

## PRODOTTI LIQUIDI SENZA TAPPE INTERMEDIE

Lo stato della ricerca nella conversione diretta del metano.  
Le scoperte scientifiche hanno creato i presupposti per muoversi su tre direttrici principali:  
l'ossidazione parziale, la pirolisi e il coupling

Una tra le più grandi scommesse delle compagnie petrolifere del prossimo decennio è lo sviluppo di una via economicamente attrattiva per la trasformazione sul campo del gas naturale in un prodotto liquido, utilizzabile come intermedio o come vettore energetico (per esempio con tecnologie Gas to Liquids). Lo sfruttamento delle ingenti riserve di gas naturale localizzato in aree remote (stranded gas), che rappresentano un'importante frazione – circa un sesto – delle riserve di gas naturale accertate (177,6 Tm<sup>3</sup>, secondo Cedigaz 2002), è ostacolato da costi di produzione svantaggiosi se non addirittura proibitivi, come nel caso del gas associato alla produzione del greggio.

Quest'ultimo, classificato tra le varie tipologie di *stranded gas*, viene reiniettato in pozzo (shut-in gas), bruciato in torcia (flared gas) o liberato all'atmosfera (vented gas),

tanto che ogni anno si stimano volumi di gas associato liberato all'atmosfera pari a 116 Gm<sup>3</sup> e la frazione di gas associato reiniettato in pozzo intorno a 320 Gm<sup>3</sup>.

In un simile contesto le Oil Companies sono sempre più strette nella morsa: da una parte, dei Paesi produttori di olio che, per fronteggiare i problemi ambientali posti dall'emissione di gas serra, pongono penali sempre più elevate sul gas smaltito; dall'altra, dei costi elevati dei progetti per l'utilizzo e valorizzazione del gas associato (pipeline, GNL e GTL). Tuttavia, la nuova politica di molti Paesi afflitti da tali pratiche (Russia, Azerbaijan, Kazakhstan, Nigeria, Algeria e Chad) sta generando nuove opportunità che dovrebbero incoraggiare le compagnie E&P a interrompere il *flaring* a bocca di pozzo. In accordo con il protocollo di Kyoto, infatti, sono stati studiati meccanismi di credito finanziario (Carbon Credit Trading e

Petroleum Profits Tax) in favore delle compagnie petrolifere, sfruttabili in progetti pilota per la riduzione del *flaring/venting*.

Si può intuire, pertanto, come l'opzione di poter convertire il gas naturale – o meglio il metano, suo costituente principale (70-99%) – in prodotti liquidi sia un tema di grosso interesse che vede sia l'industria sia l'accademia particolarmente attive con progetti di ricerca e sviluppo. Le tecnologie oggi più vicine alla fase di industrializzazione partono però penalizzate da un processo a due stadi: la conversione del metano in gas di sintesi e la successiva trasformazione di quest'ultimo in liquidi. Il costo di produzione syngas, infatti, copre fino al 60% dei costi d'impianto. È pertanto evidente l'interesse nello sviluppo di processi basati sulla conversione diretta del metano a liquidi o comunque prodotti a più alto valore aggiunto.

## La stabilità del metano

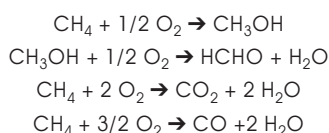
Il fattore caratterizzante tutti i processi di conversione del metano è l'elevata stabilità termodinamica e cinetica di tale idrocarburo. Le principali grandezze chimico-fisiche che determinano la reattività del CH<sub>4</sub> sono la forza del legame C-H (104,8 kcal/mol) e il potenziale di ionizzazione (12,5 eV), molto elevati, l'affinità protonica (4,4 eV), particolarmente bassa così come l'acidità (pKa 48). Inoltre, poiché i prodotti della reazione di conversione sono spesso idrocarburi più reattivi del metano stesso (figura 1), i processi di conversione diretta devono operare in condizioni tali da sfavorire le reazioni competitive. È proprio quest'ultimo l'elemento chiave che ha reso, oggi, la strada indiretta (sintesi MeOH, DME, Fischer-Tropsch) più promettente nei confronti dei processi di conversione diretta.

Questi ultimi possono utilizzare come reagenti l'ossigeno, gli ossidi di azoto, gli alogeni

microbiologico. I filoni principali, sia per potenzialità che per il livello dei risultati sono: l'ossidazione parziale, la pirolisi e il *coupling* ossidativo.

## Ossidazione parziale

La conversione del metano per ossidazione parziale porta alla formazione di prodotti ossigenati attraverso le seguenti reazioni fondamentali:



Nonostante l'effetto della termodinamica, che favorisce l'ossidazione completa a H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, la resa a ossigenati idrocarburici, su scala di laboratorio, è prossima alla soglia del 20% (tabella 1).

