



Ricerca di Sistema elettrico

Tecnologie Coal and Biomass to Liquid: Analisi energetiche di processo e indagini sperimentali per lo sviluppo di nuovi catalizzatori della sintesi Fischer-Tropsch

C. Bassano, P. Deiana, G. Ferraro, N. Verdone,
M. Martinelli, C.G. Visconti, L. Lietti, P. Forzatti



TECNOLOGIE COAL AND BIOMASS TO LIQUID: ANALISI ENERGETICHE DI PROCESSO E INDAGINI SPERIMENTALI
PER LO SVILUPPO DI NUOVI CATALIZZATORI DELLA SINTESI FISCHER-TROPSCH

C. Bassano, P. Deiana, G. Ferraro, N. Verdone, M. Martinelli, C.G. Visconti, L. Lietti, P. Forzatti

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: B.2 Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo dei combustibili fossili

Parte B

Obiettivo a.4: Tecnologie Coal and Biomass to Liquid: Analisi energetiche di processo e indagini sperimentali per lo sviluppo di nuovi catalizzatori della sintesi Fischer-Tropsch

Responsabile del Progetto: Ing. Stefano Giammartini, ENEA

Il presente documento comprende anche la descrizione delle attività di ricerca svolte all'interno del Contratto di Ricerca dal titolo "Studio di processi di produzione di combustibili liquidi e gassosi da carbone con riutilizzo della CO₂"

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Claudia Bassano

Responsabile scientifico Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano: Prof. Pio Forzatti

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 ANALISI ENERGETICA DI PRODUZIONE DI COMBUSTIBILI LIQUIDI DA CARBONE E BIOMASSE CON TECNOLOGIE CCS	6
3 I PROCESSI CBTL	6
3.1 LA SINTESI DEL METANOLO).....	8
3.1.1 <i>La chimica del metanolo</i>	8
3.1.2 <i>I reattori di sintesi del metanolo</i>	10
3.1.3 <i>Methanol To Gasoline</i>	12
4 ANALISI DI PROCESSO	15
4.1 LE CONFIGURAZIONI IMPIANTISTICHE ANALIZZATE	15
4.2 CASO A CON E SENZA CCS	16
4.2.1 <i>Sezione di gassificazione e shift</i>	17
4.2.2 <i>Sezione di separazione H₂S e CO₂</i>	18
4.2.3 <i>Sezione di sintesi del metanolo</i>	19
4.2.4 <i>Sezione di sintesi della benzina dal metanolo (MTG)</i>	20
4.2.5 <i>Sezione di compressione dell'anidride carbonica</i>	21
4.3 CASO B CON E SENZA CCS	22
5 RISULTATI	23
5.1 RISULTATI DEI BILANCI IN MASSA	23
5.1.1 <i>Risultati della sezione di gassificazione e shift</i>	24
5.1.2 <i>Risultati della sezione MTG</i>	25
5.2 ANALISI ENERGETICA	25
6 ANALISI ECONOMICA	28
6.1 STIMA E METODOLOGIA DEI COSTI OPERATIVI E TOTALI DI IMPIANTO	28
6.2 RISULTATI ANALISI ECONOMICA	30
7 CONCLUSIONI.....	31
8 BIBLIOGRAFIA.....	32
9 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	33
10 ALLEGATO 1: STUDIO DI PROCESSI DI PRODUZIONE DI COMBUSTIBILI LIQUIDI E GASSOSI DA CARBONE CON RIUTILIZZO DELLA CO ₂	34

Sommario

La presente attività ha avuto lo scopo di studiare la fattibilità tecnico-economica di un impianto di produzione di carburante liquido e GPL, integrato con tecnologie CCS, utilizzando come materia prima carbone e biomassa e producendo metanolo come intermedio di reazione. L'alimentazione mista biomassa e carbone ha permesso di analizzare un impianto ad emissioni di CO₂ quasi nulle. In quanto l'utilizzo della biomassa ha consentito la compensazione della CO₂ emessa dalla benzina durante il suo ciclo di vita come combustibile. Pertanto il presente studio analizza dal punto di vista energetico ed economico uno specifico processo di produzione di combustibili liquidi a partire dal carbone attraverso il processo MTG, ovvero methanol to gasoline, integrato con tecnologie di cattura della CO₂. Di tale impianto si sono stimate le prestazioni in termini di rendimento sia nel caso della sua integrazione con le tecnologie CCS che in assenza della cattura della CO₂. Si sono studiate più configurazioni la prima prevede la sola alimentazione dell'impianto con carbone e la seconda prevede un'alimentazione con carbone e biomassa. L'elaborazione si è svolta mediante l'uso di un codice di simulazione di processo Aspen Plus che ha permesso di ottimizzare il processo e di valutare le prestazioni dell'impianto con bilanci in massa ed energia. Parallelamente l'obiettivo del lavoro di ricerca è stato l'integrazione, all'interno delle configurazioni individuate, delle diverse sezioni impiantistiche attraverso l'adozione di soluzioni che assicurino più elevati valori di efficienza energetica e quindi costi minori. Il fine ultimo è stato quello di valutare le potenzialità dell'impianto individuato in modo da ottimizzare dal punto di vista energetico il processo. Sono state condotte le analisi energetiche relative ad ogni casistica studiata e sono stati confrontati i risultati, in termini di produzione, con quelli ottenibili mediante processo Fischer-Tropsch, attuale alternativa nella sintesi CTL. I risultati indicano una produzione di circa 11000 bbl/giorno di benzina e di circa 2000 bbl/giorno di GPL per una alimentazione di 5000 t/giorno di carbone con rese energetiche complessive del 40 % che scendono al 38 % nel caso di cattura della CO₂. Nel caso di co-alimentazione di carbone e biomassa si hanno rese minori intermini di produzione di benzine ovvero 1,7 bbl/t per tonnellata di carbone e biomassa alimentati.

Si è completato lo studio con un'analisi economica che confrontasse i prezzi finali dei combustibili liquidi, ricavati dalle quattro soluzioni impiantistiche studiate, con il prezzo odierno della benzina di raffineria. I risultati calcolati al netto delle imposte, evidenziano come il prezzo di un litro di benzina al break even point risulti compreso nell'intervallo 0,58-0,96 €/l.

Nell'ambito del medesimo obiettivo il Politecnico di Milano ha condotto un'attività di l'analisi e sperimentazione del processo di produzione di combustibili liquidi e gassosi da carbone tramite il processo Fischer-Tropsch con riutilizzo della CO₂, riportata in Allegato 1

L'attività è stata focalizzata sulla sintesi di Fischer-Tropsch (FTS) condotta su catalizzatori a base di ferro, opzione identificata come via di particolare interesse per la conversione del gas di sintesi derivante da gassificazione del carbone del Sulcis. Le principali linee di attività sviluppate sono state le seguenti: Studio dell'effetto del tenore di potassio sulla reattività di materiali catalitici a base di ferro per la sintesi Fischer-Tropsch in presenza di CO₂. I catalizzatori con diverso tenore di potassio sono stati poi testati nell'impianto di laboratorio ad alta pressione disponibile presso i laboratori del Politecnico di Milano, in modo da investigarne la reattività in condizioni rappresentative. A tal fine è stata studiata la reattività in presenza di miscele CO/H₂/CO₂ e CO₂/H₂/N₂ in modo da valutare l'effetto del potassio sia sulla reattività di CO₂ e CO, sia sulla selettività ad idrocarburi. Infine si è studiato l'effetto del manganese come promotore strutturale

1 Introduzione

Quest'attività si inserisce nell'ambito dello studio e dell'analisi delle tecnologie CTL integrate con tecnologie CCS valutando la possibilità di diversificare l'alimentazione. Va inserita quindi all'interno di quanto previsto dal Progetto B.2 ed obiettivo a.4 "Tecnologie Coal and Biomass to Liquid: Analisi energetiche di processo e indagini sperimentali per lo sviluppo di nuovi catalizzatori della sintesi Fischer-Tropsch"

Relativamente alla tecnologia Coal To Liquid (CTL) si fa riferimento, a processi e soluzioni tecnologiche volte ad allargare lo spettro di impiego del carbone (in particolare di basso rango e quindi di basso costo per il loro ridotto interesse commerciale) nella logica della poligenerazione di energia elettrica, combustibili liquidi e gassosi. La peculiarità invece delle tecnologie BTL è quella di produrre un combustibile CO₂-neutro, caratterizzato da assenza di composti aromatici e zolfo, e da una resa per ettaro confrontabile a quella dei biodiesel. Si tratta di un insieme assai vario di tecnologie che consentono, a partire da carbone e/o biomasse, attraverso la gassificazione, la produzione di combustibili liquidi (Coal to Liquid o Biomass to Liquid che comprendono diesel, benzine, DME, metanolo e altri chemicals) o gassosi (tra cui principalmente SNG (Substitute Natural Gas) e syngas con un contenuto più o meno elevato di idrogeno).

In entrambi i casi, uno dei processi di riferimento è quello della sintesi di Fischer Tropsch ottimizzato nell'uso di nuovi catalizzatori, integrato con tecnologie di cattura della CO₂ ed eventualmente con l'utilizzo di fonti rinnovabili. Altri processi sono quelli di produzione di DME, di benzine via metanolo (MTG), di alcoli e di altri prodotti liquidi per la chimica di base.

L'attività ENEA prevede, a partire da quanto sviluppato nelle passate annualità (per es. risultati delle attività sperimentali sui catalizzatori), la predisposizione di analisi energetiche e di processo, svolte con l'ausilio del codice di simulazione impiantistica commerciale Aspen. In questo contesto è stata altresì indagata, attraverso uno studio di fattibilità, l'integrazione di CTL e BTL in co-gassificazione, con tecnologie CCS, in un impianto per la produzione di combustibili liquidi di taglia industriale, in modo da pervenire a differenti livelli di decarbonizzazione dei combustibili ottenuti. Nello specifico il processo analizzato sarà incentrato sulla sintesi di combustibili per autotrazione attraverso la produzione di metanolo come intermedio di reazione. Le emissioni di CO₂ dovute alla combustione della benzina così prodotta saranno compensate sostituendo parte del carbone alimentato con della biomassa. Il processo analizzato sarà sviluppato basandosi su tecnologie consolidate con l'ausilio di codici commerciali di modellazione di impianti e processi industriali (Aspen).

In parallelo all'attività teorica, a cura del Politecnico di Milano nell'ambito di uno specifico Contratto di Collaborazione, sono stati sintetizzati e testati sperimentalmente catalizzatori innovativi della sintesi di Fischer-Tropsch, su un impianto in scala laboratorio operante ad alta pressione, già realizzato per la messa a punto della sintesi stessa. In essi il promotore zinco è stato sostituito con manganese, selezionato sulla base dei risultati dell'attività sperimentale condotta nel corso del PAR 2012.

2 Analisi energetica di produzione di combustibili liquidi da carbone e biomasse con tecnologie CCS

L'attività ENEA prevede, a partire da quanto sviluppato nelle passate annualità (per es. risultati delle attività sperimentali sui catalizzatori), la predisposizione di analisi energetiche e di processo, svolte con l'ausilio del codice di simulazione impiantistica commerciale Aspen. In questo contesto è stata altresì indagata, attraverso uno studio di fattibilità, l'integrazione di CTL e BTL in co-gassificazione, con tecnologie CCS, in un impianto per la produzione di combustibili liquidi di taglia industriale, in modo da pervenire a differenti livelli di decarbonizzazione dei combustibili ottenuti. Nello specifico il processo analizzato sarà incentrato sulla sintesi di combustibili per autotrazione attraverso la produzione di metanolo come intermedio di reazione. Le emissioni di CO₂ dovute alla combustione della benzina così prodotta saranno compensate sostituendo parte del carbone alimentato con della biomassa. Il processo analizzato sarà sviluppato basandosi su tecnologie consolidate con l'ausilio di codici commerciali di modellazione di impianti e processi industriali (Aspen).

3 I processi CBTL

I combustibili allo stato liquido generano un terzo del fabbisogno energetico mondiale¹ e derivano, per la maggior parte, dal petrolio. Dalla distillazione del greggio si ottengono infatti i principali carburanti in forma liquida come le benzine, i diesel ed il cherosene.

A partire dal 2008, quando il prezzo del petrolio ha iniziato la sua ascesa fino a superare i 100 \$ al barile, il settore energetico ha iniziato ad interessarsi a fonti di combustibili fossili non convenzionali, come il carbone, per sostituire il greggio come alimentazione per la produzione di propellenti. L'andamento del prezzo del barile di petrolio a partire dal 1996 ad oggi è riportato in Figura 1.

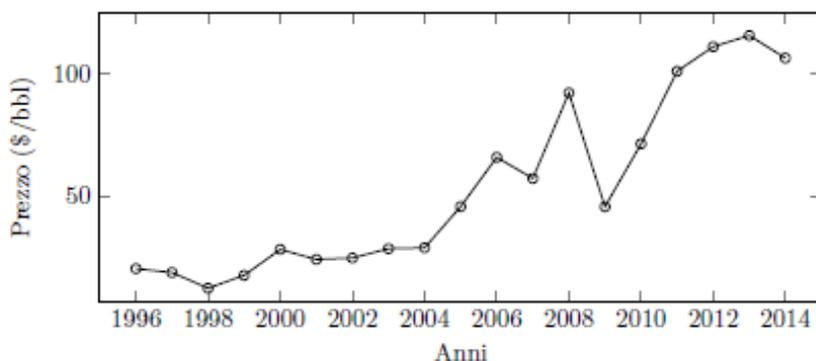


Figura 1. Andamento storico del prezzo del petrolio Brent riferito al 1 Gennaio² [1].

A partire dagli anni 2000, il settore chimico si sta nuovamente orientando verso l'uso di carbone come alimentazione per gli impianti. Oggigiorno uno dei principali processi in cui è utilizzato il minerale è il CTL, nel quale il carbone è trasformato in prodotti liquidi. Esistono due differenti tipologie di processi per ricavare combustibili dal carbone: il primo consiste nella liquefazione diretta (DCL), mentre il secondo è un metodo di liquefazione indiretta (ICL). Sia la tecnologia diretta sia il processo indiretto furono sviluppati in Germania negli anni della seconda guerra mondiale per contrastare l'embargo petrolifero a cui la nazione tedesca fu sottoposta e in seguito si espansero in molte zone del globo. Questi metodi di sintesi vennero in seguito abbandonati dalla quasi totalità delle nazioni per via della grande disponibilità di petrolio che si

¹ <http://it.investing.com/commodities/brent-oil-historical-data>

² http://www1.dicci.unipi.it/Biagini_Enrico/files/CombustibiliLiquidi.pdf

ebbe nel dopoguerra. L'unica eccezione a tale politica tecnologica fu rappresentata dal Sud Africa che riprese a produrre combustibili liquidi dal carbone, attraverso i processi Sasol I e Sasol II, per fronteggiare l'embargo causatole dalla politica di apartheid che aveva adottato.

Il processo DCL passa attraverso l'hydrocracking, e consente la produzione diretta di idrocarburi senza intermedi di reazione. Per riuscire ad ottenere una miscela di greggio sintetico avente caratteristiche chimiche più simili possibili a quelle del greggio naturale, è necessario modificare il rapporto H/C del carbone. Questo valore, che in genere è compreso tra 0,7 e 0,9, deve essere portato all'interno dell'intervallo 1,4-2,0. Per raggiungere questo risultato è conveniente aumentare il quantitativo di idrogeno piuttosto che rimuovere carbonio perché, se si dovesse scegliere quest'ultima strada, si ridurrebbe di molto il quantitativo di combustibili liquidi prodotti per tonnellata di carbone trattata.

Il processo ICL, invece, consente di ricavare gas di sintesi mediante la gassificazione e, attraverso successivi trattamenti, di sintetizzare combustibili di natura liquida. I processi più comuni dai quali si ricavano propellenti sono il processo Fischer-Tropsch oppure il processo Methanol to Gasoline (MTG), applicabile previa produzione di metanolo. La qualità dei combustibili liquidi ricavati tramite i due procedimenti risulta differente.

Tabella 2.1. Composizione tipica dei prodotti derivanti dalla sintesi Fischer Tropsch e MTG [2]

Componente	LTFT	HTFT	Methanol to Gasoline
Fuel Gas	6%	15%	1,1%
GPL	6%	23%	10%
Benzina	19%	36%	88%
Diesel	22%	16%	0%
Oli Combustibili eCere	46%	5%	0%
Ossigenati	1%	5%	0,1%

La sintesi FT produce un ampio insieme di strutture idrocarburiche paraffiniche che necessitano di successive lavorazioni per ottenere benzina e buoni quantitativi di cherosene e diesel. Il processo MTG, al contrario, sintetizza selettivamente un unico prodotto liquido: la benzina. Le caratteristiche del propellente sintetizzato vantano un modesto numero di ottano e bassi contenuti di zolfo e benzene. La possibilità di ottenere un prodotto con un basso contenuto di zolfo e benzene rende la benzina sintetizzata tramite il processo MTG anche un ottimo additivo per quella proveniente dal petrolio. In questo modo si riuscirebbe ad agevolare il raggiungimento delle specifiche ambientali imposte per alcuni componenti tra cui lo zolfo. La benzina formata tramite il processo MTG vanta un numero di ottano elevato già al momento della sua sintesi, senza alcuna additivazione. Questo processo è molto utilizzato in Cina ed in Nuova Zelanda e sta assumendo un ruolo primario nello svincolarsi dalla dipendenza dal petrolio. Le caratteristiche dei prodotti derivanti dal processo FT ad alta temperatura (HTFT) e a bassa temperatura (LTFT) e MTG sono riportate in Tabella 2.1.

Il processo di sintesi delle benzine via metanolo presenta i seguenti vantaggi:

- la benzina prodotta contiene un basso contenuto di zolfo;
- l'efficienza generale del processo è molto elevata e raggiunge anche il 93%;
- il bilancio energetico è elevato, perché si preserva il 95% dell'energia termica che possiede il metanolo;
- il prodotto sintetizzato non ha bisogno di ulteriori raffinazioni.

Tra i principali svantaggi del processo bisogna evidenziare l'elevata esotermicità della reazione. Poiché si producono 1740 KJ per ogni Kg di metanolo reagito³, il reattore per la produzione di combustibile liquido deve essere progettato e strutturato in modo da dissipare più calore possibile. Inoltre sono presenti composti indesiderati in quantità superiori rispetto ai carburanti ottenuti dal petrolio. La

³ Fonte: <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/energy/7D.pdf>

concentrazione del durene varia tra il 3% ed il 6% in peso e questi valori sono dieci volte maggiori rispetto al quantitativo di composto presente nei tagli prodotti nel processo tradizionale. Possono inoltre verificarsi problemi di disattivazione del catalizzatore dovuti alla presenza di coke.

Tra tutti gli svantaggi sopra citati va segnalata anche la impossibilità, da parte di questo processo, di sintetizzare diesel e cherosene. Combustibili come diesel e cherosene, miscele idrocarburiche comprese rispettivamente nell'intervallo C10-C16 e C9-C14, dovranno essere sintetizzati mediante altri processi

3.1 La sintesi del metanolo)

Il metanolo può essere utilizzato sia come prodotto finale sia come intermedio di reazione per la successiva sintesi di ulteriori composti e miscele. Tra gli usi del metanolo come prodotto finale spicca l' utilizzo come carburante per autotrazione nelle vetture progettate per il propellente M85, composto all'85% da metanolo e al 15% da gasolio. Per quanto riguarda gli usi dell'alcol come intermedio di reazione, bisogna notare che dal metanolo è possibile la sintesi del DME, del MTBE, ma anche di olefine tramite il processo MTO e, non ultimi, di combustibili liquidi di natura organica attraverso la sintesi MTG

3.1.1 La chimica del metanolo

La reazione di produzione del metanolo avviene dal gas di sintesi. Questo gas è una miscela composta prevalentemente da H₂ e da CO che può essere ricavata attraverso differenti processi. Tra i più comuni si riporta lo steam reforming del metano, che avviene secondo la Reazione 1 [3], caratterizzata da un'elevata endotermicità:



Altro processo è la gassificazione del carbone o delle biomasse che produce un syngas composto in buona misura da CO e H₂.

Durante il processo di sintesi del metanolo, al fine di massimizzarne la produzione [4], il gas di sintesi alimentato al reattore di sintesi del metanolo deve rispettare specifici rapporti stechiometrici, ovvero il parametro M definito dall'eq. (2) deve assumere valori prossimi a 2:

$$M = \frac{[\text{H}_2] - [\text{CO}_2]}{[\text{CO}] + [\text{CO}_2]} \approx 2 \quad (2)$$

Al fine di ottenere tale valore potrebbe essere necessaria l'introduzione di un unità di shift che, convertendo parte del CO in CO₂ ed incrementando il contenuto in H₂, permette di ottenere il valore desiderato del parametro M.

Inoltre, il syngas dovrà essere ulteriormente trattato affinché si possa rimuovere la maggior parte della CO₂ in esso presente, avendo tuttavia cura di non procedere alla sua rimozione totale. Secondo quanto riportato in letteratura [5], infatti, un contenuto di CO₂ nel gas di sintesi fino al 10% in volume, garantirebbe un aumento della produzione di metanolo ed una preservazione del catalizzatore.

La sintesi dell'alcol avviene per via catalitica ed i primi catalizzatori che consentirono la sintesi del metanolo furono a base di ZnO-Cr₂O₃ e vennero commercializzati dalla tedesca BASF, intorno alla metà del 1910. Il processo tuttavia riusciva a produrre CH₃OH solamente a pressioni e temperature elevate. Con l'avanzare della tecnica e con processi di rimozione dello zolfo sempre più efficienti, si arrivò ad utilizzare catalizzatori a base di CuO/ZnO - Al₂O₃ che rimane tutt'oggi il catalizzatore più largamente impiegato [6]. Questo catalizzatore, infatti, consente la sintesi del metanolo a pressioni intorno ai 50 bar e temperature di 250°C, al contrario del suo predecessore che imponeva condizioni operative anche superiori ai 100 bar e 400°C. I catalizzatori a base di CuO/ZnO-Al₂O₃ vengono attivati in situ tramite una corrente di H₂, che funge da

riducente, diluita nelle proporzioni adeguate con una corrente di inerte, generalmente N₂. Il processo di attivazione viene condotto a bassa pressione, alte velocità spaziali e per un tempo tale affinché la temperatura del reattore raggiunga i 150°C; tale temperatura garantisce la completa riduzione dell'ossido di rame e quindi consente una completa attività catalitica. Ulteriori catalizzatori con supporti in zirconio o in ossido di silicio sono ancora oggi in fase di studio.

Al fine quindi di garantire un funzionamento più duraturo dei catalizzatori impiegati, il gas di sintesi che deve essere alimentato al reattore dovrà essere depurato il più possibile dall'idrogeno solforato e dall'eventuale presenza della SO₂.

La formazione del metanolo avviene tramite due differenti reazioni [3]:



In aggiunta a quanto descritto finora, è necessario considerare la presenza dell'ulteriore reazione di water gas shift:



Il processo risulterà, nel suo complesso, altamente esotermico e, poiché la formazione dell'alcol avviene con una diminuzione del numero di moli, la sua produzione sarà favorita da basse temperature ed alte pressioni.

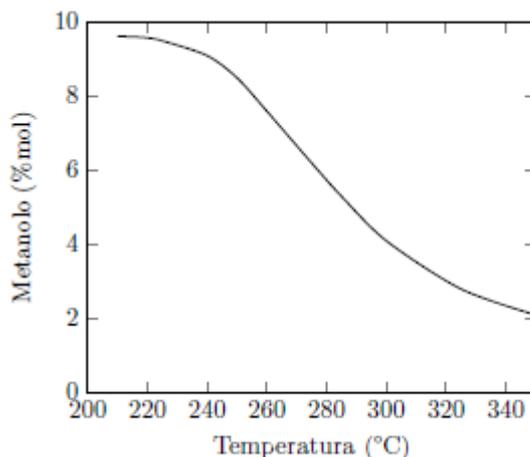


Figura 2. Curva di equilibrio della produzione di metanolo dal syngas [7]

Il processo di sintesi del metanolo per via catalitica garantisce una selettività nei confronti dell'alcol pari al 99,9% e questo risultato è ulteriormente apprezzato se si pensa che la formazione dei sottoprodotti più comuni come il DME ed alcoli superiori, risulti favorita termodinamicamente [3].

Nonostante l'uso di catalizzatori, la resa del processo di produzione in metanolo non può superare il 10% per passo se si lavora a temperature prossime ai 200°C. Questa limitazione, di natura termodinamica, è illustrata in Figura 2. Questa circostanza implica che la quasi totalità dei processi attraverso i quali si produce metanolo facciano uso di ricircolo del syngas non reagito in modo da aumentare la produzione dell'alcol. Il CH₃OH prodotto dovrà in seguito essere purificato dall'acqua e da eventuali sottoprodotti formati, in un treno di operazioni di distillazione che consentiranno di ottenere metanolo puro

3.1.2 I reattori di sintesi del metanolo

Per via delle molte ricerche effettuate nell’ambito della sintesi del metanolo, sono state progettate diverse tipologie di reattori, di seguito descritte.

Reattore a raffreddamento rapido

Questo reattore, rappresentato in Figura 3 (a), è formato da alcuni letti catalitici disposti in serie i quali convertono il gas di sintesi in metanolo. La corrente di alimentazione, prima di essere inviata nel primo letto, viene suddivisa in due portate differenti, rispettivamente composte da 1/3 e dai 2/3 della portata totale. La corrente avente portata minore viene inviata direttamente nel primo letto catalitico, dal quale uscirà riscaldata per via della produzione di CH₃OH. La corrente avente portata maggiore viene invece parzialmente ricongiunta alla corrente uscente da ogni stadio catalitico, in modo da raffreddare il gas caldo contenente l’alcol appena prodotto. Questo procedimento provvede ad inserire nuovo reagente all’interno del successivo stadio catalitico oltre a regolare la temperatura del processo.

Questa tipologia di reattore, progettato dalla ICI, fu la prima innovazione tecnologica ad essere realizzata e consentiva di lavorare a “basse” pressioni, circa 100 bar, e a temperature comprese tra i 250 ed i 350°C. Questa unità prevede l’installazione di un numero di letti variabili da tre a sei. Il grafico della produzione di metanolo in funzione della temperatura è caratterizzato dal tipico andamento a “dente di sega”, dovuto al raffreddamento garantito dalla carica fresca dopo ogni stadio di reazione. La percentuale di metanolo prodotta, tuttavia, non supera il 6% molare e questo risultato è dovuto a differenti fattori. Uno dei principali è riscontrabile nel percorso della corrente di alimentazione: il fatto che il syngas bypassi uno o più letti catalitici implica che questo reagirà in maniera minore rispetto al caso in cui tutta l’alimentazione fosse costretta al passaggio attraverso la totalità dei letti. Un altro dei motivi che riduce la formazione di metanolo risiede nella non separazione dell’alcol dopo ogni stadio di reazione: essendo le reazioni di sintesi del CH₃OH condizionate dall’equilibrio, l’allontanamento del metanolo dopo ogni letto catalitico consentirebbe di spostare l’equilibrio delle reazioni coinvolte nel processo verso destra, massimizzandone la produzione.

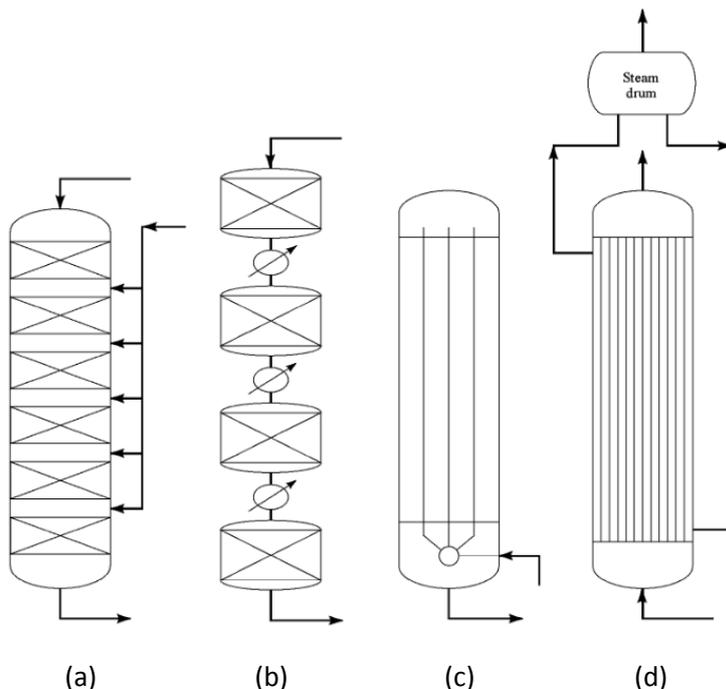


Figura 3. Rappresentazione schematica di un reattore a raffreddamento rapido (a), adiabatico (b), a raffreddamento tubolare (c) e ad acqua bollente (d) per la produzione di metanolo.[7]

Reattore adiabatico

Questo tipo di reattore, indicato in Figura 3 (b), impiega per il controllo della temperatura degli scambiatori di calore dopo ogni letto catalitico in luogo dell'immissione di syngas fresco. L'inserimento di scambiatori a valle di ogni processo di catalisi consente il raffreddamento della corrente tramite la produzione di vapore a media pressione. Attraverso questa strategia di sintesi si otterrà un profilo di temperatura a forma di dente di sega, come nel caso del reattore a raffreddamento rapido, ma la produzione di metanolo risulterà maggiore, poiché l'intera corrente è costretta ad attraversare tutti gli strati catalitici di cui il reattore è composto. Il reattore adiabatico risulta più costoso rispetto al reattore raffreddato tramite quench con l'alimentazione, per via del costo aggiuntivo degli scambiatori.

Reattore a raffreddamento tubolare

Il reattore con raffreddamento tubolare, schematizzato in Figura 3 (c) è progettato in modo che il catalizzatore sia disposto lato mantello mentre la corrente fredda in ingresso passi lato tubi. L'alimentazione viene immessa nella parte bassa del reattore e procederà fino alla sua sommità. Il syngas sarà quindi costretto a passare attraverso lo strato catalitico disposto lato mantello per uscire dal fondo dell'apparecchiatura. Il calore di reazione verrà dissipato nella corrente fresca in ingresso che attraversa il reattore in controcorrente. I vantaggi di questo reattore consistono nel modico uso di catalizzatore e in maggiori produzioni di metanolo rispetto alle apparecchiature descritte precedentemente.

Reattore ad acqua bollente

Il reattore ad acqua bollente è tra le più diffuse apparecchiature per la sintesi del metanolo. Sviluppato in Germania alla fine del 1970 per il processo Lurgi, questa apparecchiatura è molto simile ad uno scambiatore di calore: la carica passa attraverso i tubi contenenti il catalizzatore mentre, lato mantello, viene inviata acqua bollente che consente la rimozione del calore di reazione generando vapore fino a 40 bar [8]. La temperatura del reattore, che può essere assunto isoterma [3], viene controllata variando la pressione del vapore generato, agendo sulla portata uscente dallo steam drum.

Le condizioni operative di questo reattore sono comprese tra 50 e 100 bar e tra i 200°C ed i 300°C, ma industrialmente vengono assunti 70 bar e 260°C. Il gas uscente dalla sommità del reattore contiene dal 3% all'8% in moli di CH_3OH [9] e, per via del basso tenore di alcol prodotto, i componenti che non hanno reagito, previa separazione, vengono riciclati al reattore con un rapporto di 4:1 molare rispetto alla portata di alimentazione [9]. A causa della sua struttura, un reattore ad acqua bollente non può avere dimensioni elevate e ciò comporta una spesa aggiuntiva per l'impianto perché non si può beneficiare dell'economia di scala.

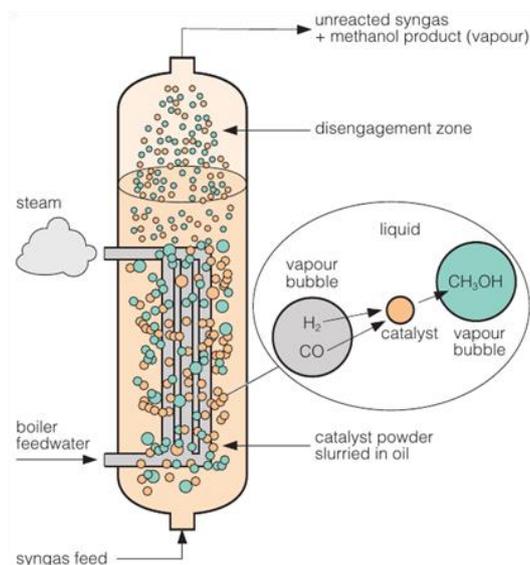


Figura 4. Rappresentazione di un reattore slurry per la produzione di metanolo [8]

Una rappresentazione schematica è riportata in Figura 3 (d). Configurazione alternativa del reattore ad acqua bollente può prevedere la generazione di vapore lato tubi e la distribuzione del catalizzatore lato mantello. L'alimentazione viene immessa all'interno del reattore dalla periferia ed attraversa tutta l'apparecchiatura radialmente. In questo modo è possibile ridurre le perdite di carico rispetto al reattore ad acqua bollente tradizionale.

Reattore in fase liquida

Questo reattore tratta una fase gassosa, una liquida ed una solida. E' una tipica apparecchiatura slurry con il mantello è riempito di olio inerte nel quale è disperso il catalizzatore in forma polverizzata fino ad una concentrazione pari al 30% in peso [8]. Il mescolamento è garantito dall'immissione della fase gassosa nella parte bassa del reattore, mentre il calore generato dalla reazione chimica viene smaltito tramite generazione di vapore. Le condizioni operative sono comprese negli intervalli 35 - 90 bar e 230°C - 270°C [64]. Il syngas fresco, introdotto dal fondo del reattore, attraversa il liquido e, una volta a contatto con il catalizzatore, reagisce e produce metanolo. Il prodotto, sintetizzato in fase aeriforme, lascia la fase liquida insieme al syngas non reagito trascinando particelle di olio e di catalizzatore. Una rappresentazione è riportata in Figura 4.

