inviato alla sezione di distillazione. In uscita dalla parte superiore del separatore si ha invece il purge gas. Quest'ultimo, se è necessario massimizzare la produzione di metanolo, può essere parzialmente ricircolato o, in alternativa, può essere direttamente saturato con acqua, preriscaldato (in uno scambiatore a recupero che preleva calore dal syngas grezzo) e inviato alla camera di combustione del gruppo turbogas. Per favorire ulteriormente lo scambio termico anche lo slurry contenente il catalizzatore viene continuamente ricircolato e refrigerato, con recupero energetico (Pettinau, 2006).

Tutto il processo, e in particolar modo il reattore di sintesi vero e proprio, può essere facilmente e convenientemente integrato con le sezioni di media e bassa pressione del generatore di vapore a recupero di un impianto IGCC.

Il processo ora descritto, grazie all'eccellente controllo della temperatura, risulta essere pressoché isoterma e, di conseguenza, assicura alti tassi di conversione del syngas in metanolo, che possono raggiungere anche il 25%. Esso, tra l'altro, consente di utilizzare bassi rapporti di ricircolo, con conseguenti risparmi in termini di potenza assorbita dagli impianti ausiliari.

Caratteristiche principali del processo LPMeOHTM

Gli studi sulle tecnologie di sintesi del metanolo in fase liquida hanno avuto origine nel 1981, per opera dell'Air Products and Chemicals con il sostegno economico del DoE (US Department of Energy). Il primo impianto sperimentale, della potenzialità di 10 tonnellate giornaliere di metanolo,

venne realizzato presso LaPorte, in Texas (Schaub, 1995), e durante le 7400 ore di funzionamento fornì risultati migliori di quelli previsti in fase di progetto.

Il primo impianto dimostrativo su scala commerciale venne realizzato, tra il mese di ottobre del 1995 e il mese di gennaio del 1997, in integrazione con l'impianto IGCC a carbone della Eastman Chemical Company, presso Kingsport, in Tennessee, con un investimento di 92,7 milioni di dollari rientrante nell'ambito del progetto Clean Coal Technology Program del DoE. Tale impianto entrò in funzione nell'aprile del 1997 e, nei quattro anni di attività, consentì di produrre fino a 260 tonnellate giornaliere di metanolo e di analizzare il funzionamento di un impianto IGCC con coproduzione di metanolo ed energia elettrica. Il costo totale del progetto, comprendente anche i quattro anni di funzionamento, risultò pari a 213,7 milioni di dollari (Tijm et al., 1999). Un'importante caratteristica dell'impianto di Kingsport è la sua disponibilità, che nei quattro anni di funzionamento è stata del 97,52%; in ogni caso tale caratteristica è comune a tutti i sistemi di sintesi in fase liquida, anche grazie alla possibilità di sostituire il catalizzatore senza dover fermare l'impianto.

Dalle analisi sperimentali effettuate sui due impianti appena citati emergono risultati di notevole interesse, che pongono la tecnologia in esame in una posizione di grande vantaggio, dal punto di vista energetico e commerciale, rispetto alle tecnologie convenzionali.

Un primo importante vantaggio del processo LPMeOHTM rispetto ai processi convenzionali consiste nel fatto che, grazie alla costanza della temperatura, è possibile immettere nel reattore il syngas così com'è, senza la necessità di modificarne la composizione, e quindi il numero stechiometrico, mediante reazioni di shift conversion e sistemi di rimozione della CO₂ (al limite è possibile, agendo sui catalizzatori, far sì che la reazione di shift conversion abbia luogo direttamente all'interno dello stesso reattore di sintesi).

Inoltre il processo LPMeOHTM è estremamente flessibile, dal momento che la possibilità di effettuare scambi termici, anche di grossa entità, consente di variare notevolmente la portata di syngas senza provocare variazioni significative della temperatura di reazione.

Infine, mentre nei tradizionali processi di sintesi il metanolo grezzo prodotto contiene generalmente dal 4 al 20% di acqua (in massa), il processo in fase liquida, alimentato con un syngas ricco di CO, consente di ottenere direttamente metanolo avente purezza del 99% (tra l'altro il restante 1% della massa è costituito quasi esclusivamente da acqua). Questo si traduce in una netta riduzione dei costi di distillazione. Inoltre parte del vapore prodotto all'interno del reattore di sintesi

può essere utilizzato per il funzionamento della stessa sezione di distillazione (la restante parte, nel caso dei sistemi integrati IGCC, viene inviata nella turbina a vapore).

3.6 CO-PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA E METANOLO IN IMPIANTI IGCC

Il processo LPM₂OHTM, come precedentemente accennato, si presta molto bene alle applicazioni nell'ambito degli impianti IGCC (integrazioni che vengono spesso indicate con l'acronimo IGCC-MS, Integrated Gasification Combined Cycles and Methanol Synthesis). In tal modo è possibile effettuare una coproduzione di energia elettrica e metanolo (Brown, 1994).

La gestione dell'impianto può essere orientata o alla massimizzazione della produzione di metanolo oppure alla copertura della domanda di energia elettrica. Nel primo caso tutto il syngas viene inviato all'unità di sintesi, in maniera tale da rendere massimo il rapporto di conversione. Il purge gas uscente dal processo viene inviato al ciclo combinato per la produzione di energia elettrica.

Quando invece lo scopo principale dell'impianto è quello di garantire la copertura della domanda di energia elettrica, può essere estremamente conveniente, da un punto di vista economico, utilizzare il metanolo per far fronte alle variazioni del carico elettrico. In tal caso è possibile concepire l'impianto secondo due differenti criteri. Da un lato si può dimensionare tutto l'impianto (sia la sezione di gassificazione sia quella di potenza) per i carichi di punta, inviando tutto il syngas al ciclo combinato quando la domanda di energia elettrica è massima e convertendolo parzialmente in metanolo (da immettere in commercio o da utilizzare per altre applicazioni) in caso contrario. In alternativa, quando non si ha interesse alla commercializzazione del metanolo, si può dimensionare l'impianto per il carico elettrico di base. Nei periodi di bassa richiesta elettrica si converte parte del syngas in metanolo (riducendo così l'energia chimica che giunge alla sezione di generazione elettrica) e lo si deposita in appositi serbatoi di stoccaggio; durante i periodi di punta si utilizza il metanolo precedentemente stoccato come combustibile in un'apposita turbina a gas (soluzione adottata, ad esempio, nell'impianto IGCC-MS di Kingsport, precedentemente citato). In alternativa a quest'ultima possibilità si può anche dimensionare la sezione di gassificazione per il carico di base e la sezione di generazione elettrica per i carichi di punta; in tal modo il metanolo può

essere utilizzato insieme al syngas per alimentare il ciclo combinato, evitando di dover installare un gruppo turbogas dedicato⁴ (Pettinau, 2006).

Per modulare la ripartizione tra energia elettrica ed energia chimica del metanolo si possono adottare due diversi sistemi, entrambi resi possibili dall'estrema flessibilità del processo LPMeOHTM. Da un lato si può far variare la quantità di syngas inviata al reattore di sintesi: quando la domanda di energia elettrica è bassa si manda quasi tutto il syngas al reattore, mentre all'aumentare del carico viene privilegiato l'impianto combinato. In alternativa (o anche in aggiunta) si può operare sulla percentuale di conversione del syngas, inviandolo tutto o in parte al processo di sintesi e variando la percentuale di conversione del metanolo (il gas che fuoriesce dal reattore si invia poi al gruppo turbogas per la produzione di energia elettrica)⁵.

Dalle analisi effettuate risulta che gli impianti IGCC-MS forniscono le migliori prestazioni (soprattutto da un punto di vista economico) quando sono dimensionati per generare una potenza elettrica dell'ordine di 200-350 MW e per una capacità di produzione del metanolo compresa tra 150 e 1000 tonnellate giornaliere.

In ogni caso la configurazione impiantistica più semplice consiste nel far passare tutto il syngas (o solo parte di esso) attraverso il reattore di sintesi una sola volta, senza ricircolo e a monte di eventuali processi di shift conversion o rimozione della CO₂, convertendolo solo parzialmente in metanolo, come mostrato in figura 3.5 (cfr. Drown, 1997). In tale configurazione, che prende il nome di Once-Through Methanol (OTM), il gas uscente dal reattore (purge gas, composto fondamentalmente dall'idrogeno e dagli ossidi di carbonio che non hanno preso parte alla reazione) viene umidificato, preriscaldato e inviato alla camera di combustione del gruppo turbogas (Cau et al., 1995 e 1997; Carpellucci et al., 1995).

⁴ Mentre, nel caso precedente, l'impianto combinato lavora costantemente al carico nominale, e quindi alla massima efficienza, in quest'ultima soluzione si avrebbe rendimento massimo solo in corrispondenza dei carichi di punta.

⁵ A tale riguardo è opportuno notare che le analisi effettuate sugli impianti di prova hanno dimostrato che, dal punto di vista energetico, i risultati migliori si ottengono convertendo in metanolo tra il 20 e il 33% del syngas prodotto nella sezione di gassificazione; inoltre, in caso di necessità, si possono ottenere risultati ancora accettabili per percentuali di conversione dell'ordine del 50%.

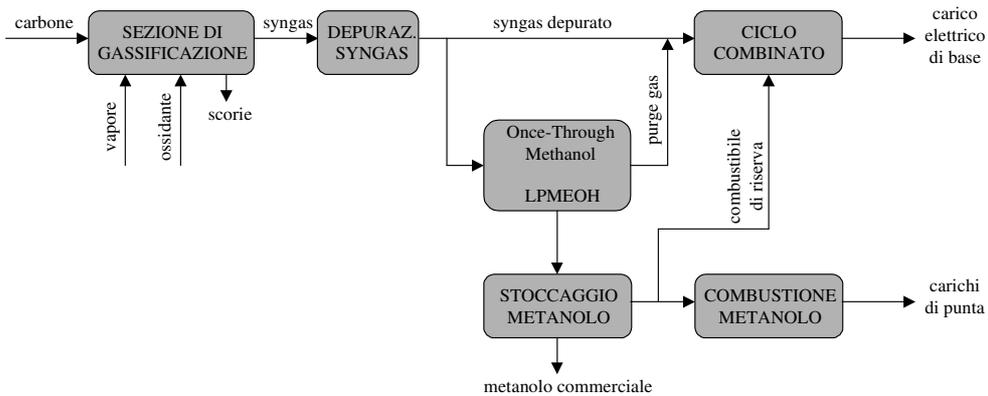


Figura 3.5. Schema concettuale di un impianto IGCC-MS con configurazione OTM.

In termini generali, mentre i processi di sintesi del metanolo in fase gassosa, per essere economicamente efficienti, devono necessariamente essere di grossa potenzialità (tale da giustificare l'installazione delle sezioni di shift conversion e di rimozione della CO₂), il processo LPMeOHTM può essere economicamente conveniente anche se di bassa potenzialità.

4. I processi di sintesi del dimetiletere

Il dimetiletere (DME, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$), o etere metilico, è un combustibile che sta ultimamente riscuotendo un interesse sempre maggiore per le sue caratteristiche chimico-fisiche (le principali delle quali sono riportate in tabella 4.1), che lo rendono un ottimo vettore energetico.

Formula chimica	CH_3OCH_3
Massa molecolare	46,068 kg/kmol
Massa volumica allo stato liquido a 20 °C	668 kg/m ³
Tensione di vapore a 20 °C	0,51 MPa
Punto di evaporazione a 0,1 MPa	-24,9 °C
Potere calorifico inferiore allo stato liquido	28,360 MJ/kg
Limiti di infiammabilità in aria	3,4-17,0 %

Tabella 4.1. Principali proprietà del dimetiletere.

4.1 IL DIMETILETERE E IL SUO IMPIEGO INDUSTRIALE

Oggi la produzione mondiale di dimetiletere ammonta a circa 150'000 tonnellate giornaliere, prodotte prevalentemente a partire dal metanolo mediante processi di deidratazione. Gli impieghi principali del DME sono storicamente i seguenti:

- propellente per bombole spray (48%);
- produzione di vernici (6%);
- produzione di insetticidi (6%);
- produzione di collanti (5%);
- materia prima in vari processi industriali (31%);
- altri impieghi secondari (4%).

Oltre a tali impieghi, è sempre più frequente l'utilizzo del DME come gas refrigerante in cicli frigoriferi, in sostituzione del freon. Inoltre grazie alle sue proprietà chimico-fisiche molto simili a quelle del GPL (per il quale esiste una vasta esperienza in termini di tecnologie di trasporto e di utilizzo), sta riscuotendo un interesse sempre maggiore come combustibile alternativo in una serie di campi di applicazione, quali:

- combustibile per uso domestico (gas da cucina);
- alimentazione di impianti di generazione elettrica;
- combustibile per autotrazione;
- impiego come vettore energetico;
- altri impieghi come sostituto del GPL.

