

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI SOSTENIBILI**



**Politecnico  
di Torino**

Tesi di Laurea Magistrale

## **Analisi delle tecnologie di sintesi del metanolo e prodotti Fischer-Tropsch attraverso riduzione della CO<sub>2</sub>**

**Relatore:**

Prof. Samir BENSAID

**Candidati:**

Michael PUCCIO

**Marzo 2024**



# Indice

Capitolo 1 Introduzione.....	1
Capitolo 2 Metanolo.....	3
2.1 Introduzione.....	3
2.2 Termodinamica e cinetica.....	5
2.3 Schema di processo.....	9
2.3.1 Produzione del syngas.....	11
2.3.1.1 Steam reforming.....	11
2.3.1.2 Reforming autotermico (ATR).....	12
2.3.1.2 Ossidazione parziale/Gassificazione.....	13
2.3.2 Sintesi del metanolo: tipologia di reattori.....	14
2.3.2.1 Processo Lurgi.....	15
2.3.2.2 Processo Johnson Matthey-Davy Process Technology.....	17
2.3.2.3 Processo Linde.....	19
2.3.2.4 Processo Mitsubshi.....	20
2.3.2.5 Processo Casale (IMC).....	21
2.3.2.6 Reattore adiabatico ICI.....	23
2.3.2.7 Reattore adiabatico Casale – ARC.....	24
2.3.2.8 Reattore Kellogg.....	24
2.3.2.9 Reattore Toyo.....	25
2.3.2.10 Reattore Haldor Topsoe.....	26
Capitolo 3 Processi Fischer-Tropsch.....	29
3.1 Tipologia di reattori.....	30
3.1.1 Reattori multi-tubolari a letto fisso.....	31
3.1.2 Reattori slurry.....	32
3.1.3 Reattore a letti fluidizzati circolanti (CFB).....	32
3.1.4 Reattori di nuova generazione.....	34
3.2 Processo Fischer-Tropsch attraverso idrogenazione diretta della CO <sub>2</sub> .....	36
Capitolo 4 Elettrolizzatori.....	37
4.1 Elettrolizzatori alcalini (AE).....	37
4.2 Elettrolizzatori a membrana a scambio protonico (PEM).....	40
4.3 Elettrolizzatori ad ossido solido (SOEC).....	42
4.4 Analisi comparativa degli elettrolizzatori e panorama attuale degli impianti industriali di grandi dimensioni.....	44
Capitolo 5 Analisi e valutazione dei processi.....	47

Capitolo 6 Confronto nella produzione di benzina: metanolo puro vs metanolo grezzo.....	59
Capitolo 7 Conclusioni.....	63
Elenco delle figure .....	65
Elenco delle tabelle .....	67
Acronimi.....	68
Elenco dei simboli.....	69
Bibliografia.....	71

# Capitolo 1

## Introduzione

Il panorama energetico attuale è caratterizzato dall'aumento della domanda di energia e dalla necessità di sviluppare soluzioni innovative per mitigare l'importante impatto ambientale dell'attività umana.

L'accordo di Parigi, trattato internazionale stipulato nel 2015 tra gli Stati membri della UNFCCC, in relazione ai cambiamenti climatici ha posto l'obiettivo di limitare l'aumento della temperatura media globale a non oltre 2°C rispetto ai livelli preindustriali. La riduzione delle emissioni di gas serra rappresenta così una sfida cruciale per le politiche energetiche globali.

Per raggiungere questo ambizioso obiettivo, sarebbe necessario aumentare l'uso delle energie rinnovabili, come l'energia solare ed eolica, che sono fondamentali per la transizione verso un sistema energetico sostenibile. Non è tuttavia trascurabile il fatto che, nonostante i vantaggi offerti, attualmente l'energia ottenuta da fonti rinnovabili è caratterizzata da fluttuazioni nella produzione, il che richiederebbe una maggiore flessibilità del sistema energetico in modo tale da bilanciare domanda e offerta. Inoltre, dovremmo trovare una valida soluzione che ci permetta di immagazzinare ed utilizzare tale energia in modo efficiente.

Un sistema energetico che si confà alle necessità energetiche e ambientali attuali potrebbe essere realizzato tramite l'adozione di strategie ambiziose e sostenibili. Una promettente strategia per contrastare l'eccessivo utilizzo di petrolio, gas naturale e carbone, nonché le emissioni di CO<sub>2</sub>, è rappresentata dai processi Power-to-Liquid (PtL), che, sfruttando e valorizzando il carbonio presente nella CO<sub>2</sub>, potrebbero in parte sostituire le fonti fossili tuttora ampiamente utilizzate.

Il metanolo e i prodotti della Fischer-Tropsch costituiscono infatti in tal modo una fonte energetica alternativa che offre una soluzione pratica per l'efficiente stoccaggio dell'energia. Tradizionalmente, entrambi i processi sono stati impiegati con successo per la produzione di metanolo e syncrude. Tuttavia, l'approccio tradizionale non soddisfa l'attuale necessità di affrontare il cambiamento climatico. Una strategia innovativa è invece rappresentata dall'uso della CO<sub>2</sub> come materia prima per la produzione di carburanti e materiali chimici di base. Entrambi i processi comprendono infatti l'idrogenazione, diretta o indiretta, della CO<sub>2</sub>. L'idrogeno necessario si ottiene mediante elettrolisi dell'acqua, preferibilmente alimentato da fonti rinnovabili, mentre la CO<sub>2</sub> attraverso un sistema di cattura ed utilizzo del carbonio (CCU).

L'obiettivo di questo studio consiste nell'esaminare in dettaglio le caratteristiche di queste tecnologie, analizzandone prestazioni, fattibilità e sostenibilità, e nel fornire una prospettiva chiara sulle opportunità e sulle criticità associate all'implementazione su larga scala di tali tecnologie, includendo una revisione approfondita del panorama delle tecnologie attuali e passate.

Particolare attenzione è stata inoltre posta sull'utilizzo del metanolo per la produzione di benzina tramite il processo di Methanol-To-Gasoline (MtG), al fine di confrontare, in termini di efficienza energetica e composizione del prodotto ottenuto, un'alimentazione caratterizzata da metanolo grezzo ed una caratterizzata da metanolo puro.



# Capitolo 2

## Metanolo

### 2.1 Introduzione

Il Metanolo si erge come una sostanza chimica di primaria importanza, consentendo la produzione di formaldeide e acido acetico, impiegati a loro volta nella creazione di fibre sintetiche, pellicole, formulazioni farmaceutiche, materiali plastici avanzati, compensati. Viene inoltre utilizzato per la produzione di dimetil-etero (DME), biodiesel (BDF) e di energia elettrica. Oltre a fungere direttamente da combustibile, il metanolo si configura anche come vettore energetico.

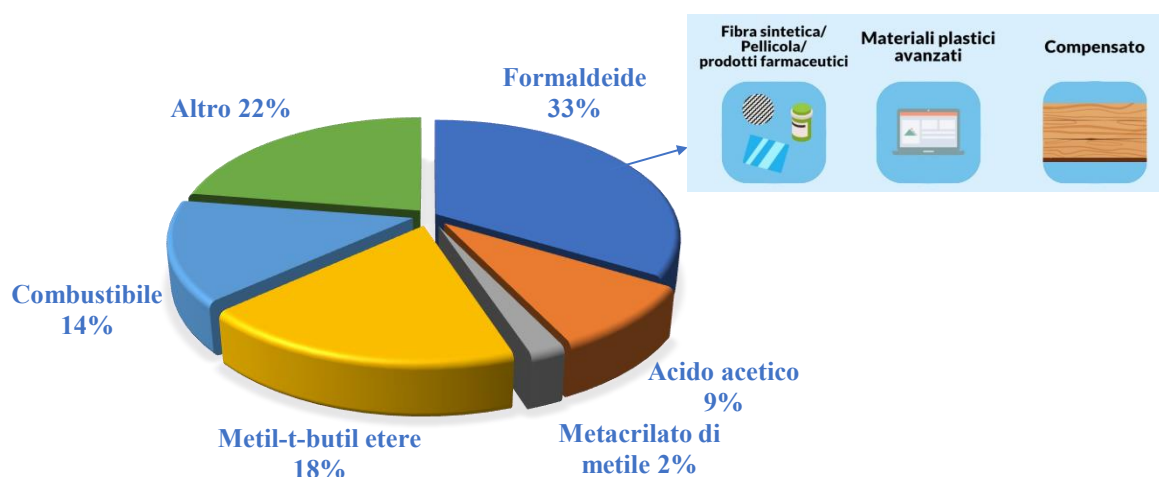


Figura 2.1 Prodotti ottenuti a partire dal metanolo [1], [3].

L'industria del metanolo è estesa all'intero pianeta, con centri di produzione distribuiti in Asia, Nord e Sud America, Europa, Africa e Medio Oriente. Secondo le valutazioni di IHS, la richiesta mondiale di metanolo ha raggiunto i 70/75 milioni di tonnellate nel 2015. Approssimativamente l'85% della produzione di metanolo trova impiego nell'industria chimica, come materia prima o solvente per processi sintetici.

Cataliticamente prodotto sin dal 1920 dalla BASF, il metanolo è stato originariamente ottenuto mediante un processo di sintesi gassosa che coinvolge la gassificazione del carbone, atto a generare syngas. Questo procedimento operava a temperature notevolmente elevate, comprese tra 320 e 450 °C, e a pressioni comprese in un intervallo di 25-35 MPa [2]. L'impiego di catalizzatori a base di ossidi, con particolare riferimento a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -ZnO, costituiva un elemento fondamentale in questa prima fase di produzione. Nel corso del 1966, l'ICI ha proposto un'innovativa revisione del processo, adottando un nuovo catalizzatore composto da  $\text{Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$ , operante a temperature e pressioni notevolmente inferiori, rispettivamente comprese tra 200–300 °C e 5–10 MPa [2]. Tale cambiamento è stato motivato in parte dalla presenza di un'unità di desolforazione (dato che il rame risulta particolarmente sensibile al contenuto di zolfo); in parte dall'introduzione del gas naturale come sostituto del carbone, contribuendo così a una significativa evoluzione del procedimento.

Negli anni successivi, Lurgi ha ulteriormente affinato il panorama della produzione di metanolo, implementando un processo avanzato caratterizzato da pressioni e temperature

ancor più contenute, con un intervallo di 225-250 °C e 4-5 MPa [3]. Un aumento della produzione di metanolo si è verificato con l'utilizzo di un processo continuo, ottenendo un avanzamento tecnologico superiore rispetto agli anni precedenti.

Recentemente, il metanolo ha trovato applicazioni di rilevanza in diverse sfere innovative. Rappresenta una promettente fonte di energia. Ha la capacità di essere generato a partire da diverse fonti, che spaziano dalle tradizionali alle rinnovabili, quali gas naturale, carbone, biomassa, gas di discarica ed impianti industriali. Le caratteristiche fisiche del metanolo, come ad esempio lo stato liquido a temperatura ambiente, una polarità relativamente elevata ed una pressione di vapore moderata, lo rendono una valida alternativa per le applicazioni nel settore automobilistico. Inoltre, il metanolo manifesta un impatto ambientale ridotto in confronto a numerose alternative energetiche, in virtù dell'assenza di legami carbonio-carbonio nella sua struttura molecolare e del suo elevato contenuto di idrogeno. [3].

L'attuale panorama delle politiche energetiche globali ha focalizzato la sua attenzione in modo preminente sulla riduzione delle emissioni di gas serra, un obiettivo centrale che ha avuto ripercussioni sulle sfere decisionali di carattere mondiale. L'Accordo di Parigi costituisce il sigillo di questo impegno concreto nel contenere gli impatti avversi derivanti dal mutevole scenario climatico. La ricerca di alternative più ecologiche e rinnovabili ha assunto un ruolo preminente nel tentativo di attenuare la dipendenza dai combustibili fossili. In questo contesto emergono, come pionieri di una nuova era, i generatori di energia rinnovabili, quali l'energia solare e l'energia eolica. Il loro utilizzo comporta tuttavia tre sfide cruciali. In primo luogo, l'arduo compito di colmare il divario tra l'offerta e la domanda energetica, una disparità intrinsecamente connessa alle intermittenze delle risorse. In secondo luogo, l'obiettivo accoppiare il processo di riduzione della CO<sub>2</sub> con le energie rinnovabili, unendo gli sforzi per un approccio sinergico ed eco-sostenibile. In terzo luogo, la necessità di realizzare una diminuzione efficace delle emissioni di CO<sub>2</sub>, estesa a tutti i settori che fanno uso di energia e dipendono dai prodotti chimici. Al centro di questo scenario complesso, emerge la soluzione cardine, ossia lo stoccaggio dell'energia, il termine che descrive questa capacità è noto come 'accoppiamento di settore' [4].

L'operazione catalitica di idrogenazione della CO<sub>2</sub> è caratterizzata da processi strettamente connessi all'ambito del "Power-to-Liquid". L'attuale applicazione commerciale dei processi PtL, tuttavia, si trova ad affrontare limitazioni in virtù delle presenti sfide tecnologiche che ostacolano le fasi cardine del processo, quali l'ottenimento di idrogeno verde ed il miglioramento dei metodi di cattura del carbonio.

In linea con la filosofia di sostenibilità energetica e ambientale di tali processi, è prioritaria la selezione di una fonte di idrogeno H<sub>2</sub> di origine pulita. La generazione di idrogeno può essere condotta attraverso la reazione di elettrolisi dell'acqua, eseguita in elettrolizzatori di varia tipologia, quali elettrolizzatori a membrana a scambio protonico (PEM), elettrolizzatori alcalini (AE) ed elettrolizzatori ad ossido solido (SOEC). La PEM e l'AE operano generalmente entro una finestra termica compresa tra i 50 °C e i 90 °C, rappresentando tecnologie consolidate e collaudate in grado di produrre idrogeno con un grado di purezza eccellente (99,999%). La loro efficienza raggiunge valori che oscillano tra il 50% e il 70% sulla base di LHV, con un'assidua garanzia di durabilità.

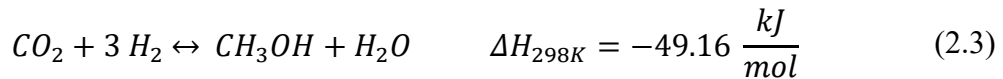
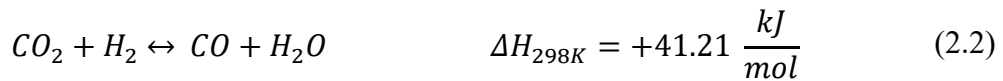
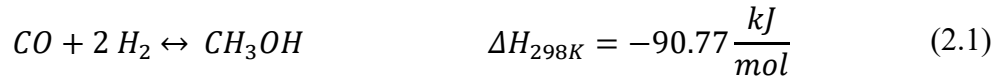
La tecnologia SOEC, operante a temperature che variano tra 700 °C e 1000 °C, si presenta come una valida alternativa grazie alla sua capacità di produrre idrogeno con un'efficienza prossima al 100%. Tuttavia, è essenziale sottolineare che attualmente questa tecnologia si colloca al di sotto del livello di sviluppo raggiunto rispetto alle altre due tecnologie di elettrolisi, specialmente in contesti industriali di ampia scala (sebbene negli ultimi anni stiano iniziando a nascere progetti che implementano gli elettrolizzatori SOEC nel panorama industriale). Le elevate temperature richieste implicano una maggior durata dei tempi di avviamento e spegnimento per le SOEC. Un'ulteriore difficoltà è data dal processo



di corrosione determinato dall'O<sub>2</sub> prodotto dall'anodo, contribuendo a una durabilità nettamente inferiore rispetto alle alternative precedentemente esaminate [5].

## 2.2 Termodinamica e cinetica

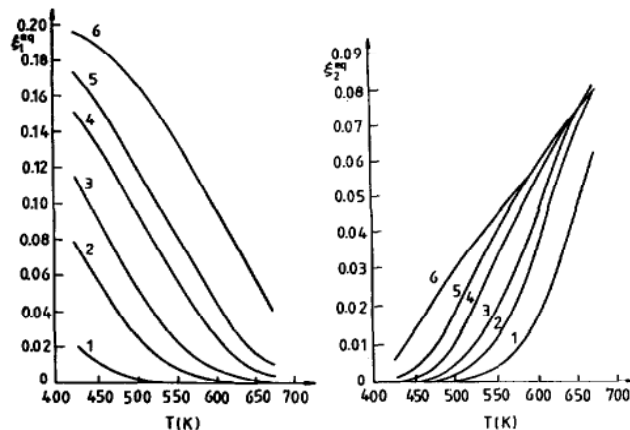
La tradizionale produzione di metanolo deriva generalmente dall'utilizzo di syngas, una miscela di CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, coinvolgendo un catalizzatore composto da CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in un processo a 'bassa pressione', che oscilla tra i 50 e i 100 bar, a una temperatura compresa tra i 200 e i 300 °C [7]. L'attuale procedimento chimico di idrogenazione dell'anidride carbonica implica tre reazioni catalitiche in fase gassosa (2.1, 2.2 e 2.3), che portano ad ottenere metanolo ed acqua [6]:



Le reazioni (2.1) e (2.3), identificative rispettivamente delle fasi di idrogenazione della CO e della CO<sub>2</sub>, presentano caratteristiche di esotermicità e reversibilità, procedendo con una riduzione del volume. L'incremento della pressione e la riduzione della temperatura favoriscono la formazione di metanolo, con la conversione massima strettamente legata alla composizione di equilibrio. Oltre alle due reazioni convergenti nella sintesi del metanolo, emerge la reazione (2.2) di reverse water gas shift (RWGS) intrinsecamente endotermica, pertanto l'aumento di temperatura è favorevole all'equilibrio.

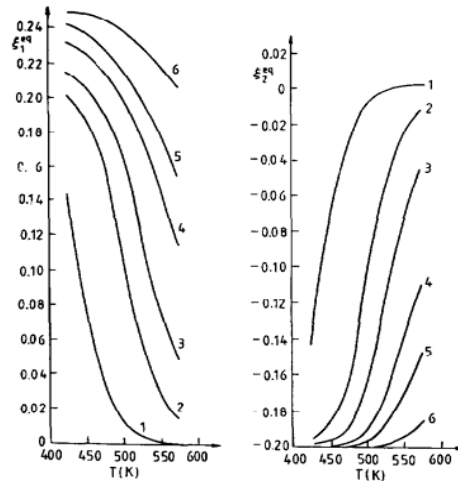
Sono vari i pareri degli esperti sull'idrogenazione della CO come reazione chimica predominante: alcuni che ritengono la sintesi del metanolo su catalizzatori a base di rame si verifichi esclusivamente attraverso l'idrogenazione della CO<sub>2</sub> [7]; altri ipotizzano la formazione del metanolo da entrambi i precursori CO e CO<sub>2</sub> [6] [8].

A fini di confronto, la Figura 2.2 [7] espone le curve isobare per una miscela gassosa iniziale contenente una considerevole quantità di monossido di carbonio (CO). In accordo con quanto riportato da Skrzypek et al. [7], in assenza del CO nell'alimentazione, la conversione all'equilibrio  $\xi_2^{eq}$  risulta costantemente positiva. Inoltre, Skrzypek et al. [7] hanno valutato l'impatto della concentrazione iniziale di CO sulla conversione all'equilibrio, come rappresentato con precisione nella Figura 2.3 [7].



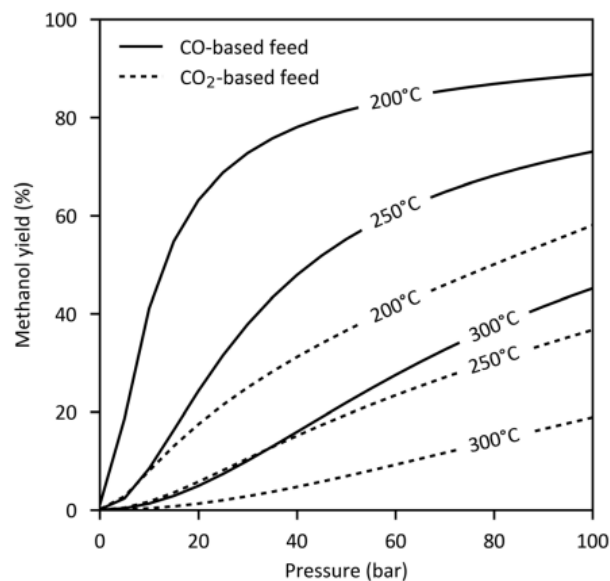
**Figura 2.2** tratta da [7] raffigurativa della dipendenza dei gradi di conversione all'equilibrio del metanolo  $\xi_1^{eq}$  e della RWGS  $\xi_2^{eq}$  rispetto alla temperatura ( $x_{CO}^0 = 0$ ,  $x_{CO_2}^0 = 0,2$ ,  $x_{H_2}^0 = 0,7$ ), (1) 0.5 MPa; (2) 2.5 MPa; (3) 5.0 MPa; (4) 10 MPa; (5) 15 MPa; (6) 30 MPa.

La presenza di CO nel gas di sintesi si rivela estremamente vantaggiosa nella sintesi diretta del metanolo a partire da CO<sub>2</sub>, con un apprezzabile incremento nella conversione all'equilibrio  $\xi_1^{eq}$  in metanolo. Tuttavia, l'aumento della concentrazione iniziale di CO conduce a una diminuzione di  $\xi_2^{eq}$ , orientando di conseguenza la reazione (2) nella direzione opposta. L'influenza iniziale di H<sub>2</sub> risulta altresì di rilievo, poiché un elevato valore di concentrazione amplifica  $\xi_1^{eq}$  e riduce  $\xi_2^{eq}$ .



**Figura 2.3** tratta da [7] raffigurativa della dipendenza dei gradi di conversione all'equilibrio del metanolo  $\xi_1^{eq}$  e della RWGS  $\xi_2^{eq}$  rispetto alla temperatura ( $x_{CO}^0 = 0,20$ ,  $x_{CO_2}^0 = 0,05$ ,  $x_{H_2}^0 = 0,7$ ), (1) 0.5 MPa; (2) 2.5 MPa; (3) 5.0 MPa; (4) 10 MPa; (5) 15 MPa; (6) 30 MPa.

La massima conversione è determinata dall'equilibrio chimico, rappresentato nella figura 2.4 [5], considerando un'alimentazione basata su CO e CO<sub>2</sub>. Un'alimentazione costituita da anidride carbonica pura, con temperatura compresa tra 200-250 °C e pressione compresa tra 5-10 MPa, permette una conversione globale della CO<sub>2</sub> compresa tra il 20-50%; con un'alimentazione costituita esclusivamente da CO è invece possibile raggiungere valori di conversione superiori del 30%. L'equilibrio termodinamico della conversione di CO<sub>2</sub> in metanolo risulta limitato [5].



**Figura 2.4** tratta da [5] che rappresenta la Conversione all'equilibrio di alimentazioni di CO- e CO<sub>2</sub>-based in metanolo.

In questo studio specifico, gli equilibri chimici per la sintesi del metanolo e la RWGS sono stati oggetto di determinazione sperimentale da parte di Graaf et al. [8], mediante l'utilizzo di dati termochimici basati sul comportamento dei gas ideali, associati a una correzione per la non-idealità della miscela gassosa, come predetto dall'equazione di stato di Soave-Redlich-Kwong. La cinetica adottata segue la proposta di Kiss et al. [6], basata sul lavoro di Graaf et al. [8].

La cinetica prescelta, di tipo Langmuir-Hinshelwood, si avvale di un catalizzatore a base di Cu/Zn, noto come catalizzatore commerciale per la sintesi del metanolo. Per ciascuna delle reazioni considerate, la velocità di reazione  $\left(\frac{mol}{s \cdot kg_{cat}}\right)$  è descritta in modo generalizzato dall'equazione (2.4), applicabile su Aspen:

$$r = \frac{FC \cdot DF}{GA^m} \quad (2.4)$$

Il termine FC indica il fattore cinetico, DF rappresenta l'espressione della driving force, GA è il gruppo di assorbimento, e m è l'esponente del termine di assorbimento, risultante unitario per questo caso specifico (m=1).

In assenza di specificazione della temperatura di riferimento  $T_0$ , il coefficiente cinetico in Aspen viene formulato mediante un termine pre-esponenziale e una componente di Arrhenius:

$$FC = kT^n e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (2.5)$$

I parametri che descrivono il fattore cinetico sono accuratamente riportati nella Tabella 2.1 [6]. È opportuno notare che le unità della costante pre-esponenziale sono intrinsecamente legate alle unità del termine di driving force e del gruppo di adsorbimento. Di conseguenza, si sottolinea che le unità non sono uniformi per tutte le reazioni considerate.

*Tabella 2.1. Fattori pre-esponenziali, energia di attivazione del fattore cinetico per le tre diverse reazioni (1), (2), (3) [6].*

Reazione	Idrogenazione CO (1)	RWGS (2)	Idrogenazione CO <sub>2</sub> (3)
$k$	$4.0638 \cdot 10^{-3}$	$9.0421 \cdot 10^{11}$	$1.5188 \cdot 10^{-30}$
Unità di misura di k	$\frac{mol}{s \cdot kg_{cat} Pa}$	$\frac{mol}{s \cdot kg_{cat} Pa^{0.5}}$	$\frac{mol}{s \cdot kg_{cat} Pa}$
$E_a$ (kJ/kmol)	11695	112860	266010
$n$	0	0	0

Le driving force (2.6), (2.7), (2.8), sono espresse in funzione delle fugacità delle cinque specie coinvolte nella reazione. Il termine di fugacità viene approssimato con le pressioni parziali dei reagenti, come previsto nel modello dei gas ideali.

L'espressione delle driving force è la seguente:

$$\text{Reazione (1)} \quad K_{CO} p_{CO} p_{H_2}^{3/2} - \frac{K_{CO}}{K_{eq,1}} p_{CH_3OH} p_{H_2}^{-1/2} \quad [Pa^{3/2}] \quad (2.6)$$

$$\text{Reazione (2)} \quad K_{CO_2} p_{CO_2} p_{H_2} - \frac{K_{CO_2}}{K_{eq,2}} p_{H_2O} p_{CO} \quad [Pa] \quad (2.7)$$

$$\text{Reazione (3)} \quad K_{CO_2} p_{CO_2} p_{H_2}^{3/2} - \frac{K_{CO_2}}{K_{eq,3}} p_{H_2O} p_{CH_3OH} p_{H_2}^{-3/2} \quad [Pa^{3/2}] \quad (2.8)$$

È rilevante sottolineare che nell'ambito di Aspen Plus, la driving force è formalmente espressa attraverso una formulazione generalizzata:

$$K_1 \left( \prod c_i^{v_i} \right) - K_2 \left( \prod c_j^{v_j} \right) \quad (2.9)$$

Nel contesto di Aspen, i coefficienti  $K_1$  e  $K_2$ , sono rappresentati mediante una forma logaritmica:

$$\ln(K) = A + \frac{B}{T} \quad (2.10)$$

Gli specifici valori dei parametri A e B, fondamentali per tali equazioni, sono accuratamente indicati nella tabella 2.2 [6]:

*Tabella 2.2 Parametri per la valutazione della driving force [6].*

Reazione	$K_1$		$K_2$	
	A	B	A	B
Idrogenazione CO (1)	-23.20	14225	28.895	2385
RWGS (2)	-22.48	9777	-28.12	15062
Idrogenazione CO <sub>2</sub> (3)	-22.48	9777	23.974	3222

Il gruppo di assorbimento, unificato per tutte le reazioni coinvolte, è espresso in Pa<sup>0.5</sup>. Anche in questo caso, per i motivi sottolineati in precedenza, si può trascurare la differenza tra fugacità e pressione parziale [6]:

$$p_{H_2}^{1/2} + \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_H}} p_{H_2O} + K_{CO} p_{CO} p_{H_2}^{1/2} + K_{CO} \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_H}} p_{CO} p_{H_2O} + K_{CO_2} p_{CO_2} p_{H_2}^{1/2} + K_{CO_2} \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_H}} p_{CO_2} p_{H_2O} \quad (2.11)$$

L'equazione associata a GA, da applicare nel contesto di Aspen, è inequivocabilmente delineata come (2.12):

$$\sum K_i \left( \prod c_j^{v_j} \right)^m \quad (2.12)$$

Per quanto concerne Aspen, il valore dell'espressione di  $K_i$  assume una forma logaritmica identica a quanto descritto nella precedente formulazione (2.10), mentre i valori specifici dei parametri A e B sono riportati in tabella 2.3 [6].

Tabella 2.3 Parametri  $K_i$  per il gruppo di assorbimento [6].

Termine	Espressione	$\prod c_j^{v_j}$	A	B
1	1	$p_{H_2}^{1/2}$	0	0
2	$\frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_H}}$	$p_{H_2O}$	-26.1568	13842
3	$K_{CO}$	$p_{CO}p_{H_2}^{1/2}$	-23.2006	14225
4	$K_{CO} \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_H}}$	$p_{CO}p_{H_2O}$	-49.3574	28067
5	$K_{CO_2}$	$p_{CO_2}p_{H_2}^{1/2}$	-22.4827	9777
6	$K_{CO_2} \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_H}}$	$p_{CO_2}p_{H_2O}$	-48.6395	23619

## 2.3 Schema di processo

La produzione industriale di metanolo è relativamente semplice e può essere suddivisa in tre fasi principali:

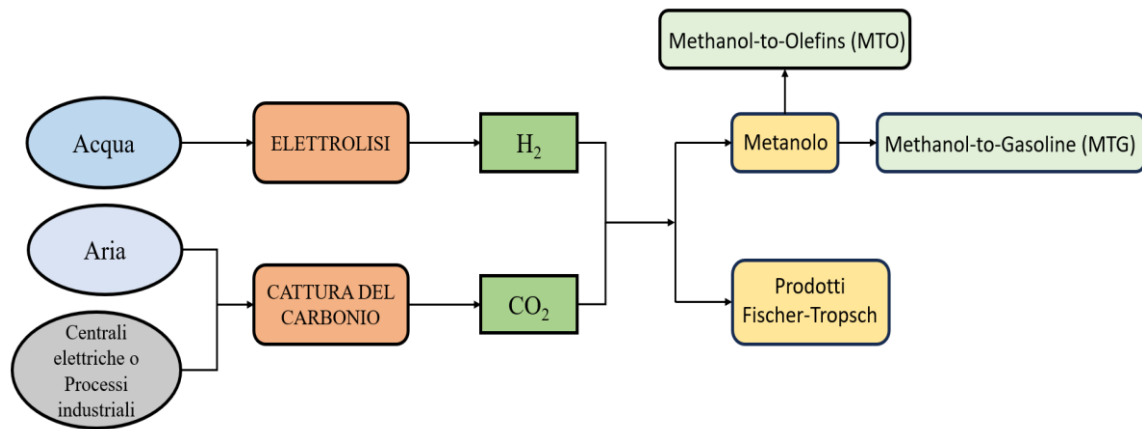
1. Produzione del gas di sintesi (syngas);
2. Sintesi del metanolo;
3. Processo di distillazione del metanolo.

Tradizionalmente, la fase iniziale di questo processo implica la generazione del syngas, comunemente ottenuto attraverso lo steam reforming del gas naturale. Tale procedura prevede la conversione mirata del metano ( $CH_4$ ), prevalentemente, in monossido di carbonio (CO) e idrogeno ( $H_2$ ), tramite reazioni chimiche attentamente controllate. Quando il metanolo viene prodotto tramite questa metodologia, la sintesi si indica come 'indiretta'. Circa l'80% del metanolo prodotto su scala mondiale deriva da sintesi 'indiretta'[9].

