

# mct

**Petrolchimico**

**Milano, 25 novembre 2015**



Gli atti dei convegni e più di 4.000 contenuti su  
**[www.verticale.net](http://www.verticale.net)**



**POLITECNICO**  
**MILANO 1863**

Tecnologie di cattura e riutilizzo della CO<sub>2</sub>:  
produzione di combustibili (gassosi e liquidi) e/o di chemicals  
(es. olefine) attraverso processi di idrogenazione catalitica.

*Carlo Giorgio Visconti, Luca Lietti*

*Politecnico di Milano, Dipartimento di Energia,  
Laboratorio di Catalisi e Processi Catalitici*

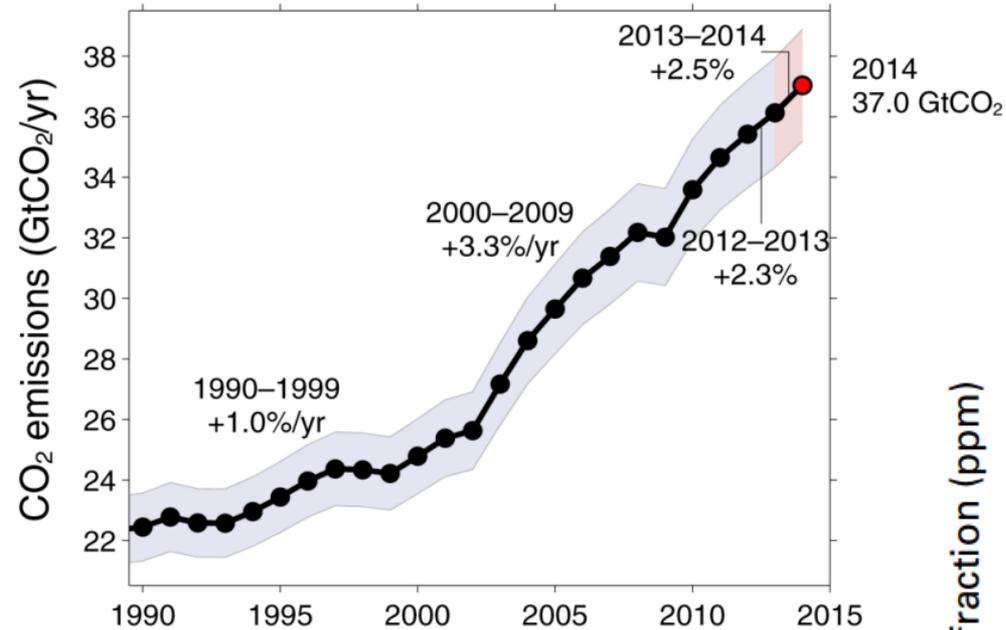
*25 novembre 2015 – Crowne Plaza Hotel, San Donato Milanese*

# Contenuto della presentazione

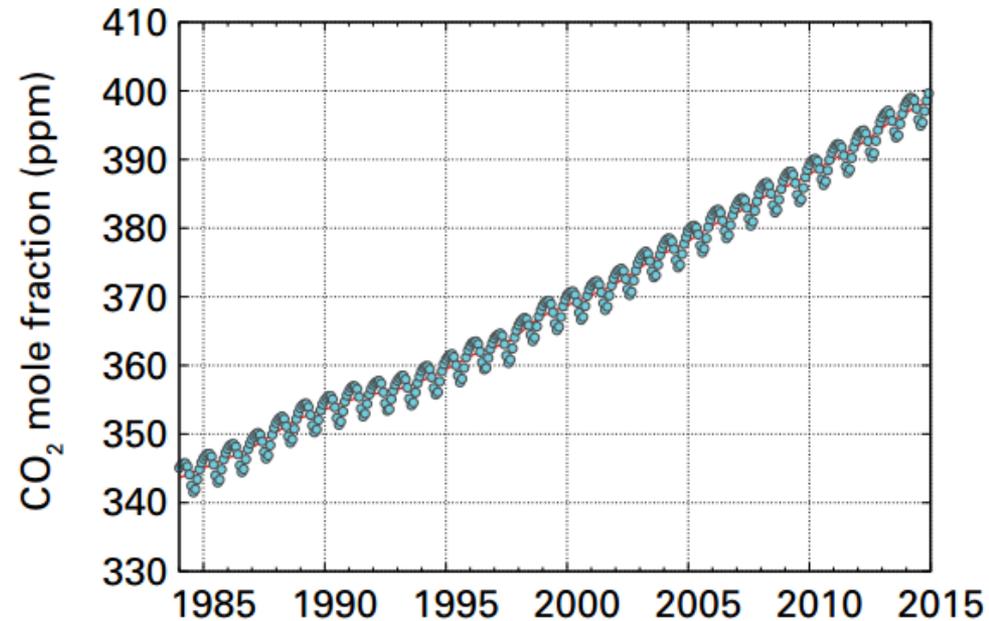
- Emissioni di CO<sub>2</sub> e surriscaldamento globale
- Tecnologie CCS e CCU
- Idrogenazione catalitica come via per il riciclo della CO<sub>2</sub>
- *Case studies*:
  - produzione di combustibili liquidi da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>
  - produzione di metano da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>
  - produzione di olefine leggere da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>
- Conclusioni

# Introduzione

## *Emissioni di CO<sub>2</sub> e surriscaldamento globale*



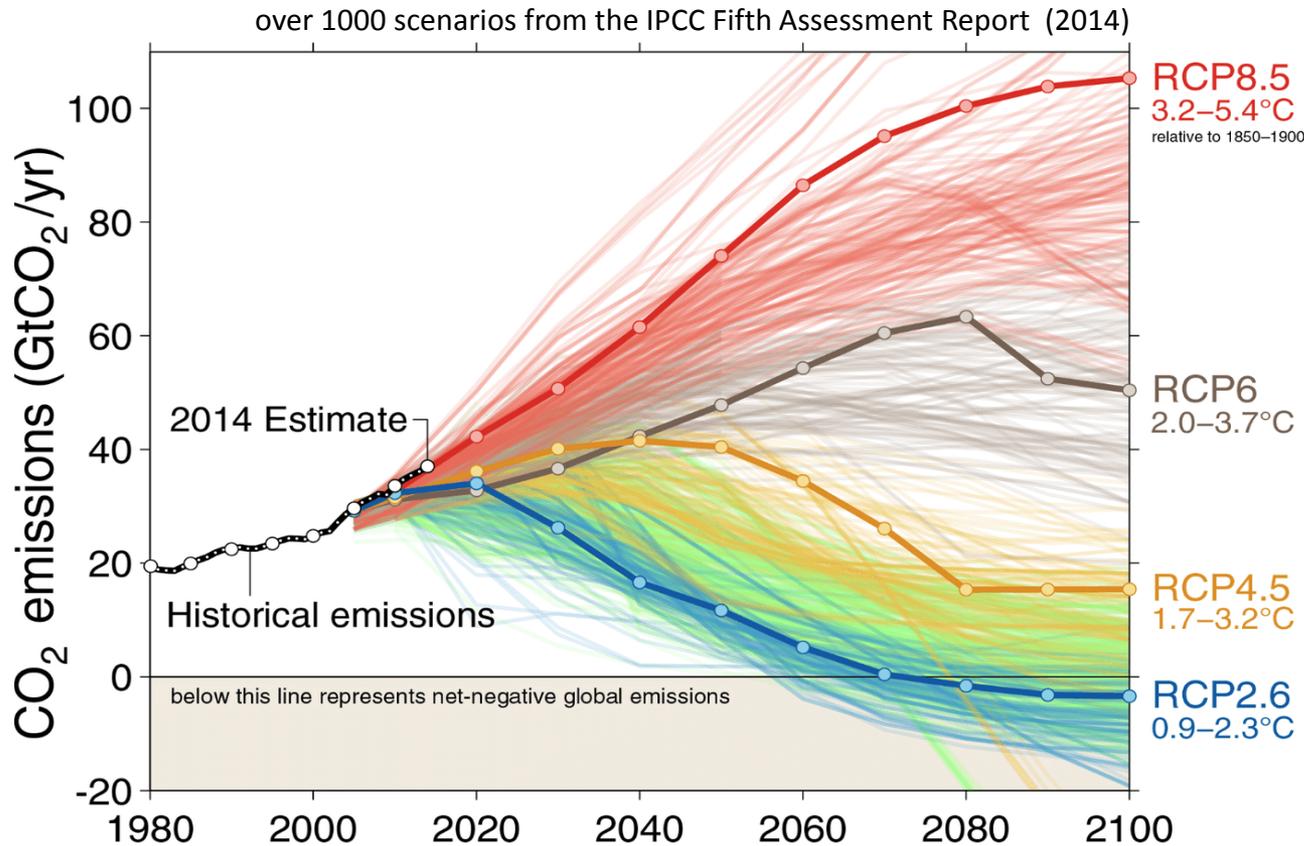
Le Quéré et al., Earth Syst. Sci. Data Discuss. 7 (2014) 521-610



