



Ricerca di Sistema elettrico

Utilizzo della CO₂ per produzione di combustibili

Vincenzo Barbarossa, Rosanna Viscardi

UTILIZZO DELLA CO₂ PER PRODUZIONE DI COMBUSTIBILI

Vincenzo Barbarossa, Rosanna Viscardi (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di Energia Elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta da combustibili fossili

Obiettivo: Utilizzo della CO₂ per produzione di combustibili

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

Indice

| | |
|--|---|
| SOMMARIO..... | 4 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 5 |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI..... | 5 |
| 2.1 COMPLETAMENTO ATTIVITÀ DI METANAZIONE SU IMPIANTO FENICE | 5 |

Sommario

La presente relazione finale riporta i risultati del lavoro svolto nell'ambito del progetto riportato in oggetto. In particolare, il lavoro sperimentale condotto presso il Centro Ricerche ENEA Casaccia ha riguardato il completamento dell'attività di metanazione sull'impianto FENICE che consente di trattare fino a 200 NL/h di CO₂ e di ottenere una equivalente quantità di metano. I risultati ottenuti mostrano che l'impianto dimostrativo ha le stesse ottime performance di quello da laboratorio con rese di conversione superiori al 90%. Inoltre, nello stesso impianto, utilizzando opportuni catalizzatori, si può produrre anche metanolo e dimetil-etero (DME), combustibili alternativi per autoveicoli, dal basso impatto ambientale. Nel presente report saranno riportati i risultati sperimentali introduttivi all'attività, ottenuti su un piccolo sistema in scala laboratorio. In particolare si è iniziato lo studio della fase di disidratazione del metanolo, attività propedeutica alla produzione diretta (one step process) di dimetil-etero da miscele CO₂/H₂.

1 Introduzione

L'utilizzo della CO₂ come materiale di partenza per la sintesi di prodotti chimici di base e di combustibili può rappresentare un importante contributo al riciclo del carbonio. I risultati ottenuti dall'ENEA, inerenti al processo di metanazione sull'impianto FENICE, si inquadrano in un contesto scientifico e tecnologico di rilevanza strategica e di straordinaria attualità. Si concretizza infatti la possibilità di utilizzo della CO₂ come materia prima per la produzione di combustibili alternativi attraverso la realizzazione di un ciclo chiuso, caratterizzato da emissioni in atmosfera di CO₂ nulle. Dopo aver concentrato in questi anni il nostro interesse sulla produzione di metano in considerazione della grande diffusione di questo combustibile nel nostro paese, la nostra attività di ricerca si sposta sulla conversione di CO₂ in metanolo e dimetil-etero (DME). Queste due molecole rappresentano dei combustibili alternativi sia per l'autotrazione che per l'uso domestico. L'idea è quella di abbandonare gli attuali processi industriali, basati sulla conversione del monossido di carbonio, per ottenere invece metanolo attraverso nuovi catalizzatori di sintesi, sfruttando l'idrogenazione dell'anidride carbonica. Il dimetil-etero (DME), rappresenta un attraente combustibile sintetico multi-uso (autotrazione, celle a combustibile, riscaldamento domestico, etc.), alternativo al gasolio, caratterizzato da una elevata efficienza termica e da emissioni molto ridotte di PM10. Attualmente, il DME è prodotto dal Gas Naturale attraverso un processo industriale che comprende a) la generazione di syngas; b) la sintesi di metanolo; c) la disidratazione di metanolo a DME.