Nel contesto di un'alimentazione prevalentemente composta da anidride carbonica ( $CO_2$ ) e idrogeno, il processo di produzione del syngas segue un percorso 'diretto'. In questo caso il processo consiste in una idrogenazione 'diretta', mediante la conversione della miscela di  $CO_2$  ed  $H_2$  direttamente in metanolo (fig. 2.5), senza passare dalla formazione del gas di sintesi.

La prospettiva della chimica verde si prefigge di sintetizzare il metanolo integralmente da fonti rinnovabili. L'idrogeno, può derivare dalla dissociazione dell'acqua tramite elettrolisi, con l'indispensabile requisito che la fonte di elettricità sia altresì rinnovabile (es. idroelettrica, eolica, biomasse, solare, ecc.). Ulteriori fonti di  $H_2$  possono originare dalla pirolisi delle biomasse o dai processi di gassificazione a vapore/ossigeno, nonché dal reforming di prodotti derivati dalle biomasse.

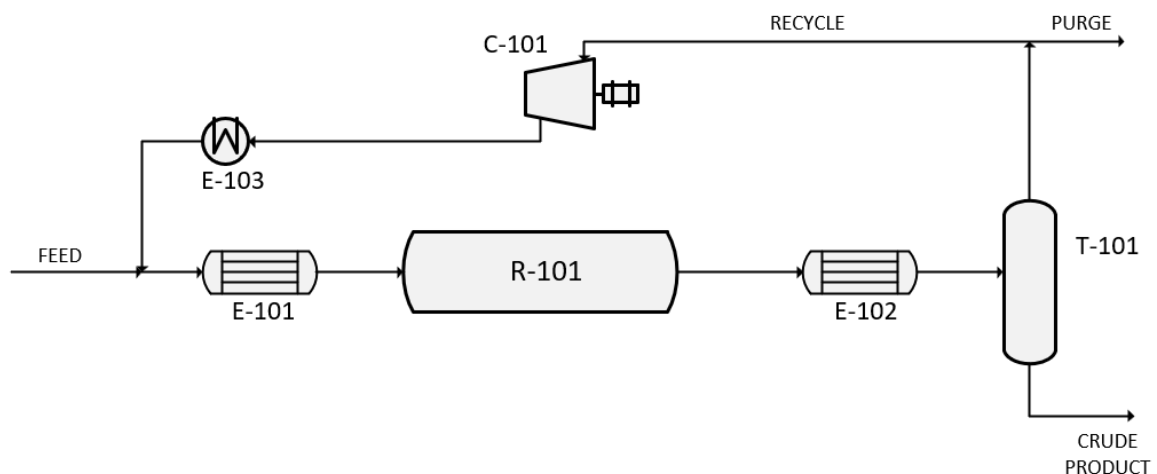
La cattura di  $CO_2$  può essere effettuata da fonti specifiche caratterizzate da una notevole pressione parziale di  $CO_2$ , come ad esempio i gas di scarico delle centrali elettriche o di processi industriali, oppure può essere estratto direttamente dall'atmosfera tramite tecnologie di cattura diretta dell'aria (DAC). Da notare che il DAC richiede quantità



*Figura 2.5* Schema generico di un PtL per convertire l'elettricità in sostanze chimiche mediante elettrolisi e processi di sintesi.

significative di energia e comporta il trattamento di volumi di gas più ampi. In tal senso, i costi associati elevati. Anche se, con gli effetti dell'apprendimento e il perfezionamento dei processi, si prevede che la competitività dei costi possa essere raggiunta entro il 2040 [5]. L'auspicio è che la nostra dipendenza da combustibili fossili e da nazioni produttrici di petrolio possa giungere in futuro ad una conclusione. Tuttavia, raggiungere tale prospettiva, è essenziale produrre metanolo in quantità considerevoli, una sfida ardua da affrontare esclusivamente risorse rinnovabili.

In figura 2.6 è rappresentato uno schema semplificato di un ciclo di sintesi convenzionale, utilizzato nella maggior parte dei casi. Il gas di alimentazione fresco viene miscelato con il flusso di gas riciclato. Questo flusso di alimentazione potrebbe subire, se possibile, un



*Figura 2.6* Schema di processo tradizionale di sintesi del metanolo

riscaldamento preliminare mediante l'utilizzo dei gas uscenti dal reattore, prima di entrare nel reattore di sintesi, dove ha luogo la conversione parziale dei reagenti. All'uscita, il gas viene raffreddato ed inviato ad un separatore flash, nel quale si separa la gran parte della frazione gassosa (prevalentemente CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>), dalla frazione liquida (prevalentemente metanolo, acqua e gas incondensabili). Il gas di ricircolo deve necessariamente essere compresso, poiché il separatore lavora a pressioni più basse. Il prodotto liquido viene inviato in una unità di distillazione per la separazione del metanolo dall'acqua e da gas incondensabili, se presenti.

La composizione del gas di sintesi è generalmente caratterizzata dal numero stechiometrico, definito come il rapporto tra la differenza di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> e la somma di CO<sub>2</sub> e CO, espresse in frazioni molari [3] [6]:

$$SN = \frac{y_{H_2} - y_{CO_2}}{y_{CO} + y_{CO_2}} \quad (2.13)$$

In circostanze ideali, si noti che, in un processo dove sono presenti tutti e tre i componenti, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> nell'alimentazione, la sintesi del metanolo richiede che il parametro SN sia stabilito tra 2.02 e 2.04. Si predilige, infatti, adottare un valore leggermente superiore al punto stechiometrico, ovvero 2, in quanto risulta ottimale per la maggior parte dei catalizzatori commerciali [3]. La valutazione stechiometrica tiene in considerazione la presenza di CO<sub>2</sub>, che consuma l'idrogeno attraverso la reazione di trasformazione inversa acqua-gas (RWGS). La determinazione di SN è intrinsecamente correlata alla natura della materia prima impiegata; a titolo di esempio, nel contesto della produzione di syngas mediante steam reforming del natural gas, si osserva comunemente un valore di SN compreso tra 2.8 e 3 [3]. Nel caso di una miscela composta esclusivamente da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, al fine di mantenere il valore di SN pari a 2, il rapporto dell'alimentazione H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> deve essere mantenuto a 3:1 [6], ovvero ad un valore stechiometrico.

### 2.3.1 Produzione del syngas

Il gas di sintesi, spesso chiamato "syngas", è una miscela di gas composta principalmente da monossido di carbonio (CO) e idrogeno (H<sub>2</sub>) e che può contenere ridotte quantità di anidride carbonica. La produzione di gas di sintesi può avvenire attraverso diverse vie, quali:

1. Steam reforming;
2. Reforming autotermico;
3. Ossidazione parziale/Gassificazione.

#### 2.3.1.1 Steam reforming

Il syngas attualmente viene generato mediante steam reforming catalitico del gas naturale (CH<sub>4</sub>). In questo procedimento, l'alimentazione subisce una decomposizione catalitica in assenza di ossigeno, con l'aggiunta di vapore e, eventualmente, di biossido di carbonio.

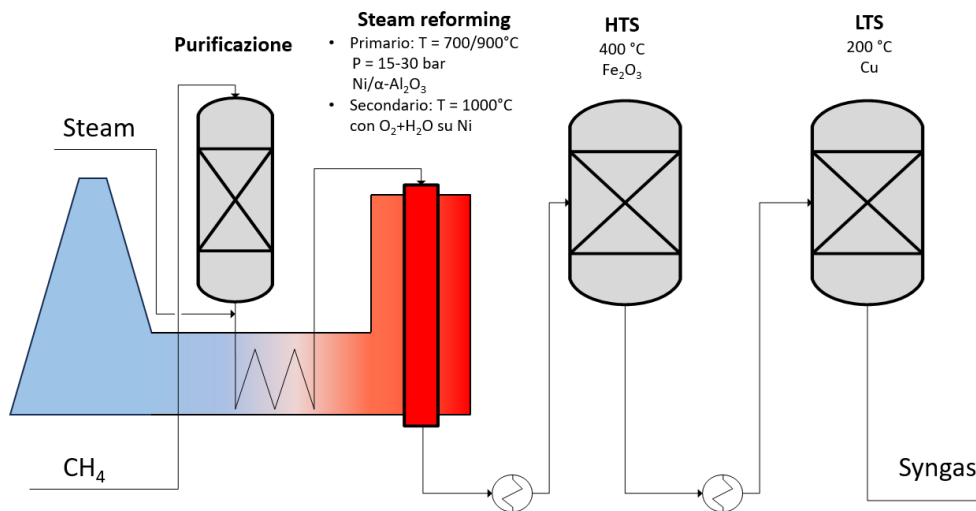
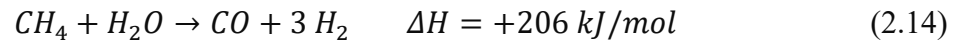


Figura 2.7 Schema di processo dello steam reforming.

Tipicamente, lo steam reforming produce un syngas con un numero stechiometrico (SN) nell'intervallo di circa 2-2.8. Introducendo CO<sub>2</sub>, è possibile regolare il rapporto stechiometrico ad un valore lievemente superiore a 2 [2]. Nel consueto processo di steam reforming, il gas naturale reagisce parzialmente con il vapore su un catalizzatore Ni/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> all'interno di un reformer primario, generando un syngas con un rapporto H<sub>2</sub>:CO di 3:1 [10].

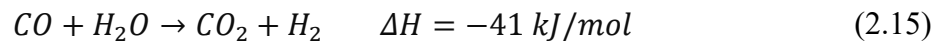


Questa reazione, altamente endotermica, è eseguita attraverso una fornace che opera ad una temperatura di 700°–900 °C ed una pressione di 15-30 bar, con tempi di residenza dell'ordine di alcuni secondi.



Viene addizionata una quantità eccessiva di vapore allo scopo di prevenire la formazione di nero fumo o la deposizione di residui carboniosi, e il rapporto molare di alimentazione tra  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  si colloca tipicamente all'interno dell'intervallo compreso tra 2 e 6. La conversione del metano, al termine del primo processo di reformazione, si attesta approssimativamente al 90-92% [10].

Successivamente, si ha un reforming autotermico secondario, in cui il metano non ancora convertito reagisce con l'ossigeno sulla sommità di un recipiente rivestito di refrattario. Simultaneamente, nella zona di ossidazione situata nella parte inferiore, viene impiegato un letto catalitico a base di nichel. L'esotermia derivante dalle reazioni di ossidazione viene opportunamente sfruttata per generare vapore ad alta pressione, destinato ad alimentare le turbine del compressore di syngas o per promuovere il processo di reforming primario. Infine, in conformità con l'impiego finale previsto, il reformer secondario è seguito da due reattori di water gas shift che permettono di aggiustare il rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}$  nel gas. Il primo WGS avviene ad alta temperatura (400°C) su un catalizzatore  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mentre il secondo WGS è a bassa temperatura (200°C) su catalizzatore a base di rame [10].



### 2.3.1.2 Reforming autotermico (ATR)

Nel processo di reforming autotermico (fig. 2.8), la trasformazione dell'alimentazione di partenza avviene mediante un'ossidazione parziale con ossigeno ed una reazione su un catalizzatore a base di nichel. Il calore necessario per la reazione è generato attraverso l'esotermia della reazione di ossidazione parziale. Il gas di sintesi prodotto è caratterizzato da una carenza di idrogeno [2]; quindi, è essenziale aggiungere idrogeno al gas di sintesi prima di indirizzarlo al ciclo di sintesi del metanolo. Questa aggiunta di idrogeno è un passo

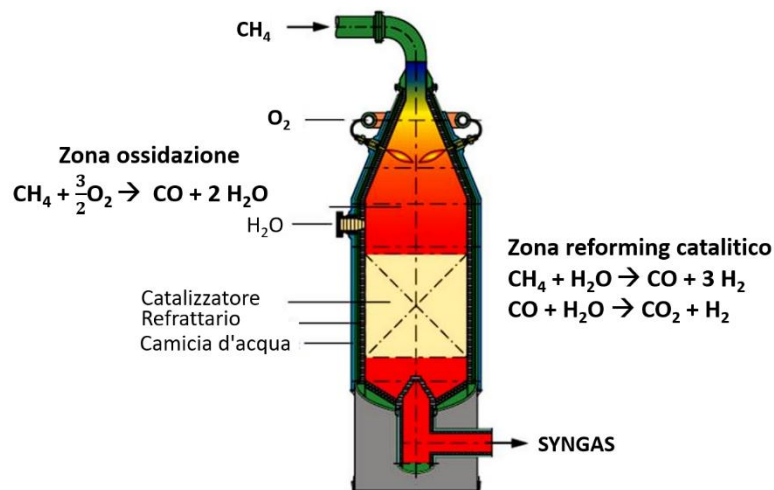


Figura 2.8 Schema del reattore utilizzato per il reforming autotermico (ATR).

cruciale per garantire il successo del processo, contribuendo a ottimizzare le condizioni di sintesi del metanolo. Essenzialmente si ha un processo dove si combina l'ossidazione parziale con ossigeno e il reforming catalitico.



Possiamo suddividere l'apparecchiatura in due diverse zone. Nella parte alta è presente la zona di combustione (2.16), dove il metano e l'ossigeno vengono introdotti su due flussi separati.



Il gas naturale attraversa il reattore dall'alto verso il basso, passando attraverso una sezione anulare tra il tubo esterno ed interno del bruciatore [11]. L'ossigeno viene convogliato assieme ad una ridotta quantità di vapore e scorrono attraverso il tubo interno. I due flussi vengono gradualmente mescolati nella camera di combustione. I gas caldi scorrono attraverso il letto di catalizzatore, dove inoltre, si aggiusta la composizione del gas di sintesi. Questa rappresenta la seconda zona, dove avviene prevalentemente il reforming catalitico (eq. 2.17), (eq. 2.18).



La temperatura all'uscita dalla prima zona risulta essere molto elevata, compresa tra i 1200 °C e 1250 °C [11], per questo motivo è necessario un sistema di catalizzatori e un supporto termicamente stabile. I catalizzatori utilizzati sono costituiti da anelli di Raschig di 16 mm di diametro, con un foro centrale di 6-8 mm (dimensione standard). Il contenuto di nichel è di circa 3 -12 wt%.

L'ossido di alluminio (preferibilmente la modifica  $\alpha$ ) è utilizzato come materiale portante, mentre il biossido di silicio dovrebbe essere inferiore al 0.2 wt%, a causa della sua volatilità con il vapore [2].

La particolare caratteristica del reforming autotermico è l'elevata flessibilità del processo. Ciò consente in genere un'ampia gamma di condizioni per quanto riguarda la materia prima, il rapporto vapore/carbonio, la temperatura e la pressione. Le condizioni operative tipiche prevedono una temperatura in uscita di 100 °C e una pressione tra i 3-4 MPa. In genere comunque non lavora mai da solo, ma si preferisce accoppiarlo ad un reformer primario, come nel caso precedente, questo, infatti, permette di ottenere migliori risultati. In questo caso il reformer autotermico viene chiamato 'reformer secondario'. L'agente ossidante può essere sia ossigeno che aria, dipende se la presenza di azoto è desiderata o meno (a seconda di eventuali usi per produzione di ammoniaca).

### 2.3.1.2 Ossidazione parziale/Gassificazione

Il concetto di "ossidazione parziale" viene impiegato per descrivere il processo di trasformazione di combustibili liquidi o gassosi in syngas. D'altra parte, il termine "gassificazione" è comunemente associato alla conversione di combustibili solidi, come carbone o biomassa. In realtà, entrambi i vocaboli denotano lo stesso tipo di processo, ossia la reazione di ossidazione parziale degli idrocarburi mediante l'uso di ossigeno (o, più raramente, aria).

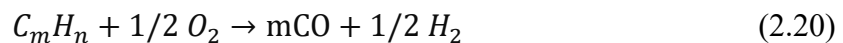
L'ossidazione parziale, finalizzata alla produzione di syngas, può essere condotta sia in maniera catalitica (CPOX) che non-catalitica (POX). La POX è ampiamente studiata e impiegata a livello industriale, presenta notevoli svantaggi dovuti alle elevate temperature richieste, comprese tra 1300°C e 1500°C, e a molteplici problematiche connesse. Al contrario, la CPOX offre diversi vantaggi, tra cui una reazione omogenea, temperature inferiori e la limitazione nella formazione di fuliggine o prodotti indesiderati. Inoltre, questo processo consente di ottenere un rapporto  $H_2/CO$  pari a 2, valori ottimali per la sintesi di metanolo e Fischer-Tropsch.

La CPOX viene condotta a temperature comprese tra 800 e 1000 °C, utilizzando solo ossigeno (evitando la presenza di azoto inerte) su catalizzatori a base di nichel supportato su MgO o allumina Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. È fondamentale garantire una buona miscelazione dei reagenti e una saturazione preventiva dei gas reagenti con acqua per limitare o inibire la formazione di particelle di fuliggine [2]. Al termine della reazione, i gas vengono rapidamente raffreddati per prevenire variazioni dell'equilibrio, consentendo il recupero di energia. Il processo opera a pressioni di 30-40 atm al fine di ridurre i volumi degli impianti. Tuttavia, è il metodo meno diffuso tra le varie modalità di produzione di syngas.

Generalmente, il processo prevede l'ossidazione parziale del metano con l'ossigeno (2.19):



Oppure di una miscela di idrocarburi (2.20):



### 2.3.2 Sintesi del metanolo: tipologia di reattori

Il nucleo di qualsiasi procedimento chimico è rappresentato dal reattore, un componente strumentale di estrema importanza. Nel contesto della sintesi del metanolo, caratterizzata da reazioni globalmente esotermiche, la progettazione del reattore è oggetto di un attento studio volto a garantire un controllo efficiente della temperatura. Un aspetto cruciale è la necessità di rimuovere il calore in modo altamente efficiente, con obiettivo di massimizzare il recupero termico, elementi chiave per ottimizzare l'economia del processo. Particolare enfasi è posta sull'importanza di conseguire un'elevata conversione per passaggio, una strategia cruciale per minimizzare i costi di separazione nelle successive fasi [3]. È degno di nota che le attuali tecnologie dei reattori si distinguono in due categorie principali: tecnologie a fase gassosa e tecnologia a fase liquida. Esclusivamente la prima tipologia di tecnologie, dedicate al processo di elaborazione della CO<sub>2</sub> o del syngas, saranno oggetto di analisi nel contesto di questa dissertazione.

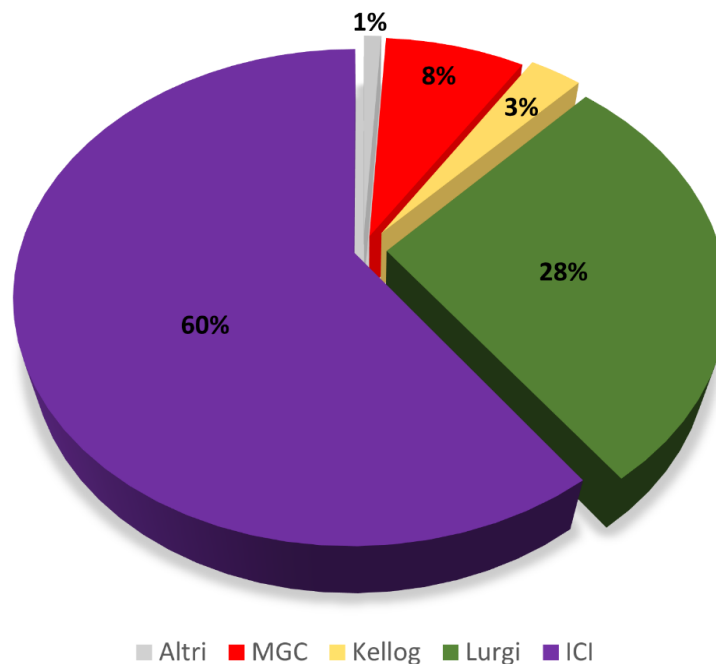


Figura 2.9 Panorama globale dei processi per la produzione di metanolo(fonte [3]).

Tali reattori possono manifestare configurazioni adiabatiche o quasi-isotermiche. Attualmente, il panorama industriale rivela una limitata dispersione di licenziatari che

monopolizzano la maggior parte delle realizzazioni industriali. Nello specifico, circa il 60% [2] della produzione di metanolo è attribuibile al processo Johnson Matthey (precedentemente Syntex, ICI Company) [3], mentre il processo Lurgi costituisce circa il 30% della produzione globale. Le restanti porzioni di mercato sono contese principalmente da Mitsubishi, Kellogg e Haldor Topsøe (vedi Figura 2.9).

### 2.3.2.1 Processo Lurgi

Il processo Lurgi, ora parte di Air Liquide, è ampiamente utilizzato su scala industriale per la sintesi del metanolo [2]. Il reattore utilizzato appartiene alla categoria di reattori operanti in condizioni quasi-isotermiche, impiega steam-raising fixed bed reactors (SRC) per consentire un trasferimento efficiente del calore di reazione. Questo reattore a letto fisso si distingue per un design basato su un reattore tubolare a fasci tubieri (vedi Figura 2.10), dove il catalizzatore è collocato all'interno dei tubi del reattore, mentre l'acqua di raffreddamento scorre esternamente. Il flusso di gas di alimentazione procede in direzione assiale attraverso i tubi riempiti di catalizzatore, raffreddati dalla circostante acqua bollente sul lato esterno del guscio. Circa l'80% del calore generato dalla reazione viene convertito in vapore [5].

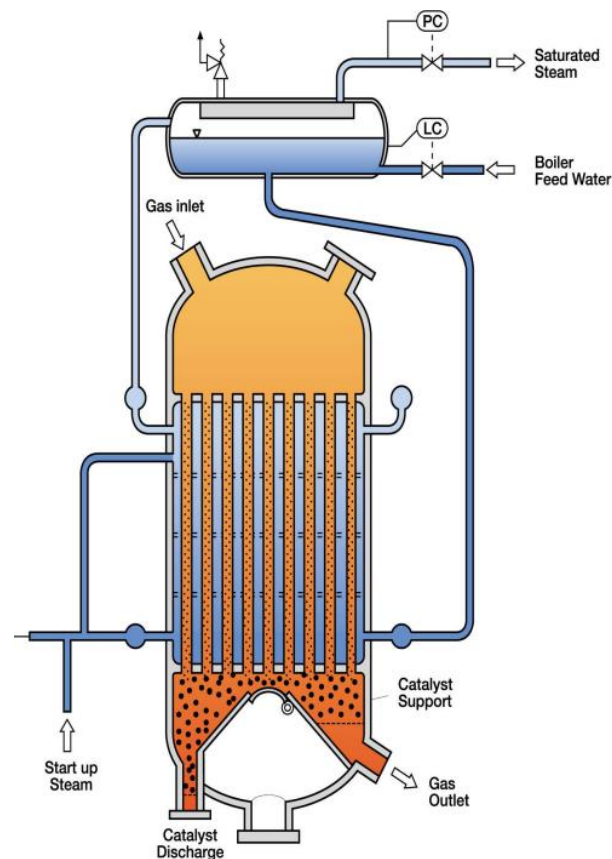


Figura 2.10 Reattore BWR usato nel processo Lurgi [3]

Questa configurazione consente un preciso controllo del profilo di temperatura e la generazione di vapore a media-alta pressione. La temperatura di reazione è regolata mediante la pressione del vapore, con condizioni operative tipiche comprese nell'intervallo di 5-10 MPa e 230-265 °C [3]. Il vapore prodotto a una pressione di 4-5 MPa può essere riutilizzato nella sezione di compressione (il ricircolo è necessario) o nei processi di distillazione. Questo approccio ad alto rendimento consente di raggiungere una produttività di circa 1200-1400 t/d [3].

Capacità significativamente superiori possono essere ottenute implementando un sistema a due stadi (vedi Figura 2.11), che combina due convertitori di metanolo Lurgi operanti a una pressione di circa 6-7 MPa [14]. Il primo reattore (BWR) mira a ottenere una conversione parziale dei reagenti ad alta temperatura e breve tempo di permanenza. Questo reattore, di dimensioni più contenute, opera a velocità spaziali e temperature più elevate rispetto a un convertitore a singolo stadio. Il vapore generato dal calore liberato dalla reazione viene estratta dalla testa del fascio tubiero e produce generalmente vapore ad alta pressione. La pressione del vapore è utilizzata per mantenere costante la temperatura di reazione a 240°C [3], garantendo così un'isotermicità che favorisce una resa ed una selettività elevata, riducendo al contempo il ricircolo.

Il gas proveniente dal primo convertitore è alimentato in un secondo reattore (GCR), che ha lo scopo di completare la conversione. In questo stadio, il gas scorre all'esterno in controcorrente rispetto al gas fresco freddo che scorre all'interno dei tubi.

Il secondo reattore prevede che il gas fluisca all'esterno in controcorrente rispetto al gas fresco freddo presente all'interno dei tubi. Questo approccio conserva la forza trainante per la reazione e facilita un efficiente recupero di calore, contribuendo a ridurre i costi di produzione. La velocità di reazione e il calore rilasciato nel secondo reattore sono inferiori, determinando una diminuzione costante della temperatura, favorendo l'aumento della conversione.

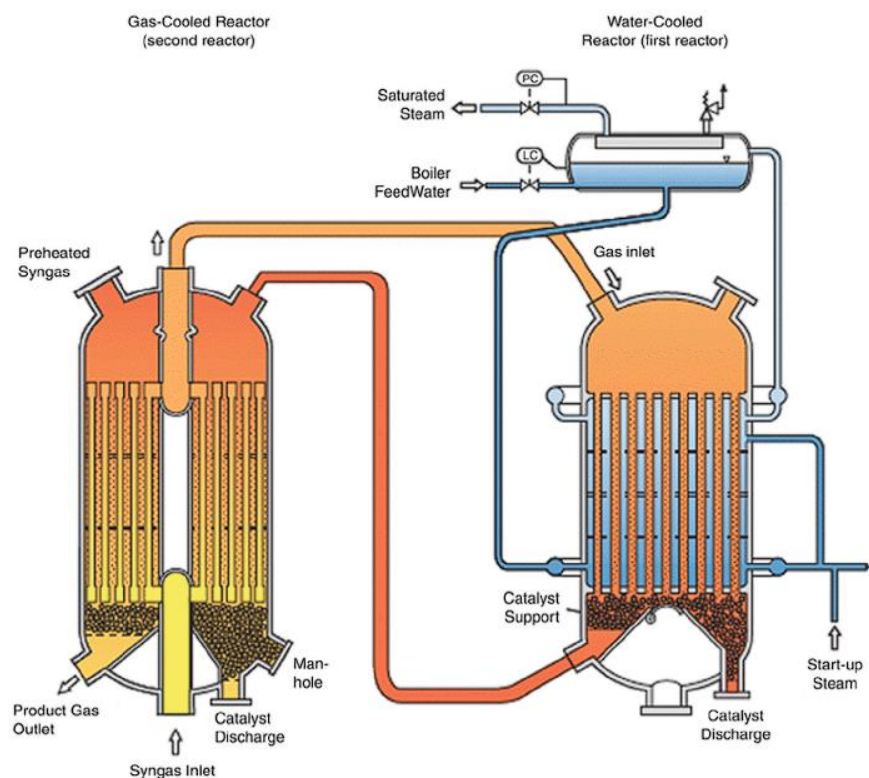


Figura 2.11 Reattore combinato, processo Lurgi MegaMethanol [3].

All'uscita dal secondo reattore, il flusso gassoso è principalmente composto da metanolo, vapore e syngas non reagito. Pertanto, è necessario inviare tale flusso in una sezione di separazione, dove avverrà la condensazione del metanolo e dell'acqua. La frazione di syngas non reagito sarà invece ricircolata.

Le principali virtù di questo processo si riflettono nell'elevata conversione, nella selettività, nella durata del catalizzatore e nell'efficienza energetica. In questo contesto, l'impianto è in grado di produrre circa 5000 t/d di metanolo [3], sebbene le più recenti implementazioni raggiungano una produzione di circa 10000 t/d [11].

### 2.3.2.2 Processo Johnson Matthey-Davy Process Technology

Johnson Matthey, nata da una serie di acquisizioni, discende direttamente da ICI, la pioniera nella produzione di catalizzatori e impianti di metanolo. Nel 2006, la collaborazione con Davy Process Technology (precedentemente acquisita) ha dato origine al processo attuale, un'evoluzione del processo iniziale di ICI. Per il processo in esame sono disponibili diversi reattori quasi-isotermi che lavorano alle stesse condizioni operative ( $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 8\text{ MPa}$ ), i più importanti sono 3: axial steam-raising converter (A-SRC), radial steam-raising converter (R-SRC) e Tube-cooled converter (TCC).

#### 2.3.2.2.1 Axial flow steam-raising converter (A-SRC)

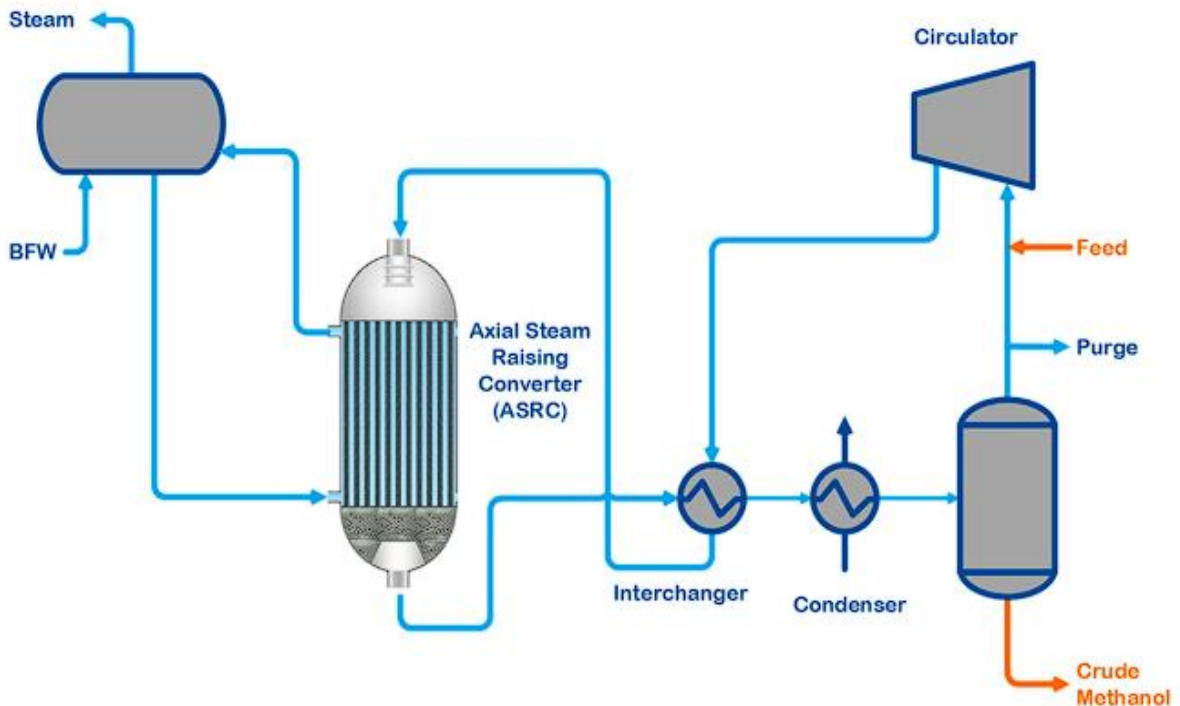


Figura 2.12. Schema del processo JM in configurazione "Axial steam-raising converter (A-SRC)" [13].

L'axial steam-raising converter (A-SRC) ha un design caratterizzato dall'inclusione del catalizzatore nei tubi con acqua bollente circostante (figura 2.12). Il gas di sintesi, compresso, entra nell'A-SRC e scorre verso il basso all'interno di una serie di tubi riempiti di catalizzatore. Nella parte inferiore del recipiente, l'acqua prelevata dal serbatoio entra e si trasforma in vapore, assorbendo il calore generato dalla reazione chimica e mantenendo la temperatura sotto controllo [3].