Il modo più semplice di operare consiste nel condurre la reazione in fase omogenea gassosa (tabella 1, a): in questo caso si ha

Tabella 1 - Sistemi di ossidazione parziale - conversione metano e rese in ossigenati

Autore	Conversione metano (%)	Resa ossigenati liquidi (%)
<b>a) Ossidazione parziale gas</b>		
Foulds	9	4
Baiker	14	7
Zhang	15	9
Sen	19	11
<b>b) Ossidazione parziale gas/catalizzatore</b>		
Takemoto	10	6
Fierro	40	16
Berndt	5	1
Ueno	25	23
<b>c) Ossidazione parziale gas/liquido/catalizzatore</b>		
Shilov	nd	15
Sen	nd	25
Periana	90	72
Bjerrum	nd	84

*Riuscire a creare le condizioni per controllare la maggiore reattività dei prodotti è il fattore chiave nei processi di conversione diretta*

ni; gli ambienti di reazione vanno dall'omogeneo al multifase in condizioni da supercritiche al plasma; l'energia per favorire la trasformazione viene fornita con il calore, microonde, raggi ultravioletti, laser o campi elettrici; i sistemi reattivi possono essere molecolare, supramolecolare, enzimatico e

prevalenza di reazioni radicaliche e sono quindi particolarmente importanti il controllo delle condizioni operative e l'inerzia dei materiali costruttivi del reattore. Utilizzando gli opportuni catalizzatori in grado di attivare sia il metano che l'ossigeno (tabella 1, b) e stabilizzando il metanolo, si controllano

più agevolmente tali fattori. Le fasi attive migliori contengono vanadio, ferro o molibdeno e i supporti più adatti appartengono alle classi degli ossidi di silicio e delle zeoliti. Come ossidanti, in alternativa all'ossigeno, sono stati proposti gli alogeni, per i quali sono attivi studi su metodi di confinamento e ossidrilazione in situ, per ovviare ai problemi di gestione di grandi quantità di gas tossici e corrosivi ed evitare la polisostituzione; per esempio, nel caso del cloro hanno luogo le reazioni



L'impiego di solventi ha permesso ulteriori progressi (tabella 1, c) come la riduzione della temperatura del processo da circa 600 a 200 °C e l'uso di catalizzatori semplici, quali il KIO<sub>3</sub> e il TiO<sub>2</sub>; per contro, è necessario impiegare sostanze ad alto impatto ambientale (esempio acido solforico e mercurio).

## Muoversi su tre direttrici principali

La conversione chimica diretta del metano in prodotti liquidi è un obiettivo di ricerca estremamente longevo, recentemente rivitalizzatosi a livello anche industriale. Per conseguirlo la conoscenza deve essere trasformata in tecnologia. Le scoperte scientifiche hanno creato i presupposti per muoversi su tre direttrici principali: l'ossidazione parziale, la pirolisi e il *coupling*. Quest'ultimo, a lungo ritenuto il più promettente, è passato in secondo piano con rivisitazioni fondamentali e teoriche.

L'ossidazione parziale, sull'onda delle ricerche accademiche interdisciplinari, offre opportunità da approfondire. Dalla pirolisi tradizionale, infine, è scaturita la deidroaromatizzazione catalitica, un "outsider" che potrebbe avere le carte in regola per risultare vincente: EniTecnologie sta verificandone le potenzialità.

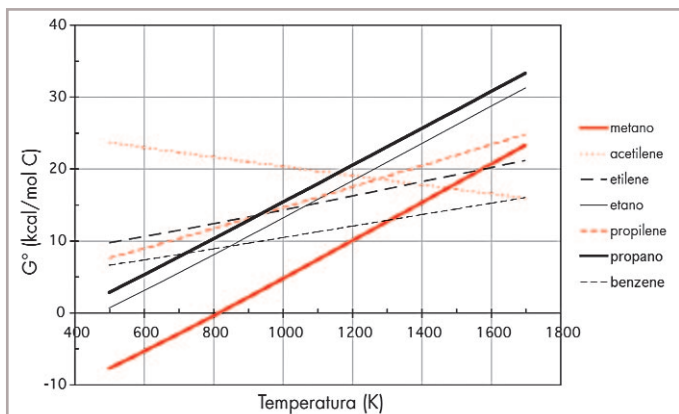


Fig. 1 - Energia di formazione di idrocarburi

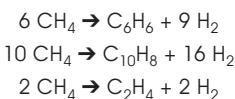
Spesso il metano è intrappolato chimicamente, in modo reversibile, per sottrarlo alla degradazione consecutiva; ciò consente di raggiungere rese superiori al 70% (fase gas)