Le attività sperimentali svolte nel seguente progetto hanno lo scopo di raccogliere dati ed elementi utili alla produzione diretta (one step process) di dimetil-etero da miscele CO₂/H₂ e all'allestimento di un impianto di laboratorio che permetta di acquisire le necessarie competenze per la progettazione di un impianto di scala maggiore. Il primo step del nostro lavoro sperimentale riguarderà lo studio dell'attività di vari catalizzatori nella reazione di disidratazione del metanolo.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Completamento attività di metanazione su impianto FENICE

L'attività riportata nel report per il PAR 2013 relativo alla precedente annualità, ha documentato l'efficacia del sistema catalitico da noi individuato, anche sull'impianto dimostrativo FENICE. Le rese di conversione riportate non raggiungevano però i valori riscontrati durante la sperimentazione sul piccolo sistema da laboratorio. Su FENICE infatti la massima resa misurata è stata del 60 % [1] mentre in laboratorio si era ottenuto oltre il 90 % [2]. Il motivo di tale discrepanza risiede nel diverso tempo di contatto (τ): per le prove di laboratorio si aveva $\tau = 143$ s mentre su FENICE il tempo di contatto, a parità degli altri parametri sperimentali, è stato di 1 s [1].

Sono state quindi eseguite una serie di prove a flussi ridotti, senza alterare la natura e le dimensioni del letto catalitico. I risultati, relativi alla resa di conversione in funzione della temperatura, sono riportati nella successiva figura 1 per tre diversi valori del flusso dei reagenti.

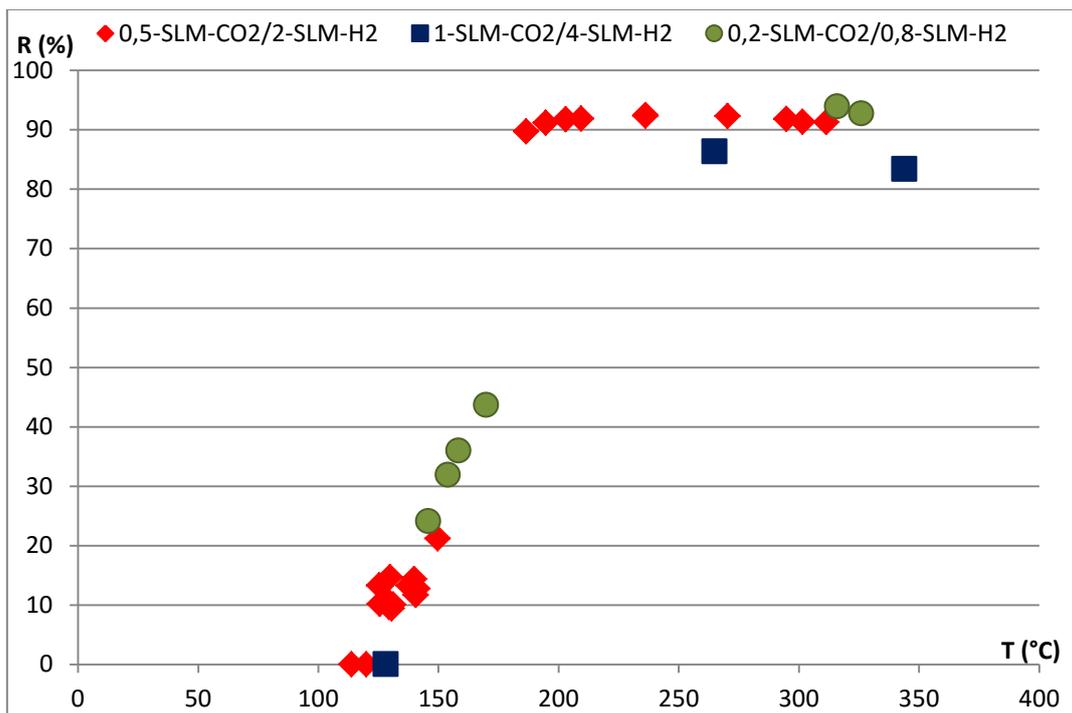


Figura 1 Resa percentuale di metano in funzione della temperatura

Mantenendo costante il rapporto di 4:1 per i flussi di H₂ e CO₂, quindi in condizioni stechiometriche, il flusso totale è stato portato a 5 SLM, 2.5 SLM e 1 SLM ottenendo tempi di contatto rispettivamente di 3.1 s, 6.2 s e 15.5 s. Dalla figura si può notare come a maggiori tempi di contatto corrispondano rese più elevate e come i valori delle rese siano anche superiori al 90 %, come cercato.