Il controllo della temperatura di reazione nell'A-SRC avviene attraverso la variazione della pressione del vapore.

Questa configurazione garantisce un efficiente raffreddamento del letto catalitico, consentendo la generazione di vapore alla massima pressione possibile senza surriscaldare il catalizzatore. Tuttavia, è importante notare che il reattore richiede un basso spessore dei tubi per garantire un sufficiente scambio termico, limitando la sua capacità massima a circa 1.500 t/d e richiedendo numerosi tubi per ospitare il catalizzatore. Queste caratteristiche ne limitano l'utilizzo a specifiche applicazioni che richiedono un elevato rendimento nel trasferimento di calore, come ad esempio in alcune configurazioni basate sulla gassificazione del carbone [15].

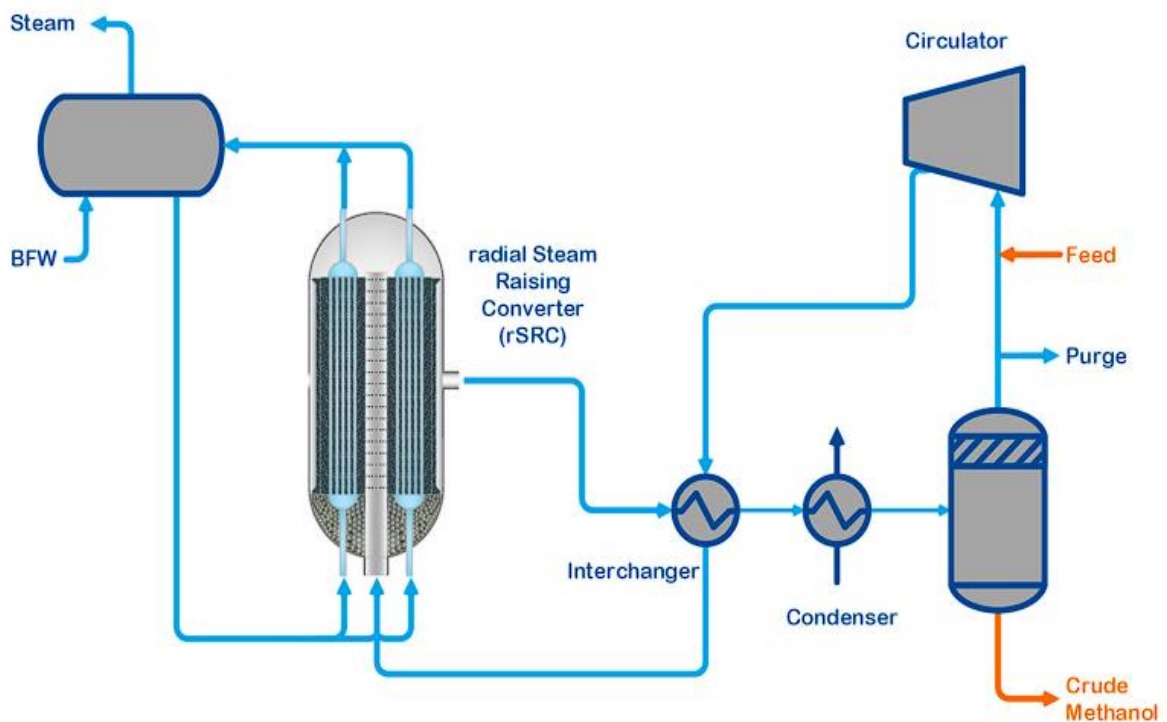
### 2.3.2.2.2 Radial flow steam-raising converter (R-SRC)

Questa tipologia di steam-raising converter prevede un reattore a flusso radiale con catalizzatore esterno e una fase vapore confinata all'interno di condotti [15].

Nella Figura 2.13 è illustrato uno schema rappresentativo del processo. Il gas di alimentazione fresco entra nella parte inferiore del reattore attraverso un tubo di distribuzione centrale perforato e fluisce radialmente attraverso uno stato di catalizzatore fisso.

L'acqua proveniente dal serbatoio penetra nella parte inferiore del recipiente e fluisce verso l'alto attraverso i condotti, subendo una parziale vaporizzazione che consente di rimuovere il calore generato dalla reazione prima di rientrare nel serbatoio.

La temperatura di reazione è regolata mediante la variazione della pressione del vapore all'interno dei condotti immersi nel letto catalizzatore. Questa configurazione permette un'efficiente utilizzo del catalizzatore ed è adatta ad impianti di notevoli dimensioni, in quanto la capacità del reattore può essere incrementata agendo sull'altezza del reattore (lunghezza del fasciame). Tale disposizione consente di minimizzare le perdite di carico attraverso il letto catalitico, benché vi sia un limite imposto dal diametro del fascio tubiero, dovuto alle dimensioni disponibili per la piastra. È possibile superare questa limitazione adottando una configurazione alternativa con piastre. La produttività di questo processo si attesta a circa 2000 t/d [3].



*Figura 2.13. Schema del processo JM in configurazione "Radial steam-raising converter (R-SRC)" [13].*

### 2.3.2.2.3 Tube-cooled converter (TCC)

Il Tube-Cooled Converter (TCC) rappresenta un reattore di design elementare (fig. 2.14) impiegato per regolare le temperature all'interno del letto di catalizzatore durante il processo di sintesi del metanolo. L'ingresso del gas fresco avviene nella parte inferiore del reattore a una temperatura di circa 130-140 °C.

Successivamente, il gas subisce un preriscaldamento mentre attraversa i tubi nel letto di catalizzatore, raggiungendo la temperatura di reazione pari a 240 °C. Il gas fresco quindi



esce dalla sommità del reattore e scorre verso il basso attraverso il letto di catalizzatore, dove si verifica la sintesi del metanolo.

Il calore prodotto durante la reazione è dissipato mediante uno scambio controcorrente con il gas fresco di alimentazione, generando un profilo di temperatura che approssima la curva di massima velocità di reazione. Questo approccio garantisce un'efficiente utilizzazione del catalizzatore. La produttività stimata di questo tipo di reattore è intorno ai 2000 t/d.

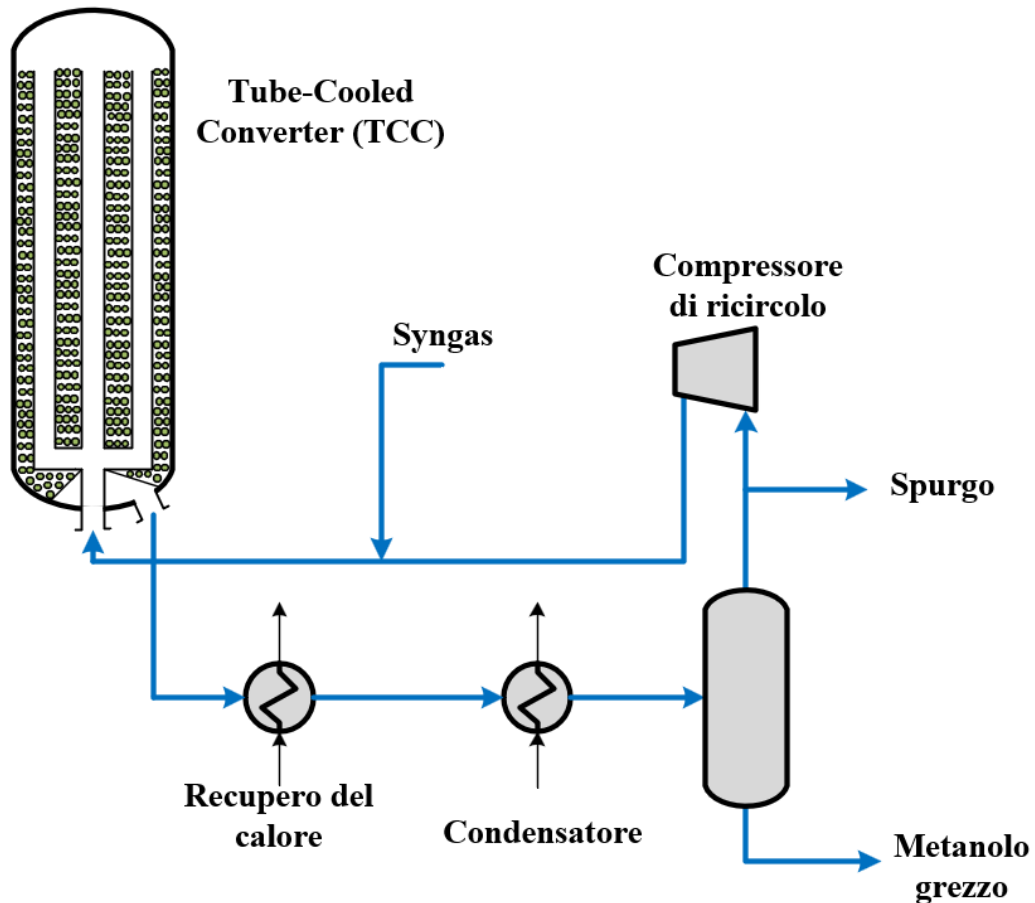


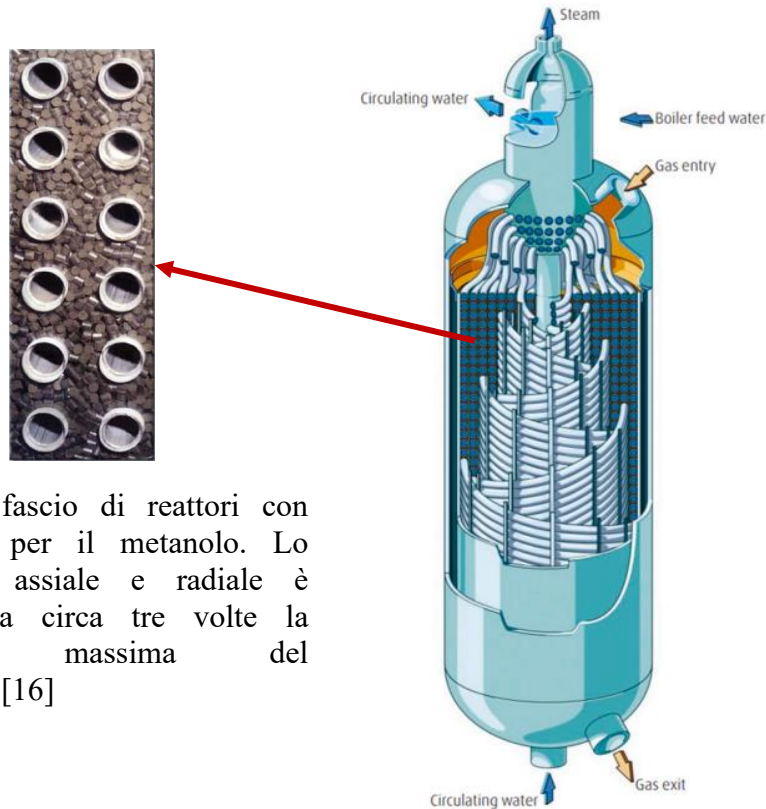
Figura 2.14 Schema del processo JM in configurazione "Tube-cooled converter (TCC)", modificato da [3].

### 2.3.2.3 Processo Linde

Il reattore isotermico Linde, un dispositivo idoneo per reazioni catalitiche endotermiche ed esotermiche con scambio termico indiretto, consente la realizzazione di reazioni gas/gas, gas/liquido e liquido/liquido. La sua struttura (figura 2.15) comprende uno strato di tubi elicoidali inseriti in un letto catalitico e disposti attorno a un supporto centrale (mandrino). Le barre tra i tubi occupano spazi lungo l'asse centrale del fascio, che viene raccolto su entrambe le estremità come corsie di passaggio e fissato in piastre tubiere. Per ragioni costruttive e per l'integrazione dello steam drum, le piastre tubiere sono sagomate preferibilmente in una forma emisferica. Attraverso una costruzione di supporto speciale, il fascio tubiero è fissato rispetto al guscio e al mandrin, con una sottile guaina intorno al fascio, denominata "camicia", che separa il letto di catalizzatore raffreddato dal guscio del reattore. La superficie del fascio tubiero nel reattore Linde per la sintesi del metanolo rappresenta solo circa il 25% al 45% di quella del design tubolare [16].

Il funzionamento isotermo, con circolazione dell'acqua di alimentazione della caldaia, è un modo efficiente di gestire la temperatura durante la reazione chimica, mantenendola costante in diverse condizioni e riducendo lo stress sul letto di catalizzatore. La regolazione

della temperatura avviene in modo agevole mediante la modulazione della pressione del vapore. I tubi di riscaldamento o raffreddamento, parte integrante del reattore, garantiscono la massima velocità di reazione e un profilo di temperatura ottimale. Questa configurazione assicura una maggiore produttività, una vita più lunga del catalizzatore, un efficiente recupero del calore di reazione e bassi costi operativi [3]. La disposizione dei tubi nel reattore consente una gestione più efficiente del calore, il che a sua volta permette di ridurre le dimensioni necessarie per la reazione chimica rispetto a un'alternativa in cui il catalizzatore è collocato all'interno dei tubi. Per la sintesi del metanolo è possibile raggiungere capacità fino a 4000 t/d.



Modello di fascio di reattori con catalizzatore per il metanolo. Lo spaziamiento assiale e radiale è equivalente a circa tre volte la dimensione massima del catalizzatore. [16]

*Figura 2.15* Reattore isoterma Linde, tratto da [16].

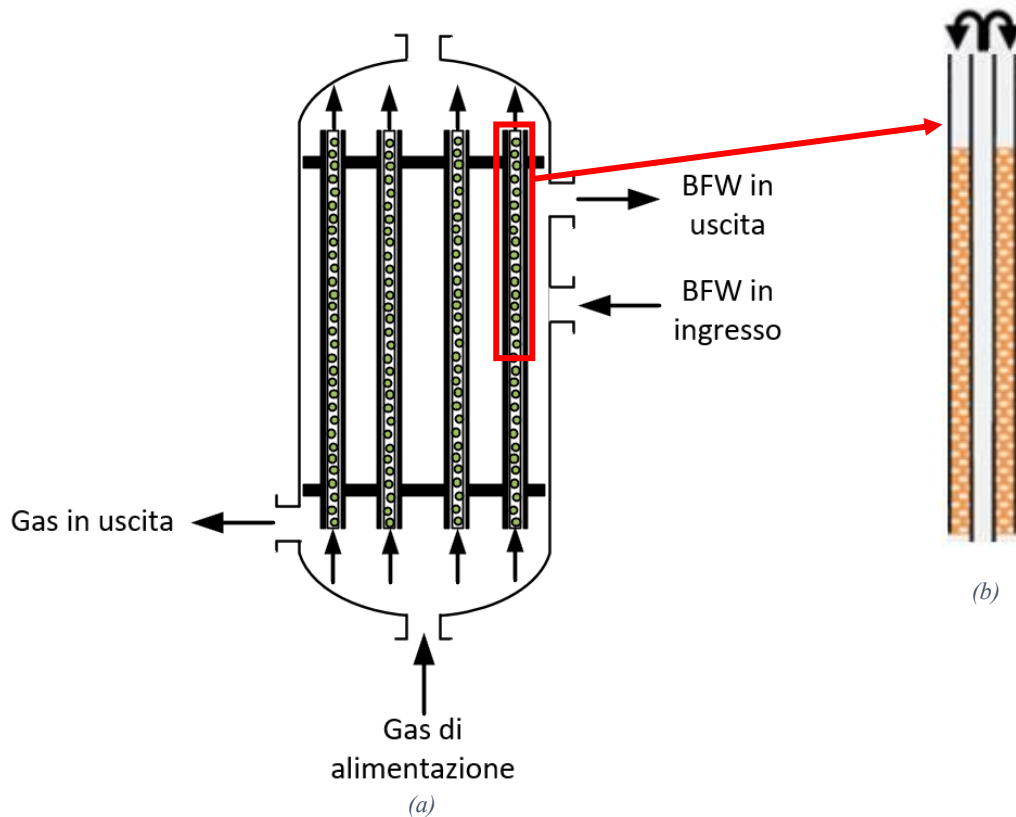
### 2.3.2.4 Processo Mitsubshi

La collaborazione tra la Mitsubishi Gas Chemical (MGC) e Mitsubishi Heavy Industry (MHI), ha permesso lo sviluppo di un reattore isoterma denominato MGC/MHI Superconverter (figura 2.16).

La configurazione del reattore fonde le caratteristiche di un “tube cooled converter” con un “steam raising tubular reactor” [5]. Il reattore SPC è composto da uno scambiatore di calore a fascio tubiero, in cui ciascun tubo presenta una doppia parete riempita con catalizzatore nello spazio anulare. Tale sistema costituisce un approccio ingegnoso per assicurare l'isotermicità del processo. Il gas di alimentazione percorre inizialmente il tubo interno per il riscaldamento e successivamente, in controcorrente, attraversa il catalizzatore lungo la sezione anulare [3]. Il preriscaldamento del gas nel tubo interno genera un profilo di temperatura specifico lungo il letto catalitico, con una temperatura elevata (massimo 250–260 °C) prossima all'ingresso, che gradualmente diminuisce verso l'uscita (210-230 °C), seguendo la linea di massima velocità di reazione [5]. I tubi esterni vengono raffreddati mediante l'uso di acqua. Mitsubishi identifica come principale vantaggio di questo processo l'alta percentuale di conversione, circa il 55-67% di conversione per passaggio [5]. La



principale limitazione di tale impianto riguarda la capacità produttiva, generalmente 2500-5000 t/d, un limite correlato alle sfide associate alla rimozione del calore di reazione per portate superiori. Le condizioni operative sono stabilite negli intervalli di temperatura compresi tra 200 e 300 °C e pressioni di 5-10 MPa [5].



*Figura 2.16. (a) Reattore Mitsubishi Superconverter, modificato da [17] (b) Rappresentazione del percorso del gas e della disposizione del catalizzatore.*

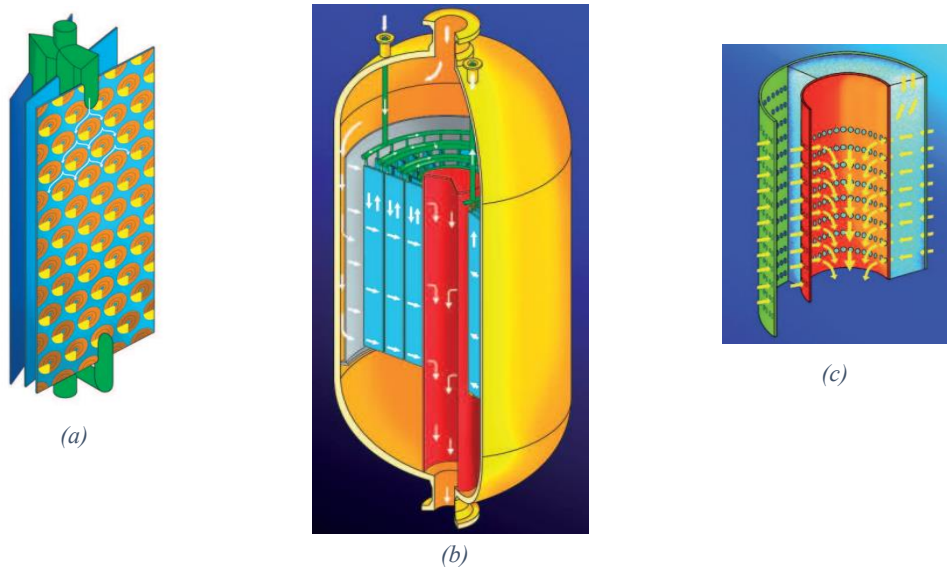
### 2.3.2.5 Processo Casale (IMC)

Casale SA ha sviluppato un Convertitore di Metanolo Isoterma (IMC) che lavora in condizioni pseudo-isoterme in cui la superficie di scambio termico è costituita da lastre circondate dal catalizzatore (fig. 2.17). Le condizioni operative sono  $T = 225-280\text{ °C}$  e  $P = 6.5-8\text{ MPa}$  [14].

Le attribuzioni di maggiore rilevanza che definiscono e caratterizzano il convertitore in questione si manifestano mediante l'elenco delle seguenti proprietà fondamentali [18]:

- La rimozione del calore può essere effettuata direttamente dal letto catalitico, eliminando la necessità di utilizzare piastre tubiere. Il calore generato dalla reazione viene completamente recuperato per produrre vapore (BWR);
- La gestione termica può essere regolata in modo indipendente da ciascuna parte del letto catalitico. La temperatura del catalizzatore è controllata mediante la variazione della pressione del vapore saturo in base alle esigenze del processo. Il vapore generato è di media pressione con circa 25-35 bar. Questa capacità consente di controllare in modo ottimale il profilo termico all'interno della massa catalitica e di regolare le operazioni del convertitore in base al profilo di temperatura che massimizza la velocità di reazione;
- Il letto catalitico costituisce un continuum supportato da uno strato di materiale inerte, agevolando il processo di carico dall'alto e scarico dal basso tramite l'impiego di tubi di sgancio.

Le dimensioni del convertitore sono teoricamente illimitate, e la sua struttura risulta agevole grazie alla realizzazione di un recipiente convenzionale che include il letto catalitico e le lastre [3]. All'interno delle lastre scorre un fluido di raffreddamento, che può essere costituito da gas di sintesi fresco, acqua o un altro liquido. Più frequentemente, il fluido nelle piastre è acqua in ebollizione, che scorre in modo assiale. Sono possibili configurazioni alternative di IMC, poiché il percorso del flusso può essere assiale o assiale-radiale [18].



**Figura 2.17** (a) Piastre del convertitore (b) Schema convertitore assiale-radiale IMC (c) schema del letto catalitico nella configurazione assiale-radiale, tratto da [18].

Il reattore più adatto a grandi produzioni di metanolo prevede una configurazione di flusso misto assiale-radiale (fig. 2.18). Grazie a queste caratteristiche, è possibile raggiungere l'efficienza massima per diverse condizioni operative e volume di reazione, minimizzare le dimensioni e il numero dei tubi del circuito, ottimizzando, in qualsiasi caso, il consumo di



**Figura 2.18** Reattore per grandi produzioni di metanolo, tratto da [18].

energia. Nella configurazione assiale-radiale, il gas attraversa solo un letto di catalizzatore e subisce una caduta di pressione inferiore a 1 bar. Il rapporto di riciclo può essere regolato per minimizzare il consumo di gas di sintesi indipendentemente dal livello di attività del

catalizzatore. Il vantaggio del design IMC è quello di superare le limitazioni tradizionali, consentendo velocità di produzione molto più elevate in un singolo convertitore. Il processo energetico prevede un consumo totale inferiore a  $28.05 \text{ GJ/t}_{\text{MeOH}}$  [3]. La capacità dell'impianto si assesta a valori attorno ai 7000-10000 t/d [18].

### 2.3.2.6 Reattore adiabatico ICI

Il reattore adiabatico ICI costituisce una delle soluzioni più rilevanti per la produzione industriale di metanolo. Il processo a bassa pressione ICI si configura come un "quench reactor", caratterizzato da un raffreddamento diretto mediante l'impiego di un gas refrigerante. Tale reattore è composto da diversi letti adiabatici disposti in serie e collocati all'interno di un involucro pressurizzato.

Le condizioni operative prevedono pressioni comprese tra 5 e 10 MPa, con temperature nell'intervallo di 200-300 °C [19].

Il gas di sintesi fresco viene impiegato per il raffreddamento (quenching) al fine di moderare la temperatura di reazione, ottimizzando così le prestazioni del reattore [14]. Questo gas viene iniettato attraverso distributori denominati "lozenge", i quali possono muoversi orizzontalmente lungo l'intera sezione generica del reattore (figura 2.19) [3]. Il calore prodotto dalla reazione viene recuperato e riutilizzato. Tuttavia, il flusso all'interno del reattore è distribuito in modo non uniforme a causa della formazione di zone vuote lungo l'intero letto, determinando una variabilità nel flusso di gas attraverso i diversi pellet del catalizzatore. In confronto a un reattore tubolare, questi reattori presentano una costruzione più semplice, ma con un recupero termico e una conversione inferiori. Questa configurazione, pur essendo semplice e affidabile, consente la produzione di metanolo nell'ordine di grandezza dai 3000 t/giorno fino a 10000 t/giorno quando si utilizzano reattori adiabatici separati e posizionati in serie [3].

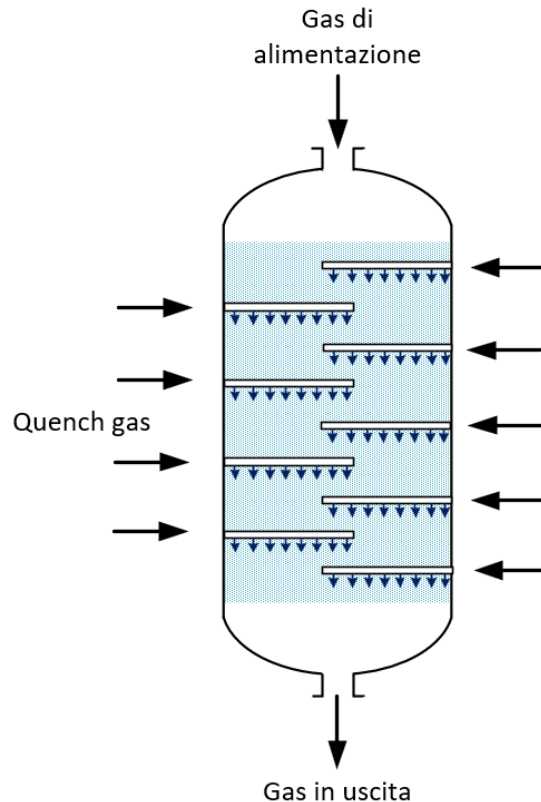


Figura 2.19 Schema semplificato del "Quench reactor" ICI, modificato da [3]

### 2.3.2.7 Reattore adiabatico Casale – ARC

La tecnologia ARC è il frutto della collaborazione tra Johnson Matthey Catalyst (precedentemente nota come ICI) e Casale, originariamente concepita per la ristrutturazione del reattore adiabatico ICI. L'evoluzione del progetto ha condotto allo sviluppo di una nuova versione che adotta il concetto di "quench reactor", ma con l'implementazione di un reattore assiale-radiale (figura 2.20). In questa configurazione, la suddivisione del letto catalitico in diverse sezioni è ottimizzata mediante l'impiego di piastre di distribuzione [3]. Ciò assicura un miglioramento del profilo di temperatura lungo il catalizzatore, rappresentando un concetto cardinale all'interno della concezione di questo reattore. Tale schematizzazione facilita una distribuzione e una miscelazione ottimali del gas, migliorando così l'efficienza nell'utilizzo del catalizzatore. Il nuovo design del reattore mantiene una costruzione elementare, riducendo al contempo le perdite di pressione [20].

I benefici introdotti si traducono in un incremento della produzione di metanolo compreso tra circa il 6% e il 20%. La temperatura all'ingresso del letto risulta più uniforme, evitando la formazione di hot-spot e contribuendo quindi a una maggiore durata del catalizzatore [20].

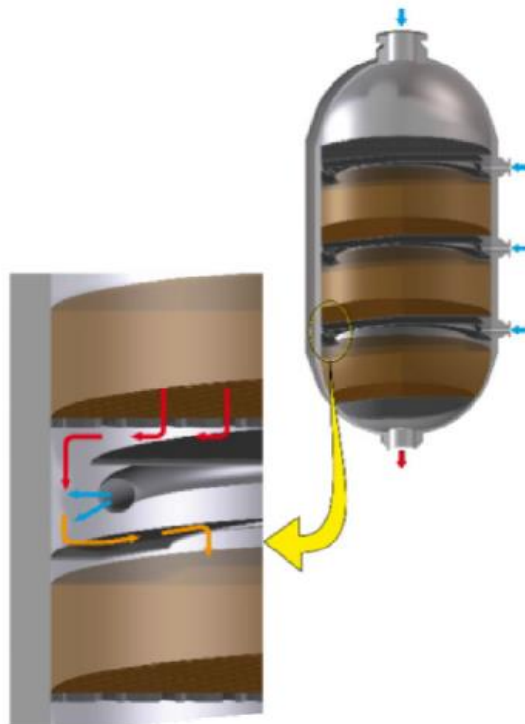


Figura 2.20 Reattore Casale ARC, tratto da [3]

### 2.3.2.8 Reattore Kellogg

Kellogg, in collaborazione con Haldor Topsoe, ha realizzato un reattore costituito da una serie di letti fissi adiabatici con raffreddamento inter-stadio. Il reattore Kellogg, Brown e Root (KBR), si presenta con una forma sferica, dove il catalizzatore, separato da travi di supporto, occupa lo spazio compreso tra uno strato sferico interno e una struttura sferica esterna (figura 2.21).

La peculiare caratteristica di tali reattori è il ridotto spessore, approssimativamente la metà rispetto ai reattori convenzionali, portando a risparmi significativi sui materiali e sui costi strutturali. [3]. La struttura esterna di tali reattori è perforata, il che agevola la circolazione

del gas nella zona di reazione, ove è collocato il catalizzatore. Il gas è immesso da punti multipli, seguendo un flusso radiale che lo guida dallo strato esterno al guscio sferico interno, dove viene successivamente raccolto e prelevato. Di conseguenza, la conversione della reazione di sintesi per singolo passaggio aumenta.

Questo meccanismo operativo contribuisce a minimizzare le perdite di carico, determinando costi di compressione contenuti. La regione adibita al contenimento del catalizzatore viene riempita fino a circa il 10% del suo volume totale, garantendo l'assenza di spazi vuoti e, di conseguenza, una distribuzione uniforme della portata di gas [3]. Questa soluzione favorisce elevate efficienze di conversione rispetto ai reattori "quenched", eliminando la necessità di ricircoli elevati. Il sistema prevede inoltre degli scambiatori di calore (intercoolers) per rimuovere il calore generato durante la reazione. La configurazione di distribuzione è chiara e conferisce benefici durante la fase di costruzione grazie alla sua assenza di componenti interni complessi per il trasferimento di calore e la gestione del flusso.

La capacità di questa tipologia di reattore può arrivare sino a 1000 tonnellate al giorno per singolo passaggio [17].

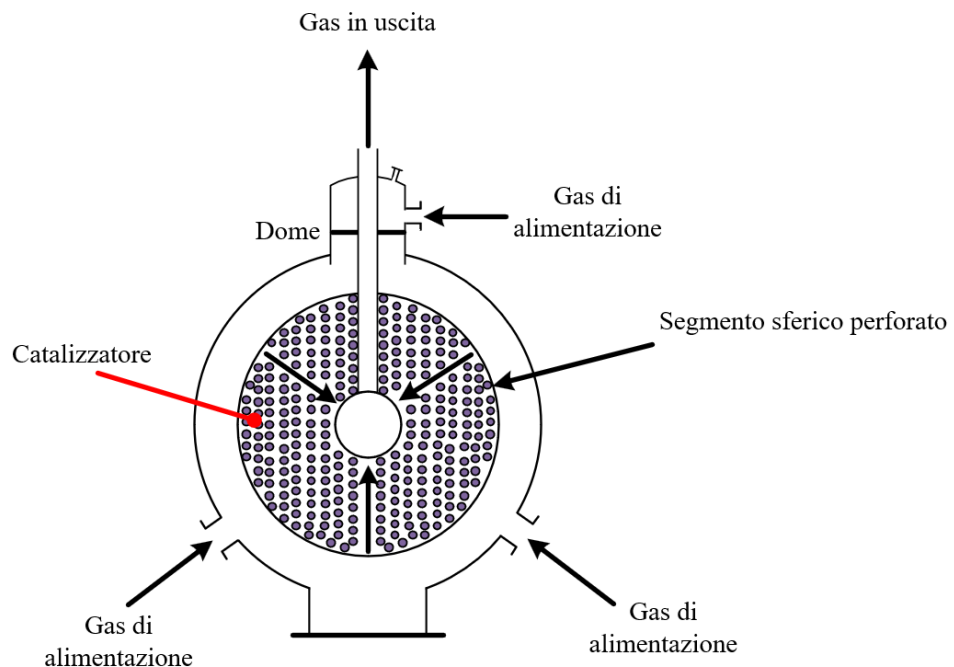


Figura 2.21 Schema semplificato del reattore KBR, modificato da [17].

