



DECARBONIZZARE CON GLI *E-FUELS*

La decarbonizzazione dei processi di conversione dell'energia riveste un ruolo chiave per contrastare i cambiamenti climatici. In questo articolo, attraverso un caso studio, vengono discusse le principali sfide tecnologiche e le principali opportunità associate all'industrializzazione di processi decarbonizzati, a partire dallo sviluppo di nuovi catalizzatori, processi e reattori catalitici compatti e flessibili.

Le ragioni per le quali è urgente decarbonizzare la nostra economia sono note e gli eventi climatici estremi dei quali il nostro Paese è stato vittima anche recentemente ci ricordano con forza che il tempo a disposizione per intervenire è sempre più limitato. Ma quali settori decarbonizzare in modo prioritario? I dati disponibili risalenti al periodo pre-pandemico [1] ci dicono che le emissioni di gas serra provengono per circa il 75% dai processi di conversione dell'energia (Fig. 1): è dunque evidente che la decarbonizzazione debba partire proprio da questo settore.

Delle emissioni di gas serra derivanti dal settore dell'energia, oltre il 20% dipende dai trasporti [2]. L'attuale penetrazione nei trasporti dei carburanti

fossili a bassa impronta carbonica, quali il gas naturale, è, infatti, assai modesta. Lo sviluppo carburanti decarbonizzati, dunque, non solo è cogente (vedasi il piano europeo *Fit for 55*), ma rappresenta un'opportunità industriale e di sviluppo da non perdere. Per evidenziare le sfide e le opportunità della transizione energetica nell'ambito dell'industria dei combustibili, in questo articolo viene presentato un caso studio relativo allo sviluppo di processi catalitici in grado di sintetizzare combustibili liquidi partendo da CO₂ e H₂O e sfruttando energia rinnovabile.

Prima di fare ciò, è doveroso contestualizzare questo tema. I combustibili sintetizzati a partire da anidride carbonica e acqua, impiegando energia rinnovabile, sono detti *e-fuels*. I processi di sintesi

di *e-fuels* vengono definiti PTX, *Power-to-X*, perché in essi l'energia elettrica (*power*) viene convertita in energia chimica sotto forma di molecole diverse (X). L'impiego di energia rinnovabile, unito al fatto che il carbonio degli *e-fuels* deriva da CO₂ prodotta come sottoprodotto di processi industriali (la cosiddetta CO₂ inevitabile [3]), ovvero è di origine biogenica [4], o ancora è catturata dall'aria (DAC, *Direct Air Capture* [5]) o dagli oceani (DOC, *Direct Ocean Capture* [6]), rende gli elettro-combustibili di

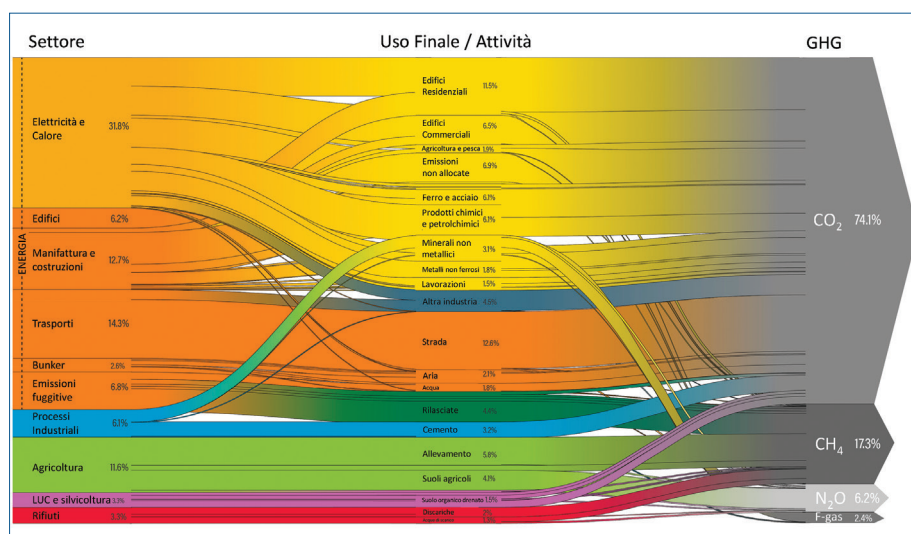
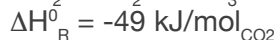
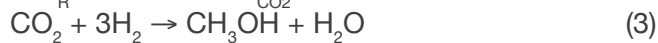
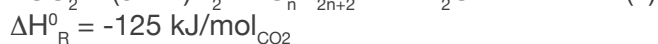
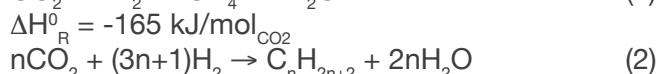


