Carlo Giorgio Visconti, Pio Forzatti,
Luca Lietti, Enrico Tronconi
Dipartimento di Energia
Politecnico di Milano
Roberto Zennaro
Divisione Exploration&Production
Eni SpA, San Donato Milanese (MI)
Stefano Rossini
Divisione Refining&Marketing
Eni SpA, San Donato Milanese (MI)
pio.forzatti@polimi.it

SINTESI DI FISCHER-TROPSCH SU CATALIZZATORI Co/Al_2O_3

Da dieci anni il Politecnico di Milano ed Eni SpA hanno instaurato un rapporto di collaborazione volto allo studio di aspetti fondamentali ed applicati relativi al processo Fischer-Tropsch. In questo lavoro è riportata una rassegna dei principali problemi affrontati nell'ambito di questa collaborazione.

Nell'ultimo decennio l'interesse del mondo industriale per i processi *GtL, CtL* e *BtL* (*Gas, Coal* e *Biomasses to Liquids*), in grado di convertire gas naturale, carbone o biomasse in idrocarburi liquidi, è cresciuto in modo significativo, tanto da rendere l'industrializzazione di questi processi uno degli obiettivi primari delle principali compagnie petrolifere.

A livello tecnologico, i processi *XtL* (*X=G,C,B*) prevedono la conversione della materia prima carboniosa in gas di sintesi, seguita dalla sua trasformazione nei prodotti idrocarburici desiderati. Questo secondo passaggio prende il nome di *Fischer-Tropsch Synthesis* (FTS) e, pur essendo responsabile di una frazione minoritaria dei costi di esercizio dei processi *XtL* (circa il 30%), rappresenta l'operazione tecnologicamente più complessa.

Dal 1998 il Politecnico di Milano ed Eni SpA hanno instaurato un rapporto di collaborazione volto allo studio di aspetti fondamentali ed applicati relativi al processo Fischer-Tropsch. Nel presente contributo verrà fatta una rassegna dei principali aspetti affrontati nell'ambito di questa collaborazione.

La sintesi di Fischer-Tropsch, aspetti generali

La sintesi di Fischer-Tropsch è un processo catalitico fortemente esotermico, schematizzabile con la stechiometria:

$$n\mathrm{CO} + 2n\mathrm{H_2} \rightarrow -(\mathrm{CH_2})_n- + n\mathrm{H_2O} \quad n: 1\rightarrow 100 \quad \Delta H^{0R} = -165\ \mathrm{kJ\cdot mol_{CO}^{-1}}$$

I principali prodotti di reazione sono acqua e idrocarburi; l'obiettivo industriale è quello di massimizzare la resa a prodotti idrocarburici saturi C_{25+}. I catalizzatori impiegati industrialmente sono a base di ferro o cobalto: i primi, attivi a temperature di oltre 300 °C, sono relativamente poco costosi, ma sono caratterizzati da una marcata selettività a prodotti leggeri. Inoltre, essi portano a quantità significative di composti ossigenati (alcoli e acidi) e sono attivi nella reazione di *water gas shift*. Per questo essi vengono generalmente impiegati per convertire gas di sintesi a basso rapporto H_2/CO. I catalizzatori a base di cobalto, sicuramente più costosi, sono invece attivi a temperature minori, attorno ai 230 °C,

Articolo presentato al seminario "Verso la bioraffineria, carburanti e materie prime da fonti rinnovabili", dedicato al prof. Ferruccio Trifirò in occasione del suo 70° compleanno e al suo grande contributo nello sviluppo della catalisi eterogenea e della chimica industriale - Milano, 19 novembre 2008.

danno prodotti con peso molecolare medio maggiore, e sono caratterizzati da basse selettività a ossigenati (prevalentemente alcoli). Per queste ragioni, la tendenza attuale è quella di preferire i sistemi al cobalto a quello al ferro in tutti i casi in cui il rapporto H_2/CO nel gas di sintesi disponibile lo permette, ovvero tutte le volte che questo rapporto è vicino al valore stechiometrico.