Quest'ultimo punto, in particolare, va tenuto particolarmente in considerazione per il fatto che il mercato del GPL è in fase di notevole espansione e i moderni sistemi di produzione del DME rendono tale prodotto sempre più competitivo nei confronti del GPL stesso (Goldemberg et al., 2004; Larson e Yang, 2004; Adachi et al., 2000).

L'utilizzo del DME come vettore energetico può rivelarsi piuttosto conveniente per vari motivi. Anzitutto i sistemi di stoccaggio e di trasporto sono gli stessi attualmente utilizzati per il GPL, già maturi e pienamente collaudati. Inoltre sono stati recentemente sviluppati particolari sistemi che consentono di operare una conversione piuttosto economica del DME in idrocarburi sintetici (Sardesai et al., 1995) e in idrogeno (Galvita et al., 2001).

Per quanto riguarda la generazione elettrica, le possibili applicazioni sono numerose (Suzuki, 2004), ma le più interessanti riguardano le turbine a gas a ciclo semplice e a ciclo CRGT (Basu e Wainwright, 2001; Basu et al., 2001) e i sistemi di celle a combustibile, principalmente a carbonati fusi (Sobyanin et al., 2000).

Infine le applicazioni del DME nel campo dell'autotrazione, ancora in fase sperimentale, lasciano prevedere risultati estremamente interessanti. Anzitutto i motori a combustione interna alimentati a DME risultano essere assai meno costosi dei tradizionali motori diesel e consentirebbero di ridurre del 10% le emissioni di NO_x, oltre a quelle di CO₂. La combustione risulta essere, inoltre, abbastanza silenziosa ed estremamente efficiente.

4.2 LA SINTESI DEL DIMETILETERE: CENNI STORICI

Se fino alla fine degli anni Settanta del XX secolo il DME era ottenuto come sottoprodotto della tecnologia di sintesi del metanolo ad alta temperatura (coproduzione di metanolo e DME), oggi il panorama produttivo è orientato verso la tecnologia di deidratazione del metanolo stesso,

mentre sta guadagnando progressivamente terreno la sintesi diretta dal syngas, in impianti su larga scala.

4.3 PRINCIPI FONDAMENTALI DELLA SINTESI DEL DIMETILETERE DAL SYNGAS

In linea di principio, i processi convenzionali e innovativi per la produzione del DME utilizzano come composto di partenza il metanolo e lo convertono attraverso la semplice reazione di deidratazione (Supp, 1990):



Tale reazione, in numerosi processi industriali (come il processo di sintesi in fase liquida del DME, descritto nel seguito), avviene all'interno dello stesso reattore in cui si effettua la sintesi del metanolo (Gunda et al., 1995). Essa è generalmente favorita dall'impiego degli stessi catalizzatori utilizzati per il metanolo, con l'aggiunta di additivi quali ferrite, γ -allumina e zirconia drogata con zolfo o tungsteno (Ramos et al., 2005; Sai Prasad et al., 2008; Wook Bae et al., 2009; Gao et al., 2009).

4.4 I PROCESSI CONVENZIONALI DI SINTESI IN FASE LIQUIDA

I processi attualmente più utilizzati per la sintesi del DME operano una produzione combinata di metanolo e dimetiletere a partire dal gas di sintesi derivante da processi di gassificazione oppure da gas prodotti per combustione parziale in una fornace utilizzando ossigeno come comburente. Nella figura 4.1 sono illustrate le tre principali configurazioni della sezione di sintesi combinata del metanolo e del dimetiletere (cfr. Lewnard et al., 1990).

Le prime due configurazioni operano a valle di processi di gassificazione e utilizzano, come materia prima, il syngas prodotto in tali processi. In entrambi i casi, a monte della sezione di sintesi, è in genere presente un reattore catalitico che opera una reazione di water-gas shift, allo scopo di aumentare il numero stechiometrico fino ai valori ottimali (appena superiori a due). Nella terza configurazione impiantistica le reazioni di sintesi interessano un gas prodotto all'interno di una fornace che effettua una combustione parziale utilizzando ossigeno come ossidante. È evidente che i processi di tipo "once-through", nei quali il gas attraversa una sola volta il reattore di sintesi, sono

più semplici ma meno efficienti dei processi con ricircolo. In tutti e tre i casi le reazioni avvengono in fase gassosa, con l'ausilio di catalizzatori a base di rame e allumina e a temperature dell'ordine dei 250 °C, con efficienze di conversione che, in alcuni casi, possono raggiungere addirittura il 60%.

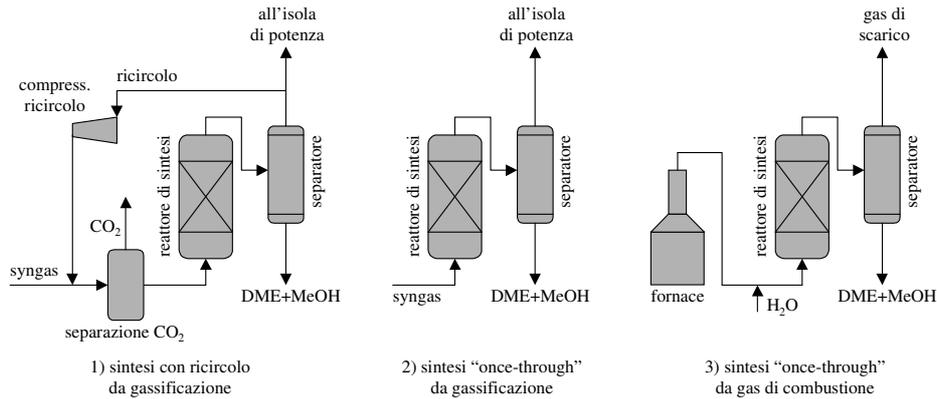


Figura 4.1. Principali configurazioni dei sistemi convenzionali di sintesi del DME.

Nei primi anni '90, la Haldor Topsøe ha sviluppato un processo di sintesi catalitica a doppio stadio (Jones et al., 2001), schematizzato nella figura 4.2.

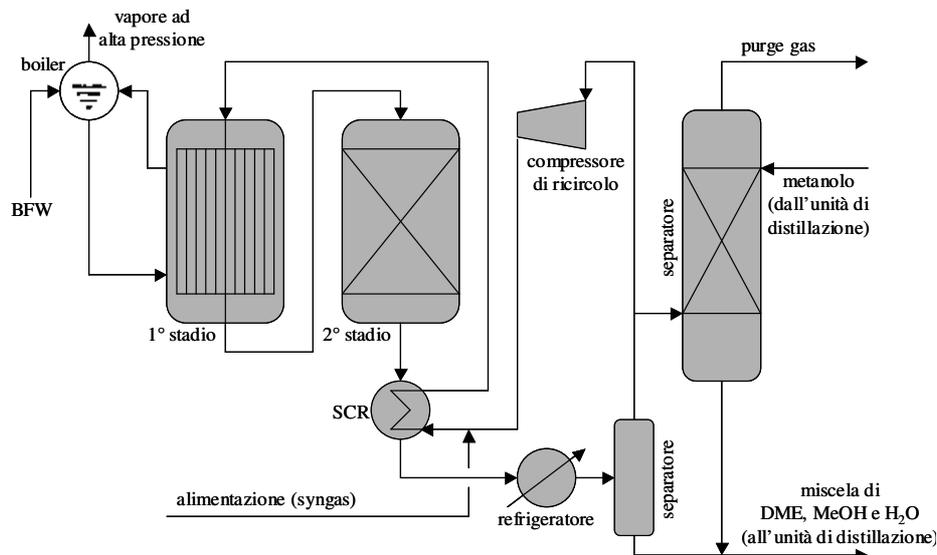


Figura 4.2. Schema del processo Haldor Topsøe di sintesi del DME.

Per ottimizzare le due fasi del processo (sintesi del metanolo dalla miscela di idrogeno e CO₂ e sintesi del DME dallo stesso metanolo), queste avvengono separatamente all'interno di due

reattori catalitici distinti, entrambi a letto fisso e con le reazioni in fase gassosa. Il primo reattore è simile a quello utilizzato per il processo Lurgi di sintesi del metanolo; le reazioni che avvengono al suo interno sono fortemente esotermiche, per cui il reattore viene mantenuto a temperatura costante (circa 250 °C) con produzione di vapore, generalmente ad alta pressione. La reazione di sintesi del DME dal metanolo, invece, è leggermente esotermica, per cui ha luogo all'interno di un reattore adiabatico, operante a temperature leggermente superiori rispetto a quelle del primo stadio. I catalizzatori impiegati, sviluppati dalla Haldor Topsøe attorno al 1990, hanno portato a ottimi risultati in termini di efficienza complessiva di conversione.

All'uscita dei processi di sintesi precedentemente descritti non si ottiene dimetiletere puro, ma una miscela composta prevalentemente da DME, contenente anche metanolo e acqua. In base all'utilizzo futuro e a vari aspetti di natura energetica ed economica può essere necessario un processo di raffinazione più o meno accurato, processo che, come nel caso del metanolo, avviene per distillazione. Tale processo di depurazione non è comunque generalmente necessario nel caso in cui il DME debba essere impiegato come combustibile.

4.5 I PROCESSI INNOVATIVI DI SINTESI IN FASE LIQUIDA

Così come avviene nei processi convenzionali di sintesi del metanolo, anche nel caso della produzione di DME risulta assai difficile controllare la temperatura di reazione e mantenerne il valore costante, in particolare quando la potenzialità dell'impianto è elevata e le portate in gioco sono notevoli. Per tale motivo sono stati sviluppati, anche per il dimetiletere, processi di sintesi in fase liquida che, per le loro caratteristiche, garantiscono un preciso controllo della temperatura di reazione. Tra tali processi, quelli maggiormente interessanti (e piuttosto simili dal punto di vista concettuale) sono il processo LPDMETM (Liquid Phase Dimethylether, sviluppato dall'Air Products and Chemicals, Inc.) e il processo sviluppato dalla giapponese NKK (Nippon Kōkan Kk) Corporation. Entrambi tali processi, pensati per operare in stretta integrazione con impianti IGCC, consentono una produzione altamente competitiva, dal punto di vista economico, di DME (Cocco et al., 2006).

Il processo LPDMETM dell'Air Products and Chemicals

Parallelamente al processo di sintesi in fase liquida del metanolo (LPMeOHTM), l'Air Products and Chemicals e l'EPRI hanno sviluppato un processo di sintesi in fase liquida del

dimetiletere, chiamato LPDMETM (Liquid Phase Dimethylether), pensato per essere integrato con i moderni processi di gassificazione. Anche in questo caso il catalizzatore solido viene finemente macinato e messo in sospensione in un olio minerale inerte che favorisce la dispersione del calore, sottratto al processo prevalentemente per mezzo di fasci tubieri vaporizzatori sistemati all'interno del reattore. Il gas viene immesso nel reattore dal fondo, in maniera tale da creare piccole bolle che massimizzano la superficie di contatto tra gas e catalizzatore. Il controllo della temperatura di processo, che va mantenuta attorno ai 250 °C, risulta essere estremamente preciso, a vantaggio della efficienza di conversione del gas prima in metanolo e poi in DME.

Così come il processo LPMeOHTM, anche i reattori LPDMETM sono stati efficacemente testati anzitutto presso l'impianto pilota di LaPorte, in Texas, e poi, successivamente, presso l'impianto IGCC di Kingsport, in Tennessee.

Le reazioni chimiche che avvengono all'interno del reattore, e che consentono la co-produzione di metanolo e DME, sono piuttosto complesse, ma possono essere convenientemente riassunte nelle tre seguenti reazioni (Gunda et al., 1995; Cocco et al., 2004):



La prima è la solita reazione di water-gas shift, che avviene generalmente all'interno dello stesso reattore di sintesi e consente di modificare il numero stechiometrico della miscela gassosa che prende parte al processo, portandolo a valori prossimi a due; la seconda reazione non è altro che la reazione complessiva di sintesi del metanolo da una miscela di idrogeno e anidride carbonica (essa corrisponde alla combinazione delle reazioni 3.1 e 3.2 riportate nel precedente capitolo); l'ultima è invece la reazione di deidratazione del metanolo (la stessa precedentemente indicata come 4.1 e qui nuovamente riportata per comodità), che regola la formazione del DME. Si osservi come l'acqua prodotta dalla deidratazione del metanolo limiterebbe ulteriormente l'evolvere della reazione stessa, ma viene consumata dalla reazione di water-gas shift, che a sua volta produce l'idrogeno necessario per la reazione di sintesi del metanolo (Peng et al., 1997).

A valle del reattore di sintesi, il processo funziona in maniera analoga al caso della produzione di metanolo. Dalla parte superiore del reattore fuoriesce una corrente gassosa costituita

da metanolo, DME, vapor d'acqua, gas che non hanno preso parte alle reazioni ed eventuali tracce dell'olio costituente la base dello slurry. Dopo che da tale corrente viene rimosso l'olio, essa viene refrigerata e inviata alla sezione di separazione del metanolo e del DME. Questi fuoriescono dal fondo del separatore e possono essere eventualmente inviati a un'apposita sezione di distillazione. Il purge gas, che fuoriesce dalla parte superiore del separatore e che può essere parzialmente ricircolato, viene generalmente saturato con acqua calda, preriscaldato e inviato al ciclo combinato.