Fig. 1 - Emissioni mondiali di gas serra, anno 2019



particolare interesse nell'ambito dello sviluppo di un'economia neutrale dal punto di vista carbonico. Tra gli *e-fuels* di interesse per il settore dei trasporti vi sono il metano, prodotto attraverso la reazione (1), gli idrocarburi a catena lunga (2) e il metanolo (3) e i suoi derivati:



Per quanto ciascun processo di sintesi di *e-fuels* abbia delle sfide tecnologiche peculiari da affrontare nel passaggio dal laboratorio all'industria, esistono tre aspetti che richiedono particolare attenzione in tutti i processi di interesse. Il primo di essi è la necessità di sviluppare catalizzatori in grado di accelerare la reazione di sintesi dell'elettro-combustibile e guidare la selettività del processo, in modo da renderlo sostenibile e competitivo a livello economico: le reazioni di idrogenazione della CO_2 , infatti, in assenza di catalizzatore procedono a velocità estremamente ridotte e spesso portano alla formazione di grandi quantità di CO e altri sottoprodotti.

Tali reazioni, peraltro, sono esotermiche, spesso anche fortemente. Questo implica la necessità di sviluppare reattori in grado di asportare efficacemente il calore rilasciato sulla superficie catalitica, il che non è semplice specialmente nei reattori compatti, necessari ai processi PTX. Esiste poi un tema associato alla necessità di progettare reattori flessibili, ovvero in grado di lavorare in presenza di significative variazioni di carico per seguire il profilo di produzione di potenza elettrica rinnovabile. La progettazione di reattori intensificati è, dunque, il secondo tema comune allo sviluppo industriale di processi PTX. In ultimo, esiste un tema legato al design del processo. Le reazioni di sintesi di *e-fuels*, infatti, per raggiungere una sufficiente efficienza energetica

devono operare con elevati livelli di conversione dei reagenti in prodotti, anche in presenza di importanti limitazioni termodinamiche. Lo sviluppo di reattori catalitici in grado di favorire sia la termodinamica che la cinetica delle reazioni di interesse è, quindi, chiave, così come lo sviluppo di configurazioni di impianto che consentano la massimizzazione della conversione per passaggio e il riciclo dei reagenti non convertiti.

La gran parte della letteratura scientifica si focalizza sullo sviluppo di formulazioni catalitiche intensificate, che, certamente, è uno dei temi più studiati a livello accademico. Ad oggi, sono stati identificati catalizzatori con attività, selettività e stabilità compatibili con l'industrializzazione della maggior parte dei processi PTX. Al contrario, molto resta da fare in merito al design di reattore e processo.

Il prosieguo di questo lavoro, pertanto, si focalizzerà su questo aspetto, che richiede uno sforzo sperimentale notevole e l'impiego di impianti pilota di taglie non comuni per un laboratorio di ricerca (Fig. 2). Tale aspetto verrà in particolare discusso con riferimento ai processi PTL (*Power-to-Liquids*), tramite i quali è possibile ottenere idrocarburi liquidi da CO_2 , H_2O ed energia elettrica.