### 2.3.2.9 Reattore Toyo

Il reattore adiabatico MRF-Z® (fig. 2.22) sviluppato dalla Toyo Engineering Corporation (TEC) rappresenta un approccio all'avanguardia nella produzione di metanolo, caratterizzato da un design a flusso radiale multistadio con raffreddamento intermedio [3]. Il reattore utilizza tubi di caldaia a pale per estrarre in modo efficiente il calore, garantendo che la temperatura di reazione rimanga in prossimità del suo valore massimo ammissibile, prolungando la vita del catalizzatore. Questo controllo strategico della temperatura ottimizza il tasso di conversione per passaggio, risultando in una notevole riduzione del 30% del volume del catalizzatore rispetto ai reattori quenched convenzionali di dimensioni equivalenti [17].

Una delle caratteristiche distintive del reattore MRF-Z® è la sua configurazione a letto concentrico per il posizionamento del catalizzatore, il che migliora ulteriormente la sua efficienza. Questo design non solo facilita il recupero del calore generando vapore, ma

contribuisce anche a significativi risparmi, stimati a circa il 50% del vapore richiesto per la sintesi del feedstock di syngas [17].

Come per il reattore KBR, la configurazione a flusso radiale permette una diminuzione delle perdite di carico, e dunque delle spese di compressione. La produzione stimata per questo tipo di reattore è compresa tra i 5000 e 6000 t/d, con possibilità di raggiungere valori sino a 10000 t/d attraverso l'uso di una configurazione sofisticata [3].

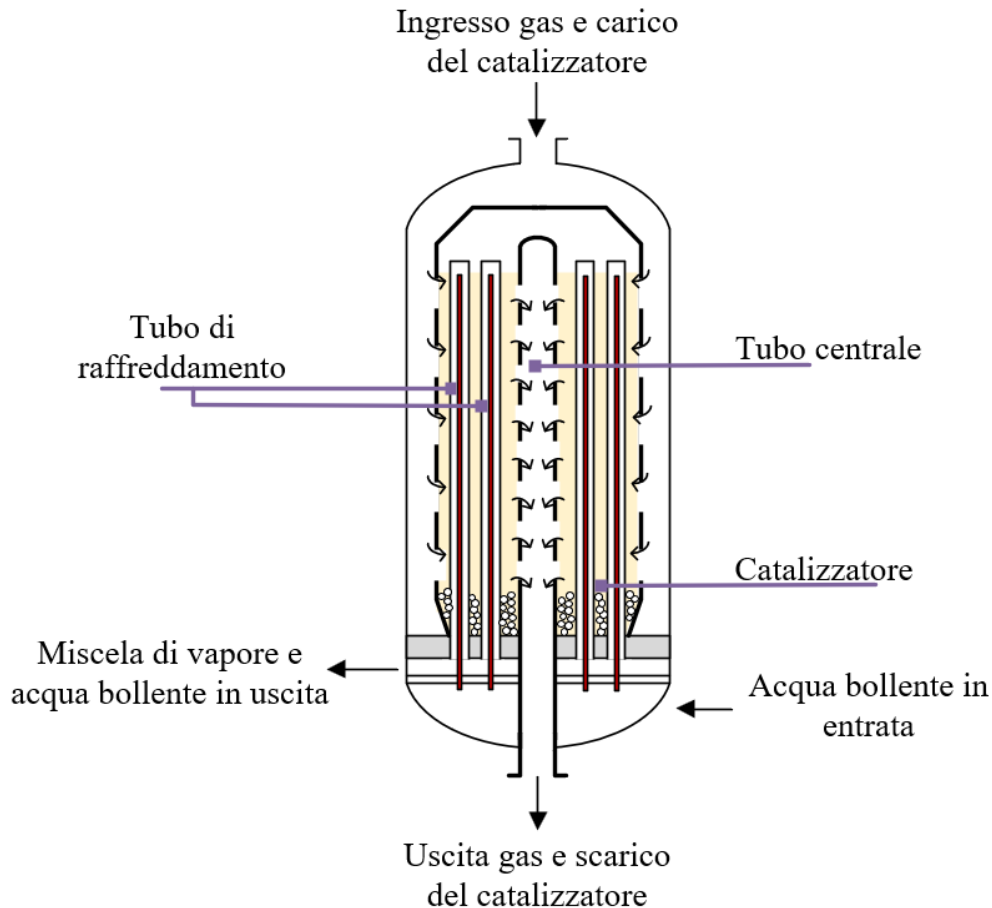
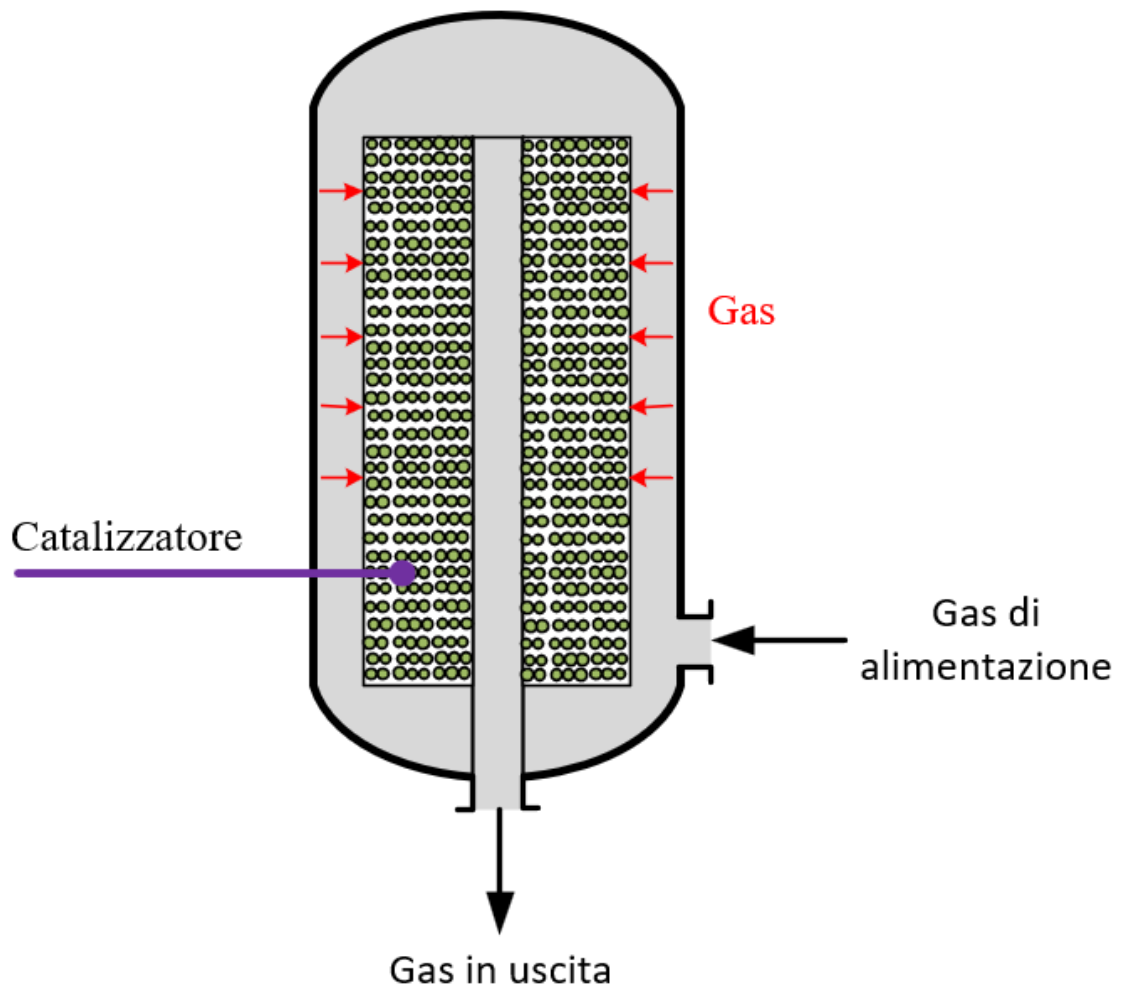


Figura 2.22 Reattore MRF-Z ideato dalla Toyo Engineering Corporation, modificato da [101].

### 2.3.2.10 Reattore Haldor Topsoe

TOPSOE™, leader nel settore della catalisi e delle tecnologie di processo, introduce un'innovativa soluzione per il rinnovamento dei reattori quench convenzionali. Il sistema CMD, noto come Collect-Mix-Distribute (fig. 4.23), presenta una struttura composta da vari letti catalitici separati da supporti verticali, che mostrano somiglianze con i reattori Halliburton [3]. Il reattore risulta essere un sistema adiabatico a letto fisso multistadio con un raffreddamento inter-stadio [17].

L'alimentazione del reattore ha luogo nella parte inferiore seguendo una direzione radiale attraverso il primo letto catalitico. Il sistema CMD estrae il gas dal letto catalitico a monte, e lo mescola con il gas di raffreddamento prima di essere redistribuito e indirizzato radialmente attraverso un secondo letto catalitico. Questa particolare configurazione consente di ottimizzare la conversione dei reagenti e di gestire la temperatura in modo efficace, apportando un contributo significativo alla prolungata durata del catalizzatore [3].



*Figura 2.23 Schema del sistema Collect-Mix-Distribute progettato da Haldor Topsoe, modificato da [17].*





# Capitolo 3

## Processi Fischer-Tropsch

Il processo di Fischer-Tropsch, sviluppato originariamente nei primi decenni del XX secolo da Franz Fischer e Hans Tropsch, rappresenta una pietra miliare nell'ambito della sintesi chimica e della produzione di carburanti sintetici. Questo processo catalitico, noto come Fischer-Tropsch synthesis (FTS o sintesi FT), converte il gas di sintesi, ottenuti con i processi elencati nel capitolo 2.2.1, in idrocarburi liquidi più pesanti, quali diesel, lubrificanti, e altri prodotti chimici base (fig. 3.1).

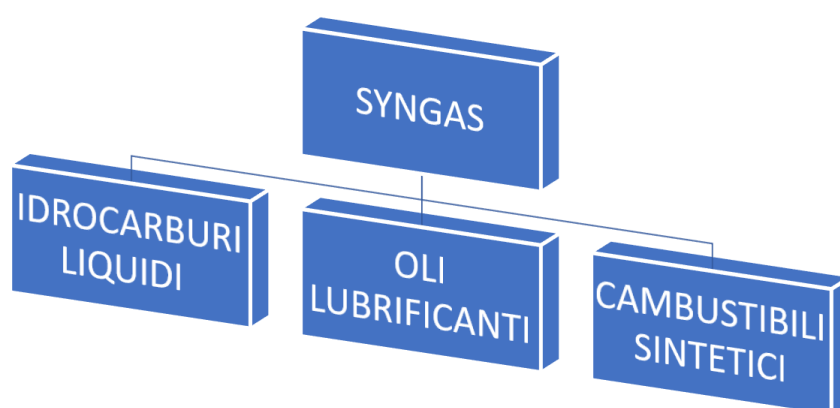
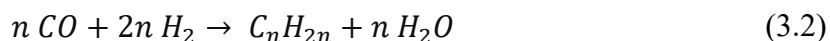
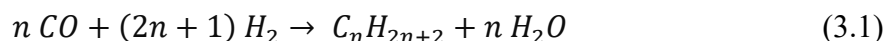


Figura 3.1 Prodotti potenziali derivanti dalla sintesi Fischer-Tropsch mediante l'utilizzo di gas di sintesi.

L'applicazione moderna del processo Fischer-Tropsch si estende dalla produzione di carburanti sintetici a bassa emissione di carbonio, in risposta alle crescenti preoccupazioni ambientali, alla sintesi di materie prime chimiche utilizzate nell'industria chimica. La sua versatilità e la capacità di utilizzare varie fonti di materie prime lo rendono un processo cruciale nella transizione verso una produzione energetica più sostenibile.

Il processo Fischer-Tropsch racchiude una serie di reazioni catalitiche eterogenee, che sono altamente esotermiche. L'esotermicità è dovuta al calore rilasciato dalla formazione di una mole di  $-CH_2-$  che risulta essere molto più grande rispetto alle reazioni catalitiche che avvengono in raffineria [22].

La formazione di prodotti prevede una crescita della catena idrocarburica, con produzione di prodotti a lunghezza variabile. Durante il processo di crescita della catena, il CO e l' $H_2$  vengono combinati attraverso diverse reazioni, per creare molecole sempre più complesse. Le reazioni principali sono quelle mostrate in 3.1 e 3.2 [22], anche se, oltre a queste si hanno delle reazioni secondarie che coinvolgono la WGS e le formazioni di alcoli:



I reagenti vengono incorporati nella catena molecolare in modo sequenziale, portando alla formazione di idrocarburi di diversa lunghezza e struttura. Questo processo di crescita della catena è responsabile della produzione di una gamma variabile di prodotti, che possono includere idrocarburi leggeri come metano ed etano, fino a idrocarburi più pesanti come paraffine, olefine e addirittura idrocarburi più complessi come oli sintetici e cerosi. La possibilità di controllare la lunghezza e la composizione della catena idrocarburica

rappresenta un elemento chiave nella progettazione e nell'ottimizzazione del processo FT per ottenere prodotti desiderati in termini di distribuzione di peso molecolare e proprietà chimiche.

La distribuzione di Anderson-Schulz-Flory (ASF) è utilizzato per descrivere la distribuzione delle diverse lunghezze della catena idrocarburica nei prodotti ottenuti attraverso la sintesi di Fischer-Tropsch (FT). Questa distribuzione fornisce una rappresentazione statistica delle specie molecolari presenti nei prodotti finali. La teoria di Anderson-Schulz-Flory si basa sull'ipotesi che la crescita della catena avvenga in modo sequenziale e indipendente, supponendo che l'aggiunta di unità molecolari, avvenga in maniera casuale durante la reazione. Non importa il meccanismo, ma la crescita avviene per aggiunta di un segmento carbonioso derivato da un CO finale presente in una catena esistente [22].

Quanto riportato da V. Dieterich et al. [5], l'equazione che descrive la distribuzione della lunghezza delle diverse catene di alcani è descritta dall'equazione 3.3;

$$W_n = n(1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (3.3)$$

Dove  $W_n$  è la frazione in peso degli alcheni con la lunghezza della catena  $n$  e con probabilità di crescita  $\alpha$ . A causa dei differenti prodotti che si possono formare, per controllare il processo si richiede una corretta scelta dei catalizzatori, temperatura, pressione oltre che al rapporto  $H_2/CO$  e/o  $H_2/CO_2$ . Tutti questi parametri vanno a determinare il valore di  $\alpha$ .

Il processo di sintesi Fischer-Tropsch (FT) sono favoriti ad alta pressione, variabile tra i 2 e i 4 MPa, e possono essere condotti sia ad alta (HTFT) che a bassa temperatura (LTFT), e la scelta tra le due varianti dipende dalle specifiche esigenze di produzione e dalle caratteristiche desiderate nei prodotti ottenuti.

I catalizzatori impiegati in questo processo appartengono comunemente alle categorie a base di ferro o cobalto. Il catalizzatore a base di cobalto si distingue per la sua notevole attività, agevolando la formazione di idrocarburi con lunghe catene molecolari, rendendoli particolarmente adatti per la produzione di diesel e cere. Tuttavia, è opportuno notare che tali catalizzatori mostrano una bassa attività nella reazione di Water-Gas Shift (WGS), pertanto richiedono fonti con un elevato rapporto di  $H_2/CO$  generalmente compreso tra 2-2.2 [5]. Il cobalto viene comunemente impiegato in reazioni a bassa temperatura Fischer-Tropsch (LTFT), solitamente condotte nell'intervallo di temperatura compreso tra 200 e 300 °C. In contrasto, il catalizzatore a base di ferro viene impiegato nelle sintesi Fischer-Tropsch a temperature più elevate, adatte per processi ad alta temperatura Fischer-Tropsch (HTFT) che si svolgono tra i 300 e i 400 °C. Questi catalizzatori favoriscono la produzione aumentata di benzina e alcheni lineari [22]. A differenza del catalizzatore a base di cobalto, i catalizzatori a base di ferro sono adatti per la reazione di WGS, richiedendo quindi un rapporto più basso di idrogeno a monossido di carbonio ( $H_2/CO$ ) che si aggira ad un valore poco più basso dell'unità [5]. La scelta tra i due tipi di catalizzatori è orientata dalle specifiche esigenze del processo e dai prodotti desiderati, tenendo conto delle temperature operative e delle reazioni coinvolte.

### 3.1 Tipologia di reattori

La scelta del reattore riveste un ruolo chiave nel determinare la resa, la selettività dei prodotti e l'efficienza energetica del processo FT. Sebbene vi siano diverse tipologie di reattori che sono stati sviluppati per la sintesi FT, il punto che accomuna queste diverse tecnologie si basa sulla corretta rimozione del calore, dovuta all'elevata esotermicità del processo. Possiamo suddividere i reattori in relazione alla temperatura di esercizio. I reattori multi-tubolari a letto fisso ed i reattori slurry sono classificati come processi LTFT, mentre i reattori a letto fluidizzato sono processi HTFT.

### 3.1.1 Reattori multi-tubolari a letto fisso

Il reattore a letto fisso multi-tubolare, viene utilizzato operazioni condotte a basse temperature, comprese tra i 220 e i 250 °C, e pressioni intorno ai 2-2.5 bar [5], con un flusso di gas in ingresso contenente un rapporto  $H_2/CO$  compreso tra i 1.7-1.8 [22, 23].

Lo schema del reattore è mostrato in figura 3.2. Il reattore, generalmente, è costituito da un elevato numero di tubi, contenenti al loro interno il catalizzatore ed acqua nel lato mantello per il corretto controllo della temperatura. Il calore di reazione viene, dunque, rimosso dall'acqua con conseguente produzione di vapore. La pressione di tale vapore è fondamentale poiché è il parametro che permette il controllo della temperatura. Il gas viaggia ad elevate velocità per incrementare il flusso di calore [22]. Il syngas non reagito, ed eventuali idrocarburi a basso peso molecolare, escono dal fondo del reattore e ricircolato per migliorare la rimozione del calore. Per il corretto funzionamento, veniva utilizzato il

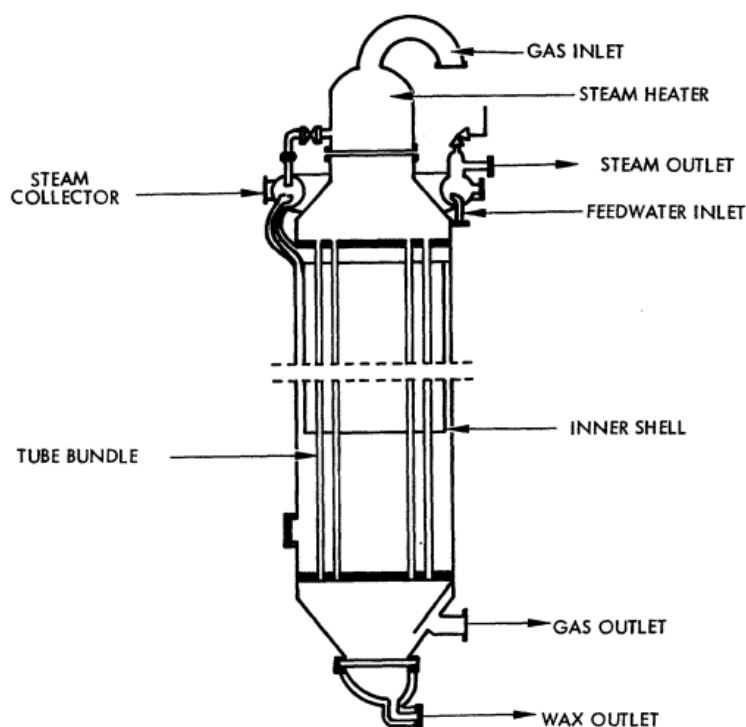


Figura 3.2 Reattore tubolare a letto fisso Sasol Arge [23].

sistema Rectisol per la rimozione degli idrocarburi [23].

Il principale prodotto di questo processo è rappresentato da idrocarburi lineari in fase liquida, a elevato numero di atomi di carbonio, ovvero delle cere. Sebbene il processo fosse condotto a basse temperature, il catalizzatore utilizzato è prevalentemente a base di ferro, includendo promotori quale rame e potassio [23]. Il controllo della temperatura è fondamentale poiché, al di fuori di quel range, parte del syngas si converte in una eccessiva quantità di carbonio, con conseguenti problematiche di funzionamento del processo [22].

Un esempio di questo reattore è il sistema Arge. Tale sistema è costituito da 5 reattori in parallelo, aventi un diametro di 3 m ed un'altezza di 12-13 m. Il numero di tubi utilizzato si aggira intorno ai 2000, con un diametro interno di 5 cm. Il catalizzatore al ferro è sottoforma di pellet del diametro di 1-3 mm, con una durata media di 5-6 mesi. La capacità di questo sistema è di circa 600-3000 b/d [22, 23].

### 3.1.2 Reattori slurry

Un reattore slurry è un'apparecchiatura di tipo eterogeneo caratterizzata dalla presenza di una sospensione di catalizzatore in forma di polvere (Fe o Co), finemente dispersa all'interno di un fluido reattivo, tipicamente costituito da olio sintetico (cere). Tale configurazione facilita un eccellente contatto tra il catalizzatore e i reagenti, favorendo così le reazioni e la sintesi di prodotti mediante il processo Fischer-Tropsch. Il reattore è progettato per operare a temperature e pressioni analoghe a quelle di un reattore a letto fisso multi-tubolare, con temperature comprese tra 220 e 240 °C e pressioni nell'intervallo di 2-2.5 MPa [5]. Il rapporto di H<sub>2</sub>/CO in questo caso deve essere basso, un valore circa unitario.

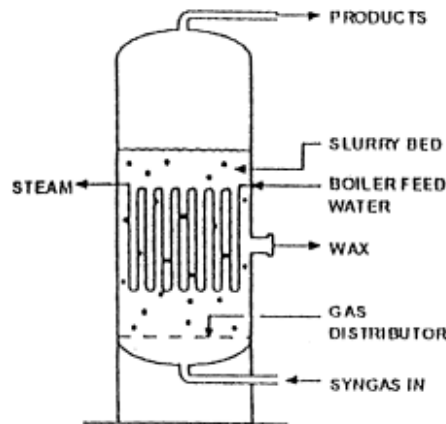


Figura 3.3 Reattore Slurry [24].

Il gas di sintesi (syngas) viene introdotto nella parte inferiore del reattore, attraversa la fase liquida, generando bolle durante il processo, e reagisce sulla superficie del catalizzatore. Per mantenere la temperatura ai valori ottimali, si utilizza acqua, comunemente immessa attraverso una serpentina interna al reattore. Questa pratica è cruciale, poiché temperature elevate potrebbero innescare reazioni indesiderate di idrocracking, mentre a basse temperature la viscosità della fase liquida risulterebbe eccessiva [22].

Il prodotto ottenuto è costituito da composti pesanti, è necessario, dunque, adottare una fase di distillazione ed una separazione.

Il sistema garantisce una distribuzione uniforme della temperatura, con condizioni pressoché isoterme, incrementando l'efficienza nella conversione del carbonio rispetto a configurazioni precedenti [5]. La capacità di questo sistema è di circa 2500-30000 b/d [22].

### 3.1.3 Reattore a letti fluidizzati circolanti (CFB)

Un reattore a letto fluido rappresenta un tipo di reattore chimico o di processo in cui il solido, costituito da cenere di ferro, viene mantenuto in uno stato fluidizzato attraverso l'utilizzo di un gas. Il gas scorre attraverso lo strato di solido con una velocità tale da mantenere sospese le particelle del letto. I letti fluidi circolanti (figura 3.4) sono caratterizzati da un notevole trascinarsi delle particelle solide, che si spostano continuamente tra il riser, luogo in cui avviene la reazione, e il serbatoio contenente le particelle solide.

Il reattore opera a pressioni simili a quelli precedentemente descritti, ma a temperature più elevate, superiori ai 300 °C [5]. Il catalizzatore scorre attraverso il sistema di tubazioni, consentendo al gas di trasportarlo verso il riser. La rimozione del calore generato dalla reazione avviene tramite serpentine che producono vapore a 4 MPa. Il gas trascina il catalizzatore verso la parte superiore del reattore, e successivamente viene inviato al

secondo compartimento, dove, attraverso l'uso di cicloni, viene separata la frazione solida dal gas prodotto.

In questo contesto, la formazione di cera non è tollerata, poiché potrebbe condensarsi sulle particelle, causando una defluidizzazione [22]. L'alta turbolenza generata da questo movimento circolatorio permette un significativo scambio termico e, inoltre, consente di raggiungere condizioni quasi-isotermiche. La conversione in questo tipo di reattori è notevolmente elevata, raggiungendo circa l'85%.

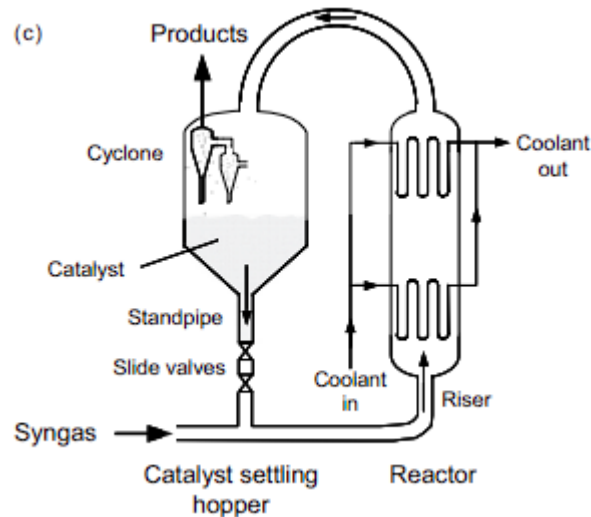


Figura 3.4 Schema reattore a letto fluidizzato circolante [22].

Una versione semplificata di questo reattore, noto come reattore a letto fisso fluidizzato avanzato (3.5), prevede l'eliminazione della circolazione del catalizzatore. Questa semplificazione comporta una riduzione dei costi di produzione, una maggiore facilità costruttiva e, allo stesso tempo, consente di ottenere valori di conversione superiori [22].

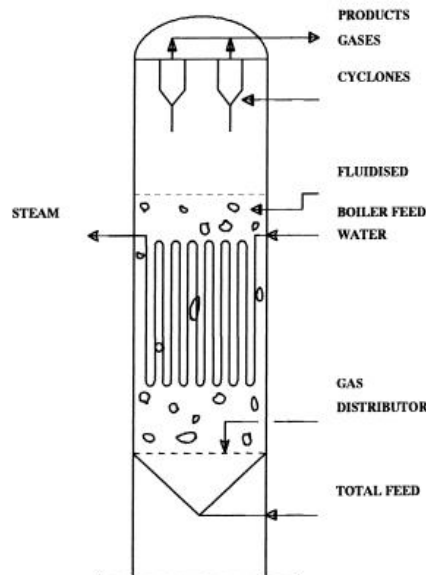


Figura 3.5 Reattore SAS [25].

Un esempio pratico del primo tipo di reattore è il Synthol CFB, presente nell'impianto Moss gas, in Mossel Bay, di proprietà della PetroSA, con una produzione di 8000- 36000 b/d [25]. Nel secondo caso, i due processi più conosciuti sono SASOL II e SASOL III in Secunda, con una produzione di 160000 b/d [5].

### 3.1.4 Reattori di nuova generazione

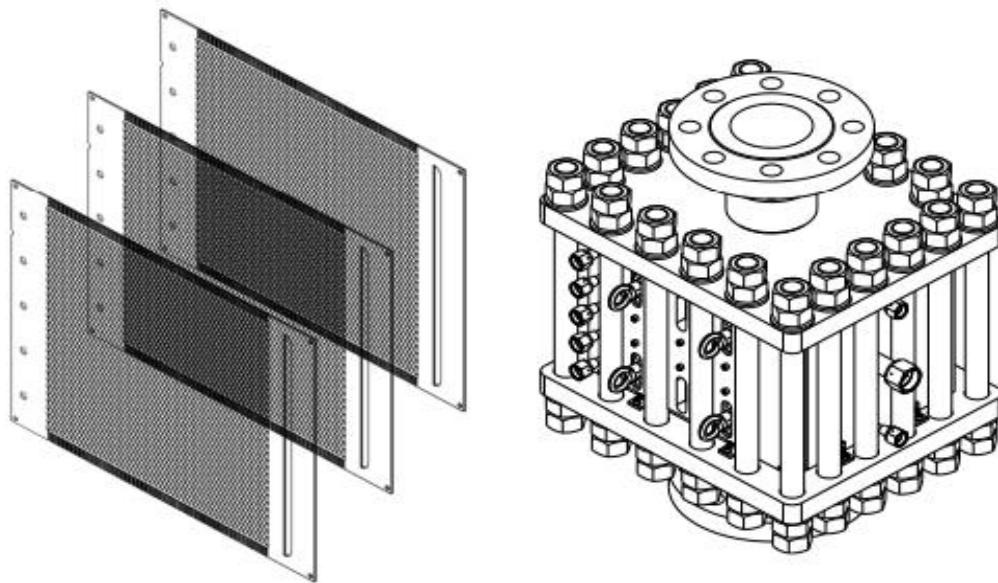
Negli ultimi anni sono emerse nuove tecnologie nel campo dei reattori per la sintesi dei prodotti FT, con particolare riferimento ai reattori sviluppati da Ineratec e Johnson Matthey davy/bp.

Attualmente, persiste una notevole lacuna di conoscenza riguardo alla struttura del reattore Ineratec. Le informazioni a disposizione suggeriscono che il reattore Ineratec sia progettato per garantire una notevole flessibilità di carico, con tempi di avvio e spegnimento rapidi. La sua struttura comprende piastre micro-strutturate, dimostrate efficaci nel facilitare il trasporto del calore. Questa caratteristica permette una notevole riduzione delle dimensioni, che sono ridotte di oltre 80 volte rispetto a una colonna slurry a bolle con dimensioni e capacità di trasporto del calore equivalenti [75] (vedi figura 3.6).

Il reattore ha trovato un primo impiego in un impianto pilota denominato Soletair project. Questo impianto ha operato per un totale di 300 ore, convertendo anidride carbonica e idrogeno in una miscela idrocarburica con una portata di circa 6.2 kg/d.

Il processo prevede una sintesi indiretta, con l'utilizzo di un'unità di RGSW per la conversione dei reagenti in gas di sintesi. La temperatura del reattore è mantenuta tra i 230 e 240 °C mediante l'utilizzo di acqua bollente, mentre la pressione operativa è di 2 MPa. Il cobalto funge da catalizzatore per le reazioni coinvolte nel processo.

La produzione di idrogeno avviene tramite un elettrolizzatore PEM, mentre l'anidride carbonica viene catturata mediante un sistema DAC. Questo processo ha dimostrato di ottenere buoni risultati in termini di efficienza energetica, con un valore complessivo del 47% [109].



*Figura 3.6* Reattore microstrutturato Ineratec [74].