WMO Greenhouse Gas Bulletin, 9/11/2015

# Introduzione

## *Emissioni di CO<sub>2</sub> e surriscaldamento globale*



Fuss et al., Nature Climate Change 4 (2014) 850–853

Supponendo di tornare alle emissioni pre-1980 entro la fine del secolo, si avrebbe un riscaldamento almeno pari a 1.7°C

Supponendo invece di arrivare a emissioni negative, si potrebbe limitare il riscaldamento a +0.9°C!

# Introduzione

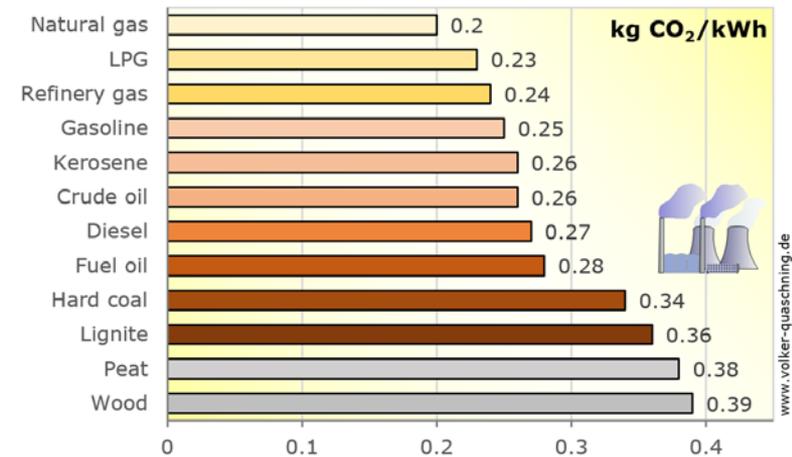
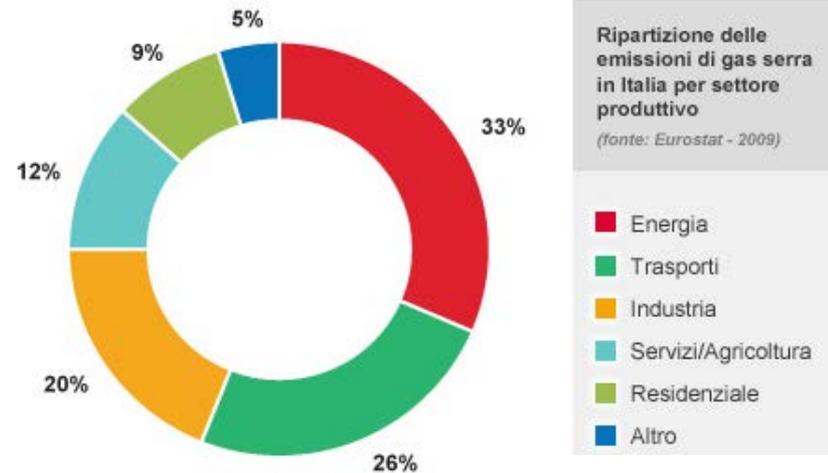
## Come ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub>?

### (1) Diminuendo i consumi energetici

- Incrementando l'efficienza energetica
- Diminuendo gli sprechi energetici

### (2) Sostituendo fonti di energia fossili con fonti rinnovabili (per quanto possibile) ed impiegando combustibili fossili a basso contenuto di carbonio

### (3) Evitando di immettere in atmosfera la CO<sub>2</sub> prodotta



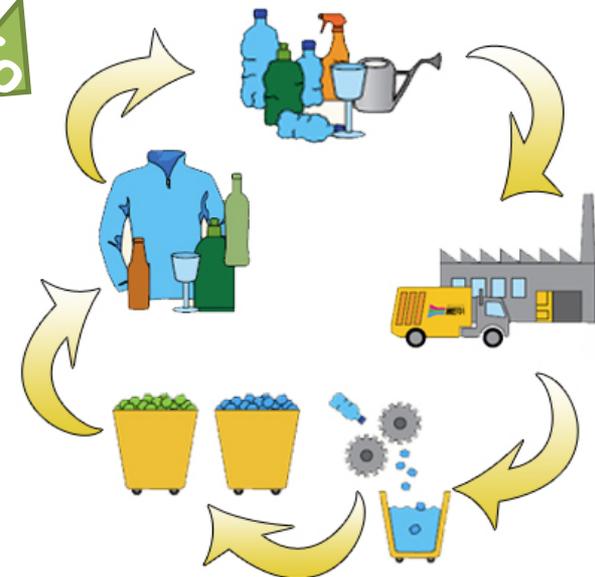
# Introduzione

*Come è possibile ridurre la quantità di CO<sub>2</sub> emessa in atmosfera?*



discarica

riciclaggio



# Introduzione

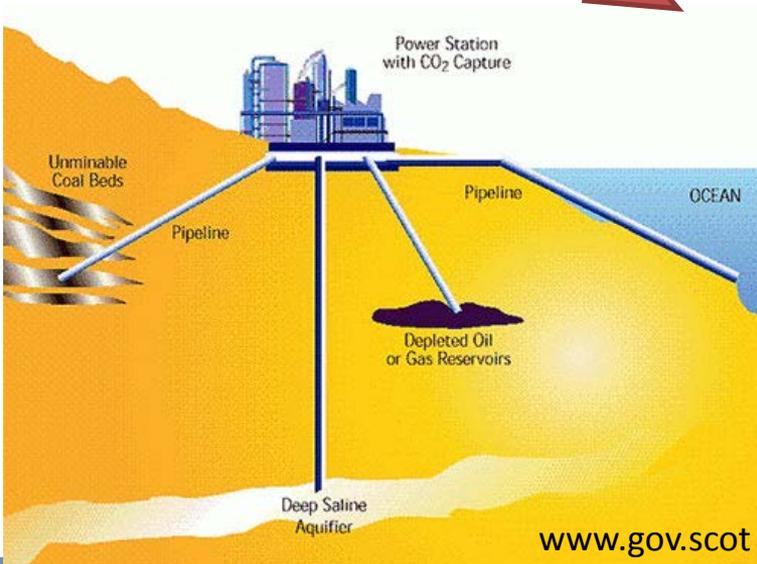
## Tecnologie CCS e CCU – cosa sono?



Carbon Capture and Storage



Carbon Capture and Utilization



Essendo la  $\text{CO}_2$  una fonte di carbonio economica, sicura e rinnovabile, l'uso di questa molecola come materia prima per la produzione di materiali organici è una soluzione particolarmente attraente!