Operando nelle condizioni richieste dai catalizzatori a base di cobalto, il sistema è trifasico (il catalizzatore è solido, i reagenti e parte dei prodotti gassosi, altri prodotti sono invece liquidi) e il processo è condotto industrialmente in reattori *slurry* o in unità multitubolari a letto fisso con refrigerazione esterna.

I reattori di laboratorio

A livello di laboratorio il processo viene condotto in microreattori tubolari a letto fisso o in reattori *slurry*. Nei primi, il catalizzatore è immobilizzato all'interno di un tubo di reazione e i prodotti liquidi della reazione percolano lungo il letto catalitico; i secondi, al contrario, contengono il catalizzatore disperso nella miscela reagente e vengono mantenuti miscelati da un agitatore.

In un sistema di reazione trifasico come quello tipico della FTS, intrinsecamente lento a raggiungere condizioni di stazionarietà, il tempo di messa a regime a seguito di un cambio di condizione operativa rappresenta un aspetto importante per la scelta del reattore di laboratorio da impiegare: tanto più questo tempo è breve, tanto più veloce sarà infatti la raccolta di dati sperimentali.

Con l'obiettivo di razionalizzare il tempo necessario per un completo ricambio della fase liquida in reattori *slurry* e confrontare questo tempo con quello necessario al raggiungimento delle condizioni stazionarie in uscita da un reattore a letto fisso, alcuni degli autori si sono occupati dello studio dell'evoluzione temporale dei prodotti scaricati da queste due tipologie reattoristiche a seguito di un cambio di condizione operativa [1].

Tale studio ha permesso di definire un modello matematico semplice ed

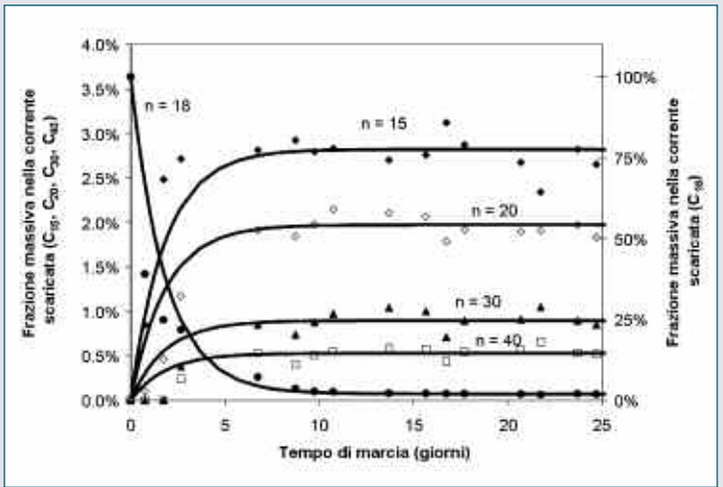


Fig. 1 - Evoluzione temporale della frazione molare delle paraffine C15, C18, C20, C30, C40 nei prodotti scaricati da un reattore slurry, pieno, al tempo 0, di $C_{18}H_{40}$. I punti rappresentano i dati sperimentali, le linee i valori calcolati (T=493 K, P=2 MPa, H_2/CO=2 mol/mol, GHSV=2.000 $cm^3(STP)\cdot h^{-1}\cdot cat^{-1}$, W_{cat}=45 g, W^0_{C18}=255 g, catalizzatore 14.2 wt% Co/Al_2O_3)

