

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Aerospaziale

Relazione per la prova finale

«Cherosene sintetico per un'aviazione sostenibile.

Comparazione tra i processi Fischer-Tropsch e Mobil»

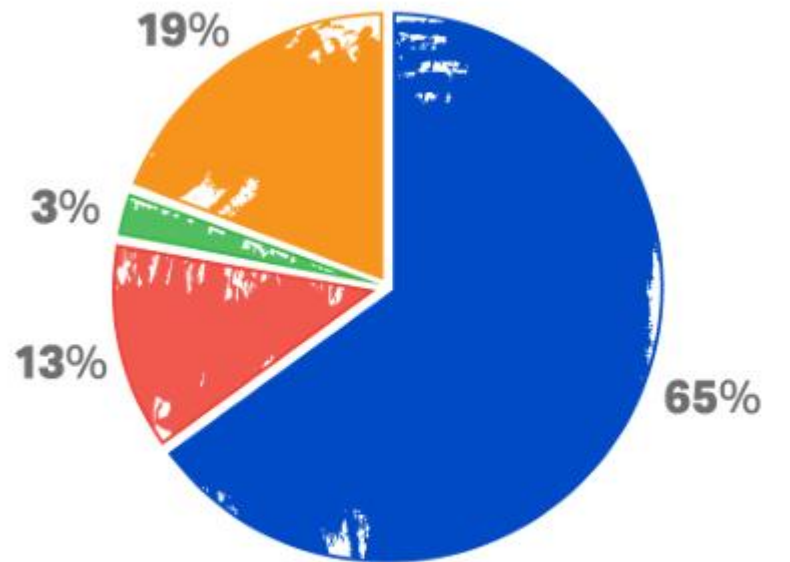
Tutor universitario: *Prof.ssa Roberta Bertani*