[www.co2chem.co.uk](http://www.co2chem.co.uk)



# Tecnologie CCU

## *Le difficoltà nella conversione di CO<sub>2</sub>*

**L'anidride carbonica è una molecola estremamente stabile**

Ad oggi, esistono pochi utilizzi industriali della CO<sub>2</sub>:

(1) produzione di urea:  $2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{N-COONH}_4 \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

(2) produzione di acido salicilico:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OHCOOH}$

(3) produzione di carbonati

**Impiegare la CO<sub>2</sub> come reagente richiede energia, ovvero:**

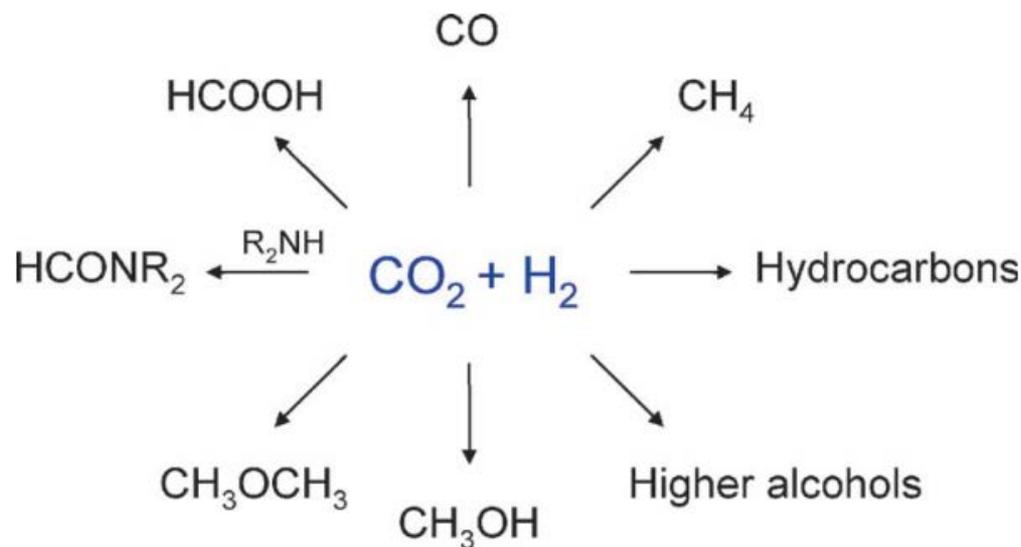
Opzione A: un co-reagente altamente reattivo ed un catalizzatore

Opzione B: altissime temperature

# Tecnologie CCU

## *H<sub>2</sub> come co-reagente per la conversione di CO<sub>2</sub>*

L'idrogeno, come molecola ad alta energia, è un co-reagente particolarmente indicato per la conversione di CO<sub>2</sub>.



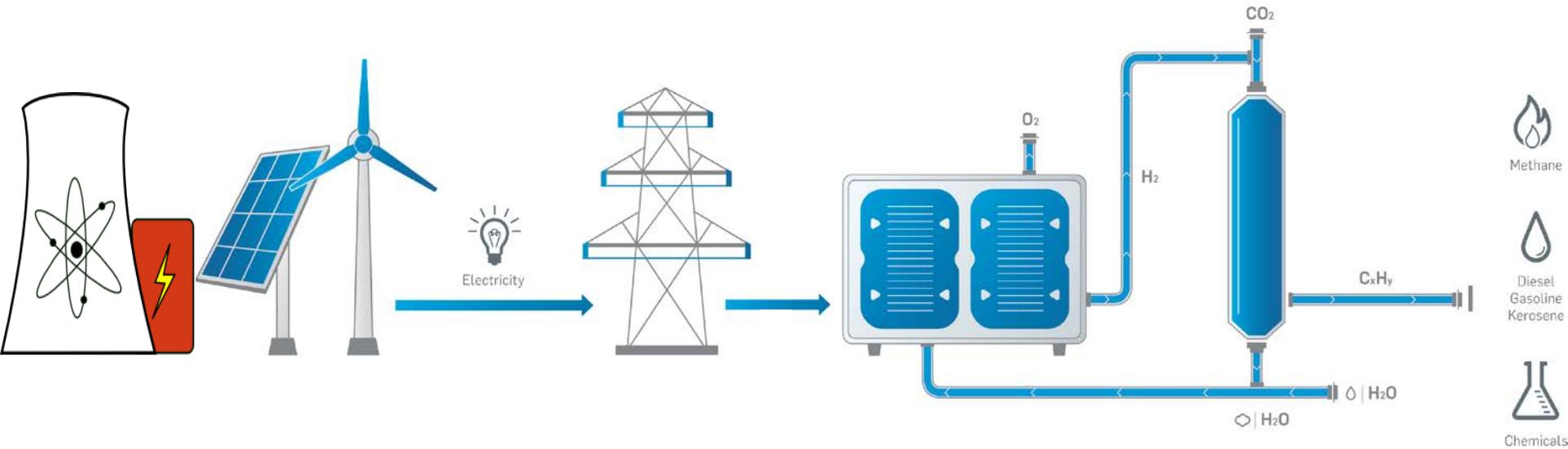
Idrogenando la CO<sub>2</sub> è possibile ottenere sia combustibili che prodotti chimici (spesso intermedi di reazione)

# Tecnologie CCU

*H<sub>2</sub> come co-reagente per la conversione di CO<sub>2</sub>: avvertenza!*

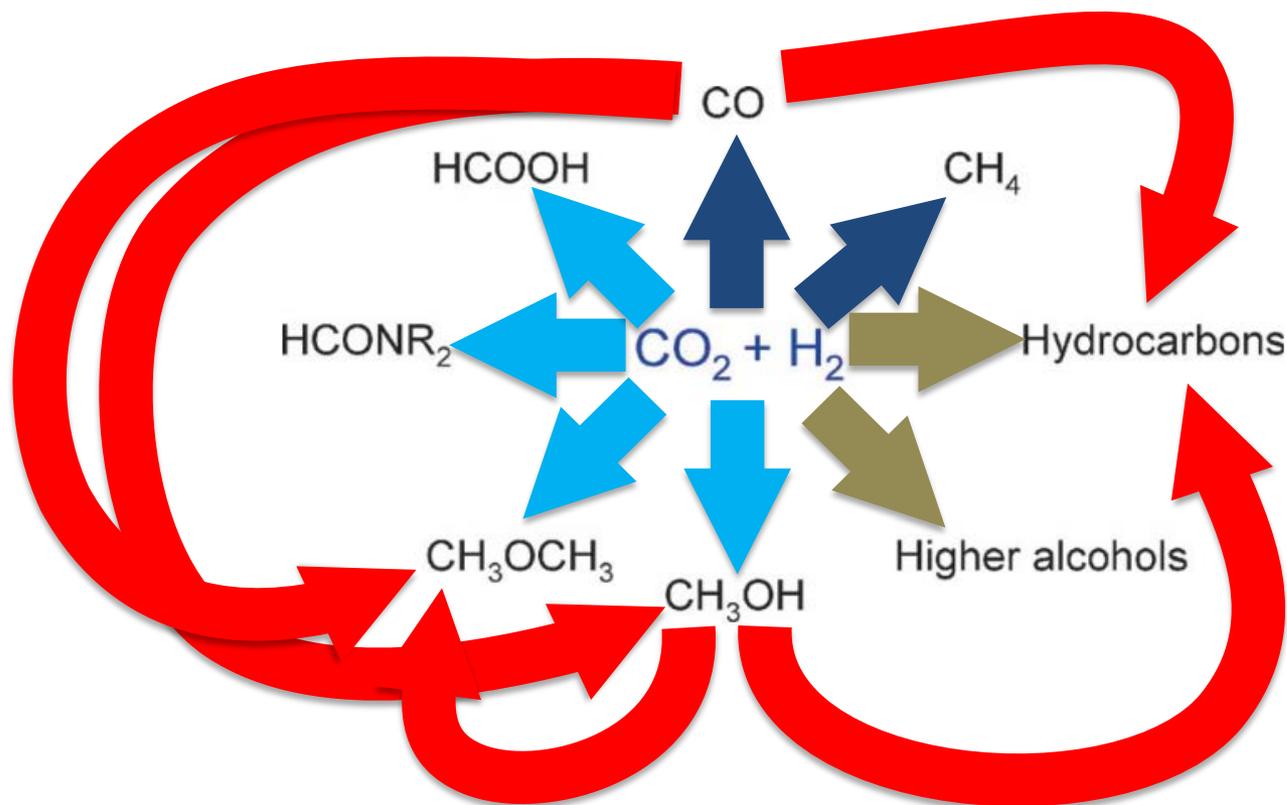
Produrre H<sub>2</sub> è energeticamente assai costoso!