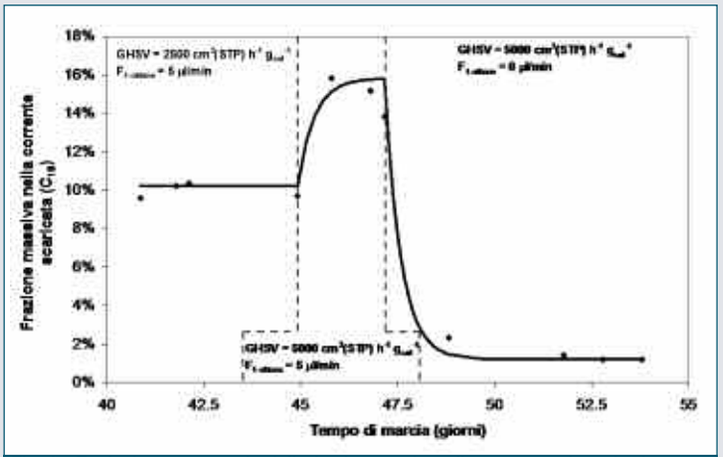


Fig. 2 - Evoluzione temporale della frazione molare di 1-ottene nei prodotti scaricati da un reattore a letto fisso, a seguito di un duplice cambio di condizione operativa. I punti rappresentano i dati sperimentali, le linee i valori calcolati. (T=493 K, P=2 MPa, H_2/CO=2 mol/mol, W_{cat}=3 g, catalizzatore 14.2 wt% Co/Al_2O_3)

efficace per stimare il tempo necessario per il completo ricambio della fase liquida in reattore *slurry* (Fig. 1). Lo stesso modello è stato poi applicato con successo alla descrizione di dati raccolti in uscita da un reattore a letto fisso (Fig. 2). Ciò ha dimostrato che la velocità di raggiungimento di condizioni stazionarie nella composizione dei prodotti in uscita da un reattore *slurry* è minore rispetto ai reattori a letto fisso. Questo fatto è stato spiegato a livello pratico considerando che nei reattori *slurry* si ha, rispetto ai reattori a letto fisso, un rapporto più elevato tra la quantità di liquido "da sostituire" contenuta entro il reattore e la produttività oraria totale di fase condensata. È stato dunque possibile concludere che i reattori *slurry* sono meno adatti alla raccolta di dati in laboratorio, qualora sia necessario cambiare spesso le condizioni operative e si desideri analizzare l'intero spettro dei prodotti di reazione.

Il meccanismo di reazione

Il meccanismo di reazione è uno degli aspetti fondamentali più dibattuti della FTS [2, 3]. Nel tentativo di fornire nuove informazioni circa alcuni dei passaggi chiave coinvolti nel processo, sono state condotte presso i nostri laboratori prove di arricchimento chimico durante le quali diverse molecole sono state aggiunte alla miscela di CO e H_2 alimentata ad un reattore a letto fisso operante con un catalizzatore a base di cobalto, ed è stato valutato l'effetto di tale aggiunta sulla produttività dei diversi prodotti di reazione [4].

Nel caso di co-alimentazione di paraffine e alcoli non sono stati osservati effetti di rilievo sulle produttività: le molecole alimentate escono inalterate dal reattore, il che ha indicato che tali specie sono prodotti terminali della sintesi. L'aggiunta di α-olefine, al contrario, ha indotto un netto aumento della produttività delle corrispondenti paraffine e dell'alcool ad un atomo di carbonio in più e la crescita, seppur modesta, della produttività di tutti i prodotti a peso molecolare maggiore rispetto alla specie addizionata. Il rapporto olefina/paraffina nei prodotti non è risultato invece influenzato dalla presenza delle molecole coalimentate. Ciò suggerisce che le α-olefine siano coinvolte in reazioni di idrogenazione a dare le