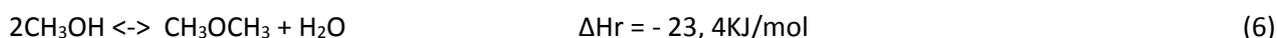
Per via della presenza della fase liquida, questa apparecchiatura consente il miglior controllo della temperatura e, data l'enorme quantità di olio presente, assicura anche l'isotermicità del processo. L'uso dello slurry consente una maggiore flessibilità in termini di concentrazione del syngas: è infatti possibile trattare differenti gas di sintesi senza dover ricorrere ad un aggiustamento del rapporto H₂/CO. Rispetto ai reattori che prevedono il trattamento della sola fase gassosa, il sistema trifase deve tuttavia prevedere una modalità di recupero della fase liquida trascinata dal vapore ed un ciclone che permetta la separazione del catalizzatore solido dalla fase aeriforme. Nonostante i possibili sistemi di recupero precedentemente descritti, la perdita di fase liquida risulta comunque elevata e ciò influisce enormemente sul costo dei prodotti chimici sintetizzati con questa tipologia di reattore.

3.1.3 Methanol To Gasoline

Il processo MTG è stato sviluppato nella prima metà del 1970 dalla Mobil. Uno dei paesi che iniziò ad adottare questa sintesi per la produzione di benzina fu la Nuova Zelanda che, già dal 1979, incominciò la costruzione di un impianto Methanol to Gasoline per utilizzare le ingenti quantità di carbone disponibili nel sottosuolo e ridurre l'importazione di greggio. Il processo di produzione di combustibili liquidi avviene per via catalitica tramite la zeolite ZSM-5, un minerale cristallino silicoalluminato di origine sintetica con un diametro dei pori di circa 6Å e brevettata dalla Mobil nel 1975.

Questo catalizzatore ha una struttura di canali talmente particolare per forma e dimensione che consente la sintesi di una benzina formata da composti che vanno dal C4 al C10. Le quantità di idrocarburi la cui struttura è maggiore del C10 è trascurabile. L'elevata selettività della zeolite e la sua particolare formazione conferisce al catalizzatore una spiccata resistenza alla disattivazione.

Il processo che consente la produzione del combustibile liquido partendo dal metanolo passa attraverso un intermedio di reazione: il DME. Questo composto viene sintetizzato [8] attraverso la seguente reazione:



che avviene, in via catalitica tramite l'allumina, dopo aver portato l'alcol ad una temperatura compresa tra 300 e 320°C.

La miscela, riscaldata dall'esotermicità della reazione, esce dal reattore ad una temperatura prossima ai 400°C e sarà composta dal 75% di etere e, per la percentuale rimanente, da metanolo ed acqua. Questa

viene inviata, dopo un raffreddamento, nel reattore contenente la zeolite ZSM-5 dove il DME sarà ulteriormente disidratato. Tale processo consentirà la formazione di alcheni leggeri che oligomerizzeranno e ciclizzeranno fino ad ottenere il prodotto finale grezzo. L'acqua contenuta nella miscela deve essere separata prima della distillazione; in questo modo si arriva ad ottenere un prodotto formato tra l'85% ed il 90%⁴ da idrocarburi, che possono essere usati come benzina, mentre la frazione restante è costituita da fuel gas. Mediante questo processo si ha la formazione di minime quantità di CO e CO₂ e bassi quantitativi di coke che, col tempo, possono provocare la disattivazione del catalizzatore. Uno schema della sezione MTG è rappresentato in Figura 5.

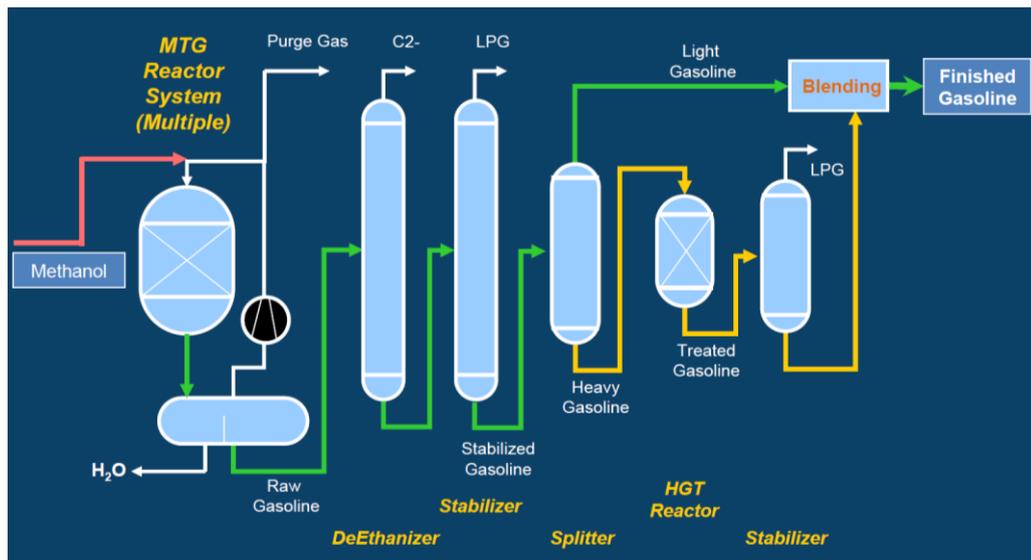


Figura 5. Schema di processo di un impianto MTG.[2]

Prima dell'invio della corrente nella sezione di distillazione, la miscela viene inviata ad un separatore di fase per rimuovere l'acqua derivante dalla disidratazione del DME e del metanolo. Parte dei vapori liberati da questa separazione viene riciclata ed unita alla corrente di alimentazione per minimizzare la perdita di materie prime. La sezione di raffinazione dell'impianto è in genere composta da tre colonne di distillazione: la prima è utilizzata per rimuovere le tracce di C₂ presenti nella corrente principale; la seconda consente la separazione degli idrocarburi leggeri, C₃ e C₄, recuperati come GPL; la terza colonna, invece, ha la funzione di separare gli idrocarburi leggeri da quelli pesanti

Tabella 2.2. Composizione tipica dei prodotti derivanti dalla sintesi Fischer Tropsch e MTG [2]

Parametro	Benzina da MTG	Benzina commerciale
RON ⁵	92,92	Min 95
ρ (Kg/m ³)	730	720-775
Benzene (%v)	0,3	1
Aromatici (%v)	26,5	35
Olefine (%v)	12,6	18
Zolfo (ppm)	0	10
Durene (%p)	2	0,3

⁴ Fonte: <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/energy/7D.pdf>

⁵ RON Research Octane Number

La necessità di effettuare questa separazione è dovuta al fatto che la frazione pesante contiene molecole la cui temperatura di fusione è troppo elevata. Per evitare il pericolo di formazione della fase solida, composti come il durene, il cui punto di fusione è di 79°C a pressione atmosferica, vengono convertiti in altri prodotti come l'isodurene, che fonde alla temperatura di -23°C. Dopo questo trattamento, la corrente ormai priva di idrocarburi pesanti viene riunita con la frazione leggera, quindi miscelata e successivamente inviata a stoccaggio. Un confronto tra le caratteristiche medie del combustibile prodotto attraverso il processo MTG e quelle della benzina commerciale, è riportato in Tabella 2.2. Le proprietà delle due miscele sono molto simili tra loro, ma differiscono principalmente per il quantitativo di zolfo e per la quantità di durene presente nel combustibile proveniente dal processo MTG. Va evidenziato che l'elevato numero di ottano non è dovuto ad alcun tipo di miscelazione con antidetonanti, ma rappresenta una caratteristica del carburante sintetizzato attraverso il processo Methanol to Gasoline.

4 Analisi di processo

Il presente studio analizza dal punto di vista energetico ed economico un impianto di produzione di combustibili liquidi a partire dal carbone attraverso il processo MTG, ovvero methanol to gasoline, integrato con tecnologie di cattura della CO₂.

Nello specifico il processo analizzato prevede la produzione di benzine dal carbone passando dal metanolo come intermedio di processo. Di tale impianto si sono stimate le prestazioni in termini di rendimento sia nel caso della sua integrazione con le tecnologie CCS che in assenza della cattura della CO₂.

Infine, nell'ottica di analizzare il sistema complessivamente dal punto di vista delle emissioni di CO₂ totali si è co-alimentato l'impianto con carbone e biomassa in modo tale che il quantitativo di biomassa utilizzato potesse neutralizzare le emissioni di CO₂ emesse dagli autoveicoli alimentati con il carburante liquido prodotto.

L'elaborazione si è svolta con l'ausilio del codice di simulazione Aspen Plus che ha permesso di ottimizzare il processo e di valutare le prestazioni dell'impianto attraverso i bilanci in massa ed energia. Parallelamente l'obiettivo del lavoro di ricerca è stato l'integrazione, all'interno delle configurazioni individuate, delle diverse sezioni impiantistiche adottando soluzioni che assicurino più elevati valori di efficienza energetica e quindi costi minori.

Il fine ultimo è stato quello di valutare le potenzialità dell'impianto individuato in modo da ottimizzare dal punto di vista energetico il processo.

4.1 Le configurazioni impiantistiche analizzate

Il processo analizzato è stato sviluppato basandosi su tecnologie consolidate. In particolare la gassificazione del carbone e della biomassa è stata effettuata attraverso un gassificatore slurry; il gas di sintesi prodotto viene quindi sottoposto ad un processo di shift acido al fine di variarne la composizione chimica per massimizzare le rese in metanolo. Il syngas acido, prima della sua trasformazione in alcol metilico, è depurato attraverso il processo Rectisol, che utilizza parte del metanolo prodotto per assorbire la totalità della CO₂ e dell'H₂S presente nel gas. La sintesi del metanolo viene condotta in un reattore Lurgi e successivamente l'alcol viene convertito in carburanti liquidi mediante il processo MTG (Methanol To Gasoline).

I successivi schemi a blocchi riportano le due configurazioni analizzate definite di seguito come:

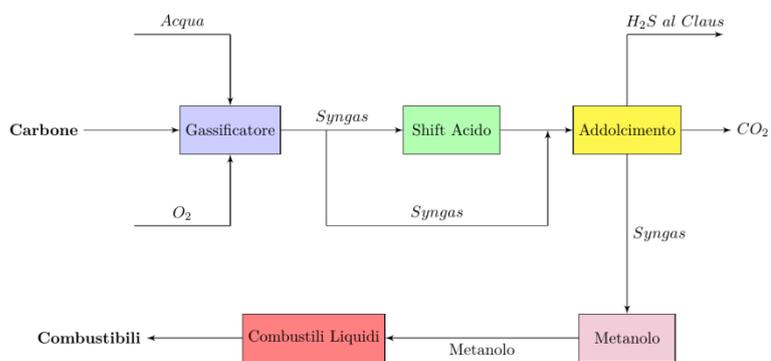
1. Caso A e Caso A con CCS impianto alimentato a carbone
2. Caso B² e Caso B con CCS impianto alimentato con una miscela di carbone e biomassa.

Le unità analizzate nelle quattro configurazioni, e riportate nei successivi diagrammi a blocchi, si possono raggruppare nelle seguenti sezioni:

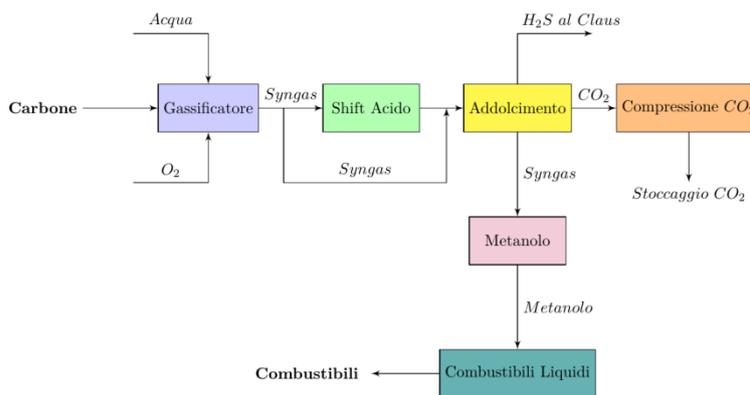
1. sezione di gassificazione;
2. sezione di shift;
3. sezione di addolcimento;
4. sezione di sintesi del metanolo;
5. sezione di produzione di combustibili liquidi (processo MTG);
6. sezione di compressione e liquefazione della CO₂, presente solamente nella configurazione "Caso A con CCS" e "Caso B con CCS".

4.2 Caso A con e senza CCS

Nel Caso A, rappresentato nel diagramma a blocchi in Figura 6, l'alimentazione dell'impianto è costituita da carbone che inviato ad un gassificatore del tipo slurry produce un gas di sintesi. Il gas viene purificato dai suoi composti nocivi come particolato e tar e quindi inviato alla sezione di shift acido in modo da poter regolare il rapporto tra H₂ e CO necessario per rispettare le specifiche della sintesi del metanolo. Il syngas è quindi addolcito attraverso la sezione AGR, dalla quale si ricavano, oltre al gas di sintesi depurato, due correnti contenenti rispettivamente CO₂ ed H₂S. L'anidride carbonica ottenuta viene rilasciata in atmosfera, mentre l'idrogeno solforato separato viene inviato al processo Claus. La miscela gassosa composta essenzialmente da CO ed H₂ viene fatta reagire in modo da produrre metanolo, quindi l'alcol viene inviato nella sezione MTG che, tramite disidratazione, permette la produzione di carburanti liquidi. Nella seconda configurazione del Caso A (Caso A con CCS), la corrente ricca in CO₂ proveniente dalla sezione di rimozione dei gas acidi viene inviata al processo di compressione e liquefazione per un suo successivo stoccaggio. Lo schema a blocchi del Caso A con CCS è rappresentato in Figura 6.



Caso A



Caso A con CCS

Figura 6. Diagramma a blocchi del Caso A con e senza CCS

4.2.1 Sezione di gassificazione e shift

La tipologia di gassificatore scelto appartiene alla categoria slurry. In particolare si è scelto di simulare la tecnologia commercializzata dalla GE/Texaco poiché rappresenta il reattore di gassificazione maggiormente impiegato per la sintesi di metanolo. L'impianto è alimentato con un mix al 50 % di carbone di tipo bituminoso (africano) e di tipologia di provenienza dal Sulcis, con caratteristiche medie espresse come analisi immediata ed elementare riportate nella Tabella 3.1

In accordo con i dati riportati in letteratura [10], la fase slurry alimentata al reattore di gassificazione è composta da 5000 tonnellate al giorno di carbone con un contenuto di acqua pari al 26 % in peso dello slurry. Come agente ossidante si è scelto l'uso di una corrente arricchita in ossigeno. Conseguentemente la sezione di gassificazione è dotata di una unità criogenica di produzione di ossigeno (ASU) che fornisce una corrente di ossigeno puro al 95 %. Quest'unità è una delle sezioni chiave e più costose del processo perché molto energivora (175 kWh/tO₂ prodotto con una purezza del 94,3% [11]).

Tabella 3.1. analisi immediata ed elementare

Parametro	Alimentazione	Sulcis	Africano
Umidità (%p)	9,755	11.51	8
Volatili (%p)	30,79	26.58	23
Residuo Fisso (%p)	43,3	32.6	54
Ceneri (%p)	16,155	17.31	15
PCI (MJ/Kg)	25,34	22.59	28.10
Carbonio (%p)	65,94	60.09	71.57
Idrogeno (%p)	4,21	4.4	4.03
Azoto (%p)	1,55	1.46	1.63
Zolfo (%p)	3,62	6.76	0.6
Ossigeno (%p)	6,70	7.63	5.82
Ceneri (%p)	17,90	19.56	16.3

Il gassificatore modellizzato opera in condizioni di servizio pari a 40 bar]. Lo schema di funzionamento di un gassificatore slurry GE/Texaco è schematizzata in Figura 7.

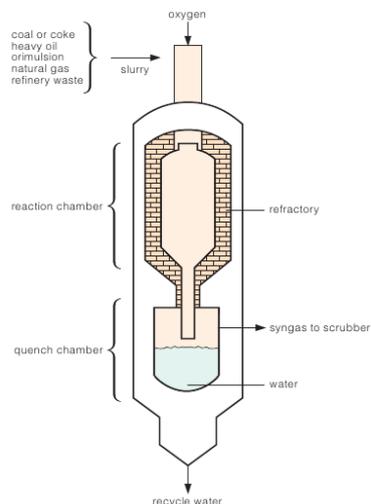


Figura 7. Rappresentazione schematica del gassificatore slurry GE/Texaco.[12]

Lo schema riportato descrive il gassificatore suddiviso in tre distinte zone. Nella prima, posizionata nella parte più alta, il carbone e l'acqua, già uniti in una fase slurry, entrano nel reattore insieme alla corrente di ossigeno puro al 95% in volume. Durante la loro discesa, il fossile e l'acqua reagiscono con il gas all'interno della seconda zona, nota come camera di combustione. Questa zona deve essere appositamente rinforzata con materiali refrattari affinché la dispersione energetica verso l'ambiente possa essere ridotta al minimo. Il syngas, unito alle ceneri e all'acqua che non ha reagito, prosegue il suo percorso all'interno del gassificatore fino a raggiungere la parte più bassa dell'apparecchiatura. In questa sezione, nota come camera di raffreddamento, avviene la separazione della cenere e dell'acqua che non ha reagito, mentre il syngas viene convogliato in un'ulteriore sezione di scrubbing, esterna al gassificatore, per la rimozione dell'eventuale particolato fine trascinato.

La simulazione del reattore di gassificazione è stata operata in modo da poter approssimare al meglio il comportamento dell'apparecchiatura reale. Il sistema di gassificazione slurry viene implementato nel programma Aspen Plus attraverso un sistema di due reattori. Il primo reattore, il blocco R-YIELD, consente la decomposizione del solido non convenzionale nei suoi elementi costituenti allo stato liquido. Il successivo reattore di tipo Gibbs (di equilibrio) provvede a simulare le reazioni di gassificazione per la formazione del gas di sintesi.

Il gas di sintesi uscente dal gassificatore è successivamente inviato ad una sezione di scrubbing dopo essere stato raffreddato fino alla temperatura di 235°C attraverso recuperi termici.

A valle del gassificatore parte del syngas viene inviato alla sezione di water gas shift. La sezione di shift è un'unità necessaria dell'impianto poiché consente di variare le concentrazioni di H₂, CO, CO₂ ed H₂O al fine di ottenere un corretto valore del parametro M definito in precedenza dall'equazione (2).

4.2.2 Sezione di separazione H₂S e CO₂

Per la separazione dei composti acidi dal syngas è stata scelta la tecnologia Rectisol che consente la rimozione selettiva dei composti CO₂ ed H₂S. Questa sezione presenta una sezione di assorbimento simile per il caso A e caso A con CCS mentre si diversifica nella sezione di rigenerazione del solvente. Nel Caso A la rimozione della CO₂ dal metanolo avviene mediante l'utilizzo di N₂ di stripping e nel caso con cattura della CO₂ mediante un ribollitore. Gli schemi che utilizzano la tecnologia Rectisol sono molteplici e nel presente elaborato si è scelta la configurazione denominata "single stage" [13].

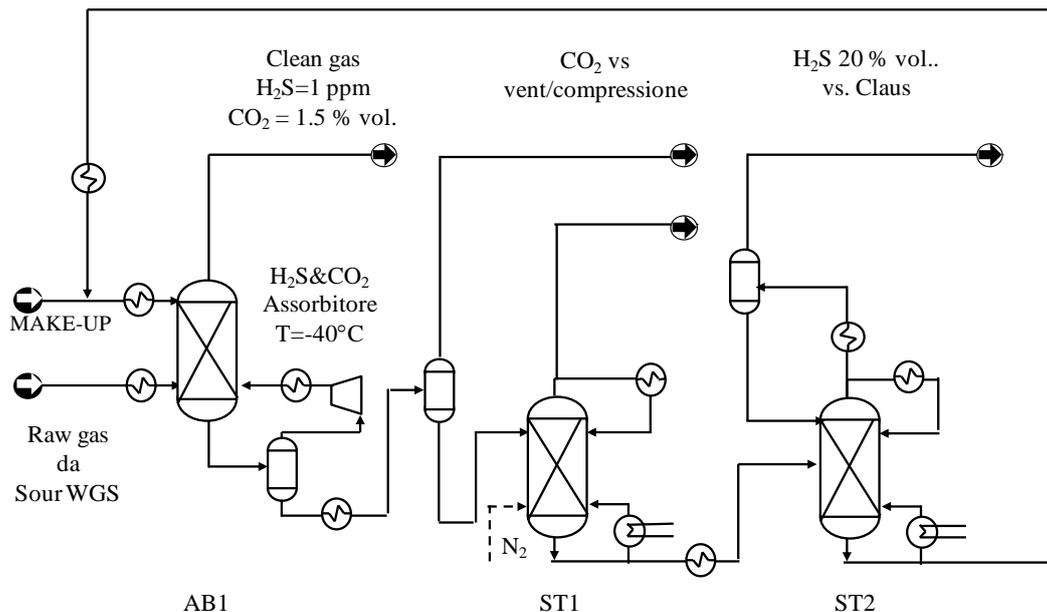


Figura 8. Schema della sezione di rimozione di H₂S e CO₂ per il Caso A con CCS e caso B con CCS

In entrambi gli schemi analizzati nella presente sezione, le correnti uscenti dalle apparecchiature soddisfano i requisiti fondamentali affinché possano essere inviate alle rispettive unità successive: la sezione di sintesi del metanolo nel caso del syngas addolcito; il processo Claus nel caso della corrente contenente acido solfidrico; l'atmosfera o la sezione di compressione nel caso delle correnti ricche in CO₂. La schema in Figura 8 descrive la sezione di rimozione dei gas acidi nel caso A con CCS. Nella configurazione in cui la CO₂ viene emessa in atmosfera, lo schema differisce solo nella sezione di rimozione della CO₂ dal solvente.

Il solvente utilizzato dal processo Rectisol è il metanolo, che risulta essere particolarmente selettivo nei confronti dell'H₂S e della CO₂. La simulazione di questa sezione è stata effettuata impiegando l'equazione di stato Peng-Robinson, la cui validità è riportata in letteratura insieme ad altri modelli termodinamici come PC-SAFT [13].

Il quantitativo di metanolo da utilizzare è stato calcolato al fine di ottenere una composizione in CO₂ nel gas da inviare alla sezione di sintesi del metanolo pari al 1.5 % vol. così da rispettare il corretto valore del parametro M. Il syngas viene inviato anidro alla sezione di purificazione previa eliminazione del suo contenuto in H₂O.

La colonna di assorbimento AB1 opera la rimozione della CO₂ e dell'H₂S. Il solvente ricco nei composti assorbiti viene inviato alla rimozione della CO₂ che avviene mediante un flash e mediante uno stripping (ST1). Infine il metanolo viene avviato ad una seconda colonna di stripping (ST2) dove viene rilasciato l'H₂S e parte della CO₂ non desorbita.

Il metanolo così purificato viene ricircolato all'assorbitore previo raffreddamento. La Tabella 3.2 riporta i parametri operativi della colonna di assorbimento AB1 [13].

Tabella 3.2. Parametri operativi della colonna AB1

Parametro	Valore
Numero di stadi	12
Metodo Termodinamico	Peng Robinson
Pop	30 bar
ΔPstadio	0,07 bar
Tin solvente	-40°C
Tin syngas	-10°C
COin 2 syngas	30% vol.
COout 2 syngas	1,4 % vol.
H2Sin syngas	1% vol
H2Sout syngas	1-4 ppm

Poiché il processo Rectisol opera la rimozione dei composti acidi a temperature molto basse, dell'ordine dei -40 -50 C°, è necessario dotare l'impianto di un ciclo frigorifero che permetta di raffreddare i fluidi a questi valori di temperatura. La presenza di un ciclo frigorifero determina un notevole dispendio energetico che va a penalizzare il rendimento complessivo dell'impianto.

4.2.3 Sezione di sintesi del metanolo

La sezione di sintesi del metanolo è stata modellizzata con un reattore a letto fisso. In particolare si è scelto di simulare la tecnologia commercializzata dalla Lurgi, poiché quella maggiormente applicata negli impianti per la produzione di metanolo destinato alla formazione di benzine. In questa tipologia di reattore la reazione di sintesi dell'alcol avviene lato tubi ed il calore generato dall'esotermicità della reazione viene utilizzato per produrre vapore. Come riportato in letteratura si ha una resa massima in metanolo pari all'8% in moli per passo [7]. Nel corso del presente lavoro si è scelto di adottare una conversione molare pari al 7,6% per passo in accordo con quanto riportato su alcuni studi condotti dall'Idaho National Laboratory [9]. La sezione è stata modellizzata come un sistema di due reattori in serie, simulati rispettivamente con un blocco R-GIBBS e con un blocco R-STOIC.

Il syngas compresso fino a 75 bar e riscaldato fino ad una temperatura prossima a 220°C viene inviato ai due reattori. Lo schema prevede il recupero ed il ricircolo del syngas non reagito raffreddando la corrente dei prodotti 40°C. Il metanolo viene quindi inviato ad una colonna di distillazione per produrre metanolo puro al 96% in volume. Da riferimenti in letteratura il grado di purezza dell'alcol destinato alla produzione delle benzine deve essere pari al 92% vol. [14] affinché il processo MTG risulti economicamente conveniente. L'alcol uscente dalla colonna di distillazione sarà in parte inviato alla sezione MTG ed in minima parte inviato alla sezione di rimozione dei gas acidi per essere immesso nel processo come make-up.

4.2.4 Sezione di sintesi della benzina dal metanolo (MTG)

La sezione di sintesi dei combustibili liquidi è analoga per entrambe le configurazioni alimentate a carbone (Caso A e Caso A con CCS) e carbone/biomasse (Caso B e caso B con CCS). La differenza tra i due impianti analizzati ricade quindi nella portata netta di metanolo di makeup alimentata. La necessità di fornire quantitativi di metanolo differenti al processo Rectisol genera, ovviamente, una differenza di combustibili liquidi prodotti in questa unità. La schematizzazione dell'impianto di produzione di idrocarburi è stato basato sulle condizioni impiantistiche riportate in uno studio dell'Idaho National Laboratory [9]. Questo schema prevede la produzione del combustibile liquido a partire dal metanolo suddividendo il processo in tre stadi [15]. Nel primo stadio, diviso in tre reattori in serie, si ha la sintesi del DME mediante la disidratazione del metanolo e successivamente la miscela di metanolo e DME viene convertita in idrocarburi leggeri e pesanti. La conversione in idrocarburi è stata implementata con un reattore R-Yeld. Le rese degli idrocarburi inserite nel codice si riferiscono a rese reali del processo tratte dalla letteratura [16] e riportate in Tabella 3.2. La voce C5+ presente nella precedente Tabella 3.3 è formata da differenti composti. L'elenco completo degli idrocarburi implementati nel reattore di resa, inseriti in modo da poter schematizzare in via semplificata la distribuzione dei vari componenti generati, è riportato in Tabella 3.4 [17].

Tabella 3.3. Rese in peso del processo MTG

Composto	Resa (%peso)
H2O	56,32
H2	0,004
CH4	0,37
C2H6	0,22
C2H4	0,20
C3H8	1,21
C3H6	0,241
iC4H10	1,74
nC4H10	1,16
C4H8	0,245
C5+	38,3

Successivamente nel secondo stadio una serie di separatori e colonne di distillazione consentono la separazione dei leggeri prima (C1-C2) e del GPL in seguito (C2-C4) dai composti pesanti C5+.

Il terzo stadio prevede la rimozione di composti come il durenene che presenti in fase solida devono essere ulteriormente trattati e convertiti in composti più leggeri. La miscela costituita dagli idrocarburi pesanti C5+ viene quindi inviata all'hydrocracking dove i residui pesanti possano essere convertiti in GPL e benzina. In questo modo è possibile aumentare le rese del processo ed evitare problemi inerenti alla formazione di una fase solida nei combustibili. Il processo di conversione dei residui mediante hydrocracking è stato implementato in un reattore modellizzato come un blocco R-YIELD, di cui le rese sono state tratte da dati in letteratura [18].

Tabella 3.4. Rese in peso della componente C5+

Composto	Resa(%peso)
nC5H12	14,13
1-C5H10	4,3
nC6H14	14,13
1-C6H12	4,3
nC7H16	7,57
1-C7H14	5,94
nC8H18	4,29
1-C8H16	6,75
nC9H2	4,29
Benzene	4,09
Toluene	4,18
Xilene	9,38
1-2-3-Trimetilbenzene	10,12
Durene	3,24
Etilbenzene	3,28

4.2.5 Sezione di compressione dell'anidride carbonica

Questa sezione dell'impianto è applicata solamente ai Casi A e B con CCS. Per lo stoccaggio della CO₂ è necessario comprimere l'anidride carbonica in condizioni supercritiche in modo da poter essere trasportata in modo più efficiente. In letteratura sono riportati differenti condizioni operative, ma i valori di pressione più diffusi sono compresi tra 98 e 150 bar. Recentemente la GE Oil & Gas sta affinando sistemi di compressione per raggiungere 600 bar. Pressioni così elevate possono essere raggiunte attraverso più stadi di compressione alternati da raffreddamenti, indispensabili per garantire un adeguato risparmio energetico. Al fine di evitare problemi di corrosione, è necessario ottenere un quantitativo di acqua in miscela minore di 500 ppm. Per il raggiungimento di tale valore è possibile utilizzare setacci molecolari o mezzi assorbenti come, ad esempio, il TEG. Sono necessari tre stadi di compressione e di raffreddamento al fine di raggiungere le condizioni supercritiche. La corrente ricca di anidride carbonica proveniente dall'impianto Rectisol è disponibile a 10°C e 4,5 bar. All'uscita dell'ultimo stadio di compressione è possibile ottenere una corrente liquida di anidride carbonica ad 80 bar e 25°C. La corrente liquida, dopo essere stata purificata dalle impurezze attraverso un separatore, è compressa fino alla pressione di 150 bar e successivamente inviata a stoccaggio geologico.

Questa sezione, modellata in ambiente Aspen, è stata ampiamente descritta dal rapporto tecnico RdS/2012/ 181. La figura 9 ne riporta lo schema

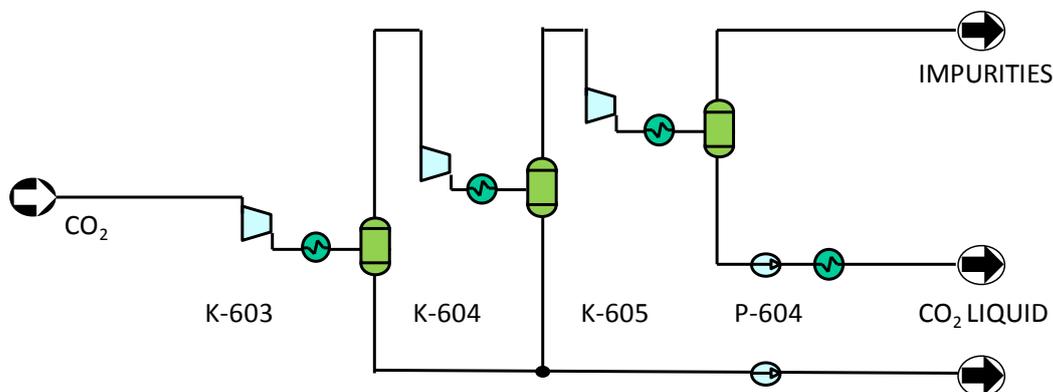
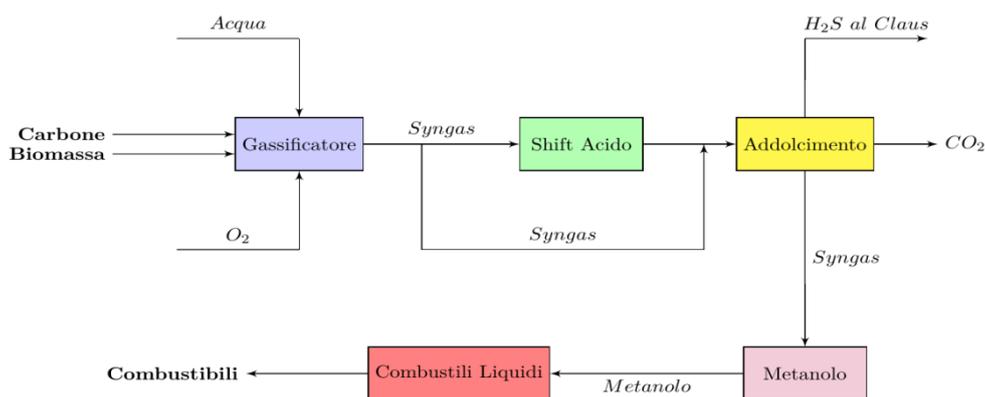


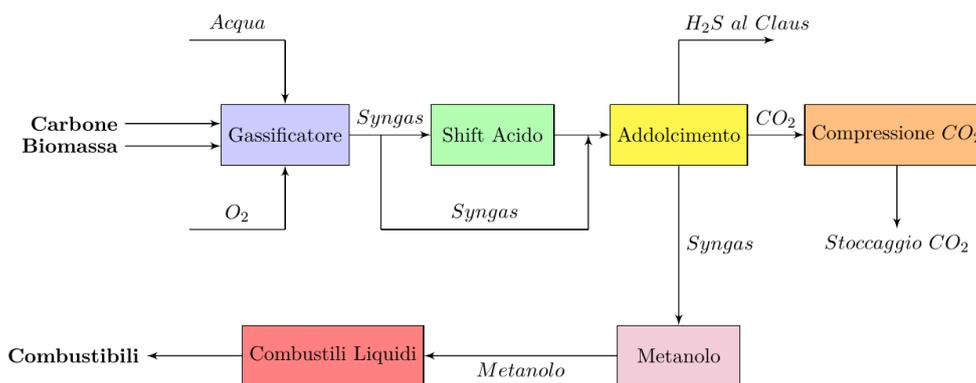
Figura 9. Schema della sezione di compressione e liquefazione della CO₂ per il Caso A con CCS e caso B con CCS

4.3 Caso B con e senza CCS

Il processo descritto nel Caso B si è basato su un'alimentazione mista di carbone e biomassa. Il quantitativo di biomassa alimentata è stato calcolato in modo tale che il carbonio in essa contenuto eguagliasse il carbonio contenuto nella CO₂ emessa dall'utilizzo dei prodotti liquidi ottenuti nel caso di un impianto alimentato solo a carbone. In questo modo è stato possibile compensare le emissioni di anidride carbonica fornite dalla combustione dei propellenti liquidi sintetizzati. Anche in questa configurazione il gas di sintesi prodotto, da un gassificatore di tipo slurry, è inviato nella sezione di shift per consentire il raggiungimento del rapporto ottimale tra idrogeno e monossido di carbonio per massimizzare la produzione di alcol metilico. Il syngas viene successivamente depurato dalla CO₂, che viene emessa in atmosfera e depurato dall'H₂S, che viene inviato al processo Claus. Successivamente il gas depurato e a specifica alimenta la sezione di sintesi del metanolo. L'alcol così prodotto è convertito in combustibili liquidi nella sezione MTG. Nella seconda configurazione del Caso B (Caso B con CCS), la corrente ricca in CO₂ proveniente dalla sezione di rimozione dei gas acidi viene inviata al processo di compressione e liquefazione per un suo successivo stoccaggio. In tale configurazione non vi è alcuna emissione di CO₂ poiché l'anidride carbonica emessa dall'utilizzo del combustibile liquido viene compensata dall'inserimento della biomassa come alimentazione all'impianto. I diagrammi a blocchi che descrivono il processo per questi due casi sono riportati in figura 10.