Il reattore CANS (fig. 3.7a), frutto della collaborazione tra bp e Johnson Matthey Davy, rappresenta una tecnologia sviluppata per la sintesi FT che si basa sull'utilizzo di un reattore a letto fisso, semplice e robusto, che non richiede parti mobili o separazione continua del catalizzatore.

Il reattore incorpora supporti catalitici sovrapposti, ciascuno caratterizzato da un design peculiare. Un canale centrale poroso permette al syngas di fluire attraverso, avviando una reazione radiale nel letto catalitico e generando calore. Il gas successivamente si dirige



attraverso una parete esterna porosa, raffreddandosi in un anello stretto tra il corpo del supporto e la parete interna del tubo [76].

La configurazione del supporto CANS modifica il profilo di trasferimento di calore, ottimizzando l'efficienza del processo. Inoltre, consente l'utilizzo di particelle di catalizzatore più piccole, migliorando la selettività per  $C_{5+}$  superiore rispetto al 90% delle particelle commerciali [76], l'attività della reazione, con l'aspettativa di 3 anni di vita senza rigenerazione ed una conversione del CO complessivo in singolo stadio superiore al 90%. Grazie all'utilizzo di questi supporti catalitici, presenta un'efficacia superiore rispetto ad altre tecnologie di conversione commercialmente disponibili. La sua caratteristica principale risiede nella progettazione modulare del reattore, che ne facilita la gestione e lo rende adatto a varie scale di produzione.

La progettazione del reattore CANS, diversamente dai reattori tubolari, riduce i costi di investimento (di circa il 50%) e il numero di tubi del reattore (del 95%), garantendo allo stesso tempo un notevole incremento nella produzione rispetto ai tradizionali reattori a letto fisso [77].

Il reattore è progettato per essere alimentato con gas di sintesi, ottenuto mediante l'utilizzo di un sistema di RWGS sviluppato da loro stessi, noto come HyCOgen. Questa avanzata tecnologia è stata scelta per la realizzazione di un impianto di produzione di combustibili sintetici a Bilbao, in Spagna.

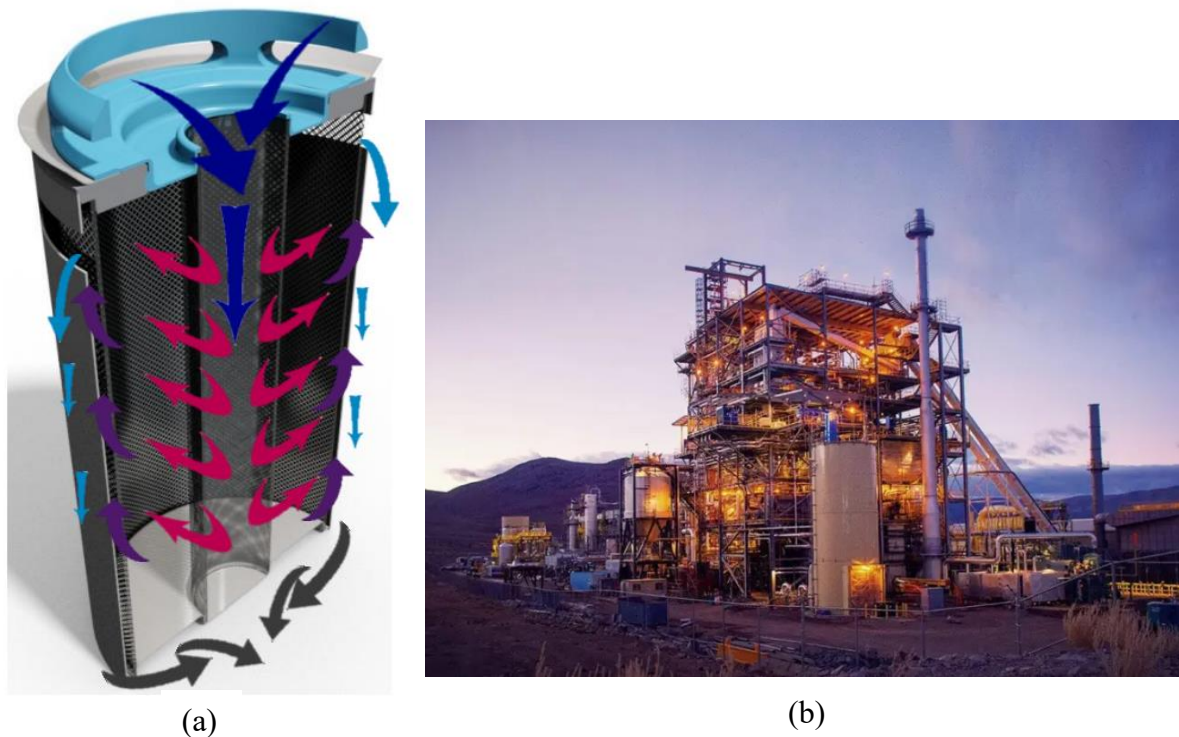


Figura 3.7 (a) Reattore a letto fisso CANS tratto da [77], (b) Stabilimento Sierra Biofuels tratto da [110]

La versatilità di questo sistema consente la produzione di carburanti sia su scala ridotta che su larga scala, con una capacità di produzione che può raggiungere fino a 6000 barili al giorno per ciascun reattore.

Il primo impianto ad utilizzare la tecnologia di Johnson Matthey Davy e bp è la Fulcrum BioEnergy, utilizzata nell'impianto di Sierra BioFuels in Nevada (figura 3.7b). L'impianto produce circa 41 milioni di litri di carburante attraverso il trattamento di rifiuti urbani [110].

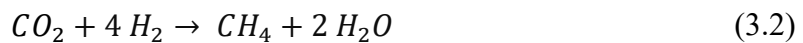
## 3.2 Processo Fischer-Tropsch attraverso idrogenazione diretta della CO<sub>2</sub>

Come evidenziato all'inizio di questo capitolo, l'applicazione consolidata della sintesi Fischer-Tropsch (FT) attraverso metodologie convenzionali, sfruttando fonti primarie quali gas naturale o carbonio, è stata ampiamente investigata e consolidata. La prospettiva di riadottare tale processo mediante l'utilizzo della CO<sub>2</sub>, ottenendo un gas di sintesi analogo a quello derivante da fonti tradizionali, è stata esplorata attraverso la conversione mediante reverse water gas shift (RWGS) o co-elettrolisi, ottenendo dei buoni risultati (capitolo 5). Diversamente, il percorso per la produzione di e-fuel tramite l'idrogenazione diretta della CO<sub>2</sub> si presenta più complesso, influenzato da tre principali fattori: la limitata estensione degli studi dedicati all'idrogenazione diretta, l'attuale mancanza di catalizzatori che ne consentano la fattibilità e le difficoltà associate alla reazione di conversione della CO<sub>2</sub> in e-fuel.

Le reazioni coinvolte nell'idrogenazione diretta della CO<sub>2</sub> includono una prima fase di RWGS (eq. 3.4), seguita da una successiva idrogenazione della CO (eq. 3.2):



La reazione 3.4 è fortemente endotermica, richiedendo elevate temperature per produrre CO, mentre le reazioni di sintesi della di idrocarburi richiedono temperature più basse a causa della natura esotermica delle reazioni coinvolte. Tuttavia, a basse temperature, oltre alla RWGS, si verificano reazioni di metanazione (equazione 3.5) e di Sabatier (equazione 3.6), generando metano preferenzialmente rispetto alla CO e, quindi, ostacolando la successiva conversione in idrocarburi.:



Di conseguenza, la conversione della CO<sub>2</sub> in CO e successivamente in idrocarburi richiede necessariamente temperature elevate. Tuttavia, l'equilibrio non può essere completamente spostato verso la produzione di CO, poiché verrà consumato nuovamente dalle successive reazioni, determinando uno spostamento verso i reagenti [101]. Altri studi suggeriscono che l'idrogenazione della CO sposta leggermente l'equilibrio verso la formazione di CO, ma la lentezza cinetica della reazione di produzione degli idrocarburi limita tale spostamento [101]. Inoltre, ad alte temperature, la conversione della CO<sub>2</sub> produce prevalentemente alcani a catena corta con basso numero di atomi di carbonio [5]. La formazione di due molecole di acqua durante la conversione globale della CO<sub>2</sub> in idrocarburi limita ulteriormente l'efficienza del processo. Una possibile soluzione potrebbe essere l'impiego di un catalizzatore che consenta la reazione di FT anche in presenza di CO consumato, ma al momento tali catalizzatori sono ancora in fase sperimentale.

Nel frattempo, la soluzione più appropriata sembra coinvolgere la formazione di gas di sintesi attraverso l'utilizzo di un reattore RWGS o co-elettrolisi, con quest'ultima che potrebbe rappresentare la chiave per ottenere prestazioni paragonabili ai processi convenzionali (cap. 4.4-5).



# Capitolo 4

## Elettrolizzatori

L'idrogeno rappresenta uno dei due reagenti chiave coinvolti nei processi di sintesi del metanolo e sintesi Fischer-Tropsch. La gran parte di idrogeno viene ottenuto attraverso steam reforming del metano, generando inquinamento atmosferico. Tuttavia, l'aspirazione a un processo privo di utilizzo di materie prime correlate alla produzione di CO<sub>2</sub> è essenziale per compiere una transizione ecologica significativa.

Il termine "idrogeno verde" si riferisce a una tipologia di idrogeno prodotto attraverso l'uso di energia rinnovabile. Questa forma di idrogeno viene ottenuta mediante l'elettrolisi dell'acqua utilizzando l'energia proveniente da fonti sostenibili come l'energia solare o eolica. In questo processo, l'acqua (H<sub>2</sub>O) viene suddivisa nei suoi componenti, idrogeno (H<sub>2</sub>) e ossigeno (O<sub>2</sub>), utilizzando l'elettricità generata da fonti di energia pulita. In questo contesto, l'idrogeno verde emerge come una soluzione promettente a differenza dell'idrogeno convenzionale, noto come idrogeno grigio, il quale è ottenuto da fonti non rinnovabili e contribuisce alle emissioni di carbonio. Tuttavia, è importante sottolineare che attualmente il costo dell'idrogeno verde è notevolmente più elevato rispetto a quello dell'idrogeno grigio, rendendo alquanto difficile la realizzazione di questa transizione energetica.

La ricerca e lo sviluppo di sistemi di elettrolisi efficienti rappresenta, dunque, un passaggio importante, specie considerando la realizzazione di impianti di grande scala. Questa necessità impone nuovi requisiti in termini di efficienza, flessibilità e capacità degli elettrolizzatori. Osservare attentamente l'evoluzione attuale di queste tecnologie riveste un ruolo fondamentale, specialmente considerando che il loro funzionamento e le prestazioni mostrano variazioni significative di anno in anno. Esistono diverse tecnologie di elettrolizzatori disponibili, sia a livello di laboratorio che a livello industriale, e differiscono prevalentemente per la tipologia di elettrolita utilizzato nelle celle.

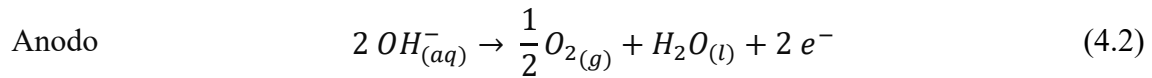
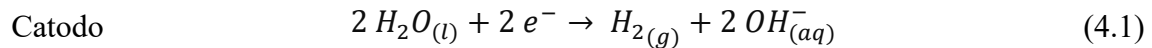
Al fine di effettuare un confronto, l'efficienza degli elettrolizzatori viene valutata come rapporto tra LHV dell'idrogeno ed il consumo specifico dell'elettrolizzatore (eq. 4.1). In alcuni casi, tale valore viene data come specifica tecnica.

$$\eta_{LHV} = \frac{LHV_{H_2}}{C_E} \quad (4.1)$$

### 4.1 Elettrolizzatori alcalini (AE)

Gli elettrolizzatori alcalini sono una tecnologia diffusa e ben consolidata nel settore della produzione di idrogeno. Questi dispositivi sono stati utilizzati su larga scala sin dai primi decenni del XX secolo [26], dimostrando la loro affidabilità e applicabilità industriale, rendendoli una scelta preferita in determinati contesti. Questi dispositivi sfruttano una soluzione acquosa alcalina, spesso basata su idrossido di potassio (KOH) al 25-30 wt% o, più raramente, idrossido di sodio (NaOH), come elettrolita [26]. L'elettrolisi alcalina si basa sul principio di separazione dell'acqua nei suoi componenti, idrogeno e ossigeno, attraverso l'applicazione di corrente elettrica. Tali dispositivi sono costituiti da degli elettrodi immersi in un elettrolita liquido, separati da un diaframma poroso permeabile all'elettrolita, mantenendo i prodotti della reazione separati. L'elettrodo positivo (catodo) è coinvolto nella reazione di riduzione dell'acqua, mentre l'elettrodo negativo (anodo) è coinvolto nella

reazione di ossidazione. La reazione complessiva porta alla produzione di idrogeno sul catodo e ossigeno sull'anodo (eq. 4.1 - 4.2):



La temperatura di esercizio varia tra i 60-90 °C, mentre la pressione valori comuni alla quale viene rilasciato l'idrogeno è compreso tra i 2-3 MPa, con la possibilità di raggiungere anche valori fino a 20 MPa [30]. La qualità del gas ottenuto vari a valori dell'ordine di 99.95-99.99%, ma può essere ulteriormente aumentato mediante purificazione catalitica del gas [26]. Una delle principali sfide che affliggono gli elettrolizzatori alcalini è la corrosione. La presenza di una soluzione alcalina può contribuire alla corrosione degli elettrodi nel tempo. La corrosione degli elettrodi è causata dall'interazione chimica tra i materiali degli elettrodi e la soluzione alcalina. Questo processo può portare a cambiamenti strutturali e chimici negli elettrodi, riducendo la loro efficienza e durata nel tempo [27].

Le tabelle (4.1), (4.2) e (4.3) offre una panoramica dei produttori esaminati riferita agli elettrolizzatori AE di media-grande dimensione, riportando i dati più significativi.

Tutte le grandezze espresse nella tabella sono riferite alle capacità individuali dello 'stack', con i consumi specifici misurati in corrente continua (DC). Va notato, tuttavia, che non tutti i produttori forniscono tale informazione, pertanto, è stata inclusa una nota specificando l'eventuale assenza di tali dati.

*Tabella 4.1 Elettrolizzatori AE presenti in commercio (parte 1).*

Produttore	PERIC (CN)	McPhy (FR)	John Cockerill (CN)	NEL Hydrogen (NO)	Next Hydrogen (ON)	VERDE (USA)
Modello	CDQ-1000	McLyzer 200	DQ1000	A-series	NH-500	Verde-5MW
Potenza nominale [MW]	<sup>1</sup> 2,5	1	5	2.1	<sup>1</sup> 2.8	5
Portata H <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]	1000	200	1000	150	500	1000
Pressione erogata [MPa]	1.5-2	2.8-3.1	3.1	1-20	1	1.6
Consumo specifico C <sub>E</sub> [kWh/Nm <sup>3</sup> ]	4.3	4.65	4.3	4.4	5.6/5.9	<sup>3</sup> 4.3
% n <sub>LHV</sub>	69.8	64.5	69.8	68.2	<sup>1</sup> 52.6-50.1	69.8
Flow range,%	50-100%	20-100	40-100	15-100	/	/
Dimensioni stack LxWxH [m] o superficie [m <sup>2</sup> ]	7.73 x 2.325 x 2.75	2.7 x 1.5 x 1.7	6.9 x 2.2 x 2.2	150	/	<sup>3</sup> 150
Riferimento	[29]	[32]	[21]	[30]	[31]	[28]

<sup>1</sup>I dati tecnici mancanti, quindi sono stati dedotti basandosi su informazioni note.

<sup>2</sup>Numero di stack non fornito.

<sup>3</sup>Valori ottenuti graficamente, link.

<sup>4</sup>ThyssenKupp Industrial Solution AG dichiara di poter fornire moduli da 10-20 MW [82], e capace di costruire 600 MW<sub>el</sub>. Tuttavia, non risulta chiaro se il modulo sia costituito da un singolo stack.

*Tabella 4.2 Elettrolizzatori AE presenti in commercio (parte 2).*

Produttore	Tianjin Mainland (CN)	Idroenergy (IT)	Erredue (IT)	Thyssenkrupp nucera (DE)	Ener Blue (CH)
Modello	FDQ-400	Model 120.0	G256	Scalum	L-size
Potenza nominale [MW]	<sup>1,2</sup>	0.425	0.912	<sup>4</sup> 10-20	1.6
Portata H <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]	400	~75	170.6	2000-4000	375
Pressione erogata [MPa]	3	0.4-0.6	0.5-3	0.03	6
Consumo specifico C <sub>E</sub> [kWh/Nm <sup>3</sup> ]	4.4	5.7	<sup>15</sup> 5.3	4.5	4.3
% $n_{LHV}$	68.2	53	56.1	66.7	69.8
Flow range, %	40-100	/	20-100	10-100	/
Dimensioni stack LxWxH [m] o superficie [m <sup>2</sup> ]	/	5.5 x 1.7 x 3	1.7 x 2.6 x 2.4	/	/
Riferimento	[34]	[35]	[36]	[37]	[38]

*Tabella 4.3 Elettrolizzatori AE presenti in commercio (parte 3).*

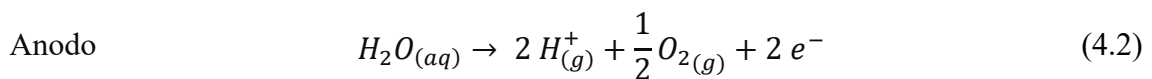
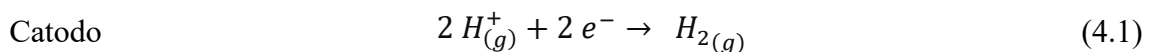
Produttore	Green Hydrogen (DK)	Sunfire (DE)	Enapter (DE)	Stiesdal (DK)	Cummins (USA)
Modello	X-1200	HyLink Alkaline	AEM Multicore	HydroGen	HySTAT 100
Potenza nominale [MW]	1	<sup>2</sup> 10	1	<sup>23</sup>	0.05
Portata H <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]	200	2165	210	~670	10
Pressione erogata [MPa]	3.6	3.1	3.6	/	1
Consumo specifico C <sub>E</sub> [kWh/Nm <sup>3</sup> ]	4.6	4.48	4.8	4.46	5.35
% $n_{LHV}$	64.8	67	62.5	67.3	56.1
Flow range, %	15-100	25-100	3-100	/	/
Dimensioni stack LxWxH [m] o superficie [m <sup>2</sup> ]	14.2 x 3.4 x 3.4	375	16 x 3 x 7.3	15	20 ft container
Riferimento	[39]	[40]	[41]	[42][43]	[44]

## 4.2 Elettrolizzatori a membrana a scambio protonico (PEM)

Gli elettrolizzatori a membrana a scambio protonico PEM rappresentano, assieme agli elettrolizzatori AE, la tecnologia più consolidata ed efficiente per la generazione di idrogeno puro su larga scala. Si basano sull'utilizzo di una membrana elettrolitica polimerica solida (SPE), alla quale viene applicata una corrente elettrica che la induce a scomporre l'acqua nelle molecole che lo compongono, ovvero idrogeno e ossigeno. L'elettrolita, in questo caso, è quindi solido costituito da una membrana avente una natura acida. La membrana è comunemente realizzata con materiali come il Nafion o Fumapem che agisce come conduttore selettivo di ioni  $H^+$ , mantenendo basso il mescolamento dei gas prodotti. Questi ioni migrano attraverso la membrana solida per formare molecole di idrogeno. L'architettura complessa dell'elettrolizzatore include elettrodi catalitici, spesso composti da platino (Pt) come catodo e  $IrO_2$  come anodo [27], con l'intento di facilitare le reazioni elettrochimiche coinvolte. Infatti, la presenza di questi due metalli è necessaria a causa della natura acida del regime creato dalla membrana. Tuttavia, questa stessa natura acida consente una velocità di cinetica di reazione significativamente superiore rispetto a una cella alcalina [27].

Dei polimeri ad alte prestazioni, noti per la loro stabilità chimica ed elevata conducibilità protonica, sono fondamentali per la membrana. Gli elettrodi catalitici devono garantire un'efficienza di conversione elevata, con una particolare attenzione alla gestione dei costi associati ai materiali, specie per il platino. La loro capacità di risposta rapida e la flessibilità operativa li rendono particolarmente adatti all'integrazione con fonti di energia rinnovabile intermittenti.

L'impiego di un elettrolita solido conferisce al sistema una maggiore compattezza, permettendo il raggiungimento di elevate pressioni in modo tale da ottenere idrogeno nelle condizioni di lavoro desiderate, diminuendo gli eventuali costi di compressione. Operano a temperature moderate, approssimativamente comprese tra i 30 e i 90 °C, e a pressioni leggermente superiori rispetto agli elettrolizzatori alcalini, con livelli che si stabilizzano nell'intervallo tra 3 e 10 MPa. La purezza dell'idrogeno prodotto è superiore rispetto agli elettrolizzatori alcalini, garantendo un grado di purezza dell'ordine del 99.999%. Le reazioni coinvolte in questo sistema sono riportate nell'equazione 4.2 e 4.3:



Numerosi studi presenti nella letteratura scientifica, come quelli condotti da M. El-Shafie [27] e S.A. Grigoriev et al. [45], evidenziano che la principale sfida associata agli elettrolizzatori di tipo PEM è principalmente legata ai costi di produzione, poiché fanno uso di materiali nobili, e alla complessità nell'estendere il processo per la produzione di idrogeno su larga scala.

In seguito, viene presentata una tabella (4.4) riassuntiva dei principali elettrolizzatori commerciali a membrana polimerica (PEM), evidenziando i dati più rilevanti.

Tabella 4.4 Elettrolizzatori PEM presenti in commercio (parte 1).

Produttore	Giner Inc. (USA)	Plug Power (USA)	Cummins (USA)	Hitachi Zosen (JP)	Siemens (DE)	H2B2 (ES)
Modello	• Allagash — Kennebec	• EX-2125D — EX-4250D	HyLYZER	HYDROSPRING	Silyzer 300	EL200N
Potenza nominale [MW]	• 2 — 5	• 5 — 10	2.5	1	17.5	1
Portata H <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]	• 420 — 1100	• 1000 — 2000	500	200	3700	200
Pressione erogata [MPa]	• 4 — 1.6	4.1	3	0.85	0.1	4.1
Consumo specifico C <sub>E</sub> [kWh/Nm <sup>3</sup> ]	• 4.76 — 4.56	4.45	4.5	5	4.6-4.73	4.7
% n <sub>LHV</sub>	• 63 — 65.8	66	66.7	60	65.2-63.4	63.8
Flow range, %	/	/	5-125	/	40-100	10-100
Dimensioni stack LxWxH [m] o superficie [m <sup>2</sup> ]	/	• 87.9 — 117.2	8.4 x 2.3	12.2 x 2.44 x 2.9	15 x 7.5 x 3.7	12 x 2.4 x 2.9
Riferimento	[46]	[47]	[44][48]	[49]	[50]	[56]

Tabella 4.5 Elettrolizzatori PEM presenti in commercio (parte 2).

Produttore	ITM power (GB)	PROTON	H-TEC (DE)	Bosch (DE)	Nel Hydrogen (NO)
Modello	Trident	M100	ME450	/	MC250
Potenza nominale [MW]	2	0.51	1	1.25	1.25
Portata H <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]	450	104	210	258	246
Pressione erogata [MPa]	3	3.1	3.1	3.1	3.1
Consumo specifico C <sub>E</sub> [kWh/Nm <sup>3</sup> ]	4.46	5.3	4.7	4.46	4.5
% n <sub>LHV</sub>	67.3	56.6	63.8	67.3	66.7
Flow range, %	/	0-100	20-100	/	10-100
Dimensioni stack LxWxH [m] o superficie [m <sup>2</sup> ]	/	/	13.2 x 4 x 5.7	0.8 x 0.97 x 1.5	2.5 x 12.2 x 3
Riferimento	[51][52]	[53]	[54]	[55]	[30]

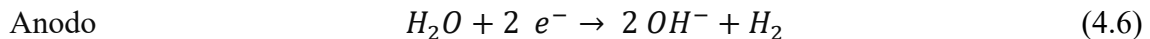
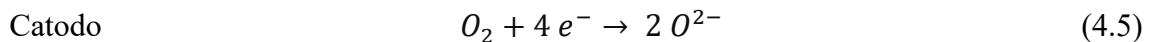
### 4.3 Elettrolizzatori ad ossido solido (SOEC)

Un elettrolizzatore a ossido solido (SOEC), è un dispositivo che utilizza la tecnologia delle celle a combustibile a ossido solido in modo inverso per produrre idrogeno mediante elettrolisi dell'acqua. Questo processo è noto come elettrolisi ad alta temperatura, poiché lavorano a valori di temperatura comprese tra i 600 e i 900 °C, favorendo la conducibilità ionica dell'elettrolita solido. Temperature elevate favoriscono la velocità della reazione, consentendo di operare a tensioni più basse, il che si traduce in una produzione di idrogeno superiore rispetto alle tecnologie PEM e AE con pari consumo energetico. Fondamentalmente, si riducono le perdite energetiche durante il processo, garantendo un'elevata efficienza energetica [58]. La sfida principale consiste nel mantenere la temperatura operativa necessaria, spesso richiedendo l'implementazione di fonti di calore affidabili in concomitanza con questa tecnologia.

L'elettrolizzatore a ossido solido è costituito da celle elettrochimiche simili a quelle utilizzate nelle celle a combustibile a ossido solido (SOFC). Ogni cella è composta da un elettrodo di anodo, un elettrodo di catodo e un elettrolita solido, o di ceramica.

Un SOEC è costituito da due elettrodi porosi attraverso i quali i gas riescono a filtrare e reagire grazie a processi elettrochimici facilitati da appositi catalizzatori. In aggiunta, è presente un elettrolita solido, non poroso, attraverso il quale si spostano le specie ioniche e che svolge la funzione di sigillatura per i gas tra i due compartimenti.

La scissione dell'acqua nei suoi componenti, idrogeno e ossigeno, avviene per mezzo dell'applicazione di una tensione elettrica alle celle. Le reazioni chimiche al catodo e all'anodo coinvolgono l'ossido come conduttore ionico eq. 4.5 e 4.6.



La tecnologia SOEC viene inoltre utilizzata per svolgere la co-elettrolisi, un processo elettrochimico che permette una conversione simultanea di gas mediante elettrolisi. Nel nostro contesto, risulta molto interessante poiché permette di convertire acqua (H<sub>2</sub>O) e anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), ottenendo come risultato un syngas costituito da idrogeno (H<sub>2</sub>) e monossido di carbonio (CO). In questo caso, le reazioni coinvolte sono le seguenti (4.6) e (4.7):



Questa tecnologia è presa in considerazione, ad esempio, nella sintesi Fisher-Tropsch (FT), rappresentando così un ulteriore approccio per la produzione di idrocarburi liquidi. Tuttavia, ci sono sfide da affrontare, come la gestione delle alte temperature e la durata delle celle a ossido solido, che mostrano tassi di degradazione elevati [57]. La ricerca continua su questa tecnologia mira a superare queste sfide e renderla più competitiva a livello commerciale. Di seguito sono riassunte alcune dei dispositivi SOEC presenti in commercio o in fase di sviluppo (tab. 4.6).

Tabella 4.6 Elettrolizzatori SOEC presenti in commercio.

Produttore	Sunfire (DE)	Haldor Topsoe (DK)	Bloom Energy (USA)	FuelCell Energy (USA)	OxEon (USA)
Modello	HyLink	/	Bloom Electrolyzer	/	/
Potenza nominale [MW]	<sup>1</sup> 2.5	<sup>1</sup> 100	<sup>1,3</sup> 1.8 – 1000	• 1.1 – <sup>4</sup> 0.036	0.02
Portata H <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]	750	32000	534 - 297003	• 280 – 10.3	7
Pressione erogata [MPa]	0.1	0.3	/	0.1	/
Consumo specifico C <sub>E</sub> [kWh/Nm <sup>3</sup> ]	3.3	3.1	3.3	3.5	2.86
% n <sub>LHV</sub>	90.9	96.8	90.9	85.7	105
Flow range, %	5-100	10-100	/	/	/
Dimensioni stack LxWxH [m] o superficie [m <sup>2</sup> ]	300	<sup>2</sup> 8400	/	12.19 x 2.43 x 3.04	/
Riferimento	[59][60]	[61]	[62]	[63][64]	[65]

La maggior parte degli elettrolizzatori SOEC presenta uno stack con una potenza compresa tra 30 e 150 kWe.

Sunfire non fornisce esplicitamente i dettagli sul consumo di singoli stack ma, secondo quanto riportato da M.C. Williams et al. [66], la chiave dell'elettrolizzatore SOEC di Sunfire si basa sul PowerCore, una pila di celle a ossido solido (SOC). Attualmente, stanno sviluppando un SOC reversibile (rSOC) in modalità elettrolizzatore, in grado di produrre 40 Nm<sup>3</sup>/h con una potenza assorbita di 150 kWe, garantendo un consumo di 3.75 kWh/Nm<sup>3</sup>, corrispondente a un'efficienza (LHV) dell'80%. Questi dati sono coerenti con il modello aggiuntivo denominato SUNFIRE-HYLINK HL40, il quale sembra condividere le stesse caratteristiche tecniche [60]. Ciò lascerebbe intendere che il modello HyLink presente in tab. 4.6 sia una versione più recente rispetto al modello HL40, frutto di un aggiornamento e un'ottimizzazione avanzata basati sullo stack PowerCore. Tuttavia, secondo quanto evidenziato in [88], si documenta un ulteriore avanzamento della tecnologia di co-elettrolisi mediante l'adozione di un modulo con una potenza compresa tra 150 e 220 kW, caratterizzato da un rendimento dell'85% (consultare il capitolo 5 per ulteriori dettagli).

<sup>1</sup>Numero di stack non riferito.

<sup>2</sup>Valore che include il BoP

<sup>3</sup>Il dato indicato si riferisce al valore specificato nelle specifiche, ma è da interpretare come un intervallo di potenza consumata e non relativo al singolo stack.

<sup>4</sup>La fonte [64] riporta le caratteristiche di un dispositivo SOEC della Fuel Cell. Tale valore sembra essere relativo al singolo stack, con un valore di efficienza coerente con la fonte [63].

## 4.4 Analisi comparativa degli elettrolizzatori e panorama attuale degli impianti industriali di grandi dimensioni

Il panorama degli elettrolizzatori presenta una varietà di tecnologie, ciascuna con i propri punti di forza e sfide. Le tecnologie PEM e AE, dal punto di vista dell'efficienza, mostrano notevoli somiglianze e si presentano entrambe come soluzioni valide in una fase intermedia della transizione energetica. Al contempo, conservano il potenziale per affermarsi come tecnologie predominanti mediante ulteriori perfezionamenti nei costi ed aumenti nell'efficienza. Questo è evidenziato dai dati raccolti da A. Buttler e H. Spliethoff [26], i quale vengono mostrati i miglioramenti in termini di consumo specifico, spesa capitale di (CAPEX), efficienza di gradazione e flessibilità.

Al contrario, gli elettrolizzatori a ossido solido (SOEC), basati sulla tecnologia delle celle a combustibile a ossido solido e operanti a temperature elevate, si distinguono per la loro notevole efficienza energetica, rendendoli particolarmente interessanti dal punto di vista tecnologico. Tuttavia, la sfida principale è garantire la temperatura operativa richiesta mediante un'efficace integrazione termica del sistema, che può avvenire internamente, sfruttando i gas di scarico della pila, oppure esternamente, attraverso l'utilizzo di fonti rinnovabili.