Tutto il processo, e in particolar modo il reattore di sintesi, funziona in stretta integrazione con le sezioni di media e bassa pressione del generatore di vapore a recupero dell'impianto IGCC.

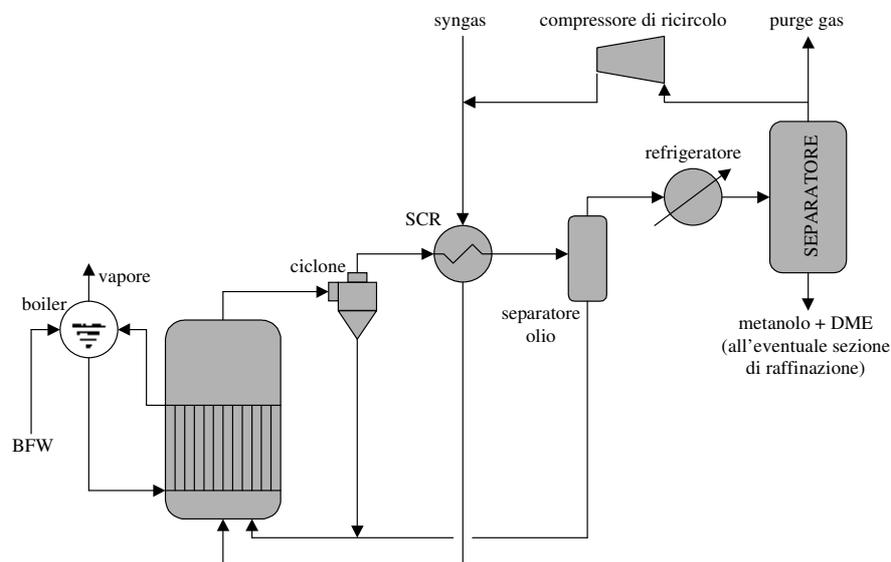


Figura 4.3. Schema semplificato del processo LPDMETM.

Il processo della NKK Corporation

Parallelamente allo sviluppo del processo LPDMETM da parte dell'Air Products and Chemicals, Inc., la ditta giapponese NKK Corporation ha sviluppato un altro processo di sintesi catalitica del DME, anch'esso basato su un reattore a slurry.

Concettualmente, il processo è analogo a quello dell'Air Products and Chemicals, Inc., dal quale differisce principalmente per il tipo di catalizzatore impiegato. Esso, infatti, è costituito da una miscela di catalizzatori che favoriscono la sintesi del metanolo e la deidratazione dello stesso per la produzione del DME (reazioni 4.3 e 4.4); in particolare, il catalizzatore per la deidratazione è stato opportunamente sviluppato allo scopo di favorire anche la reazione di shift conversion (reazione 4.2) direttamente all'interno del reattore (Ohno, 2001; Ohno et al., 2001 a). In tal modo,

con un processo di tipo “once-through”, si riesce a ottenere efficienze di conversione complessive del syngas in DME estremamente elevate, comprese tra il 40 e il 50% (Ohno et al., 2001 b).

Il processo NKK è stato sperimentato, a partire dal 1999, in un impianto da 5 tonnellate giornaliere di DME (figura 4.4), situato presso la miniera di carbone di Taiheiyo, vicino a Hokkaido, in Giappone (Ogawa et al., 2004). Le sperimentazioni sono state condotte prevalentemente con gas di miniera (composto per il 40% da metano e per il restante 60% da aria) sottoposto preventivamente a un processo di steam reforming per regolare la concentrazione di idrogeno (Ohno e Omiya, 2003; Ohno et al., 2001 b).



Figura 4.4. Impianto pilota della NKK da 5 tonnellate giornaliere di DME.

Nella seguente tabella è riportato un interessante confronto tra le prestazioni delle tecnologie di sintesi del DME oggi maggiormente interessanti (Ohno, 2002).

	NKK	LPDME TM	Haldor Topsøe
Combustibile di base	carbone / gas naturale	carbone	gas naturale
Rapporto stechiometrico	1,0	0,7	2,0
Tipo di reattore	slurry	slurry	letto fisso
Temperatura [°C]	250-280	250-280	210-290
Pressione [MPa]	5-6	5-10	7-8
Conversione CO “once-through” [%]	55-60	33	18
DME / (DME + MeOH)	90	30-80	60-70

Tabella 4.2. Confronto tra le prestazioni delle principali tecnologie di sintesi del DME.

Dati gli ottimi risultati delle campagne sperimentali effettuate sull'impianto da 5 tonnellate giornaliere, la NKK ha realizzato, nella stessa area nei pressi di Hokkaido, un impianto dimostrativo da 100 tonnellate al giorno di DME (Ohno, 2002; Aoki et al., 2004).

5. I processi di sintesi Fisher-Tropsch

La sintesi Fischer-Tropsch (FT) consiste in un insieme di reazioni catalitiche che convertono il syngas (composto prevalentemente da H₂ e CO) in una complessa miscela, il cosiddetto synthol, di idrocarburi gassosi, liquidi e solidi. La miscela è composta prevalentemente da n-paraffine e α -olefine, insieme a piccole quantità di derivati ossigenati, ramificati e β -olefine; sono pressoché assenti i composti dello zolfo e dell'azoto e i composti aromatici.

Tale miscela viene successivamente raffinata per produrre una serie di combustibili liquidi ("benzine sintetiche") e composti chimici (comunemente chiamati "chemicals") generalmente caratterizzati dall'assenza pressoché totale dei composti dello zolfo e dell'azoto e dalla bassissima concentrazione di composti aromatici.

5.1 LA SINTESI FISHER-TROPSCH: CENNI STORICI

La tecnologia di sintesi Fischer-Tropsch fu sviluppata, a partire dal 1923 (Tropsch, 1929), dai chimici tedesco Franz Fischer (1877-1948) e ceco Hans Tropsch (1889-1935). Tale processo, utilizzando inizialmente catalizzatori al cobalto e reattori a letto fisso operanti alla pressione atmosferica, acquistò un'importanza fondamentale durante il Secondo Conflitto Mondiale, quando circa un quinto della benzina utilizzata in Germania era prodotta mediante gassificazione del carbone e successiva sintesi Fischer-Tropsch. Le esigenze della guerra spinsero anche molti ricercatori statunitensi a intensificare gli studi su tali processi (soprattutto presso l'Oak Ridge National Laboratory e presso gli impianti di Brownsville, in Texas), studi che subirono una brusca frenata dopo la fine del conflitto (prevalentemente tra il 1950 e il 1960), quando l'individuazione di nuovi giacimenti petroliferi distolse l'attenzione dai processi di sintesi degli idrocarburi e portò allo smantellamento degli impianti esistenti, diventati antieconomici.

Nel 1955 le ampie riserve di carbone del Sud Africa resero possibile la costruzione e la messa in marcia, presso Sasolburg, dell'impianto Sasol I, il cui progetto venne approvato nel Settembre del 1950 e che è tuttora operante con una capacità produttiva di 700'000 tonnellate all'anno; tale impianto utilizzava originariamente reattori a letto fisso, oggi sostituiti con sistemi a letto fluido, e catalizzatori a base di ferro. Nel 1980 e nel 1982 all'impianto Sasol I vennero affiancati i due impianti Sasol II e Sasol III, presso Secunda, operanti in letto fluido e caratterizzati da una capacità produttiva complessiva di 4,2 milioni di tonnellate annue (Pinna et al., 2002). Attualmente, dopo

oltre 50 anni dall'inizio delle attività, la Sasol produce l'equivalente di 150'000 barili⁶ al giorno di combustibili e sostanze petrolchimiche sintetiche dal carbone, con un eccesso di produzione del 40% rispetto alla domanda interna che non solo garantisce l'indipendenza energetica dall'estero, ma comporta anche notevoli introiti economici legati alle esportazioni; gli oltre 200 differenti prodotti chimici vengono esportati in più di 70 paesi (Van Nierop e Van Zyl, 2000).

L'attività di ricerca e sviluppo dei processi di sintesi Fischer-Tropsch ha trovato un nuovo vigore verso la fine degli anni '80, anche grazie all'individuazione di vasti giacimenti di gas naturale. Nel 1989 un consorzio guidato da Shell e Mitsubishi ha avviato la costruzione, in Malesia, di un impianto da 500'000 tonnellate annue, utilizzando il processo Shell Middle Distillate Synthesis (SMDS) che converte il syngas ottenuto dal gas naturale utilizzando catalizzatori a base di cobalto e reattori tubolari a letto fisso.

A partire dagli anni '90 sono nati numerosi progetti di ricerca e sviluppo dei processi di sintesi Fischer-Tropsch, tra i quali rivestono particolare interesse quelli di Exxon (1994), Sasol con Haldor-Topsoe (1996), Qatar General Petroleum Corporation (1997) e Statoil (1997). I principali studi riguardano lo sviluppo dei catalizzatori, la modellazione cinetica e reattoristica e l'analisi economica e di processo (Pinna et al., 2002). Negli ultimi anni, infine, tali processi stanno trovando notevoli applicazioni industriali principalmente in paesi emergenti quali India e, soprattutto, Cina.

5.2 PRINCIPI FONDAMENTALI DELLA SINTESI FISHER-TROPSCH

Nel processo di sintesi Fisher-Tropsch l'idrogeno e il monossido di carbonio, in presenza dei metalli dell'VIII gruppo (in particolare ferro, cobalto e rutenio), reagiscono dando luogo alla formazione del synthol. Le reazioni chimiche che governano il processo di sintesi Fischer-Tropsch sono numerose e piuttosto complesse, ma possono essere riassunte per mezzo delle seguenti reazioni:



⁶ Il barile è una unità di misura del volume dei sistemi britannici, impiegata universalmente per la misura dei volumi del petrolio e dei suoi derivati. Un barile equivale a 1589,87 dm³.



Le prime due reazioni descrivono rispettivamente la sintesi di paraffine e olefine, la terza è la reazione di shift conversion (favorita dalla presenza di vapor d'acqua nel gas che viene trattato) mentre l'ultima riguarda la sintesi degli alcoli. Il processo è globalmente esotermico e produce circa 150 kJ per ogni mole di CO reagente (Pinna et al., 2002).

La composizione della miscela ottenuta può essere determinata mediante l'equazione empirica di Anderson-Schulz-Flory (ASF):

$$W_n = n(1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{n-1} \quad (5.5)$$

dove W_n rappresenta la frazione massica del generico prodotto caratterizzato da un numero di carbonio pari a n , mentre α è la probabilità con la quale si forma tale prodotto (Steynberg e Dry, 2004). Elevati valori di α comportano la formazione di idrocarburi complessi, mentre per $\alpha = 0$ si ha quasi esclusivamente la formazione di metano. Nella realtà si osservano frequentemente delle deviazioni dalla distribuzione ideale di ASF dipendenti prevalentemente dal catalizzatore utilizzato e dalle particolari condizioni operative.

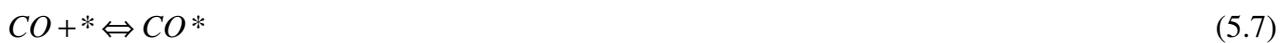
La miscela uscente dal reattore viene raffreddata, in maniera tale da separare i gas residui da nafta, gasolio, acqua di processo e dalle altre sostanze presenti. La maggior parte del gas residuo viene inviato a una sezione di reforming e successivamente ricircolato, in maniera tale da aumentare l'efficienza di conversione del CO in idrocarburi liquidi. In alternativa esso può essere inviato direttamente alla sezione di generazione elettrica dell'impianto.

Il gasolio prodotto mediante processi di sintesi Fischer-Tropsch è di ottima qualità ed è caratterizzato da un numero di cetano generalmente compreso tra 55 e 60, ma che spesso raggiunge anche valori dell'ordine di 70. La nafta, totalmente priva di composti solforati, può essere utilizzata per la produzione di benzina a bassi tenori di zolfo. In alcuni casi le sostanze prodotte necessitano di ulteriori trattamenti per ottenere alcune caratteristiche particolari, come la viscosità e il numero di ottano desiderati.

Meccanismo di polimerizzazione

Il meccanismo di polimerizzazione che da luogo alla formazione dei composti di reazione è estremamente complesso ed è oggetto di numerosi studi teorici e sperimentali. Una schematizzazione semplificata di tale meccanismo può essere strutturata in sette differenti stadi, di seguito illustrati (Pinna et al., 2002).

