



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

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

*Alberto Pettinau, Enrico Maggio*



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

Alberto Pettinau, Enrico Maggio (Sotacarbo)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

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

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA


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

**PROGETTO DI RICERCA CERSE 3<sup>a</sup> ANNUALITÀ**

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

**RELAZIONE TECNICA**

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

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

## **Premessa**

Il presente documento è riferito alle attività indicate nell'allegato tecnico all'Accordo di collaborazione tra ENEA e Sotacarbo "Studi e sperimentazione di sistemi e tecnologie applicate ad impianti di produzione energetica da carbone equipaggiati con cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>".

In particolare, nell'ambito dell'obiettivo OR1 "Sperimentazione e ottimizzazione di impianti di gassificazione: produzione, trattamento e conversione del syngas prodotto dalla gassificazione del carbone in impianti equipaggiati con cattura della CO<sub>2</sub>", è prevista la realizzazione di uno studio teorico comprendente l'analisi dello stato dell'arte delle tecnologie di liquefazione indiretta del carbone e le valutazioni relative alla possibile realizzazione, presso la piattaforma pilota Sotacarbo, di un impianto sperimentale per lo sviluppo di tali tecnologie.

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

## Indice

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

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

### **1. Introduzione**

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

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

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

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

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

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

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

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

## 2. I processi di liquefazione diretta e indiretta del carbone

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

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

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

### 2.1 LIQUEFAZIONE DIRETTA DEL CARBONE

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

## *2.2 LIQUEFAZIONE INDIRETTA DEL CARBONE*

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

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

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

### 3. I processi di sintesi del metanolo

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

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

*Tabella 3.1. Principali proprietà del metanolo.*

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

### 3.1 IL METANOLO E IL SUO IMPIEGO INDUSTRIALE

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

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

Nell'industria chimica il metanolo è oggi utilizzato come materia prima per la produzione di numerose sostanze, quali MTBE (Methyl Tertiary Butyl Ether, per il 37%), formaldeide (24%), acido acetico (10%), cloro metano (6%), dimetil-tereftalato (2%), solventi (8%) e vari altri impieghi<sup>1</sup>. Esso è inoltre un importante agente metilante in diversi processi chimici.

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

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

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

---

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

combustibile sta riscuotendo sempre maggiore interesse per il fatto che, nel complesso, è da considerarsi pulito, dato che la sua combustione produce solamente CO<sub>2</sub>, vapor d'acqua e piccole quantità di NO<sub>x</sub> (Pettinau, 2006).

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

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

### 3.2 LA SINTESI DEL METANOLO: CENNI STORICI

Il metanolo fu scoperto e prodotto per la prima volta, nel 1661, dal fisico e chimico inglese Robert Boyle (1627-1691), a partire dalla distillazione del legno. Egli chiamò tale sostanza "adiaphorus spiritus lignorum". Dimenticato per molti anni, venne riscoperto nel 1822 e, nel 1835, ne fu studiata la composizione dal chimico tedesco Justus von Liebig (1803-1875), che stabilì per la prima volta la corretta formula chimica: CH<sub>3</sub>OH.

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

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

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

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

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

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

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

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

### 3.3 PRINCIPI FONDAMENTALI DELLA SINTESI DEL METANOLO

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



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

In generale i catalizzatori attualmente più utilizzati (a base di rame) favoriscono la prima delle due reazioni piuttosto che la seconda; pertanto è generalmente preferibile operare con alti rapporti molari fra CO e CO<sub>2</sub>. In particolare, definendo il numero stechiometrico (SN, Stoichiometric Number) della reazione come:

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

si osserva che i massimi valori di conversione si ottengono per valori di SN prossimi a due. Tale parametro, in assenza di CO<sub>2</sub>, coincide con il rapporto stechiometrico effettivo della prima reazione di sintesi<sup>2</sup>.

---

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

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



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

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

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

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

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

---

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



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

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

Per quanto riguarda la pressione operativa, un suo incremento favorisce l'aumento della conversione del CO e, soprattutto, della CO<sub>2</sub>, ma comporta anche un notevole aumento dei costi di installazione e di gestione di tutte le apparecchiature atte alla compressione del syngas (nonostante la riduzione delle dimensioni).