Raggiunto l'obiettivo di un impianto dimostrativo che ha le stesse performance di quello da laboratorio, si può ritenere conclusa l'attività sperimentale sulla metanazione. L'impianto FENICE può essere utilmente integrato in sistemi dimostrativi per la cattura e l'utilizzo di CO₂ come serbatoio chimico di energia. A tale proposito è stato infatti presentato una proposta di progetto (progetto POST) al bando MiSE (progetti di ricerca di cui all'art. 10 comma 2, lettera b del decreto 26/1/2000) con un partner industriale per lo sviluppo di un sistema integrato di Power Storage.

2.2 Oltre il metano

Oltre al metano, altre molecole meritano una attenzione particolare per la versatilità del loro impiego, che va dal diretto utilizzo come combustibili o carburanti alla molteplicità delle trasformazioni cui sono suscettibili per produrre una vasta gamma di prodotti di largo utilizzo. Fra queste molecole un ruolo di primaria importanza lo occupano il metanolo ed il dimetil-etero (DME), tanto che G. A. Olah (Nobel per la Chimica 1994) ha introdotto il concetto di "Methanol Economy" per indicare l'impatto che il riciclaggio della CO₂ come CH₃OH e DME potrebbe avere sull'economia mondiale.

Il metanolo è un liquido e quindi la densità di energia immagazzinata è di gran lunga superiore a quella del metano, a parità di volume. Il metanolo è ottenuto per reazione di CO₂ con H₂; se quest'ultimo è ottenuto da fonte rinnovabile, riconducibile in qualche modo alla energia solare, il metanolo come il metano risulta essere un utile mezzo per il trasporto e lo stoccaggio di energia [3]. I primi impieghi del metanolo, chiamato originariamente alcool del legno perchè ottenuto come sottoprodotto della produzione di carbone da legname, furono come combustibile. Attualmente è uno dei principali materiali di base dell'industria chimica ed è prodotto in misura di circa 50 Mton per anno. L'impiego del metanolo come carburante in motori a benzina è iniziato negli anni '60 del secolo scorso.

Il prodotto della disidratazione del metanolo, cioè il dimetil-etero (DME), è invece idoneo a sostituire il gasolio nei motori diesel [4, 5]. Altri possibili impieghi del DME vanno dall'uso come gas domestico a come sorgente di idrogeno in fuel cells [6, 7].

Il DME è il più semplice degli eteri ed è un gas non tossico, non corrosivo, sicuro da manipolare e che viene facilmente liquefatto come il GPL.

Metanolo e DME si candidano pertanto a sostituire o integrare gli attuali carburanti derivati da fonte fossile.

La conversione di CO₂ a metanolo è una reazione di idrogenazione catalitica esotermica



I catalizzatori più comunemente usati sono metalli ed i loro ossidi, in particolare la combinazione di rame ed ossido di zinco è stata estesamente impiegata per questa conversione [8, 9]. La temperatura di reazione è compresa fra 200 °C e 300 °C e la pressione è di diverse decine di bar. Oltre al metanolo, sono possibili altri prodotti della idrogenazione come CO, idrocarburi, alcoli superiori [10]. Pertanto un idoneo sistema catalitico deve essere efficiente sia in termini di conversione che di selettività. I sistemi catalitici più usati, per la sintesi di metanolo da H₂ e CO₂, sono riportati nella seguente tabella 1 (da rif. 9).