Caso B .



Caso B con CCS

Figura 10. Diagramma a blocchi del Caso B con e senza CCS

Il caso B e il Caso B con CCS presentano le stesse sezioni impiantistiche del caso A con le medesime assunzioni, differenziandosi principalmente per l'alimentazione. La Tabella 3.5 riporta l'analisi elementare ed immediata della biomassa alimentata al gassificatore.

Tabella 3.5. Analisi immediata ed elementare della biomassa alimentata al gassificatore [19].

Analisi immediata		Analisi elementare	
Parametro	Composizione	Parametro	Composizione
Umidità (%p)	20	Carbonio (%p)	51,2
Volatili (%p base secca)	80	Idrogeno (%p)	6,08
Carbonio Fisso (%p base secca)	18,84	Azoto (%p)	0,2
Ceneri (%p)	1,16	Zolfo(%p)	0,07
		Ossigeno (%p)	41,3
PCI (MJ/Kg)	19,1	Ceneri (%p)	1,16

5 Risultati

5.1 Risultati dei bilanci in massa

Nel presente lavoro è stato condotto uno studio di un impianto di sintesi di combustibili liquidi a partire da carbone e biomasse, producendo metanolo come intermedio di reazione. Sono state esaminate differenti configurazioni che prevedono la sola alimentazione a carbone e l'alimentazione mista di carbone e biomasse. La taglia considerata per l'impianto studiato, nel caso di alimentazione a carbone, è stata pari a 5000 tonnellate al giorno di carbone. Questa taglia consente la produzione di circa 11000 barili al giorno di combustibili liquidi e 2100 bbl/giorno di GPL. La resa in prodotti liquidi è risultata pari a 2,2 bbl/t per tonnellata di carbone alimentato e pari a 1,7 bbl/t per tonnellata di carbone e biomassa alimentato.

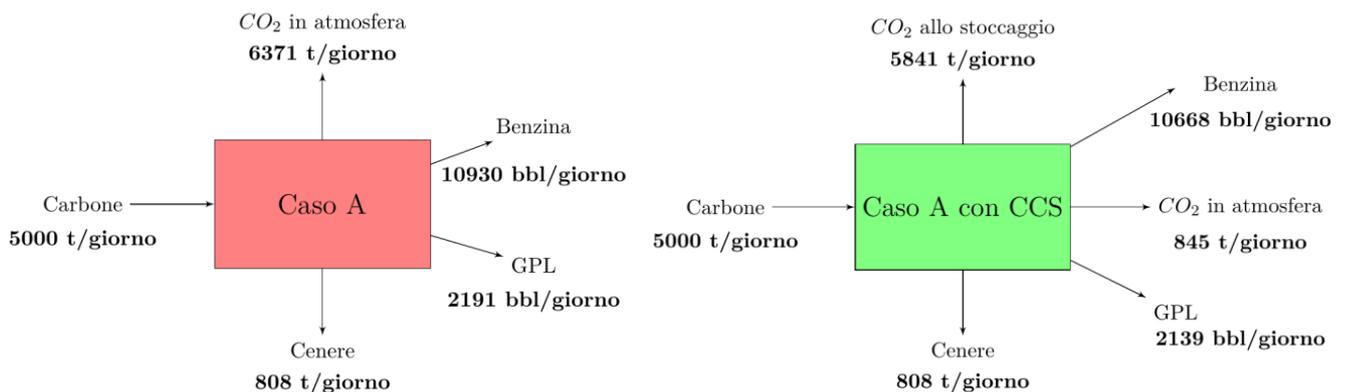


Figura 11. Risultati schematici del Caso A con e senza CCS.

Nel caso A la quantità di anidride carbonica prodotta dalla combustione della benzina prodotta è pari a 4663 tonnellate al giorno. A questo valore deve essere sommata la quantità di CO₂ emessa in atmosfera dall'impianto, pari a 6371 tonnellate al giorno, per un totale di 11034 tonnellate al giorno. Nella Figura 11 sono riportate le principali portate in massa entranti ed uscenti dall'impianto alimentato a carbone con e senza tecnologia per la cattura della CO₂.

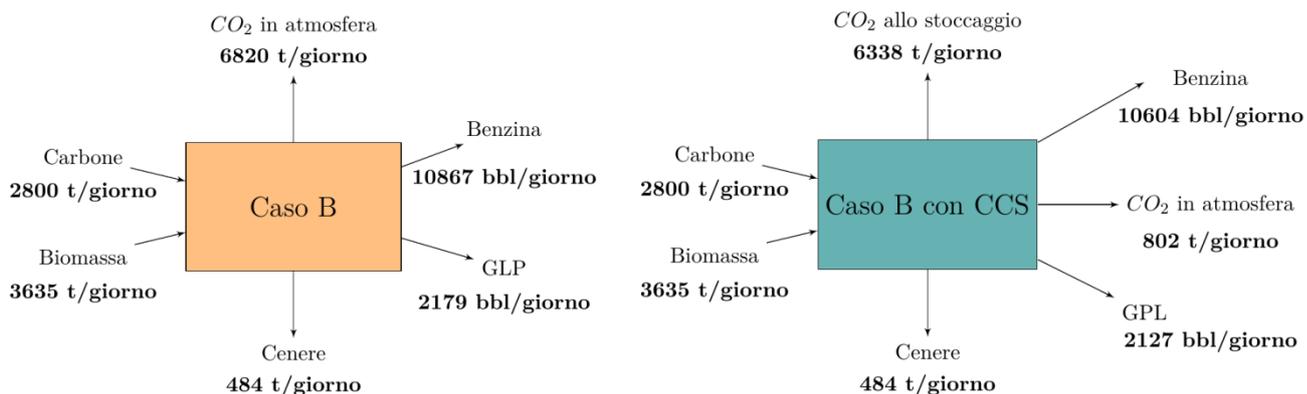


Figura 12. Risultati schematici del Caso B con e senza CCS.

La differenza di produzione di benzina tra le due configurazioni del Caso A è identificabile nelle diverse portate di makeup necessarie al corretto funzionamento del processo Rectisol.

L’impianto alimentato a carbone e biomassa consente invece il trattamento di circa 6400 tonnellate al giorno di materia, suddivisa tra circa 3600 tonnellate al giorno di biomassa e 2800 tonnellate al giorno di carbone. Il quantitativo di biomassa da immettere nel sistema, come descritto ai paragrafi successivi, è stato calcolato in funzione della CO₂ emessa dai combustibili liquidi prodotti nel Caso A.

Questo impianto produce 10867 barili al giorno di benzina e 2179 barili al giorno di GPL. Mentre il Caso B con CCS produce 10604 barili di benzina al giorno e 2127 barili al giorno di GPL. L’impianto ad alimentazione mista emette una portata netta di 647 tonnellate al giorno di CO₂. I risultati del caso B con e senza CCS sono indicati in Figura 12.

5.1.1 Risultati della sezione di gassificazione e shift

Considerando le assunzioni precedentemente riportate, dalla gassificazione di 5000 t/giorno di carbone e 6400 t/giorno di una miscela di carbone e biomasse, si produce un syngas la cui composizione è riportata in tabella 4.1 per entrambi i casi A e B, presentando valori in accordo con quanto riportato in letteratura [20].

Tabella 4.1. Composizioni del syngas proveniente dalla sezione di gassificazione

Composto	Caso A	Caso B	Brdar et Al (%vol.)
	Simulazione (%vol.)	Simulazione (%vol.)	
H ₂	32,5	32,87	35,4
CO	50,28	45,16	45
CO ₂	14,7	18,87	17,1
CH ₄	0,05	0,02	0
N ₂	2,38	2,08	2,5
CGE(%)	68,7	61,75	-

La Cold Gas Efficiency (CGE) che rappresenta il rapporto tra l’energia posseduta dal syngas rispetto a quella generabile dal carbone è stata calcolata per entrambe le configurazioni secondo la seguente relazione.

$$CGE = F_{\text{syngas}} * PCI_{\text{synga}} / (F_{\text{alimentazione}} * PCI_{\text{alimentazione}}) * 100 \tag{7}$$

Dove F_{syngas} indica la portata di syngas in kg/s e $F_{\text{alimentazione}}$ indica la portata di alimentazione solida al gassificatore in kg/s. Mentre PCI è il potere calorifico inferiore. Va indicato che il caso B presenta un syngas più ricco in CO_2 e meno in CO con una corrispondente CGE più bassa.

5.1.2 Risultati della sezione MTG

La sezione MTG ha permesso la produzione di combustibili liquidi partendo da un'alimentazione formata da metanolo. La quantità di prodotti ottenuti sono differenti per le varie configurazioni impiantistiche studiate.

Tabella 4.2. Distribuzioni percentuali dei prodotti e rese dell'unità MTG

Parametro (%peso)	Caso A	Caso A con CCS	CasoB	Caso B con CCS	INL ed Exxon Mobil
Metanolo prodotto/Carbone ^a	67,15	67,15	51,58	50,32	77
Benzina/Carbone	25,81	25,1	19,92	19,44	28
GPL/Carbone	3,15	2,96	2,41	2,34	3
Rese (per 100Kg di metanolo)					
Benzina	38,5	38,5	38,63	38,63	38,7
GPL	4,55	4,55	4,67	4,65	4,6
Fuel gas	0,68	0,68	0,79	0,79	0,7
Acqua	56,27	56,27	56,06	56,06	56

^a per il caso B ci si riferisce al metanolo prodotto/carbone+biomassa

Tale differenza è dovuta alla diversa portata di metanolo di makeup necessaria per il corretto funzionamento del processo di separazione della CO_2 e dell' H_2S . La Tabella 4.2 riporta le rese delle varie configurazioni studiate confrontate con le rese fornite dalla Exxon Mobil.

5.2 Analisi energetica

La presente analisi attraverso l'ausilio del codice ha permesso di stimare il rendimento dell'impianto per le vari configurazioni studiate. E' stato quindi possibile valutare l'impatto dell'introduzione della cattura sul rendimento complessivo e di valutare l'impatto dell'introduzione della biomassa nell'alimentazione.

Il rendimento dell'impianto è stato calcolato sulla base del potere calorifico inferiore, secondo la seguente formula (rendimento di primo principio):

$$\eta_i = \frac{PCI_{\text{benzina}} \times F_{\text{benzina}} + PCI_{\text{GPL}} \times F_{\text{GPL}}}{PCI_{\text{alimentazione}} \times F_{\text{alimentazione}} + MW_{\text{th}}} \quad (8)$$

Dove:

$F_{\text{alimentazione}}$	rappresenta la portata in massa kg/s dell'alimentazione in ingresso
F_{benzina}	rappresenta la portata in massa kg/s della benzina prodotta
F_{GPL}	rappresenta la portata in massa kg/s del GPL prodotto
PCI_i	rappresenta il Potere Calorifico Inferiore o del prodotto o dell'alimentazione
MW_{th}	rappresenta il quantitativo di MW termici da fornire all'impianto per coprire il fabbisogno degli ausiliari elettrici.

Poiché nella presente elaborazione si è ipotizzato di coprire gli ausiliari elettrici acquistando l'energia dalla rete, si è assunto, per stimare l'equivalente input termico, un rendimento medio del parco elettrico nazionale pari a al 50,2%⁶

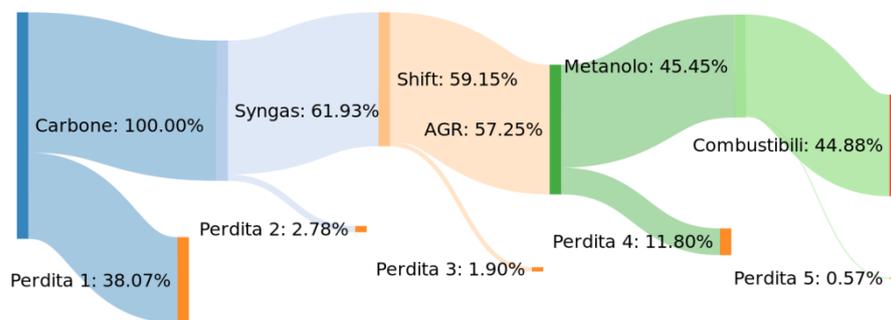
Tabella 4.3. Risultati dell'analisi energetica

Parameto	Unità di Misura	Caso A	Caso A con CCS	Caso B	Caso B con CCS
PCI _{carbone}	MJ/Kg	28,1	28,1	28,1	28,1
PCI _{benzina}	MJ/Kg	43,6	43,6	43,6	43,6
PCI _{GPL}	MJ/Kg	46	46	46	46
PCI _{biomassa}	MJ/Kg	19	19	19	19
MWe aux	MWe	100	120	103	123
η _i	%	40	38,2	37	36,1
EP			4,5		2,4

Per stimare la potenza elettrica consumato dall'unità ASU si è assunto un valore pari a 176 KWh/tO₂ per tonnellata di O₂ [20]. Per la stima del consumo del sistema di refrigerazione, indispensabile per il funzionamento dell'Unità di rimozione dei composti acidi, si è utilizzato il coefficiente di performance (COP), che secondo quanto riportato da Smith [22] permette di calcolare il consumo energetico espresso in energia elettrica in funzione della temperatura da raggiungere; per la presente elaborazione il valore di tale parametro è stato posto pari a 2. La tabella 4.3 riporta un sommario dei risultati dell'analisi energetica dell'impianto studiato nelle sue differenti configurazioni, in buono accordo con quanto riportato in letteratura [21].

I risultati indicano che più del 40 % dell'input energetico viene convertito in prodotti liquidi e gassosi nel caso di alimentare l'impianto con carbone, se invece si introduce la biomassa il rendimento scende a valori del 37 %.

(a) caso A



(b) caso A con CCS

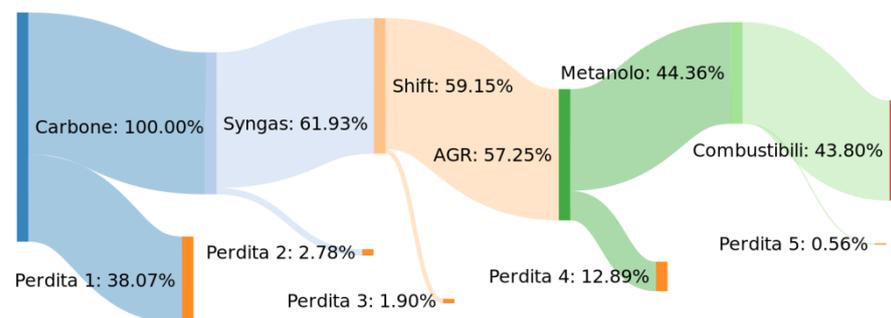


Figura 13. Flussi energetici degli impianti alimentati a carbone.

⁶ Fonte: Gestore Mercati Elettrici (Maggio 2014)

<https://www.mercatoelettrico.org/it/MenuBiblioteca/documenti/20130709RelazioneAnnuale2012.pdf>

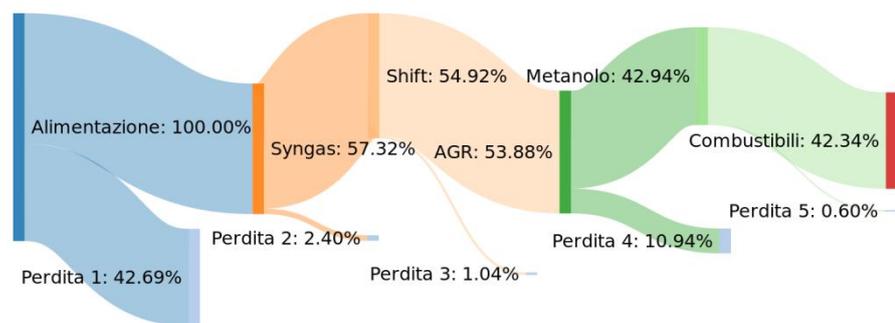
Al fine di valutare la penalizzazione determinata dall'inserimento della cattura della CO₂ sul efficienza dell'impianto si è definito il seguente indicatore

$$EP = \frac{\eta_{casobase} - \eta_{casoCCS}}{\eta_{casobase}} \quad (9)$$

Questa grandezza indica l'incremento di input energetico ossia di carbone alimentato all'impianto determinato dall'introduzione della cattura della CO₂.

Relativamente alla spesa energetica degli ausiliari per entrambi i casi l'ASU ed il sistema di refrigerazione risultano le sezioni più energivore dell'impianto coprendo rispettivamente il 30 % ed il 40 % sul totale degli ausiliari nei casi base. Il sequestro dell'anidride carbonica comporta un lieve incremento dei consumi, rappresentando infatti il 14,7% del fabbisogno totale dell'impianto nel Caso A con CCS ed il 20,1% nel Caso B con CCS. Questi valori possono essere spiegati dal diverso quantitativo di CO₂ catturata nei due casi. Va quindi concluso che l'introduzione delle CCS porta ad una penalizzazione energetica. Questo decremento dell'efficienza risulta minore rispetto a quanto avviene negli impianti di potenza, dal momento che in tali impianti introdurre la CCS equivale nel caso di un IGCC ad introdurre sezioni di impianto quali lo shift e sezioni AGR più complesse mentre nel caso di impianti CTL la rimozione della CO₂ è intrinsecamente inserita nel processo.

(a) caso B



(b) caso B con CCS

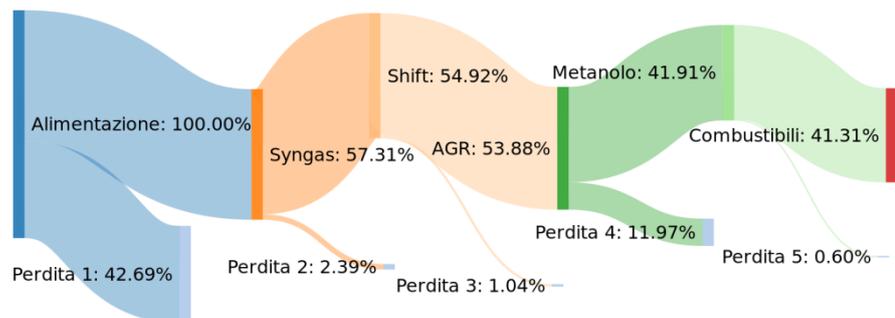


Figura 14. Flussi energetici degli impianti alimentati a carbone e biomassa

In aggiunta a quanto già riportato, sono stati valutati i flussi energetici in ingresso ed in uscita dalle singole sezioni dell'impianto. La Figura 13 mostra i diagrammi di Sankey⁷ del processo ad alimentazione a carbone. Come è possibile notare, la perdita di energia risulta concentrata tra la sezione di gassificazione e quella di sintesi del metanolo. In particolare va evidenziata la differenza tra la sezione di produzione dell'alcol metilico nel Caso A e la corrispettiva nel Caso A con CCS. La differenza di energia è imputabile al quantitativo di metanolo necessario per garantire il makeup al processo Rectisol. In maniera analoga, sono riportati in Figura 14 i flussi energetici in ingresso ed in uscita di tutte le unità dell'impianto alimentato a carbone e biomassa. Anche in queste due configurazioni, le maggiori perdite energetiche sono identificabili

⁷ Sankeymatic (Maggio 2014) <http://www.sankeymatic.com>

nelle sezioni di gassificazione e in quelle di sintesi del metanolo. La differenza tra le perdite energetiche dei due impianti, riferite alla sezione di produzione dell'alcol metilico, è pari all'1,03%. Questo valore è identificabile nel differente quantitativo di CH₃OH da alimentare al processo Rectisol. Confrontando i quattro diagrammi di Sankey tra loro è possibile notare una perdita energetica del 38 % nella sezione di gassificazione degli impianti ad alimentazione a carbone e del 42,7 % nell'analoga sezione degli impianti ad alimentazione mista. Questo valore è dovuto alla differente composizione del syngas generato. In particolare, gli impianti ad alimentazione mista producono un syngas molto più ricco in anidride carbonica rispetto agli impianti alimentati a carbone determinando sia un minore rendimento complessivo dell'impianto che una spesa energetica maggiore per la cattura della CO₂ stessa e infine un minore quantitativo per unità di carica alimentata di combustibile liquido prodotto.

6 Analisi economica

L'obiettivo del presente capitolo risiede nella determinazione del costo dell'unità di energia prodotta sotto forma di combustibile liquido e gassoso. Ciò conduce alla valutazione riguardo la convenienza dell'impianto rispetto alla produzione di propellenti derivante dal petrolio. È di notevole rilevanza tener conto che la produzione di combustibili liquidi utilizzando carbone, consentirebbe di diversificare le fonti di approvvigionamento, allentando la dipendenza del Paese dal petrolio e dalle sue relative oscillazioni di mercato. È inoltre importante notare come il fossile sia, al contrario del greggio, distribuito in maniera più omogenea nel globo. La convenienza della trasformazione del carbone in prodotti liquidi, tramite il processo MTG o la tecnologia FT, è funzione del prezzo di mercato del petrolio e del carbone. Va tuttavia evidenziata la possibilità di reperimento del fossile solido a prezzi più bassi rispetto a quelli del greggio. In questo ambito si è stimato il prezzo minimo al quale il prodotto dovrà essere venduto per il raggiungimento delle condizioni di pareggio economico. Tale valore, calcolato non includendo la quota di tasse, sarà stimato tenendo conto dei costi dell'impianto, inclusi quelli derivanti dal trattamento della CO₂. Riguardo l'anidride carbonica, si è studiato l'impatto economico dell'inserimento della sezione di cattura rispetto alla possibilità di emettere in aria la totalità della CO₂ prodotta.

6.1 Stima e metodologia dei costi operativi e totali di impianto

La valutazione dei costi di investimento è stata effettuata prendendo come riferimento quanto disponibile in letteratura ed applicando la metodologia del fattore di scala. La principale fonte per la stima dei costi sono stati i rapporti sviluppati dal DOE. La metodologia del fattore di scala prevede di adeguare un costo reperito in letteratura alla scala considerata nello studio.

Nel particolare la formula che si applica è la seguente:

$$C = C_0 \left(\frac{S}{S_0} \right)^f \quad (10)$$

Dove si indica per:

- C il costo dell'apparecchiatura o del blocco impiantistico alla taglia analizzata (M€)
- C₀ il costo dell'apparecchiatura o del blocco impiantistico reperito in letteratura (M€)
- S grandezza di riferimento caratteristica per la taglia del componente o blocco impiantistico reperita in letteratura
- S₀ grandezza di riferimento caratteristica per la taglia del componente o blocco impiantistico alla taglia analizzata
- f fattore di scala

Al fine di definire i costi di investimento di base dei singoli blocchi impiantistici si è seguita la struttura definita dal NETL [23] a cui fanno riferimento i rapporti inerenti studi di fattibilità di impianti alimentati a carbone e a gas sviluppati dal DOE e dal NETL.

I costi di investimento definiti in questa elaborazione con l'acronimo inglese TPC (Total Plant Cost) risultano composti da più voci secondo la struttura successivamente riportata:

$$\text{TPC} = \text{C} + \text{EPC} + \text{CI} \quad (11)$$

Dove C è il costo base di impianto, ovvero l'apparecchiatura, il materiale, il lavoro sia diretto che indiretto, il costo di installazione, EPC è il costo dell'ingegneria e CI racchiude il costo degli imprevisti.

Il costo di ingegneria, invece, include il costo generato dall'ingegnerizzazione del progetto. Questo costo è in genere stimato pari al 10% di quello di costruzione dell'impianto.

I costi imprevisti includono sia gli imprevisti di processo che quelli di progetto. Questo parametro è inserito all'interno dei costi totali per includere tutti i costi non conosciuti nel momento della progettazione, ma che potrebbero essere sostenuti in futuro. La stima dei costi di imprevisto sono funzione della maturità del processo che si sta progettando. Generalmente il CI è compreso tra lo 0% ed il 40% del costo dell'impianto, ed il suo valore tende al 40% se le tecnologie adottate nell'impianto sono innovative. Nel presente studio si è adottato un fattore del 25% del costo totale d'impianto sulla sola sezione MTG, poiché ritenuta quella più innovativa rispetto alle altre tecnologie utilizzate. Per le rimanenti sezioni si assumerà invece un valore di CI pari al 20% del costo dell'impianto. Attraverso l'indice CEPCI si è attualizzato il TPC al 2013.

I valori di costo dei principali dei blocchi impiantistici sono stati reperiti da fonti bibliografiche [9].

La figura successiva riporta il TPC per le quattro configurazioni impiantistiche studiate.

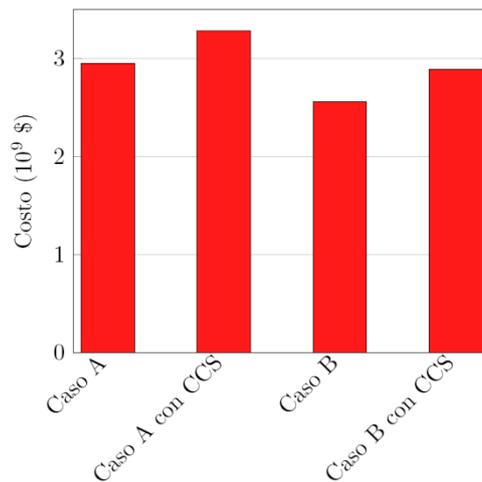


Figura 15. Costo totale di impianto per le quattro configurazioni

I costi operativi relativi all'impianto sono composti dalle seguenti voci principali:

- costo del carbone;
- altri costi operativi e di manutenzione dell'impianto;
- costi operativi per compressione, trasporto e confinamento della CO₂;
- costo di acquisto delle quote di emissione di CO₂;
- Costi di ammortamento

I costi operativi e di manutenzione tengono conto del personale impiegato per l'impianto di tipo amministrativo e tecnico. Normalmente il costo del personale è pari al 50 % dei costi fissi. A questi costi è necessario aggiungere il costo dei consumabili e delle strutture a servizio dell'impianto, ossia i costi variabili ed il costo della gestione del sistema di material handling, ovvero di movimentazione dei materiali (combustibili, ceneri, consumabili e sottoprodotti) comprensivi del personale a questo adibito.

Tali costi sia i fissi che i variabili si possono quindi stimare come una percentuale del costo di investimento TCP:

- costi fissi 4 % del TPC

- costi variabili 1,2 % del TPC

L’assunzione risulta confermata dai valori riportati in altri studi di fattibilità formulati dal DOE/NETL per impianti IGCC (Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants Volume 1: Bituminous Coal and Natural Gas to Electricity DOE/NETL-2010/1397) Nella tabella vengono riportate le principali assunzioni relative alle voci di costo utilizzate nell’elaborazione economica per il calcolo dei costi operativi annuali.

Tabella 5.1. Assunzioni per il calcolo economico

Parametro	Valore
Vita Utile (anni)	30
Periodo di ammortamento (anni)	30
Coeff. di ammortamento (%)	9
Ore di funzionamento (h/anno)	8000
Carbone del Sulcis (\$/ton)	52
Carbone africano (\$/ton)	88
Confinamento CO2 (\$/ton)	3,9
Emissione CO2 (\$/ton)	5,35
Costo elettricità (\$/KWh)	0,078

6.2 Risultati analisi economica

Si è calcolato il prezzo del litro di benzina e di GPL con il metodo del break-even point.

Le condizioni di pareggio economico degli impianti sono state ricavate ponendo il reddito operativo pari a zero, va indicato che nei costi non è stata inserita la tassazione. In funzione dei valori del costo, è stato possibile ricavare il prezzo di un singolo litro di benzina e di GPL, per compararlo con il dato dei liquidi prodotti in raffineria. Il valore del prezzo necessario per il raggiungimento del break-even point è schematizzato in Figura 16 relativo al litro di benzina ed in figura 17 per il litro di GPL.⁸

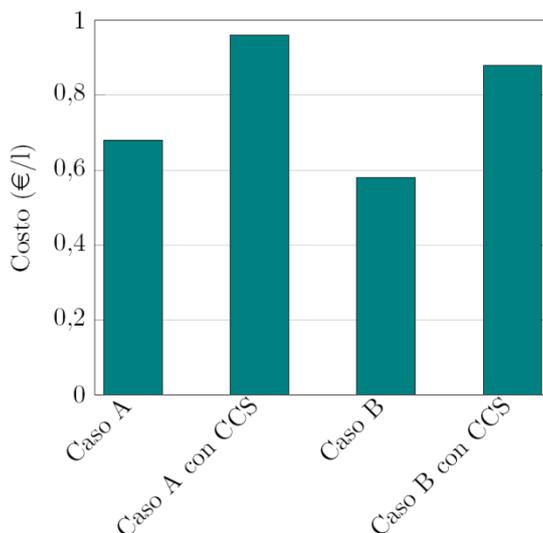


Figura 16. Prezzo di un litro di benzina per il raggiungimento del break-even point.

⁸ Si è fatto riferimento ad un cambio \$ vs € pari a 0,73

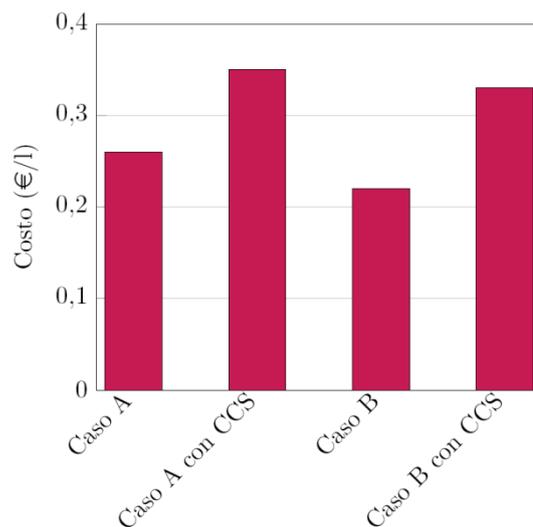


Figura 17. Prezzo di un litro di GPL per il raggiungimento del break-even point.

I dati ottenuti in quest'ambito, calcolati al netto delle imposte, evidenziano come il prezzo di un litro di benzina risulti compreso nell'intervallo 0,58-0,96 €/l. Tali valori sono riferiti rispettivamente all'impianto ad alimentazione mista non dotato di tecnologia CCS e all'impianto alimentato a carbone, ma dotato di tecnologia CCS. E' stato stimato che l'inserimento della sezione di cattura della CO₂ comporti un aumento del prezzo di benzina prossimo a 0,3 €/l.

I dati economici ottenuti dai processi non equipaggiati con la cattura della CO₂ risultano essere, tenendo conto delle imposte e di un valore reale del reddito operativo maggiore di zero, di poco superiori rispetto al prezzo della benzina prodotta in raffineria, stimato a 0,6 €/l. Considerazioni simili sono state ricavate per il GPL, il cui prezzo stimato per il pareggio economico oscilla tra 0,22 €/l per l'impianto coalimentato senza sezione di cattura della CO₂ e 0,35 €/l per l'impianto a carbone dotato di tecnologia CCS. E' stato stimato che l'inserimento della sezione di confinamento geologico dell'anidride carbonica, comporti un aumento del prezzo del GPL prossimo a 0,1 €/l.

7 Conclusioni

La presente attività ha avuto lo scopo di studiare la fattibilità tecnico-economica di un impianto di produzione di benzina e GPL, integrato con tecnologie CCS, utilizzando come materia prima carbone e biomassa e producendo metanolo come intermedio di reazione. L'alimentazione mista biomassa e carbone ha permesso di analizzare un impianto ad emissioni di CO₂ quasi nulle. In quanto l'utilizzo della biomassa ha consentito la compensazione della CO₂ emessa dalla benzina durante il suo ciclo di vita come combustibile. Pertanto il presente studio analizza dal punto di vista energetico ed economico uno specifico processo di produzione di combustibili liquidi a partire dal carbone attraverso il processo MTG, ovvero methanol to gasoline, integrato con tecnologie di cattura della CO₂. Di tale impianto si sono stimate le prestazioni in termini di rendimento sia nel caso della sua integrazione con le tecnologie CCS che in assenza della cattura della CO₂. Si sono studiate più configurazioni la prima prevede la sola alimentazione dell'impianto con carbone e la seconda prevede un'alimentazione con carbone e biomassa. L'elaborazione si è svolta con l'ausilio del codice di simulazione Aspen Plus che ha permesso di ottimizzare il processo e di valutare le prestazioni dell'impianto con bilanci in massa ed energia. Parallelamente l'obiettivo del lavoro di ricerca è stato l'integrazione, all'interno delle configurazioni individuate, delle diverse sezioni impiantistiche attraverso l'adozione di soluzioni che assicurino più elevati valori di efficienza energetica e quindi costi minori. Il fine ultimo è stato quello di valutare le potenzialità dell'impianto individuato in modo da

ottimizzare dal punto di vista energetico il processo. Sono state condotte le analisi energetiche relative ad ogni casistica studiata e si è comparato il risultato. I risultati indicano una produzione di circa 11000 bbl/giorno di benzina e di circa 2000 bbl/giorno di GPL per una alimentazione di 5000 t/giorno di carbone con rese energetiche complessive del 40 % che scendono al 38 % nel caso di cattura della CO₂. Nel caso di co-alimentazione di carbone e biomassa si hanno rese minori intermini di produzione di benzine ovvero 1,7 bbl/t per tonnellata di carbone e biomassa alimentati.

Si è completato lo studio con un'analisi economica che confrontasse i prezzi finali dei combustibili liquidi, ricavati dalle quattro soluzioni impiantistiche studiate, con il prezzo odierno della benzina di raffineria. I risultati calcolati al netto delle imposte, evidenziano come il prezzo di un litro di benzina al break even point risulti compreso nell'intervallo 0,58-0,96 €/l.