Primo stadio – adsorbimento dei reagenti (idrogeno e CO):



Secondo stadio – formazione in situ del monomero C_1^* :



Terzo stadio – prima formazione della catena:



Quarto stadio – accrescimento della catena:



Quinto stadio – completamento della catena:



Sesto stadio – desorbimento dei prodotti di reazione da parte del catalizzatore:



Settimo stadio – riassorbimento del prodotto e processi secondari:



Nelle reazioni precedenti il termine R_1^* rappresenta la specie idrocarburica adsorbita contenente un atomo di carbonio (iniziatore di catena), mentre R_n^* è una catena idrocarburica adsorbita ad n atomi di carbonio; i prodotti A_n e B_n non sono altro che sostanze, formatesi nel processo di sintesi, contenenti n atomi di carbonio (ad esempio paraffina e olefina), mentre con A_n^* e B_n^* si indicano le stesse specie adsorbite però sulla superficie del catalizzatore.

Sullo stadio di formazione del monomero sono state presentate varie teorie, le quali fanno tutte riferimento alla presenza di un monomero contenente un solo atomo di carbonio (indicato con C_1^*).

Per quanto riguarda lo stadio di accrescimento della catena si fa generalmente riferimento a tre teorie principali: la “teoria del carburo”, senza dubbio la più accreditata, la “teoria enolica” e la “teoria dell’inserzione diretta”. In particolare, la teoria del carburo prevede che il monossido di carbonio venga adsorbito sulla superficie catalitica e formi una specie metilenica CH_2^* secondo la relazione



Tale specie viene poi inserita in una catena idrocarburica in crescita, in maniera tale da dare luogo alla formazione di una specie adsorbita contenente un atomo di carbonio in più:



La teoria enolica ipotizza invece che il monomero sia una specie di tipo $HCOH^*$ adsorbito e che la crescita della catena avvenga per inserzione ed eliminazione di molecole d’acqua. La teoria dell’inserzione diretta, infine, considera come monomero di partenza lo stesso CO che si inserisce tra la superficie catalitica e la catena adsorbita, per poi essere idrogenato successivamente (Pinna et al., 2002).

Caratteristiche dei catalizzatori

Come accennato in precedenza, i processi di sintesi Fischer-Tropsch utilizzano prevalentemente catalizzatori a base di metalli dell’VIII gruppo e, in particolare, di ferro, cobalto e rutenio.

Dei tre il ferro è senz'altro il più economico e favorisce le reazioni di shift conversion, per cui è particolarmente adatto per la conversione di gas di sintesi a basso contenuto di idrogeno. D'altro canto il ferro non è molto attivo nei confronti delle reazioni di idrogenazione del monossido di carbonio (reazioni 5.1 e 5.2) ed è meno selettivo, rispetto agli altri metalli, nei confronti dei prodotti più pesanti. I processi di sintesi utilizzando catalizzatori a base di ferro operano generalmente a pressioni di circa 2 MPa e a temperature comprese tra 250 e 350 °C (Pinna et al., 2002). Recentemente sono stati studiati anche catalizzatori a base di ferro e rame o anche solamente a base di rame (Cairns et al., 2006), e si stanno studiando gli effetti di vari materiali, quali potassio e silicio, da impiegare come additivi promotori delle reazioni (Blignaut et al., 2007; Mabaso et al., 2007). I catalizzatori a base di cobalto, più costosi rispetto a quelli a base di ferro, garantiscono una maggiore attività nei confronti delle reazioni di idrogenazione del CO, mentre l'attività per la reazione di shift conversion è pressoché assente. Rispetto al ferro, infine, il cobalto è più selettivo nei confronti degli idrocarburi pesanti e meno selettivo per le olefine. I processi di sintesi Fischer-Tropsch utilizzando catalizzatori al cobalto operano a pressioni dell'ordine dei 2 MPa e a temperature di 200-250 °C (Pinna et al., 2002). In alcune applicazioni di tipo sperimentale, sono stati sviluppati catalizzatori a base di cobalto con supporto in nano tubi di carbonio (Tavasoli e Sadaghiani, 2007). I catalizzatori a base di rutenio, infine, sono più attivi rispetto ai due precedenti, ma hanno anche un costo notevolmente maggiore. Nella miscela prodotta con tali catalizzatori sono pressoché assenti i composti ossigenati e ramificati, oltre alle β -olefine. Essi possono essere drogati con materiali quali il manganese, per migliorarne le prestazioni (Nurunnabi et al., 2007).

Alcuni studi sono attualmente volti a sviluppare particolari catalizzatori ottimizzati per applicazioni della tecnologia di sintesi Fischer-Tropsch al syngas derivante da processi di gassificazione sotterranea (UCG, underground coal gasification) del carbone (Srinivas et al., 2007).

5.3 I PROCESSI DI SINTESI FISHER-TROPSCH

I reattori utilizzati nei processi di sintesi Fischer-Tropsch sono generalmente classificabili in tre tipologie principali:

- reattori tubolari a letto fisso;
- reattori a letto fluido (bollente o circolante);
- colonne a bolle.

Attualmente gli impianti più moderni utilizzano prevalentemente quest'ultima tipologia di reattore, che prevede l'utilizzo di una miscela liquida (slurry) costituita da un olio inerte diatermico contenente il catalizzatore finemente polverizzato. Il syngas reagente viene introdotto dal fondo del reattore, andando a formare piccole bolle che consentono di ottenere una notevole superficie di contatto tra lo stesso gas e il catalizzatore. Inoltre la presenza del fluido inerte favorisce gli scambi termici consentendo un controllo estremamente preciso della temperatura.

5.4 I PROCESSI SASOL

Nel campo dei processi di sintesi Fischer-Tropsch risulta estremamente interessante la situazione che si è venuta a creare fin dai primi anni '50 nella Repubblica del Sud Africa. La politica di totale chiusura del regime sudafricano dell'Apartheid, congiuntamente alla presenza di grosse riserve di carbone, ha orientato la politica energetica di tale paese verso la ricerca di una indipendenza quasi totale dall'estero. Ciò ha portato a investire grosse somme di denaro, da parte della Sasol⁷, nella ricerca e nel perfezionamento dei processi di produzione di combustibili liquidi da carbone e nella realizzazione degli impianti Sasol I presso Sasolbourg e Sasol II e Sasol III presso Secunda.

Il processo di produzione che sta alla base di tali impianti si fonda anzitutto sulla sezione di gassificazione utilizzando la tecnologia Sasol FBDBTM (Fixed Bed Dry Bottom) a letto fisso⁸ (Mangena, 2009). Essa opera a una pressione di circa 3 MPa con una miscela di ossigeno e vapore come agenti gassificanti. Il processo è stato sviluppato per ottimizzare la gassificazione di carboni ad alto contenuto di ceneri, come quello sudafricano, e per ottenere un syngas caratterizzato da un rapporto molare H₂/CO prossimo a 1,7-2,0, adatto all'impiego in processi di sintesi Fischer-Tropsch (van Dyk et al., 2004 a e b).

Il syngas prodotto viene raffreddato (con la conseguente condensazione e rimozione di alcune sostanze in esso contenute, quali il tar) e inviato alla sezione di depurazione, nella quale vengono rimossi i composti di zolfo e azoto (recuperati come zolfo elementare, ammoniaca e altri prodotti commerciali), i fenoli e altre sostanze secondarie. Il syngas depurato viene poi inviato alla sezione di sintesi Fischer-Tropsch, utilizzando i processi SAS (Sasol Advanced Synthol, funzionante a

⁷ Nel 1950, anno di fondazione, Sasol era l'acronimo di "Suid Afrikaanse Steenkool en Olie" (Sudafricana Carbone e Petrolio); oggi Sasol è leader mondiale nelle tecnologie di sintesi FT.

⁸ Il processo di gassificazione Sasol FBDBTM (originariamente indicato come Sasol-Lurgi) è uno sviluppo del processo di gassificazione Lurgi a letto fisso, dal 2005 di esclusiva proprietà della Sasol.

elevata temperatura) oppure SSPD (Sasol Slurry Phase Distillate, funzionante a bassa temperatura), sviluppati e brevettati dalla stessa azienda. Uno schema semplificato dei processi Sasol di produzione di combustibili liquidi è mostrato in figura 6.1 (Van Nierop e Van Zyl, 2000).

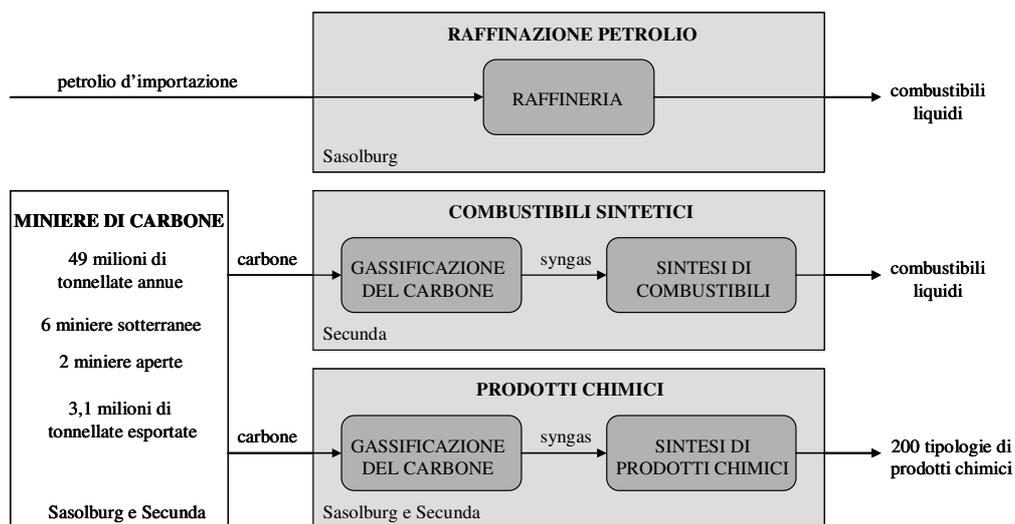


Figura 5.1. Schema concettuale dei processi di produzione Sasol.

Nei processi di conversione ad alta temperatura il syngas depurato viene alimentato all'unità SAS, nella quale l'idrogeno e il monossido di carbonio, in presenza di un letto fluido pressurizzato contenente un catalizzatore a base di ferro, reagiscono e danno luogo alla formazione di un ampio spettro di idrocarburi caratterizzati da un numero di atomi di carbonio compreso tra 1 e 15. Tale processo viene utilizzato principalmente per la produzione di combustibili liquidi. I composti ossigenati presenti nel flusso all'uscita del processo SAS vengono separati e purificati in appositi impianti per produrre alcool, acido acetico e chetoni, tra cui acetone, metiletilchetone (MEK, utilizzato come solvente in pellicole viniliche e in materiali da rivestimento a base di cellulose nitrate, oltre che come reagente in processi di sintesi organica) e metilisobutilchetone (MIBK, utilizzato prevalentemente come solvente in alcuni processi chimici).

Il syngas derivante dai processi di gassificazione, ma anche il gas naturale riformato, può essere utilizzato nei processi SSPD a bassa temperatura. Tali processi, utilizzati ad esempio nell'impianto Sasol I presso Sasolburg, operano a temperature inferiori rispetto a quelle tipiche dei processi SAS e producono idrocarburi linearmente concatenati, cere e paraffine, oltre che gasolio di ottima qualità. I gas residui del processo SSPD possono essere utilizzati come combustibile mentre

gli idrocarburi più leggeri possono essere ulteriormente trattati per produrre cherosene puro, paraffine o ammoniaca, la quale può essere successivamente trasformata per la produzione di esplosivi o fertilizzanti.

6. Possibili applicazioni delle tecnologie CtL alla piattaforma pilota Sotacarbo

Il presente capitolo considera l'ipotesi di installare, presso la Piattaforma Pilota Sotacarbo, un sistema sperimentale per lo studio, in scala pilota, di processi di produzione di combustibili liquidi da carbone (con particolare riferimento a quello del Sulcis, caratterizzato da un tenore di zolfo dell'ordine del 7%) ed eventualmente da biomasse (Pettinau et al., 2011).

In sintesi, i principali obiettivi che è possibile raggiungere con un tale impianto sperimentale sono quelli di seguito riportati:

- studio e ottimizzazione dei processi di sintesi di combustibili liquidi dal syngas da carbone;
- ottimizzazione della linea di trattamento e depurazione del syngas a seconda del combustibile utilizzato e del particolare processo di sintesi;
- sperimentazioni delle tecnologie CtL (coal-to-liquids) e BtL (biomass-to-liquids);
- studio delle possibili applicazioni del purge gas e dei combustibili di sintesi alla microgenerazione distribuita;
- raccolta dei dati sperimentali necessari per poter effettuare uno studio di fattibilità dettagliato relativamente a un impianto CtL in scala industriale (localizzato sia in Sardegna, sia in qualunque altra parte del mondo).

In linea di principio, il sistema pilota CtL può essere pensato come singola sezione dell'impianto esistente, operando su una porzione del syngas prodotto, oppure come un impianto a sé stante, che andrebbe a integrare la piattaforma pilota Sotacarbo, con la quale avrebbe in comune solamente alcune apparecchiature ausiliarie.