| Catalyst | Preparation method | T/°C | CO ₂ conversion (%) | Methanol selectivity (%) | Methanol activity (mol kg ⁻¹ cat. h) |
|--|----------------------------|------|--------------------------------|--------------------------|---|
| Cu/Zn/Ga/SiO ₂ | co-impregnation | 270 | 5.6 | 99.5 | 10.9 |
| Cu/Ga/ZnO | co-impregnation | 270 | 6.0 | 88.0 | 11.8 |
| Cu/ZrO ₂ | deposition-precipitation | 240 | 6.3 | 48.8 | 11.2 |
| Cu/Ga/ZrO ₂ | deposition-precipitation | 250 | 13.7 | 75.5 | 1.9 |
| Cu/B/ZrO ₂ | deposition-precipitation | 250 | 15.8 | 67.2 | 1.8 |
| Cu/Zn/Ga/ZrO ₂ | coprecipitation | 250 | n/a | 75.0 | 10.1 |
| Cu/Zn/ZrO ₂ | coprecipitation | 250 | 19.4 | 29.3 | n/a |
| Cu/Zn/ZrO ₂ | urea-nitrate combustion | 240 | 17.0 | 56.2 | n/a |
| Cu/Zn/ZrO ₂ | coprecipitation | 220 | 21.0 | 68.0 | 5.6 |
| Cu/Zn/ZrO ₂ | glycine-nitrate combustion | 220 | 12.0 | 71.1 | n/a |
| Cu/Zn/Al/ZrO ₂ | coprecipitation | 240 | 18.7 | 47.2 | n/a |
| Ag/Zn/ZrO ₂ | coprecipitation | 220 | 2.0 | 97.0 | 0.46 |
| Au/Zn/ZrO ₂ | coprecipitation | 220 | 1.5 | 100 | 0.40 |
| Pd/Zn/CNTs | incipient wetness | 250 | 6.3 | 99.6 | 1.1 |
| G ₂ O ₃ -Pd/SiO ₂ | incipient wetness | 250 | n/a | 70.0 | 7.9 |
| LaCr _{0.5} Cu _{0.5} O ₃ | sol-gel | 250 | 10.4 | 90.8 | n/a |

n/a: not available.

Tabella 1 Sistemi catalitici utilizzati per la sintesi di metanolo da H₂ e CO₂

Il meccanismo di formazione del metanolo è ancora oggetto di studio, anche se sembra accertato che la reazione prevede l'interazione fra molecole di H₂ e di CO₂. Anche quando si sintetizza metanolo da H₂ e CO è necessario che il CO subisca una WGS per formare CO₂ che successivamente produrrà CH₃OH [11,12]; infatti è stato mostrato che in miscele CO/H₂ accuratamente purificato da CO₂ e H₂O, il metanolo non si forma [13]. L'effetto della temperatura sulla conversione della miscela CO/H₂ a metanolo e sulla disidratazione del metanolo a DME, per due diverse pressioni, è riportato nella successiva figura 2.