Considerando i dati raccolti, la Tabella 4.7 offre uno scenario generale aggiornato al 2024.

*Tabella 4.7 Riepilogo dei parametri delle tecnologie avanzate di elettrolisi dell'acqua.*

	AE	PEM	SOEC
Parametri di lavoro			
Temperature	60 – 90	50 – 80	600 – 900
Pressione [MPa]	1 – 4	2 – 10	0.1 – 2
Tensione di cella	1.8 – 2.4	1.8 – 2.2	1.2 – 1.4
Flow range, %	20 – 100	10 – 100	5 – 100
Consumo specifico $C_E$ [kWh/Nm <sup>3</sup> ]	4.3 – 4.8	4.4 – 4.8	3 – 3.5
% $n_{LHV}$	62 – 70	62 – 68	85 – 100
Potenza nominale per stack [MW]	1 – 5	1 – 3	0.01 – 0.2
Produzione H <sub>2</sub> per stack [Nm <sup>3</sup> /h]	200 – 1000	200 – 500	< 10

Attualmente sono in corso diversi progetti finalizzati alla progettazione di strutture capaci di produrre e-metanolo o e-carburante. La Carbon Recycling International (CRI) si posiziona come leader globale nella tecnologia di produzione di e-metanolo su scala industriale. I primi progetti di tale natura risalgono al 2006, quando fu avviato il primo impianto pilota per la produzione di metanolo da anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), con una capacità di 10 kg al giorno. Successivamente, attraverso i test condotti nel 2006, si è riusciti dopo poco più di 4 anni a inaugurare l'impianto di metanolo rinnovabile denominato "George Olah", in Islanda, il quale verosimilmente costituisce la prima produzione su scala industriale di carburante derivato da CO<sub>2</sub>, ottenuto la cattura da una centrale geotermica. La capacità dell'impianto nel corso degli anni è variata da un valore iniziale di 1300 tonnellate all'anno (t/y) fino agli attuali 4000 t/y, facendo uso di un elettrolizzatore per la produzione di idrogeno (H<sub>2</sub>) [71]. Secondo quanto riportato da [94] e da [95], l'impianto utilizza un elettrolizzatore alcalino con un consumo totale, inclusa la compressione del gas, pari a 5-6 MW<sub>el</sub>. Secondo questi valori, dunque, l'efficienza stimata mediante eq. (5.1) risulterebbe



pari a <sup>1</sup>42.0-50.5-%, coerente con valori trovati in letteratura (vedi capitolo 5). Tale valore, risulta superiore all'impianto pilota in Niederaussem, MefCO<sub>2</sub>, che consente la produzione di 350-360 t/y con una potenza dell'elettrolizzatore (PEM) pari a 0.6 MW<sub>el</sub>, ed una efficienza globale di circa il 36.8-37.9% [94] [95].

Gli attuali progetti vedono la CRI collaborare con vari partner per realizzare impianti di produzione di e-metanolo con una capacità di circa 100000 t/y.

Il primo impianto commerciale di grossa taglia è stato inaugurato nel 2022 ad Anyang, nella provincia di Henan, in Cina. L'impianto è basato sulla tecnologia Emission-to-Liquids (ETL) sviluppata dalla Carbon Recycling International (CRI), in collaborazione con la Shunli, ente proponente (società controllata dalla maggioranza del gruppo Henan Shuncheng Group), procede alla cattura di 160000 tonnellate all'anno di diossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) derivante da processi di scarto, quali i forni a coke e i forni per la calcinazione. Successivamente, tale quantità di CO<sub>2</sub> subisce una conversione in metanolo, culminando in una produzione totale di 110000 t/y [67].

Un secondo processo gestito da Jiangsu Sailboat, basato sempre sulla tecnologia ETL di CRI, è stato commissionato nel 2023 in Lianyungang, in provincia di Jiangsu (CN). L'impianto è capace di riciclare circa 150000 t/y di CO<sub>2</sub> e circa 20000 t/y di H<sub>2</sub> da altri processi in loco, con una produttività di circa 100000 t/y di metanolo [68].

Il progetto più recente è previsto nel 2024, nel quale si prevede la cattura di 150000 t/y CO<sub>2</sub> da un impianto di ferrosilicio in Finnjord, in Norvegia, con una produzione fissata ad 100000 t/y di metanolo. La particolarità di questo impianto è la presenza di un elettrolizzatore da 120 MW [67], presumibilmente AE, alimentato mediante energia idroelettrica locale [69].

Il complesso a Kasso, ubicato in Danimarca, costituisce uno dei precursori degli impianti commerciali dedicati alla produzione di e-metanolo. La struttura complessiva si compone di un parco solare dalla capacità di circa 300 MW, il quale sarà connesso a un elettrolizzatore da 50-52 MW fornito dalla Siemens Energy [97] [70]. Tale impianto è progettato per la produzione annuale di 42.000 tonnellate di e-metanolo. Il parco solare è già operativo dalla metà del 2023, mentre l'unità di produzione di e-metanolo è attualmente in fase di sviluppo e costruzione. L'elettrolizzatore adottato è di tipo PEM, con le specifiche tecniche dettagliate riportate nella Tabella 4.4 [50].

Un'ulteriore strategia per implementare il processo di cattura del diossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) è stata concepita da Vicat in collaborazione con Hynamics (progetto Hynovi). L'obiettivo dichiarato è la produzione di 200000 tonnellate annue di metanolo entro il 2025, mediante l'impiego di un elettrolizzatore con una capacità di 330 megawatt. Questo processo prevede la cattura di CO<sub>2</sub> dalle emissioni del camino di un forno industriale. Al momento, le informazioni dettagliate sulla tecnologia specifica impiegata nell'elettrolizzatore sono limitate e non ampiamente disponibili [72].

Entro il 2025, è anche previsto il completamento dell'operatività dell'impianto FlagshipONE [95] situato a Örnsköldsvik, Svezia, progettato e finanziato da Ørsted. Tale impianto è progettato per la produzione di metanolo con una capacità stimata di 55.000 tonnellate all'anno. L'impianto incorpora un elettrolizzatore con una potenza nominale di circa 70 megawatt.

Repsol, guidata dal CEO Josu Jon Imaz, ha presentato due progetti innovativi di decarbonizzazione industriale. Il progetto coinvolge diversi partner, tra cui Saudi Aramco, Johnson Matthey e Axens. Il primo progetto, con partner Petronor, prevede la costruzione di una delle più grandi fabbriche di carburanti sintetici a emissioni zero, investendo circa

---

<sup>1</sup> Per il calcolo, si considera un LHV del metanolo pari a 19.9 MJ/kg.

103 milioni di euro. La produzione stimata è di 2100-2340<sup>1</sup> tonnellate annue (kerosene, benzina, diesel), attraverso la cattura di 6.7 t/y di CO<sub>2</sub> e l'utilizzando un elettrolizzatore installato con una potenza di 10 MW. Il carburante prodotto può essere utilizzato direttamente per alimentare diversi veicoli senza la necessità di modifiche tecnologiche.

Il secondo progetto, con un investimento iniziale di 20 milioni di euro, riguarda una centrale per generare gas da rifiuti urbani (carta, cartone, plastica e rifiuti). Entrambi i progetti saranno situati nel porto di Bilbao, ed in particolare la costruzione del primo impianto dovrebbe essere prevista entro 1-2 anni [102].

Nordic Electrofuel (NEF) e P2X-Europe (P2X) hanno firmato un accordo per la produzione e commercializzazione di carburanti sintetici, con un focus su Sustainable Aviation Fuel (eSAF). La produzione, iniziando dal 2026 in Norvegia, prevede la realizzazione di 8.000 tonnellate all'anno di idrocarburi sintetici presso il parco industriale di Herøya, sfruttando un elettrolizzatore con capacità di 20 MW [5]. P2X si occuperà dell'ulteriore miglioramento in eFuels, con una partnership strategica tra Mabanaf Group e H&R Group per la commercializzazione [104].

Similmente, entro il 2030, la Norsk e-fuel si propone di fornire circa 250 milioni di litri di combustibili rinnovabili attraverso la costruzione di tre impianti di produzione di e-Fuel su scala industriale, con l'interesse di produrre e-kerosene. Il primo impianto, con sede a Mosjøen (Norvegia) avrà una capacità produttiva di 50 milioni di litri (40000 t/y), e sulla base di questo progetto iniziale la seconda realizzazione di un impianto con capacità di 100 milioni di litri [105].

Le prospettive sono attualmente numerose ed in corso per la realizzazione di impianti dedicati alla produzione di e-fuel, sebbene la maggior parte di tali progetti sia ancora in fase di sviluppo. In questa fase critica del processo, la scelta del reattore assume un ruolo di primaria importanza, soprattutto nel contesto delle tecnologie innovative. Attualmente, per i processi di idrogenazione della CO<sub>2</sub>, rivestono particolare rilevanza gli avanzamenti nella progettazione di reattori specificamente concepiti per questo tipo di processo. In particolare, è degna di menzione la tecnologia sviluppata da Ineratec e il reattore ideato da Johnson Matthey, quest'ultimo realizzato in stretta collaborazione con bp.

Nell'ottobre del 2021 è stato realizzato il primo impianto pilota industriale da 1 MW dedicato alla produzione di e-fuel, situato a Werlte, in Germania. La maggior parte della CO<sub>2</sub> utilizzata nel processo è catturata da un impianto di biogas, mentre l'idrogeno è prodotto tramite un elettrolizzatore alimentato da fonti rinnovabili. L'impianto Power-to-Liquid (PtL) prevede la produzione annuale di circa 350 tonnellate di e-kerosene. Questo impianto fa uso di una nuova tecnologia di reattori sviluppata da Ineratec, implementando un catalizzatore per la sintesi FT fornito da Sasol.

L'espansione di impianti simili è prevista, con un prossimo impianto a Francoforte Höchst basato sulla medesima tipologia, mirando ad aumentare la produzione annua di e-kerosene a circa 3500 tonnellate. L'obiettivo sottostante è quello di avanzare verso la produzione su scala industriale di e-fuel (SAF), con una stima di circa 100.000 tonnellate annue [73].

---

<sup>1</sup> La produzione, come riportato da una fonte aggiuntiva [103], ammonta a 8000 litri annui, dati aggiornati al 2024. Per uniformare tale dato all'unità di misura precedentemente menzionata, è stato utilizzato un valore medio di densità, considerando i tre carburanti in questione: kerosene, benzina e diesel.

# Capitolo 5

## Analisi e valutazione dei processi

I processi Power-to-Liquid (PtL) costituiscono una categoria di tecnologie e processi finalizzati alla conversione di energia elettrica, comunemente derivate da fonti rinnovabili, in diversi composti chimici. La presente indagine propone una revisione sistematica di varie configurazioni di processi PtL al fine di valutare le loro prestazioni, esaminando l'efficienza PtL, le tecnologie proposte e la tipologia di prodotti ottenuti. La focalizzazione degli studi è stata specificamente rivolta a processi che coinvolgono la sintesi del metanolo e la sintesi Fischer-Tropsch. Nel caso della sintesi del metanolo, si considera anche la sua funzione come passaggio intermedio per la produzione di ulteriori composti, quali olefine e gasoline. Le differenti vie per l'implementazione dei suddetti processi possono differire in diversi aspetti, tuttavia, sono quasi sempre caratterizzate da quattro fasi cardine: produzione di energia, produzione di idrogeno, cattura della CO<sub>2</sub> e sintesi del composto chimico.

I principali processi analizzati derivano da simulazioni presenti in letteratura, che forniscono informazioni più o meno dettagliate su impianti esistenti, e da simulazioni che propongono soluzioni alternative ai processi attualmente in uso. Lo scopo è valutare l'efficacia delle decisioni prese in questi processi, individuare strategie vincenti, ma ottenere una visione complessiva dell'attuale stato delle efficienze di tali processi.

L'efficienza globale dei processi Power-to-Liquid (eq. 5.1) è calcolata come sommatoria dei prodotti tra il potere calorifico inferiore ( $LHV_i$ , MWh/kg) e la produttività ( $\dot{m}_i$ , kg/h) della generica frazione  $i$ -esima, sul totale della potenza elettrica richiesta dall'elettrolizzatore ( $P_{el}$ , MW), dalle utilities ( $P_u$ , MW) e dalla potenza termica richiesta ( $Q$ , MW):

$$n_{glob} = \frac{\sum(\dot{m}_i \cdot LHV_i)}{P_{el} + P_u + Q} \quad (5.1)$$

È importante notare che, al denominatore, la potenza totale è influenzata in modo significativo dal consumo dell'elettrolizzatore, data la notevole quantità di idrogeno coinvolta nella reazione. Pertanto, è importante che l'elettrolizzatore impiegato nella produzione dell'idrogeno abbia un consumo specifico ( $C_E$ ) che rientri nell'intervallo di valori indicati nella tabella 4.7 in riferimento alle tecnologie PEM e AE. Nel caso in cui l'articolo conduca il calcolo dell'efficienza globale considerando un elettrolizzatore con un consumo specifico notevolmente elevato o ridotto, è stata eseguita una correzione della potenza dell'elettrolizzatore al fine di adattarla agli standard definiti nel contesto di questo studio.

Il primo processo presentato prende in esame l'analisi basata sull'articolo [78], il quale si occupa di una portata annuale di 10000 tonnellate di CO<sub>2</sub> proveniente da un impianto di cemento, al fine di produrre olefine a basso numero di atomi di carbonio,  $C_2 \sim C_4$ . Sono state valutate tre differenti percorsi di produzione:

1. Il primo scenario prevede la sintesi FT, condotta a 220 °C e 25 bar (LTFT), utilizzando un catalizzatore al cobalto. Il componente principale del prodotto è rappresentato da n-paraffine (elevato contenuto di cere), mentre i sottoprodotti, olefine, ossigenati, aromatici e naftene, costituiscono il 10 wt% del totale prodotto. Il processo si articola in diverse fasi, ha inizio con la produzione di syngas attraverso un reattore di RWGS, segue la sintesi FT in un reattore multi-tubolare raffreddato

mediante acqua bollente. La fase liquida del prodotto, prevalentemente costituita da cera, viene estratta dalla parte inferiore del reattore e inviata a un'unità di separazione. La fase gassosa, invece, subisce un processo di separazione primaria mediante una colonna flash operante a pressione iniziale, distinguendo il distillato medio da nafta ed acqua. Successivamente, una seconda separazione, ad una pressione ridotta di 14 bar, consente l'isolamento della nafta. I gas non convertiti vengono riciclati a monte del reattore di RWGS.

2. Il secondo scenario prevede la produzione di metanolo attraverso la generazione di syngas, arricchito di CO e H<sub>2</sub>, tramite l'impiego intermedio di un reattore di RWGS, simulato mediante un reattore Gibbs operante a 950 °C e 10 bar. Il reattore di sintesi è simulato con un reattore a flusso a pistone (PFR) contenente un catalizzatore commerciale Cu/Zn, operante ad una temperatura di 240 °C ed una pressione di 80 bar. La corrente in uscita dal reattore di sintesi viene impiegata per preriscaldare l'ingresso e successivamente inviata a un flash, dove si separano i gas da riciclare, mentre la frazione liquida viene indirizzata a una colonna di distillazione per la separazione accurata del metanolo dall'acqua.
3. L'ultima casistica contempla un processo di idrogenazione diretta della CO<sub>2</sub> con idrogeno per la produzione di metanolo, impiegando lo stesso reattore e le medesime cinetiche del modello precedentemente descritto. Lo schema prevede l'utilizzo di tre reattori disposti in serie, seguendo un design introdotto da Air Liquide. Per via dell'aumento della produzione di acqua, il reattore assume dimensioni superiori rispetto al caso precedente. La corrente liquida prodotta viene sottoposta agli stessi trattamenti descritti in precedenza.

Nello scenario 1, il rapporto H<sub>2</sub>/CO al reattore di sintesi è costantemente mantenuto ad un valore di 2.08, mirando a ottenere una maggiore quantità di n-paraffine; negli scenari 2 e 3 l'alimentazione entra con un rapporto molare H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> pari a 3.08.

L'elettrolizzatore impiegato per la produzione di idrogeno è di tipo PEM, con un consumo specifico di 4.7 kWh/Nm<sup>3</sup>. Tale consumo rientra nel range di consumo delineato nella tabella 4.6. Le efficienze globali, come riportato nella tabella 5.1, tengono in considerazione esclusivamente della fase di processo dedicata alla produzione di prodotti FT e metanolo, escludendo i trattamenti successivi per la produzione di olefine. Sono altresì fornite le portate dei prodotti per ciascun processo.

*Tabella 5.1 Efficienze globali e portate dei tre diversi percorsi [78].*

	Fischer-Tropsch	Metanolo con RWGS	Metanolo con idrogenazione diretta
CO <sub>2</sub> in ingresso [kg/h]	1260	1260	1260
Prodotto liquido [kg/h]	381	881	894
Metanolo [kg/h]	/	881	894
C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub> [kg/h]	41	/	/
C <sub>11</sub> -C <sub>22</sub> [kg/h]	149	/	/
>C <sub>22</sub> [kg/h]	191	/	/
$n_{glob}$ , %	46.9	44.4	48.2

Lo studio condotto da K. Atsonios et al. [79] propone tre differenti vie di valorizzazione della CO<sub>2</sub> per la produzione di e-kerosene. Le prime due vie comprendono un processo FT, rispettivamente a bassa temperatura mediante RWGS ed alta temperatura attraverso idrogenazione diretta. La terza alternativa prevede la sintesi del metanolo.

1. Il processo ad alta temperatura, denominato CO<sub>2</sub>FT, è caratterizzato da un singolo reattore in cui avvengono simultaneamente le reazioni di RWGS e FT. Il catalizzatore da utilizzare è necessariamente a base ferro, conformemente alle considerazioni riportate nel capitolo 3.

I prodotti in uscita dal reattore vengono privati della componente gassosa (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) non convertita mediante l'utilizzo di una colonna di adsorbimento (PSA1). La frazione risultante viene successivamente inviata ad una unità flash1 per la rimozione dell'acqua e la separazione delle frazioni idrocarburiche pesanti e leggere. Gli idrocarburi leggeri (C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>) subiscono uno step di oligomerizzazione e vengono quindi inviati ad un reattore ATR al fine di produrre syngas ed incrementare la resa globale. La frazione idrocarburica più pesante viene alimentata ad una unità hydrotreatment per convertire le olefine in paraffine e ridurre la lunghezza delle paraffine più pesanti. Infine, sono presenti due unità di distillazione volte a separare il jet fuel e il gasolio dalle frazioni leggere destinate al ricircolo.

2. Nel processo a bassa temperatura (LTFT), l'alimentazione composta da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> subisce una conversione in gas di sintesi e viene successivamente inviata al reattore FT. In questa configurazione, si adotta un catalizzatore a base di cobalto, preferibile per ottenere prevalentemente paraffine come prodotto finale. La corrente in uscita dal reattore è indirizzata verso un idrocracker per la produzione di molecole più leggere. Infine, attraverso l'impiego di due colonne di distillazione, si generano due flussi distinti, rappresentativi rispettivamente di jet fuel e diesel. Da notare che anche in questa configurazione è integrata un'unità di reforming ad aria (ATR) al fine di incrementare la resa di syngas.
3. La sintesi del metanolo viene condotta tramite l'idrogenazione diretta della CO<sub>2</sub>, secondo un approccio tradizionale. La successiva sequenza di operazioni risulta particolarmente complessa, prevede una unità di methanol-to-olefins (MTO), una unità di oligomerizzazione delle olefine, hydrotreatment ed una unità di ATR. L'obiettivo di questo percorso è massimizzare la produzione di idrocarburi con atomi di carbonio compresi tra C<sub>12</sub> e C<sub>14</sub>. I prodotti derivanti da questa configurazione sono costituiti da jet fuel e diesel.

I processi di sintesi FT hanno permesso un maggiore ottenimento dei prodotti liquidi, mentre il quantitativo di jetfuel prodotto risulta superiore nel processo LTFT, seguito da sintesi del metanolo e CO<sub>2</sub>FT (tab. 5.2).

Le caratteristiche del synfuel prodotto rientrano, in gran parte, nelle specifiche richieste per il Jet-A1. Le principali problematiche identificate riguardano valori di densità al di sotto del 2.7-4.4%, e solo nel caso del CO<sub>2</sub>FT un valore per 100% di distillato fuori specifica. L'elettrolizzatore utilizzato per la produzione di idrogeno, esso appartiene alla categoria PEM, caratterizzato da un consumo di 4.8 kWh/Nm<sup>3</sup> (idoneo allo studio qui presente).

Tabella 5.2 Resoconto delle portate ed efficienze dei tre processi [79].

	CO <sub>2</sub> FT	LTFT	MeOH
CO <sub>2</sub> in ingresso [kg/h]	4401	4401	4401
Prodotto liquido [kg/h]	1420	1420	1357
Jet fuel [kg/h]	1072	1288	1165
$n_{glob}$ , %	35.6	43.9	30

Nonostante l'ottimizzazione della resa di syngas tramite le unità (ATR), l'ampio ricorso alla compressione del gas di ricircolo ha comportato un considerevole lavoro, incidendo complessivamente con un consumo elettrico totale del 17.2%.

In maniera analoga al processo appena descritto, M. F. Rojas-Michaga et al. [80] hanno proposto un sistema PtL per la produzione di Sustainable Aviation Fuel (SAF) attraverso sintesi FT. Tale processo considera l'utilizzo di un reattore di RWGS, simulato con RGibbs, operante ad una temperatura di 850 °C ed una pressione di 5 bar, con un rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> alimentati in un range compreso tra 1-3. La sintesi FT, invece, si svolge a 850 °C e 5 bar attraverso un reattore mirato a minimizzare l'energia di Gibbs. La fase di sintesi a bassa temperatura, condotta a 240 °C e 25 bar, fa uso di un catalizzatore al cobalto con l'obiettivo di ottenere un prodotto simile al petrolio greggio. La corrente prodotta dal reattore segue una serie di stadi di raffreddamento e separazione, in cui la frazione di acqua è rimossa, la corrente gassosa non convertita è ricircolata, e la parte idrocarburica è inviata a una colonna di frazionamento atmosferica. Dalla colonna si ottengono nafta, Jet fuel e diesel, mentre le frazioni più pesanti (C<sub>21+</sub>) sono inviate ad una unità di cracking, al fine di massimizzare la resa in Jet fuel. L'elettrolizzatore utilizzato è di tipo AE con un consumo specifico idoneo e pari a 4.8 kWh/Nm<sup>3</sup>. I prodotti e le efficienze ottenute sono riportati in tabella 5.3.

Tabella 5.3 Resoconto delle portate ed efficienze dei tre processi [80].

	CO2FT
CO <sub>2</sub> in ingresso [kg/h]	13288
Nafta [kg/h]	880
Jet fuel [kg/h]	2520
Diesel [kg/h]	810
$n_{glob}$ , %	25.6

In linea generale, il processo di sintesi del metanolo comporta un elevato dispendio energetico, principalmente a causa delle operazioni necessarie per la purificazione del metanolo, il che contribuisce a ridurre l'efficienza complessiva del sistema. In contrasto, l'utilizzo del reattore di RWGS consente una migliore conversione della CO<sub>2</sub>, poiché la maggior parte dei reattori è maggiormente predisposta per gestire alimentazioni basate sul syngas, il quale è anche più reattivo. Tuttavia, questa maggiore reattività comporta un aumento del consumo energetico, influenzando l'efficienza complessiva del sistema. Tutto ciò viene illustrato da L. Zhang e R. Gao et al [81], dove vengono confrontati tre processi di produzione di idrocarburi liquidi: uno basato sulla sintesi del metanolo come passaggio intermedio; e gli altri due basati sulla sintesi FT attraverso una idrogenazione diretta ed indiretta. I principali prodotti vengono rappresentati da olefine (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) e alcani (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) a basso numero di atomi di carbonio. Solo nei processi FT si riesce anche ad ottenere una buona quantità di idrocarburi con C<sub>5+</sub>. In tabella 5.4 sono riportate le portate dei prodotti e le efficienze dei processi, indicate con  $\eta_1$ . È importante notare che il termine  $P_{el}$  non si riferisce alla potenza dell'elettrolizzatore, bensì all'Lower Heating Value (LHV) dell'idrogeno in ingresso. L'idrogeno in questione infatti non è stato considerato prodotto tramite elettrolisi. Al fine di standardizzare i risultati, il calcolo approssimativo dell'efficienza globale tiene conto del consumo dell'elettrolizzatore, considerando un consumo specifico di 4.7 kWh/Nm<sup>3</sup>, e viene definito come efficienza globale.

Tabella 5.4 Confronto tipo di prodotti ed efficienze del processo [81].

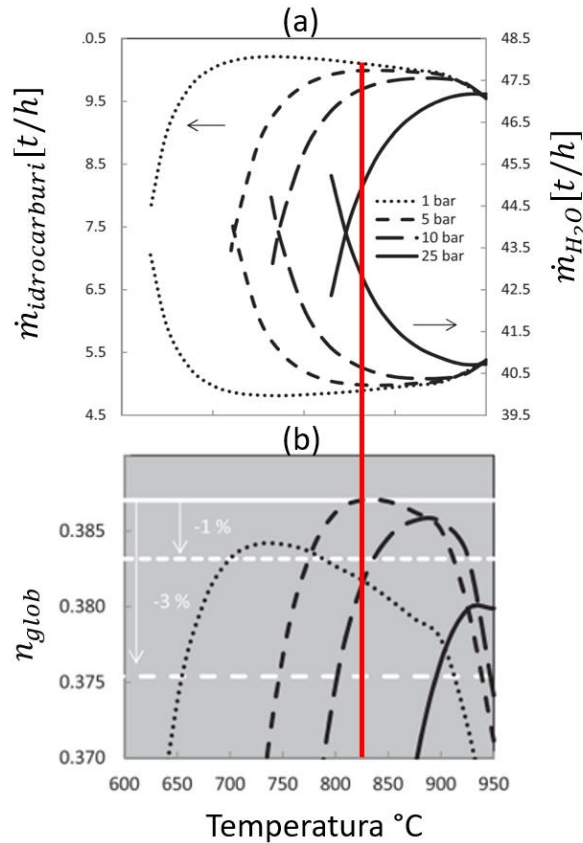
	Sintesi diretta del metanolo	FTO basata su <sup>1</sup> CTO diretto	FTO basata su CTO indiretto
CO <sub>2</sub> in ingresso [kg/h]	44000	44000	44000
Olefine (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> ) [kg/h]	9966	6107.3	6233
Alcani (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> ) [kg/h]	491	1723.7	1758
Idrocarburi C <sub>5+</sub> [kg/h]	45.7	1975	1975
$n_1$ , %	43.4	45.6	46.35
$n_{glob}$ , %	29.1	30.2	30.9

S. Adelung et al. [82] presentano un modello di processo che condivide notevoli somiglianze con quello proposto da L. Zhang e R. Gao et al [81], basato sulla sintesi FT indiretta. Entrambi i modelli manifestano una richiesta di potenza da parte dell'elettrolizzatore quasi identica, di circa 300 MW, con l'eccezione che nello studio [82] sono considerati prodotti differenti, prevalentemente costituiti da idrocarburi con lunghezze di atomi di carbonio variabili da C<sub>1</sub> a C<sub>31</sub>, con l'obiettivo di produrre syngas alla gamma di kerosene e diesel (C<sub>6</sub>-C<sub>21</sub>). In base ai dati raccolti sino a questo momento, i processi FT assumono una particolare rilevanza quando vengono condotti con idrogenazione indiretta, attraverso l'utilizzo della reazione di RWGS.

Lo studio [82] si inserisce in questo contesto poiché analizza l'impatto delle diverse condizioni operative, pressione e temperatura, alle quali il reattore di RWGS è sottoposto. La complessità di tale operazione è accentuata dai ricicli nel processo PtL, che influenzano la distribuzione dei prodotti della RWGS e i rapporti di suddivisione verso FTS, bruciatore e RWGS. Le condizioni operative della RWGS vengono effettuate mantenendo costante il rapporto H<sub>2</sub>/CO pari a 2 nel reattore di sintesi. Il reattore Fischer-Tropsch è modellato come un reattore tubolare a letto fisso, utilizza un catalizzatore al cobalto ed opera a 25 bar e 220 °C. Questo tipo di reattore viene utilizzato dalla Shell nell'impianto in Binutulu, Malaysia (1993). Il reattore RGibbs viene utilizzato per simulare il reattore di RWGS a temperature comprese tra 550-950 °C e 1-25 bar. Questo limite di pressorio dipende da due condizioni limitanti: al di sotto di 1 bar la resa in CO aumenta notevolmente, mentre la massima pressione è fissata pari alla condizione operativa del reattore FT. Per ogni valore di pressione considerato, 1 bar, 5 bar, 10 bar, 25 bar, la temperatura minima della RWGS è determinata in base alla necessità di mantenere costante la composizione, fissata al 50% molare, degli inerti (tutti i composti gassosi eccetto H<sub>2</sub> e CO) nell'alimentazione del reattore di sintesi. Con una diminuzione della temperatura della RWGS e un aumento della pressione della RWGS, il contenuto di metano nel flusso prodotto dalla RWGS tende ad aumentare. Di conseguenza, meno gas viene riciclato alla FTS per mantenere costante il contenuto di gas inerti nell'alimentazione della FTS. A una certa temperatura, il rapporto di riciclo alla FTS si avvicina a zero. Al di sotto di questa temperatura, il contenuto di gas inerti supera il 50%, raggiungendo un punto in cui il riciclo alla FTS non è più necessario. Tale valore di inerti è fissato per prevenire la disattivazione del catalizzatore [82]. Per una data pressione di RWGS esiste un valore per cui la temperatura della RWGS ha una influenza minore sull'efficienza globale, al di fuori di questo valore le efficienze globali diminuiscono. Questo risultato deriva da una correlazione tra la portata di idrocarburi prodotti, ottenendo un massimo a 1 bar e 725 °C, e ad un minimo

<sup>1</sup> CO<sub>2</sub>-to-olefin (CTO)

di carico termico (per preriscaldamento e reazione nel RWGS) alla quale corrisponde la minima portata di acqua prodotta nel processo (fig. 5.1).



**Figura 5.1** Figura tratta da [82] contenete alcune modifiche. (a) Relazione tra le portate di idrocarburi e acqua per diverse condizioni di P e T. (b) Efficienza globale per diverse pressioni e temperature.

La condizione risultante, per la quale si ottiene la massima efficienza globale, consentendo un adeguato contenuto di prodotto è di 5 bar e 825 °C. In tabella 5.5 sono riportati i dati rilevanti del suddetto studio.

**Tabella 5.5** Efficienze e prodotti riportati da S. Adelung et al. [82].

	FT indiretto
CO <sub>2</sub> in ingresso [kg/h]	35600
Prodotto liquido (C <sub>4</sub> -C <sub>31</sub> ) [kg/h]	9972
$n_{glob}$ , %	38.7

Lo studio condotto da M. Marchese et al [83] esamina un tipico processo Fischer-Tropsch costituito da un sistema di cattura della CO<sub>2</sub>, utilizza un reattore di RWGS e un reattore di sintesi FT. Viene impiegato gas naturale con una duplice finalità: alimentare la turbina a gas per soddisfare i fabbisogni elettrici della sezione del DAC e soddisfare il fabbisogno termico del reattore di calcinatore del DAC. Cinque scenari diversi sono stati esaminati al fine di massimizzare l'utilizzo dei gas esausti provenienti dal reattore di sintesi. Il reattore di RWGS opera a pressione ambiente e 800 °C e genera un syngas avente rapporto H<sub>2</sub>/CO pari a 2. La sintesi viene condotta a bassa temperatura, 230 °C e ad una pressione di 25 bar, utilizzando un catalizzatore al cobalto. Il modello utilizzato descrive la distribuzione di prodotti con atomi di carbonio sino a C<sub>70</sub>. I dati delle diverse casistiche sono riportati in tabella 5.6. In



quest'ultimo caso l'efficienza considera il contributo termico fornito dal gas naturale, calcolato come prodotto del LHV e della portata utilizzata. L'elettrolizzatore utilizzato è idoneo, con un consumo specifico pari a  $4.64 \text{ kWh/Nm}^3$  e un consumo globale che varia da 646-858  $\text{MW}_{\text{el}}$ .