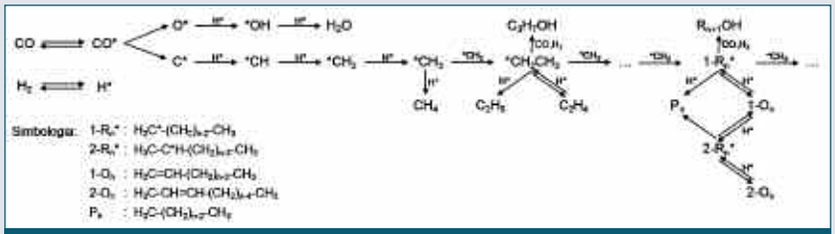


Fig. 3 - Meccanismo di reazione proposto

corrispondenti paraffine, di idroformilazione a dare gli alcoli con un numero di atomi di carbonio maggiore di uno e di incorporazione nel meccanismo di crescita di catena a dare idrocarburi a maggior peso molecolare. Nel caso dell'aggiunta di α-olefine C_{4+} è stata anche riscontrata la formazione di olefine interne, il che suggerisce la possibilità di avere reazioni di isomerizzazione dell'α-olefina. Per chiarire questo aspetto è stata investigata la reattività di olefine interne: è emerso così che tali specie sono meno reattive rispetto alle α-olefine e che la principale reazione in cui tale specie sono coinvolte come reagente è l'idrogenazione alla corrispondente paraffina. Sulla base dei risultati così raccolti e dell'analisi dei dati di letteratura è stato proposto uno schema meccanicistico in grado di spiegare la formazione di tutti i prodotti di reazione identificati a partire da CO e H_2 (Fig. 3) [5, 6].

La cinetica

La cinetica dettagliata del processo FT è stata studiata estensivamente a partire dagli anni Cinquanta ed è tuttora oggetto di indagine. Il maggiore problema associato allo sviluppo di un modello cinetico completo per questo processo, infatti, è la complessità del meccanismo di reazione, che coinvolge oltre 200 specie differenti con diversa natura chimica, presenti nel sistema come reagenti, intermedi o prodotti di reazione.

Uno degli approcci riportati in letteratura si basa sul *lumping* di gruppi di atti reattivi elementari in un numero limitato di reazioni molecolari, scritte in maniera tale da render conto della formazione delle maggiori famiglie di prodotti FT (paraffine, olefine ed alcoli) a partire da CO e H_2 [7]. In questo modo le equazioni cinetiche coinvolte nel modello sono funzione solo di grandezze osservabili, ovvero la temperatura e le pressioni parziali di CO e H_2.

La carenza di informazioni relative alla distribuzione dei prodotti dei modelli *lumped* ha indotto storicamente lo sviluppo di modelli "complementari", in grado di descrivere la distribuzione dei prodotti indipendentemente dalla conversione dei reagenti. Tali modelli, spesso basati su parametri empirici, si sono rivelati funzionali in molte situazioni, in quanto hanno permesso la stima della selettività del processo senza richiedere la conoscenza del meccanismo di reazione. Esiste tuttavia un limite di natura teorica legato allo sviluppo e all'impiego di modelli siffatti: essi sono teoricamente giustificati se e solo se la conversione dei reagenti non influisce sulla selettività del processo, il che è stato dimostrato essere inconsistente con la realtà [6]. Per superare questi limiti una parte significativa del rapporto di collaborazione tra il Politecnico di Milano ed Eni SpA è stata volta allo sviluppo di un modello cinetico dettagliato, in grado di prevedere contemporaneamente la conversione dei reagenti e la selettività dei prodotti di reazione sulla base delle condizioni operative [6, 8, 9].

A tal fine è stato sfruttato il meccanismo di reazione proposto in precedenza, opportunamente semplificato rimuovendo le reazioni minori coinvolte nel processo (isomerizzazioni e idroformilazioni). A ciascun passaggio coinvolto nel processo è stata assegnata una legge cinetica elementare o una costante di equilibrio (Schema 1) e il valore numerico dei parametri coinvolti nelle equazioni così ottenute è stato stimato sulla base di dati sperimentali, raccolti investigando l'effetto delle condizioni operative su attività e selettività del catalizzatore impiegato.

Tale modello è in grado oggi di descrivere contemporaneamente la conversione dei reagenti (Fig. 4a) e la selettività del processo in termini di paraffine e olefine con un numero di atomi di carbonio compreso fra 1 e 49 (Fig. 4b).