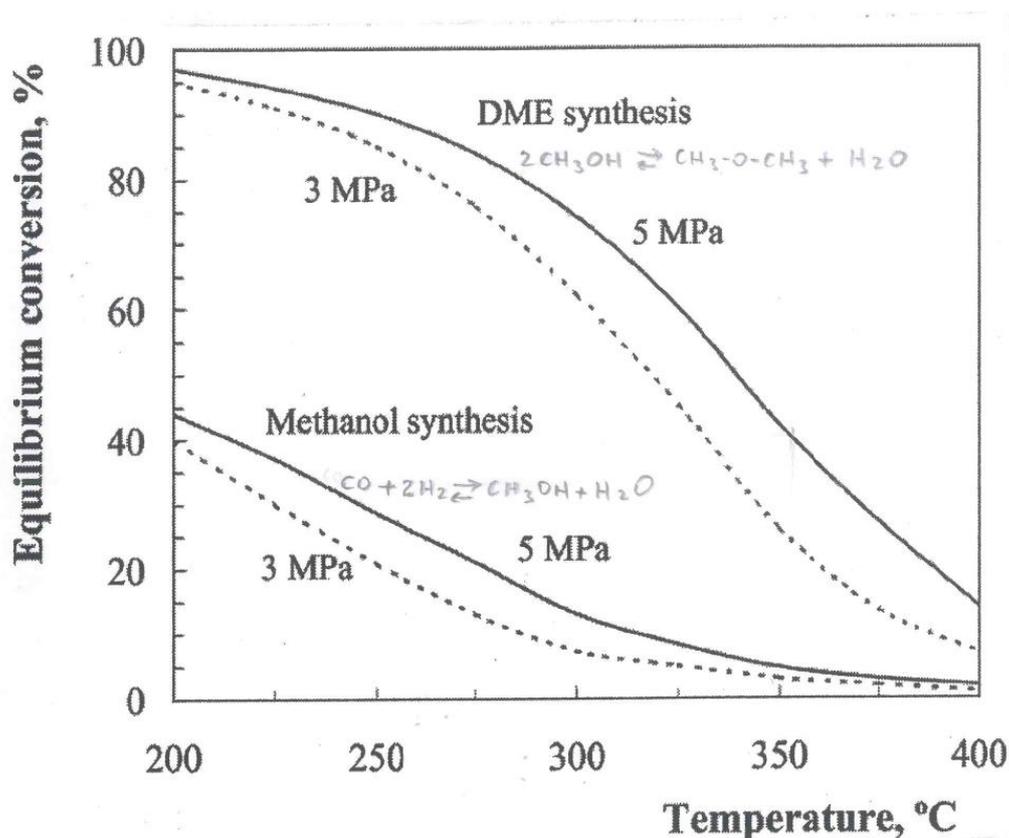


Figura 2 Effetto della temperatura sulla conversione della miscela CO/H₂ a metanolo e sulla disidratazione del metanolo a DME

Il DME è ottenuto dalla disidratazione del MeOH su vari catalizzatori acidi come allumina, zeoliti, acido fosforico, resine solfoniche [10].



La natura dei siti acidi (Brønsted o Lewis) e la forza acida di tali siti influenza il decorso della reazione [14,15,16]. La produzione di DME può essere eseguita in due step separando la produzione di metanolo dalla sua disidratazione, o in un unico step utilizzando catalizzatori bifunzionali in cui il metallo/ossido metallico è supportato su un materiale solido acido [17,18]. Tipici catalizzatori bifunzionali sono riportati nella successiva tabella 2 (da rif. 9).

| Catalysts | T/°C | CO ₂ conversion (%) | DME yield (%) |
|-------------------------|------|--------------------------------|---------------|
| Cu/Zn/Al + HZSM-5 | 250 | n/a | 12.5 |
| Cu/Ti/Zr + HZSM-5 | 250 | 15.6 | 7.4 |
| Cu/Zn/Al/Zr + HZSM-5 | 250 | 30.9 | 21.2 |
| Cu/Zn/Al + NaHZSM-5 | 275 | 35 | 26 |
| Cu/Mo + HZSM-5 | 240 | 12.3 | 9.5 |
| Pd/Cu/Zn/Al/Zr + HZSM-5 | 200 | 18.6 | 13.7 |

n/a: not available.

Tabella 2 Sistemi catalitici per la sintesi di DME dall'idrogenazione di CO₂

Come riportato nella figura 2 la conversione all'equilibrio del DME è notevolmente maggiore di quella relativa alla sintesi del MeOH anche a bassa pressione; per questo la prima fase della nostra attività sarà dedicata alla disidratazione del metanolo. Il fatto di lavorare a bassa pressione consentirà di utilizzare semplici reattori di pirex mentre l'alimentazione del metanolo avverrà tramite un dosatore volumetrico. I catalizzatori saranno inizialmente di tipo convenzionale, ovvero zeoliti e γ -allumina. In seguito saranno testati catalizzatori non convenzionali in cui un supporto inorganico come SiO_2 o MCM-41 è funzionalizzato con una funzione acida solfonilica [19]. Questi catalizzatori hanno elevata area superficiale, idonee caratteristiche acide ed elevata resistenza termica.