**Affinché si possano davvero ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub>, è fondamentale che l'idrogeno da impiegare per la conversione di CO<sub>2</sub> sia prodotto da energia «in eccesso» (es. fonte rinnovabile o nucleare)**



# Tecnologie CCU

## Idrogenazione catalitica di $\text{CO}_2$ : stato delle conoscenze



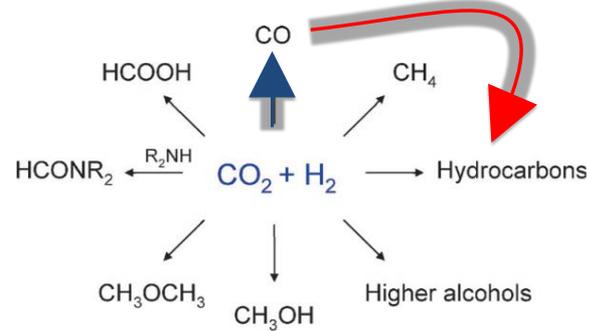
 **processi commerciali**

 **processi dimostrativi**

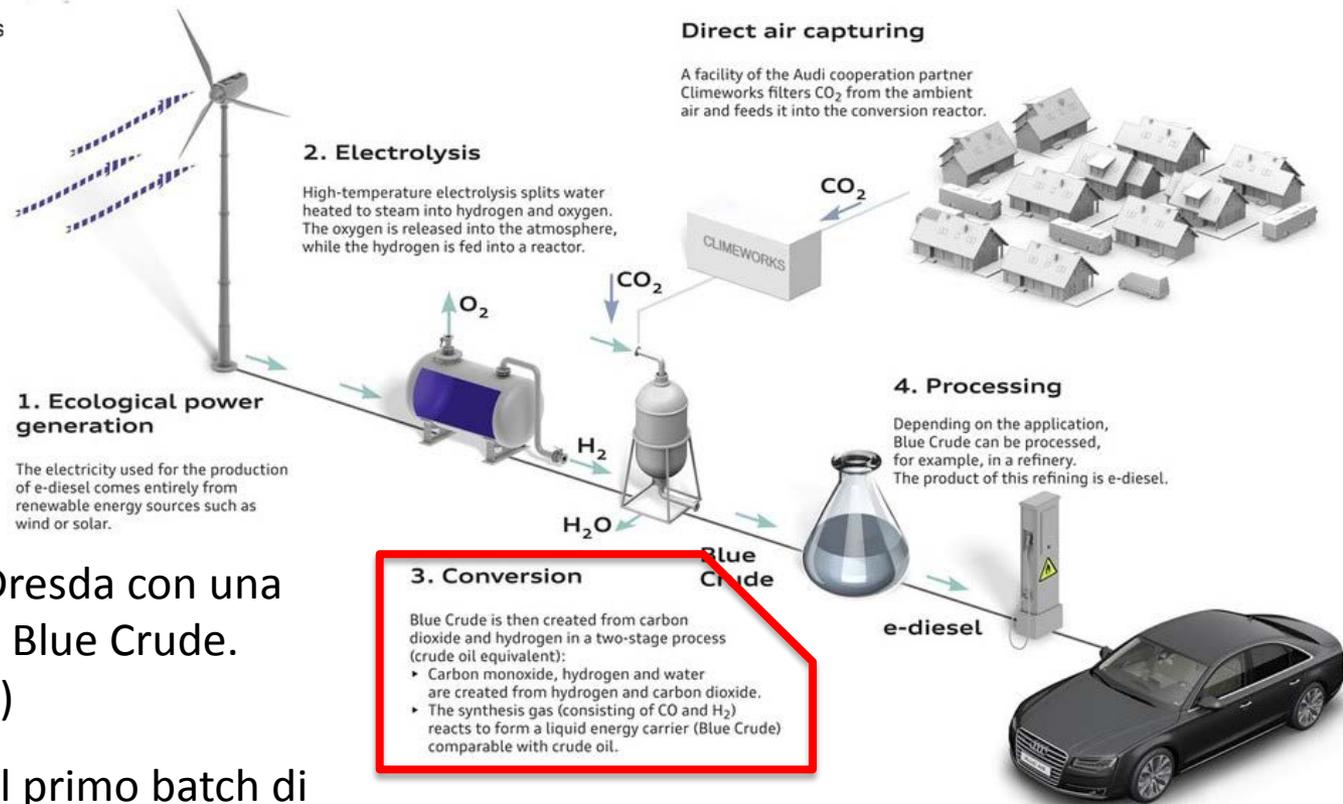
 **processi pilota**

 **processi di laboratorio**

# Case study 1: produzione di combustibili liquidi da CO<sub>2</sub> per via indiretta (2 stadi)



## Audi e-diesel



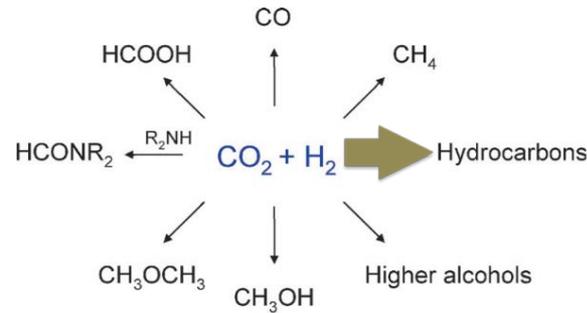
www.audi.com

Dal 2014: Impianto pilota a Dresda con una capacità di 160 litri/giorno di Blue Crude. (Audi + Climeworks + Sunfire)

Aprile 2015: viene prodotto il primo batch di e-diesel nell'impianto di Dresda.

# Case study 1:

## *produzione di combustibili liquidi da CO<sub>2</sub> one-pot*



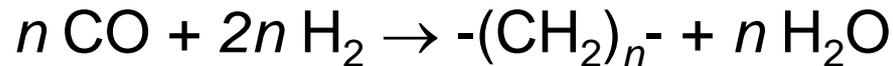
**POLITECNICO**  
MILANO 1863



**E' possibile convertire la CO<sub>2</sub> in idrocarburi in un singolo reattore?**



E' noto che dalla miscela di CO e H<sub>2</sub> è possibile ottenere in un singolo reattore miscele di idrocarburi C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub>



E' possibile sostituire il CO con CO<sub>2</sub>?

# Case study 1: *produzione di combustibili liquidi da CO<sub>2</sub> one-pot*



*Politecnico di Milano  
Campus Bovisa  
Edificio B18C – laboratorio prove alta pressione*



*Laboratorio per la produzione di  
combustibili sintetici*

# Case study 1:

## *produzione di combustibili liquidi da CO<sub>2</sub> one-pot*

### Catalizzatore a base di cobalto\*

- 15 wt.% Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



\*Oukaci et al., *Appl. Catal. A* (1999) **186**, 129

### Catalizzatore a base di ferro\*\*

- 100Fe/10Zn/1Cu/2K (at/at)



\*\*Krishnamoorthy et al., *Catal. Letters*. (2002) **80**, 77

I due catalizzatori sono stati testati a 220°C e alta pressione (20-30 bar) in un reattore di laboratorio per almeno 300 h, alimentando al processo miscele CO/H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>