6.1 LA PIATTAFORMA SOTACARBO: CARATTERISTICHE PRINCIPALI

La piattaforma pilota Sotacarbo, nella quale andrebbe a integrarsi l'impianto pilota CtL, comprendente attualmente due impianti di gassificazione in letto fisso up-draft: un impianto di taglia dimostrativa e uno pilota, quest'ultimo dotato di una linea per la depurazione e lo sfruttamento energetico del syngas.

In particolare, l'impianto pilota comprende, oltre alla sezione di gassificazione, due differenti linee di trattamento del syngas, dedicate una alla produzione di energia elettrica e una alla produzione di idrogeno.

Il gassificatore pilota Sotacarbo

Il gassificatore pilota (figura 6.1) della piattaforma Sotacarbo è un reattore a letto fisso up-draft di tecnologia derivata dalla Wellman-Galusha (opportunamente adattata alla taglia), progettato per operare con alimentazione ad aria e a pressione pressoché atmosferica. La scelta di tale tecnologia deriva da un particolare interesse alla applicazione della tecnologia a impianti commerciali di piccola e media taglia.



Figura 6.1. La parte inferiore del gassificatore pilota Sotacarbo.

Il reattore ha un diametro interno di 300 mm e un'altezza complessiva pari a 2000 mm, con un'altezza massima del letto di combustibile pari a circa 1750 mm (per un totale di circa 120 dm³). Ciò consente, ad oggi, la gassificazione di circa 8-10 kg/h di carbone. A differenza delle configurazioni convenzionali di tale tecnologia, il gassificatore pilota non è dotato né della camicia

di raffreddamento (le pareti interne sono rivestite in materiale refrattario), né dell'agitatore interno, difficilmente realizzabili in un reattore di piccole dimensioni. Pertanto il comportamento termodinamico dell'apparecchiatura risulta essere differente rispetto agli analoghi gassificatori di taglia commerciale e al reattore dimostrativo della stessa piattaforma.

Il combustibile viene introdotto all'interno del gassificatore attraverso un unico condotto coassiale allo stesso reattore; il profilo termico è determinato mediante una termocoppia multipla dotata di undici sensori distribuiti lungo tutta l'altezza del reattore, in prossimità dell'asse.

L'accensione vera e propria del letto avviene con l'ausilio di tre lampade ceramiche a irraggiamento, che riscaldano il combustibile di avviamento (legno additivato con materiale paraffinico) in loro prossimità favorendo l'avvio delle reazioni di combustione (Ferrara et al., 2009).

Il letto di combustibile poggia sopra una griglia metallica, appositamente sviluppata da Sotacarbo, che consente lo scarico temporizzato delle ceneri dal fondo del reattore e, contemporaneamente, la diffusione degli agenti gassificanti (aria e vapore), i quali vengono miscelati all'esterno del reattore stesso e immessi al di sotto della griglia di sostegno del letto.

Apparecchiature ausiliarie

Il gassificatore pilota è dotato di una serie di apparecchiature ausiliarie per lo svolgimento delle varie funzioni necessarie all'esercizio dello stesso.

Anzitutto il combustibile, fornito a bordo impianto in big bags da circa 1 m³, viene sollevato mediante un paranco fino al livello della tramoggia di caricamento e immesso nel reattore mediante un sistema manuale comandato dalla sala controllo. La fase di caricamento è supportata da un sistema di aspirazione delle polveri, a servizio di entrambi i gassificatori.

Gli agenti gassificanti (aria e vapore) vengono prodotti rispettivamente mediante un compressore d'aria e un generatore di vapore (della potenzialità nominale di 100 kg/h); essi vengono miscelati, per mezzo di due valvole di regolazione, e riscaldati elettricamente poco prima dell'immissione attraverso il fondo del reattore.

Lo scrubber e una torcia consentono infine la depurazione e la combustione del syngas prodotto.

La linea di trattamento del syngas per la produzione di idrogeno ed energia elettrica

Con riferimento alla figura 6.2, il syngas proveniente dal gassificatore viene inviato a una unità compatta che è composta da tre differenti colonne: una torre di lavaggio (scrubber) per il raffreddamento del syngas e la prima rimozione di polveri e tar; un primo stadio di desolfurazione a freddo (necessario per il funzionamento dell'impianto con carboni ad alto tenore di zolfo), utilizzando una soluzione acquosa di soda; un precipitatore elettrostatico (ESP) per la rimozione delle polveri e del tar residui.

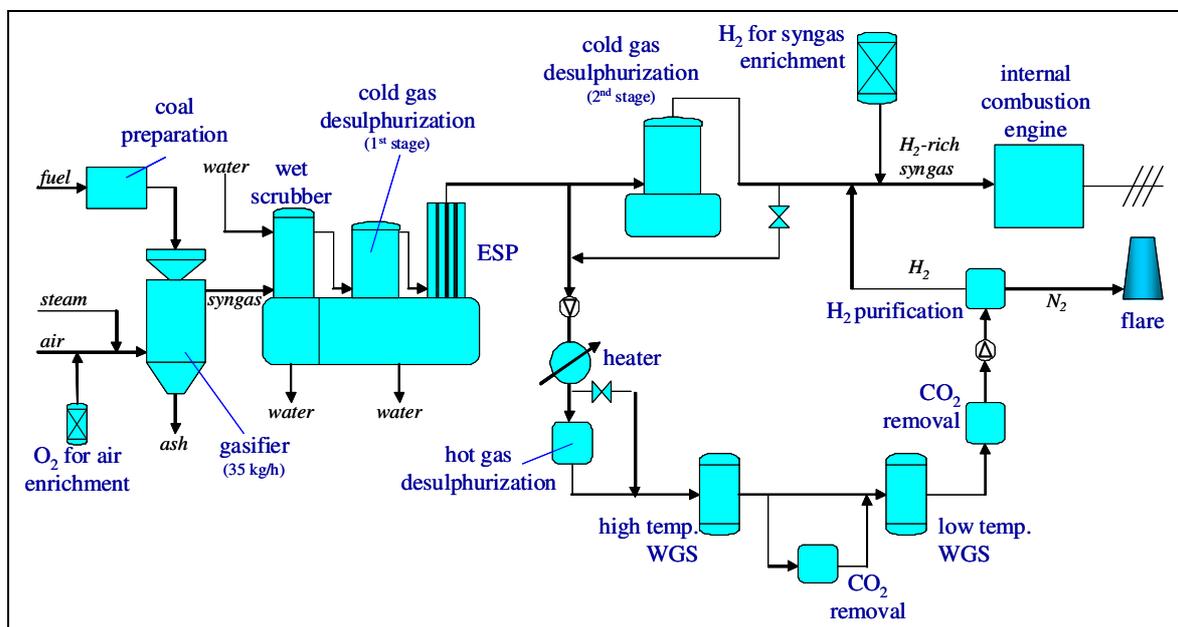


Figura 6.2. Schema di flusso semplificato dell'impianto pilota.

A valle del precipitatore elettrostatico, nelle condizioni nominali di funzionamento, il syngas può essere inviato completamente al secondo stadio di desolfurazione a freddo, utilizzando una miscela di soda e ipoclorito di sodio in soluzione acquosa e, successivamente, a un motore a combustione interna della potenza nominale di circa 24 kW (elettrici) per la produzione di energia elettrica.

Una porzione del syngas prodotto, pari a circa 20-25 Nm³/h, può essere inviata, in alternativa, alla linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno. In tale linea il gas è riscaldato (tipicamente fino a circa 350-400 °C) e inviato a un sistema di desolfurazione a caldo, seguito da un sistema integrato di water-gas shift conversion (WGS) e assorbimento della CO₂, seguito dall'unità di purificazione dell'idrogeno. In particolare, l'unità di desolfurazione a caldo

comprende due reattori, in configurazione lead-leg, riempiti con un sorbente a base di ossido di zinco, che consentono una rimozione accurata (fino a 1 ppm in volume) dei composti dello zolfo presenti nel syngas. L'unità di WGS e assorbimento della CO₂ (quest'ultimo effettuato tipicamente mediante una soluzione acquosa di monoetanolamina in un reattore a bolle) consente l'arricchimento in idrogeno del syngas, idrogeno che viene successivamente purificato in una unità PSA (pressure swing adsorption) fino a una purezza dell'ordine del 97%, come è risultato dalla prima campagna sperimentale sull'impianto (Pettinau et al., 2009 e 2010). Tale purezza, pur essendo significativamente inferiore all'attuale stato dell'arte della tecnologia PSA (Chiesa et al., 2005), è pienamente in linea con il possibile utilizzo dell'idrogeno prodotto per l'arricchimento del syngas da inviare al motore a combustione interna.

La taglia della linea di trattamento a caldo del syngas per la produzione di idrogeno, sebbene sia molto inferiore rispetto alle taglie degli impianti commerciali, è stata assunta in quanto garantisce un buon compromesso tra i ridotti costi di sperimentazione e l'accuratezza dei risultati, utilizzabili per un futuro scale-up dell'impianto (Amorino et al., 2007).

Sistema di campionamento e analisi

A supporto delle sperimentazioni, l'impianto pilota è dotato di una serie di strumenti che consentono di monitorare, in modo continuo, i principali parametri in gioco, e soprattutto le pressioni, le portate e le temperature degli agenti gassificanti e del syngas prodotto, oltre ai profili termici all'interno del reattore.

La composizione del syngas è misurata mediante due misuratori di ossigeno (che assolvono al doppio ruolo di controllo di sicurezza, al fine di evitare il crearsi di atmosfere esplosive, e di indicatore delle prestazioni del processo) e mediante un gas cromatografo portatile, collegato ai vari punti di campionamento posti a monte e a valle delle singole sezioni dell'impianto. In particolare, il gas cromatografo fornisce una misura, ogni tre minuti circa, della composizione del syngas nelle specie CO₂, H₂, O₂, CO, CH₄, N₂, H₂S, COS, C₂H₆ and C₃H₈ (Ferrara et al., 2009). Infine è disponibile un sistema, piuttosto sofisticato, per il campionamento e l'analisi del tar presente nel syngas (Pettinau et al., 2011).

6.2 POSSIBILE INTRODUZIONE DI UNA SEZIONE CtL NELL'IMPIANTO PILOTA SOTACARBO

Al fine di poter sperimentare, su scala pilota, le tecnologie CtL nella piattaforma Sotacarbo, è stata analizzata la possibilità di inserire un'apposita sezione di sintesi nella linea di trattamento del syngas dell'impianto pilota.

Anzitutto, l'esigenza di trattare un gas finemente depurato da polveri e composti dello zolfo (al fine di evitare un veloce deterioramento dei catalizzatori) rende necessario introdurre il sistema CtL in un'apposita linea alimentata con il syngas prelevato subito a valle primo stadio di CO-shift. In tal modo, mediante una semplice regolazione di tale processo (operando sulla portata di vapore immesso ed eventualmente su un bypass da introdurre ad hoc), è possibile garantire un'adeguata flessibilità all'apparato sperimentale.

La linea di produzione di combustibili liquidi dev'essere dimensionata per il funzionamento ad alta pressione (2-3 MPa) e dotata pertanto di un apposito compressore e di un successivo sistema di regolazione fine della temperatura (che consenta, a seconda delle esigenze sperimentali e delle condizioni operative del gas in ingresso, di aumentare o ridurre la temperatura). Il gas compresso, alla temperatura prestabilita, può essere quindi inviato al sistema di sintesi vero e proprio, costituito da un reattore a slurry per la produzione di metanolo e/o dimetiletere e da tutti i sistemi ausiliari per il raffreddamento del reattore stesso, per la preparazione e il ricircolo dello slurry, per la purificazione del combustibile prodotto e così via.

Il purge gas derivante da tale processo di sintesi può quindi essere decompresso (per laminazione) e inviato nella torcia esistente per la combustione finale.

Tale soluzione impiantistica presenta notevoli vantaggi, i principali dei quali sono:

- disponibilità dell'impianto di produzione e depurazione del syngas, per il quale è già stata acquisita l'esperienza necessaria a un corretto funzionamento;
- costi di investimento molto ridotti, limitati alla sola sezione di sintesi dei combustibili liquidi e alla strumentazione ad essa associata per l'analisi delle prestazioni del processo;
- tempi di realizzazione dell'intervento molto ridotti, stimabili in circa 4-6 mesi per le fasi di progettazione, realizzazione e installazione.