In Fig. 3 sono mostrate le diverse alternative di processo ad oggi proposte per applicazioni PTL, nelle quali il CO è un intermedio chiave. In tutti i casi il prodotto ottenuto è un crudo sintetico, ossia una misce-



Fig. 2 - Impianto pilota per lo studio della sintesi di Fischer-Tropsch, installato al Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano nell'ambito del progetto INTENT (<https://www.intent.polimi.it>)

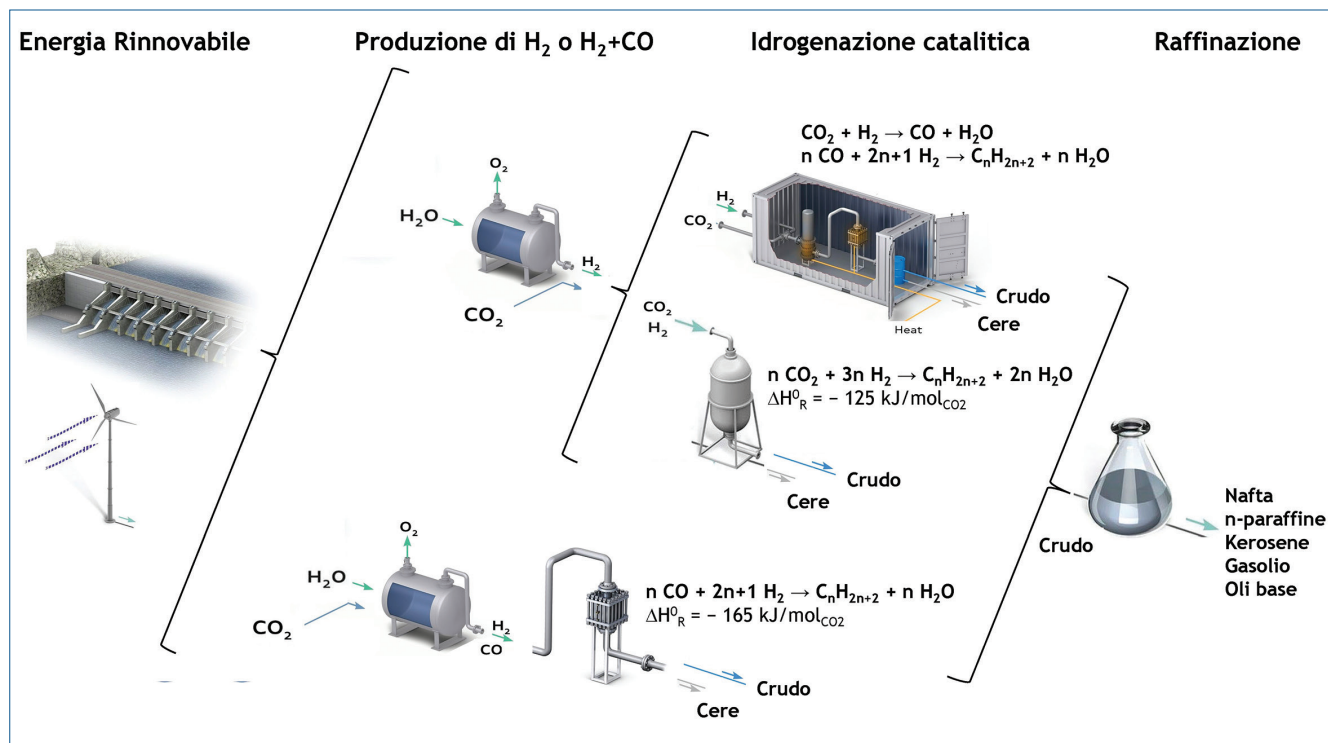
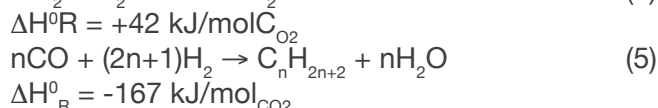


Fig. 3 - PTL via CO: alternative disponibili

la di idrocarburi a diversa lunghezza di catena, grado di ramificazione e insaturazione, che deve essere raffinata per ottenere il taglio idrocarburico liquido di interesse. Tra questi ultimi, anche alla luce dell'iniziativa europea *ReFuelEU Aviation*, particolare interesse è stato recentemente rivolto all'elettro-cherosene (e-cherosene), un miscela sintetica di idrocarburi di alta qualità con proprietà simili al cherosene fossile ottenuta per raffinazione del crudo PTL, ma esente da aromatici, zolfo e altri eteroatomi.