# Case study 1:

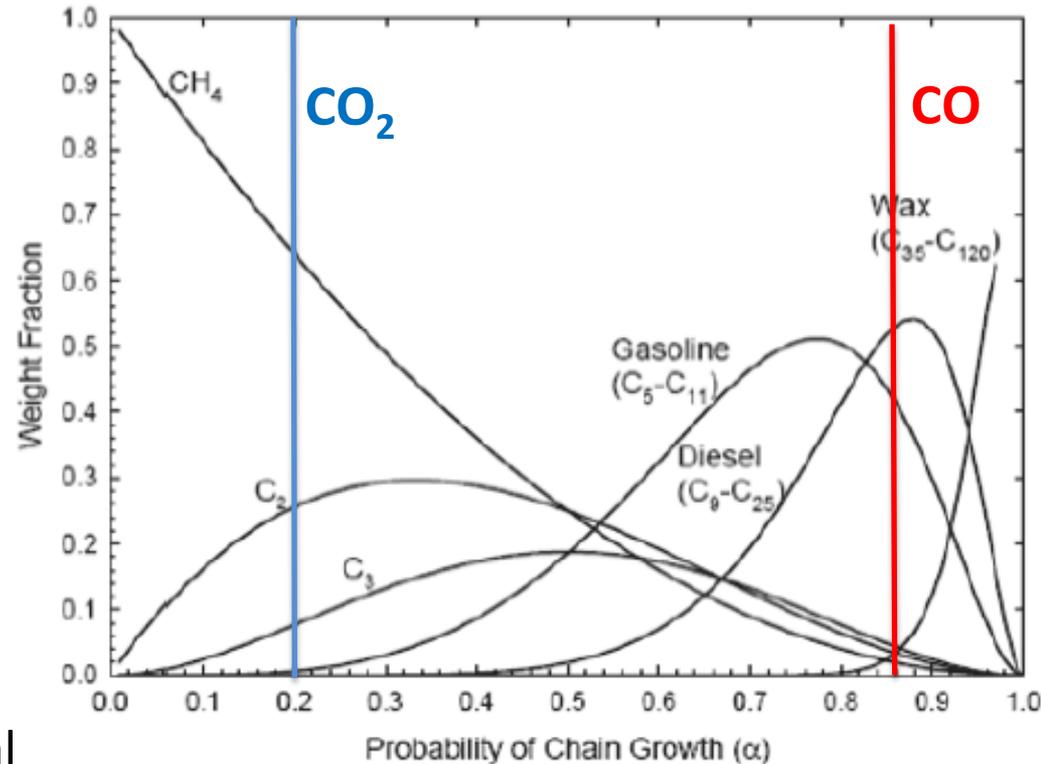
## *produzione di combustibili liquidi da CO<sub>2</sub> one-pot*

### Catalizzatore a base di cobalto:

	CO/H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>
CO conv. [%]	22	-
CO <sub>2</sub> conv. [%]	-	33
H <sub>2</sub> conv. [%]	20	57

220°C, 30 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub>=2.45 mol/mol, 4.8 L(STP)h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>

A differenza dell'idrogenazione di **CO**,  
che porta a combustibili liquidi,  
l'idrogenazione di **CO<sub>2</sub>** su catalizzatori al  
cobalto porta a combustibili gassosi!



Visconti et al., *Appl. Catal. A: Gen.* 355 (2009) 61

# Case study 1:

## produzione di combustibili liquidi da CO<sub>2</sub> one-pot

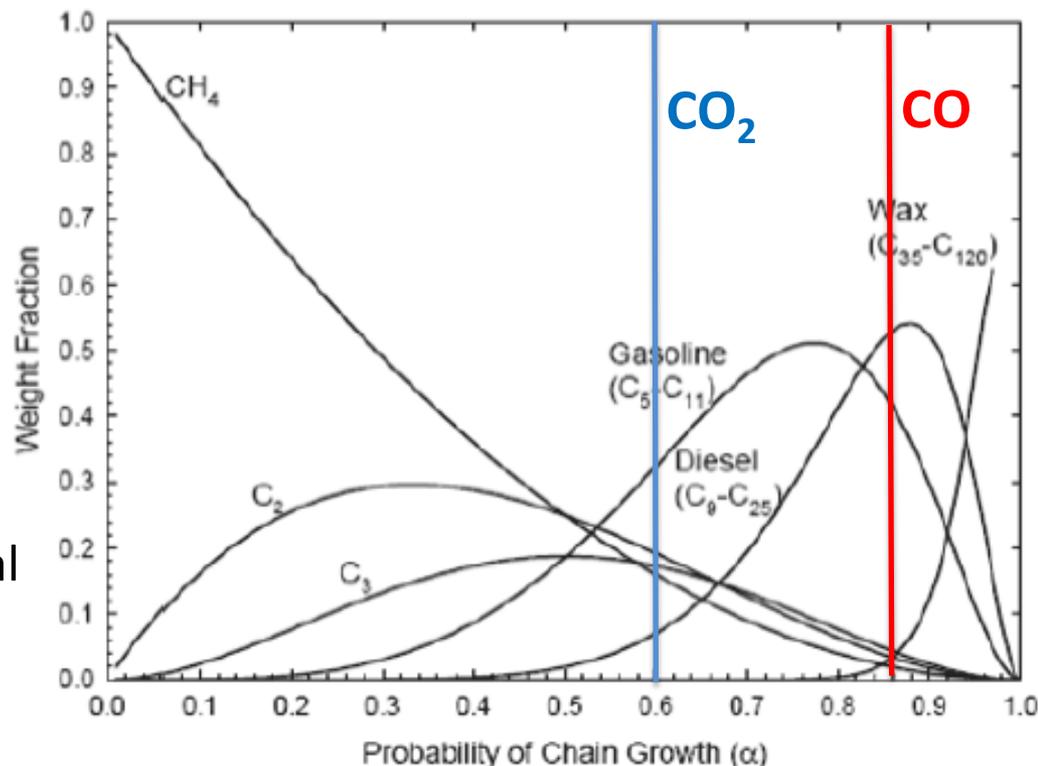
### Catalizzatore a base di ferro:

	CO/H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>
CO conv. [%]	11	-
CO <sub>2</sub> conv. [%]	-	9
H <sub>2</sub> conv. [%]	18	19

220°C, 30 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>=1/1/1 mol/mol, 6.0 L(STP)h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>

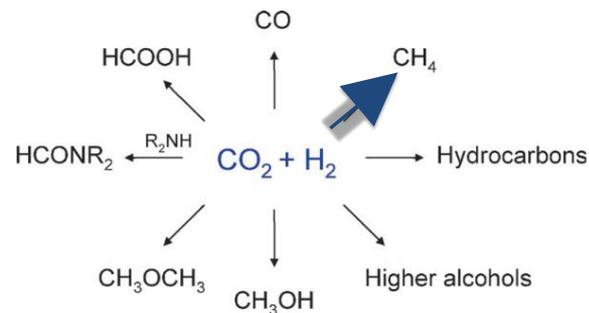
L'idrogenazione di CO<sub>2</sub> su catalizzatori al ferro porta a combustibili liquidi e gassosi!

L'idrogenazione catalitica di CO<sub>2</sub> a combustibili è possibile.  
Scegliendo opportunamente il catalizzatore è possibile guidare la selettività del processo verso prodotti gassosi o liquidi.