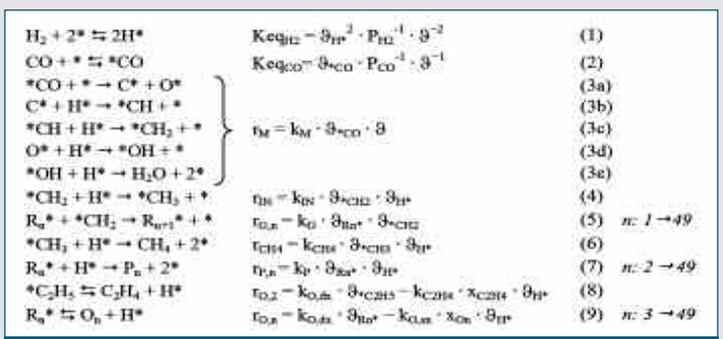
Il modello cinetico è stato inoltre applicato con successo alla simulazione di dati sperimentali raccolti operando col medesimo catalizzatore in un reattore *slurry* [9].

Effetto della presenza di CO_2 in alimentazione

In alcuni casi industriali, la CO_2 è, o potrebbe essere, un componente significativo della carica alimentata ai reattori FT. È il caso, ad esempio, degli impianti che impiegano gas di sintesi prodotto attraverso l'ossidazione parziale o lo *steam reforming* di gas naturale, attraverso la gassificazione di biomasse o il caso di impianti funzionanti con riciclo della fase gas [10]. È di interesse, pertanto, analizzare quale sia la reattività di questa specie nel processo FT.

Con lo scopo di chiarire tale aspetto su catalizzatori a base di cobalto, nei nostri laboratori è stata svolta un'indagine in cui è stato analizzato l'effetto della presenza di anidride carbonica su conversione del CO e selettività del processo [11]. Al fine di identificare la natura delle specie superficiali coinvolte, inoltre, tale studio è stato accoppiato con un'indagine spettroscopica FTIR dell'adsorbimento reattivo di CO e CO_2.

I test di attività catalitica hanno dimostrato che, quando alimentati separatamente, il monossido ed



Schema 1 - Meccanismo di reazione e schema cinetico proposti (ϑ=frazione di siti liberi; ϑ_i*= frazione di siti coperti dalla specie i, x_{On} solubilità dell'olefina n nella fase liquida che circonda i pellets catalitici e ne riempie i pori)

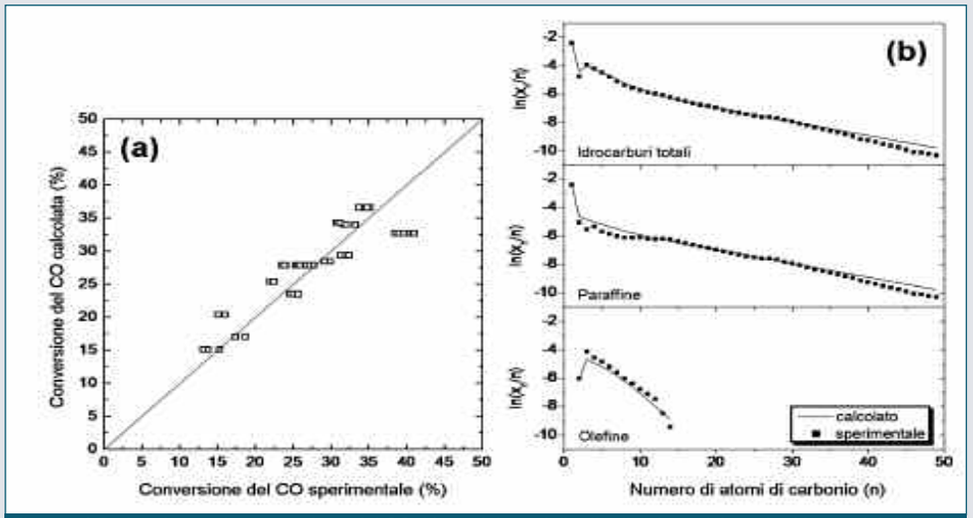


Fig. 4 - a) Parity plot per la conversione del CO; b) previsione della distribuzione dei prodotti in termini di idrocarburi totali, paraffine ed olefine. I punti rappresentano i dati sperimentali, le linee i valori calcolati

il biossido di carbonio sono idrogenati, con il processo di idrogenazione della CO_2 che procede nettamente più velocemente di quello del CO. La selettività dei due processi, tuttavia, è completamente diversa, con oltre il 90% dei prodotti rappresentati dal metano nel caso dell'idrogenazione della CO_2 (Fig. 5).