In attesa di un idoneo sistema analitico per la misura quantitativa della conversione del metanolo e della selettività nei confronti del DME, sono state effettuate misure con un micro-GC dotato di rivelatore TCD ed usando H_2 come gas di trasporto, infatti la conducibilità termica del metanolo è molto vicina a quella dell'argon (comunemente usato come gas di trasporto). In queste condizioni sono state possibili alcune considerazioni preliminari di carattere qualitativo, non disponendo ancora degli opportuni standard.

Nella figura 3 che segue, è riportata l'area del segnale gascromatografico assegnato al DME per due diverse temperature, quando la pressione è di 1.3 bar ed il flusso di MeOH è 0.06 mL/min ed il catalizzatore è γ -allumina.

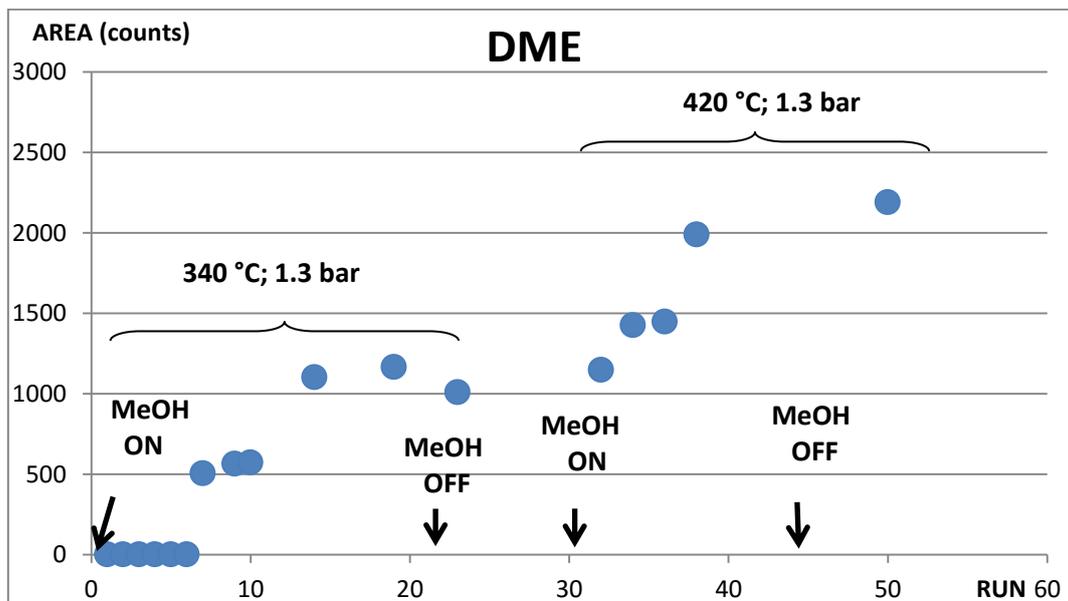


Figura 3 Disidratazione del metanolo sulla γ -allumina a differenti temperature

Dalla figura si può notare come la produzione di DME aumenti all'aumentare della temperatura.

Nella successiva figura 4, l'effetto della temperatura sulla resa in DME è riportato per il catalizzatore MN-170 che corrisponde a silice funzionalizzata con un gruppo benzen-solfonico ($\text{SiO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$). La pressione è 1.7 bar ed il flusso di alimentazione del metanolo è 0.02 mL/min.