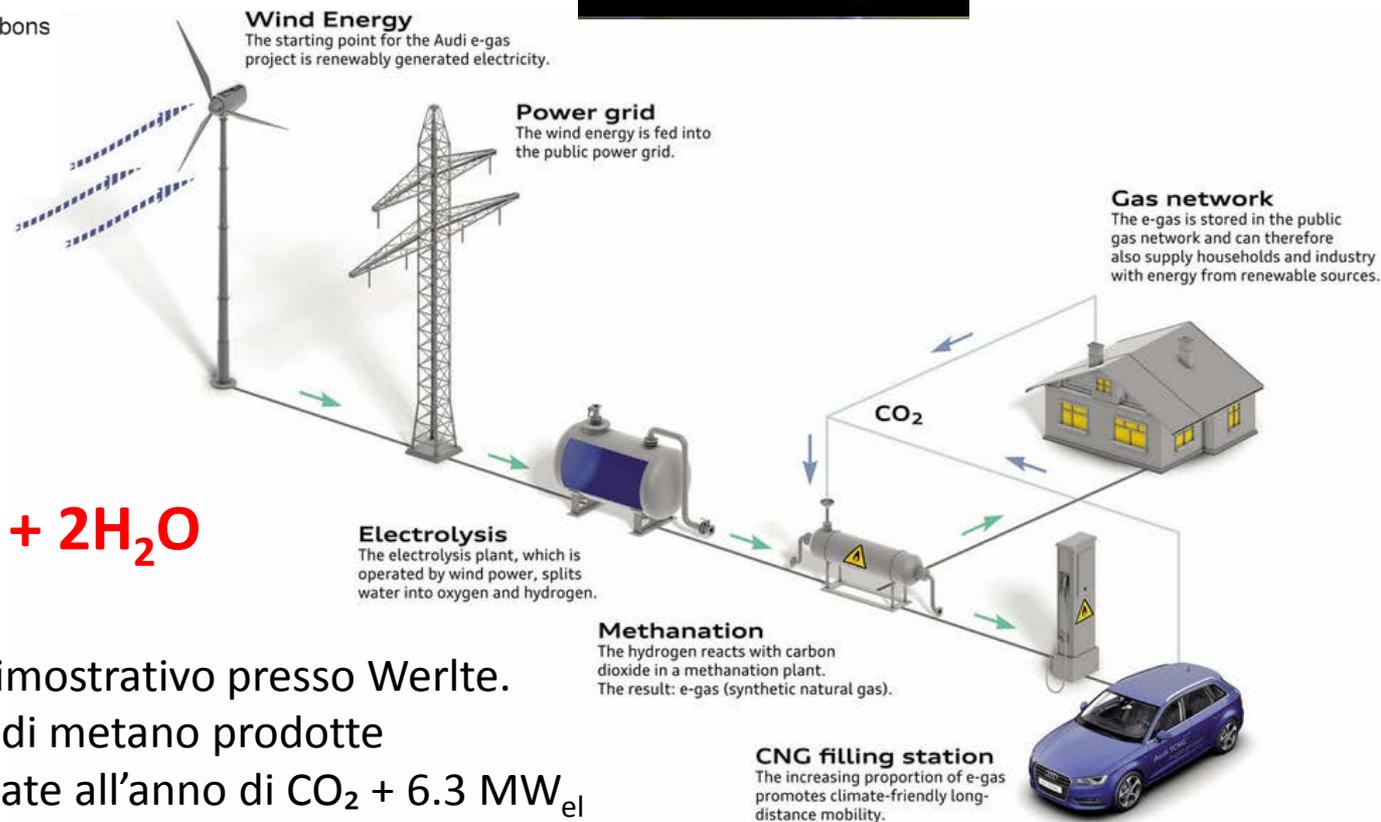
Martinelli et al.,  
*Catal. Today* 228 (2014) 77

# Case study 2: produzione di metano da CO<sub>2</sub>



Dal 06/2013: Impianto dimostrativo presso Werlte.  
 1000 tonnellate all'anno di metano prodotte  
 a partire da 2800 tonnellate all'anno di CO<sub>2</sub> + 6.3 MW<sub>el</sub>  
 (Audi + ETOGAS (ex Solarfuel) + MAN)

## Audi e-gas



[www.audi.com](http://www.audi.com)

# Case study 2: *produzione di metano da CO<sub>2</sub>*



Electrolyzer hall



One of three 2MW<sub>el</sub> electrolyzers



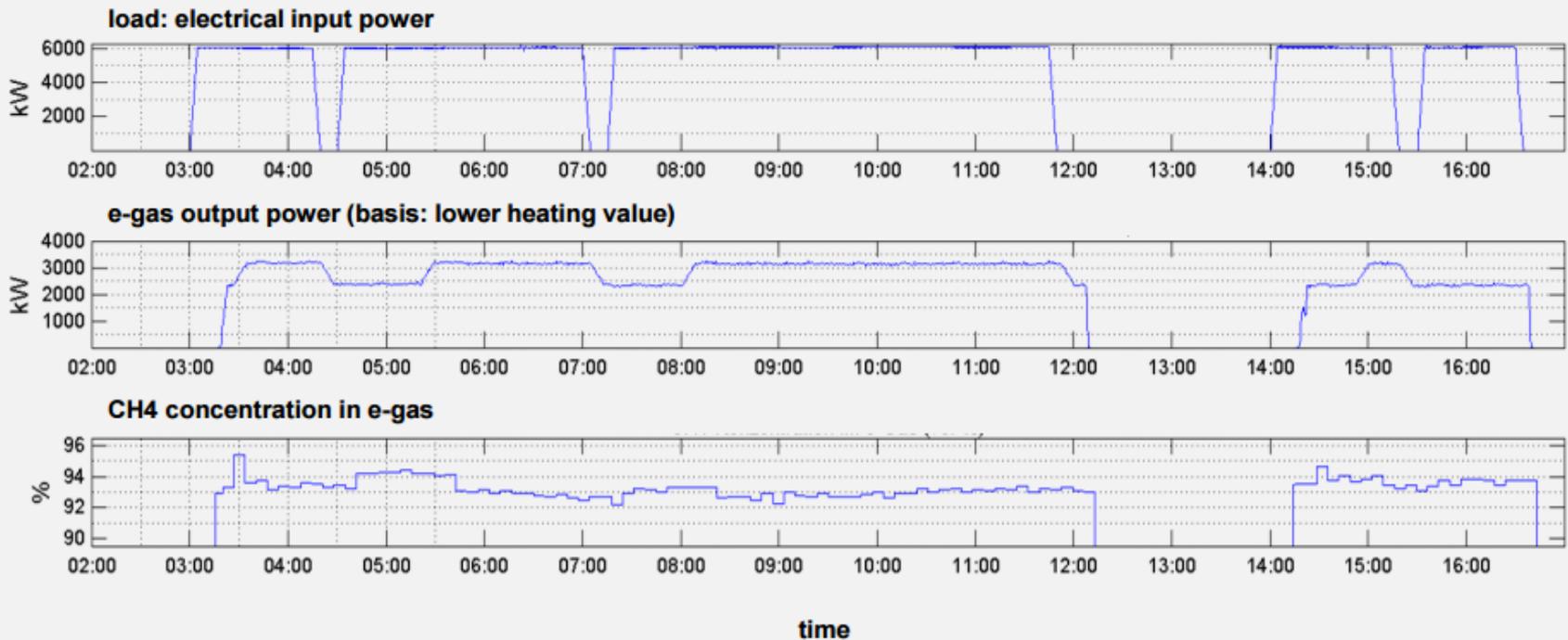
Methanation reactor

Source: ETOGAS, Audi

**ETOGAS**  
smart energy conversion

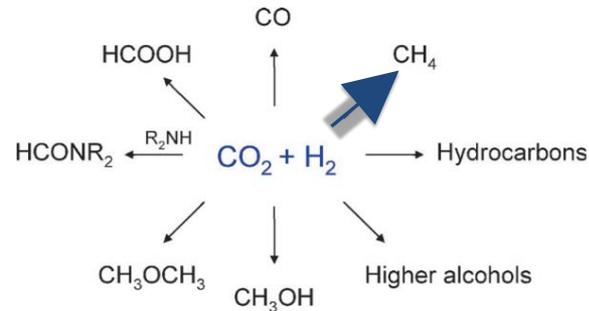
# Case study 2: *produzione di metano da CO<sub>2</sub>*

L'impianto utilizza energia elettrica solo quando ve n'è un eccesso disponibile in rete!



Source: ETOGAS

# Case study 2: *produzione di metano da CO<sub>2</sub>*



**POLITECNICO**  
MILANO 1863



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,  
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

La reazione di metanazione di CO<sub>2</sub> è estremamente esotermica

$$(\Delta H^0_R \sim -170 \text{ kJ/mol}_{\text{CH}_4});$$

Alcuni catalizzatori si disattivano in presenza di alte concentrazioni di acqua.



I reattori commercialmente disponibili lavorano a basse conversioni di CO<sub>2</sub> per passaggio.