La prima via rappresentata in Fig. 3, ritenuta oggi quella a maggiore TRL (*Technology Readiness Level*) e dimostrata per la prima volta nel 2015 a Dresda con l'impianto *Fuel 1* in grado di produrre 1 barile di crudo al giorno, consiste nell'impiegare la potenza elettrica rinnovabile per produrre idrogeno (e ossigeno) in un elettrolizzatore, per poi utilizzare l'idrogeno così prodotto in un primo reattore catalitico, ove l'anidride carbonica è ridotta a monossido di carbonio tramite la reazione di reverse-water-gas-shift (rWGS (4)), e poi ancora in un secondo reattore ove il CO è convertito in idrocarburi tramite la sintesi di Fischer-Tropsch (FT (5)) su catalizzatori a base di cobalto. Questi ultimi sono particolarmente apprezzati per la loro elevata

selettività a idrocarburi pesanti [7]:



Nel 2026, in Norvegia, è previsto l'avvio della produzione nel primo impianto commerciale che implementa questa filiera e che produrrà 8 kt/a (equivalenti a 10 ML/a) di crudo, poi raffinato per massimizzare la produzione di SAF (*Sustainable Aviation Fuel*). L'impianto, di proprietà della società Nordic Electrofuel, è stato recentemente finanziato con 40 M€ nell'ambito dei fondi per l'innovazione europei. Nel frattempo, anche Repsol, in Spagna, e Sasol, in Germania, stanno sviluppando - tra gli altri - una loro tecnologia per implementare industrialmente questa filiera: attualmente la ricerca è alla scala pilota.

La seconda via rappresentata in Fig. 3 fonde i due step di rWGS e FT in uno solo, sfruttando la capacità dei catalizzatori a base di ferro di attivare entrambe le reazioni di idrogenazione alle medesime condizioni operative [7]. La stechiometria



della reazione (2), che è denominata sintesi di Fischer-Tropsch modificata, è data dalla somma delle stechiometrie delle reazioni (4) e (5). Tale alternativa, per quanto dotata di grandi potenzialità, è oggi quella a più basso TRL e necessita di ulteriori miglioramenti legati anche all'ottimizzazione del catalizzatore prima di poter essere dimostrata in ambiente rilevante [8].

La terza e ultima via rappresentata in Fig. 3 prevede di produrre gas di sintesi ($\text{CO} + \text{H}_2$) in un co-elettrolizzatore di alta temperatura alimentato ad energia rinnovabile, per poi convertire la miscela così ottenuta in un reattore FT con catalizzatori al cobalto. Questa alternativa, rispetto alla prima menzionata, ha il vantaggio di evitare l'energivoro stadio di rWGS e di sfruttare catalizzatori FT già consolidati, ma introduce il co-elettrolizzatore, che è un componente particolarmente innovativo, al momento mai applicato per processi industriali. Va peraltro detto che la filiera PTL via co-elettrolisi è già stata già validata alla scala pilota [9] e che recentemente, la compagnia Norsk e-fuel ha annunciato che dal 2026 sarà operativo in Norvegia il primo impianto commerciale in grado di produrre 40 kt/a (equivalenti a 50 ML/a) di crudo da destinare prevalentemente a SAF.

Qualunque sia la via adottata, lo stadio di sintesi di idrocarburi, estremamente esotermico, deve essere condotto in modo da raggiungere elevate conversioni per passaggio, massimizzando la selettività del processo a idrocarburi liquidi. Per far ciò, in considera-

zione del fatto che i catalizzatori FT perdono prestazioni e stabilità quando il rapporto $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ all'interno del reattore supera un livello soglia, si preferiscono reattori a letto fisso, che operano secondo schemi di flusso a pistone. I classici reattori multitubolari impaccati, tuttavia, a seguito della perdita di efficienza dei meccanismi di scambio termico convettivo, non sono in grado di garantire le prestazioni necessarie alla scala compatta richiesta dalle applicazioni PTL. Per questo, negli ultimi anni, sono state proposte soluzioni alternative [10].