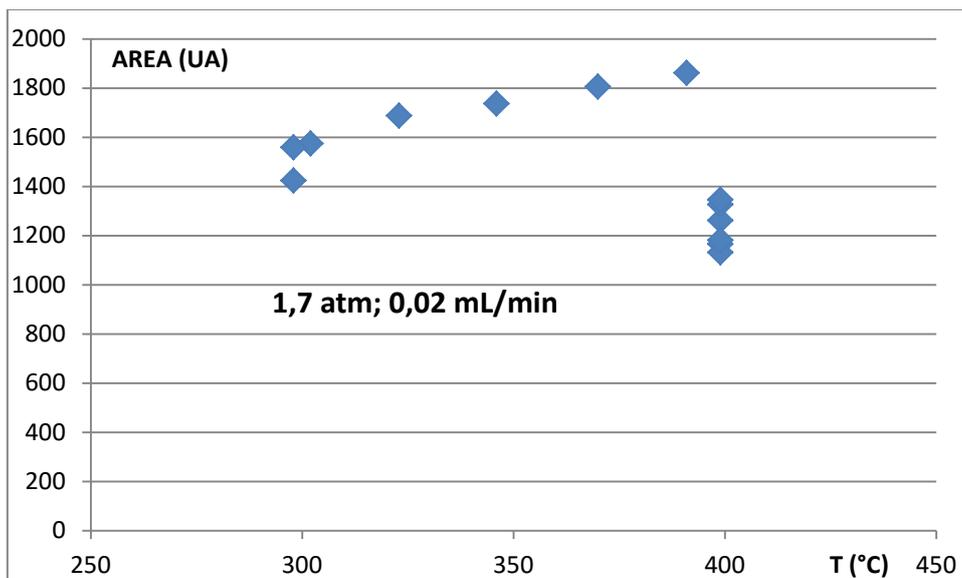


Figura 4 Effetto della temperatura sulla resa del DME per il catalizzatore MN-170

Dalla figura si nota come l'efficienza cresce inizialmente con la temperatura ma subisce un crollo intorno a 400 °C.

Infine nella figura 5 viene riportato il confronto fra il rapporto DME/MeOH per i due catalizzatori MN-170 e γ -allumina alla temperatura di 400 °C e pressione di 1.7 bar con 0.02 mL/min di metanolo.

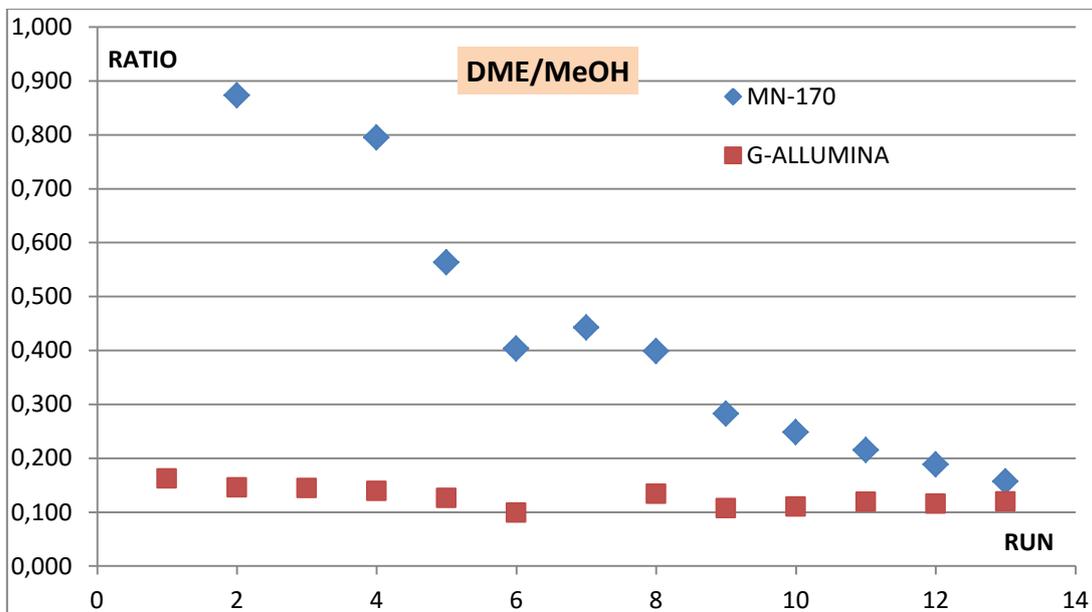


Figura 5 Rapporto DME/MeOH in funzione del tempo di reazione per due differenti catalizzatori

Come si nota da quest'ultima figura il catalizzatore MN-170 è inizialmente più efficiente della γ -allumina, ma perde rapidamente funzionalità tendendo agli stessi valori della γ -allumina.