Nessuna evidenza è stata invece riscontrata relativamente al coinvolgimento di specie chimiche differenti nei due processi, il che suggerisce che i prodotti di reazione osservati derivino dallo stesso intermedio di reazione. A tale riguardo va sottolineato che nel caso dei test catalitici di idrogenazione della CO_2 non è stato identificato CO tra i prodotti di reazione; nelle prove IR, tuttavia, CO è stato identificato sulla superficie del catalizzatore. Ciò induce a ritenere che l'idrogenazione della CO_2 coinvolga la formazione di CO e che questo, una volta formatosi, reagisca velocemente con l'idrogeno presente, così che la sua concentrazione in uscita dal reattore è inferiore al limite strumentale di rilevabilità.

Sulla base di queste evidenze, è stato proposto che la minore capacità di adsorbimento della CO_2 rispetto al CO, consenta, nel caso di idrogenazione della CO_2, un maggiore adsorbimento (e dissociazione) dell'idrogeno sulla superficie catalitica, il che favorirebbe tutte le reazioni di idrogenazione, inibendo da un lato la crescita di catena e favorendo, dall'altro, la conversione della CO_2 e l'idrogenazione delle olefine a paraffine.

In presenza di CO, la CO_2 si è rivelata invece non reattiva: l'effetto registrato in questo caso è stato correlato alla competizione di CO e CO_2 per l'adsorbimento sui siti catalitici. I test IR hanno dimostrato che CO si coordina così fortemente sui siti cataliticamente attivi che la CO_2 non può essere adsorbita.

Ciò ha permesso di concludere che l'eventuale presenza di CO_2 nel gas di sintesi alimentato ai reattori industriali FT è da considerarsi al pari della presenza di un componente inerte.

Avvelenamento da zolfo del catalizzatore

È generalmente riconosciuto che i composti solforati contenuti nel gas di sintesi agiscono come veleni per i catalizzatori impiegati nella sintesi di Fischer-Tropsch [12, 13]. In letteratura, tuttavia, vi sono pochi studi relativi all'effetto dello zolfo su catalizzatori FT a base di cobalto con risultati peraltro contraddittori.

Con lo scopo di approfondire questo aspetto, nei nostri laboratori è stato condotto uno studio sistematico del fenomeno, facendo uso di sistemi catalitici a base di cobalto avvelenati *ex-situ* per impregnazione con solfuro d'ammonio [14].

Nel range di zolfo investigato (100-2.000 ppm), la presenza di zolfo non induce apprezzabili variazioni della morfologia del sistema; al contrario, questa induce una sostanziale modifica della riducibilità del cobalto. In particolare, i catalizzatori solforati sottoposti a TPR hanno mostrato una modesta diminuzione del picco di riduzione rispetto al campione non solforato. Tale effetto è stato attribuito alla formazione di solfuri di cobalto, specie cataliticamente non attive, stabili nelle condizioni adottate per la riduzione dei sistemi non avvelenati.

La capacità idrogenante dei sistemi solforati è stata analizzata mediante l'uso di una reazione modello, l'idrogenazione del propilene a propano. Tale studio ha permesso di osservare una marcata perdita di attività idrogenante per i sistemi con maggiori carichi di zolfo.