formazione di coke (prodotto termodinamico). Proprio quest'ultimo costituisce il principale problema irrisolto formandosi costantemente e avvelenando rapidamente gli

mentando aria, la pirolisi è detta ossidativa; catalitica qualora la reazione avvenga in presenza di un materiale attivante. Punti salienti del processo sono il rapido abbassamento della temperatura immediatamente dopo il reattore, nonché un tempo di permanenza dell'ordine dei  $10^{-3}$  sec per sfavorire la

affacciata una nuova opzione, la reazione di deidroaromatizzazione catalitica del metano (DAM). Le conoscenze raggiunte sulla tematica hanno ancora carattere fondamentale; tuttavia sono seguite con interesse da grandi Oil Companies: tra esse primeggia BP che collabora con grandi centri accademici, come il California Institute of Technology, l'University of California - Berkeley, il Dalian Institute of Chemical Physics e la Tsinghua University.

Le reazioni principali sono:



Le condizioni operative tipiche, temperature comprese tra 700 e 750 °C e pressione prossima all'atmosferica, il catalizzatore ed eventuali modeste coalimentazioni di altri

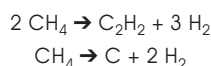
## EniTecnologie ha effettuato studi di prefattibilità basati su schemi di pro

[1] con il limite di avere un sistema a elevata diluizione in acido solforico.

Nuove prospettive sono state aperte dagli sforzi interdisciplinari di biologia e modellazione molecolari, le quali hanno messo in luce i complessi meccanismi e le elaborate strutture presenti negli organismi unicellulari, capaci di metabolizzare il metano producendo metanolo. L'iridio e il rutenio, per esempio, sono candidati a migliorare le prestazioni ottenute con il ferro, presente nel sito attivo delle proteine metano monoossigenasi (figura 2).

### Pirolisi e deidroaromatizzazione

La pirolisi del metano, o coupling termico, viene condotta a temperature molto elevate (1500 °C e oltre), ove prevalgono le reazioni di deidrogenazione del carbonio (figura 1):



Se il calore necessario è generato coali-

eventuali catalizzatori. Tuttavia la pirolisi è l'unica via di attivazione diretta ad aver avuto uno sviluppo industriale (esempio Huls, Basf, Montecatini e UC). A causa della concorrenza dell'etilene come building block per la chimica di base, è però rimasta confinata in applicazioni di nicchia.

A ravvivare lo scenario dei processi che avvengono in condizioni non ossidanti, si è

gas (esempio CO e CO<sub>2</sub>), limitano la crescita dei policondensati, precursori del coke, bloccando la reazione agli alchilnaftaleni e permettendo di raggiungere rese ad aromatici vicine all'equilibrio termodinamico (tabella 2). I catalizzatori sono bifunzionali, costituiti da un supporto zeolitico a struttura bidimensionale e con grandezza dei pori vicina al "diametro dinamico" del benzene (esempio ZSM-5 e MCM-22) che contiene una fase attiva costituita da ossicarburo di molibdeno o tungsteno. Il ruolo del catalizzatore è predominante nell'attivazione del metano, mentre negli stadi successivi coesistono reazioni in fase omogenea ed eterogenea. La fase attiva, MoOxCy, in presenza di deficienze di ossigeno, porta alla formazione di etilene che poi oligociclizza sui siti acidi della zeolite. Le prestazioni catalitiche sono influenzate dalle interazioni tra alluminio del reticolo zeolitico e il molibdeno, nonché tra quest'ultimo e i siti acidi della zeolite, mentre la molecular shape selectivity

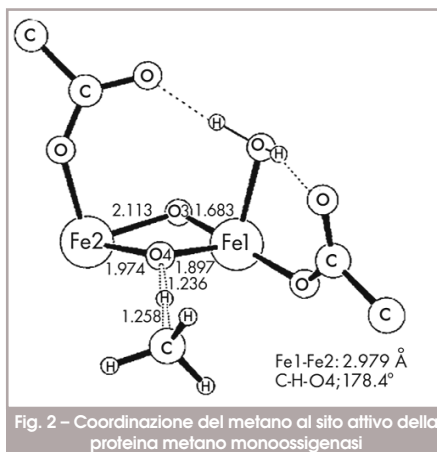


Fig. 2 - Coordinazione del metano al sito attivo della proteina metano monoossigenasi

legata ai canali della zeolite determina la distribuzione dei prodotti di reazione. La reazione DAM è caratterizzata dalla presenza di un breve periodo di induzione, nel quale viene generata la fase attiva, e da una lenta disattivazione del catalizzatore, dovuta alla deposizione di carbone. Con tali caratteristiche, l'ingegnerizzazione del processo mira a soluzioni reattoristiche con circolazione esterna del catalizzatore, finalizzata alla rigenerazione continua. I risultati sperimentali, ormai consolidati in EniTecnologie, hanno permesso di tracciare i primi schemi concettuali di processo (come quello per la produzione di liquidi naftenici a due stadi: omologazione del metano e idrogenazione su metallo nobile) per il quale sono in corso studi di pre-fattibilità economica.

versione ottenibile. Le più importanti reazioni che avvengono sono fortemente esotermiche; a 800 °C le entalpie sono -33,2 kcal/mol per la formazione dell'etilene e -20,8 kcal/mol per quella dell'etano; la maggior parte del calore sviluppato è però dovuta alla reazione parassita di formazione dei CO<sub>x</sub>.