8 Bibliografia

- [1] British Petroleum, "BP statistical review of world energy" June 2013, BP, 2013, pp. 29-34
- [2] M. Hindman "Methanol to Gasoline (MTG) technology an Alternative for Liquid Fuel Production" World CTL Conference 2010
- [3] Treccani, Enciclopedia degli idrocarburi Vol. II, Treccani, 2006, pagg. 113-543 e pp. 811-836
- [4] Giavarini, "Tecnologie del petrolio e del gas naturale" Siderea, 2009, pp. 57-62
- [5] Johansson "Process integration study of biomass-to-methanol (via gasification) and methanol to olefine (MTO) process in an existing steam cracker implant" Chalmers University of Technology, 2013, pp. 5-18
- [6] P.L. Spath and D.C. Dayton "Preliminary Screening Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas" December 2003 NREL/TP-510-34929, pp. 35-36
- [7] K. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" Vol. XVI, 4 edizione, Watcher, 2001, pp. 274-283
- [8] Collot, Clean fuels from coal, IEA Clean Coal Centre, 2004, pp. 5-19
- [9] INL, "Nuclear-Integrated Methanol-to gasoline production analysis", TEV 667, 2010, pp. 9-68
- [10] Hoffman, Simulation and Economic Evaluation of Coal Gasification with Sets Reforming Process for Power Production, Luisiana State University, 2005, pagg. 7-32
- [11] Hong, Chaudhry, Brisson, Field, Gazzino, Ghoniem, Analysis of oxy-fuel combustion power cycle utilizing a pressurized coal combustor, 2010, pag 36
- [12] Rohan, Coal Gasification, IEA Clean Coal Centre, 2008, pagg. 10-36
- [13] Sun, Smith, "Rectisol wash process simulation and analysis" Journal of Cleaner Production, 2013, pp 321-328, Elsevier
- [14] C. Barrañon "Methanol and Hydrogen Production Energy and Cost Analysis" 2006, Master's thesis Dept. of Applied Physics and Mechanical Engineering, Luleå University of Technology
- [15] Van Den Berg, The conversion of methanol to gasoline on zeolite H-ZSM-5, 1981, pagg.1-24
- [16] Liederman, Jacob, Voltz, Wise "Process Variable Effects in the Conversion of Methanol to Gasoline in a Fluid Bed Reactor" Mobil research and Development Corporation, 1978, pp. 340-347
- [17] Phillips, Tarud, Biddy, Dutta, "Gasoline from Wood via Integrated Gasification, Synthesis, and Methanol-to-Gasoline Technologies" NREL, 2011, pp. 2-26
- [18] Chester, Chu, "Treatment of effluent resulting from conversion of methanol to gasoline in order to decrease durene and produce distillate" Mobil Oil Corporation, 1982, pp. 1-4
- [19] Basu, "Biomass gasification and coal pyrolysis Practical Design" AP, 2010, pp. 1-63 e 269-323

- [20] R. Brdar, R. Jones, "GE IGCC technology and experience with advanced gas turbine" GE power systems, 2000, pp. 11
- [21] G. Beysel, T. Schueler, "The proven cryogenic Air Separation Process adapted to the needs of CCS (IGCC & Oxyfuel)" Gasification 10 Conference, Amsterdam, October 6th, 2010
- [22] Smith, Chemical process design and integration, McGraw Hill, 205, pp.519-549
- [23] "Quality Guidelines for Energy Systems Studies Cost Estimation Methodology for NETL Assessments of Power Plant Performance" DOE/NETL-2010/1455

9 Abbreviazioni ed acronimi

AGR	Acid Gas Removal
API	American Petroleum Institute
ASU	Air Separation Unit
C	Costo dell'impianto
CCS	Carbon Capture and Storage
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index
CGE	Cold Gas Efficiency
CI	Costi d'imprevisto
COP	Coefficient Of Performance
CTL	Coal To Liquid
DME	Dimetiletere
EPC	Engineering Procurement and Construction
GPL	Gas di Petrolio Liquefatto
HTFT	High Temperature Fischer Tropsch
ICI	Imperial Chemical Industries
IEA	International Energy Agency
LTFT	Low Temperature Fischer-Tropsch
LTS	Low Temperature Shift
MTG	Metanol to Gasoline
NETL	National Energy Technology Laboratory
NOR	Numero di Ottano Research
PCI	Potere Calorifico Inferiore
OCSE	Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico
TAR	Topping Atmospheric Residue
TPC	Total Plant Cost

*10 ALLEGATO 1: STUDIO DI PROCESSI DI PRODUZIONE DI COMBUSTIBILI
LIQUIDI E GASSOSI DA CARBONE CON RIUTILIZZO DELLA CO2*

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

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



Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano

Settembre 2014

Indice

10	ALLEGATO 1: STUDIO DI PROCESSI DI PRODUZIONE DI COMBUSTIBILI LIQUIDI E GASSOSI DA CARBONE CON RIUTILIZZO DELLA CO ₂	34
	SOMMARIO	38
	INTRODUZIONE	39
11	STUDIO DELL'EFFETTO DEL TENORE DI POTASSIO SULL'ATTIVITÀ SULLA REATTIVITÀ DI MATERIALI CATALITICI A BASE DI FERRO PER LA SINTESI DI FISCHER-TROPSCH IN PRESENZA DI CO ₂	41
11.1	INTRODUZIONE	41
11.2	PREPARAZIONE DEI SISTEMI CATALITICI	41
11.3	CARATTERIZZAZIONE	43
11.3.1	Analisi Morfologica	44
11.3.2	Analisi XRD	46
11.3.3	Analisi TPR-H ₂	46
11.3.4	Studio della carburazione	48
11.3.5	Conclusioni	50
12	TASK 2	51
	ATTIVITÀ SPERIMENTALE DI PRODUZIONE DI COMBUSTIBILI LIQUIDI SU SCALA DA LABORATORIO	51
12.1	SET-UP PER I TEST DI ATTIVITÀ CATALITICA	51
12.1.1	Zona di alimentazione gassosa	52
12.1.2	Zona di reazione	54
12.1.3	Zona di raccolta dei prodotti e depressurizzazione	56
12.1.4	Zona di analisi	56
12.1.5	Zona di scarico dei prodotti gassosi	59
12.2	PROCEDURE SPERIMENTALI PER LA GESTIONE DELL'IMPIANTO	59
12.2.1	Caricamento reattore	59
12.2.2	Prova di tenuta	61
12.2.3	Attivazione del catalizzatore	62
12.2.4	Start-up dell'impianto	62
12.2.5	Analisi dei prodotti di reazione	62
12.2.6	Shut-down dell'impianto	66
12.2.7	Acquisizione dei dati di processo	66
12.3	TEST DI ATTIVITÀ CATALITICA	67
12.3.1	Attività per la miscela CO ₂ /H ₂ /N ₂	69
12.3.2	Attività per la miscela CO/H ₂ /CO	73
12.4	CONCLUSIONI	76
13	TASK 3	77
	STUDIO DEL MANGANESE COME PROMOTORE STRUTTURALE ALTERNATIVO ALLO ZINCO PER CATALIZZATORI A FERRO PREPARATI PER CO-PRECIPITAZIONE	77
13.1	PREPARAZIONE	77
13.2	CARATTERIZZAZIONE	77
13.2.1	Analisi morfologica	78
13.2.2	Analisi XRD	79
13.2.3	Analisi TPR-H ₂	79
13.3	ATTIVAZIONE DEI CATALIZZATORI	80
13.4	TEST DI ATTIVITÀ CATALITICA	81
13.4.1	Attività con miscela CO ₂ /N ₂ /H ₂	82
13.4.2	Attività con miscela CO/N ₂ /H ₂	85
14	CONCLUSIONI	87

15	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	88
	PRESENTAZIONE DEL LABORATORIO DI CATALISI E PROCESSI CATALITICI (LCCP)	90

Sommario

Le attività svolte durante il periodo Ottobre 2013 – Settembre 2014 possono essere suddivise in tre differenti tasks.

Il primo task ha riguardato la preparazione di catalizzatori a base di ferro con diversi tenori di potassio (rapporto atomico K/Fe= 0.02, 0.04 e 0.1). I sistemi catalitici così preparati sono stati sottoposti ad una caratterizzazione fondamentale, che ha permesso di comprendere l'effetto del potassio sulle proprietà morfologiche/strutturali oltre che sulla riducibilità. Si è osservato che all'aumentare del potassio l'area superficiale incrementa fino ad un valore massimo di 114 m²/g, valore ottenuto per il sistema con K/Fe di 0.04, per poi calare. Le analisi di diffrazione ai raggi X mostrano che la maggiore area superficiale è associata ad un minore grado di cristallinità. Il diverso tenore di potassio non solo modifica le proprietà morfologiche, ma rende più complessa la riduzione dei campioni: le temperature a cui iniziano le reazioni di riduzione sono shiftate verso l'alto. Questo risultato è dovuto al comportamento elettron-donatore del potassio che sfavorisce l'adsorbimento dell'idrogeno e quindi la riducibilità del sistema. Al contrario il potassio favorisce l'adsorbimento del CO. Come risultato durante la fase di attivazione si è riscontrato sia un incremento delle quantità di carburi/specie carboniose depositate sulla superficie catalitica. Tuttavia, a seguito della più difficile riduzione del campione (condizione necessaria alla carburazione dello stesso), è stato osservato un innalzamento delle temperature in corrispondenza delle quali iniziano a formarsi tale specie.

Nel secondo task si è valutata la reattività dei tre sistemi preparati in presenza di miscele contenenti CO₂. Dagli esperimenti condotti emerge che per la miscela CO₂/H₂ il tenore di potassio ha solo un lieve effetto sulla conversione di CO₂ (che ha un valore di massimo per il sistema con K/Fe = 0.04), mentre modifica ampiamente la selettività. In particolare la selettività a metano diminuisce drasticamente, mentre incrementa sia la selettività ad idrocarburi C₅-C₁₀, sia il contenuto olefinico nel pool dei prodotti. Diversamente, in presenza di miscela H₂/CO/CO₂, il potassio incrementa la conversione di CO, diminuisce quella di CO₂ (che è comunque trascurabile se confrontata con quella del CO), mentre gli effetti sulla selettività ai prodotti sono molto modesti.

Nel terzo task infine si è valutato l'effetto del manganese sia sulle proprietà morfologiche, sia sulla reattività. Il catalizzatore contenente manganese presenta una maggiore area superficiale rispetto al sistema contenente lo zinco. Inoltre, nonostante la riducibilità del campione non subisca notevoli alterazioni, durante la carburazione si osserva una maggiore deposizione di carbone sulla superficie catalitica. Come risultato il catalizzatore promosso con il manganese non risulta essere migliore di quello promosso con lo zinco, né in termini di attività, né in termini di selettività. Infatti, si riscontra sia una maggiore selettività a metano (prodotto indesiderato) sia una minore selettività ad idrocarburi C₅-C₁₀. Inoltre nel caso del promotore manganese il contenuto di olefine nei prodotti è inferiore rispetto ai catalizzatori ferro-zinco.

Introduzione

Il Ministero dello Sviluppo Economico ed ENEA hanno stipulato in data 4 marzo 2013 un Accordo di Programma in base al quale è concesso il contributo finanziario per lo svolgimento delle attività di ricerca indicate nel Piano Triennale 2012-2014 della Ricerca e Sviluppo di Interesse Generale per il Sistema Elettrico Nazionale.

Il presente report si riferisce al Piano Annuale di Realizzazione 2013, per quanto attiene all'Area "Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente" e nello specifico si riferisce all'obiettivo "a.4 Tecnologie Coal and Biomass to Liquid: Analisi energetiche di processo e indagini sperimentali per lo sviluppo di nuovi catalizzatori della sintesi Fischer-Tropsch" del progetto B.2 "Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili".

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

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

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

- 1) *Studio dell'effetto del tenore di potassio sulla reattività di materiali catalitici a base di ferro per la sintesi Fischer-Tropsch in presenza di CO₂.*

Partendo dall'analisi della letteratura scientifica sono stati preparati sistemi catalitici a base di ferro rappresentativi sia per l'idrogenazione del CO che della CO₂. Avendo identificato un ruolo chiave del potassio nel promuovere l'adsorbimento di CO₂, sono stati sintetizzati materiali catalitici con diversi tenori di potassio (rapporto molare K/Fe compreso tra 0 e 0.1). I materiali catalitici così preparati sono stati sottoposti ad un processo di caratterizzazione fondamentale che include l'analisi morfologica (area superficiale), la diffrazione a raggi X e la riduzione in programmata di temperatura. L'effetto dell'aggiunta di potassio è stata inoltre valutata durante la fase di carburazione.

- 2) *Attività sperimentale di produzione di combustibili liquidi su scala da laboratorio*

I catalizzatori con diverso tenore di potassio sono stati poi testati nell'impianto di laboratorio ad alta pressione disponibile presso i laboratori del Politecnico di Milano, in modo da investigarne la reattività in condizioni rappresentative. A tal fine è stata studiata la reattività in presenza di miscele CO/H₂/CO₂ e CO₂/H₂/N₂ in modo da valutare l'effetto del potassio sia sulla reattività di CO₂ e CO, sia sulla selettività ad idrocarburi.

- 3) *Studio dell'effetto del manganese come promotore strutturale*

Nel caso dell'idrogenazione di CO a dare idrocarburi pesanti su sistemi catalitici a base di ferro, il manganese è spesso riportato in letteratura come promotore strutturale alternativo allo zinco. Ci sono evidenze secondo le quali la reattività dei catalizzatori Fischer-Tropsch viene significativamente modificata sostituendo il manganese allo zinco. A valle dell'analisi della reattività della CO₂ (in presenza e in assenza di CO) su sistemi a base di zinco risulta dunque di interesse valutare la reattività della CO₂ su sistemi catalitici contenenti manganese. A tal fine sono stati preparati campioni Fe/Mn/Cu/K con un carico di manganese simile al carico dello zinco. Tali materiali sono stati sottoposti ad un processo di caratterizzazione

fondamentale analogo a quello effettuato nel task 1 per i sistemi Fe/Zn. Il sistema Fe/Mn con un rapporto atomico K/Fe = 0.04 è stato poi testato in presenza di miscele CO/H₂/CO₂ e CO₂/H₂/N₂ in modo da poter effettuare un'analisi comparativa con il sistema Fe/Zn.

11 Studio dell'effetto del tenore di potassio sull'attività sulla reattività di materiali catalitici a base di ferro per la sintesi di Fischer-Tropsch in presenza di CO₂

11.1 Introduzione

In letteratura è noto come i metalli alcalini del gruppo IA della tavola periodica, in particolar modo il potassio, risultino essere ottimi promotori per sistemi catalitici base di ferro per la sintesi di Fischer-Tropsch [1]. Essi mostrano, infatti, effetti positivi sia in relazione ad attività che a selettività, se sfruttati per catalizzatori al ferro. Anche altri promotori, come CuO e Al₂O₃, vengono largamente utilizzati con tali sistemi. Tra i benefici apportati, quelli di maggior rilievo risultano indirizzati a facilitare la riduzione del ferro, a garantire l'elevata area superficiale del catalizzatore, a migliorare le sue proprietà meccaniche ed a modificare la selettività ai prodotti di reazione. Gli effetti di tali promotori sono però modesti rispetto a quelli del potassio; per questo si è deciso di investigare, prima degli altri, l'effetto del potassio.

Già nel 1960 Köbel [2] mise in luce come la presenza di potassio giochi un ruolo chiave nell'incremento della capacità di chemisorbimento del CO e nel decremento della capacità di chemisorbimento dell'idrogeno. Tale comportamento dipende da caratteristiche intrinseche dello stesso potassio, ovvero dalla presenza di un singolo elettrone nell'orbitale più esterno, il che lo porta ad avere una spiccata propensione a donare elettroni. Quando il potassio è depositato sul ferro esso facilita dunque il chemisorbimento del CO, dal momento che quest'ultimo accetta volentieri elettroni dal ferro. Al contrario, essendo l'idrogeno un donatore di elettroni, la presenza di composti alcalini porta ad un indebolimento del legame ferro – idrogeno. Il risultato netto a cui si perviene è il consolidamento del legame Fe-C e l'indebolimento dei legami Fe-H e C-O. Tali conclusioni risultano affiorare in più studi condotti negli anni successivi, ed in relazione a diverse tipologie di superfici catalitiche di catalizzatori al ferro [3-5].

A differenza di quanto accade per l'idrogenazione del CO dove comunque l'effetto del potassio non è stato ancora chiarito, pochissime sono le informazioni di letteratura relative all'effetto del potassio nell'idrogenazione di CO₂ o di miscele miste CO/CO₂. Lee et al. [6] mettono in luce come i benefici che il potassio conferisce alla tradizionale reazione di idrogenazione del CO permangano anche nel caso di sostituzione con diossido di carbonio. Giustificandoli con l'incremento dell'efficienza del processo di carburazione a seguito dell'introduzione del promotore in questione, questi autori osservano un effetto del potassio nel garantire elevata selettività ad olefine ed incremento di crescita della catena idrocarburica.

Per colmare il vuoto conoscitivo, in questo lavoro l'effetto del potassio è stato quindi studiato in maniera comparativa in presenza di miscele H₂/CO₂ e H₂/CO/CO₂.

11.2 Preparazione dei sistemi catalitici

La preparazione dei catalizzatori Fe/Zn/Cu/K consiste in una co-precipitazione semi-batch da nitrati di ferro e di zinco a pH costante. Il campione è successivamente promosso con rame e potassio nella quantità desiderata mediante un'impregnazione a bagnamento incipiente [7].

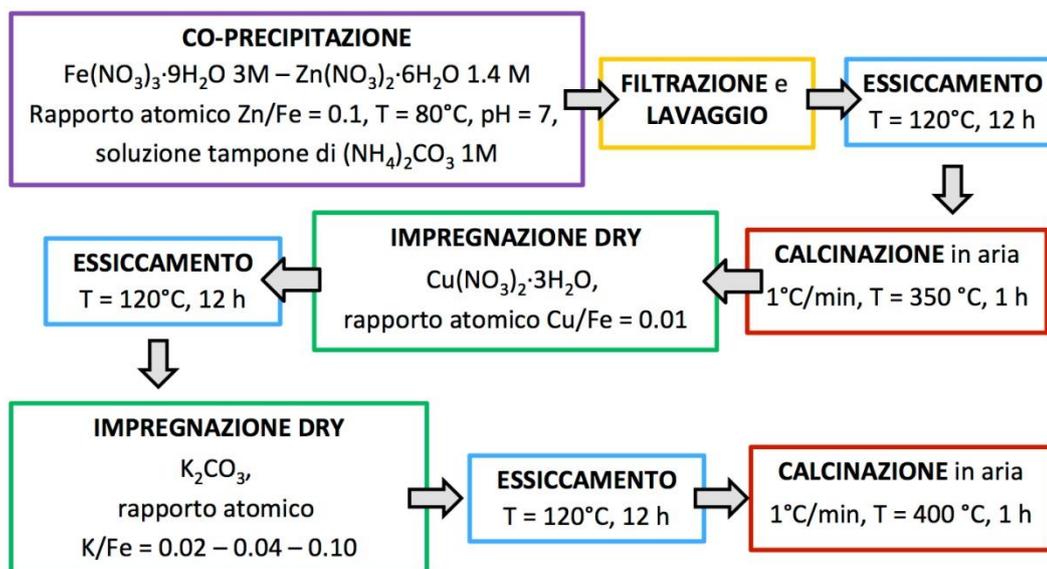


Figura 1.1: Procedura seguita per la preparazione dei catalizzatori Fe/Zn/Cu/K.

In Figura 1.1 sono riportati i differenti step della procedura di preparazione, di seguito descritti nel dettaglio.

Il primo step consiste nella co-precipitazione dei sali precursori a base di ferro e di zinco. Questa reazione è effettuata in una cella incamiciata (Figura 1.2) costituita da un pallone a 5 colli in vetro pirex circondato da una camicia entro la quale viene fatto fluire un fluido riscaldante. Quest'ultimo è mantenuto in temperatura e fatto circolare mediante un apposito termostato con vasca di circolazione. La cella incamiciata è posta su una piastra magnetica in condizioni di forte agitazione per rendere temperatura e concentrazione uniformi durante la co-precipitazione. All'interno della cella vengono inseriti un termometro, un dosatore della soluzione contenente i sali precursori (buretta), un elettrodo per la misura del pH e un dosatore per l'agente precipitante (Figura 1.2). Elettrodo e dosatore dell'agente precipitante sono collegati ad un titolatore elettronico (Titrino 719 S, Metrohm) che, attraverso la misura del pH effettuata dall'elettrodo, regola il dosaggio della soluzione con l'agente precipitante al fine di mantenere il pH costante.

Per effettuare la co-precipitazione secondo quanto indicato da Iglesia et al. [7] è necessario preparare una soluzione di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, $\geq 98\%$) avente concentrazione 3 M ed una soluzione di $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, $\geq 98\%$) con una concentrazione 1.4 M. Tali soluzioni sono poi miscelate in modo da ottenere un rapporto atomico Zn/Fe pari a 0.1. La soluzione così ottenuta viene travasata in una buretta.

A questo punto viene preparata anche una soluzione tampone costituita da 70 ml di una soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Aldrich, $\geq 30\%$ NH_3 basis) con una concentrazione 1 M e neutralizzata, a pH di 7, mediante l'aggiunta di HNO_3 (Aldrich, 65 wt.%). La soluzione tampone è inserita nella cella e scaldata fino ad una temperatura di 80°C; raggiunta tale condizione la soluzione contenente i sali precursori è fatta lentamente gocciolare nella soluzione tampone. Contemporaneamente il dosatore del titolatore aggiunge l'agente basificante (soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Aldrich, $\geq 30\%$ NH_3 basis) con una concentrazione 1 M) in modo che il pH rimanga costante al valore di 7. Terminata la co-precipitazione lo slurry ottenuto viene filtrato ad una pressione di 4 barg in atmosfera inerte (Millipore, Hazardous Waste Filtration System, 142 mm i.d.). Il solido recuperato viene lavato disperdendolo in 500 mL di acqua demineralizzata: il sistema così ottenuto è poi filtrato nuovamente. L'operazione di lavaggio viene ripetuta complessivamente cinque volte per eliminare gli ioni NO_3^- , che si depositano sulla superficie porosa del catalizzatore. Durante i lavaggi i controioni NO_3^- presenti nell'acqua contenuta nei pori del catalizzatore migrano, a causa della differenza di concentrazione, verso l'acqua in cui è stato disciolto il solido.



Figura 1.2: Apparato sperimentale per la co-precipitazione (sinistra) e cella incamicciata (destra).

Al termine delle operazioni di lavaggio, il catalizzatore viene essiccato a 120°C per una notte; il solido risultante viene macinato in un mulino a palle per ottenere una polvere finemente suddivisa.

Il successivo step della preparazione consiste nella calcinazione in aria statica a 350°C per 1h con una scalata di 1°C/min. I sistemi Fe-Zn ottenuti a seguito della calcinazione saranno, da questo momento in poi denominati precursori.

I sistemi così preparati sono promossi con rame e potassio attraverso un'impregnazione a bagnamento incipiente. Il primo metallo a essere impregnato è il rame. A tale scopo, scelta la quantità di precursore da promuovere, si impiega una soluzione acquosa di $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, >98%) in modo che il rapporto atomico Cu/Fe risulti pari a 0.01. Terminata l'impregnazione con il rame, il catalizzatore viene essiccato a 120°C per una notte e poi viene impregnato con una soluzione acquosa di K_2CO_3 , preparata affinché il rapporto atomico K/Fe sia 0.02 o 0.04 o 0.10. A questo punto il catalizzatore viene nuovamente essiccato a 120°C per una notte ed, infine, calcinato in aria statica per 4h a 400°C con una scalata di 1°C/min.

11.3 Caratterizzazione

I catalizzatori presi in esame sono stati preparati impregnando con Cu e K i precursori ottenuti da tre differenti batch di co-precipitazione, per cui innanzitutto si è reso necessario verificare che i precursori Fe/Zn (chiamati rispettivamente Prec Zn2K, Prec Zn4K e Prec Zn10K) avessero le medesime proprietà morfologiche in modo da imputare le differenze riscontrate sui catalizzatori finali solamente al tenore di potassio.

Analizzando i dati ottenuti mediante la tecnica BET si osserva che i tre precursori hanno aree superficiali assolutamente confrontabili (Tabella 1.1) e le distribuzioni porose sono ragionevolmente simili (Figura 1.3). Tali evidenze consentono di concludere che i precursori abbiano le medesime caratteristiche morfologiche, conseguentemente le eventuali differenze che si riscontreranno dopo l'impregnazione saranno imputabili solamente al diverso tenore di potassio.

Tabella 1.1 : Proprietà morfologiche dei precursori Prec Zn2K, Prec Zn4K e Prec Zn10K.

Sigla	Area Superficiale [m ² /g]	Volume Poroso [cm ³ /g]	Diametro medio del poro [Å]
Prec Cat Zn2K	159	0.25	48
Prec Cat Zn4K	161	0.26	54
Prec Cat Zn10K	152	0.30	67

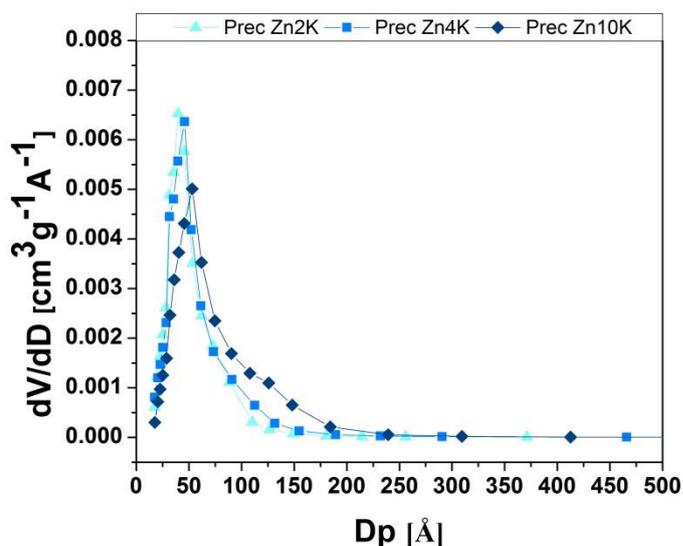


Figura 1.3: Distribuzione porosa dei precursori Prec Zn2K, Prec Zn4K e Prec Zn10K.

11.3.1 Analisi Morfologica

In Tabella 1.2 sono riportati i dati relativi all’analisi BET per i catalizzatori Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K, mentre in Figura 1.4 sono riportate le corrispondenti isoterme di adsorbimento e desorbimento.

Tabella 1.2 – Proprietà morfologiche per i sistemi catalitici Cat Zn2K, Cat Zn4K and Cat Zn10K.

	Area superficiale [m ² /g]	Volume poroso [cm ³ /g]	Diametro medio del poro [Å]
Cat Zn2K	76	0.21	90
Cat Zn4K	114	0.25	66
Cat Zn10K	102	0.21	63

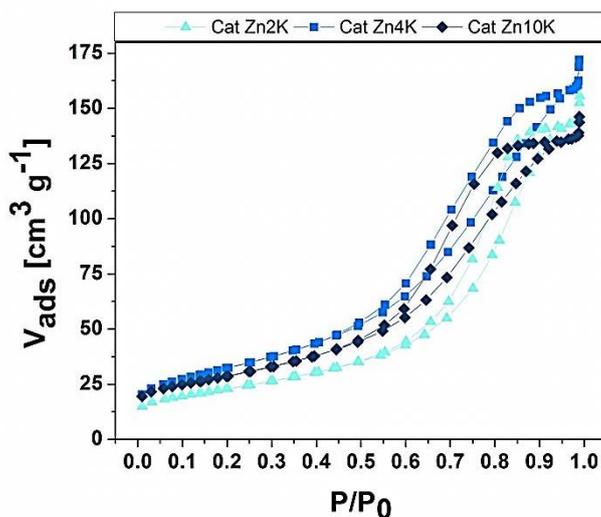


Figura 1.4: Isotherma BET per Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K.

Dalla Tabella 1.2 si osserva che l'incremento del carico di potassio determina un andamento a massimo dell'area superficiale. Tale effetto è in parziale discrepanza con alcuni lavori in letteratura [8, 9] nei quali è riportato un andamento decrescente dell'area superficiale col tenore di potassio. Tale discrepanza potrebbe essere dovuta ad una diversa procedura di preparazione. Infatti, mentre nei campioni impiegati in questo lavoro il potassio è stato impregnato dopo una calcinazione a 350°C, che può portare alla formazione di una fase stabile dell'ossido di ferro; nei lavori di letteratura citati [8, 9], il potassio è stato impregnato sul campione essiccato, prima di qualsiasi trattamento termico ad alta temperatura.

In maniera analoga all'andamento dell'area superficiale, si osserva che il potassio causa uno shift della distribuzione porosa a diametri dei pori inferiori (Figura 1.5).

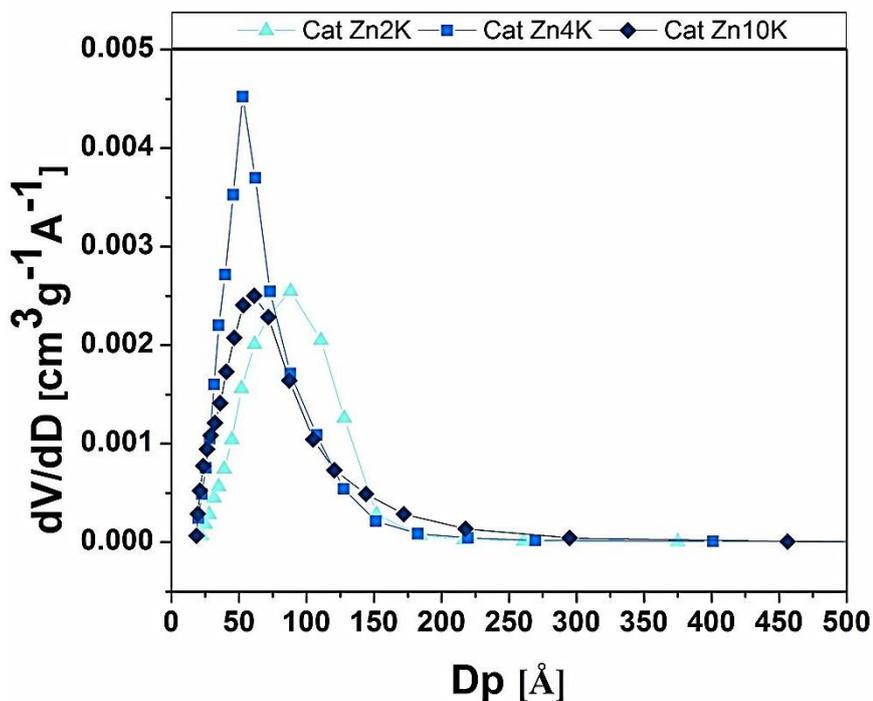


Figura 1.5: Distribuzione porosa per Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K.

11.3.2 Analisi XRD

Lo spettro XRD del catalizzatore Cat Zn2K (Figura 1.6) mostra sia la presenza di una fase cristallina $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sia una fase di spinello ferro-zinco ZnFe_2O_4 microcristallina. Per Cat Zn4K e Cat Zn10K, gli spettri XRD mostrano una netta prevalenza della componente microcristallina/amorfa per cui risulta complesso identificare la fase presente (riflessi molto deboli), anche se visto i promotori impiegati nelle co-precipitazione si potrebbe trattare di $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e di ZnFe_2O_4 , Inoltre si nota che per ciascun catalizzatore i picchi associati al rame e/o al potassio non sono visibili, il che è indice di una dispersione efficiente dei promotori (peraltro presenti in piccola quantità). Il catalizzatore con il minor contenuto di potassio (Cat Zn2K) risulta essere il sistema più cristallino. Questo risultato è in accordo con il fatto che questo sistema presenta la minore area superficiale. Anche l'andamento a massimo notato nel caso dell'area superficiale, trova riscontro nella cristallinità dei tre campioni.

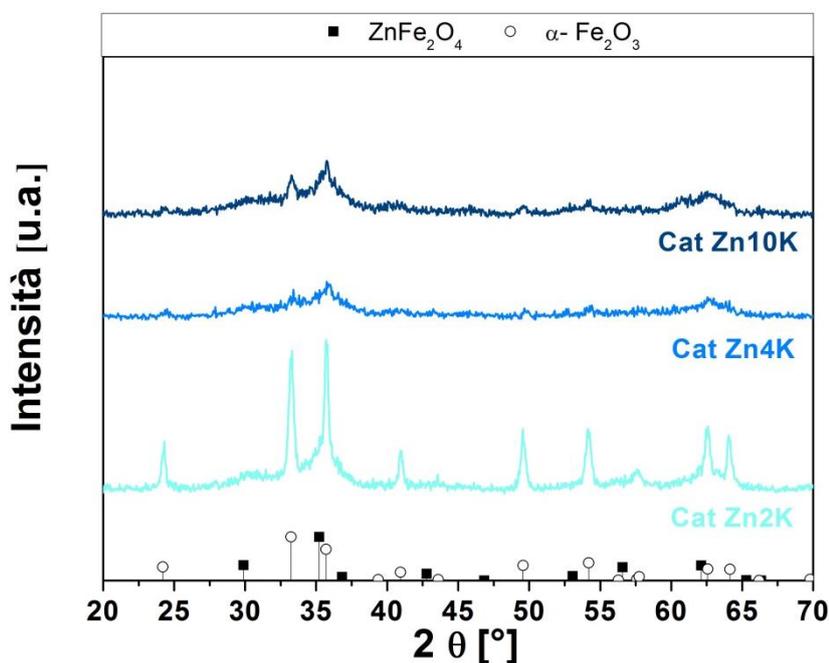


Figura 1.6: XRD di Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K.

11.3.3 Analisi TPR-H₂

La riduzione degli ossidi di ferro è stata analizzata in dettaglio nel XX secolo a causa della sua importanza per la produzione di ferro e per la preparazione dei catalizzatori per la sintesi dell'ammoniaca [10]. Il ferro ha tre specie ossidate, chiamate ematite (Fe_2O_3), magnetite (Fe_3O_4) e wüstite (FeO).

La wüstite è instabile sotto i 570°C e si decompone in Fe^0 e Fe_3O_4 [11]. Alle tipiche condizioni adottate per la calcinazione la fase più stabile è l'ematite. La letteratura suggerisce che la riduzione dell'ematite a ferro metallico proceda tramite due step attraverso l'intermedio Fe_3O_4 [12,13]:



In Figura 1.7 sono riportati i profili TPR dei campioni con differente tenore di potassio.