Laureando: *Saverio Di Capua*

Padova, 27/09/2024

IATA

Contribution to achieving Net Zero Carbon in 2050



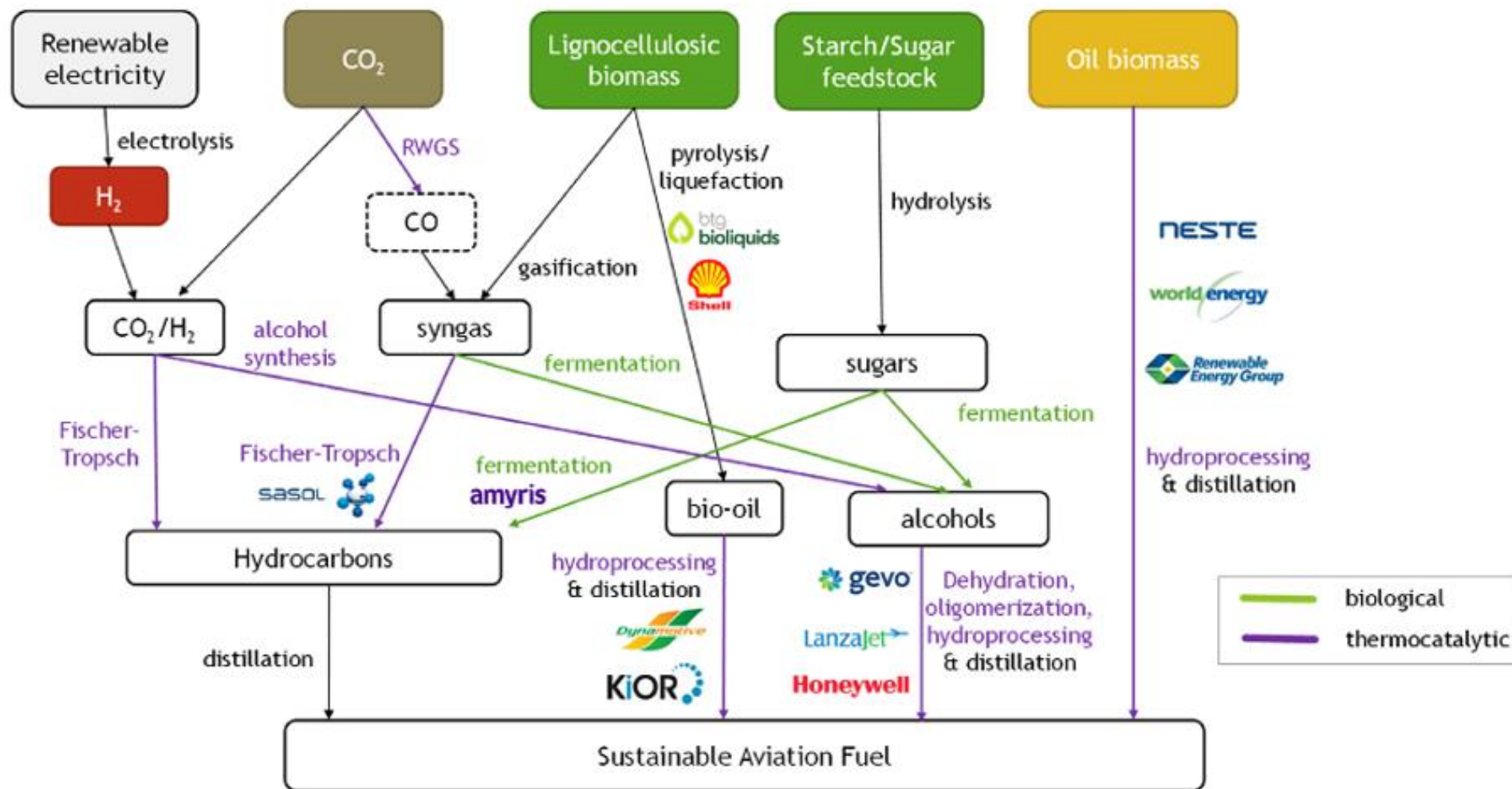
- Sustainable aviation fuel
- New technologies
- Infrastructure/operations
- Offsetting/carbon capture

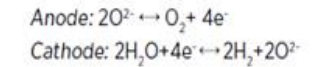
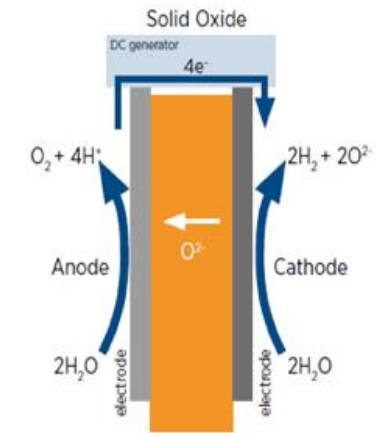
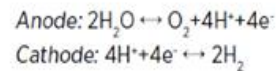
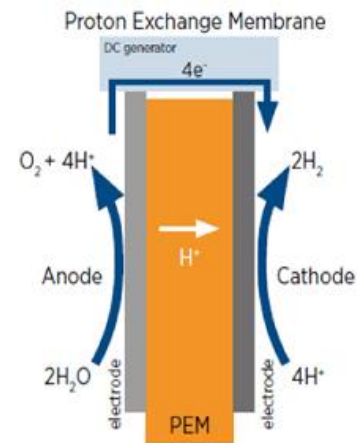
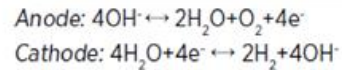
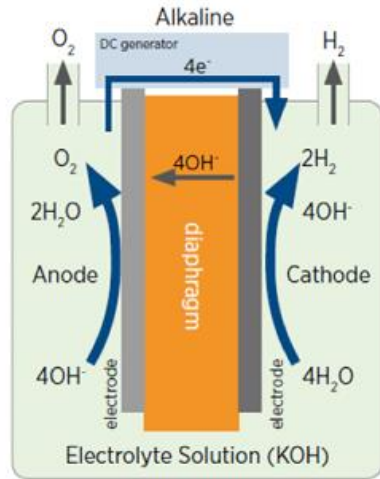
ASTM D7566