Lo studio dell'effetto dello zolfo sulla reattività FT del catalizzatore impiegato ha permesso invece di evidenziare che la presenza di questa specie ha effetti marcati sia sull'attività che sulla selettività del processo. In particolare, l'attività del catalizzatore viene soppressa progressivamente all'aumentare del tenore di zolfo deposto sul catalizzatore; allo stesso modo la selettività ad idrocarburi pesanti cala nettamente in presenza di questo veleno, e allo stesso tempo aumentano le selettività di metano e CO_2. Tali effetti sono però strettamente correlati al tenore di zolfo presente sul catalizzatore: se questo è minore di 100

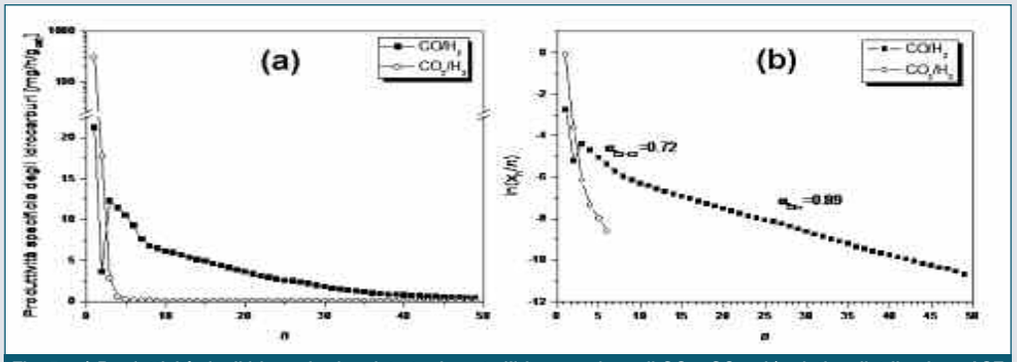


Fig. 5 - a) Produttività degli idrocarburi registrata durante l'idrogenazione di CO e CO_2 e b) relativa distribuzione ASF

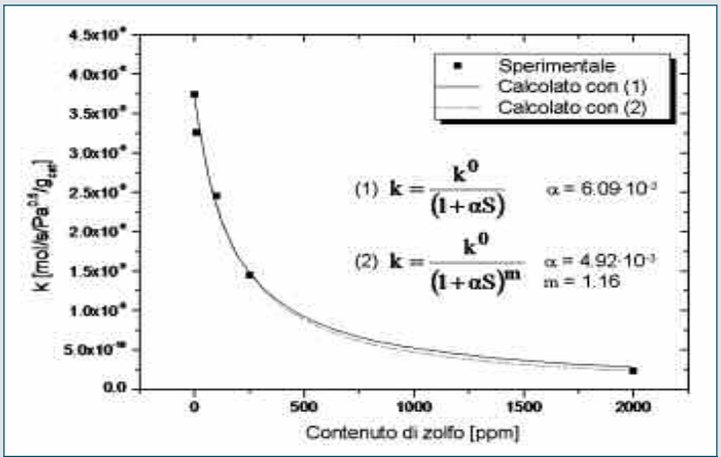


Fig. 6 - Andamento della costante cinetica in funzione del tenore di zolfo deposto sul catalizzatore - dati sperimentali e fitting con due delle leggi di disattivazione adottate. I punti rappresentano i dati sperimentali, le linee i valori calcolati

ppm, la conversione dei reagenti subisce un calo, ma non la distribuzione dei prodotti; al di sopra di questo limite, al contrario, anche la selettività del processo è modificata. In particolare si osserva una crescita della selettività a leggeri. Ciò è stato associato alla capacità dello zolfo di alterare, in funzione della sua concentrazione, una o entrambe le funzioni catalitiche presenti sui catalizzatori a base di cobalto, ovvero la funzione catalitica responsabile della crescita di catena e quella responsabile dell'idrogenazione del CO.

Alternativamente, è stato suggerito che, al fine di garantire la crescita di catena durante la FTS, debbano essere presenti un numero minimo di siti catalitici adiacenti. La conversione del CO, al contrario, procederebbe anche su siti catalitici isolati. In linea con questa teoria gli effetti osservati sono stati spiegati ipotizzando che, a bassi tenori di zolfo, l'effetto "diluente" connesso con l'assorbimento dello zolfo nel mezzo di siti catalitici adiacenti non sia sufficiente a bloccare il fenomeno di crescita di catena, ma al contrario sia in grado di ridurre la conversione del CO, in quanto responsabile del blocco selettivo di alcuni siti catalitici. Per tenori elevati, invece, anche la crescita di catena sarebbe impedita, non venendosi più a trovare siti adiacenti in grado di catalizzare il processo.