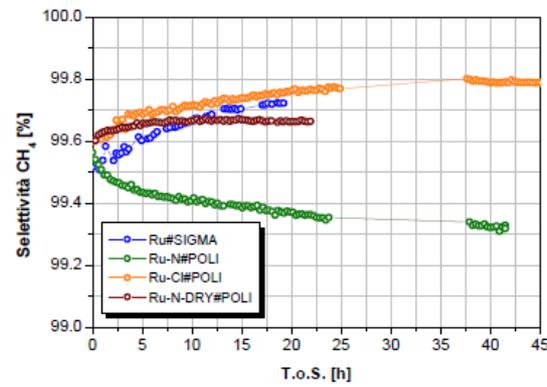
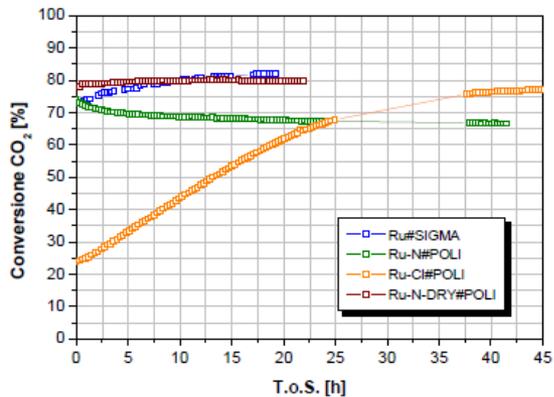
**E' possibile convertire la CO<sub>2</sub> in metano in un singolo reattore (*one-pot*) che lavori ad elevate conversioni?**

# Case study 2: *produzione di metano da CO<sub>2</sub>*

(i) Screening di catalizzatori commerciali:

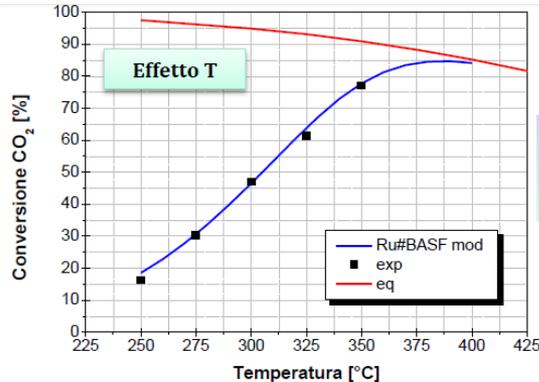


(ii) Preparazione di catalizzatori innovativi:



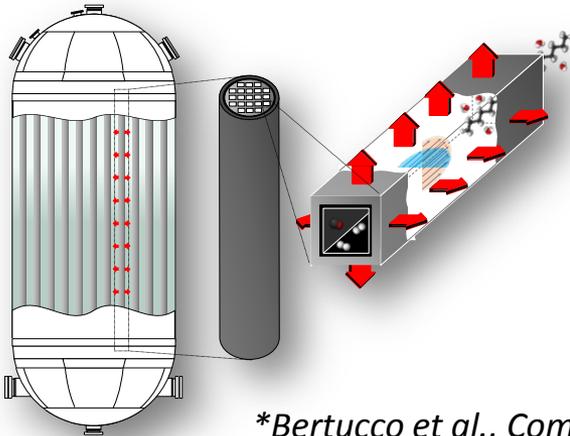
# Case study 2: produzione di metano da CO<sub>2</sub>

## (iii) Sviluppo di modelli cinetici:



$$r_{CO_2} = k_f^n \left\{ [P_{CO_2}]^n [P_{H_2}]^{4n} - \frac{[P_{CH_4}]^n [P_{H_2O}]^{2n}}{(K_e(T))^n} \right\}$$

## (iv) Design di reattori innovativi\*:



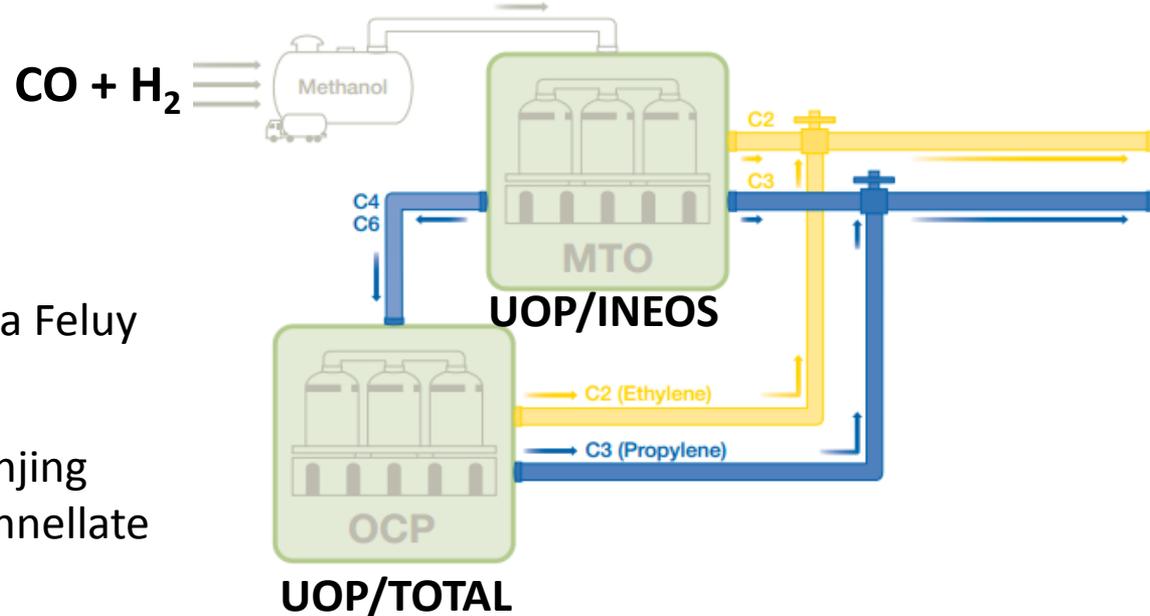
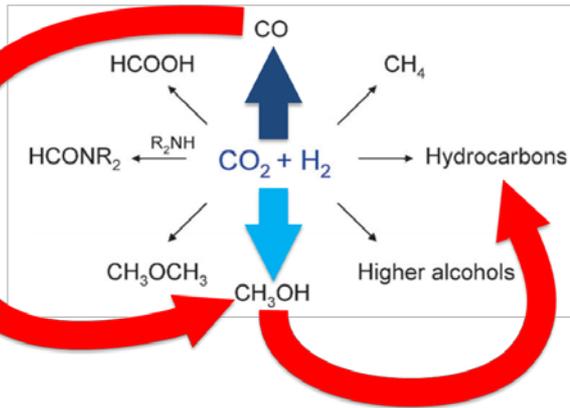
L'impiego di reattori strutturati ad elevata conducibilità consente di sviluppare processi singolo reattore ad elevate conversioni.

\*Bertucco et al., *Comp. Aided Chem. Eng.* 28 (2010) 691



# Case study 3:

## *produzione di olefine leggere da CO (processo a 2 stadi)*

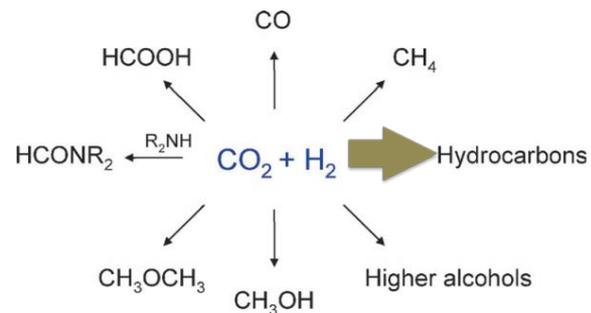


Concetto dimostrato sulla scala pilota a Feluy (Belgio)