Alla luce di queste prime indicazioni si può ipotizzare un effetto destabilizzante della temperatura sulla porzione organica del catalizzatore MN-170 che tenderebbe quindi a comportarsi come solo SiO₂. La silice è infatti un possibile catalizzatore di disidratazione del metanolo al pari dell'allumina.

Per le determinazioni analitiche è stato acquisito un gascromatografo equipaggiato con colonna specifica per i composti ossigenati (RT-U-Bond Plot Column; 30 m; 0,25 mm ID) e con rivelatori TCD e FID che consentiranno l'adeguata speciazione di tutti i prodotti della sintesi.

3. Conclusioni

Il lavoro svolto nel corso della presente annualità ha permesso di completare l'attività sperimentale dell'impianto FENICE confermando i risultati sperimentali ottenuti su scala di laboratorio con rese di conversione superiori al 90%.

I primi risultati sperimentali ottenuti per la disidratazione del metanolo confermano la necessità di sviluppare un sistema catalitico stabile nel tempo e con buone attività catalitiche. In tal senso si colloca il catalizzatore testato in questo progetto in quanto mostra all'inizio della reazione di disidratazione, interessanti rese percentuali di DME rispetto al catalizzatore commerciale comunemente utilizzato. Ulteriori studi e approfondimenti verranno quindi effettuati nella prossima attività di ricerca grazie all'acquisto del gascromatografo.

4. Riferimenti bibliografici

- [1] V. Barbarossa, G. Vanga, "Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili" in PIANO ANNUALE DI REALIZZAZIONE 2013 *Progetto B.2 RAPPORTO TECNICO-ECONOMICO*
- [2] V. Barbarossa, G. Vanga, "Methanation of carbon dioxide" XXXIV Meeting of the Italian section of the Combustion Institute – Roma; 2011
- [3] D. Mignard, et al., "Methanol synthesis from flue-gas CO₂ and renewable electricity: a feasibility study", *Int. J. of Hydrogen Energy*, 28 (2003) 455-464
- [4] T.A. Semelsberger, et al., "Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel", *J. of Power Sources* 156 (2006) 497-511
- [5] C. Arcoumanis, et al., "The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review", *Fuel* 87 (2008) 1014-1030
- [6] E.D. Larson, H. Yang, "Dimethyl ether (DME) from coal as a household cooking fuel in China", *Energy for Sustainable Development VIII(3)* (2004) 115-126
- [7] M. Marchionna, et al., "Fundamental investigation on di-methyl ether (DME) as LPG substitute or make-up for domestic uses", *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 1255-1261
- [8] G.A. Olah, et al., "Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons", *J. Org. Chem.* 74 (2009) 487-498
- [9] W. Wang, et al., "Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide", *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3703-3727
- [10] J.J. Spivey "Review: dehydration catalysts for the methanol/dimethyl ether reaction", *Chem. Eng. Comm.* 110 (1991) 123-142
- [11] M. Mollavali, et al., "Intrinsic kinetics study of dimethyl ether synthesis from methanol on γ -Al₂O₃ catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 3265-3273
- [12] J. Areña, et al., "Direct synthesis of dimethyl ether from (H₂+CO) and (H₂+CO₂) feeds. Effect of feed composition", *Int. J. of Chemical Reactor Engineering* 3 (2005)
- [13] G.X. Qi, et al., "DME synthesis from carbon dioxide and hydrogen over Cu-Mo/HZSM-5", *Catalysis Letters* 72(1-2) (2001) 121-124

- [14] F. Frusteri, et al., "Multifunctionality of Cu-ZnO-ZrO₂/H-ZSM5 catalysts for one-step CO₂-toDME hydrogenation reaction", *Applied Catalysis B: Environmental* 162 (2015) 57-65
- [15] C. G. Piscopo, et al., "Supported sulfonic acids: reusable catalysts for more sustainable oxidative coupling of xanthenes-like compounds with nucleophiles", *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 2449-2452