Tra queste, le due considerate più promettenti sono attualmente i reattori a microcanali e i reattori multitubolari con inserti metallici ad elevata conducibilità termica. I primi, proposti commercialmente da società specializzate come Ineratec [11] e Velocys [12], per quanto siano molto performanti, rappresentano un cambio di paradigma nel design dei reattori catalitici industriali, il che richiede lo sviluppo di nuove modalità di gestione delle operazioni e di manutenzione. La sfida oggi è verificarne l'affidabilità e la flessibilità di esercizio. Per questo, c'è molta aspettativa per l'implementazione industriale della tecnologia PTL da parte di Norsk e-fuel, che sfrutterà i reattori a microcanali prodotti da Ineratec.

I secondi invece, sono ancora alla fase di sviluppo pre-industriale, ma hanno il grande pregio di mantenere inalterato il design del reattore, che resta un fascio tubiero refrigerato esternamente. Ciò che cambia è l'interno di ciascun tubo, nel quale

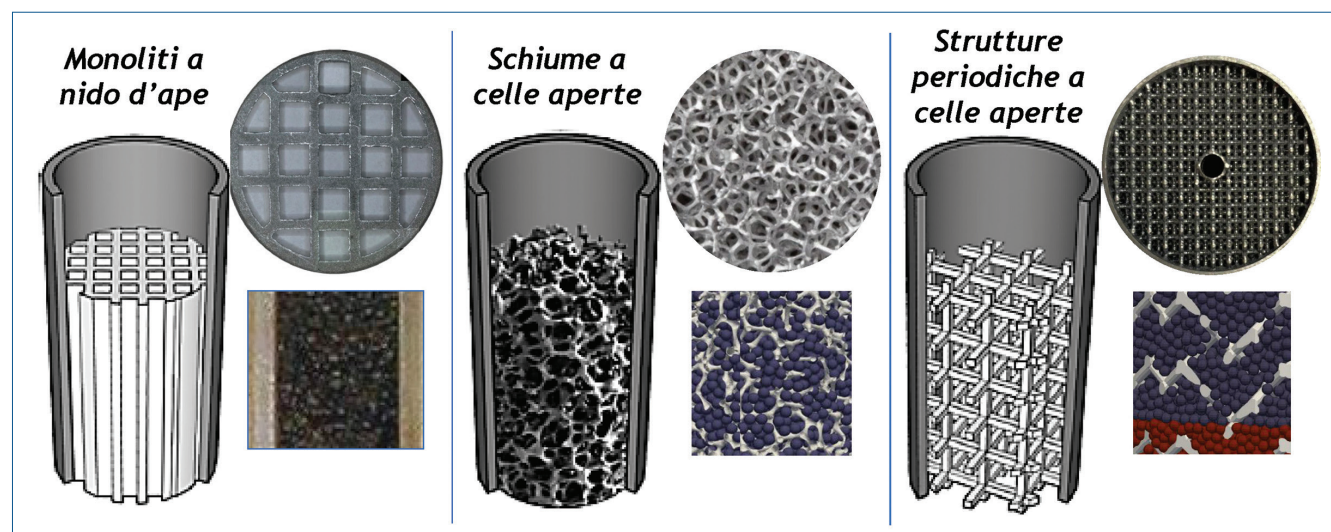


Fig. 4 - Inserti conduttivi adatti all'impiego in reattori multitubolari refrigerati esternamente, compatti

trova alloggiamento un inserto conduttivo (monolita a nido d'ape [13], schiuma a celle aperte [14] o struttura periodica a celle aperte [15]) nel quale viene impaccato il catalizzatore sotto forma di microsferi (Fig. 4). Questo consente di sfruttare la conduzione come meccanismo di scambio termico alternativo, o in taluni casi addizionale, alla convezione [10], consentendo di raggiungere coefficienti globali di scambio almeno un ordine di grandezza superiore rispetto a quello dei letti impaccati tradizionali di pari dimensione. Ne risulta una migliore regolazione della temperatura, da cui deriva un controllo ottimale della selettività del processo e una maggiore stabilità del catalizzatore [16].