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

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

### Catalizzatori

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

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

### Purificazione del metanolo prodotto

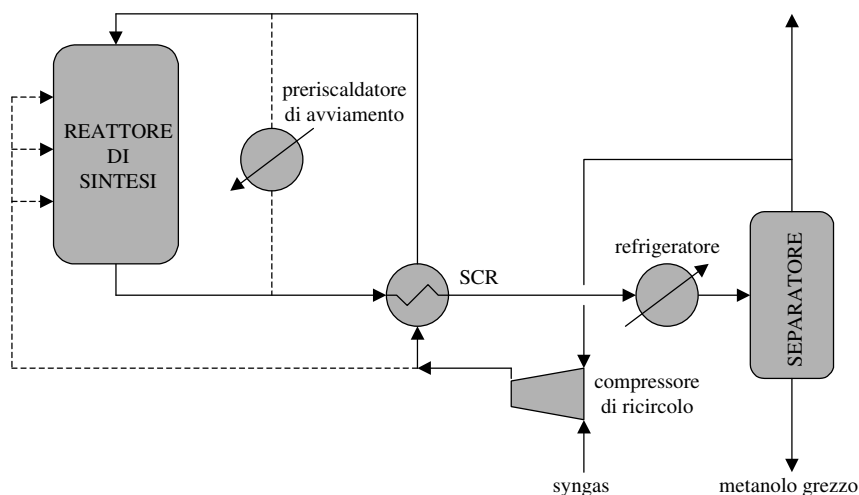
La purezza del prodotto di tale processo varia a seconda delle tecnologie impiegate e delle caratteristiche del gas in ingresso. La quasi totalità degli impianti di sintesi del metanolo prevede pertanto una sezione di purificazione dello stesso.

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

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

### 3.4 I PROCESSI CONVENZIONALI DI SINTESI IN FASE GAS

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



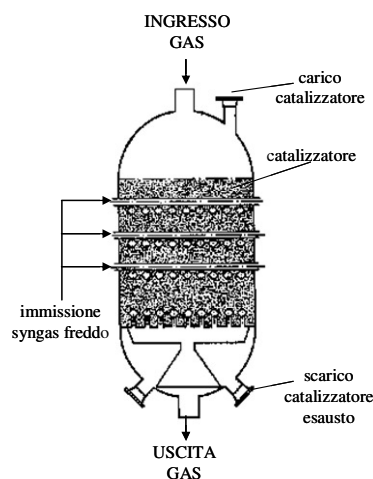
*Figura 3.1. Schema semplificato di methanol loop.*

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

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

A livello mondiale, oltre il 90% del metanolo viene attualmente prodotto mediante i processi ICI (Imperial Chemical Industries, Ltd.) e Lurgi a bassa pressione, che differiscono principalmente per quanto riguarda la struttura del reattore di sintesi<sup>3</sup>.

Il processo ICI è rappresentato schematicamente nella figura 3.2.



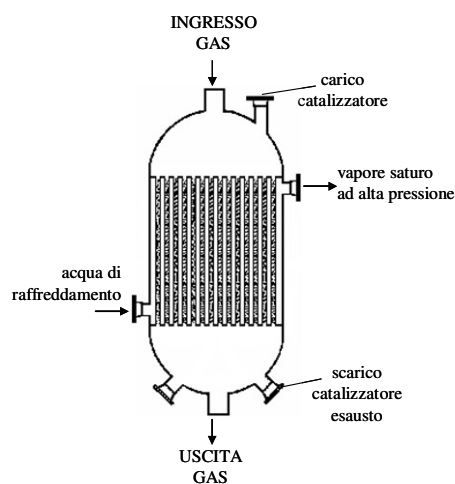
*Figura 3.2. Reattore ICI di tipo quench a bassa pressione.*

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

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

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

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



*Figura 3.3. Reattore Lurgi a bassa pressione.*

### 3.5 I PROCESSI INNOVATIVI DI SINTESI IN FASE LIQUIDA

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

Nell'intento di trovare una soluzione a tali problematiche, negli ultimi anni è stato sviluppato, da parte dell'Air Products and Chemicals in collaborazione con Electric Power Research Institutes (EPRI), un processo di sintesi in fase liquida del metanolo, chiamato LPM<sub>2</sub>OH<sup>TM</sup> (Liquid Phase Methanol) che, a seguito delle sperimentazioni, è ormai da considerarsi una tecnologia pienamente commerciale appositamente sviluppata per applicazioni in integrazione con impianti IGCC.

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

Nel processo LPM<sub>2</sub>OH<sup>TM</sup> (schematizzato nella figura 3.4) il syngas, contenente CO, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, viene immesso nel reattore di sintesi dal fondo dopo essere stato opportunamente preriscaldato ed eventualmente compresso.