D'altra parte, l'introduzione di una apposita linea CtL nell'impianto esistente comporta una serie di limiti operativi, tra i quali si possono citare i seguenti:

- l'incremento della pressione operativa (da 0,14 a 2-3 MPa) su una portata pari a circa 20-25 Nm³/h comporta una notevole riduzione della portata volumetrica da trattare e una conseguente minore significatività dei risultati che verrebbero acquisiti nel corso dei test sperimentali;
- il target di applicazione delle tecnologie CtL, data la loro complessità impiantistica, riguarda impianti commerciali di grossa taglia, mentre la tecnologia di gassificazione della piattaforma Sotacarbo può trovare applicazioni sulla piccola e media taglia;
- il processo di gassificazione della piattaforma Sotacarbo opera utilizzando aria come agente gassificante; l'elevato tenore di azoto presente nel syngas comporta quindi una forte diluizione dello stesso, limitando fortemente l'efficienza dei processi di sintesi e rendendo i risultati dei test non direttamente trasferibili su impianti di tipo commerciale;
- la rimozione dell'azoto per i motivi di cui al punto precedente potrebbe essere effettuata con un apposito sistema PSA; ciò comporterebbe comunque una ulteriore riduzione (attorno al 50%) delle portate in gioco, oltre alla notevole complicazione del sistema;
- il gassificatore pilota Sotacarbo, per via della particolare tecnologia e della messa a punto non ancora ultimata, presenta un syngas di composizione fortemente variabile nel tempo; ciò comporta l'estrema difficoltà di controllare nel dettaglio il processo di sintesi, limitando così l'attendibilità dei dati sperimentali.

Per le considerazioni di cui sopra, l'integrazione dell'impianto pilota Sotacarbo con una linea CtL può consentire solo un primo approccio generale alle problematiche relative al processo in questione. Per un'analisi sperimentale più dettagliata, che consenta l'acquisizione di dati attendibili e trasferibili su tecnologie di tipo industriale, appare invece opportuna l'installazione di un nuovo gassificatore, operante in pressione e con miscele di ossigeno e vapore come agenti gassificanti, e di una nuova linea di trattamento del syngas, andando a costituire un impianto completamente nuovo e indipendente. Tale impianto potrebbe comunque utilizzare alcuni dei sistemi e delle apparecchiature ausiliarie già presenti, tra cui:

- apparecchiature per la movimentazione del carbone;
- sistema di aspirazione delle polveri in fase di caricamento;
- sistema di produzione e distribuzione di aria compressa per la strumentazione;
- sistema di smaltimento dei reflui;
- sistema di stoccaggio e distribuzione dei gas tecnici;
- sistema di analisi del syngas (opportunamente adattato).

A seconda della taglia del nuovo impianto potrebbe inoltre essere impiegata la stessa torcia presente nell'impianto pilota, previa decompressione dei gas a essa inviati.

6.3 POSSIBILI CONFIGURAZIONI IMPIANTISTICHE DI UN NUOVO IMPIANTO PILOTA CtL

La configurazione impiantistica che appare più opportuna per l'impianto pilota CtL comprende quattro sezioni principali:

- gassificazione e trattamento del syngas;
- sintesi di combustibili liquidi;
- sezione di separazione della CO₂ (eventuale);
- sezione di generazione elettrica (eventuale);
- apparecchiature ausiliarie.

Data la natura sperimentale dell'impianto, appare opportuno semplificare al massimo le sezioni non direttamente oggetto della sperimentazione (gassificazione, condizionamento del syngas, ausiliari) e progettare invece le sezioni di desolforazione e sintesi di combustibili liquidi (oltre, eventualmente, alla sezione di generazione elettrica) al fine di renderle quanto più possibile flessibili ai fini della sperimentazione.

In particolare, la sezione di generazione elettrica, non essendo fondamentale per lo studio dei processi CtL, può essere progettata in maniera più o meno semplificata a seconda di quanto si voglia orientare lo studio e la sperimentazione in tale direzione. La flessibilità dell'impianto, inoltre, consente, eventualmente, di omettere inizialmente tale sezione e di realizzarla in un secondo momento.

Nel seguito, sulla base delle considerazioni sulla tecnologia di gassificazione, sono riportate due possibili configurazioni dell'impianto pilota CtL, una semplificata dotata esclusivamente delle apparecchiature essenziali al processo di sintesi e una più completa dotata sia di un sistema di separazione della CO₂ dal syngas che dell'unità di generazione elettrica.

Tecnologia di gassificazione

La scelta del processo di gassificazione impiegato non è particolarmente vincolante sui processi di sintesi di combustibili liquidi. Infatti la necessaria flessibilità operativa in termini di rapporto stechiometrico del syngas (definito dall'equazione 3.3 del presente documento) rende comunque necessaria, a monte delle sezioni di sintesi dei combustibili liquidi, una sezione di water-gas shift conversion (WGS) per la regolazione e l'ottimizzazione di tale parametro.

Le condizioni che il gassificatore, in ogni caso, deve rispettare, sono le seguenti:

- pressione operativa di 2-3 MPa (necessaria a valle per la sintesi dei combustibili liquidi);
- utilizzo di ossigeno e acqua o vapore come agenti gassificanti (al fine di ridurre il contenuto di azoto nel syngas);
- scarico delle ceneri possibilmente allo stato fuso (al fine di ridurre i problemi di smaltimento).

Da una prima analisi delle tecnologie di gassificazione commerciali, appaiono particolarmente indicati ad applicazioni di questo tipo i gassificatori a letto fluido di tecnologia U-GAS[®] (figura 6.3), caratterizzati da una notevole flessibilità operativa.

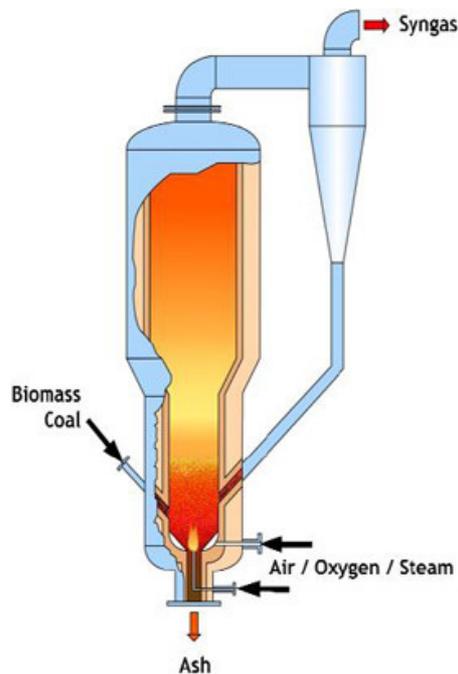


Figura 6.3. Schema concettuale di un gassificatore U-GAS^{®9}.

Tale processo di gassificazione, sviluppato dal Gas Technology Institute (GTI) di Chicago (Illinois) nel 1974, è caratterizzato anzitutto da un'elevata flessibilità operativa, che consente di gassificare carboni di basso rango, anche caratterizzati da un elevato contenuto di ceneri, oppure varie tipologie di biomasse. Inoltre esso trova applicazioni nelle taglie più svariate e la sua realizzazione su scala pilota non presenta grossi problemi. Esso può impiegare aria o ossigeno (insieme al vapore) come agenti gassificanti e opera a una temperatura compresa tipicamente tra 840 e 1100 °C e a una pressione tra 0,3 e 3,0 MPa. La conversione del carbonio nel corso del processo supera il 95%.

Ad oggi, tale tecnologia di gassificazione è commercializzata, a livello mondiale, dalla Synthesis Energy Systems, Inc. (Houston, Texas), che ne detiene la licenza¹⁰.

Configurazione 1: sistema essenziale

La figura 6.4 riporta uno schema concettuale di processo dell'impianto sperimentale CtL, nella sua configurazione essenziale.

⁹ Fonte: Gas Technology Institute website <http://www.gastechnology.org/> e National Energy Technology Laboratories website <http://www.netl.doe.gov/>, marzo 2011.

¹⁰ Fonte: Synthesis Energy Systems website: <http://www.synthesisenergy.com/index.html>, marzo 2011.

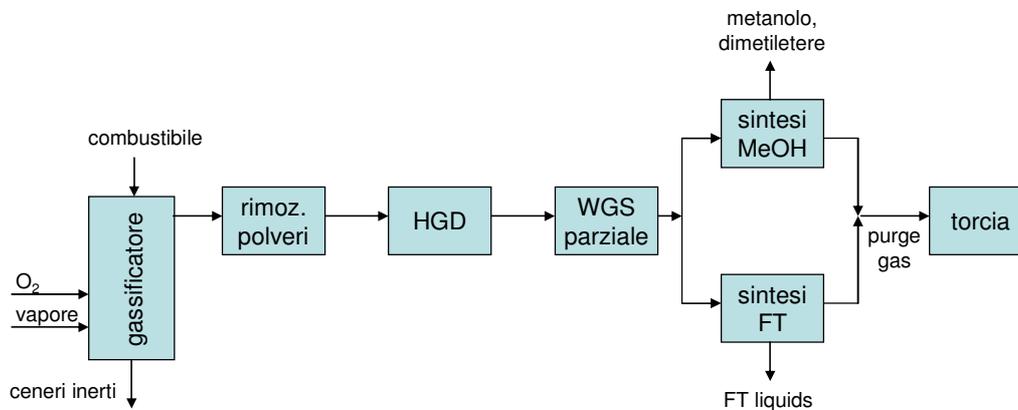


Figura 6.4. Schema concettuale dell'impianto sperimentale CiL (configurazione essenziale).

La sezione di trattamento del syngas è condizionata, in termini generali, dalla scelta del processo di gassificazione; in ogni caso, appare opportuno depolverare il syngas con sistemi ad alta temperatura (cicloni e filtri ceramici, poco costosi e di semplice gestione) e rimuovere i composti dello zolfo mediante un processo di assorbimento su ossidi metallici ad alta temperatura (a seconda della taglia dell'impianto, l'assorbitore potrebbe essere dimensionato per operare, senza rigenerazione, nel corso dell'intero ciclo di sperimentazioni), molto efficiente e semplice da gestire.

Il syngas trattato, prima di essere inviato ai sistemi di sintesi dei combustibili liquidi, attraversa uno stadio di water-gas shift conversion (WGS) parziale in cui si converte parte del CO (tipicamente il 50%) in idrogeno e CO₂. Come precedentemente accennato, tale sezione, seppure non sempre fondamentale nelle applicazioni industriali della tecnologia, risulta essere indispensabile in un impianto sperimentale, in quanto garantisce la necessaria flessibilità operativa consentendo di aggiustare il rapporto stechiometrico del gas a seconda delle particolari esigenze.

Per quanto riguarda la sezione di sintesi dei combustibili liquidi, la piccola taglia impiantistica consente la realizzazione di due sistemi in parallelo; il primo è dedicato alla sintesi di metanolo e dimetiletere, mediante un reattore a slurry (corredato da tutte le apparecchiature ausiliarie), mentre il secondo è dedicato alla sintesi Fisher-Tropsch. Data la natura sperimentale dell'impianto, tali sezioni possono non prevedere i sistemi di depurazione dei chemicals prodotti (tali sistemi, infatti, utilizzano tecnologie già ampiamente consolidate e la loro introduzione comporterebbe soltanto una notevole complicazione impiantistica). Inoltre è possibile installare le due sezioni di sintesi (totalmente indipendenti l'una dall'altra) in fasi diverse del progetto di ricerca.

Nella configurazione impiantistica essenziale, il purge gas proveniente dalle sezioni di sintesi dei combustibili liquidi, comunque caratterizzato da un contenuto ancora elevato di idrogeno e CO, è direttamente inviato in torcia.

Configurazione 2: sistema completo con separazione della CO₂ e generazione elettrica

La figura 6.5 riporta uno schema concettuale di processo dell'impianto sperimentale CtL, nella sua configurazione completa di un sistema di assorbimento della CO₂ e dell'unità di generazione elettrica.

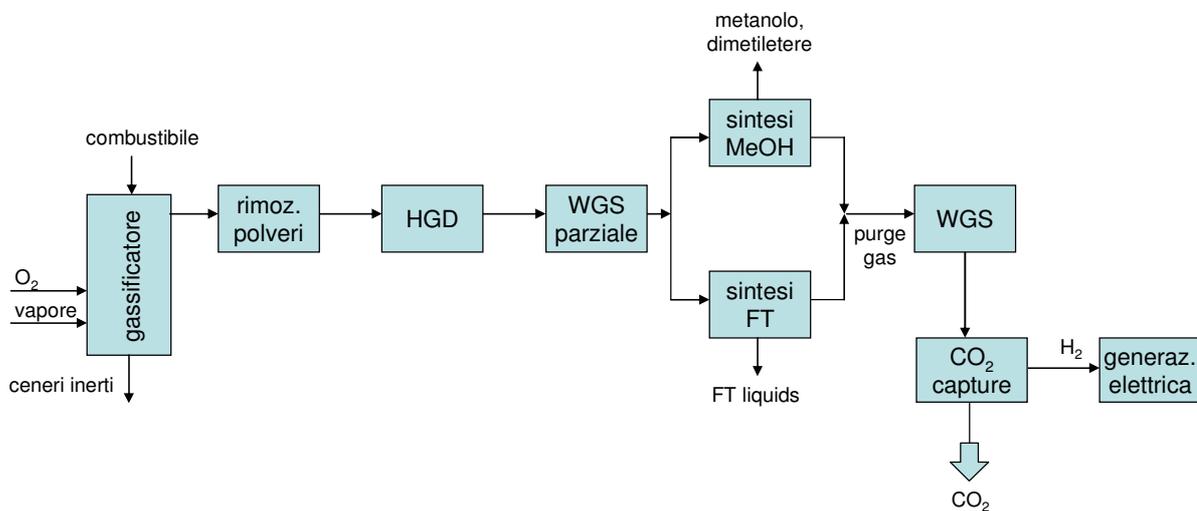


Figura 6.5. Schema concettuale dell'impianto sperimentale CtL (configurazione completa).