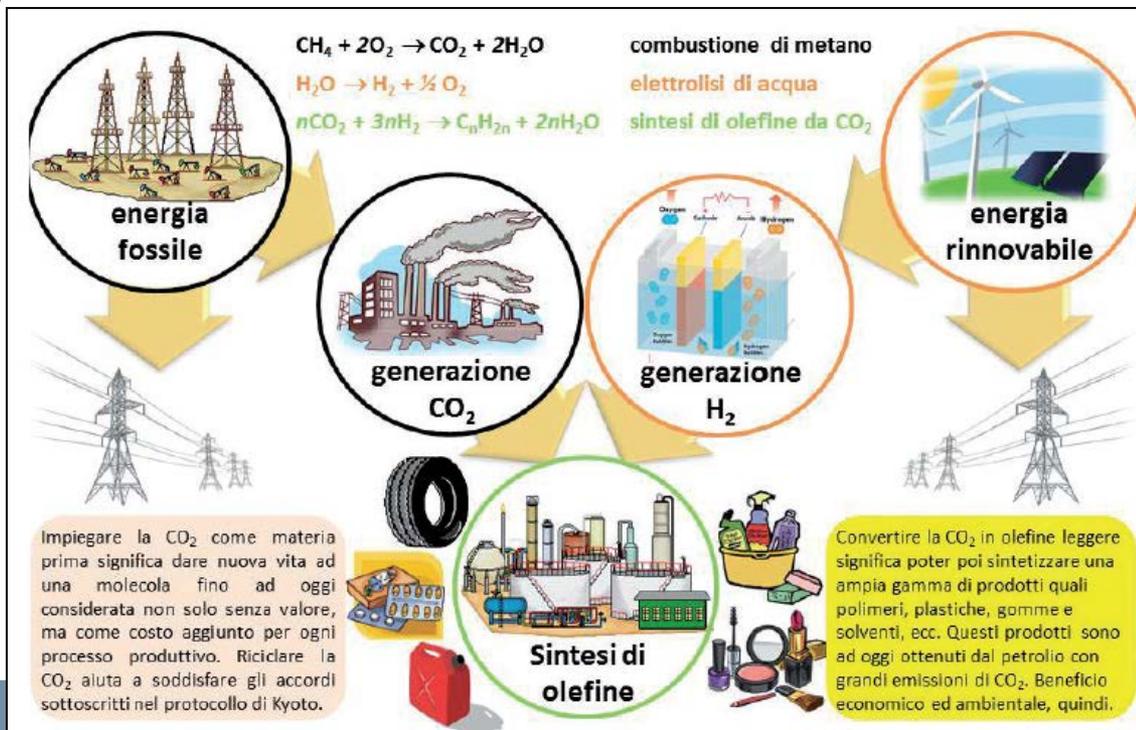
Dal 2013: Impianto commerciale a Nanjing (Cina) con una capacità di 300'000 tonnellate all'anno di etilene e propilene.

Sono in costruzione altri impianti, con capacità fino a 833'000 tonnellate all'anno.

# Case study 3: produzione di olefine leggere da CO<sub>2</sub> (anziché CO) in singolo stadio



**POLITECNICO**  
MILANO 1863



## RICERCA SCIENTIFICA

### Accordo tra Maire e Politecnico Milano

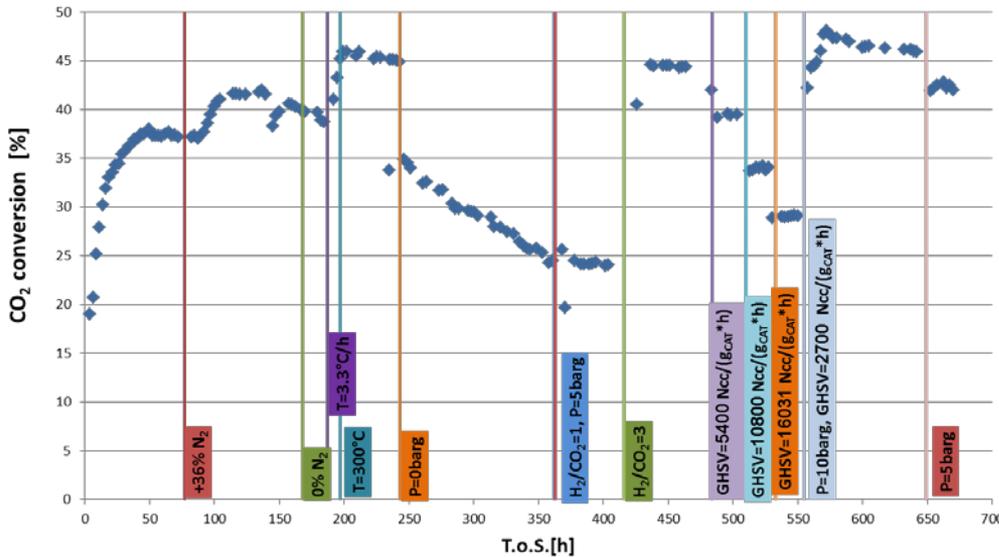
Accordo quadro di collaborazione scientifica tra il gruppo Maire Tecnimont e il Politecnico di Milano nel campo della *breakthrough innovation*, innovazione radicale. Obiettivo della collaborazione è ampliare il portafoglio di tecnologie proprietarie del gruppo Maire Tecnimont nei settori oil&gas, petrolchimico, fertilizzanti ed energia. L'iniziativa riguarderà in una prima fase le nuove tecnologie per il miglioramento dell'efficienza dei fertilizzanti (urea) e per il recupero e la conversione di CO<sub>2</sub>.

da: Il Sole 24 Ore  
del 07/02/2013

da: Impiantistica  
vol. 3 (2014)

# Case study 3: *produzione di olefine leggere da CO<sub>2</sub> (anziché CO) in singolo stadio*

(i) Replicato (e verificato) i processi stato dell'arte (brevetto US 5,140,049 di Exxon, 1992)



(ii) Identificata una criticità associata alla pericolosità della procedura di preparazione del catalizzatore riportata nel brevetto.

# Case study 3:

## *produzione di olefine leggere da CO<sub>2</sub> (anziché CO) in singolo stadio*

**(iii)** Messo a punto un catalizzatore più semplice di quello proposto da Exxon, preparabile in maniera sicura, e con le medesime performances catalitiche.

**(iv)** Identificato le condizioni di processo ottimali, in grado di garantire una produttività fino a 4 volte superiore a quella rivendicata nel brevetto Exxon

**(v)** Compreso il meccanismo di reazione:  
 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} \rightarrow -\text{CH}_2- \rightarrow \text{polimerizzazione}$



**Proposto un processo catalitico one-pot per la conversione di CO<sub>2</sub> in olefine leggere**

# Conclusioni

- «**Riciclare**» la  $\text{CO}_2$  è una **necessità** primaria, ma al tempo stesso un'**opportunità** per la valorizzazione dell'energia elettrica in eccesso.
- Selezionando appropriati catalizzatori, in presenza di energia in eccesso, o di idrogeno rinnovabile, è **possibile riciclare la  $\text{CO}_2$  mediante processi di idrogenazione catalitica «one-pot»**.
- La scelta del catalizzatore (es: fase attiva) e delle condizioni di processo consente di **orientare la selettività della reazione**.
- La comprensione dei meccanismi di reazione e del ruolo del catalizzatore consente **di ottimizzare le prestazioni** del processo catalitico.
- Il design di reattori innovativi consente **l'intensificazione di processo**.

# Ringraziamenti

- Ordine degli Ingegneri della Provincia di Milano;
- AIS, Associazione Italiana Strumentisti / ISA Italy Section;
- mcT Petrolchimico (EIOM);
- dott.ssa Regina Meloni e dott. Carlo Perottoni (Saipem);
- Eni (Dr. S. Rossini, Dr. R. Zennaro)
- ENEA (Ing. C. Bassano, Ing. P. Deiana, Ing. S. Giammartini)
- Maire-Tecnimont / Stamicarbon (Ing. B. Picutti)
- Personale del Laboratorio di Catalisi e Processi Catalitici (LCCP) del Politecnico di Milano, ed in particolare prof. Pio Forzatti, Dr. Michela Martinelli, Ing. Leonardo Falbo.



**POLITECNICO**  
MILANO 1863

[carlo.visconti@polimi.it](mailto:carlo.visconti@polimi.it)

*Politecnico di Milano, Dipartimento di Energia  
LCCP – Laboratorio di Catalisi e Processi Catalitici  
Via La Masa 34, 20156 - Milano, Italy*