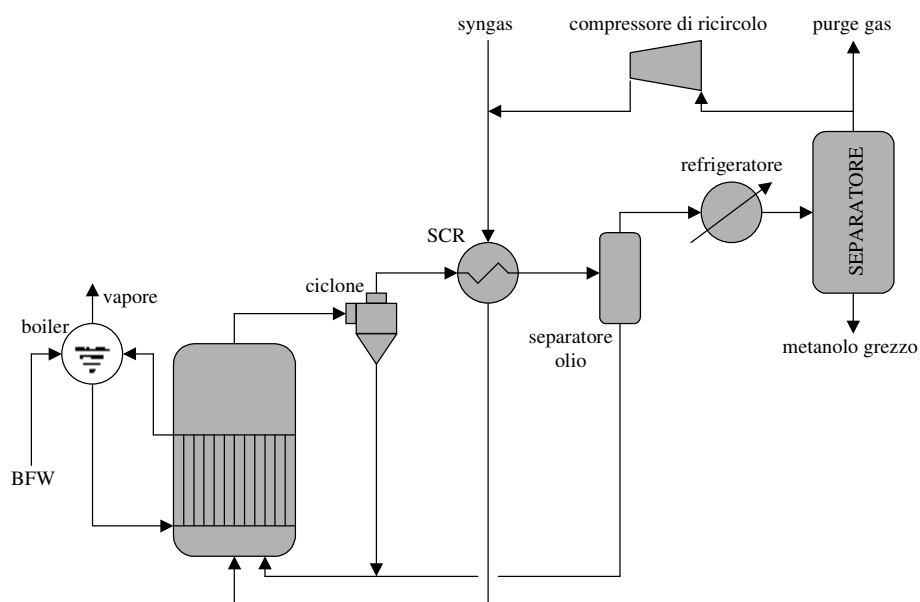


Figura 3.4. Schema semplificato del processo LPM<sub>2</sub>OH<sup>TM</sup>.

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

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

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

### Caratteristiche principali del processo LPMeOH<sup>TM</sup>

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

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

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

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

Un primo importante vantaggio del processo LPMeOH<sup>TM</sup> rispetto ai processi convenzionali consiste nel fatto che, grazie alla costanza della temperatura, è possibile immettere nel reattore il syngas così com'è, senza la necessità di modificarne la composizione, e quindi il numero stechiometrico, mediante reazioni di shift conversion e sistemi di rimozione della CO<sub>2</sub> (al limite è possibile, agendo sui catalizzatori, far sì che la reazione di shift conversion abbia luogo direttamente all'interno dello stesso reattore di sintesi).

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

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

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

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

Il processo LPM<sub>2</sub>OH<sup>TM</sup>, come precedentemente accennato, si presta molto bene alle applicazioni nell'ambito degli impianti IGCC (integrazioni che vengono spesso indicate con l'acronimo IGCC-MS, Integrated Gasification Combined Cycles and Methanol Synthesis). In tal modo è possibile effettuare una coproduzione di energia elettrica e metanolo (Brown, 1994).

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

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



essere utilizzato insieme al syngas per alimentare il ciclo combinato, evitando di dover installare un gruppo turbogas dedicato<sup>4</sup> (Pettinau, 2006).

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

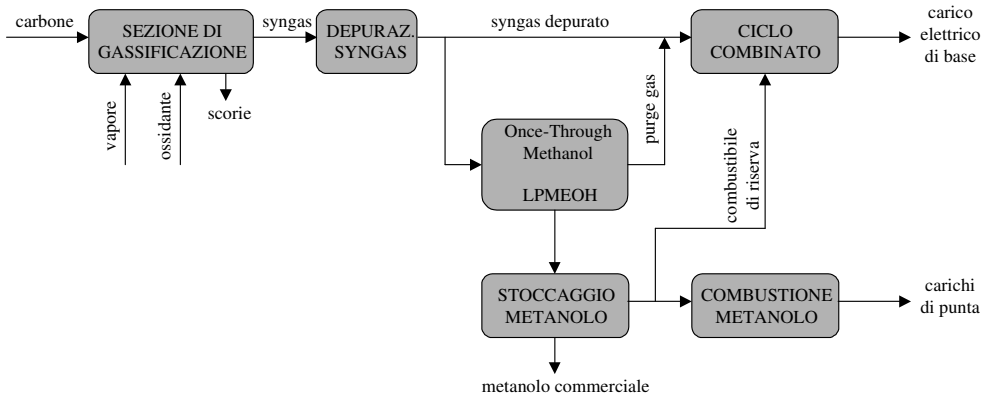
Dalle analisi effettuate risulta che gli impianti IGCC-MS forniscono le migliori prestazioni (soprattutto da un punto di vista economico) quando sono dimensionati per generare una potenza elettrica dell'ordine di 200-350 MW e per una capacità di produzione del metanolo compresa tra 150 e 1000 tonnellate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