La sezione di trattamento del syngas, in tale configurazione, è concettualmente identica, fino alla sezione di sintesi, alla precedente. L'unica eccezione può riguardare il processo di desolforazione del syngas che, nel caso in cui vengano impiegate celle a combustibile per la generazione elettrica, deve garantire prestazioni estremamente elevate e contenuti finali dei composti solforati non superiori a 1 ppm (in volume).

Nella presente configurazione, il purge gas proveniente dalle sezioni di sintesi dei combustibili liquidi viene inviato a una ulteriore sezione di water-gas shift che completa la conversione del CO in CO₂; il gas così trattato viene successivamente inviato alla sezione di separazione dell'anidride carbonica, operante per assorbimento chimico, fisico o misto (a seconda delle pressioni operative). Il gas residuo, composto prevalentemente da idrogeno, viene inviato al

sistema di generazione elettrica, a valle di un'eventuale ulteriore purificazione (mediante membrane o processi PSA) nel caso in cui si impieghino sistemi di celle a combustibile.

La sezione di generazione elettrica potrà essere costituita, appunto, da un sistema di celle a combustibile o da una piccola turbina a gas. Dato l'elevato contenuto di idrogeno nel syngas, appare poco opportuno l'impiego di un motore a combustione interna.

Scelta della taglia

La natura sperimentale dell'impianto richiede una elevata flessibilità sia dal punto di vista del processo, sia per ciò che riguarda le sperimentazioni e le modifiche impiantistiche. Pertanto è necessario fare riferimento a taglie sufficientemente grandi da consentire l'attendibilità dei dati sperimentali ma più piccole possibile al fine di contenere i costi (di investimento e di sperimentazione) e di semplificarne la gestione.

Sulla base di tali considerazioni, e con riferimento agli studi sperimentali effettuati negli scorsi decenni a livello mondiale, la taglia più indicata appare compresa tra 1 e 5 MW termici. In particolare, un impianto da 1-2 MW consentirebbe di ottenere dati piuttosto attendibili a fronte di un costo di investimento e di esercizio contenuto.

Il progetto deve inoltre prevedere la realizzazione preliminare di un piccolissimo impianto da banco sul quale effettuare le prove d'appoggio necessarie per la progettazione dell'impianto vero e proprio e la semplificazione delle campagne sperimentali.

Vantaggi e svantaggi della configurazione individuata

L'impianto sperimentale precedentemente descritto presenta una serie di importanti vantaggi, i principali dei quali sono di seguito elencati:

- elevata flessibilità impiantistica;
- costi di investimento e di sperimentazione relativamente limitati;
- possibilità di studiare i processi di sintesi sia di metanolo e dimetiletere che FT;
- semplicità di gestione dell'impianto;
- elevata flessibilità nella scelta del combustibile (con la possibilità di testare varie tipologie di carbone e di biomasse);
- possibilità di situare l'impianto sperimentale presso il Centro Ricerche Sotacarbo;
- possibilità di realizzare il progetto in tempi molto brevi (3-5 anni);

- valutazione di impatto ambientale non necessaria.

Il principale svantaggio della configurazione individuata riguarda la scarsa efficienza energetica, legata alle limitate integrazioni; tale parametro, d'altra parte, risulta essere di scarso interesse data la natura sperimentale dell'impianto.

6.4 FASI PRINCIPALI DEL PROGETTO DI RICERCA E SVILUPPO

Il progetto di ricerca per lo studio, su scala pilota, delle tecnologie di produzione di combustibili liquidi (metanolo, dimetiletere e liquidi FT) da carbone e biomasse può essere strutturato nelle diverse fasi di seguito elencate.

Fase 1: studi preliminari e prove d'appoggio

La prima fase, della durata stimata di un anno e mezzo, prevede tutte quelle considerazioni preliminari per la scelta dei processi e l'esecuzione delle prove d'appoggio su un impianto da banco. In particolare, le attività possono essere suddivise nelle seguenti azioni:

- studio e individuazione delle tecnologie ottimali;
- progettazione e realizzazione del reattore da banco per le prove d'appoggio;
- effettuazione delle prove d'appoggio;
- sviluppo e validazione dei modelli di simulazione.

Fase 2: progettazione e realizzazione dell'impianto pilota CtL

La seconda fase, della durata stimata di circa un anno e mezzo (in parte sovrapponibile alla fase precedente), prevede le attività di progettazione e realizzazione, presso la piattaforma pilota Sotacarbo, dell'impianto pilota CtL. In particolare, le attività possono essere suddivise nelle seguenti azioni:

- progettazione di massima dell'impianto sperimentale CtL;
- progettazione di dettaglio dell'impianto pilota e delle infrastrutture;
- richiesta delle autorizzazioni necessarie alla costruzione dell'impianto;
- realizzazione dell'impianto pilota e delle infrastrutture;
- verifiche tecniche e commissioning dell'impianto pilota.

Fase 3: campagne sperimentali

La terza fase, della durata stimata di circa due anni (in parte sovrapponibili alla fase precedente), prevede le attività sperimentali sull'impianto pilota CtL. In particolare, le attività possono essere suddivise nelle seguenti azioni:

- messa a punto e stabilizzazione del processo di gassificazione e dei sistemi di trattamento del syngas;
- realizzazione delle campagne sperimentali;
- ulteriori prove d'appoggio sull'impianto da banco;
- elaborazione dei dati sperimentali.

Fase 4: analisi delle applicazioni industriali

La quarta e ultima fase, della durata stimata di circa sei mesi (sovrapponibili alla fase precedente), prevede, le valutazioni, sulla base dei risultati sperimentali, della possibile realizzazione di un impianto di taglia dimostrativa o commerciale, con particolare riferimento al bacino carbonifero del Sulcis. In particolare, le attività possono essere suddivise nelle seguenti azioni:

- analisi dei risultati e valutazioni, col supporto dei modelli di simulazione, delle problematiche relative allo scale-up dell'impianto;
- studio preliminare di fattibilità sulla possibile applicazione delle tecnologie CtL al bacino carbonifero del Sulcis.

7. Conclusioni

Alla luce dei recenti notevoli sviluppi tecnologici e del graduale aumento del prezzo del petrolio e del gas naturale, i combustibili liquidi prodotti dal carbone stanno diventando sempre più competitivi rispetto agli analoghi prodotti di derivazione petrolifera.

Ciò rende sempre più interessante la possibile applicazione industriale delle tecnologie CtL al bacino carbonifero del Sulcis che, essendo l'unico giacimento di carbone in Italia, presenta anche una notevole importanza di carattere strategico.

A tale proposito, il presente studio riporta sia una ipotesi di integrazione delle apparecchiature esistenti con una linea CtL, sia una possibile configurazione impiantistica sperimentale alternativa che consentirebbe un approfondimento sistematico del ruolo che le tecnologie di produzione di combustibili liquidi dal carbone potrebbero rivestire nel Sulcis.

L'integrazione dell'impianto attuale consiste nell'introduzione di un'apposita linea alimentata con il syngas prelevato a valle del primo stadio di CO-shift (previa compressione e regolazione della temperatura) e consentirebbe un primo approccio sperimentale con le tecnologie in esame, ma non l'acquisizione di dati sperimentali direttamente trasferibili alle applicazioni di tipo commerciale.

L'eventuale nuovo impianto, nella sua configurazione completa, consiste invece in una sezione di gassificazione (basata ad esempio sulla tecnologia U-GAS[®] a letto fluido) e depurazione del syngas, in una sezione di sintesi dei combustibili liquidi dal syngas stesso, ed eventualmente in un sistema di separazione dell'anidride carbonica e di generazione elettrica. Per garantire un'adeguata flessibilità dell'impianto dev'essere prevista una sezione di water-gas shift conversion in due stadi: uno di conversione parziale a monte della sezione di sintesi dei combustibili liquidi (al fine di regolare il rapporto stechiometrico tra idrogeno e monossido di carbonio) e uno per il completamento della conversione a monte della sezione di separazione della CO₂. Tale ipotesi, sebbene significativamente più costosa, consentirebbe uno studio piuttosto accurato del processo e l'acquisizione di risultati sperimentali facilmente e direttamente impiegabili per l'analisi dei processi CtL di tipo industriale.

8. Acronimi impiegati

ASF	Anderson-Schulz-Flory
BASF	Badische Anilin und Soda Fabrik (Germania)
BtL	Biomass-to-Liquids
CRGT	Chemically Recuperated Gas Turbine
CtL	Coal-to-Liquids
DCL	Direct Coal Liquefaction
DME	Dimetiletere ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$)
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DMV	Dedicated Methanol Vehicles
DoE	Department of Energy (Stati Uniti d'America)
EPRI	Electric Power Research Institute (Stati Uniti d'America)
ESP	ElectroStatic Precipitator
FBDB TM	Sasol Fixed Bed Dry Bottom coal gasification process
FFV	Flexible Fuel Vehicles
FT	Fisher-Tropsch
GPL	Gas di Petrolio Liquefatto
GTI	Gas Technology Institute (Illinois, USA)
ICI	Imperial Chemical Industries, Ltd. (Regno Unito)
ICL	Indirect Coal Liquefaction
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
IGCC-MS	Integrated Gasification Combined Cycle and Methanol Synthesis
LPDME TM	Liquid Phase Dimethylether process
LPM	Low-Pressure Methanol process
LPMeOH TM	Liquid Phase Methanol process
MEK	Metiletilchetone ($\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$)
MGC	Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. (Giappone)
MIBK	Metilisobutilchetone ($((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$)
MTBE	Methyl Tertiary Butil Ether ($\text{CH}_3\text{-O-C-(CH}_3)_3$)
NKK	Nippon Kōkan Kk Corporation (Giappone)

OTM	Once-Through Methanol
PSA	Pressure Swing Adsorption
SAS	Sasol Advanced Synthol process
SASOL	Suid Afrikaanse Steenkool en Olie (Sudafrica)
SIRI	Società Italiana Ricerche Industriali (Italia)
SMDS	Shell Middle Distillate Synthesis
SN	Stoichiometric Number
SSPD	Sasol Slurry Phase Distillate process
SV	Space Velocity
UGC	Underground Coal Gasification
WGS	Water-Gas Shift conversion

9. Riferimenti bibliografici

- Y. Adachi, M. Komoto, I. Watanabe, Y. Ohno, K. Fujimoto (2000). *Effective utilization of remote coal through dimethyl ether synthesis*. Fuel, vol. 79, 2000, pp. 229-234.
- C. Amorino, A. Pettinau, F. Larceri (2007). *The Sotacarbo coal gasification pilot plant for hydrogen production and CO₂ removal*. Proceedings of the 24th International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg, South Africa, September 10-14, 2007.
- S. Aoki, T. Ogawa, N. Inoue, T. Shikada, O. Inokoshi, Y. Ohno (2004). *Direct dimethyl ether (DME) synthesis from natural gas*. Proceedings of the 21th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Osaka, Japan, September 13-17, 2004.
- A. Basu, J. M. Wainwright (2001). *DME as a power generation fuel: performance in gas turbines*. Proceedings of the PETROTECH-2001 Conference, New Delhi, India, 9-12 January 2001.
- A. Basu, M. Gradassi, R. Sills, T. Fleisch, R. Puri (2001). *Use of DME as a gas turbine fuel*. Proceedings of ASME Turbo Expo 2001, New Orleans, Louisiana (USA), June 4-7, 2001.
- A. Blignaut, M. Claeys, E. van Steen (2007). *Influence of potassium on silica-supported iron catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis*. Proceedings of the 24th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg, South Africa, September 10-14, 2007.
- W. R. Brown (1994). *Flexible electric power generation – The integrated gasification Liquid Phase Methanol (LPMEOHTM) demonstration project*. Proceedings of the 3rd Annual Clean Coal Technology Conference, Chicago, Illinois (USA), September 6-8, 1994.
- P. Cairns, M. E. Dry, E. van Steen, M. Claeys (2006). *Copper, a Selectivity Promoter in Iron Based Fischer-Tropsch Synthesis?*. Proceedings of the 23th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, Pennsylvania (USA), September 25-28, 2006.
- C. Caputo (2000). *La rivoluzione dell'idrogeno*, La Termotecnica, vol. 54, 2000, pp. 25-31.
- R. Carpellucci, D. Cocco, G. Cau (1995). *Integrated coal gasification and methanol synthesis power plants. Part II. Parametric analysis and performance evaluation*. Proceedings of the 12th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, Pennsylvania (USA), September 11-15, 1995.
- G. Cau, R. Carpellucci, D. Cocco (1995). *Integrated coal gasification and methanol synthesis power plants. Part I. Assessment of the coal-to-methanol conversion process*. Proceedings of the 12th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, Pennsylvania (USA), September 11-15, 1995.
- G. Cau, R. Carpellucci, D. Cocco (1997). *Thermodynamic and environmental assessment of integrated gasification and methanol synthesis (IGMS) energy systems with CO₂ removal*. Energy Conversion and Management, vol. 38, 1997, pp. S179-S186.
- P. Chiesa, S. Consonni, T. Kreutz, R. Williams (2005). *Co-production of hydrogen, electricity and CO₂ from coal with commercially ready technologies. Part A: performance and emissions*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 30, 2005, pp. 747-767.
- D. Cocco, A. Pettinau, V. Tola (2004). *Dimethylether from coal: performance assessment of IGCC power plants integrated with DME synthesis processes*. Proceedings of the 7th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis (ESDA 2004), Manchester, United Kingdom, July 19-22, 2004.