Sulla base dei dati raccolti è stato infine sviluppato un modello cinetico di disattivazione, in grado di descrivere la perdita di attività del sistema in funzione del tenore di zolfo deposto sul catalizzatore: è emerso così che la disattivazione da zolfo sul sistema catalitico analizzato è descrivibile in maniera fedele impiegando leggi di disattivazione che prevedono un avvelenamento selettivo dei sistemi catalitici (Fig. 6) [14].

Sviluppi futuri

Numerosi aspetti rimangono ancora aperti relativamente al processo FT. Tra questi, due sono oggi di particolare interesse in vista dell'applicazione del processo FT a fonti "non convenzionali".

Il primo di essi è lo sviluppo di reattori industriali compatti, ad elevata produttività, che possano essere temporaneamente applicati, ad esempio, allo sfruttamento *in-situ* di campi gas di piccole dimensioni per poi essere trasportati su nuovi campi.

Il secondo è lo sfruttamento di biomasse come fonte da cui produrre il syngas da impiegare nel processo Fischer-Tropsch. Ciò consentirebbe di ottenere combustibili tradizionali a partire da una fonte rinnovabile, garantendo la possibilità di alleggerire la richiesta di combustibili fossili senza dover ricorrere alla modifica del parco vetture esistente e del sistema di distribuzione dei combustibili.

La collaborazione Politecnico di Milano - Eni SpA è stata recentemente estesa per affrontare anche queste tematiche.

Bibliografia

[1] D. Pinna *et al., J. Catal.,* 2003, **214,** 251.
[2] R.B. Anderson, The Fischer Tropsch Synthesis, Academic Press, Inc., 1984.
[3] H.H. Storch, N. Golumbic, R.B. Anderson, The Fischer-Tropsch and related synthesis, John Wiley & Sons, Inc., 1951
[4] F. Fiore *et al., Stud. Surf. Sci. Catal.,* 2004, **147,** 289.
[5] D. Pinna *et al., La rivista dei combustibili e dell'industria chimica,* 2002, **56**(2), 69.
[6] C.G. Visconti *et al., Chem. Eng. Sci.,* 2007, **62,** 5338.
[7] A.V. Kravtsov *et al., React. Kinet. Catal. Lett.,* 1988, **36,** 201.
[8] C.G. Visconti *et al.,* 14th International Congress on Catalysis, Seoul (Korea), 13-18 luglio 2008.
[9] C.G. Visconti, Z. Ballova, E. Tronconi, L. Lietti, R. Zennaro, P. Forzatti, Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis, B.H. Davis, M.L. Occelli (Eds.), Taylor & Francis, cap. 16.
[10] T. Riedel, G. Schaub, *Top. Catal.,* 2003, **26,** 145.
[11] C.G. Visconti *et al., Appl. Catal. A: General,* 2009, **355**, 61.
[12] M.E. Dry, *Catal. Today,* 2001, **71,** 227.
[13] H.G. Stenger, C.N. Satterfield, *Ind. Eng. Chem. Proc. DD.,* 1985, **24,** 415.
[14] C.G. Visconti *et al., Appl. Catal. A: General,* 2007, **330,** 49.

ABSTRACT

Fischer-Tropsch Synthesis on Co/Al_2O_3 catalysts

In the last decade, the Fischer-Tropsch synthesis, the catalytic conversion of synthesis gas into hydrocarbons, has received great attention as a powerful way of converting natural gas, coal and biomasses to liquid hydrocarbons. Since 1998 Politecnico di Milano and Eni SpA work together to study some of the fundamental aspects of this process, like the mechanism, the kinetics, the catalysts and the reactors. A review of the main results obtained within this cooperation is reported in this work.