In ogni caso la configurazione impiantistica più semplice consiste nel far passare tutto il syngas (o solo parte di esso) attraverso il reattore di sintesi una sola volta, senza ricircolo e a monte di eventuali processi di shift conversion o rimozione della CO<sub>2</sub>, convertendolo solo parzialmente in metanolo, come mostrato in figura 3.5 (cfr. Drown, 1997). In tale configurazione, che prende il nome di Once-Through Methanol (OTM), il gas uscente dal reattore (purge gas, composto fondamentalmente dall'idrogeno e dagli ossidi di carbonio che non hanno preso parte alla reazione) viene umidificato, preriscaldato e inviato alla camera di combustione del gruppo turbogas (Cau et al., 1995 e 1997; Carpellucci et al., 1995).

---

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

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



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

In termini generali, mentre i processi di sintesi del metanolo in fase gassosa, per essere economicamente efficienti, devono necessariamente essere di grossa potenzialità (tale da giustificare l'installazione delle sezioni di shift conversion e di rimozione della CO<sub>2</sub>), il processo LPM<sub>e</sub>OH<sup>TM</sup> può essere economicamente conveniente anche se di bassa potenzialità.

## 4. I processi di sintesi del dimetiletere

Il dimetiletere (DME, CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>3</sub>), o etere metilico, è un combustibile che sta ultimamente riscuotendo un interesse sempre maggiore per le sue caratteristiche chimico-fisiche (le principali delle quali sono riportate in tabella 4.1), che lo rendono un ottimo vettore energetico.

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

*Tabella 4.1. Principali proprietà del dimetiletere.*

### 4.1 IL DIMETILETERE E IL SUO IMPIEGO INDUSTRIALE

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

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

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

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

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

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

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

Infine le applicazioni del DME nel campo dell'autotrazione, ancora in fase sperimentale, lasciano prevedere risultati estremamente interessanti. Anzitutto i motori a combustione interna alimentati a DME risultano essere assai meno costosi dei tradizionali motori diesel e consentirebbero di ridurre del 10% le emissioni di NO<sub>x</sub>, oltre a quelle di CO<sub>2</sub>. La combustione risulta essere, inoltre, abbastanza silenziosa ed estremamente efficiente.

#### *4.2 LA SINTESI DEL DIMETILETERE: CENNI STORICI*

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

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

#### 4.3 PRINCIPI FONDAMENTALI DELLA SINTESI DEL DIMETILETERE DAL SYNGAS

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



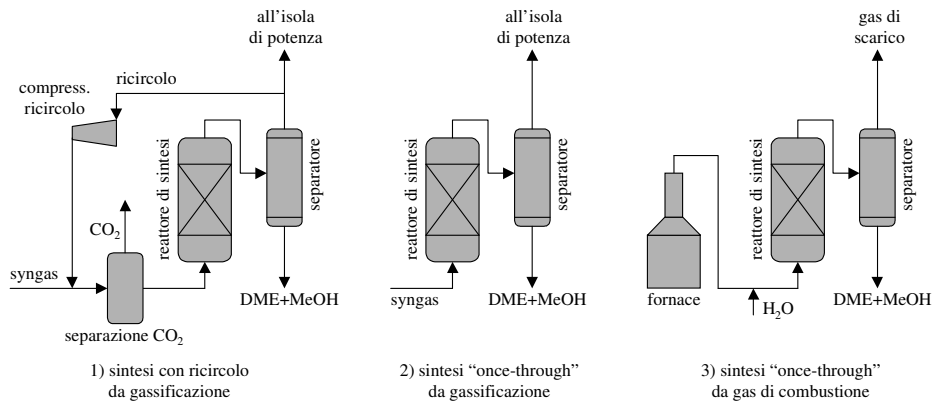
Tale reazione, in numerosi processi industriali (come il processo di sintesi in fase liquida del DME, descritto nel seguito), avviene all'interno dello stesso reattore in cui si effettua la sintesi del metanolo (Gunda et al., 1995). Essa è generalmente favorita dall'impiego degli stessi catalizzatori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