- D. Cocco, A. Pettinau, G. Cau (2006). *Energy and economic assessment of IGCC power plants integrated with DME synthesis processes*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineering – Part A – Journal of Power and Energy, vol. 220, 2006, pp. 95-102.
- G. R. Couch (2008). *Coal to liquids*. IEA Clean Coal Centre, Report N. CCC/132, March 2008.
- A. Cugini, S. Vasireddy, B. Morreale, C. Song, E. Schmetz, J. Winslow, J. J. Spivey (2009). *Secure clean fuel from coal: direct liquefaction*. Proceedings of the 26th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, Pennsylvania (USA), September 20-23, 2009.
- D. P. Drown (1997). *The Liquid Phase Methanol (LPMEOHTM) process demonstration at Kingsport*. Proceedings of the 5th Annual Clean Coal Technology Conference, Tampa, Florida (USA), January 7-10, 1997.
- P. Eastland (2001). *Methanol – Utility of the future*. Proceedings of the World Methanol Conference 2001, Phoenix, Arizona (USA), November 5-7, 2001.
- F. Ferrara, A. Orsini, G. Cali, A. Pettinau (2009). *Coal gasification in the Sotacarbo coal-to-hydrogen experimental plant*. Proceedings of the International Conference HYPOTHESIS VIII, Lisboa, Portugal, April 1-3, 2009.
- V. V. Galvita, G. L. Semin, V. D. Belyaev, T. M. Yurieva, V. A. Sobyenin (2001). *Production of hydrogen from dimethyl ether*. Applied Catalysis A: General, vol. 216, 2001, pp. 85-90.
- Z. Gao, W. Huang, L. Yin, K. Xie (2009). *Liquid-phase preparation of catalysts used in slurry reactors to synthesize dimethyl ether from syngas: effect of heat-treatment atmosphere*. Fuel Processing Technology, vol. 90, 2009, pp 1442-1446.
- J. Goldemberg, T. B. Johansson, A. K. N. Reddy, R. H. Williams (2004). *A global clean cooking fuel initiative*. Energy for Sustainable Development, vol. 8, 2004, pp. 5-12.
- A. Gunda, T. Tartamella, M. Gogate, S. Lee (1995). *Dimethyl ether synthesis from CO₂-rich syngas in the LPDME process*. Proceedings of the 12th International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, Pennsylvania (USA), September 11-15, 1995.
- X. Guo, L. Li, S. Liu, G. Bao, W. Hou (2007). *Preparation of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis using parallel-slurry-mixing method*. Journal of Fuel Chemistry and Technology, vol. 35, 2007, pp 329-333.
- C. Higman, M. van der Burgt (2003). *Gasification*. Gulf Professional Publishing/Elsevier, Burlington, Massachusetts (USA), 2003.
- G. R. Jones, H. Holm-Larsen, D. Romani, R. A. Sills (2001). *DME for power generation fuel: supplying India's Southern region*. Proceedings of the PETROTECH-2001 Conference, New Delhi, India, January 2001.
- E. D. Larson, H. Yang (2004). *Dimethyl-ether (DME) from coal as a household cooking fuel in China*. Energy for Sustainable Development, vol. 8, 2004, pp. 115-126.
- J. J. Lewnard, T. H. Hsiung, J. F. White, D. M. Brown (1990). *Single-step synthesis of dimethyl ether in a slurry reactor*. Chemical Engineering Science, vol. 45, 1990, pp. 2735-2741.
- J. C. Linehan, J. A. Franz, D. Matson, T. Smurthwaite, M. Alnajjar, J. Bekhazi (2007). *Development of highly reactive nanometer Fe-based catalysts for coal liquefaction*. Proceedings of the 24th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg, South Africa, September 10-14, 2007.
- E. I. Mabaso, R. P. Mogorosi, M. J. Malagas, M. Claeys, E. van Steen (2007). *Silica as a chemical promoter in Fe-based catalysts*. Proceedings of the 24th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg, South Africa, September 10-14, 2007.
- R. Malhotra (2005). *Direct coal liquefaction – Lesson learned*. Proceedings of GCEP Advanced Coal Workshop, Provo, Utah (USA), March 16, 2005.

- S. Mangena (2009). *Effective utilisation of coal in Sasol – A Sasol® FBDB™ gasification technology perspective*. Proceedings of the SACPS International Conference “Coal Powering the Future”, Secunda, South Africa, September 8-10, 2009.
- F. Meshkini, M. Taghizadeh, M. Bahmani (2010). *Investigating the effect of metal oxide additives on the properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in methanol synthesis from syngas using factorial experimental design*. Fuel, vol. 89, 2010, pp 170-175.
- M. Nurunnabi, K. Murata, K. Okabe, M. Inaba, Y. Liu, I. Takahara (2007). *Effect of Mn addition on Ru/Al₂O₃ catalysts for Fischer–Tropsch synthesis*. Proceedings of the 24th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg, South Africa, September 10-14, 2007.
- T. Ogawa, N. Inoue, T. Shikada, O. Inokoshi, Y. Ohno (2004). *Direct dimethyl ether (DME) synthesis from natural gas*. Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 147, 2004, pp. 379-384.
- Y. Ohno (2001). *A new DME production technology and operation results*. Proceedings of the 4th Doha Conference on Natural Gas, Doha, Qatar, March 12-14, 2001.
- Y. Ohno, O. Takashi, S. Tsutomu, A. Nasuto (2001 a). *An ultra clean new fuel: dimethyl ether (DME)*. Proceedings of the 18th World Energy Council Congress, Buenos Aires, Argentina, October 21-25, 2001.
- Y. Ohno, N. Inoue, T. Ogawa, M. Ono, T. Shikada, H. Hayashi (2001 b). *Slurry phase synthesis and utilization of dimethyl ether*. NKK Technical Review, No. 85, 2001.
- Y. Ohno (2002). *Recent situation and future development of DME direct synthesis technology*. Proceedings of Japan DME Forum Workshop 2002, Tokyo, Japan, 2002.
- Y. Ohno, M. Omiya (2003). *Coal conversion into dimethyl ether as an innovative clean fuel*. Proceedings of the 12th International Conference on Coal Science, Cairn, Queensland (Australia), November 2-6, 2003.
- X. D. Peng, B. A. Toseland, A. W. Wang, G. R. Parris (1997). *Progress in development of LPDME process: kinetics and catalysts*. Proceedings of the 1997 Coal Liquefaction & Solid Fuels Contractors Review Conference, Pittsburgh, Pennsylvania (USA), September 3-4, 1997.
- A. Pettinau (2006). *Produzione di idrogeno e altri vettori energetici da carbone*, Università degli Studi di Cagliari, Dottorato di Ricerca in Ingegneria Industriale, tesi finale, gennaio 2006.
- Pettinau, C. Amorino, F. Ferrara (2009). *Coal gasification experimental plant for a CO₂-free hydrogen production*. Proceedings of the 26th International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, USA, September 20-23, 2009.
- A. Pettinau, A. Orsini, G. Calì, F. Ferrara (2010). *The Sotacarbo coal gasification experimental plant for a CO₂-free hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, 2010, pp. 9836-9844.
- A. Pettinau, F. Ferrara, C. Amorino (2011). *An overview about current and future activities in a flexible gasification pilot plant*. In press in: “Gasification: chemistry, processes and applications” (ISBN 978-1-61209-681-0), Nova Science Publishers, New York, USA, 2011.
- D. Pinna, E. Tronconi, L. Lietti, R. Zennaro, P. Forzatti (2002). *Rassegna di modelli cinetici per la sintesi di Fischer-Tropsch*. La Rivista dei Combustibili, vol. 56, 2002, pp. 69-85.
- F. S. Ramos, A. M. Duarte de Farias, L. E. P. Borges, J. L. Monteiro, M. A. Fraga, E. F. Sousa-Aguiar, L. G. Appel (2005). *Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures*. Catalysis Today, vol. 101, 2005, pp 39-44.
- P. S. Sai Prasad, J. Wook Bae, S. Kang, Y. Lee, K. Jun (2008). *Single-step synthesis of DME from syngas on Cu–ZnO–Al₂O₃/zeolite bifunctional catalysts: the superiority of ferrierite over the other zeolites*. Fuel Processing Technology, vol. 89, 2008, pp 1281-1286.

- A. Sardesai, T. Tartamella, S. Lee (1995). *CO₂/dimethyl ether (DME) feed mixtures in the DME-to-hydrocarbons (DTH) process*. Proceedings of the 12th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, Pennsylvania (USA), September 11-15, 1995.
- E. S. Schaub (1995). *An update on Liquid Phase Methanol (LPMEOHTM) technology and the Kingsport demonstration project*. Proceedings of the 4th Annual Clean Coal Technology Conference, Denver, Colorado (USA), September 5-8, 1995.
- V. A. Sobyenin, S. Cavallaro, S. Freni (2000). *Dimethyl ether steam reforming to feed molten carbonate fuel cells (MFCs)*. Energy Fuels, vol. 14, 2000, pp. 1139-1142.
- S. Srinivas, A. Khadse, P. Aghalayam, A. Ganesh, R. K. Malik, S. M. Mahajani (2007). *Fischer-Tropsch synthesis of the UCG product gas*. Proceedings of the 24st Annual International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg, South Africa, September 10-14, 2007.
- A. Steynberg, M. Dry (2004). *Fischer-Tropsch Technology*. In. "Studies in Surface Science and Catalysis, n. 152", Elsevier, Amsterdam, 2004.
- E. Supp (1990). *How to produce methanol from coal*. Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- S. Suzuki (2004). *Current status of R&D on DME utilization*. Proceedings of the 21st Annual International Pittsburgh Coal Conference, Osaka, Japan, September 13-17, 2004.
- A. Tavasoli, K. Sadaghiani (2007). *Cobalt supported on carbon nanotubes a super active Fischer-Tropsch synthesis catalyst*. Proceedings of the 24st Annual International Pittsburgh Coal Conference, Johannesburg, South Africa, September 10-14, 2007.
- P. J. A. Tijm, E. C. Heydorn, B. W. Diamond, B. T. Street, R. M. Kornosky (1999). *Liquid Phase Methanol (LPMEOHTM) project: operating experience update*. Proceedings of the 1999 Gasification Technology Conference, San Francisco, California (USA), October 17-20, 1999.
- H. Tropsch (1929). *Problems in the Chemistry of Coal*. Chemical Reviews, vol. 6, 1929, pp. 63-90.
- J. C. van Dyk, M. J. Keyser, C. Coertzen (2004 a). *Sasol's unique position in syngas production from South African coal sources using Sasol-Lurgi fixed bed dry bottom gasifiers*. Proceedings of the 21st Annual International Pittsburgh Coal Conference, Osaka, Japan, September 13-17, 2004.
- J. C. van Dyk, M. J. Keyser, C. Coertzen (2004 b). *Sasol's unique position in syngas production from South African coal sources using Sasol-Lurgi fixed bed dry bottom gasifiers*. Proceedings of the 2004 Gasification Technologies Conference, Washington, D.C. (USA), October 3-6, 2004.
- P. Van Nierop, J. W. Van Zyl (2000). *Sasol's achievements in the 20th century as a building block for the 21st*. Proceedings of the 2000 Gasification Technology Conference, San Francisco, California (USA), October 8-11, 2000.
- L. Wang, L. Yang, Y. Zhang, W. Ding, S. Chen, W. Fang, Y. Yang (2010). *Promoting effect of an aluminum emulsion on catalytic performance of Cu-based catalysts for methanol synthesis from syngas*. Fuel Processing Technology, vol. 91, 2010, pp 723-728.
- J. Wook Bae, S. Kang, Y. Lee, K. Jun (2009). *Synthesis of DME from syngas on the bifunctional Cu-ZnO-Al₂O₃/Zr-modified ferrierite: effect of Zr content*. Applied Catalysis B: Environmental, vol. 90, 2009, pp 426-435.
- X. Zhang, L. Zhong, Q. Guo, H. Fan, H. Zheng, K. Xie (2010). *Influence of the calcination on the activity and stability of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst in liquid phase methanol synthesis*. Fuel, vol. 89, 2010, pp 1348-1352.