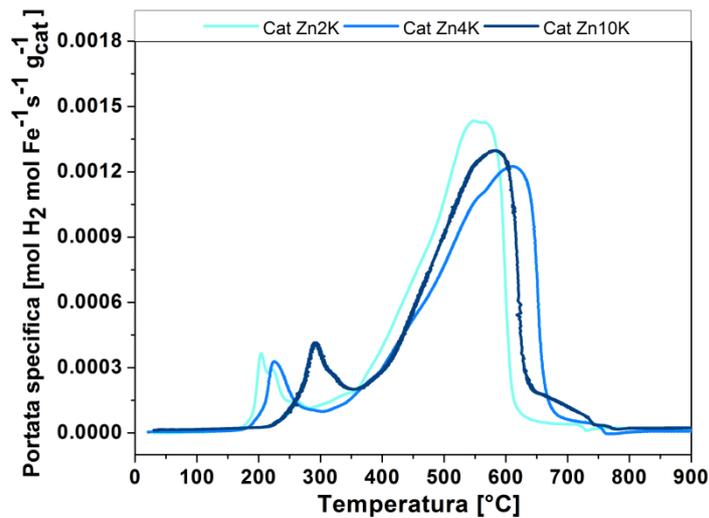


Figura 1.7: Profili durante la TPR-H₂ per Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K.

I profili di consumo di H₂ sono caratterizzati da due distinti picchi (Figura 1.7): il primo picco si sviluppa in un range di temperatura compreso fra i 250°C e i 350°C, mentre il secondo picco si sviluppa ad una temperatura tra 400°C e 700°C.

Tabella 1.3: Consumi di idrogeno durante la prove TPR-H₂ per i catalizzatori Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K.

	1°picco [molH ₂ /mol _{Fe}]	2°picco [molH ₂ /mol _{Fe}]	1°picco TEORICO [molH ₂ /mol _{Fe}]	2°picco TEORICO [molH ₂ /mol _{Fe}]
Cat Zn2K	0.17	1.35	0.16	1.33
Cat Zn4K	0.13	1.40	0.16	1.33
Cat Zn10K	0.18	1.35	0.16	1.33

In Tabella 1.3 sono riportati i consumi di idrogeno associati al primo e secondo picco, per ciascun catalizzatore e i rispettivi consumi teorici in base alle reazioni (1.1) e (1.2), che corrispondono rispettivamente alla riduzione di Fe₂O₃ ad Fe₃O₄ e la successiva riduzione di Fe₃O₄ a Fe⁰.

Confrontando i risultati sperimentali con quelli teorici si può concludere che la riduzione dei tre campioni avviene effettivamente in due step successivi ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$) e che ciascuno step è sostanzialmente completo indipendentemente dal tenore di potassio. La complessità del primo picco, che è caratterizzato chiaramente da una spalla ad elevata temperatura, può essere ricondotta al fatto che parte dei Fe³⁺ è presente nel campione come Fe₂O₃ e parte come ZnFe₂O₄. Quest'ultima specie, che può essere riscritta come ZnO*Fe₂O₃, potrebbe ridursi infatti più difficilmente della specie pura Fe₂O₃.

Confrontando i profili ottenuti per i tre campioni (Figura 1.7) si osserva che un carico di potassio più elevato determina un incremento delle temperature a cui avvengono le riduzioni. Infatti incrementando il rapporto molare K/Fe da 0.02 a 0.04 e poi fino a 0.10 si osserva che per il primo picco il massimo di temperatura trasla da 200°C a 230°C e ancora a 285°C mentre il secondo picco si sposta da 550°C a 620°C passando da (K/Fe = 0.02) a (K/Fe = 0.04). Fuori trend è Cat Zn10K per cui la temperatura in corrispondenza della quale si ha il massimo si abbassa, invece, a 560°C (Tabella 1.4).

Tabella 1.4: Temperature alle quali si riscontrano i due picchi di consumo di H₂ durante le prove TPR-H₂ per i campioni Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K.

	T 1°picco [°C]	T 2°picco [°C]
Cat Zn2K	200	550
Cat Zn4K	230	620
Cat Zn10K	285	560

Questo andamento sembra suggerire che il potassio abbia soprattutto un effetto di inibizione sulla riduzione da Fe₂O₃ a Fe₃O₄. Questo risultato può essere spiegato considerando il comportamento elettron-donatore del potassio, che favorendo l'interazione tra l'ossido di ferro e il potassio, sfavorisce l'adsorbimento dell'idrogeno e quindi la riducibilità del sistema.

11.3.4 Studio della carburazione

Dalla letteratura è noto come la fase attiva dei catalizzatori Fischer-Tropsch a base di ferro sia un carburo di ferro, in particolare la forma Fe₅C₂ comunemente chiamata Hagg-carbide [14]. Per ottenere questa fase i catalizzatori vanno pretrattati in situ con una corrente contenente CO.

In letteratura, nel caso degli studi di idrogenazione della CO₂ o di miscele miste CO/CO₂, vengono proposte diverse procedure di carburazione.

In taluni lavori si opta per pre-ridurre i sistemi catalitici a base di ferro mediante trattamento in H₂ volto alla formazione di specie Fe⁰-Fe²⁺ [15, 16]. Tali specie sono carburate direttamente in condizioni di reazione quando il reattore viene alimentato con miscele CO_x/H₂. È infatti noto che la formazione di specie carburo è facilitata dalla presenza del metallo in forma ridotta [14].

In altri lavori [8, 17] è invece riportato un trattamento di attivazione in syngas, volto alla formazione diretta della specie attiva a monte del passaggio in condizioni di reazione.

Nell'ambito del presente lavoro si è scelto di seguire quest'ultima via. Pensando ad eventuali applicazioni industriali, infatti, questa procedura non necessita di correnti di idrogeno puro, che sono ottenibili solo con trattamenti complessi e costosi su grande scala.

Nello specifico, dunque, la procedura di attivazione adottata in questo lavoro [7], volta alla formazione della fase carburo desiderata, conseguentemente denominata carburazione, prevede:

- Pressione di esercizio atmosferica
- Miscela di alimentazione syngas con rapporto H₂/CO=2 vol. e GHSV=6000 Ncm³(STP)/h/g_{cat}
- Rampa di temperatura con velocità di 1°C/min da temperatura ambiente a T=270°C
- Tratto isoterma a T=270°C per una durata pari a 1h

La composizione esatta della miscela utilizzata durante la fase di attivazione è pari a H₂=67.33%, CO=30.6%, Ar= 2.07%. Il composto inerte è impiegato come standard interno nelle analisi cromatografiche.

Durante l'attivazione è stata monitorata, mediante analisi gas-cromatografiche, la composizione della corrente in uscita dal reattore. Da qui sono state calcolate le portate in uscita delle diverse specie chimiche.

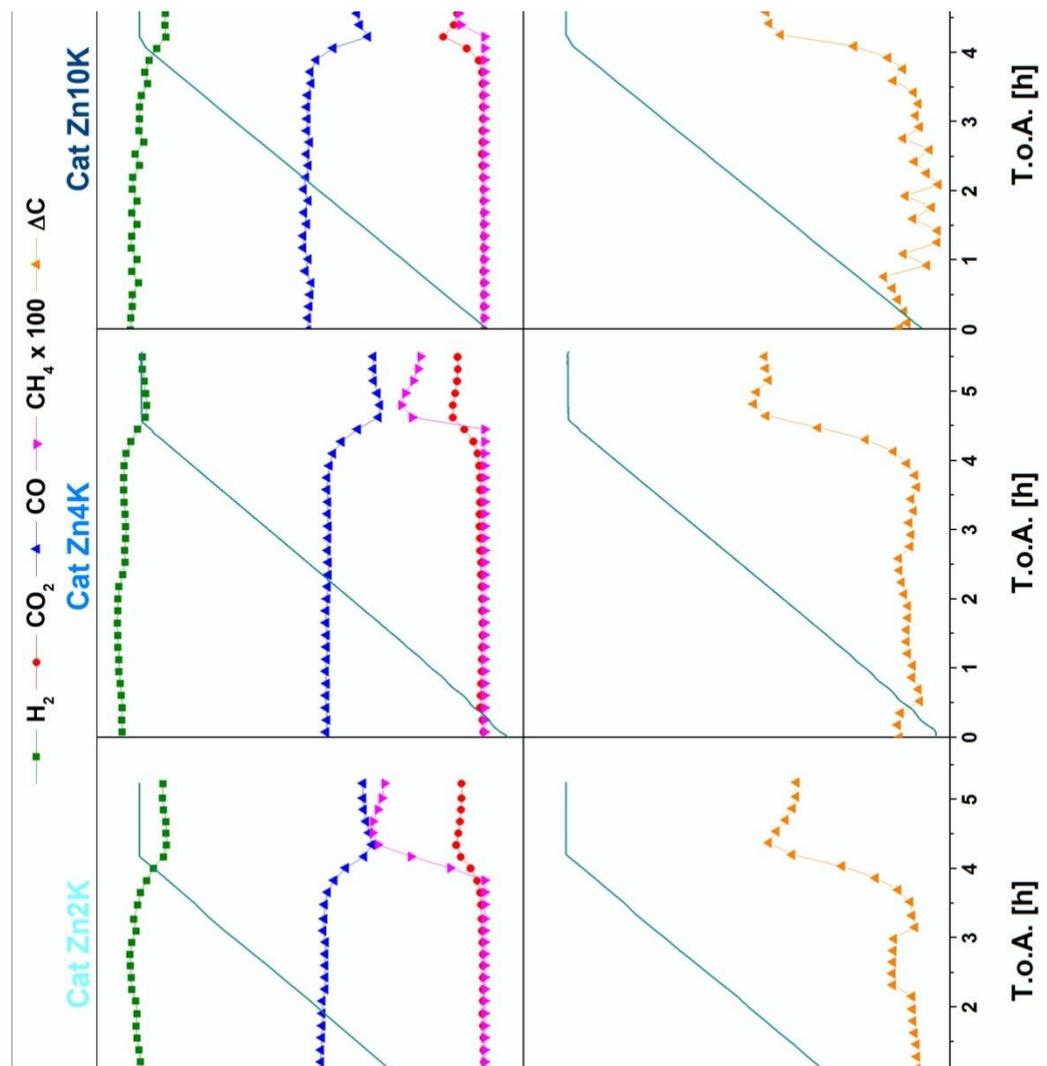


Figura 1.8: Andamento delle portate in uscita dal reattore in fase di attivazione e bilancio al carbonio per Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K.

Durante l'attivazione dei catalizzatori riportati in Figura 1.8 non si evidenzia alcun fenomeno fino a una temperatura di circa 220°C; raggiunta tale temperatura le portate dei reagenti (H_2 e CO in rapporto pari a 2) diminuiscono contemporaneamente raggiungendo un valore di minimo, in corrispondenza della temperatura di fine scalata (270°C). Contemporaneamente al consumo dei reagenti, si osserva la produzione di CO_2 , che mostra un massimo al raggiungimento di 270°C. La formazione del metano è di due ordini di grandezza inferiore rispetto a quella della CO_2 e incomincia ad una temperatura di 260°C. Considerate le specie presenti e gli effluenti del reattore osservati le reazioni che possono avvenire in fase di attivazione sono:

- Riduzione del catalizzatore, per opera del H_2 oppure del CO ;
- Reazione di Water Gas Shift;
- Deposito di carbonio sulla superficie, imputabile alla formazione dei carburi di ferro oppure di specie carboniose CH_x (di seguito schematizzate tramite la reazione di Boudouard).

Per stimare la quantità di carbonio depositato sulla superficie nell'unità di tempo $\Delta \dot{n}_C$, si è effettuato un bilancio atomico al carbonio:

$$\Delta \dot{n}_C = \dot{n}_C^{IN} - \dot{n}_C^{OUT} \quad (1.3)$$

dove:

$$\dot{n}_c^{IN} = \dot{n}_{CO}^{IN} \quad (1.4)$$

$$\dot{n}_c^{OUT} = \dot{n}_{CO_2}^{OUT} + \dot{n}_{CO}^{OUT} + \dot{n}_{CH_4}^{OUT} \quad (1.5)$$

Da cui:

$$\Delta \dot{n}_c = \dot{n}_c^{IN} - \dot{n}_c^{OUT} = \dot{n}_{CO}^{IN} - \dot{n}_{CO_2}^{OUT} - \dot{n}_{CO}^{OUT} - \dot{n}_{CH_4}^{OUT} \quad (1.6)$$

Nelle precedenti espressioni \dot{n}_i è una portata molare [mol/h]. In Figura 1.8, il valore di $\Delta \dot{n}_c$ è mostrato in funzione del tempo di attivazione (T.o.A., time on activation). Integrando l'area sottesa alla curva è possibile calcolare la quantità totale di carbonio deposta sulla superficie, anche se non è possibile distinguere tra carbonio consumato per la formazioni di carburi e carbonio consumato per la formazione di specie carboniose (inattive). In Tabella 1.5 sono riportati i risultati ottenuti dall'integrazione.

Tabella 1.5: Carbonio depositato per i sistemi catalitici preparati.

	Δn_c [mol]
Cat Zn2K	0.007
Cat Zn4K	0.006
Cat Zn10K	0.008

L'aumento del tenore di potassio favorisce l'uptake di carbonio della superficie catalitica.

Osservando i grafici in Figura 1.8, si nota però che carburi/specie carboniose iniziano a formarsi a temperature tanto più alte quanto maggiore è il carico di potassio, partendo da T=225°C per il campione Cat Zn2K, da T=245°C per Cat Zn4K e da T=255°C per Cat Zn10K.

Interessante è osservare che il metano si forma solo in seguito al deposito di carburi/specie carboniose sulla superficie catalitica e che tanto maggiore è il tenore di potassio, tanto più la quantità di metano formata diminuisce.

I dati sperimentali suggeriscono dunque che a seguito del trattamento di attivazione si abbia la formazione della fase attiva ma risulta complessa la sua individuazione e quantificazione. Il processo di carburazione è infatti molto complesso.

11.3.5 Conclusioni

Il catalizzatore con un rapporto atomico K/Fe= 0.04 ha la più elevata area l'area superficiale (114 m²/g) e la minore cristallinità. Il tenore di potassio non ha effetto solo sulle proprietà morfologiche, ma ne diminuisce la riducibilità in quanto le temperature a cui avvengono tali reazioni sono traslate a valori superiori. Questo risultato può essere spiegato considerando il comportamento elettron-donatore del potassio, che favorendo l'interazione tra l'ossido di ferro e il potassio, sfavorisce l'adsorbimento dell'idrogeno e quindi la riducibilità del sistema. Inoltre, alti carichi di potassio determinano sia una maggiore quantità di carburi/specie carboniose depositate sulla superficie catalitica sia un innalzamento delle temperature a cui iniziano a formarsi tale specie.

12 TASK 2

Attività sperimentale di produzione di combustibili liquidi su scala da laboratorio

12.1 Set-up per i test di attività catalitica

L'impianto Fischer-Tropsch ad alta pressione impiegato per gli studi di attività catalitica (Figura 2.1) può essere diviso in cinque zone: alimentazione, reazione, raccolta dei prodotti e depressurizzazione, analisi on-line dei prodotti e scarico di prodotti gassosi a temperatura ambiente e pressione atmosferica.



Figura 2.1: Impianto di laboratorio per i test catalitici Fischer-Tropsch.

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

12.1.1 Zona di alimentazione gassosa

La zona di alimentazione (Figura 2.2) è costituita da due linee attraverso le quali possono essere alimentati all'impianto i reagenti. Nell'ambito di questo lavoro le due linee sono state impiegate per alimentare in modo indipendente miscele H_2/CO_2 o miscele $H_2/CO/CO_2$ e azoto provenienti da bombole di stoccaggio (che possono contenere un volume di 50 o 40 litri, in alluminio per le miscele contenenti CO_x in ferro per i gas inerti). Le bombole sono conservate in un apposito locale, qualora contengano dei gas pericolosi (tossici come CO, o infiammabili come H_2), oppure all'interno del bunker, nel caso in cui contengano gas inerti (N_2 , He).

Le due linee di alimentazione sono costituite (procedendo da monte a valle) da:

- manometro a molla Bourdon (fondo scala 60 bar);
- valvola di intercettazione della linea di alta pressione proveniente dalle bombole;
- filtro da 5 μm per proteggere la strumentazione da polveri fini eventualmente presenti nel flusso gassoso;
- regolatore massico di portata (mass flow controller, MFC) modello 5850 della ditta Brooks® Instrument con un massimo valore di portata pari a 9 NL/h (linea miscela reagente) o 6 NL/h (linea azoto);
- manometro a molla Bourdon (fondo scala 60 bar);
- valvola di non-ritorno;
- valvola di intercettazione.

Le due linee non sono del tutto indipendenti: esse sono connesse tramite una linea equipaggiata con un'opportuna valvola ON/OFF per poterle esercire in maniera svincolata. Questo by-pass è utile per aumentare le portate di inerte in ingresso nel reattore in caso di necessità e per diverse altre necessità impiantistiche. La linea di unione tra linea primaria e secondaria è connessa superiormente al vent, per poter spurgare in caso di esigenza (cambio tipo di alimentazione, spurgo di aria nelle linee), e inferiormente

a una bombola di miscela O₂/He (2% di O₂ in He) utilizzata nella fase di passivazione del catalizzatore a fine marcia, prima dello scaricamento.



Figura 2.2: Zona di alimentazione gassosa dell'impianto Fischer-Tropsch.

Per ogni controllore di flusso e per ciascuna delle miscele (o dei gas puri) alimentate è stato necessario ricavare una retta di calibrazione misurando, tramite un flussimetro a bolle, le portate di gas corrispondenti a differenti gradi di apertura. La retta di calibrazione consente di ricavare l'apertura che il MFC considerato deve avere per garantire il passaggio della portata desiderata. Un esempio di retta di calibrazione è riportato in Figura 2.3.

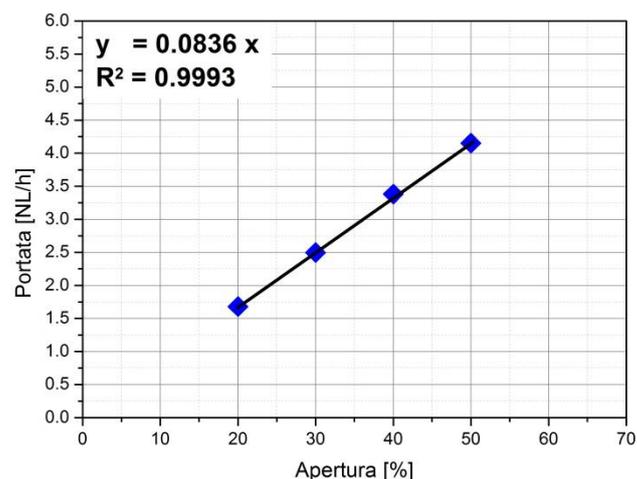


Figura 2.3: Retta di calibrazione per la miscela (H₂/CO/CO₂/Ar) fatta fluire entro il MFC1 avente fondo scala 9 NL/h.

La correlazione tra la portata (NL/h) e l'apertura del controllore è espressa dalla seguente equazione

$$Q = 0.0836 \cdot \% \text{ Apertura} \quad (2.1)$$

La linea di alimentazione per le miscele H₂/CO_x differisce da quella dell'azoto per due aspetti fondamentali. Il primo riguarda la presenza sulla linea delle miscele contenenti CO_x di due trappole in parallelo per i ferro-carbonili (Figura 2.4), collocate a monte della valvola di intercettazione della linea ad alta pressione.

Entrambe le trappole sono mantenute a una temperatura di 150°C. Una contiene $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ alcalinizzata con potassio (12 wt.% K/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), mentre l'altra è riempita con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La granulometria della $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizzata è pari a 800 μm ; ciascuna trappola è riempita per un volume pari a circa 7cm³.

Mediante due valvole a tre vie è possibile selezionare in quale trappola far fluire la miscela contenente COx. Nel caso in cui nella miscela di alimentazione sia presente la CO₂, viene impiegata la trappola non alcalinizzata per evitarne l'adsorbimento, diversamente, nel caso in cui sia alimentato syngas, si utilizza la trappola alcalinizzata, essendo quest'ultima più efficiente nella rimozione dei ferro-carbonili.



Figura 2.4: Trappole per ferro-carbonili.

Il secondo aspetto riguarda la presenza sulla linea del syngas di un'elettrovalvola attuata pneumaticamente ("fail closed", normalmente aperta) che è collegata ad una centralina di allarme ambientale (Honeywell Touchpoint 1) equipaggiata con rilevatore di CO (Honeywell Zareba Sensepoint). Qualora il sensore rivelasse una perdita di gas, la centralina interromperebbe l'alimentazione all'elettrovalvola, causandone la chiusura e bloccando il flusso di gas verso l'impianto, intercettando la tubazione.

A valle della valvola di intercettazione le due linee che portano la miscela reagente e l'azoto convergono in un giunto a quattro vie, dal quale si dipartono una linea che va al reattore ed una linea ausiliaria normalmente ciecata. Sulla linea che va al reattore sono installato un manometro a molla Bourdon e un trasduttore di pressione elettronico (Huba Control 691).

12.1.2 Zona di reazione

La zona di reazione (Figura 2.5) è costituita dal reattore e dalla linea di scarico dei prodotti di reazione.

Il reattore a letto fisso è il cuore dell'impianto ed è costituito da un tubo in acciaio avente diametro esterno di 18 mm, spessore 2.5 mm e lunghezza 85.6 mm. Circa nella zona centrale del reattore è caricato il catalizzatore in polvere. Lungo l'asse geometrico del reattore, al fine di rendere possibile la misura della temperatura del letto sono disposte tre termocoppie mobili di tipo J (diametro 0.5 mm, lunghezza 80 cm) inguainate in un unico pozzetto termometrico di acciaio avente diametro esterno di 1/8 di pollice e avente giunti di misura sfalsati, così da misurare la temperatura nel tratto iniziale del letto catalitico, nel centro dello stesso e nel tratto finale. Il reattore è inserito all'interno di un forno elettrico verticale (costituito da due elementi riscaldanti tubolari in serie) per poter compensare le ingenti dispersioni termiche di calore legate all'elevato rapporto superficie/volume.



Figura 2.5: Zona di reazione dell'impianto Fischer-Tropsch.

La temperatura del reattore è controllata da un loop di controllo in retroazione che tramite l'elemento di misura (la termocoppia J posta in corrispondenza del centro del letto catalitico), manda un segnale a un controllore (Eurotherm 2408) che, dopo averlo confrontato con un segnale di set-point, impartisce un comando all'elemento finale di regolazione, facendo variare la variabile manipolabile, cioè la potenza necessaria alla resistenza del forno.

Il controllore è di tipo proporzionale - integrale - derivativo (PID); i relativi parametri, ricavati mediante auto-tuning, sono :

- banda proporzionale: 62.3 [-];
- tempo integrale: 180 [s];
- tempo derivativo: 108.3 [s].

Gli effluenti provenienti dal reattore sono convogliati in una linea di scarico, mantenuta a 150°C attraverso calze riscaldanti al fine di evitare la solidificazione delle cere formate nella zona di reazione che altrimenti finirebbero per ostruire le linee, e/o l'eventuale condensazione di prodotti formati nel reattore.

La testa del reattore è equipaggiata con un giunto a quattro vie per garantire nell'ordine: ingresso gas, ingresso liquido, miscelazione delle correnti e ingresso al reattore, tenuta del pozzetto termometrico disposto coassialmente al reattore.

12.1.3 Zona di raccolta dei prodotti e depressurizzazione

Tramite tale linea i prodotti in uscita dal reattore sono inviati in un serbatoio di accumulo riscaldato a una temperatura di 110°C. Al suo interno vengono trattenuti, ove presenti nella miscela uscente dal reattore, gli idrocarburi più altobollenti (cere). Le specie che alla pressione di esercizio e alla temperatura alla quale si trova il serbatoio restano in fase vapore sono convogliate nella zona di depressurizzazione costituita da un back-pressure di tipo dome-loaded, mantenuto ad una temperatura di 150°C (Figura 2.6).

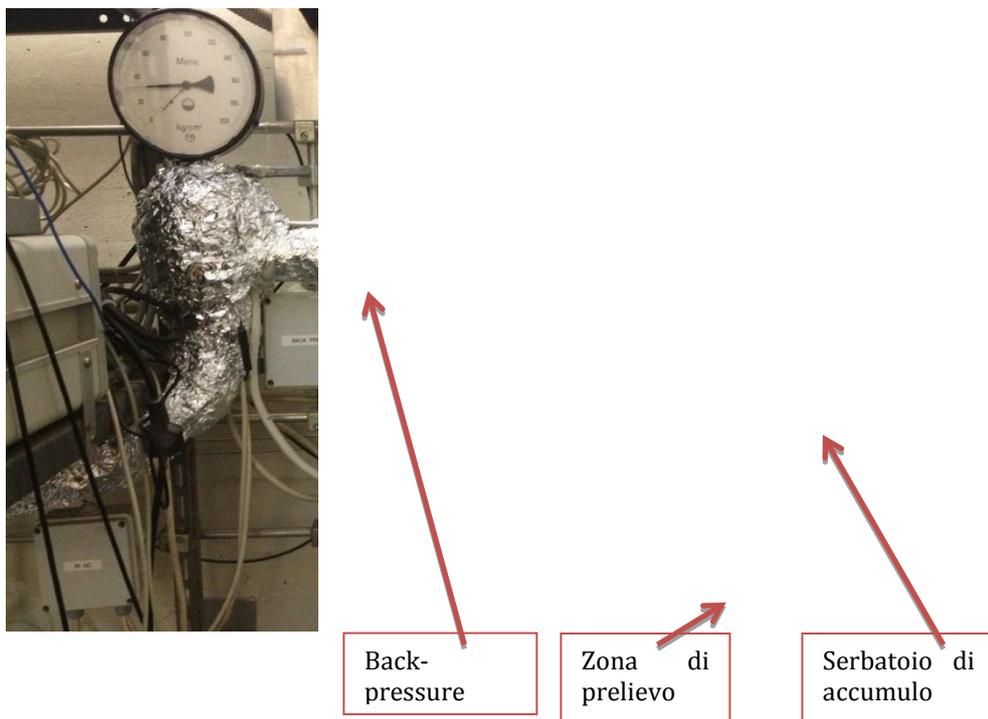


Figura 2.6: Zona di raccolta dei prodotti e depressurizzazione.

12.1.4 Zona di analisi

I prodotti allo stato gassoso in uscita dal back-pressure sono inviati ad un gas-cromatografo in linea (Agilent 7820 A). La linea di connessione tra il back-pressure e il GC è tracciata elettricamente così da mantenerla a una temperatura pari a 150°C (Figura 2.7). Il gascromatografo è dotato di 4 colonne, 2 detectors (un FID, Flame Ionization Detector, e un TCD, Thermo Conductivity Detector) e 2 valvole campionatrici automatizzate di cui una a 10 vie (V1) e l'altra a 4 vie (V2).



Figura 2.7: Zona di analisi dell'impianto Fischer-Tropsch.

Le colonne gas-cromatografiche impiegate per le analisi sono:

- Colonna HeyeSep Q “corta” (colonna Col 1 in Figura 2.8)

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

- Colonna HeyeSep Q “lunga” (colonna Col 2 in Figura 2.8)

Si tratta di una colonna di tipo impaccato, identica alla precedente a meno della lunghezza, che in questo caso è 1.83 m. Questa colonna è connessa al rilevatore TCD e consente di quantificare la CO_2 presente nei gas di coda.

- Colonna a setacci molecolari (colonna Col 3 in Figura 2.8)

Si tratta di una colonna di tipo impaccato, è costituita da un tubo in acciaio inossidabile con $\frac{1}{8}$ di pollice OD, 2 mm ID e 3.05 m di lunghezza. Il riempimento è costituito da setacci molecolari 13X (mesh 45/60) e la colonna è pre-condizionata. Questa colonna è connessa al rilevatore TCD e consente di quantificare H_2 , Ar, N_2 , CH_4 e CO.

- Colonna CP7415 (colonna Col 4 in Figura 2.8)

Si tratta di una colonna capillare costituita da un tubo con ID pari 0.32 e 60 m di lunghezza. La fase attiva di questa colonna è costituita da Al_2O_3 e KCl. Questa colonna è connessa al rilevatore FID e consente di quantificare le paraffine C_1-C_{10} e le olefine C_2-C_{10} .

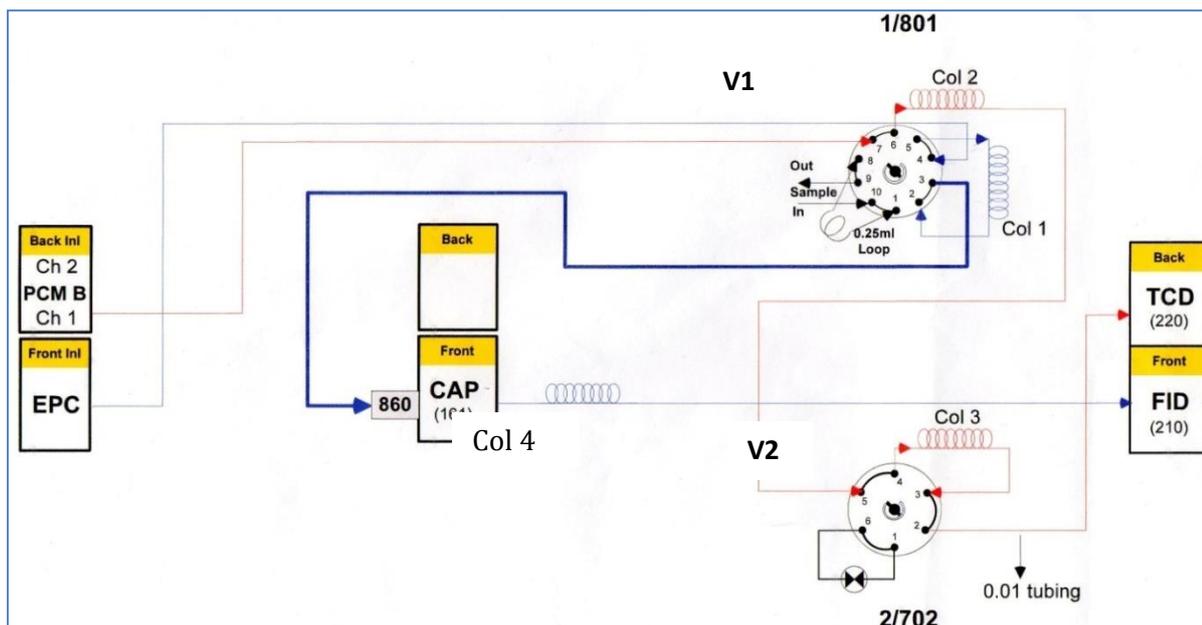


Figura 2.8: Schema delle valvole campionatrici e delle colonne del GC.

La valvola campionatrice a 10 vie (V1) può essere esercita in due posizioni: campionamento (posizione OFF, condizione rappresentata in Fig.2.14) ed analisi (posizione ON). Anche la valvola a 4 vie (V2) può lavorare in due posizioni: setacci (posizione OFF, condizione rappresentata in Figura 2.8) e by-pass della colonna a setacci (posizione ON).

Durante il campionamento il gas proveniente dall'impianto entra dalla posizione 10 della valvola V1, passa per il serpentino (1-8) ed esce poi dalla posizione 9 per andare al vent dell'impianto, contemporaneamente il carrier gas 2 (Back Inlet, elio) passa attraverso 7 e 6 per poi essere inviato alla colonna HeyeSep Q "lunga" (Col 2) e a quella a setacci molecolare (Col 3). Il carrier gas 1 (Front Inlet, elio) effettua invece il seguente percorso: 4-5-colonna HeySep Q "corta"(Col 1) -2-3 ed infine passa per la colonna capillare (Col 4).

Una volta terminato il campionamento segue la fase di analisi, dove il gas proveniente dall'impianto entra in 10 ed esce direttamente da 9 senza passare per il serpentino, mentre il carrier gas 2, proveniente dal "Back Inlet" entra nel serpentino dalla posizione 8 (connesso a 7 durante l'analisi), trasportando anche il gas campionato nel serpentino, esce dalla posizione 1, che a questo punto è connessa alla 2, e flussa nella colonna adibita al back-flush (Col 1). Prima che avvenga il back-flush i componenti eluiti dalla Col 1 escano dalla posizione 5, connessa a 6, dirigendosi nella colonna HeyeSep Q "lunga" (Col 2) ed a quella a setacci molecolari (Col 3). In questa condizione il carrier gas "Front Inlet" by-passa la Col 1 passando da 3 a 4 e flussa direttamente alla colonna capillare (Col 4).

Al tempo impostato come "tempo di back-flush", la valvola V1 ritorna nella configurazione indicata in Figura 2.8, il che comporta un'inversione della direzione del flusso in colonna per cui il gas carrier "Front Inlet" torna nuovamente a fluire nella Col 1 trasportando i composti ancora presenti in colonna nella colonna capillare e, di qui, al FID.

Contemporaneamente, il carrier gas "Back Inlet" passando per 7-6 trasporta i gas eluiti dalla Col 1 prima del back-flush nella colonna HeyeSep Q "lunga" (Col 2) ed in quella a setacci molecolari (Col 3). Bisogna, però, evitare che la CO₂ passi per la colonna a setacci (Col 3), altrimenti questa si adsorbirebbe irreversibilmente, per cui, una volta identificato il tempo di ritenzione della CO₂ nella colonna HeyeSep Q "lunga" (Col 2) mediante apposita rotazione della V2, si by-passa la colonna a setacci molecolari (V2 in posizione ON) andando direttamente al TCD.

Una volta che tutta la CO₂ è transitata nel TCD, la valvola V2 è fatta ruotare, cosicché il carrier gas "Back Inlet" passa nuovamente per la Col 3 (V2 in posizione OFF) e trasporta al TCD i componenti che eluiscono da questa colonna.

12.1.5 Zona di scarico dei prodotti gassosi

I prodotti in uscita dal gas-cromatografo sono inviati ad una trappola (Figura 2.9), costituita da un barilotto operante a temperatura ambiente e pressione atmosferica, in modo da trattenere i composti condensabili in queste condizioni, evitando che la condensazione abbia luogo nelle linee a valle o nel vent. Attraverso una valvola a tre vie è poi possibile scegliere se mandare i gas incondensabili al vent o ad un misuratore di portata.



Figura 2.9: Zona del vent dell'impianto Fischer-Tropsch

12.2 Procedure sperimentali per la gestione dell'impianto

Questo paragrafo ha lo scopo di illustrare le procedure che vengono attuate al fine di portare l'impianto nella condizione di marcia. Tutte le operazioni descritte di seguito devono essere svolte con particolare attenzione per ragioni di sicurezza e per evitare di compromettere le prestazioni del catalizzatore.