Gli innumerevoli catalizzatori proposti in letteratura sono prevalentemente miscele di due o più composti, raggruppati in ossidi alcalini e alcalino-terrosi, lantanidi e attinidi, metalli di transizione e post-transizione. Essi devono avere carattere basico in grado di agire sullo stadio lento della reazione: l'attivazione del metano, tramite rottura del legame carbonio-idrogeno per estrazione di idrogeno con formazione di radicali metilici, è infatti operata dall'ossigeno legato alle

Autore	Conversione metano (%)	Rese aromatici (%)
Ichikawa	9	6
Bao	11	9
Iglesia	10	8
Zhang	19	12

Tabella 2 - Conversione metano e rese in aromatici

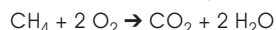
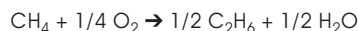
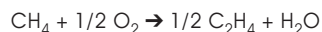
delle nafte leggere [2]. Invece, ove non siano accessibili cariche di idrocarburi leggeri, è favorita la via di produzione dell'etilene da metanolo. Si possono quindi ipotizzare prospettive robuste soltanto qualora si riguardino conversioni e selettività dell'ordine rispettivamente del 50 e 80% (sulla cui raggiungibilità si è aperta una controversia teorica). Nonostante gli sforzi della ricerca, le rese massime raggiunte in un reattore tradizionale continuo, a letto fisso, sono del

## economica della deidroaromatizzazione catalitica, processo e dati sperimentali

### Coupling ossidativi

Dopo avere assistito per anni a un'attività di ricerca molto intensa, ci si trova attualmente in una fase di secondo piano rispetto alle opzioni alternative di valorizzazione del metano. Di contro, il livello di approfondimento raggiunto in passato permette un'analisi particolarmente approfondita.

Le reazioni:



avvengono in eccesso di metano rispetto all'ossigeno (per esempio 2 a 1), a pressioni prossime a quella atmosferica e temperatura tra 700 e 900 °C.

Oltre a etilene ed etano (in rapporto compreso tra 1 e 5), si formano CO<sub>x</sub> e piccoli quantitativi di idrocarburi superiori nel range C3-C5. La suddetta composizione della miscela reagente è dettata dall'esigenza di mantenere elevata la selettività; il difetto di O<sub>2</sub> pone però dei limiti sulla massima con-

coppie basiche presenti sul catalizzatore.

La driving force economica della reazione di coupling è il trend di crescita della domanda di etilene (attualmente attorno al 5% annuo), il quale è collegato a quello dei più importanti polimeri derivati.

L'attrattività del coupling accrescerebbe in caso di carenza delle attuali materie prime per la sintesi di etilene, cioè paraffine leggere o nafta, che costituiscono le cariche del processo di cracking termico. La penalizzazione del coupling rispetto allo steam cracking, che emerge dalle valutazioni economiche, è netta qualora quest'ultimo si effettui da etano (escludendo un fortissimo rialzo dei prezzi della materia prima); più moderata nel caso

28% come, per esempio, nel caso dei catalizzatori sviluppati agli inizi degli anni '90 in EniTecnologie a base di litio, calcio, magnesio e neodimio o di lantanio e cerio. Con lo studio di soluzioni innovative di tipo reattoristico e di separazione prodotti (membrane, sistemi integrati o miniaturizzati e utilizzo di ossigeno puro), si è superata la barriera del 28% anche se permangono irrisolte numerose questioni realizzative. Per aumentare le rese in etilene sono anche state proposte sinergie con lo steam reforming, il cracking o la deidroge-nazione non ossidativa.

**Nota:** questo articolo è stato tratto dal n. 2/2004 di TPoint, notiziario di EniTecnologie, [www.enitecnologie.it](http://www.enitecnologie.it)

### Bibliografia

1. R.A., Periana, D.J., Taube, S., Gamble, H., Taube, T., Satoh and H., Fuji, Science, 280, 560, 1998.
2. SRI Process Economics Program Report, "Ethylene from Methane", n. 208, 1994.