*Tabella 5.6 Valori di efficienze, prodotti liquidi e  $\text{CO}_2$  nello schema condotto da M. Marchese et al. [83].*

FT indiretta	<sup>1</sup> Caso 1	<sup>2</sup> Caso 2	<sup>3</sup> Caso 3	<sup>4</sup> Caso 4	<sup>5</sup> Caso 5
$\text{CO}_2$ in ingresso [t/h]	123.9	159.9	149.7	93.9	142.4
Prodotto FT (liquido e gassoso) [t/h]	240.9	99.0	117.3	114.5	163.2
$\text{C}_5\text{-C}_{11}$	11.98	5.01	6.98	9.94	9.75
$\text{C}_{11}\text{-C}_{20}$	12.90	4.70	6.63	9.72	9.66
$\text{C}_{20+}$	8.7	3.5	4.8	6.94	6.83
$n_{\text{glob},1}$ , %	31.2	22.6	27.2	36.5	32.8

Generalmente, i valori globali delle efficienze di sintesi FT si collocano in un intervallo compreso tra il 30% e il 40%, indipendentemente dalla tipologia di percorso seguito, evidenzia limiti a tali livelli di efficienza, nonostante consentano una produzione di idrocarburi qualitativamente ottima. Al fine di ampliare i dati di ricerca, sono state considerate ulteriori casistiche per i processi di sintesi FT e riassunte sulla base della tipologia di processo, portate, caratteristiche delle miscele ed efficienze nelle tabelle 5.7 e 5.8.

*Tabella 5.7 Analisi comparativa sui parametri più significativi dello studio [84].*

FT indiretto	Processo	$C_E$ [kWh/Nm <sup>3</sup> ]	$\text{CO}_2$ [kg/h]	<sup>6</sup> Prodotto liquido [kg/h]	<sup>7</sup> $\eta_g$ , %
<sup>8</sup> [84]. I. Hannula et al.	OT-COMB	4.7	4400	177	38.2
	RC-COMB			208	39.4
	OT-POX			162	35.1
	RC-POX			281	40.4
	OT-ER			176	36.0
	RC-ER			285	43.3

<sup>1</sup> Ricircolo dei gas di scarico ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CH}_4$ ) in uscita dal reattore di sintesi inviati al reattore di RWGS.

<sup>2</sup> Ricircolo dei gas di scarico inviato in ingresso al DAC, per la sostituzione del gas naturale: copertura del fabbisogno elettrico del sistema DAC e mantenimento delle condizioni adiabatiche al reattore di calcinatore.

<sup>3</sup> Ricircolo dei gas di scarico inviati al RWGS e all'unità DAC (col lo stesso criterio del caso 2).

<sup>4</sup> Ricircolo dei gas di scarico inviati al RWGS. Il calcinatore è riscaldato elettricamente. Il ciclo combinato e la colonna di assorbimento sono esclusi dal DAC.

<sup>5</sup> Parziale ricircolo dei gas di scarico utilizzato per il fabbisogno termico del calcinatore. La restante parte viene inviata al RWGS.

<sup>6</sup> Prevalentemente  $\text{C}_{13+}$ .

<sup>7</sup> I valori delle efficienze sono stati normalizzati a  $4.7 \text{ kWh/Nm}^3$

<sup>8</sup> Le configurazioni possibili sono caratterizzate da acronimi a due parti, dove OT (Once-Through) e RC (Recycle) indicano la collocazione della fase di produzione del syngas, rispettivamente dopo e prima del riciclo. La seconda parte dell'acronimo specifica il metodo di preparazione del syngas, dove COMB rappresenta la combustione, POX indica la combustione parziale e ER sta per resistenza elettrica.

Tabella 5.8 Analisi comparativa sui parametri più significativi degli studi [85] e [86].

FT	Processo	C <sub>E</sub> [kWh/Nm <sup>3</sup> ]	CO <sub>2</sub> [kg/h]	Prodotto liquido [kg/h]	<sup>1</sup> η <sub>glob</sub> , %
[85]. G. Zang et al.	INDIRETTO RWGS, FT, Hydrockacking	4.7	2387000	90000 Nafta 164000 Jet Fuel 97000 Diesel	33.8
[86]. L. Colelli et al.	DIRETTO		2509.4	317.5 C <sub>6</sub> -C <sub>20</sub>	31.85
	INDIRETTO			179.5 C <sub>5</sub> -C <sub>17</sub>	32.24

In questo studio, verranno analizzate solo alcune casistiche in cui viene utilizzato un elettrolizzatore di tipo SOEC per la produzione di idrogeno. La differenza principale, rispetto alle altre due tecnologie, consiste nei bassi consumi associati ad un livello di prontezza tecnologica (TRL - technology readiness level) che si attesta tra 3 e 5 [91], rispetto agli elettrolizzatori alcalini e a membrana che presentano livelli di TRL compresi tra 7 e 9, risultando quindi momentaneamente difficili da applicare su vasta scala. Con gli avanzamenti scientifici nel campo delle tecnologie degli elettrolizzatori, un ulteriore sistema che risulta necessario prendere in considerazione è il co-SOEC. In particolare, i ricercatori dell'istituto di tecnologia di Karlsruhe (KIT) hanno vinto un premio internazionale "Paul Pietsch Award" in virtù dell'utilizzo di un sistema accoppiato co-elettrolizzatore ad alta temperatura (co-SOEC) e di un reattore di Fischer-Tropsch, il quale dimostra la capacità di produrre approssimativamente 200 litri al giorno di e-fuel [87]. Tale sistema impiega la nuova generazione di co-elettrolizzatori sviluppati dalla Sunfire, mostra un significativo aumento della potenza rispetto al precedente sistema (da 10 kW a 220 kW) e un'efficienza basata sul potere calorifico inferiore (LHV) dell'85% [88].

L'impiego del co-elettrolizzatore prevede una sintesi indiretta, concepito come un'alternativa alla RWGS e all'elettrolizzatore, abilitando la produzione di syngas, ovvero monossido di carbonio e idrogeno, a partire da anidride carbonica e vapore acqueo.

M. Marchese et al. [89] hanno proposto uno schema di trattamento di biogas finalizzato all'utilizzare della CO<sub>2</sub> contenuta in essa mediante un sistema SOEC di co-elettrolisi accoppiato ad una sintesi FT. La cattura della CO<sub>2</sub> dal biogas avviene attraverso un processo di assorbimento con monoetanolamine (MEA). Il SOEC opera a 800 °C e pressione atmosferica, costituito da un catodo di Ni/YSZ, un anodo da LSC/CGO e come elettrolita YSZ. Il reattore FT è modellato seguendo un modello tradizionale bassa temperatura con cobalto. Le efficienze riportate in tabella 4.16 non considerano la sezione di biogas. Il processo viene valutato a due diversi valori del tasso di ricircolo (RR), pari a 0% e al 90%. In entrambi i casi, il rapporto molare tra H<sub>2</sub>/CO inviato al reattore di sintesi viene mantenuto ad un valore di circa 1.9.

Inoltre, viene effettuato un confronto con il sistema di produzione di syngas "classico", attraverso l'uso di RWGS ed un elettrolizzatore alcalino con un consumo di 4.5 kWh/Nm<sup>3</sup>. È di rilievo sottolineare come l'impiego del ricircolo consenta di generare considerevoli volumi di prodotto liquido, determinando un incremento nell'efficienza complessiva del processo. In questo caso le efficienze si mantengono molto simili al caso di FT indiretta.

<sup>1</sup> I valori delle efficienze sono stati normalizzati a 4.7 kWh/Nm<sup>3</sup>

**Tabella 5.9** Confronto tra due processi di sintesi FT indiretta, valutati con 0% RR e 90%. Configurazione 1: syngas da co-elettrolizzatore. Configurazione 2: syngas da RWGS e AE [89].

FT indiretto	Configurazione 1		Configurazione 2	
	co-SOEC 0% RR	co-SOEC 90% RR	RWGS+AE 0% RR	RWGS+AE 90% RR
CO <sub>2</sub> in ingresso [kg/h]	1002.8			
Prodotto liquido [kg/h]	105.1	253.7	88.2	259.6
Nafta [kg/h] C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub>	31.4	77.3	26.1	79.9
Distillato medio [kg/h] C <sub>11</sub> -C <sub>20</sub>	37.0	93.4	31.3	93.7
Cere leggere [kg/h] C <sub>20</sub> -C <sub>35</sub>	24.9	59.3	20.9	61.1
Cere pesanti [kg/h] C <sub>35</sub> +	11.8	23.7	9.9	24.9
$n_{glob}$ , %	25.1	38.2	19.2	34.4

S. Pratschner et al. [90] propone la simulazione di un impianto pilota PtL con caratteristiche simili a quello proposto da M. Marchese et al. [89], con la principale differenza di utilizzo di un elettrolizzatore SOEC avente solo 1 MW<sub>el</sub>. Anche in questo caso, il ricircolo dei gas esausti ha permesso l'ottenimento di maggiori portate di prodotto liquido con conseguente aumento delle efficienze globali. In tabella 5.10 sono riportati i parametri finali ottenuti dalla simulazione di S. Pratschner et al. [90].

Tuttavia, è necessario precisare che le efficienze riferite da M. Marchese et al. [89] sono esenti da integrazioni energetiche, poiché i valori da loro proposti attraverso integrazione energetica consideravano l'unità di biogas, rendendone l'adattamenti dei dati a questo studio.

**Tabella 5.10** Efficienze e prodotti riportati nel processo S. Pratschner et al. [90].

FT indiretto	CO <sub>2</sub> in ingresso [kg/h]	Prodotto liquido [kg/h]	Nafta [kg/h] C <sub>4</sub> -C <sub>9</sub>	Distillato medio [kg/h] C <sub>10</sub> -C <sub>19</sub>	Cere [kg/h] C <sub>20</sub> +	$n_{glob}$ %
co-SOEC 0% RR	~220	26.7	6.3	10.0	10.4	30.8
co-SOEC 90% RR		44.3	10.5	16.5	17.3	50.8

R. Peters et al. [91] hanno apportato variazioni al processo precedentemente proposto, introducendo un reattore di hydrocracking alimentato da idrogeno proveniente da un ulteriore sistema SOEC, al fine di aumentare le quantità dei prodotti idrocarburici a catene comprese tra i C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> necessarie per la produzione di e-fuel. Una unità di reforming è stata inoltre implementata per convertire i gas esausti e aumentare la produzione di syngas. Tuttavia, in accordo a quanto detto da S. Pratschner et al. [90], una configurazione basata sulla presenza del reformer è consigliabile solo per scale di laboratorio, al fine di mantenere

bassa la complessità del sistema. Efficienze di processo ottimali sono state stimate, ma risultano strettamente correlate all'efficienza degli elettrolizzatori impiegati nel sistema, variando da valori minimi di  $\eta_{glob} = 40\%$  per efficienze del 60%, fino a un massimo di circa  $\eta_{glob} = 64\%$  per un elettrolizzatore con efficienza del 100%. Tuttavia, nel modello esaminato è stata considerata un'efficienza dell'elettrolizzatore pari all'80%, un valore ritenuto adeguato nel contesto attuale (Tabella 5.11).

*Tabella 5.11 Efficienze e prodotti riportati nel processo R. Peters et al. [91].*

FT indiretto	CO <sub>2</sub> in ingresso [kg/ l <sub>DE</sub> ]	Prodotto liquido [l <sub>DE</sub> ]	Frazione Kerosene %	Frazione Diesel %	$\eta_{glob}$ %
Co-SOEC e SOEC	2.54	1	38.9	61.9%	52.2

La sintesi del metanolo, in contrasto, ha mostrato nella gran parte dei casi tassi di efficienza superiori e che si assestano a valori compresi tra il 40-55%, con produzioni di metanolo orientati a valori discussi nella sezione 4.4. In letteratura, quando si parla di produzione di e-metanolo da CO<sub>2</sub> generalmente ci si riferisce ad un processo che comprende l'idrogenazione diretta dell'anidride carbonica, ma è possibile, come svolto da C. Markowitsch et al. [78], avviare un processo indiretto con la presenza di RWGS o con l'utilizzo di una unità di co-elettrolisi.

Il metanolo con un valore inferiore del potere calorifico superiore (LHV) rispetto alla miscela prodotta mediante sintesi FT, suggerisce l'efficienza complessiva inferiore. Tuttavia, la sintesi del metanolo presenta la vantaggiosa capacità di generare una produzione annua superiore rispetto ai processi FT, con un contenuto energetico complessivo inferiore. Tale dinamica si traduce in un notevole incremento delle efficienze complessive del processo. Nel contesto dell'utilizzo del metanolo per la produzione di carburanti quali gasoline, kerosene o in generale e-fuel, il divario tra i due processi risulta decisamente molto sottile, dipendente dalle caratteristiche del processo. La diminuzione dell'efficienza osservata può verosimilmente essere attribuita all'entità della conversione del metanolo durante i processi MTG impiegati nella produzione dei carburanti menzionati, con conseguente riduzione delle efficienze globali del sistema. Tale constatazione emerge chiaramente dall'analisi condotta da K. Atsonios et al. [79].

A tal proposito, sono stati analizzati degli studi che avessero come obiettivo una produzione annua su scala industriale. Ad esempio, l'impianto di produzione di metanolo attraverso idrogenazione diretta ideato Y. Rahmat et al. [92] richiede un input elettrico totale pari a 300 MW<sub>el</sub>. Lo schema prevede due diverse soluzioni, basate su una configurazione del reattore a singolo stadio e a doppio stadio, con una pressione variabile tra i 60 e gli 80 bar, una temperatura in ingresso a 230 °C e un rapporto H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> stechiometrico.

Nella configurazione a singolo stadio, il convertitore utilizzato per la simulazione è un reattore multi-tubolare a letto fisso Lurgi; la configurazione a doppio stadio utilizza il reattore MegaMethanol, entrambi ampiamente discussi nella sezione 2.2.2.1. La configurazione raccomandata prevede l'utilizzo di un reattore a singolo stadio, con una disposizione di 3 reattori in parallelo, ed alla pressione di 80 bar. Tuttavia, la scelta di tale configurazione dipende anche da fattori economici. Se dovessimo considerare la sola efficienza dei due processi, questi avrebbero valori molto simili.

I dettagli relativi a portate ed efficienze sono riportate in tabella 5.12.

<sup>1</sup> Con L<sub>DE</sub> si intende un litro di diesel equivalente, che corrisponde a 35.9 MJ.

**Tabella 5.12** Configurazione condotta a 80 bar a singolo e doppio stadio con reattore Lurgi [92].

MeOH diretto	CO <sub>2</sub> in ingresso [t/y]	C <sub>E</sub> [kWh/Nm <sup>3</sup> ]	Metanolo [kt/y]	$\eta_{glob}$ %
Lurgi singolo stadio	~370	4.6-4.7	~252-263	51.5-52.7
Lurgi MegaMethanol	~370	4.6-4.7	~204-250	51.0-52.3

Nel corpus scientifico, è documentata la presenza di numerosi articoli dedicati all'esecuzione di analisi energetiche o tecnico-economiche. Tale approccio mira a indagare la fattibilità di determinati processi e a emulare quelli attualmente in corso di realizzazione o già operativi. A titolo di confronto, la tabella 5.13 sintetizza i restanti dati raccolti in questa tesi.

**Tabella 5.13** Parametri relativi a due impianti di sintesi diretta [99][101] ed un impianto di sintesi indiretta con l'utilizzo di un co-elettrolizzatore per la produzione di syngas.

	S. Szima et al. [98]	D. Bellotti et al. [99]	H. Zhang, U. Desideri [100]
Tipo di processo	Sintesi diretta con PFR multi-tubolare 220°C e 80 bar; Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<sup>1</sup> Sintesi Diretta	Sintesi indiretta co-SOEC
Potenza elettrolizzatore	<sup>2</sup> 127.7	63	103.8
C <sub>E</sub> [kWh/Nm <sup>3</sup> ]	<sup>3</sup> 4.7	4.75	<sup>4</sup> 3.9
CO <sub>2</sub> in ingresso [t/y]	154600	/	146700
Metanolo prodotto [t/y]	100000	53700	100000
$\eta_{glob}$ %	54.6	53.8	72.0

Sulla base dei dati relativi agli impianti costruiti o in fase di realizzazione, discussi nella sezione 4.4, è possibile condurre una valutazione delle efficienze energetiche. Tale valutazione prevede l'analisi di un valore approssimativo che consideri esclusivamente la potenza dell'elettrolizzatore come consumo globale dell'. Tuttavia, è importante sottolineare che le efficienze riportate nella tabella 5.14 possono essere considerate come una valida approssimazione. Ciò è giustificato dall'importanza del consumo elettrico dell'elettrolizzatore in relazione alle altre spese elettriche coinvolte nel processo.

<sup>1</sup> Analisi tecnica-economica nel contesto del progetto MefCO<sub>2</sub>.

<sup>2</sup> Valore normalizzato.

<sup>3</sup> L'elettrolizzatore utilizzato nell'articolo prevedeva un consumo specifico di 4.82 kWh/Nm<sup>3</sup>.

<sup>4</sup> Valore stimato

*Tabella 5.14 Confronto delle Performance degli Impianti: Analisi delle prestazioni di impianti già realizzati e in fase di sviluppo.*

Produttore	Nome impianto o progetto o località	Portata di metanolo o e-fuel [t/y]	Potenza elettrolizzatore [MW]	$\eta_{glob}$ %	Fonte
CRI	George Olah plant	4000	5-6	42.0-50.5	[71][94][95]
CRI, Statkraft, Finnjord AS	Finnjord e-methanol project	100000	120	52.6	[67][69]
CRI, Jiangsu Sailboat	The Sailboat CO <sub>2</sub> project	100000	~120 <sup>1</sup>	52.6-53	[68]
European Union Funding <sup>2</sup>	MefCO <sub>2</sub>	350-360	0.6	36.8-37.9	[94][95]
European Energy AS, Mitsui	Kassø	42000	50-52	51-53	[70][97]
Vicat, Hyanamics	Hynovi project	200000	330	38.2	[72]
Ørsted	FlagshipONE	55000	70	49.6	[95]
Ineratec	Pilot plant in Karlsruhe	350	1	<sup>3</sup> 46.6	[73]
Ricercatori Karlshure e ineratec	/	~60 <sup>4</sup>	0.15-0.22	36-52.6	[88]
Repsol	Bilbao project	2100-2340	<sup>5</sup> 10	31.1	[103]
Nordic Electrofuel	Heroya Industripark	8000	20	<sup>3</sup> 53.3	[104]

<sup>1</sup> Valore calcolato considerando la portata di idrogeno da loro riferita [68] ed un consumo di 4.65-4.7 kWh/Nm<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> Diversi partners, di cui: i-deals, National Institute of Chemistry Slovenia, Mitsubishi Hitachi Power Systems Europe, RWE, Cardiff Catalysis Institute, CRI, DIME - University of Genoa, Hydrogenics Europem, University of Duisburg Essen.

<sup>3</sup> Stima svolta considerando un LHV medio di 42 MJ/kg.

<sup>4</sup> Considerando un valore medio di kerosene pari a 0.82 kg/L.

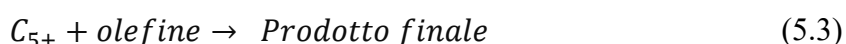
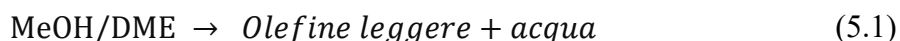
<sup>5</sup> Probabilmente il valore è sovrastimato.

# Capitolo 6

## Confronto nella produzione di benzina: metanolo puro vs metanolo grezzo

Il procedimento di sintesi della benzina a partire dal metanolo (MtG) è stato introdotto nel 1970 da ExxonMobil. Inizialmente, è stato implementato mediante un reattore a letto fisso, al fine di ottenere una qualità della benzina comparabile a quella derivante dal greggio petrolifero. Successivamente tale processo è stato sostituito adottando un reattore a letto fluidizzato, il quale ha dimostrato di conferire prestazioni superiori in termini di Costi di Capitale (CAPEX), Costi Operativi (OPEX) e qualità del prodotto. Il processo prevede l'utilizzo di metanolo grezzo (composto da circa il 4% di acqua e il 96% di metanolo), per la sua conversione in una serie di idrocarburi rientranti nel range delle benzine ( $\sim C_{11}$ ) e per la produzione aggiuntiva di acqua. Il catalizzatore impiegato per garantire la formazione del prodotto desiderato è basato su zeoliti, in particolare sullo ZSM-5.

Il modello cinetico si basa su un approccio semplificato comprendente una serie di reazioni:



La presenza di dimetil-etero (DME) deriva da una iniziale conversione del metanolo all'interno del reattore MTG o a monte del reattore. La complessità nell'adozione di un modello cinetico è attribuibile al numero significativo di componenti partecipanti alla reazione.

Il metanolo è generato attraverso una reazione di idrogenazione diretta della  $CO_2$ , la quale è descritta dalle reazioni 2.1, 2.2 e 2.3. I parametri necessari inseriti su Aspen per la sintesi in questione sono descritti nelle tabelle 2.1, 2.2 e 2.3, mentre il modello del reattore adottato e le relative condizioni operative sono specificate nella tabella 6.1.

*Tabella 6.1 Parametri del reattore di sintesi del metanolo.*

Reattore	Caratteristiche	Condizioni operative
PFR multi-tubolare	<p style="text-align: center;">L = 12 m</p> <p style="text-align: center;">D = 0.06 m</p> <p style="text-align: center;">810 tubi</p> <p style="text-align: center;">Densità particelle 1775 kg/m<sup>3</sup></p> <p style="text-align: center;">Bed voidage 0.98</p>	<p style="text-align: center;">250 °C</p> <p style="text-align: center;">Ingresso a 80 bar</p>

Lo schema di processo simulato mediante Aspen Plus, presente in figura 6.1, prevede l'utilizzo di un reattore Methanol-to-Gasoline (MtG), descritto con il modello Ryield, che opera ad una temperatura di 370 °C ed a una pressione di 20 bar.

La composizione dei prodotti, riportata in tabella 6.2, segue i dati forniti da Clarence D. Chang e A. J. Silvestri [106] e rappresenta una classica condizione in uscita dal reattore di MtG, utilizzando zeolite come catalizzatore. La simulazione ha come obiettivo il confronto energetico tra i due schemi che si distinguono per la diversa alimentazione, con il fine di determinare quale dei due comporti una spesa energetica minore. La casistica A è rappresentata da una alimentazione costituita da metanolo puro (99.96% wt), mentre la casistica B è rappresentata da una alimentazione di metanolo grezzo (64%wt metanolo e 36%wt acqua). La principale differenza tra i due schemi si basa sulla presenza o assenza della colonna di distillazione, evidenziata in rosso.

In entrambi i casi, si ha un'ulteriore impurezza determinata dall'anidride carbonica che deriva da una non ottimale separazione nel flash.

*Tabella 6.2* Composizione in uscita dal reattore di MtG basati su Clarence D. Chang et al [106].

	Caso A	Caso B
Composti	%wt	%wt
H <sub>2</sub> O	56.00	71.68
CO <sub>2</sub>	0.02	0.26
CH <sub>4</sub>	0.44	0.28
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.26	0.17
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.22	0.14
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7.13	4.55
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.44	0.28
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	8.22	5.25
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.46	1.57
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.57	0.36
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	3.43	2.19
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.57	0.36
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0.22	0.14
C <sub>6+</sub> (rappresentato da C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	1.98	1.26
Benzene	0.74	0.47
Toluene	5.13	3.27
Etilbenzene	0.34	0.22
Xilene	7.92	5.05
1-2-4 Trimetilbenzene	2.55	1.63
Etiltoluene	0.87	0.55
Cumene	0.04	0.02
Durene	0.45	0.29



I valori, riportati da Clarence D. Chang e A. J. Silvestri [106], sono stati adattati alla tipologia di alimentazione in ingresso, tenendo in considerazione il quantitativo di acqua e anidride carbonica presenti in ingresso, mentre la frazione idrocarburica ha la medesima composizione.

Il prodotto è costituito da idrocarburi con catene di atomi di carbonio comprese tra C<sub>4</sub> e C<sub>10</sub>, con una temperatura di ebollizione nell'intervallo della benzina. I principali componenti sono rappresentati da aromatici, in particolare xilene, e paraffine C<sub>5+</sub>.

La casistica B rappresenta la via più idonea, poiché l'integrazione energetica permette di recuperare circa il 76.5% del calore totale delle utilities, mentre nel caso A soltanto il 61.5%. Nel caso B, il calore di reazione sviluppato dai due reattori può essere utilizzato per vaporizzare una parte della corrente inviata al MtG. Mentre, nel caso A l'utilizzo di una corrente con metanolo puro prevede una colonna di distillazione che complica l'integrare energeticamente, traducendosi in un maggiore dispendio energetico. In tabella 6.3 sono riportati i parametri principali dei due processi.

*Tabella 6.3 Composizione ed efficienza del processo*

	Caso A	Caso B
Frazione C <sub>5+</sub> nella miscela idrocarburica [wt%]	55.10	
Paraffine [wt%]	24.68	24.70
Olefine [wt%]	0.91	0.91
Aromatici [wt%]	74.41	74.47
Portata benzina [kg/h]	1949,70	1951,17
LHV [MJ/kg]	42,75	42,36
Idrogeno utilizzato [kg/h]	1566.71	1562.20
C <sub>E</sub> [kWh/Nm <sup>3</sup> ]	4.6	
Elettrolizzatore [MW]	80.77	80.54
Totale utilities [MW]	20,80	9.39
$\eta_{glob}$ %	22.80	25.53

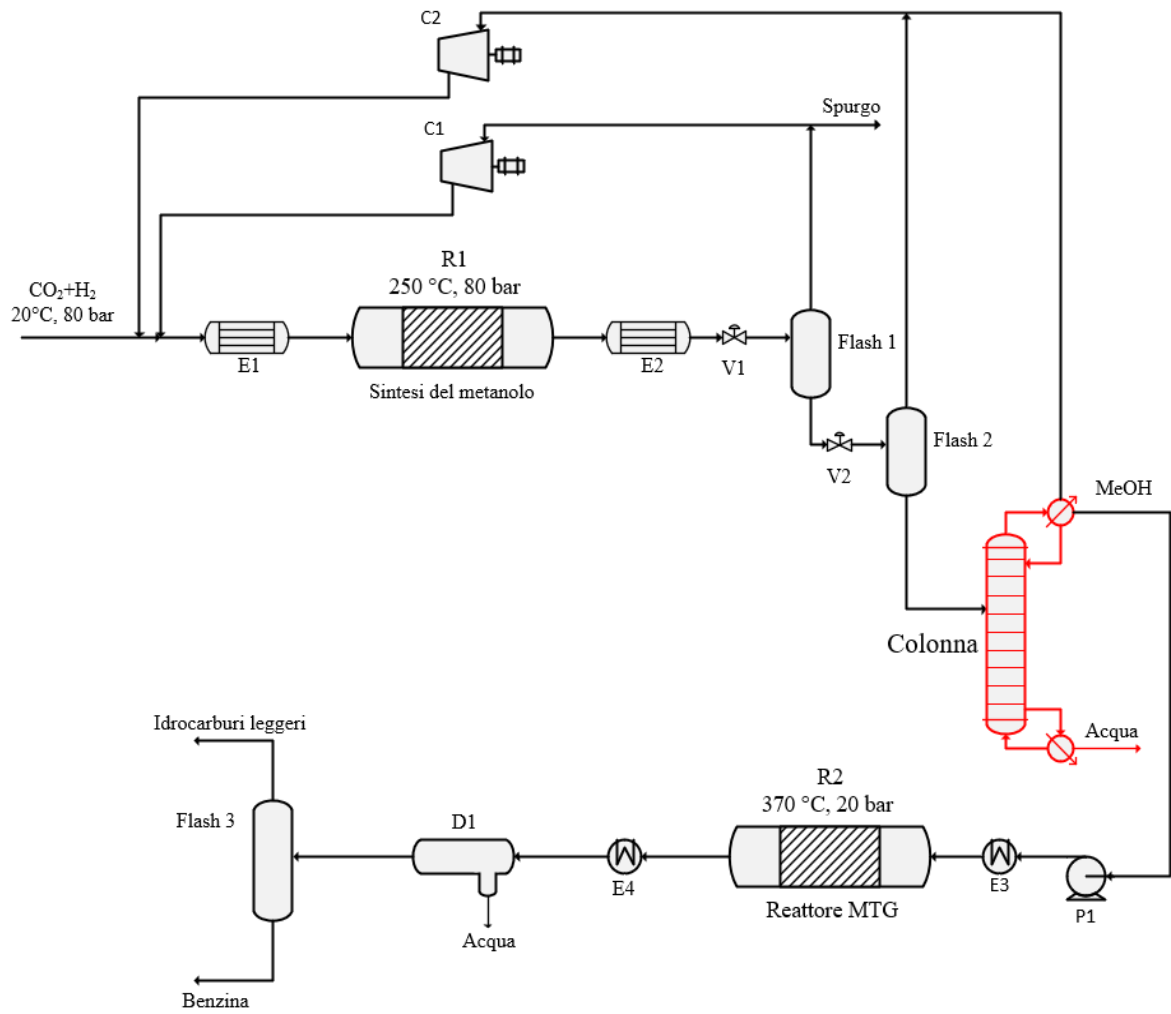


Figura 6.1 Schema del processo di produzione della benzina a partire da  $\text{CO}_2$  ed  $\text{H}_2$ .

# Capitolo 7

## Conclusioni

I processi Power-to-Liquid incentrati nel valorizzare l'anidride carbonica utilizzandola per la produzione di combustibili o materie prime, rappresentano una valida scelta per svolgere una decarbonizzazione dell'attuale panorama delle industrie chimiche. La sintesi del metanolo e Fischer-Tropsch rivestono un ruolo importante in tale ambito, in quanto costituiscono due itinerari metodologici ampiamente consolidati, per i quali deteniamo una profonda competenza nell'impiego e nell'amministrazione delle apparecchiature, nonché nella gestione complessiva del processo.

L'adattamento di questi due processi al trattamento dell'anidride carbonica richiede tuttavia degli accorgimenti, ulteriori studi sono ad oggi necessari al fine di rendere questi processi competitivi con le fonti fossili.

In particolar modo, i reattori utilizzati nel processo di sintesi del metanolo, sono ben documentati ed applicati da lungo tempo, diversi studi mostrano come possono essere applicati anche per la sintesi di metanolo a partire dall'anidride carbonica.

Nel caso della sintesi Fischer-Tropsch, la situazione è più complessa, perché il processo necessita di basse temperature; tuttavia, a queste temperature si ha una conversione preferenziale dell'anidride carbonica in metano, tramite le reazioni indesiderate di metanazione e di Sabatier. Attualmente, la sola possibilità di svolgere un'idrogenazione diretta efficace sembrerebbe essere rappresentata dallo sviluppo di un catalizzatore che ne aumenti la selettività verso la miscela idrocarburica ambita. Infatti, dallo studio condotto, la scelta più saggia ricade nella conversione iniziale della miscela di anidride carbonica e idrogeno nel gas di sintesi (CO e H<sub>2</sub>), mediante l'utilizzo di una unità di RWGS o co-elettrolizzatore.