12.2.1 Caricamento reattore

Il catalizzatore è stato caricato puro oppure diluito con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. L'allumina ha lo scopo di "diluire l'esotermia del processo su una maggior superficie di scambio", così da garantire un profilo di temperatura il più isoterma possibile.

La zona di reazione, che ospiterà il tubo di reazione dopo il caricamento, è costituita da un forno la cui zona isoterma ospiterà la materia catalitica.

L'esatta posizione di quest'ultima è stata ricavata mediante delle prove in bianco con materiale inerte (corindone). Il profilo assiale del forno così ottenuto è riportato in Figura 2.10. La zona isoterma presenta una lunghezza di 8-10 cm e si colloca poco più in alto rispetto al centro geometrico del reattore.

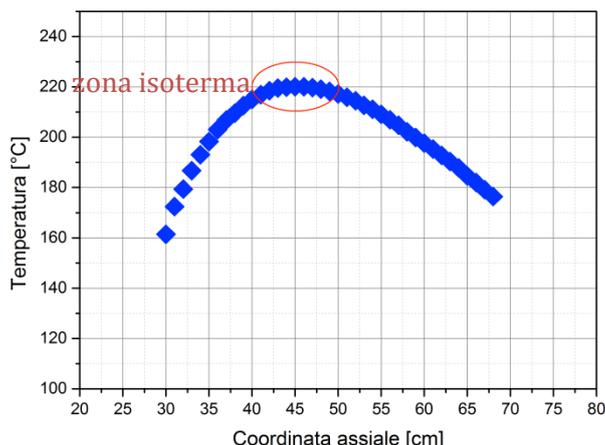


Figura 2.10: Profilo di temperatura assiale del forno per un set-point di 220°C.

Il catalizzatore è introdotto nella regione centrale del tubo di reazione ed è mantenuto in posizione da due strati di lana di vetro che lo separano dalla regione superiore, dove viene introdotto un riempimento costituito da sferette di vetro, e dalla zona inferiore dello stesso tubo, dove è caricata $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ granulare (corindone).

Lo strato inferiore di lana di vetro, oltre a mantenere lo strato catalitico nella corretta posizione, evita indesiderati trascinamenti di catalizzatore.

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

Al di sotto dello strato di allumina granulare viene posto un ulteriore strato caratterizzato da pochi centimetri di sferette di vetro e, in successione, di lana di vetro, al fine di facilitare il deflusso dei prodotti liquidi. Infine viene inserita una schiuma metallica in FeCrAlloy in modo da riuscire a trattenere eventuali trascinamenti del riempimento, evitando così l'intasamento delle linee poste a valle.

La Figura 2.11 riporta una schematizzazione del tubo di reazione, evidenziando la posizione dello strato catalitico e la presenza del riempimento inerte.

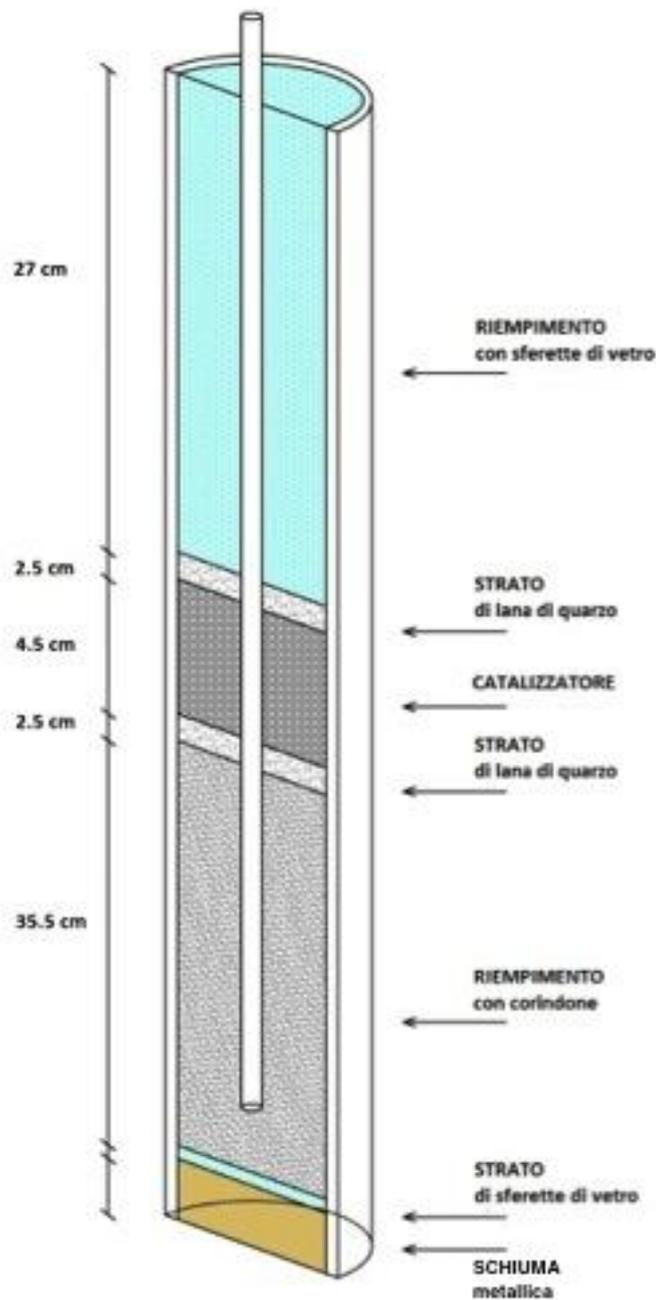


Figura 2.11: Schematizzazione del riempimento del reattore.

12.2.2 Prova di tenuta

Prima dell'avviamento è necessario verificare la tenuta di tutte le giunzioni in quanto l'impianto lavora in pressione ed in presenza di gas tossici ed infiammabili. La fuoriuscita dei gas di reazione verso l'esterno rappresenta un problema a causa dell'intrinseco pericolo che l'idrogeno, il monossido di carbonio ed i prodotti idrocarburici rappresentano per le persone e le cose. Non a caso, l'impianto è installato in una cella "alta pressione" dei locali "bunker" dell'Edificio 6 del Politecnico di Milano.

Punto critico dell'intera prova di tenuta è rappresentato dal reattore, il quale viene sconnesso e riconnesso alle linee dell'impianto, e poi aperto e chiuso, ogni qual volta si proceda allo svolgimento di una nuova campagna.

La prova di tenuta viene realizzata mantenendo l'impianto in pressione statica di azoto e compartimentando tutte le unità allo scopo di localizzare un'eventuale perdita di gas. La prova viene realizzata portando il sistema a pressioni superiori rispetto a quelle previste per il normale esercizio (35-40 barg) e mantenendo le unità in atmosfera statica per un tempo sufficientemente lungo da riuscire a constatare anche piccole perdite (un minimo di ventiquattro ore). Verificata la tenuta, si può procedere alla coibentazione delle linee tracciate ed all'avviamento dell'impianto.

12.2.3 Attivazione del catalizzatore

Come verrà ampiamente discusso nel seguito, i catalizzatori testati si trovano in forma ossidata e devono essere ridotti/carburati in situ in modo da consentire la formazione della fase cataliticamente attiva che è costituita da carburi Fe_xC_x .

L'attivazione (riduzione/carburazione) dei sistemi catalitici testati è stata effettuata in presenza di syngas con H_2/CO pari a 2, operando a pressione atmosferica, a una temperatura di $270^\circ C$ e a una velocità spaziale di $6000 \text{ Ncm}^3/h/g_{cat}$.

Al fine di monitorare l'evoluzione del sistema catalitico durante l'attivazione, la composizione in uscita dal reattore viene analizzata mediante analisi cromatografiche in linea, eseguendo analisi con la colonna a setacci molecolari con una frequenza pari a 10 minuti.

12.2.4 Start-up dell'impianto

Terminata la fase di attivazione ha inizio la fase di start-up, che ha lo scopo di portare l'impianto nelle condizioni di marcia. A tal fine il catalizzatore viene portato dalla temperatura di attivazione a quella di esercizio in circa 30 min e l'impianto viene pressurizzato fino al valore di pressione richiesto dalla marcia. Si procede gradualmente, con una velocità di circa 0.5 bar/min, in modo da evitare che durante tale procedura il flusso in uscita si annulli mantenendo, seppur per brevi istanti, il catalizzatore in atmosfera statica. Convenzionalmente, si fa corrispondere l'inizio dell'attività catalitica ($T.o.S. = 0$) con l'istante in cui il sistema catalitico raggiunge la temperatura e la pressione di esercizio. Dopo qualche ora si procede con il prelievo di eventuali prodotti condensati presenti. terminate le procedure di avviamento, il sistema si trova in condizioni di transitorio. Il tempo necessario per il raggiungimento delle condizioni stazionarie dipende dalla formulazione del sistema catalitico testato.

12.2.5 Analisi dei prodotti di reazione

I gas di coda, una volta depressurizzati fino a pressione atmosferica, vengono analizzati dal gas-cromatografo on-line.

Due diversi metodi di analisi sono utilizzati per quantificare i picchi di interesse: il metodo "Analisi" ed il metodo "Idrocarburi".

Il metodo Analisi consente di identificare i composti H_2 , CO_2 , N_2 , Ar, CH_4 , CO, mediante l'utilizzo del rilevatore TCD, e gli idrocarburi C_2-C_{10} , attraverso il FID. Per questa analisi è stato impostato un tempo di back-flush (1.7 min) in modo che i composti più pesanti del metano vengano inviati alla colonna capillare e, quindi, analizzati mediante il FID. Nelle Figure 2.13 e 2.14 sono riportati i cromatogrammi per il TCD e il FID.

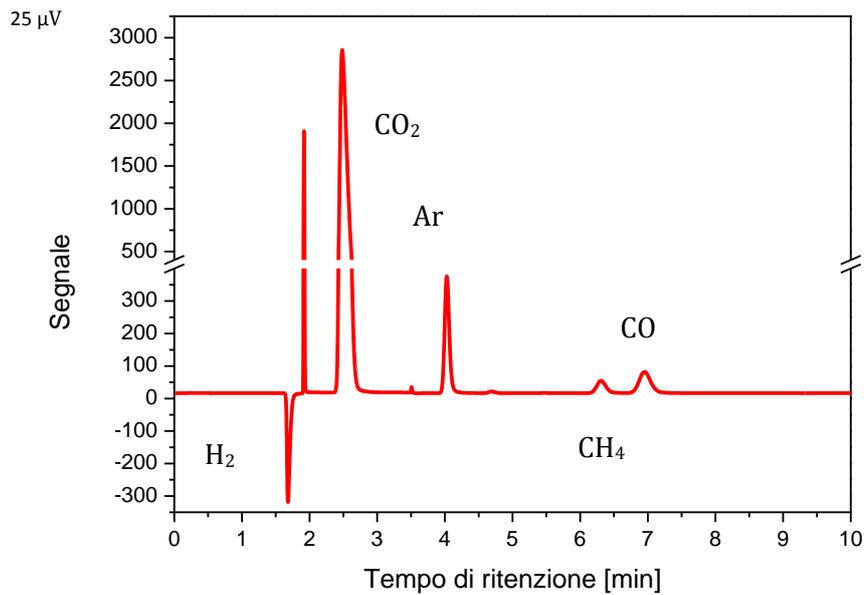


Figura 2.13: Cromatogrammi ottenuti dal rilevatore TCD con “Analisi”.

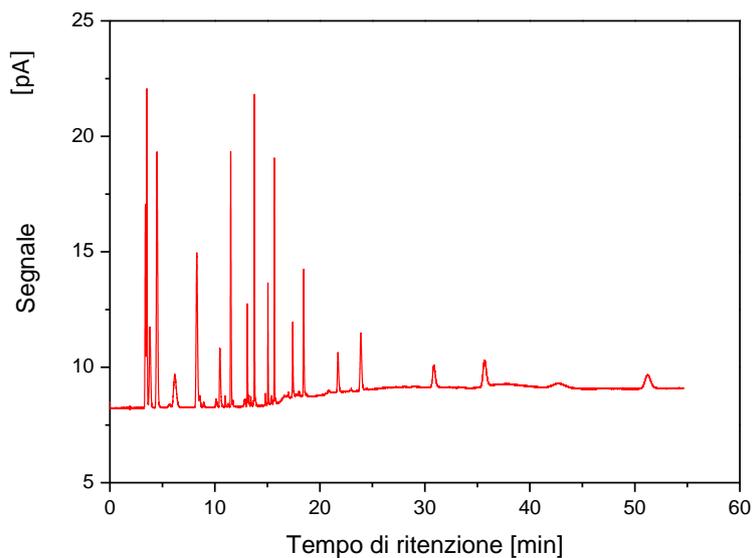


Figura 2.14: Cromatogrammi ottenuti dal rilevatore dal FID (sotto) con “Analisi”.

In Tabella 2.1 sono riportati i tempi di ritenzione associati ai picchi del cromatogramma ottenuto dal rilevatore TCD con il metodo “Analisi”.

Tabella 2.1: Tempi di ritenzione per i composti analizzati al TCD con il metodo “Analisi”.

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

Si segnala che il disturbo che compare nell'analisi al TCD, trascorsi circa 1.9 minuti, è associato al movimento delle valvole che gestiscono il back-flush. In Figura 2.15 è, invece, riportato il profilo di temperatura del forno del cromatografo durante l'esecuzione del metodo "Analisi", che dal tempo 0 minuti fino ad 8 minuti (tempo che corrisponde all'uscita dell'ultimo picco dalla colonna a setacci molecolari) è caratterizzato da un'isoterma a 70°C). Successivamente, la temperatura sale con scalata di 10°C/min fino a T=190°C; questa temperatura è poi mantenuta fino al termine della prova, che ha una durata complessiva di 90 minuti.

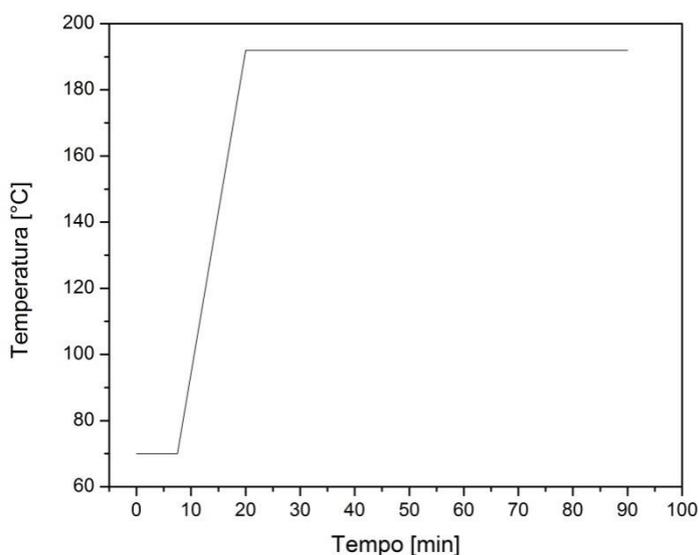


Figura 2.15: Programmata di temperatura del forno del GC durante il metodo "Analisi".

Una volta identificati i composti rilevati dal TCD, è stato necessario impiegare una miscela a composizione nota per calcolare il fattore di risposta dell' i-esimo componente, in modo da correlare l'area misurata alla concentrazione. Il fattore di risposta (fr) dell'i-esimo componente (2.8) è stato calcolato, a seconda dei casi, rispetto all'argon o all'azoto, ai quali è stato assegnato un fattore di risposta pari ad 1. Infatti, alcune miscele H₂/CO_x alimentate contengono azoto come standard interno, altre, invece, argon.

$$fr_i = \frac{y_i \cdot A_i}{y_{rif} \cdot A_{rif}} \quad (2.2)$$

Dove y_i è la frazione molare del componente i-esimo e y_{rif} è la frazione molare del componente di riferimento nella miscela di composizione nota analizzata, mentre A_i è l'area sottesa dal picco del componente i-esimo e A_{rif} è l'area sottesa dal picco del componente i-esimo presente nel cromatogramma. I fattori di risposta per le i-esime specie rispetto al riferimento (argon o azoto) sono riportate in Tabella 2.2.

Tabella 2.2: Fattori di risposta per i composti analizzati al TCD.

Specie	fr (riferimento=argon)	fr (riferimento=azoto)
H ₂	36.57	35.795
CO ₂	0.996	0.882
CH ₄	1.461	1.295
CO	1.119	0.992
Ar	1	-
N ₂	-	1

Mediante la tecnica dello standard interno (azoto o argon rispettivamente, inerti durante la reazione), noto il fattore di risposta ed integrata l'area dal cromatogramma dell'i-esimo componente, è possibile calcolare la sua portata in uscita con la seguente formula:

$$F_i^{OUT} = \frac{A_i \cdot fr_i}{A_{rif}} \cdot F_{rif}^{OUT} \quad (2.3)$$

I composti inviati al FID sono degli idrocarburi, ma non è possibile utilizzare il cromatogramma ottenuto con il metodo "Analisi" per quantificarli, poiché non è identificabile nessun componente di cui si conosca la portata scaricata dal reattore (inerte nel processo). Conseguentemente, è stata definita anche una seconda metodologia di analisi denominata "Idrocarburi". Questa analisi è caratterizzata da un tempo di back-flush quasi nullo ($t=0.1$ min) per cui tutti i componenti campionati nel serpentino sono inviati alla colonna capillare e, quindi, al FID. In questo modo anche il picco del metano, che durante l'analisi svolta con il metodo "Analisi" è identificato al TCD congiuntamente ad H_2 , Ar, N_2 , CO, è visibile al FID. Essendo, dunque, la sua portata già nota, poiché ricavata attraverso l'analisi descritta in precedenza e grazie alla formula (2.9), esso viene sfruttato solamente come standard interno per la quantificazione dei picchi riguardanti gli altri idrocarburi, la cui portata diventa calcolabile grazie all'utilizzo della seguente formula:

$$F_i^{OUT} = \frac{A_i \cdot fr_i \cdot PM_{rif}}{A_{rif} \cdot PM_i} \cdot F_{rif}^{OUT} \quad (2.4)$$

In Figura 2.16 è riportato il cromatogramma ottenuto con il metodo "Idrocarburi". In esso sono state identificate solo n-paraffine ed olefine (che corrispondono ai picchi predominanti).

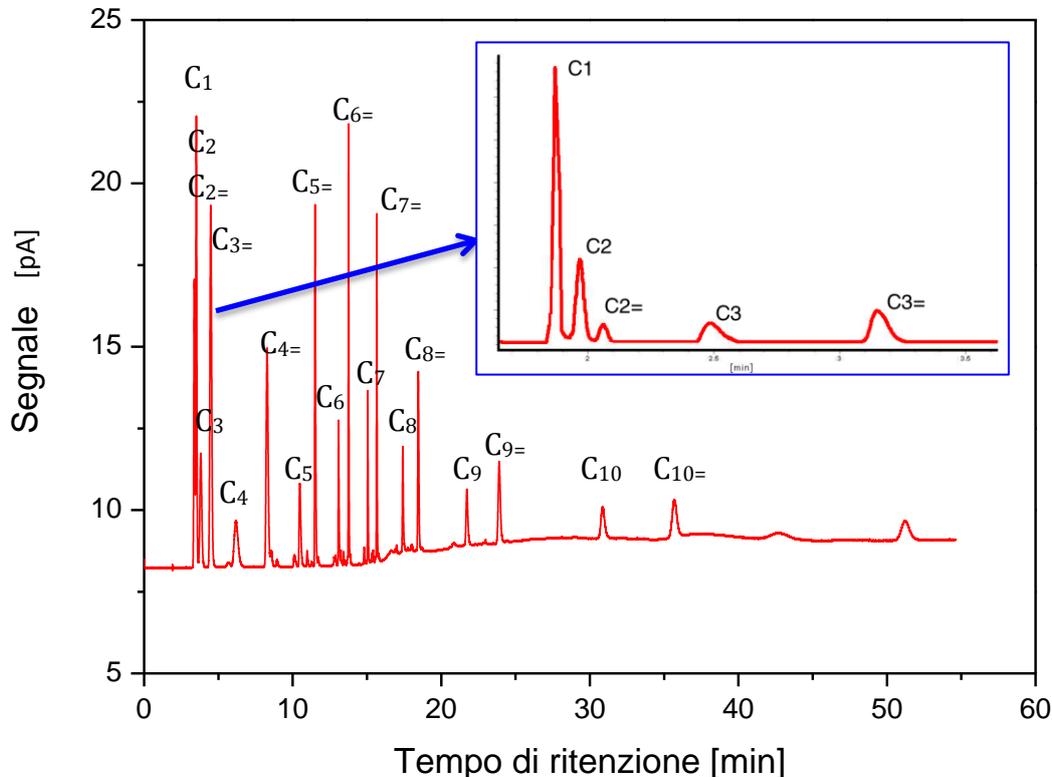


Figura 2.16: Cromatogramma ottenuto dal FID con il metodo "Idrocarburi".

In Tabella 2.3 sono riportati i tempi di ritenzione delle specie identificate al FID ed i corrispettivi fattori di risposta.

Tabella 2.3: Tempi di ritenzione e fattori di risposta per i composti analizzati al FID con il metodo "Idrocarburi".

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

12.2.6 Shut-down dell'impianto

Terminata l'attività catalitica, mantenendo l'impianto in temperatura, si invia per un'intera notte un flusso di inerte (nel nostro caso azoto) con una portata di 15 NL/h al fine di bonificare le linee ed il tubo di reazione. In questo modo viene favorita anche la rimozione delle cere eventualmente depositatesi sulla superficie catalitica e sui riempimenti inerti (corindone e palline di vetro).

In seguito si effettua un raffreddamento a gradino fino a temperatura ambiente, in flusso di azoto; un volta raggiunte le condizioni ambiente, si procede con l'operazione di passivazione, al fine di creare un sottile strato superficiale di ossido sul catalizzatore in modo che esso non subisca trasformazioni una volta esposto all'aria [18]. A tale scopo tramite la linea secondaria viene flussata una miscela di O₂ al 2% in He, con portata di 0.3 NL/h per circa 3 ore. Durante la passivazione viene registrata in continuo la temperatura della zona centrale del letto catalitico tramite l'acquisizione tramite Labview® e si nota un picco esotermico di circa 1.5 °C, come riportato anche in letteratura [18]. Successivamente si procede con lo svuotamento del reattore al fine di recuperare il catalizzatore scaricato per eventuali esigenze di caratterizzazione.

12.2.7 Acquisizione dei dati di processo

Per l'impianto Fischer-Tropsch che opera ad alta pressione, ed in continuo, è fondamentale avere un sistema che consenta l'acquisizione di variabili di processo come pressioni e temperature. Per tale scopo è stato sviluppato un programma in ambiente Labview® che consentisse l'acquisizione delle variabili dai sensori posti sull'impianto. Ovviamente, per garantire la comunicazione tra ciascun sensore ed il software esistono delle interfacce, che, in questo caso, sono le due seguenti schede National Instrument, inserite all'interno di uno slot Compact DAQ:

- Scheda NI 9213 16-ch TC, 24-bit C connessa alle termocoppie di tipo J;

- Scheda NI 9203 8-Channel +/-20 mA, 200 kS/s, 16-Bit Analog Input Module connessa al trasduttore di pressione.

In Fig.2.23 è riportato il “front panel” del programma di acquisizione in Labview® che permette di acquisire in continuo la pressione in testa al reattore e le temperature di inizio e fine letto catalitico. Si segnala che, nel caso in cui questi valori superino i valori di allarme, l’operatore viene posto in allerta grazie ad una spia luminosa.

12.3 Test di attività catalitica

Dopo essere stati attivati i sistemi catalitici sono stati testati nelle condizioni rappresentative Fischer-Tropsch andando a studiare l’effetto della miscela di alimentazione. I dati che verranno di seguito riportati si riferiscono ai valori di conversione registrati a partire dal raggiungimento della pressione di marcia, convenzionalmente fatto coincidere con l’inizio dell’attività catalitica (T.o.S = 0). Si precisa che per tutti i grafici che verranno presentati nel task 2, la colorazione utilizzata è volta a contraddistinguere in maniera rapida il tenore di potassio che caratterizza il catalizzatore osservato. Si sono scelte le seguenti tonalità:

- celeste chiaro per il *Cat2K* ()
- azzurro più scuro, intermedio alle tonalità precedente e successiva, per il *Cat4K* ()
- blu scuro per il *Cat10K* ()

Inoltre, si evidenzia come tutti i dati che saranno citati in tale Capitolo siano stati raccolti in corrispondenza delle medesime condizioni di temperatura, pressione e velocità spaziale:

- T = 220°C
- P = 30 barg
- GHSV = 6000 Ncm³/h/g_{cat}

Di seguito alla procedura di attivazione (carburazione), tutti i sistemi catalitici studiati nel presente capitolo sono stati trattati in syngas con rapporto volumetrico tra i reagenti pari a 2 fino al raggiungimento delle condizioni stazionarie e, solo in successione, è stata modificata la composizione della corrente di alimentazione. Nello specifico sono state impiegate le seguenti miscele:

- con il triangolo la ***miscela 1*** \rightarrow **H₂/CO/Ar** avente composizione:
H₂= 67.33%, CO= 30.6%, Ar= 2.07% che verrà rappresentata dalla sigla **MIX1**
- con il cerchio la ***miscela 2*** \rightarrow **H₂/CO₂/N₂** avente composizione:
H₂= 31.31%, CO₂= 32.07%, N₂= 36.62% che verrà rappresentata dalla sigla **MIX2**
- con il quadrato la ***miscela 3*** \rightarrow **H₂/CO/CO₂/Ar** avente composizione:
H₂= 32.01%, CO= 31.93%, CO₂= 31.92%, Ar= 4.14% che verrà rappresentata dalla sigla **MIX3**
- con il rombo la ***miscela 4*** \rightarrow **H₂/CO/N₂** avente composizione:
H₂= 32.14%, CO= 31.93%, N₂= 35.93% che verrà rappresentata dalla sigla **MIX4**

Per T.o.S.=0 il catalizzatore CatZn10K è risultato il più attivo, garantendo una conversione del CO pari al 53.1%. Segue il campione CatZn4K con una conversione di CO pari al 43.7% e il campione CatZn2K con una conversione del CO di 39.8%. L’aumento del tenore di potassio ha dunque un effetto benefico sull’attività dei catalizzatori in presenza di gas di sintesi (MIX 1).

Nelle ore successive trascorse sotto flusso di syngas si osserva peraltro un'elevata perdita di attività da parte di tutti i tre sistemi catalitici indagati ed è possibile verificare come la velocità di disattivazione dei tre sistemi catalitici sia sostanzialmente indipendente dal tenore di potassio. L'origine della perdita di attività nel tempo è al momento sconosciuta. Si osserva però che la gran parte della perdita di attività si ha nelle prime 100 ore di marcia. Per questo motivo, una volta che i tre sistemi catalitici hanno raggiunto una condizione di pseudo-stabilità (ovvero hanno mostrato una perdita di conversione del CO inferiore a 0.1%/h), si è studiato l'effetto della miscela di alimentazione impiegando MIX2, MIX3 e MIX4.

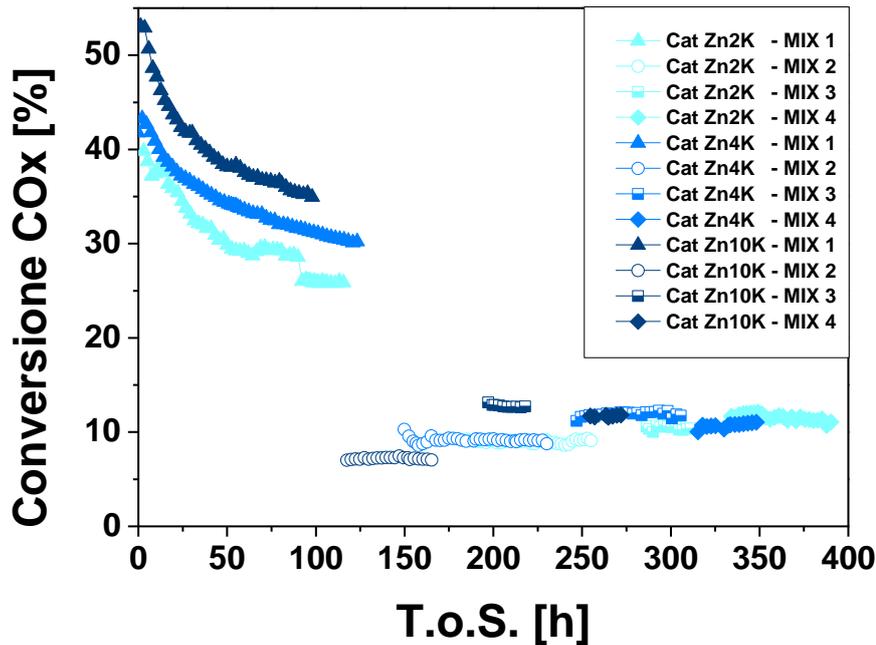


Figura 2.17: Conversione CO_x per i sistemi catalitici Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K (220°C, 30 barg, 6000 Ncc/h/g_{cat}).

La Figura 2.17 mette in risalto che anche a seguito della disattivazione il sistema con il maggiore carico di potassio sia il più attivo, da ciò si può concludere che il potassio abbia un effetto benefico sulla conversione, tale comportamento è anche riportato in letteratura. Il potassio, essendo un promotore elettronico, non solo ha effetto sulla conversione, ma anche sulla selettività. A tal proposito sono state calcolate sia la selettività a CO₂, indice dell'attività della Water-Gas-Shift, e quella ad idrocarburi C₁-C₁₀. Le formule impiegate sono di seguito riportate:

$$S_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2}^{OUT}}{\dot{n}_{CO}^{IN} - \dot{n}_{CO}^{OUT}} \cdot 100 \quad (2.5)$$

$$S_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2}^{OUT}}{\dot{n}_{CO}^{IN} - \dot{n}_{CO}^{OUT}} \cdot 100 \quad (2.6)$$

$$S_{n_i} = \frac{\dot{n}_i^{OUT} \cdot n_c}{\sum_{i=1}^{10} \dot{n}_i^{OUT}} \cdot 100 \quad (2.7)$$

In ciascuna espressione \dot{n}_i rappresenta una portata molare dell' i -esimo idrocarburo (mol/h) in uscita dal reattore e n_c è il numero di atomi di carbonio della specie i -esima.

In Figura 2.18 è riportata l'andamento della selettività a CO_2 durante la fase di disattivazione per i diversi sistemi catalitici testati. A tempo iniziale il sistema Cat Zn10K presenta la maggiore selettività a CO_2 (25%), suggerendo una maggiore attività di questo sistema per la reazione di Water-Gas-Shift, successivamente la selettività decresce fino a stabilizzarsi ad un valore del 19.7%, lo stesso trend si riscontra anche per il catalizzatore con carico intermedio (Cat Zn4K) che passa da una selettività 23% ad una del 17%. La riduzione della selettività a CO_2 è chiaramente correlata alla diminuzione della conversione del CO con il tempo di esercizio, indice del fatto che avviene una reazione secondaria tra H_2O , prodotta dalla Fischer-Tropsch, e il CO secondo una stechiometria come quella della Water-Gas-Shift. Contrariamente il sistema con il minor tenore di potassio (Cat Zn2K) ha una selettività a CO_2 stabile 19.7% per tutto il tempo di esercizio. In Figura 2.18 (destra) è anche illustrata la distribuzione dei prodotti idrocarburei in corrispondenza del T.o.S di 90 h. Si riscontra che all'aumentare del tenore di potassio, la selettività a metano diminuisce, mentre incrementa quella degli idrocarburi più pesanti ($\text{C}_5\text{-C}_{10}$).

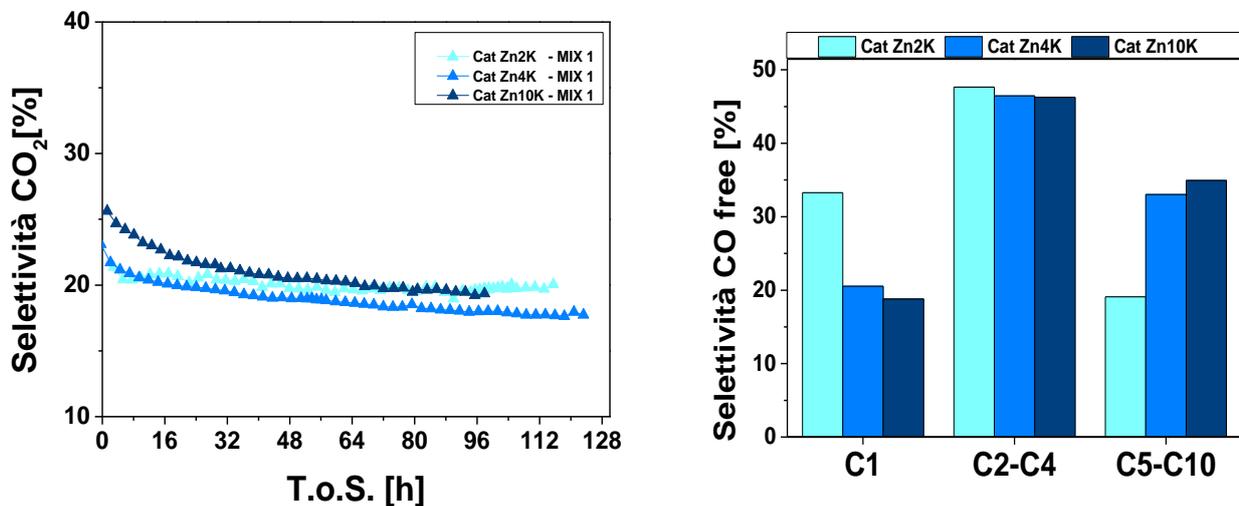


Figura 2.18: Selettività a CO_2 (destra) e selettività ad idrocarburi (sinistra) per i sistemi catalitici Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K.

Dopo aver raggiunto le condizioni stazionarie in presenza della miscela MIX1, la reattività dei tre sistemi catalitici in presenza di CO_2 è stato investigato.

12.3.1 Attività per la miscela $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$

L'effetto del potassio per la miscela $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$ (MIX2) sui diversi sistemi catalitici è stato valutato in condizioni stazionarie, per i confronti si sono considerati i T.o.S di seguito riportati:

- T.o.S = 224 h → per il sistema *Cat Zn2K*
- T.o.S = 178 h → per il sistema *Cat Zn4K*
- T.o.S = 159 h → per il sistema *Cat Zn10K*

In Figura 2.19 sono illustrate le conversioni di CO_2 e di H_2 a stazionario per i tre differenti sistemi catalitici preparati.