#### 4.4 I PROCESSI CONVENZIONALI DI SINTESI IN FASE LIQUIDA

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

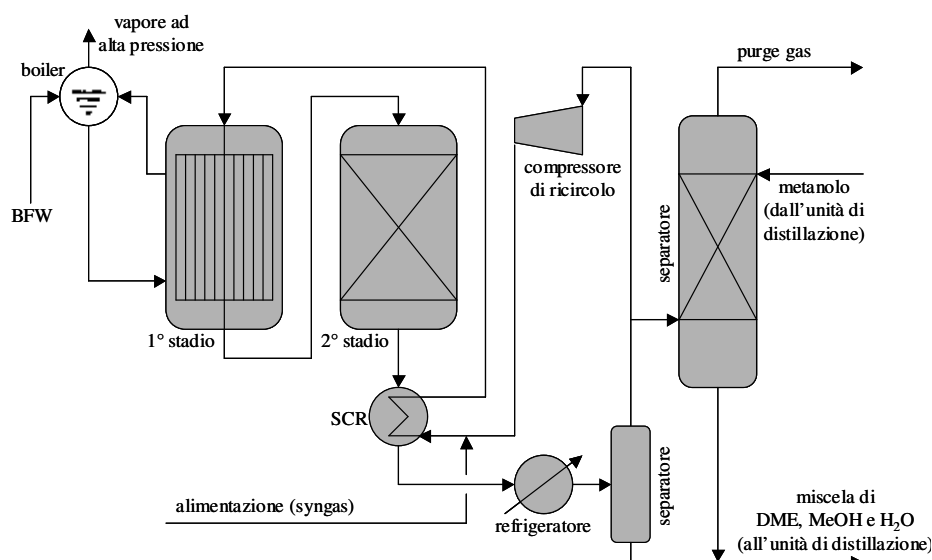
Le prime due configurazioni operano a valle di processi di gassificazione e utilizzano, come materia prima, il syngas prodotto in tali processi. In entrambi i casi, a monte della sezione di sintesi, è in genere presente un reattore catalitico che opera una reazione di water-gas shift, allo scopo di aumentare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

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



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

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



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

Per ottimizzare le due fasi del processo (sintesi del metanolo dalla miscela di idrogeno e CO<sub>2</sub> e sintesi del DME dallo stesso metanolo), queste avvengono separatamente all'interno di due

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

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

#### *4.5 I PROCESSI INNOVATIVI DI SINTESI IN FASE LIQUIDA*

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

#### *Il processo LPDME<sup>TM</sup> dell'Air Products and Chemicals*

Parallelamente al processo di sintesi in fase liquida del metanolo (LPMeOH<sup>TM</sup>), l'Air Products and Chemicals e l'EPRI hanno sviluppato un processo di sintesi in fase liquida del

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

Così come il processo LPMeOH<sup>TM</sup>, anche i reattori LPDME<sup>TM</sup> sono stati efficacemente testati anzitutto presso l'impianto pilota di LaPorte, in Texas, e poi, successivamente, presso l'impianto IGCC di Kingsport, in Tennessee.

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



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

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



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

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

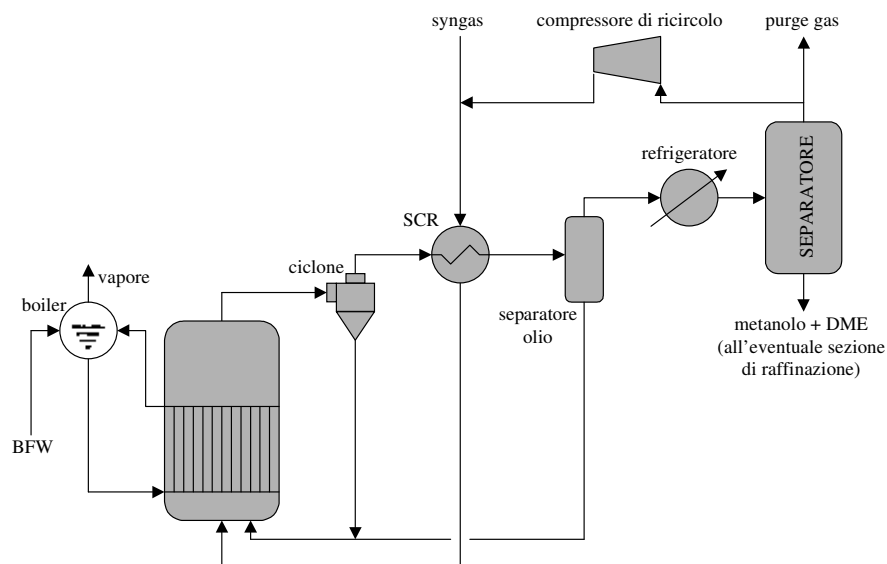


Figura 4.3. Schema semplificato del processo LPDME<sup>TM</sup>.

### Il processo della NKK Corporation

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

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

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

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



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

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

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

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







































