Negli ultimi anni sono stati sviluppati diversi convertitori promettenti per la sintesi FT, quali il reattore di Ineratec o il reattore CANS (progettato dalla collaborazione tra BP e Johnson Matthey Davy), capaci di fornire ottime prestazioni in sistemi più compatti ed economici.

Al fine di rendere il processo più sostenibile, l'impiego dell'elettrolizzatore per la produzione di idrogeno, alimentato da fonti rinnovabili, risulta essere pressoché imprescindibile. Nel mercato internazionale sono presenti diverse tipologie di elettrolizzatori, ognuna caratterizzata da specifici vantaggi e svantaggi.

Gli elettrolizzatori di tipo AE e PEM sono ampiamente utilizzati e applicati a livello industriale, hanno perciò il vantaggio di essere già conosciuti e approfonditamente studiati, con valori di consumo specifico che si assesta a 4.3-4.8 kWh/Nm<sup>3</sup>. Appaiono molto simili tra loro se confrontati in termini di efficienza e consumi specifici.

Gli elettrolizzatori di tipo SOEC presentano l'aspetto distintivo di richiedere limitati consumi energetici, consentendo così un significativo aumento dell'efficienza energetica nella produzione di metanolo e carburanti con un consumo specifico compreso tra 3-3.5 kWh/Nm<sup>3</sup>. Tuttavia, tali dispositivi hanno attualmente un Technology Readiness Level (TRL) basso; solo pochi produttori, tra cui la Haldor Topsoe, sono in grado di garantirne un corretto funzionamento per impianti di grandi dimensioni.

In questo studio sono state confrontate le efficienze energetiche dei due processi di sintesi: sintesi del metanolo e sintesi Fischer-Tropsch. A tale fine sono stati studiati e analizzati i dati presenti in letteratura e le informazioni sui processi esistenti e in fase di sviluppo.

Dall'analisi è emerso che il processo di sintesi del metanolo abbia un'efficienza energetica globale migliore, compresa tra il 40 e il 55%. Tuttavia, nel caso in cui il metanolo venga utilizzato come materia prima per la produzione di benzina, l'efficienza del processo risulta comparabile al processo Fischer-Tropsch, con valori di efficienza globali compresi tra il 30 e il 40%.

In tale studio è stato inoltre analizzato il processo di produzione della benzina sia a partire da metanolo puro sia da metanolo grezzo. Il confronto tra i due sistemi di produzione ha mostrato come, per una migliore efficienza energetica, risulta più vantaggioso utilizzare metanolo grezzo, perché si riesce ad utilizzare in modo più congeniale le correnti calde ed il calore sviluppato nei due reattori. L'efficienza energetica ottenuta a partire da metanolo grezzo è del 25.53%, mentre l'efficienza ottenuta dal metanolo puro è del 22.80%.

Non possiamo tuttavia non considerare come, la composizione della miscela idrocarburica ottenuta a partire da metanolo puro rispecchia al meglio i dati forniti dalla EXON mobile. E' impossibile per tale motivo definire in termini assoluti la superiorità di un processo piuttosto che l'altro; sono necessari ulteriori studi e approfondimenti che pongano particolare sulla possibile integrazione energetica da realizzare nei due processi.

# Elenco delle figure

**Figura 2.1** Prodotti ottenuti a partire del metanolo [1], [3].

**Figura 2.2** tratta da [7] raffigurativa della dipendenza dei gradi di conversione all'equilibrio del metanolo  $\xi_1^{eq}$  e della RWGS  $\xi_2^{eq}$  rispetto alla temperatura ( $x_{CO}^0 = 0$ ,  $x_{CO_2}^0 = 0,2$ ,  $x_{H_2}^0 = 0,7$ ), (1) 0.5 MPa; (2) 2.5 MPa; (3) 5.0 MPa; (4) 10 MPa; (5) 15 MPa; (6) 30 MPa.

**Figura 2.3** tratta da [7] raffigurativa della dipendenza dei gradi di conversione all'equilibrio del metanolo  $\xi_1^{eq}$  e della RWGS  $\xi_2^{eq}$  rispetto alla temperatura ( $x_{CO}^0 = 0,20$ ,  $x_{CO_2}^0 = 0,05$ ,  $x_{H_2}^0 = 0,7$ ), (1) 0.5 MPa; (2) 2.5 MPa; (3) 5.0 MPa; (4) 10 MPa; (5) 15 MPa; (6) 30 MPa.

**Figura 2.4** tratta da [5] che rappresenta la Conversione all'equilibrio di alimentazioni di CO- e CO<sub>2</sub>-based in metanolo.

**Figura 2.5** Schema generico di un PtL per convertire l'elettricità in sostanze chimiche mediante elettrolisi e processi di sintesi.

**Figura 2.6** Schema di processo tradizionale di sintesi del metanolo.

**Figura 2.7** Schema di processo dello steam reforming.

**Figura 2.8** Reattore utilizzato per il reforming autotermico (ATR).

**Figura 2.9** Panorama globale dei processi per la produzione di metanolo(fonte [3]).

**Figura 2.10** Reattore BWR usato nel processo Lurgi [3].

**Figura 2.11** Reattore combinato, processo Lurgi MegaMethanol [3].

**Figura 2.12.** Schema del processo JM in configurazione "Axial steam-raising converter (A-SRC)" [13].

**Figura 2.13.** Schema del processo JM in configurazione "Radial steam-raising converter (R-SRC)" [13].

**Figura 2.14** Schema del processo JM in configurazione "Tube-cooled converter (TCC)", modificato da [3].

**Figura 2.15** Reattore isoterma Linde, tratto da [16].

**Figura 2.16.** (a) Reattore Mitsubishi Superconverter, modificato da [17] (b) Rappresentazione del percorso del gas e della disposizione del catalizzatore.

**Figura 2.17** (a) Piastre del convertitore (b) Schema convertitore assiale-radiale IMC (c) schema del letto catalitico nella configurazione assiale-radiale, tratto da [18].

**Figura 2.18** Reattore per grandi produzioni di metanolo, tratto da [18].

**Figura 2.19** Schema semplificato del "Quench reactor" ICI, modificato da [3].

**Figura 2.20** Reattore Casale ARC [3].

**Figura 2.21** Schema semplificato del reattore KBR, modificato da [17].

**Figura 2.22** Reattore MRF-Z ideato dalla Toyo Engineering Corporation, modificato da [101].

**Figura 2.23** Schema del sistema Collect-Mix-Distribute progettato da Haldor Topsoe, modificato da [17].

**Figura 3.1** Prodotti potenziali derivanti dalla sintesi Fischer-Tropsch mediante l'utilizzo di gas di sintesi.

**Figura 3.2** Reattore tubolare a letto fisso Sasol Arge [23].

**Figura 3.3** Reattore Slurry [24].

**Figura 3.4** Schema reattore a letto fluidizzato circolante [22].

**Figura 3.5** Reattore SAS [25].

**Figura 3.6** Reattore microstrutturato Ineratec [74].

**Figura 3.7 (a)** Reattore a letto fisso CANS tratto da [77], **(b)** Stabilimento Sierra Biofuels tratto da [110].

**Figura 5.1** Figura tratta da [82] contenete alcune modifiche. **(a)** Relazione tra le portate di idrocarburi e acqua per diverse condizioni di  $P$  e  $T$ . **(b)** Efficienza globale per diverse pressioni e temperature.

**Figura 6.1** Schema del processo di produzione della benzina a partire da  $CO_2$  ed  $H_2$ .

# Elenco delle tabelle

**Tabella 2.1.** Fattori pre-esponenziali, energia di attivazione del fattore cinetico per le tre diverse reazioni (1), (2), (3) [6].

**Tabella 2.2** Parametri per la valutazione della driving force [6].

**Tabella 2.3** Parametri  $K_i$  per il gruppo di assorbimento [6].

**Tabella 4.8** Elettrolizzatori AE presenti in commercio (parte 1).

**Tabella 4.9** Elettrolizzatori AE presenti in commercio (parte 2).

**Tabella 4.3** Elettrolizzatori AE presenti in commercio (parte 3).

**Tabella 4.10** Elettrolizzatori PEM presenti in commercio (parte 1).

**Tabella 4.11** Elettrolizzatori PEM presenti in commercio (parte 2).

**Tabella 4.12** Elettrolizzatori SOEC presenti in commercio.

**Tabella 4.13** Riepilogo dei parametri delle tecnologie avanzate di elettrolisi dell'acqua.

**Tabella 5.1** Efficienze globali e portate dei tre diversi percorsi [78].

**Tabella 5.2** Resoconto delle portate ed efficienze dei tre processi [79].

**Tabella 5.3** Resoconto delle portate ed efficienze dei tre processi [80].

**Tabella 5.4** Confronto tipo di prodotti ed efficienze del processo [81].

**Tabella 5.5** Efficienze e prodotti riportati da S. Adelung et al. [82].

**Tabella 5.6** Valori di efficienze, prodotti liquidi e CO<sub>2</sub> nello schema condotto da M. Marchese et al. [83].

**Tabella 5.7** Analisi comparativa sui parametri più significativi dello studio [84].

**Tabella 5.8** Analisi comparativa sui parametri più significativi degli studi [85] e [86].

**Tabella 5.9** Confronto tra due processi di sintesi FT indiretta, valutati con 0% RR e 90%. Configurazione 1: syngas da co-elettrolizzatore. Configurazione 2: syngas da RWGS e AE [89].

**Tabella 5.10** Efficienze e prodotti riportati nel processo S. Pratschner et al. [90].

**Tabella 5.11** Efficienze e prodotti riportati nel processo R. Peters et al. [91].

**Tabella 5.12** Configurazione condotta a 80 bar a singolo e doppio stadio con reattore Lurgi [92]

**Tabella 5.13** Parametri relativi a due impianti di sintesi diretta [99][101] ed un impianto di sintesi indiretta con l'utilizzo di un co-elettrolizzatore per la produzione di syngas.

**Tabella 5.14** Confronto delle Performance degli Impianti: Analisi delle prestazioni di impianti già realizzati e in fase di sviluppo.

**Tabella 6.1** Parametri del reattore di sintesi del metanolo.

**Tabella 6.2** Composizione in uscita dal reattore di MtG basati su Clarence D. Chang et al [106].

**Tabella 6.3** Composizione ed efficienza del processo

# Acronimi

PtL	Power-to-Liquid
MtG	Methanol-to-Gasoline
MtO	Methanol-to-Olefins
DME	Dimetil etere
FC	Fattore cinetico
DF	Driving force
GA	Gruppo di assorbimento
DAC	Direct air capture
SN	Numero stechiometrico
RWGS	Reverse water gas shift
FT	Fischer-Tropsch
MeOH	Metanolo
LTFT	Low temperature Fischer-Tropsch
HTFT	High temperature Fischer-Tropsch
LHV	Potere calorifico inferiore
AE	Elettrolizzatore alcalino
PEM	Elettrolizzatore a membrana a scambio protonico
SOEC	Elettrolizzatore a ossido solido



# Elenco dei simboli

$\xi^{eq}$	Conversione all'equilibrio
$E_a$	Energia di attivazione
$R$	Costante dei gas
$P$	Pressione
$y$	Frazione molare
$C_E$	Consumo specifico
$\eta_{LHV}$	Efficienza su base LHV
$\eta_{glob}$	Efficienza globale
$P_{el}$	Potenza elettrica dell'elettrolizzatore
$P_u$	Potenza elettrica delle utilities
$T$	Temperatura
$p$	Pressione
$\Delta H$	Variazione di entalpia molare
$k$	Fattore pre-esponenziale
$L$	Lunghezza reattore
$D$	Diametro reattore



# Bibliografia

- [1]. MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. *The Many Uses of Methanol*, ultimo accesso 24/01/2024, [link](#).
- [2]. Fiedler E, Grossmann G, Kersebohm DB, Weiss G, Witte C. *Methanol. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry release*. 6th ed. Wiley-VCH, Verlag GmbH & CoKGaA; 2003.
- [3]. Bozzano, G., Manenti, F., 2016. *Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies*, Progress in Energy and Combustion Science 56, 71–105 (2016).
- [4]. S. Mbatha, R. C. Everson, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, A. Lanzinid and W. Brilmane. *Power-to-methanol process: a review of electrolysis, methanol catalysts, kinetics, reactor designs and modelling, process integration, optimisation, and techno-economics*, Sustainable Energy Fuels, 2021, 5, 3490.
- [5]. V. Dieterich, A. Buttler, a A. Hanel, H. Spliethoffab and S. Fendt. *Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review*, Energy Environ. Sci., 2020, 13, 3207.
- [6]. Kiss, A. A., Pragt, J. J., Vos, H. J., Bargeman, G. & de Groot, M. T. *Novel efficient process for methanol synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation*. Chem. Eng. J. 284, 260–269 (2016).
- [7]. Skrzypek J.; Lachowska M.; Grzesik M.; Sloczyński J.; Nowak P. (1995). *Thermodynamics and kinetics of low pressure methanol synthesis*. The chemical engineering journal, 58, 101–108.
- [8]. G.H. Graaf, E.J. Stamhuis, A.A.C.M. Beenackers, *Kinetics of low-pressure methanol synthesis*, Chem. Eng. Sci. 43 (1988) 3185–3195.
- [9]. G. Leonzio, E. Zondervan, P.U. Foscolo. *Methanol production by CO<sub>2</sub> hydrogenation: analysis and simulation of reactor performance*, Int. J. Hydrogen Energy 44 (2019) 7915–7933.
- [10]. S. S. Bharadwaj, L. D. Schmidt. *Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas*. Fuel Processing Technology, 42(1995)109–127.
- [11]. X. Song, Z. Guo. *Technologies for direct production of flexible H<sub>2</sub>/CO synthesis gas*, Energy Conversion and Management 47 (2006) 560–569.
- [12]. Air Liquide Engineering & construction, *methanol*, ultimo accesso 02/02/2024, [link](#).
- [13]. Johnson Matthey, *Benefits of new generation methanol synthesis catalyst in existing methanol plants*, ultimo accesso 02/02/2024, [link](#).
- [14]. F. Bisotti, M. Fedeli, K. Prifti, A. Galeazzi, A. Dell'Angelo, F. Manenti. *Impact of Kinetic Models on Methanol Synthesis Reactor Predictions: In Silico Assessment and Comparison with Industrial Data*, Ind. Eng. Chem. Res. 2022, 61, 2206–2226.
- [15]. ] Johnson Matthey process technologies. *Delivering world class*, ultimo accesso 02/02/2024 [[Brochure](#)].
- [16]. The Linde Group. *Linde Isothermal Reactor*, ultimo accesso 02/02/2024 [[Brochure](#)].
- [17]. M. E. Sarvestani, O. Norouzi, F. Di Maria, A. Dutta. *From catalyst development to reactor Design: A comprehensive review of methanol synthesis techniques*, Energy Conversion and Management 302 (2024) 118070.
- [18]. R. Ostuni, *DISTINCTIVE TECHNOLOGIES FOR METHANOL PLANTS*, science & technology, La Chimica Industriale 2011.
- [19]. A. Alarifi, A. Elkamel, E. Croiset. *Multiobjective Optimization of Methanol Synthesis Loop from Synthesis Gas via a Multibed Adiabatic Reactor with Additional Interstage CO<sub>2</sub> Quenching*, Energy Fuels 2015,29, 530–537.
- [20]. Casale, *Methanol Synthesis Reactor*, ultimo accesso 13/02/2024. [Link](#).

- [21]. Jonh Cockerill, *DQ1000 Alkaline Electrolyser*, ultimo accesso 20/02/2024, [\[Brochure\]](#).
- [22]. *Chemical Process Technology, Second Edition*. Jacob A. Moulijn, Michiel Makkee, and Annelies E. van Diepen. © 2013 John Wiley & Sons, Ltd. Published 2013 by John Wiley & Sons, Ltd.
- [23]. Anastai, J. L. (1980). *Sasol: South Africa's Oil From Coal Story –Background For Environmental Assessment*. United States Environmental Protection Agency. (PDF) SASOL'S COAL TO FUEL PROCESS (FISCHER TROPSCH). Ultimo access: 05/02/2024.
- [24]. Mark E. Dry, *The Fischer–Tropsch process: 1950–2000*, *Catalysis Today* 71 (2002) 227–241.
- [25]. A.P. Steynberg, R.L. Espinoza, B. Jager, A.C. Vosloo, *High temperature Fischer–Tropsch synthesis in commercial practice*, *Applied Catalysis A: General* 186 (1999) 41–54.
- [26]. A. Buttler, H. Spliethof, *Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018) 2440–2454.
- [27]. M. El-Shafie, *Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review*, *Results in Engineering* 20 (2023) 101426.
- [28]. VERDE HYDROGEN, *VERDE HYDROGEN Containerized Electrolyzer Solution*, ultimo accesso 20/02/2024, [link](#)
- [29]. PERIC, *Skid-mounted H2 Generator*, ultimo accesso 22/02/2024, [link](#).
- [30]. Nel Hydrogen, *The world's most efficient and reliable electrolyzers*, ultimo accesso 20/02/2024, [link](#).
- [31]. Next Hydrogen, *Capital Efficient Renewable Hydrogen Production Solutions*, ultimo accesso 22/02/2024, [link](#).
- [32]. McPhy, McLyzer product line, ultimo accesso 22/02/2024, [\[brochure\]](#)
- [33]. Ener Blue, *Hydrogen Generators: Indoor industrial hydrogen generators*, ultimo accesso 20/02/2024, [link](#).
- [34]. Tianjin Mainland, *product FDQ 400*, ultimo accesso 22/02/2024, [link](#).
- [35]. Idroenergy, *environment and renewable energies*, ultimo accesso 22/02/2024 [\[brochure\]](#).
- [36]. ERREDUE, *Mercury*, ultimo accesso 22/02/2024 [\[brochure\]](#).
- [37]. Thyssenkrupp nucera, *Large-scale water electrolysis for green hydrogen production*, ultimo accesso 22/02/2024 [\[brochure\]](#).
- [38]. Ener Blue, *Hydrogen Generators*, ultimo accesso 22/02/2024 [\[brochure\]](#).
- [39]. Green Hydrogen, *HYPROVIDE X-SERIES*, ultimo accesso 22/02/2024 [\[brochure\]](#).
- [40]. Sunfire, *RENEWABLE HYDROGEN FOR ALL APPLICATIONS SUNFIRE-HYLINK ALKALINE*, ultimo accesso 22/02/2024 [\[brochure\]](#).
- [41]. Enapter, *AEM Multicore*, ultimo accesso 22/02/2024 [\[brochure\]](#).
- [42]. Stiesdal, *HydroGen Electrolyzer*, ultimo accesso 22/02/2024 [\[brochure\]](#).
- [43]. Hydrogen insight, *INTERVIEW | Green hydrogen breakthrough? Stiesdal's ultra-low-cost, highly efficient electrolyser begins commercial operation*, [link](#).
- [44]. Cummins, *HYDROGEN: THE NEXT GENERATION DISCOVER CUMMINS ELECTROLYZER TECHNOLOGIES*, ultimo accesso 22/02/2024 [\[brochure\]](#).
- [45]. S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, D.G. Bessarabov, P. Millet, *Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology*, *international journal of hydrogen energy* 45 (2020) 26036-26058.
- [46]. Giner ELX, *Advanced Electrochemical Hydrogen Compressor*, ultimo accesso 22/02/2024 [link](#).
- [47]. Plug, *Best-in-Class Electrolyzer Products*, ultimo accesso 22/02/2024 [link](#).

- [48]. Cummins, *HyLYZER WATER ELECTROLYZERS*, ultimo accesso 22/02/2024 [\[brochure\]](#).
- [49]. Hitachi Zosen Corporation, *Hydrospring*, ultimo accesso 22/02/2024 [link](#).
- [50]. Siemens energy, *PEM electrolyser technology Flexible, efficient and scalable*, ultimo accesso 20/02/2024 [link](#).
- [51]. ITM POWER, *Trident*, ultimo accesso 22/02/2024, [link](#).
- [52]. SFA Oxford, *WITH POSEIDON AT THE HELM: ITM POWER'S COURSE IN THE ELECTROLYSER MARKET*, 17 agosto 2023, [link](#).
- [53]. Proton, *M Series Hydrogen Generation System*, ultimo accesso 22/02/2024.
- [54]. H-TEC System, *H-TEC PEM Electrolyzer ME450*, ultimo accesso 22/02/2024 [link](#).
- [55]. BOSCH, *Scale the production of green hydrogen: Bosch electrolysis technology and services make it possible*, ultimo accesso 22/02/2024 [link](#).
- [56]. H2B2, *EL200N*, ultimo accesso 22/02/2024 [link](#).
- [57]. S. E. Wolf, F. E. Winterhalder, V. Vibhu, L. G. J. (Bert) de Haart, O. Guillon, Rüdiger-A. Eichel, N. H. Menzler, *Solid oxide electrolysis cells – current material development and industrial application*, J. Mater. Chem. A, 2023, 11, 17977.
- [58] G. Min, S. Choi, J. Hong, *A review of solid oxide steam-electrolysis cell systems: Thermodynamics and thermal integration*, Applied Energy 328 (2022) 120145.
- [59]. Sunfire, *RENEWABLE HYDROGEN FOR INDUSTRIAL APPLICATIONS*, ultimo accesso 22/02/2024 [\[brochure\]](#).
- [60]. Sunfire, *clean hydrogen for sector integration*, ultimo accesso 22/02/2024 [\[brochure\]](#).
- [61]. Haldor Topsoe, *SOEC high-temperature electrolysis*, ultimo accesso 22/02/2024 [\[brochure\]](#).
- [62]. Bloom Energy, *Bloom Electrolyzer*, ultimo accesso 22/02/2024 [\[brochure\]](#)
- [63]. FuelCell Energy, *Solid Oxide Electrolyzer*, ultimo accesso 22/02/2024 [\[brochure\]](#)
- [64]. V. Venkataraman, *Hydrogen Shot Summit: High-Temperature (Solid Oxide) Electrolyzer Industrial Panel*, August 31, 2021.
- [65]. OxEon Energy, *Solid oxide system: SOEC, SOFC & Reversible*, ultimo accesso 22/02/2024 [\[brochure\]](#).
- [66]. M.C. Williams, S. D. Vora, G. A. Jesionowski, *Worldwide Status of Solid Oxide Fuel Cell Technology*, ECS Transactions, 96 (1) 1-10 (2020).
- [67]. Carbon Recycling International, *WORLD'S LARGEST CO<sub>2</sub>-TO-METHANOL PLANT STARTS PRODUCTION*, 26 ottobre 2022.
- [68] Carbon Recycling International, *THE SAILBOAT CO<sub>2</sub> TO GREEN METHANOL PROJECT: CHEMICAL PRODUCTS FROM RECYCLED CO<sub>2</sub>*, ultimo accesso 23/02/2024, [link](#).
- [69] Carbon Recycling International, *THE FINNFJORD E-METHANOL PROJECT: COMMERCIAL SCALE E-METHANOL PRODUCTION IN NORWAY*, ultimo accesso 23/02/2024, [link](#).
- [70]. Renewables Now, *European Energy e Mitsui chiudono accordo con Kasso PtX in Danimarca*, [link](#).
- [71]. Carbon Recycling International, *GEORGE OLAH RENEWABLE METHANOL PLANT: FIRST PRODUCTION OF FUEL FROM CO<sub>2</sub> AT INDUSTRIAL SCALE*, ultimo accesso 23/02/2024, [link](#).
- [72]. Vicat, *Low-carbon trajectory: Vicat and Hynamics unveil Hynovi project*, 10 settembre, 2021.
- [73]. Ineratec, *First industrial scale pilot plant ofr Power-to-Liquid*, ultimo accesso 23/02/2024, [link](#).
- [74]. Ineratec, *INNOVATIVE CHEMICAL REACTOR TECHNOLOGIES*, 20 gennaio, 2021.

- [75]. P. Pfeifer, S. Schmidt, F. Betzner, M. Kollmann, M. Loewert, Tim Boltken, P. Piermartini, *Scale-up of microstructured Fischer–Tropsch reactors – status and perspectives*, *Current Opinion in Chemical Engineering* 2022, 36:100776.
- [76]. M. Peacock, J. Paterson, L. Reed, S. Davies, S. Carter, A. Coe, J. Clarkson, *Innovation in Fischer–Tropsch: Developing Fundamental Understanding to Support Commercial Opportunities*, *Topics in Catalysis* (2020) 63:328–339.
- [77]. Johnson Matthey and bp, *FT CANST™ Technology – Enabling Waste to Jet Fuels*, 27 ottobre, 2020.
- [78]. C. Markowitsch, M. Lehner, M. Maly, *Comparison and techno-economic evaluation of process routes for lower olefin production via Fischer–Tropsch and methanol synthesis*, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 129 (2023) 103985.
- [79]. K. Atsonios, J. Li, V. J. Inglezakis, *Process analysis and comparative assessment of advanced thermochemical pathways for e-kerosene production*, *Energy* 278 (2023) 127868.
- [80]. M. D. Rojas-Michaga, S. Michailos, E. Cardozo, M. Akram, K. J. Hughes, D. Ingham, M. Pourkashanian, *Sustainable aviation fuel (SAF) production through power-to-liquid (PtL): A combined techno-economic and life cycle assessment*, *Energy Conversion and Management* 292 (2023) 117427
- [81]. L. Zhang, R. Gao, L. Wang, C. Zhang, Ki-Won Jun, S. Ki Kim, T. Zhao, H. Wan, G. Guan, *Carbon-neutral light olefins production for energy decarbonization: Process development and techno-econo-environmental analysis*, *Chemical Engineering Journal* 471 (2023) 144611.
- [82]. S. Adelung, S. Maier, Ralph-Uwe Dietrich, *Impact of the reverse water-gas shift operating conditions on the Power-to-Liquid process efficiency*, *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 43 (2021) 100897.
- [83]. M. Marchese, G. Buffo, M. Santarelli, A. Lanzini, *CO<sub>2</sub> from direct air capture as carbon feedstock for Fischer-Tropsch chemicals and fuels: Energy and economic analysis*, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 46 (2021) 101487.
- [84]. I. Hannula, N. Kaisalo, P. Simell, *Preparation of Synthesis Gas from CO<sub>2</sub> for Fischer–Tropsch Synthesis—Comparison of Alternative Process Configurations*, doi:10.3390/c6030055.
- [85]. G. Zang, P. Sun, A. Elgowainy, A. Bafana, M. Wang, *Performance and cost analysis of liquid fuel production from H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> based on the Fischer-Tropsch process*, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 46 (2021) 101459.
- [86]. L. Colelli, V. Segneri, C. Bassano, G. Vilardi, *E-fuels, technical and economic analysis of the production of synthetic kerosene precursor as sustainable aviation fuel*, *Energy Conversion and Management* 288 (2023) 117165.
- [87]. Kopernikus Projekte, *P2X: Auszeichnung würdigt E-Fuels-Projekt*, ultimo accesso 02/03/2024, [Link](#).
- [88] Kopernikus Projekte, *Fortschritt bei P2X: Hochtemperatur-Elektrolyseur in Betrieb*, ultimo accesso 02/03/2024, [Link](#).
- [89]. M. Marchese, E. Giglio, M. Santarelli, A. Lanzini, *Energy performance of Power-to-Liquid applications integrating biogas upgrading, reverse water gas shift, solid oxide electrolysis and Fischer-Tropsch technologies*, *Energy Conversion and Management: X* 6 (2020) 100041
- [90]. Pratschner, S.; Hammerschmid, M.; Müller, F.J.; Müller, S.; Winter, F. *Simulation of a Pilot Scale Power-to-Liquid Plant Producing Synthetic Fuel and Wax by Combining Fischer–Tropsch Synthesis and SOEC*. *Energies* 2022, 15, 4134. <https://doi.org/10.3390/en15114134>.



- [91]. Peters, R.; Wegener, N.; Samsun, R.C.; Schorn, F.; Riese, J.; Grünewald, M.; Stolten, D. *A Techno-Economic Assessment of Fischer–Tropsch Fuels Based on Syngas from Co-Electrolysis*. *Processes* 2022, 10, 699. <https://doi.org/10.3390/pr10040699>.
- [92]. G. Herz, E. Reichelt, M. Jahn, *Techno-economic analysis of a co-electrolysis-based synthesis process for the production of hydrocarbons*, *Applied Energy* 215 (2018) 309–320.
- [93]. Y. Rahmat, S. Maier, F. Moser, M. Raab, C. Hoffmann, Jens-Uwe Repke, Ralph-Uwe Dietrich, *Techno-economic and exergy analysis of e-methanol production under fixed operating conditions in Germany*, *Applied Energy* 351 (2023) 121738.
- [94]. Horizon 2020 European Union Funding for Research & Innovation, *Synthesis of methanol from captured carbon dioxide using surplus electricity*, Brussels, 13 September 2018.
- [95]. Carbon Recycling International, B. Stefansson, *Low carbon intensity and green methanol: Iceland and beyond*, 10/17/2019.
- [96]. Orsted, *FlagshipONE: decarbonising shipping with e-methanol*, ultimo accesso 03/03/2024 [Link](#).
- [97]. Power Technology, *Mitsui completes stake buy in combined Danish solar, e-methanol plant*, 25 settembre, 2023.
- [98]. S. Szima, Calin-Cristian Cormos, *Improving methanol synthesis from carbon-free H<sub>2</sub> and captured CO<sub>2</sub>: A techno-economic and environmental evaluation*, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 24 (2018) 555–563.
- [99]. D. Bellotti, M. Rivarolo, L. Magistri, A.F. Massardo, *Feasibility study of methanol production plant from hydrogen and captured carbon dioxide*, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 21 (2017) 132–138.
- [100]. H. Zhang, U. Desideri, *Techno-economic optimization of power-to-methanol with co-electrolysis of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in solid-oxide electrolyzers*, *Energy* 199 (2020) 117498.
- [101]. Toyo Engineering, *g-Methanol low-carbon footprint methanol*, Settembre, 2021.
- [102]. Repsol, *Josu Jon Imaz presents Repsol's progress on decarbonization projects in Bilbao*, 27/05/2022.
- [103]. Repsol, *Synthetic fuels from renewable H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>*, 15 febbraio, 2024.
- [104]. P2X Europe, *Another step forward on the European eSAF market: P2X-Europe and Nordic Electrofuel reach next milestone in collaboration for production of sustainable fuels in Scandinavia*, 23.06.2023.
- [105]. Norsk e-fuel, *Projects: scaling production to make aviation sustainable*, [link](#)
- [106]. R. Mihail, S. Straja, GH. Maria, G. Musca and GR. Pop, *A KINETIC MODEL FOR METHANOL CONVERSION TO HYDROCARBONS*, *Chemical Engineering Science* Vol. 38, No. 9, pp. 1581-1591, 1983.
- [107]. A.Y. Kam, R. M. Gould, R. A. Sills, J. C. Zahner, *Status of mobil methanol-to-gasoline process*.
- [108]. Terry Helton and Mitch Hindman, *Methanol to Gasoline Technology: An Alternative for Liquid Fuel Production*, ExxonMobil Research & Engineering Company (EMRE), July 30-31, 2024.
- [109]. V. V. Francisco, K. Joonas, R. Vesa, B. Cyril, K. Antti, S. Pekka, A. Jero, F. Christian, E. Jere, R. Matti, H. Niko, K. Juho, P. Paolo, *Power-to-X technology using renewable electricity and carbon dioxide from ambient air: SOLETAIR proof-of-concept and improved process concept*, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 28 (2018) 235–246.
- [110]. Bioenergy International, *Sierra BioFuels una vetrina per la tecnologia FT CANS*, 20 gennaio 2023.