Oltre a quelle menzionate, esistono diverse altre sfide tecnologiche che è necessario affrontare nell'ambito dell'industrializzazione dei processi PTL, a partire dal fatto che i processi di cattura della CO₂ dall'aria e dall'acqua, di rWGS e di coelettrólisi, tra gli altri, necessitano di ulteriore sviluppo. Per approfondimenti il lettore interessato può riferirsi ad un recente lavoro di rassegna di ricercatori portoghesi [17].

Alle sfide tecnologiche, poi, si aggiunge una sfida di business, ossia quella di rendere i carburanti liquidi da PTL competitivi rispetto a quelli di origine fossile o, ancora, rispetto a quelli di origine biologica, come ad esempio gli oli vegetali idrogenati (HVO). Per vincere questa sfida, al di là delle imposizioni di legge ed eventuali politiche incentivanti, è importante che il costo dell'energia elettrica rinnovabile si riduca, il che è atteso nei prossimi anni, e che l'efficienza dei processi di produzione continui ad aumentare. Da questo punto di vista la catalisi e l'ingegneria delle reazioni chimiche e di processo, oltre all'integrazione di processo, giocano un ruolo fondamentale, in grado di cambiare la penetrazione degli *e-fuels* nel settore dei trasporti. È dunque fondamentale continuare a fare ricerca in ambito PTL, così come in tutte le altre tecnologie PTX in grado di decarbonizzare il settore dei trasporti e, più in generale, il settore della conversione di energia.

Dedica

Questo articolo è dedicato alla memoria di Barbara Picutti, collega recentemente scomparsa, per molti anni responsabile dei progetti di ricerca e sviluppo in ambito PTX presso Tecnimont SpA.

BIBLIOGRAFIA

- [1] IEA (2022), Greenhouse Gas Emissions from Energy database, <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/greenhouse-gas-emissions-from-energy>
- [2] Climate Watch. 2022, Washington, DC: World Resources Institute, <https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions>
- [3] F. d'Amore, A. Nava *et al.*, *Energy Convers. Manag.*, 2023, **289**, 117170.
- [4] R. Rinaldi, G. Lombardelli *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2023, **393**, 136259.
- [5] J. Rivero, A. Lieber *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2023, **470**, 143868.
- [6] D.W. Keith, G. Holmes *et al.*, *Joule*, 2018, **2**, 1573.
- [7] C.G. Visconti, M. Martinelli *et al.*, *Catal. Today*, 2016, **277**, 161.
- [8] L. Falbo, M. Martinelli *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, **56**, 13146.
- [9] https://www.kopernikus-projekte.de/en/projects/p2x/ptx_plants
- [10] E. Tronconi, G. Groppi *et al.*, *Curr. Op. Chem. Eng.*, 2014, **5**, 55.
- [11] <https://www.ineratec.de>
- [12] <https://velocys.com>
- [13] M. Paturzo, M. Favaretto *et al.*, *WO/2014/102350*.
- [14] L. Fratolocchi, C.G. Visconti *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2018, **349**, 829.
- [15] L. Fratolocchi, G. Groppi *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2020, **386**, 123988.
- [16] C.G. Visconti, M. Panzeri *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2023, submitted.
- [17] D.T. Pio, A.C.M Vilas-Boas *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2023, **463**, 142317.

Decarbonizing with *E-fuels*

The decarbonization of processes for the conversion of energy plays a key role in fighting climate change. In this article, through a case study, the main technological challenges and the main opportunities associated with the industrialization of decarbonized processes are discussed, starting from the development of new catalysts, processes and compact and flexible catalytic reactors.