SAF: Tecniche di conversione



Materie prime e processi





	AEL	PEMEL	SOEL
Temperatura (°C)	60-90	50-80	700-900
Pressione (bar)	10-30	20-50	1-15
Portatore di carica	OH^-	H^+	O^{2-}
Flessibilità di carico (%)	20-100	0-100	-100/+100
Tempo d'avvio a freddo	1-2 h	5-10 min	hours
Tempo d'avvio a caldo	1-5 min	< 10 s	15 min
Efficienza nominale di cella (LHV)	63-71%	60-68%	100%
Efficienza nominale di sistema (LHV)	51-60%	46-60%	76-81%
Potenza nominale massima (MW)	6	2	<0.01
Vita utile (kh)	55-120	60-100	8-20
Perdita d'efficienza (%/a)	0.25-1.5	0.5-2.5	3-50

SOEL

Vantaggi:

- efficienze elevate
- co-elettrolisi CO2
- modalità inversa

Svantaggi:

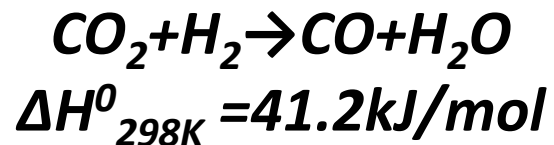
- degrado elevato
- in fase sperimentale



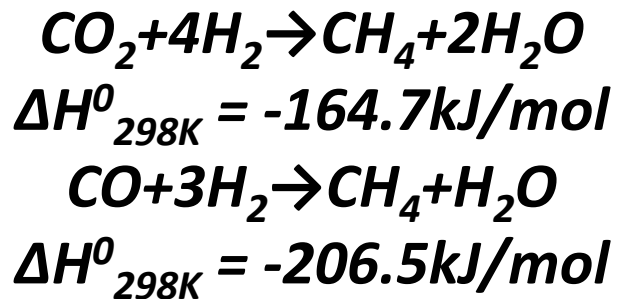
Tecnologie disponibili per la cattura della CO₂

	Principio di funzionamento	Condizioni operative	Sorbenti utilizzati
Assorbimento Chimico	La reazione che procede tra solvente e CO ₂ è esotermica, il recupero del gas avviene ad alta temperatura con il procedere della reazione inversa.	Bassa temperatura, bassa pressione parziale	Ammine, carbonati
Assorbimento Fisico	L'assorbimento è proporzionale alla pressione parziale del gas in equilibrio con il solvente ad una certa temperatura secondo la legge di Henry. Il calore necessario al desorbimento è nettamente inferiore al caso precedente.	Bassa temperatura, alta pressione parziale	Metanolo, Polietilenglicole-dimetil-etero
Adsorbimento Chimico	Le molecole di CO ₂ si legano alla superficie del sorbente tramite legami chimici.	Alta temperatura	Ossidi metallici
Adsorbimento Fisico	Le molecole di CO ₂ si legano alla superficie del sorbente tramite forze attrattive di tipo debole.	Bassa temperatura	Allumina, zeoliti

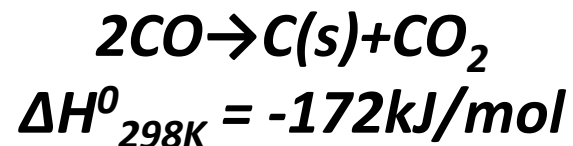
RGWS:



Metanazione:



Boudouard:



Catalizzatori a base di Fe/Al₂O₃

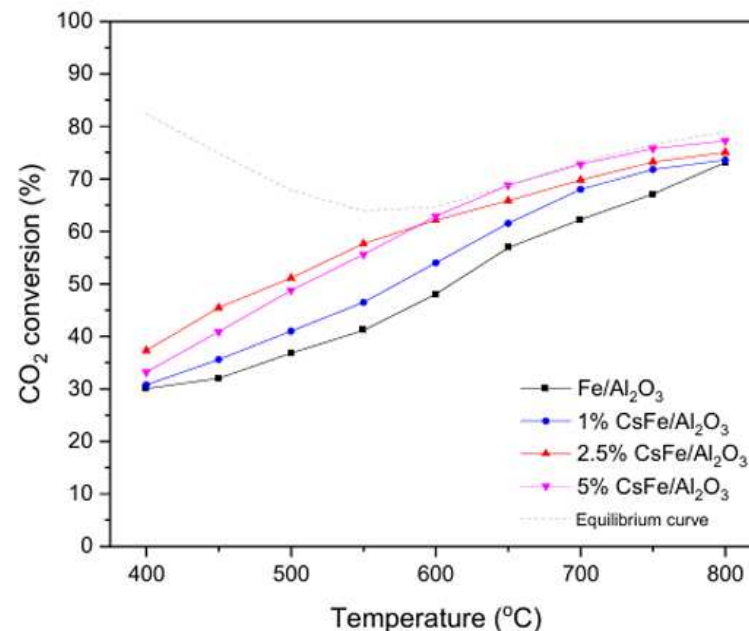


Grafico 1-1 CO₂ Conversione a 400-800°C, WHSV di 12.000 mL/gcath, e H₂/CO₂ rapporto 4:1.

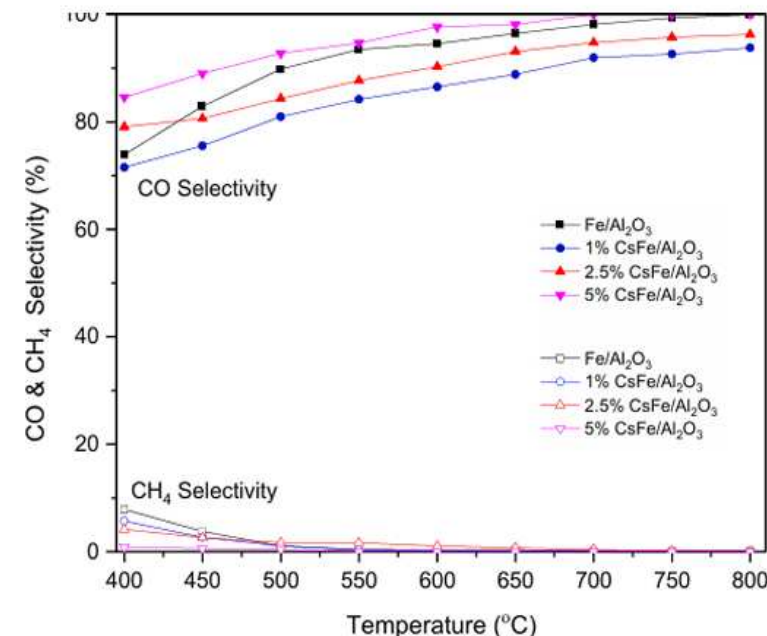
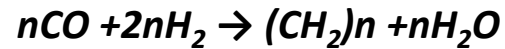
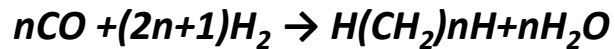


Grafico 1-2 CO e CH₄ Selettività a 400-800°C, WHSV di 12.000 mL/gcath, e H₂/CO₂ rapporto 4:1.