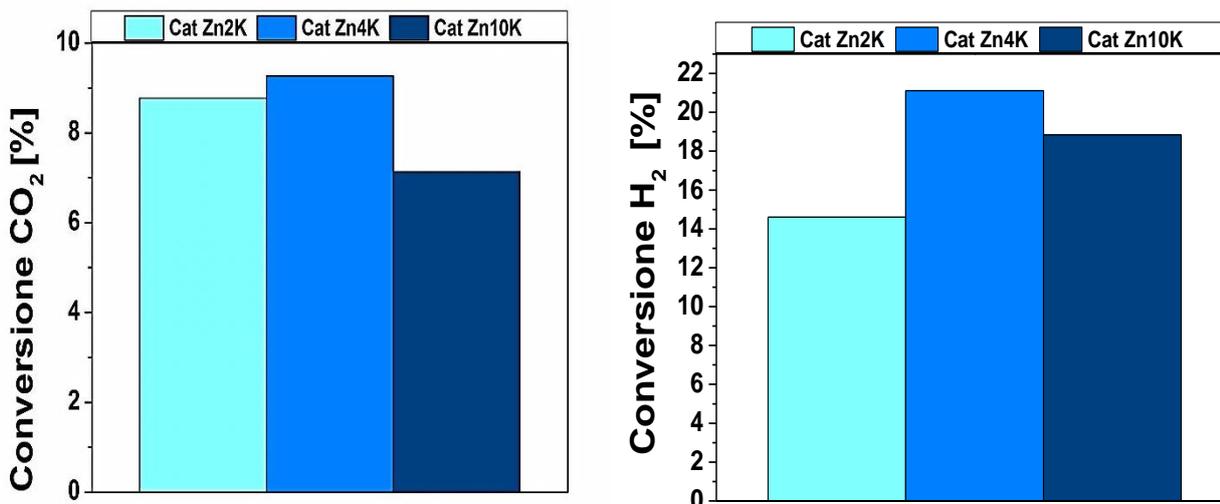


Figura 2.19: Conversione di CO₂ e H₂ per Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K.

Come è possibile notare, a differenza di quanto osservato nel caso della miscela CO/H₂ (MIX1), l’effetto del tenore di potassio sull’attività catalitica è abbastanza contenuto, sebbene si possa, comunque, rilevare un andamento a massimo della conversione di CO₂ con l’innalzamento del carico di K. Il sistema Cat Zn4K presenta una conversione massima sia di CO₂ che di H₂, rispettivamente 9.27% e 21% .

Tale andamento è spiegabile ricordando che è noto come il potassio favorisca sia l’incremento di siti attivi [3] che il deposito di specie carboniose disattivanti sulla superficie catalitica [20]: si determina quindi una compensazione tra benefit e svantaggi del tenore di potassio che giustifica l’andamento a massimo della conversione.

Per quanto riguarda la selettività a monossido di carbonio, si rileva un andamento a minimo di tale grandezza, mostrato in Figura 2.20. L’andamento rilevato è confrontabile con quelli riportati in letteratura [9], [21]. Nel caso di idrogenazione della CO₂ la sua conversione ad idrocarburi è caratterizzata da un primo step in cui l’anidride carbonica è convertita a CO, che successivamente è idrogenato portando alla formazione di idrocarburi. La minore selettività a CO per il sistema 4K potrebbe essere quindi imputabile ad una maggiore attività per la reazione di Fischer-Tropsch.

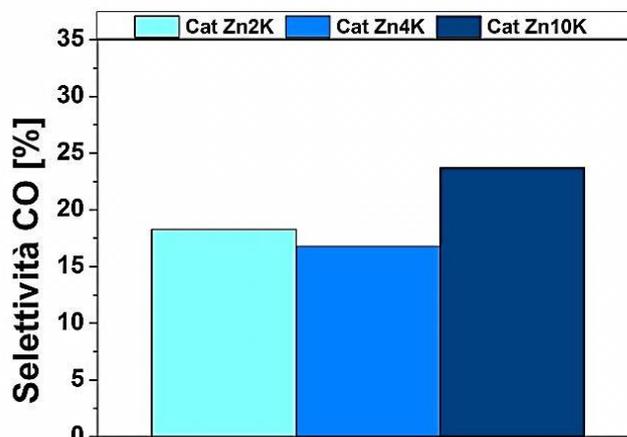


Figure 2.20: Selettività a CO per Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K.

L’effetto della variazione del carico di potassio in termini di attività catalitica risulta essere limitato, passando ad analizzare la selettività ad idrocarburi, all’ interno dell’ intervallo da noi considerato (C₁ – C₁₀), si riscontra un’azione più incisiva del potassio.

Come è possibile notare in Figura 2.21, in linea con quanto emerge da studi di letteratura [15, 16] al crescere del tenore di K si evidenzia un andamento decrescente della selettività a metano ed a C₂ (etano più etilene). Trend opposto, invece, si osserva in termini di selettività ad idrocarburi di peso superiore, la cui formazione viene favorita a fronte di un innalzamento del carico di potassio introdotto.

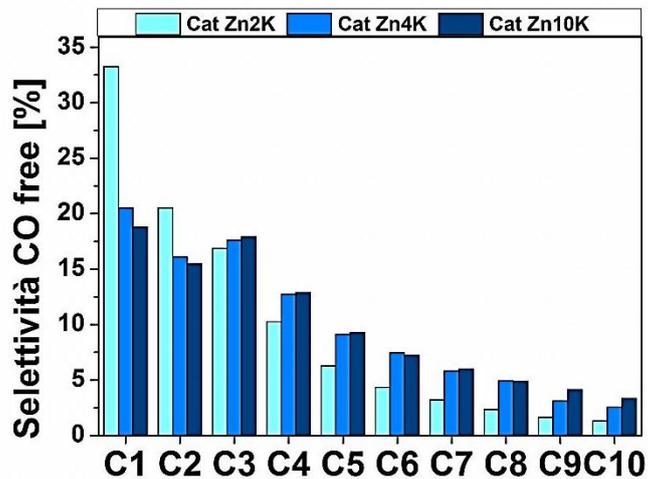


Figure 2.21: Selettività CO-free a idrocarburi per Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K.

Tale comportamento è imputabile al fatto che all'aumentare del tenore di potassio presente viene favorito il chemisorbimento della CO₂, mentre si contribuisce in senso opposto in relazione all'idrogeno, sfavorendo il chemisorbimento di quest'ultimo. L'aggiunta di potassio al catalizzatore porta infatti all'incremento del tenore di basicità che caratterizza la superficie catalitica: l'anidride carbonica, distinguendosi per carattere acido, sarà dunque particolarmente spinta ad adsorbirsi in corrispondenza di superfici ad alto contenuto alcalino [22]. In tal caso l'anidride carbonica ha un comportamento simile al monossido di carbonio nella sintesi di Fischer-Tropsch [19], nella quale è stato osservato che con l'aggiunta di potassio il calore di adsorbimento del CO aumenta e quello dell'H₂ diminuisce [3].

La promozione del chemisorbimento della CO₂, a discapito del chemisorbimento di H₂, porta ad una variazione locale del rapporto H/C. Ricordando come la reazione di terminazione della crescita delle catene carboniose di fatto sia una reazione di idrogenazione, la riduzione della capacità idrogenante che contraddistingue il sistema non può che ridurre la probabilità che avvenga una reazione di terminazione, il che rende più probabile la crescita di catena, con conseguente innalzamento del peso molecolare medio dei prodotti idrocarburi [1, 9, 22].

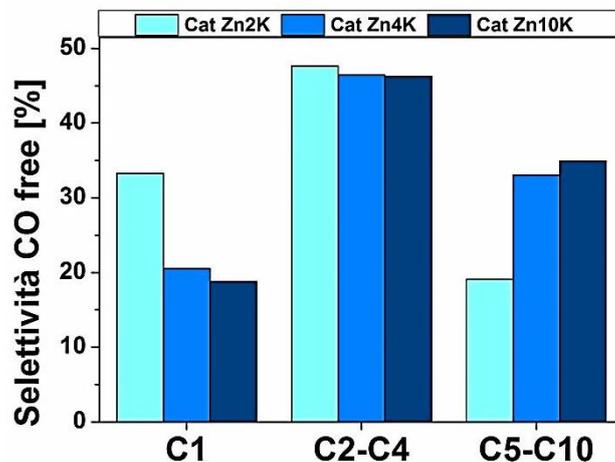


Figura 2.22: Selettività CO-free a idrocarburi raggruppati per Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K.

Ragionando “per famiglie di prodotti”, dal grafico riassuntivo in Figura 2.22 si nota come il sistema catalitico Cat Zn2K sia quello che porta all’ottenimento di una produzione di idrocarburi con peso molecolare medio inferiore, mentre il Cat10K sia quello che porta ad ottenere prodotti mediamente più pesanti.

Quando la CO₂ si chemisorbe sulla superficie del catalizzatore, la molecola tende ad attrarre elettroni dal ferro; al contrario l’idrogeno adsorbito si comporta da elettrone-donatore. Il potassio, in virtù della sua elevata basicità, è esso stesso un donatore di elettroni nei confronti degli atomi di ferro adiacenti. Ciò ha come conseguenza che la presenza di potassio tende a incentivare i legami Fe – C e inibire la formazione di legami Fe-H. Una variazione locale del rapporto H/C porta ad un aumento della probabilità di crescita della catena idrocarburica (α) e dunque ad un innalzamento della probabilità della formazione del legame C-C. L’aumento di α si nota nella differente pendenza della distribuzione Anderson-Schulz-Flory in Figura 2.23.

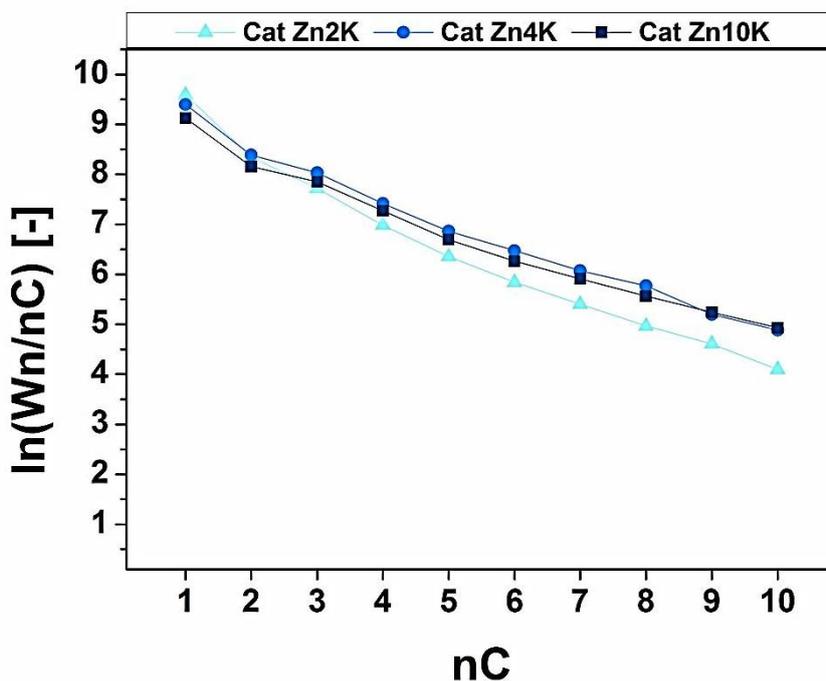


Figure 2.23: Distribuzione ASF per Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K.

Per quanto riguarda l’andamento del rapporto olefine su paraffine (Figura 1.16), si riscontra un chiaro effetto di promozione del potassio in relazione all’ottenimento di idrocarburi insaturi rispetto ad idrocarburi saturi. In linea con quanto affermato dalla letteratura [6, 15], le olefine risultano essere il prodotto primario ottenuto. La minore concentrazione di idrogeno, prima citata, in corrispondenza della superficie di catalizzatori ad alto tenore di potassio, risulta essere la condizione ottimale per la produzione di idrocarburi insaturi.

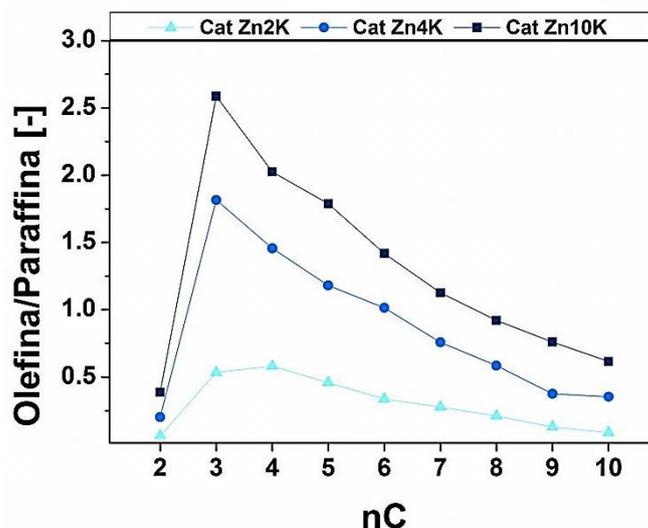


Figure 2.24: Rapporto olefina/paraffina per Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K.

12.3.2 Attività per la miscela CO/H₂/CO

A valle dello studio di reattività della CO₂ si è deciso anche di valutare come questa sia influenzata quando viene co-alimentato CO. In letteratura è noto che per i catalizzatori a base di cobalto, in presenza di CO, la CO₂ non reagisce in quanto non è in grado di adsorbirsi (adsorbimento competitivo CO/CO₂). La situazione potrebbe essere completamente diversa nel caso dei catalizzatori a base di ferro in quanto questi hanno un'attività intrinseca per la WGS-RWGS ed inoltre, nel caso dei catalizzatori preparati, la promozione con il potassio potrebbe favorire l'adsorbimento della CO₂ anche in presenza di CO e favorirne la crescita di catena. Di seguito saranno quindi riportati i risultati dell'effetto del tenore di potassio nel caso di alimentazione di una miscela CO/H₂/CO. Anche con questa miscela, come per la precedente, si sono confrontati i dati in condizioni stazionarie e in corrispondenza dei tempi di marcia di seguito riportati:

- T.o.S = 310 h → per il sistema *Cat Zn2K*
- T.o.S = 305 h → per il sistema *Cat Zn4K*
- T.o.S = 214 h → per il sistema *Cat Zn10K*

In Figura 2.25 sono riportate le conversione di CO e di CO₂ per i tre sistemi catalitici preparati.

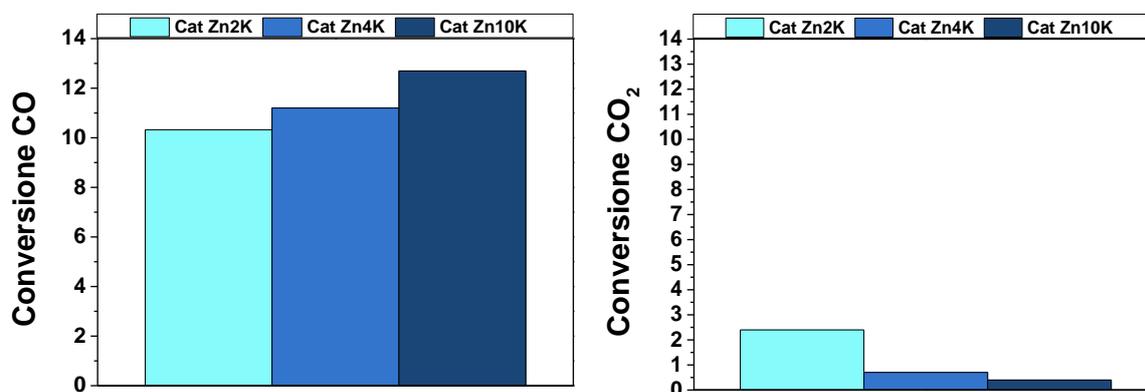


Figura 2.25: Conversione del CO (sinistra) e della CO₂ (destra) per i catalizzatori Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K.

Dai dati mostrati in Figura 2.25 è possibile osservare come l’anidride carbonica si comporti praticamente da inerte quando alimentata in presenza di CO. Ciò risulta essere in linea con i dati osservati da Gnanamani et al. [27]. La CO₂ mostra, infatti, una conversione estremamente contenuta a tutti i tenori di potassio analizzati e la sua reattività, peraltro, decresce con l’incremento del carico di K. Dunque, pare evidente che l’unico beneficio che essa introduce nel caso di coalimentazione con CO sia quello di evitare che si verifichi la reazione di Water-Gas-Shift, evitando quindi una produzione netta. Per quanto riguarda la conversione del CO si osserva come questa incrementi all’aumentare del tenore di potassio, trend già messo in evidenza nel caso della MIX1, raggiungendo una conversione del 12.7% per il sistema Cat Zn10K, la conversione di H₂ ha lo stesso trend con una conversione massima del 32% (Figura 2.26)

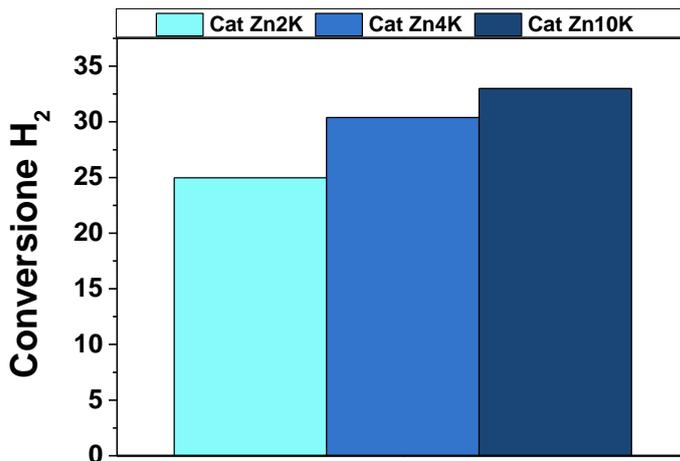


Figura 2.26: Conversione di H₂ per i catalizzatori Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K.

In Figura 2.27 è riportata la selettività per gli idrocarburi nel range C₁-C₁₀. L’effetto dell’incremento del carico di potassio in relazione alla selettività ad idrocarburi, rilevata nell’ intervallo di nostro interesse, risulta essere più contenuto in confronto a quanto riscontrato nel caso precedente di alimentazione con miscela H₂/CO₂/N₂. In linea con quanto previsto dalla letteratura [5,8,22], seppur in misura modesta, si osserva un contributo positivo del promotore alcalino nell’ottenimento di idrocarburi a peso molecolare superiore.

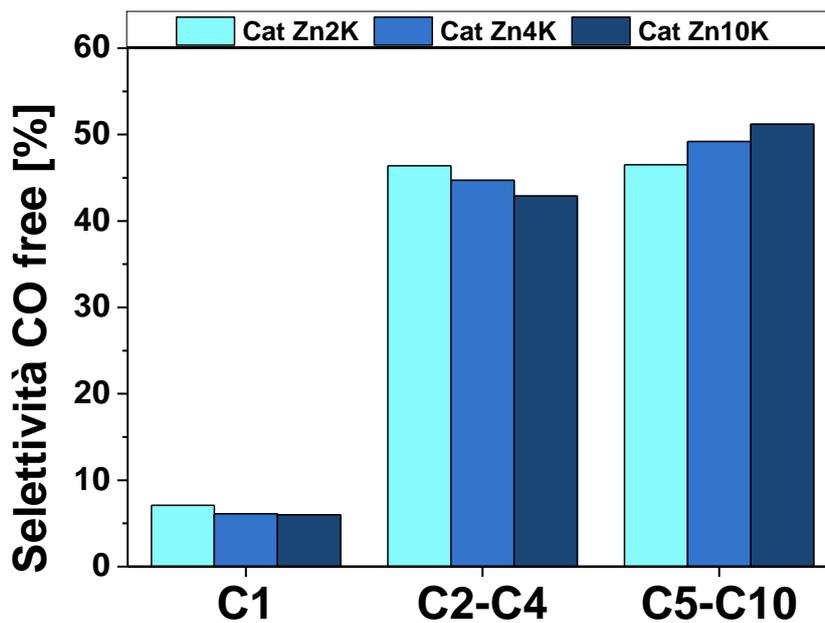


Figura 2.27: Selettività ad idrocarburi per i catalizzatori Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K.

In Figura 2.28 è riportato l'andamento del rapporto olefina/paraffina. Il rapporto O/P ha un andamento completamente differente rispetto a quello ottenuto nel caso della miscela CO₂/H₂/N₂ (Figura 2.24) ed risulta inoltre essere indipendente dal tenore di potassio. Per qualsiasi tenore di potassio il rapporto olefina-paraffina per la specie C₂ presenta il valore di massimo, l'andamento decresce poi linearmente fino alla specie C₇ in corrispondenza della quale si stabilizza ad un valore di 2.5.

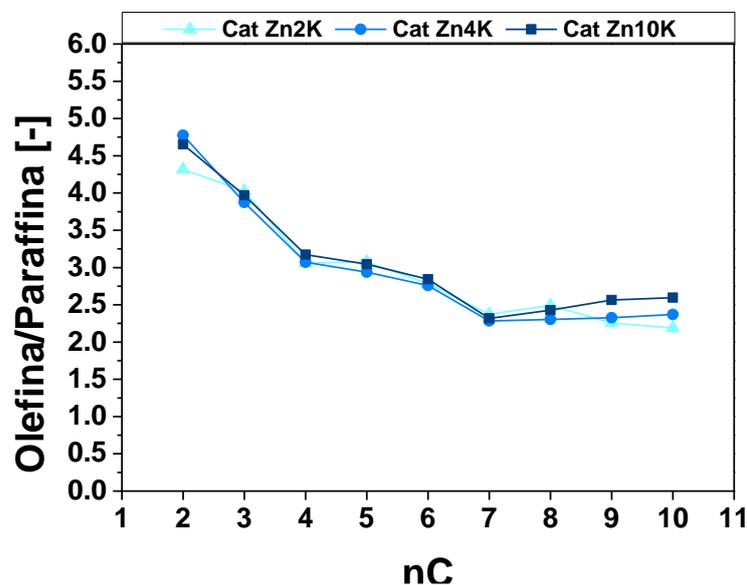


Figura 2.28: O/P per i catalizzatori Cat Zn2K, Cat Zn4K e Cat Zn10K.

12.4 Conclusioni

Dalle prove svolte è possibile notare come l'effetto della variazione del tenore di potassio all'interno di sistemi catalitici a base di ferro con alimentazione costituita da una miscela H_2/CO_2 sia:

- innalzamento del livello di attività della sintesi di Fischer-Tropsch in presenza di bassi carichi di potassio, seguito da una sua diminuzione quando si passa all'utilizzo di tenori di potassio superiori al valore di ottimo: si evidenzia come, comunque, gli effetti sulle prestazioni catalitiche in termini di attività sia di modesta entità;
- incremento della probabilità di crescita della catena idrocarburica (α), che porta a prodotti con peso molecolare medio superiore, con conseguente riduzione della quota di metano all'interno del pool di prodotti ottenuti;
- aumento della selettività ad olefine.

Gli effetti osservati in termini di selettività sono consistenti con l'ipotesi secondo cui il potassio presente in superficie favorisca l'adsorbimento di CO_2 e sfavorisca l'adsorbimento di H_2 . Tale effetto sull'adsorbimento competitivo delle due molecole altera infatti il rapporto H_2/CO_2 , diminuendolo, sfavorendo di conseguenza le reazioni di idrogenazione (terminazione di catena a paraffina), e favorendo quelle di crescita di catena.

Nel caso della miscela $H_2/CO/CO_2$ all'aumentare del carico di potassio si osserva un lieve innalzamento della conversione a CO, un incremento della selettività ad idrocarburi pesanti, mentre non si osserva alcun effetto sul rapporto olefina-paraffina. La CO_2 si comporta sostanzialmente da inerte. Va peraltro osservato che in presenza di CO_2 tutto il CO è convertito ad idrocarburi e quindi viene migliorata l'efficienza atomica del processo.

13 TASK 3

Studio del manganese come promotore strutturale alternativo allo zinco per catalizzatori a ferro preparati per co-precipitazione

Per migliorare le prestazioni dei catalizzatori a base di ferro differente promotori (elettronici o strutturali) possono essere aggiunti in fase di preparazione. Dopo aver studiato l'effetto del tenore di potassio, che è sicuramente il più interessante e più dibattuto in letteratura, si è deciso di studiare l'effetto del manganese in quanto quest'ultimo può sia influenzare la struttura sia essendo anche un promotore elettronico alterare gli adsorbimenti di H₂ e CO e CO₂. Sia lo zinco [7] che il manganese [9] sono stati impiegati con successo in studi di letteratura per la reazione di Fischer-Tropsch. In questo task è stato studiato l'effetto del manganese e dello zinco per miscele contenenti CO₂.

Si precisa che in tutte le figure che seguono sono stati utilizzati colori differenti per distinguere i due catalizzatori, in particolare:

- *Cat Zn4K*, colore azzurro;
- *Cat Mn4K*, colore arancione.

13.1 Preparazione

Il catalizzatore promosso con il manganese è stato preparato con la stessa procedura riportata nel Task 2 sostituendo nella co-precipitazione lo zinco con del nitrato di manganese (Zn(NO₃)₂·6H₂O vs Mn(NO₃)₂·4H₂O). In Figura 3.1 è riportato lo schema della procedura di preparazione. Per entrambi i campioni, le quantità atomiche relative tra il promotore e il ferro sono rimaste costanti e pari a 1/10. Dopo una prima calcinazione, i catalizzatori sono stati impregnati con la stessa quantità atomica relativa di rame e potassio.

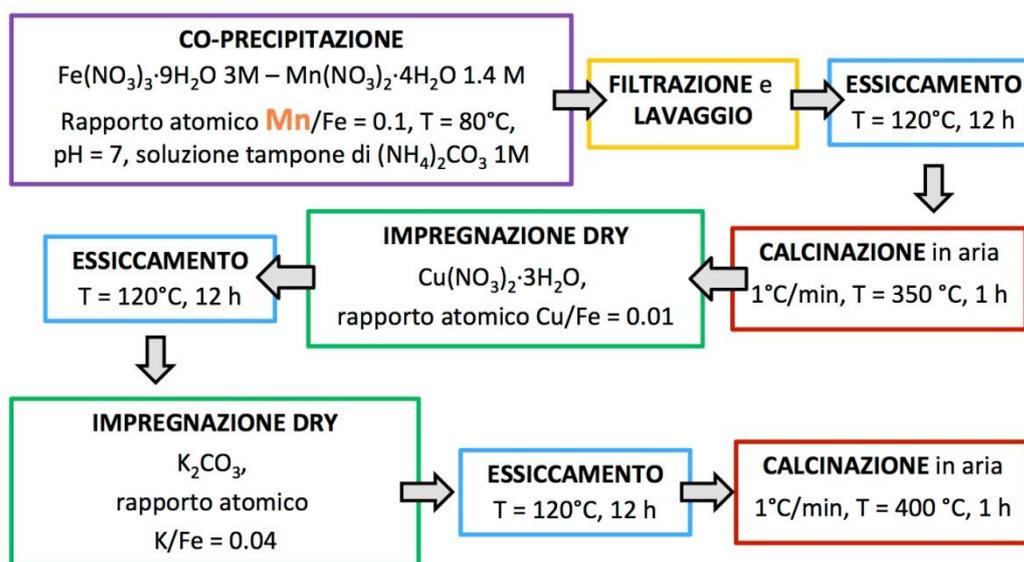


Figura 3.1: Procedura di preparazione per i Cat Mn4K.

13.2 Caratterizzazione

I catalizzatori preparati sono stati sottoposti ad una caratterizzazione fondamentale per studiare l'effetto del manganese sulla morfologia, struttura e riducibilità del catalizzatore, oltre che l'effetto durante la fase di attivazione/carburazione andando a monitorare i gas in uscita e calcolando un bilancio al carbonio al fine di stimare la quantità di quest'ultimo che si è depositata sulla superficie del sistema catalitico.

13.2.1 Analisi morfologica

I risultati delle analisi morfologiche (analisi BET) sono riportati in Tabella 3.1, sia per i precursori (ovvero per i co-precipitati Fe/Zn e Fe/Mn non ancora impregnati con Cu e K), sia per i catalizzatori stessi.

Tabella 3.1: Proprietà morfologiche dei precursori e dei catalizzatori promossi con manganese e zinco

	Area superficiale [m ² /g]	Volume poroso [cm ³ /g]	Diametro medio del poro [Å]
Prec Zn4K	161	0.26	54
Prec Mn4K	164	0.28	55
Cat Zn4K	114	0.25	66
Cat Mn4K	129	0.26	63

Si nota come le proprietà morfologiche siano scarsamente influenzate dalla sostituzione dello zinco con il manganese. Il precursore del campione Fe/Mn presenta un'area superficiale leggermente maggiore rispetto ai campioni Fe/Zn, ma volume poroso e diametro del poro in linea con essi. Da questi risultati si può dedurre che la sostituzione del manganese con lo zinco non ha alcun effetto sull'area superficiale e sulla distribuzione porosa almeno per quanto riguarda il precursore, contrariamente il catalizzatore contenente il manganese presenta un'area superficiale superiore rispetto al corrispettivo promosso con lo zinco, questo potrebbe essere dovuto ad una migliore dispersione del rame e/o potassio in presenza del manganese. In Figura 3.3 sono riportate le distribuzioni porose per i catalizzatori finali.

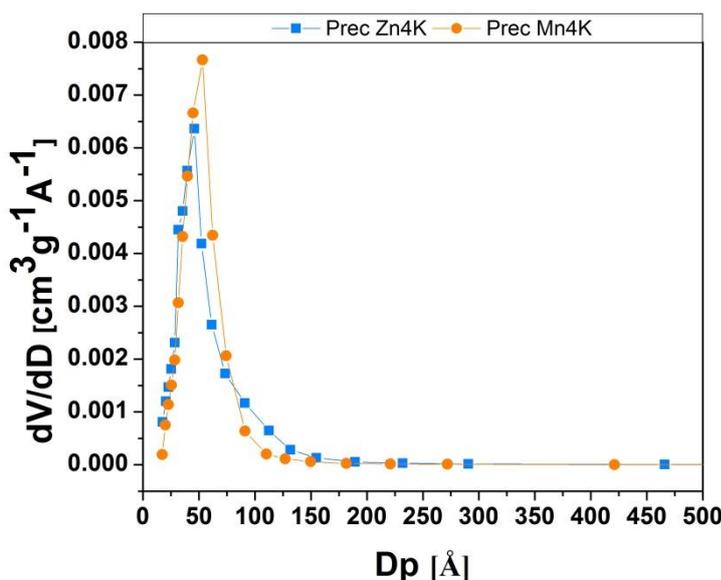


Figura 3.2: Distribuzione porosa per Prec Zn4K e Prec Mn4K.

In entrambi i casi, inoltre, si nota come l'impregnazione con Cu e K porti ad una diminuzione dell'area superficiale e ad un aumento del diametro dei pori medio, il che suggerisce una perdita di una parte dei pori più piccoli a seguito del processo di impregnazione.

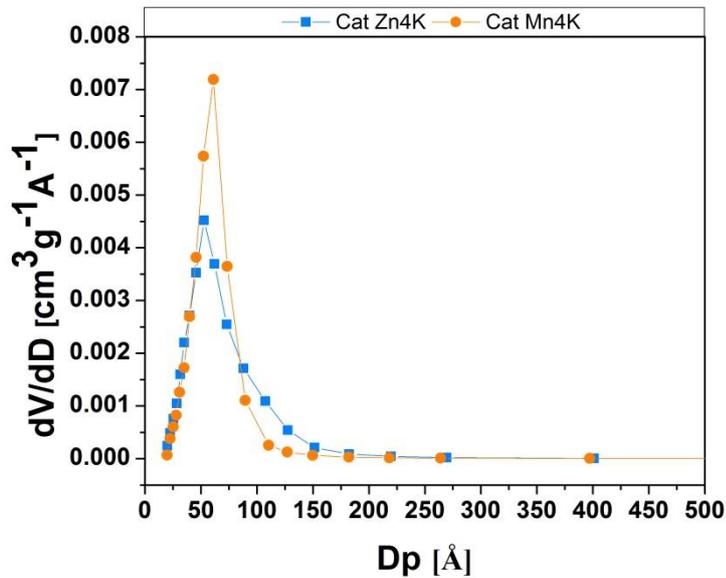


Figura 3.3: Distribuzione porosa per Cat Zn4K e Cat Mn4K.

13.2.2 Analisi XRD

Gli spettri delle analisi XRD dei due sistemi catalitici sono riportati a confronto in Figura 3.4.

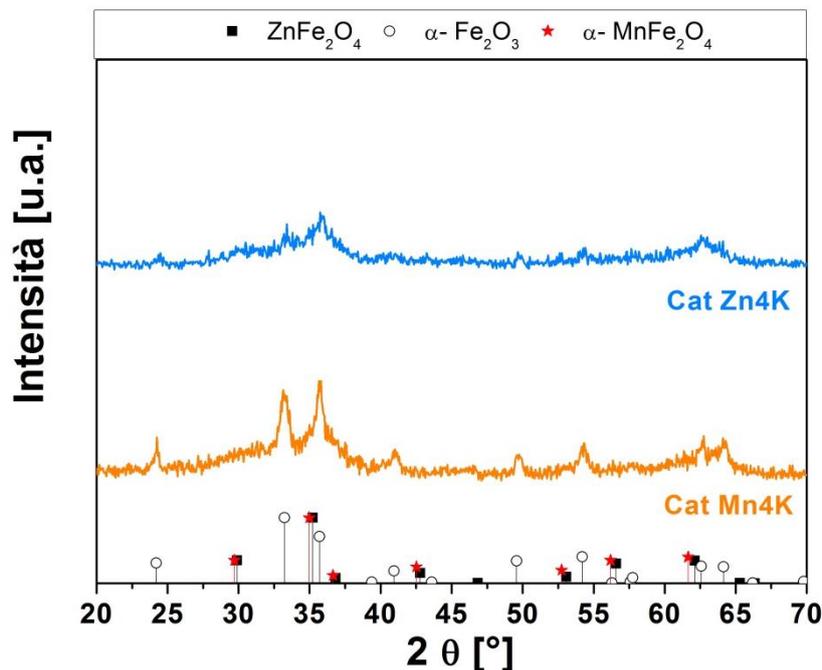


Figura 3.4: XRD dei catalizzatori Cat Zn4K e Cat Mn4K

Confrontando gli spettri XRD, si nota una maggior cristallinità del campione Cat Mn4K, dovuta principalmente alla fase ematite. A differenza di quanto accade per il campione Cat Zn4K, nel quale si osserva la presenza di ossidi misti di ferro e zinco con struttura a spinello, non si riscontra, invece, la presenza di fase spinello MnFe_2O_3 . Questo non significa che la specie spinello non sia presente, ma indica che tale specie, ove presente, potrebbe avere una struttura microcristallina/amorfa.

13.2.3 Analisi TPR- H_2

In Figura 3.5 sono rappresentati i profili di consumo di H₂ in programmata di temperatura. Si nota come le due riduzioni sono simili con un primo picco che si sviluppa in un range di temperatura compreso fra i 250°C e i 350°C e un secondo a una temperatura tra 400°C e 700°C. In maniera analoga al Cat Zn4K, la riduzione del Cat Mn4K avviene in due step successivi ($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$) e, ogni step è sostanzialmente completo indipendentemente dal precursore strutturale utilizzato. Il primo step avviene a temperature leggermente superiori, mentre il secondo a temperature leggermente inferiori.

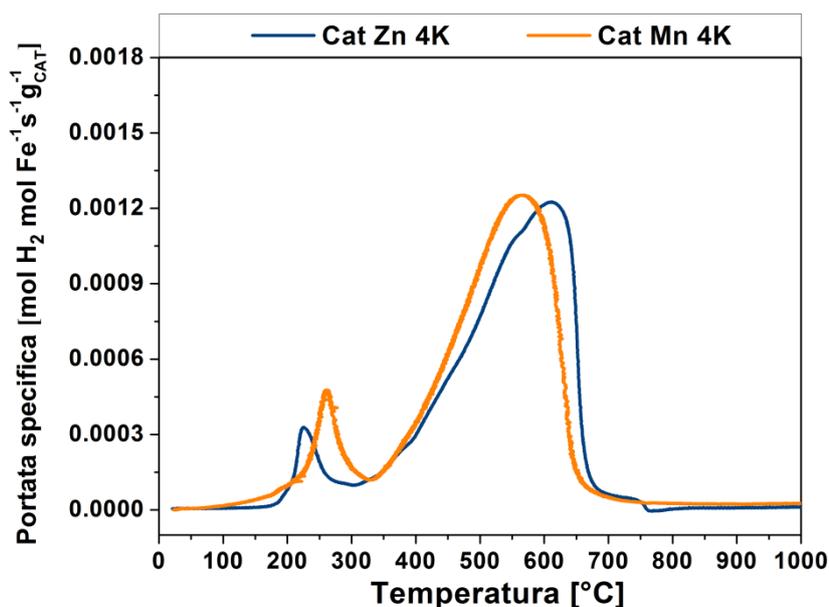


Figura 3.5: TPR-H₂ dei campioni Cat Zn4K e Cat Mn4K.

Interessante è osservare che il primo picco di riduzione osservato per il catalizzatore promosso con manganese è apparentemente meno complesso di quello osservato nel sistema ferro zinco. Questo fatto potrebbe confermare l'assenza di uno spinello misto ferro-manganese.

13.3 Attivazione dei catalizzatori

In Figura 3.6 è riportato un confronto dell'andamento delle portate in uscita dal reattore in fase di attivazione, corredate dal bilancio atomico sulla specie carbonio.

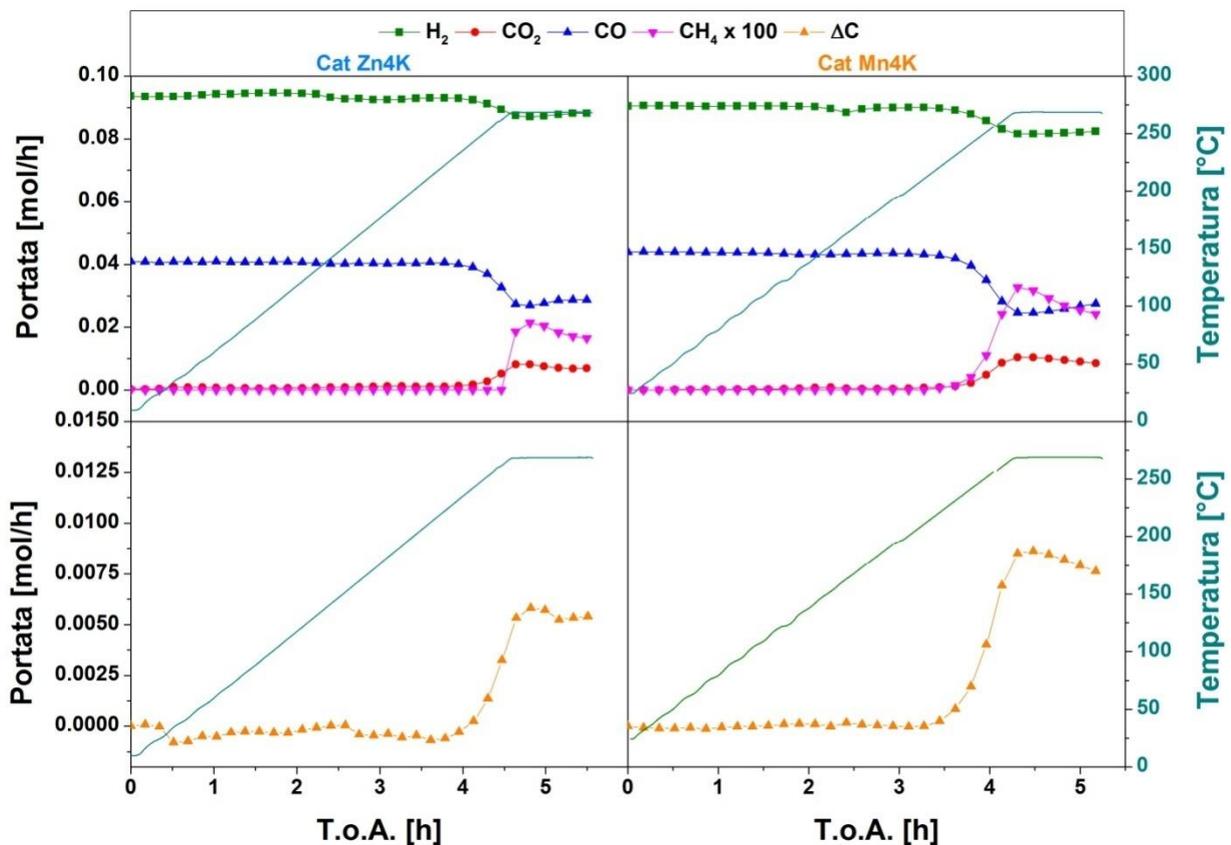


Figura 3.6: Andamento delle portate in uscita dal reattore in fase di attivazione e bilancio al carbonio per Cat Zn4K e Cat Mn4K.

Dalla Figura 3.6 si evince come per il Cat Mn4K si abbia un maggiore deposito di carbonio superficiale rispetto al campione promosso con Zn. Si sottolinea tuttavia come i dati a disposizione non permettano di discernere fra la specie attiva carburo e eventuali specie disattivanti coke-like. In tal senso si comprende come l'entità dei depositi non possa essere considerata a priori un'indicazione univoca della reattività del sistema.

A valle della procedura di attivazione del catalizzatore ha inizio la fase di start-up che porta l'impianto in condizioni di marcia. I dati che verranno di seguito riportati si riferiscono ai valori di conversione registrati a partire dal raggiungimento della pressione di marcia, convenzionalmente fatto coincidere con l'inizio dell'attività catalitica (T.o.S = 0).

13.4 Test di attività catalitica

Anche nel caso del Cat Mn4K, il sistema catalitico è stato trattato in syngas con rapporto volumetrico tra i reagenti pari a 2 fino al raggiungimento delle condizioni stazionarie e, solo in seguito, è stata modificata la composizione della corrente di alimentazione. Le miscele impiegate sono le medesime descritte nel Task 2 in relazione ai test catalitici dei catalizzatori Fe/Zn.

In Figura 3.7 è riportato l'andamento della conversione dell'anidride alimentata in miscela con l'idrogeno, in funzione del tempo di marcia.

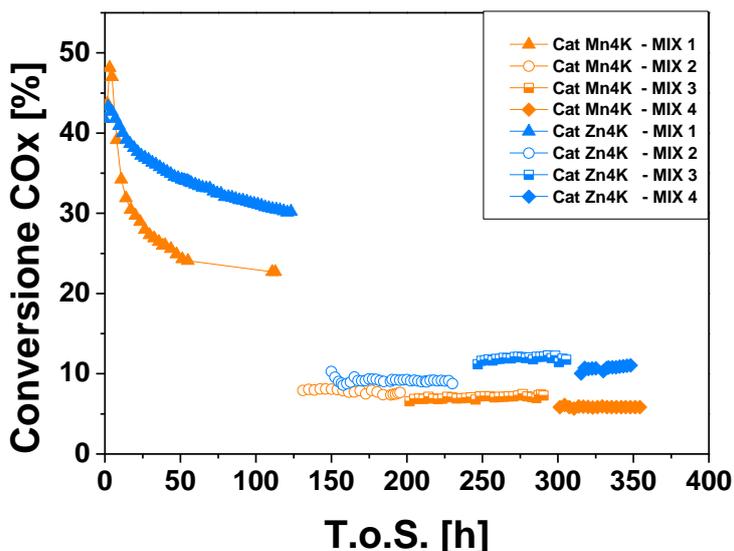


Figura 3.7: Andamento della conversione COx per i Cat Mn4K e Cat Zn4K al variare delle miscele di alimentazione.

Nelle primissime ore di marcia il campione promosso con manganese è leggermente più attivo di quello promosso con zinco (48.2% vs. 43.7%). Tuttavia, la velocità di disattivazione del catalizzatore contenente manganese è significativamente maggiore di quella riscontrata con il campione Fe-Zn-Cu-K. Come risultato, dopo le prime 20 ore di marcia, il campione contenente manganese risulta meno attivo del campione contenente zinco. Di seguito saranno riportati i dati di conversione e di selettività al variare delle miscele di alimentazione.

13.4.1 Attività con miscela CO₂/N₂/H₂

I dati di attività catalitica per i due sistemi trattati sono stati raccolti in corrispondenza dei seguenti tempi di marcia (Figura 3.8):

- T.o.S = 178 h → per il sistema *Cat Zn4K*
- T.o.S = 185 h → per il sistema *Cat Mn4K*

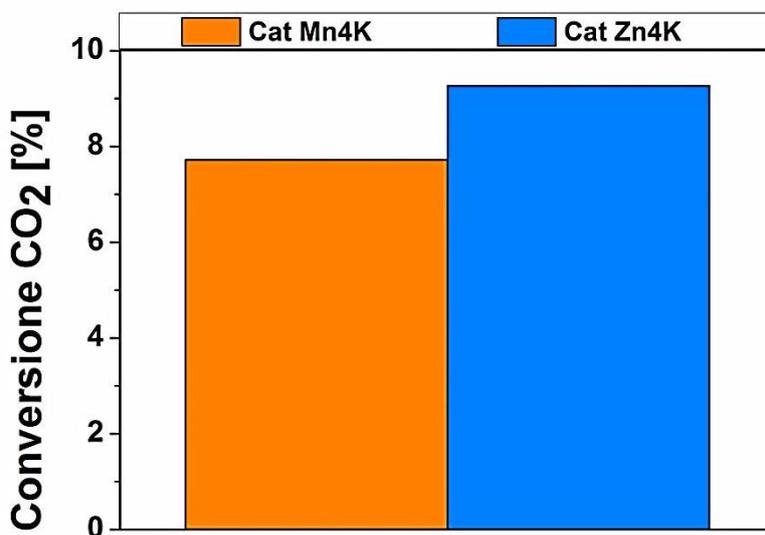


Figura 3.8: Conversione di CO₂ per Cat Zn4K e Cat Mn4K.

La Figura 3.8 mostra come la conversione di CO₂ diminuisca di un fattore 1/6 cambiando il promotore strutturale da Zn a Mn. Questo dato sperimentale è confrontabile con la letteratura [28]. Prasad et al. [17] propongono che la minore quantità catalitica dei sistemi promossi con manganese sia dovuta alla diversa quantità di CO₂ adsorbita nei catalizzatori promossi con Mn rispetto a quelli promossi con Zn. Ad ogni modo comportamento analogo è riscontrabile nella classica sintesi di Fischer-Tropsch da syngas [9].

Dopo aver analizzato l'effetto del manganese sulla conversione, si è cercato di capire se ci fosse qualche effetto sulle selettività ai prodotti. In Figura 3.9 è riportato l'andamento della selettività a CO per entrambi i catalizzatori. Per quanto riguarda la selettività riscontrata nei confronti del monossido di carbonio, si rileva come il campione promosso con manganese sia significativamente più selettivo a CO di quanto non lo sia il campione promosso con zinco. La quantità di CO prodotta, rispetto a quella di CO₂ convertita, risulta essere raddoppiata confrontando Cat Mn4K con Cat Zn4K indice di una maggiore attività della reazione di Reverse Water Gas Shift rispetto alla sintesi di Fischer-Tropsch. L'aumento così marcato della selettività a CO è riscontrato anche in letteratura [17].

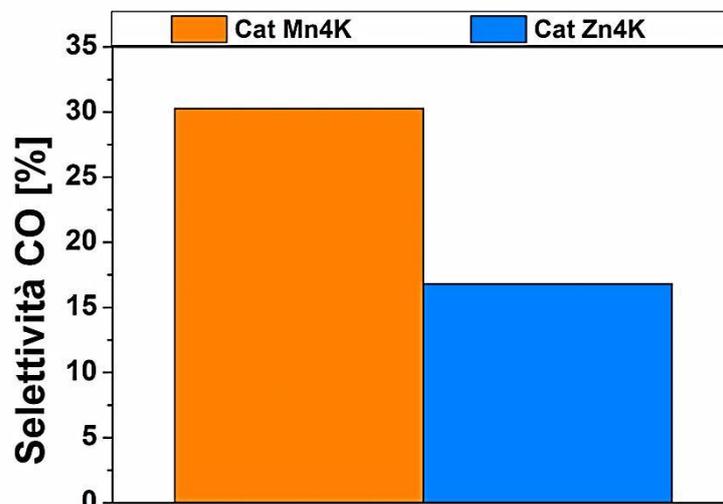


Figura 3.9: Selettività a CO per Cat Zn4K e Cat Mn4K.

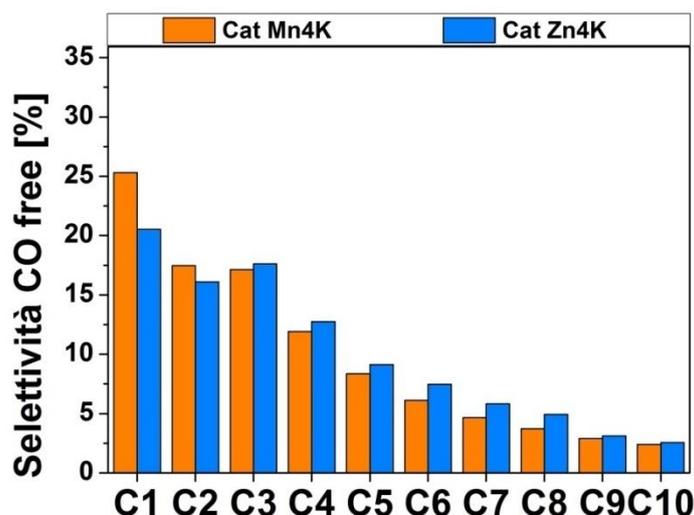


Figura 3.10: Selettività CO-free a idrocarburi per Cat Zn4K e Cat Mn4K.

Analizzando la selettività dei due catalizzatori a idrocarburi, nell'intervallo (C₁ – C₁₀), si notano alcune differenze. In Figura 3.10, si osserva come Cat Zn4K presenta selettività maggiori per gli idrocarburi C₃-C₁₀ rispetto a Cat Mn4K, mentre trend opposto si ha per la selettività a metano e a C₂ (termine comprensivi del

contributo sia paraffinico che olefinico). Le variazioni sono comunque contenute, come riporta la letteratura [28].

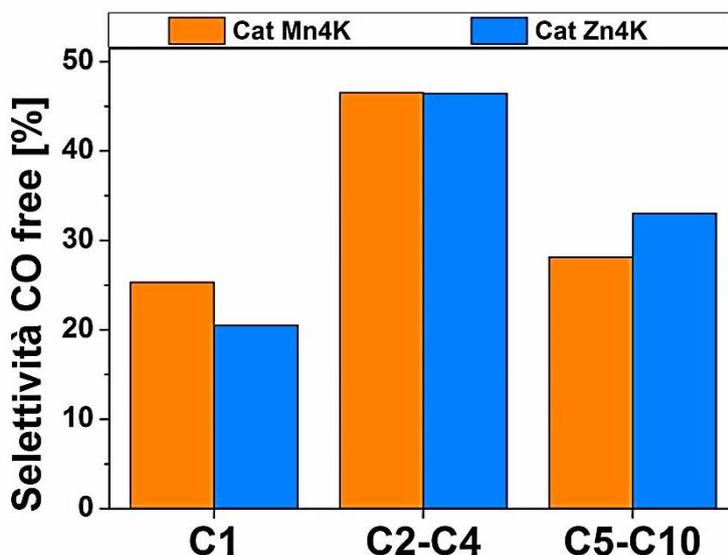


Figura 3.11: Selettività CO-free a idrocarburi per Cat Zn4K e Cat Mn4K.

Ragionando per famiglie di prodotti (Figura 3.11), in base alla lunghezza di catena, si nota come le selettività totali nel range C₂-C₄ rimangono invariate, in quanto le variazioni positive del termine C₂ sono compensate dal termine C₄. Cambiano invece le selettività a metano e a idrocarburi con peso molecolare superiore. Si noti comunque come poco meno della metà del pool dei prodotti idrocarburi ispezionati è costituito dal gruppo C₂-C₄ [29].

Differenze sostanziali per i due catalizzatori si hanno nell'andamento del rapporto olefina su paraffina rispetto al numero di carbonio, riportato in Figura 3.12.

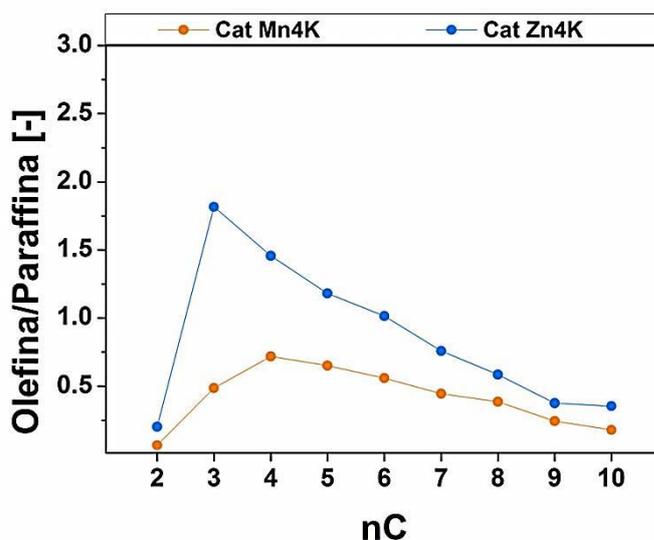


Figura 3.12: Rapporto olefina/paraffina per Cat Zn4K e Cat Mn4K.

Si nota come i prodotti principali di Cat Mn4K siano idrocarburi saturi in quanto il rapporto olefina/paraffina è inferiore all'unità per tutti gli idrocarburi C₂-C₁₀. Riteniamo che i risultati raccolti con il catalizzatore Fe-Mn-Cu-K possano essere il risultato di una non omogenea distribuzione del potassio in superficie o di un'interazione tra il potassio superficiale con il manganese in struttura.

In altre parole sembrerebbe che il potassio sia “meno efficace” nel promuovere la crescita di catena quando è depositato sui sistemi Fe-Mn rispetto a quanto accade nei sistemi Fe-Zn. Riteniamo che questa minore efficienza potrebbe essere il risultato di effetti elettronici oppure una minore dispersione del K sul supporto Fe-Mn. Per poter verificare quest’ultima ipotesi, sarebbe necessaria un’accurata analisi della superficie catalitica tramite microscopia a scansione elettronica (SEM), ma questo va al di là dell’obiettivo di questo lavoro. Non va inoltre dimenticato che il ruolo del manganese e dello zinco non è solo di promotore strutturale, ma anche elettronico: la differente selettività dei due catalizzatori potrebbe essere causata dalla diversa basicità della superficie catalitica nei due sistemi studiati [17].

Confrontando la Figura 3.12 con la Fig.2.24 si nota come l’andamento di Cat Mn4K sia molto simile a quello di Cat Zn2K. Quest’andamento indica una minore basicità complessiva superficiale: in queste condizioni si ha una maggior permanenza della specie olefinica dalla superficie del catalizzatore, che viene saturata dall’idrogeno.

13.4.2 Attività con miscela CO/N₂/H₂

Nel caso della miscela CO₂/H₂/N₂ il manganese non ha alcun effetto benefico né sulla conversione né sulla selettività ad idrocarburi pesanti. Si è quindi investigato l’effetto del manganese con una miscela CO/H₂/N₂. In Figura 3.13 sono riportati i risultati di conversione rispettivamente per CO e H₂.

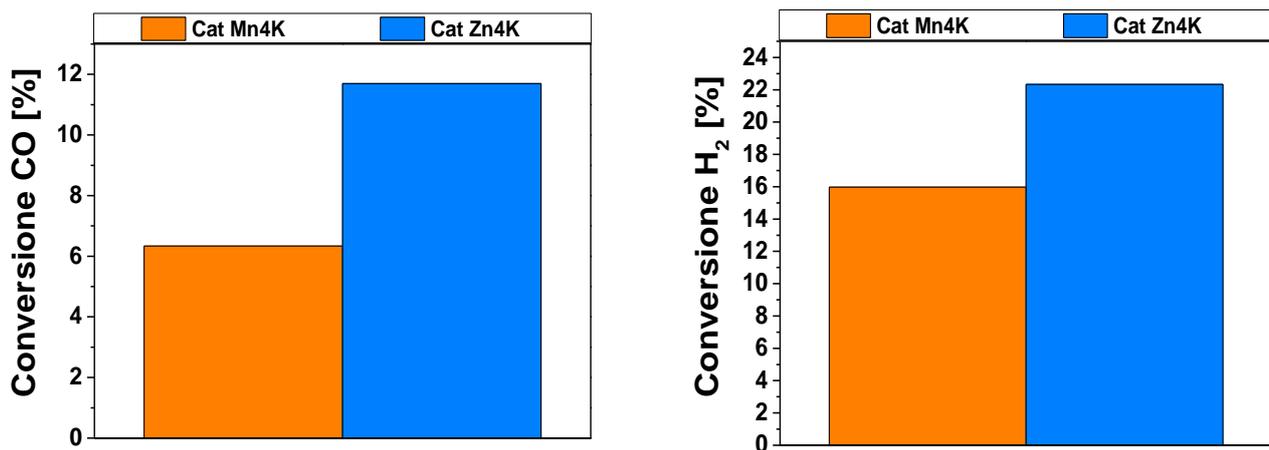


Figura 3.13: Conversione di CO (sinistra) e H₂(destra) per Cat Zn4K e Cat Mn4K.

Si osserva che il manganese anche nel caso nel syngas non abbia alcun effetto benefico, la conversione di CO è circa la metà rispetto a quella ottenuta per il sistema promosso con lo zinco, così come la conversione di H₂ che risulta essere 22% per il Cat Zn4K e 16% Cat Mn4K. Oltre alla conversione sono anche riportati i risultati della selettività ai prodotti desiderati (Figura 3.14). Si osserva che la selettività a CO₂ sia inferiore per il Cat Mn4K, questo è anche correlato ad una minore attività, mentre per quanto riguarda la selettività ad idrocarburi si nota come il catalizzatore promosso con il manganese sia più elevata la selettività a metano, mentre diminuisca quella ad idrocarburi C₅-C₁₀. Questi risultati suggeriscono che una condizione più idrogenante (rapporto H/C superficiale più elevato) sussista nel caso del manganese. Il trend del rapporto olefina-paraffina per il sistema Cat Zn4K ha un massimo in corrispondenza della specie C₂ (4.75) che poi diminuisce fino ad un valore 2.5. Nel caso del sistema Cat Mn4K il rapporto olefina-paraffina ha un massimo in corrispondenza della specie C₃ (3.25), che poi diminuisce progressivamente fino a 1.5. Se si confrontano i due sistemi si osserva che il sistema contenete manganese ha un minor contenuto olefinico, questo comportamento è sempre associato ad un maggior rapporto H/C sulla superficie del catalizzatore.

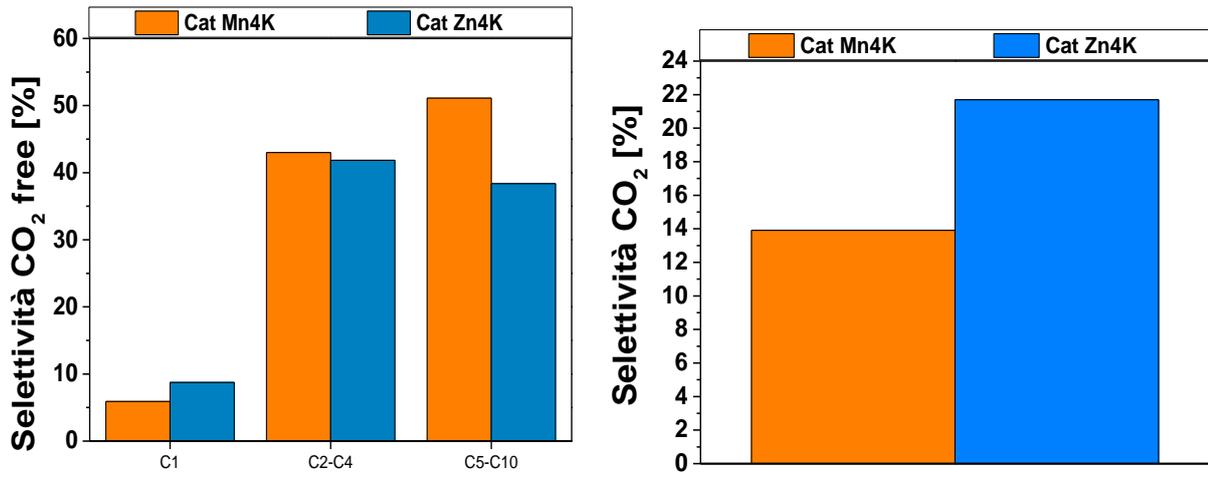


Figura 3.14: Selettività a CO₂ ed ad idrocarburi per i Cat2 Mn 4K e il Cat Zn4K.

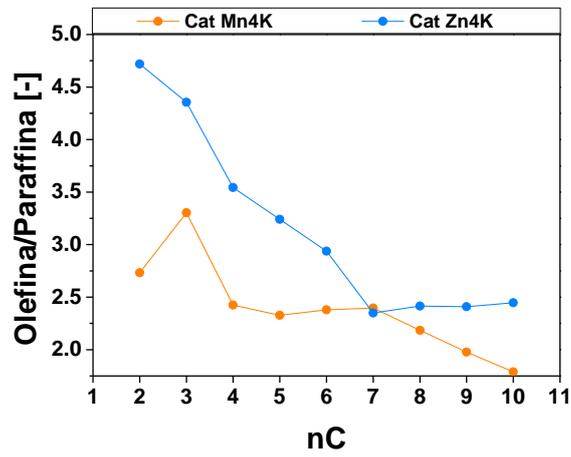


Figura 3.15: Selettività a CO₂ ed ad idrocarburi per i Cat2 Mn 4K e il Cat Zn4K.

14 Conclusioni

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

- ✓ Ad alti carichi di potassio l'interazione tra l'ossido di ferro e il potassio, sfavorisce l'adsorbimento dell'idrogeno diminuendo la riducibilità del sistema; al tempo stesso viene favorito l'adsorbimento del CO, che determina una maggiore quantità di carburi/specie carboniose depositate sulla superficie catalitica sia un innalzamento delle temperature a cui iniziano a formarsi tale specie.
- ✓ In presenza di miscele CO₂/H₂ il potassio presente in superficie favorisca l'adsorbimento di CO₂ e sfavorisca l'adsorbimento di H₂ determinando un andamento ad ottimo della conversione di CO₂, incremento della selettività ad idrocarburi C₅-C₁₀ ed un incremento delle olefine.
- ✓ In presenza di miscele CO₂/H₂/CO incrementando il tenore di potassio incrementa la conversione di CO, mentre incrementa solo lievemente la selettività ad idrocarburi C₅-C₁₀, non si riscontra nessun effetto nell'andamento del rapporto olefina-paraffina.
- ✓ La presenza del promotore zinco rispetto al manganese diminuisce il rapporto H/C sulla superficie del catalizzatore sfavorendo le reazioni di idrogenazione.

15 Riferimenti bibliografici

- [1] D. B. Bukur, D. Mukesh, and S. A. Patel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 29 (1990), pp. 194-204.
- [2] Kolbel, H. Kalium als Struktureller und Energetischer Promotor in Eisenkatalysatoren - In Actes du Deuxieme Congres Znternational de Catalyse; Techn p: Paris, 1960; Vol. 11, pp 2075-2099
- [3] M.E. Dry, T. Shingles, L. Boshoff, G.J. Oosthuizen, *J. Catal.*, vol. 15 (1969), pp. 190-199.
- [4] J. Benziger, R. Madix, R. - The Effects of Carbon, Oxygen, Sulfur and Potassium adlayers on CO and Hz adsorption on Fe (100). *Surf. S C ~19. 8 0, 94*, 119-153.
- [5] H. Arakaw; A.T. Bell, *Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 22 (1983), pp. 97-103.
- [6] M.D. Lee, J. F. Lee and C. S. Chang , *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 62 (1989), pp. 2756-2758.
- [7] S. Li, A. Li, S. Krishnamoorthy, E. Iglesia, *Catal. Lett.*, vol. 77 (2001), pp. 197-205.
- [8] H. Wan, B. Wu, C. Zhang, H. Xiang, and Y. Li, *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 283 (2008), pp. 33-42.
- [9] N. Lohitharn and J. G. Goodwin, *J. Catal.*, vol. 260 (2008) pp. 7-16.
- [10] M. J. Tiernan, P. a. Barnes, and G. M. B. Parkes, *J. Phys. Chem. B*, vol. 105 (2001), pp. 220-228.
- [11] J. O. Edstrom, *J. Iron Steel Inst.*, vol. 175 (1953), pp. 289-304.
- [12] O. J. Wimmers, P. Arnoldy, and J. A. Moulijn, *J. Phys. Chem.*, vol. 90 (1986), pp. 1331-1337.
- [13] M. Sastri, R. Viswanath, and B. Viswanathan, vol. 7 (1982), pp. 951-955.
- [14] J. F. Shultz, W. K. Hall, B. Seligman, and R. B. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77 (1955), pp. 213-221.
- [15] P. H. Choi, K.-W. Jun, S.-J. Lee, M.-J. Choi, and K.-W. Lee, *Catal. Letters*, vol. 40 (1996), pp. 115-118.
- [16] J. Lee, W. Chern, M. Lee, and T. Dong, *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 70 (1992), pp. 511-515.
- [17] P. S. Sai Prasad, J. W. Bae, K.-W. Jun, and K.-W. Lee, *Catal. Surv. from Asia*, vol. 12 (2008), pp. 170-183.
- [18] M. D. Shroff and A. K. Datye, *Catal. Letters*, vol. 37 (1996), pp. 101-106.
- [19] W. D. Mross, "Alkali Doping in Heterogeneous Catalysis," *Catal. Rev.*, vol. 25 (1983), pp. 591-637.
- [20] M. E. Dry and G. J. Oosthuizen, *J. Catal. (1968)*, pp. 18-24, 1968.
- [21] J. Zhang, L. Ma, S. Fan, T.-S. Zhao, and Y. Sun, *Fuel*, vol. 109 (2013), pp. 116-123.
- [22] D. G. Miller and M. Moskovits, *J. Phys. Chem.*, vol. 92 (1988), pp. 6081-6085.
- [23] H. P. Bonzel and H. J. Krebs, *Surf. Sci.*, vol. 109 (1981), pp. L527-L531.
- [24] M. E. Dry, *Catal. Today*, vol. 71 (2002), pp. 227-241.

[25] R. A. Dictor and A. T. Bell, *J. Catal.*, vol. 97 (1986), pp. 121–136.

[26] T. J. Donnelly and C. N. Satterfield, *Appl*, vol. 52 (1989), pp. 93–114.

[27] M. K. Gnanamani, W. D. Shafer, D. E. Sparks, B. H. Davis, *Catal. Commun.*, vol. 12 (2011), pp. 936-939.

[28] S.S. Nam, S.-J. Lee, H. Kim, K.-W. Jun, M.-J. Choi, and K.-W. Lee, *Energy Convers.*, vol. 38 (1997), pp. 397–402.

[29] Z. Tao, Y. Yang, C. Zhang, T. Li, M. Ding, H. Xiang, and Y. Li, *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 16 (2007), pp. 278–285.

Presentazione del laboratorio di catalisi e processi catalitici (LCCP)

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

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

The LCCP was established in the Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering in early '70, under the guide of professor Pio Forzatti. More than 40 people work currently at LCCP, comprising 5 full professors, 1 associate professors, 5 assistant professors, 3 post-doc researchers, 10 PhD students, 20 students involved in master or bachelor thesis activities, 2 dedicated technical and administrative personnel and 1 temporary laboratory assistant.

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

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

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

The **LCCP** developed a comprehensive multidisciplinary multiscale approach for the study of catalytic reactions. This approach starts from the control of the catalyst properties at the nanoscale level (active

sites and porosity) achieved by adequate preparation and characterization techniques (morphological, structural, bulk and surface physico-chemical characterization) and combines such control with surface reactivity/mechanism/kinetics studies performed under steady state and transient conditions. To obtain a more comprehensive and complementary picture such investigations are coupled with surface characterization by ex-situ and in-situ techniques at a molecular level performed through collaboration with other research groups with specific expertise.

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

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

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

1. Catalytic combustion of methane
2. Hydrogen production for fuel cell applications by catalytic partial oxidation of hydrocarbons
3. Fischer-Tropsch synthesis
4. Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH_3

5. NO_x Storage-Reduction in vehicles
6. Combined Soot Combustion and NO_x Removal
7. Process intensification and sustainability
8. Hydrogen production via water splitting and Hydrogen Utilization in Solid Oxide Fuel Cells