Alcheni:



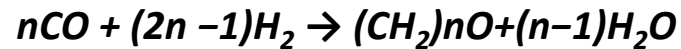
Alcani:



Alcoli:



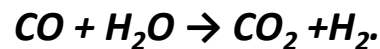
Carbonili:



Acidi carbossilici:



Water gas shift:



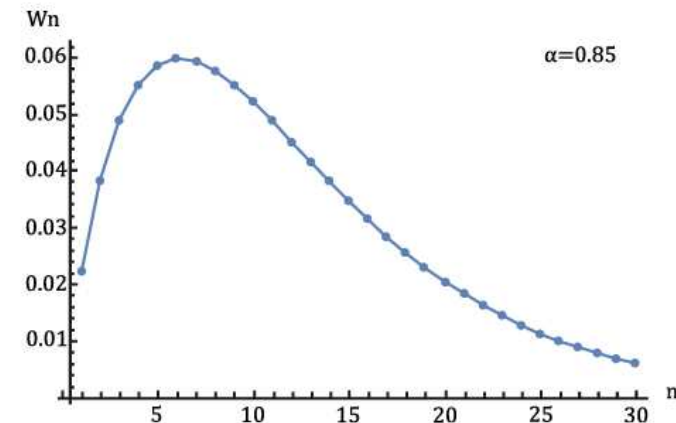
Catalizzatori a base di Fe

Caratteristiche:

- bassa attività d'idrogenazione
- maggior contenuto in olefine e ossigenati tra i prodotti
- elevata risposta alla reazione WGS
- intervallo operativo $\text{H}_2:\text{CO}$ più ampio

Distribuzione Anderson-Schulz-Flory

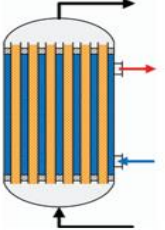
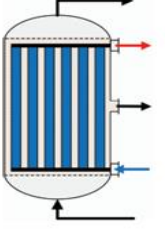
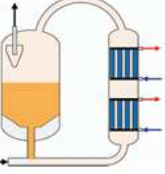
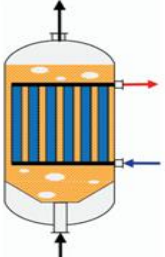
$$W_n = n(1-\alpha)^2\alpha^{n-1}$$



Catalizzatori a base di Co

Caratteristiche:

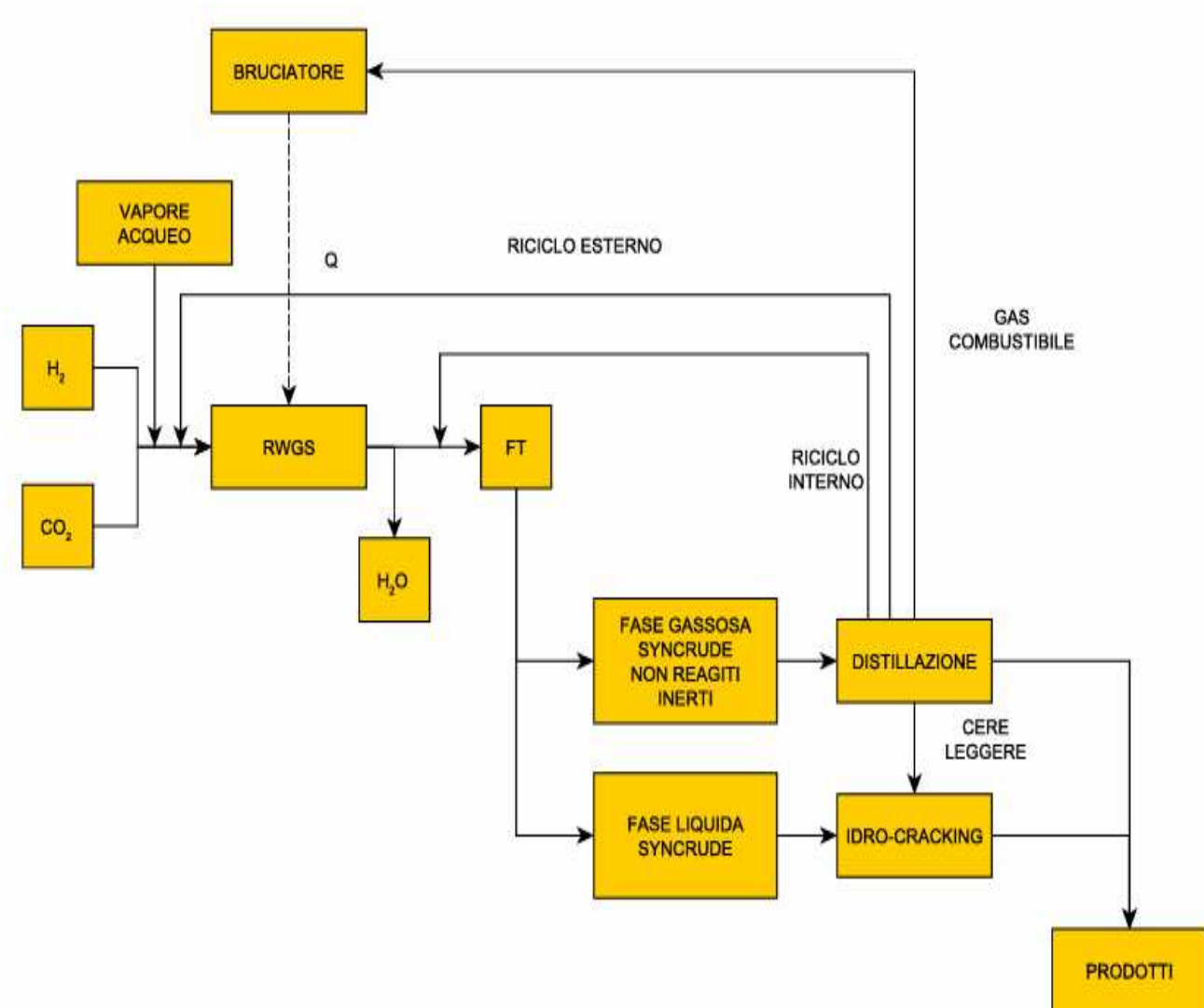
- attività d'idrogenazione maggiore
- formazione di catene idrocarburiche più lunghe
- nessuna risposta alla reazione WGS
- intervallo operativo $\text{H}_2:\text{CO}$ ristretto e formazione di CO_2 come prodotto

Tipologia di reattore	Schema del reattore	Principio di funzionamento	Condizioni operative
Reattore tubolare a letto fisso		Il reattore è costituito da tubi riempiti con pellet di catalizzatore e immersi in acqua in ebollizione per consentire lo scambio di calore. La temperatura è regolata attraverso la pressione del vapore ed il syngas viene introdotto dall'alto. La sintesi FT avviene all'interno dei tubi ed i prodotti escono dal fondo al seguito della separazione della cera dai prodotti gassosi.	220-240°C 20-25 bar
Reattore a letto sospeso		Il reattore opera in modalità di fluidizzazione densa. Il syngas entra alla base del reattore fino a raggiungere il letto di catalizzatore dove avviene la sintesi FT. L'uscita del gas ottenuto è posta in cima e il controllo della temperatura avviene attraverso uno scambiatore di calore posto nel letto.	220-240°C 20-25 bar
Reattore a letto fluido circolante		Il syngas viene miscelato con il catalizzatore che scende nel tubo di mandata attraverso una valvola a saracinesca. La miscela di gas e catalizzatore attraversa il reattore di trasporto dove è presente uno scambiatore di calore, viene quindi separata dal catalizzatore e può quindi uscire dalla parte superiore del reattore.	320-350°C 25 bar
Reattore a letto fluido fisso		Il syngas viene introdotto dal basso nel letto dove le particelle di catalizzatore sono sospese in un mezzo liquido. Una volta avvenuto il processo di sintesi FT il gas abbandona la fase di sospensione e fuoriesce dalla parte superiore del reattore, le cere vengono recuperate a valle del reattore tramite filtrazione. La regolazione della temperatura avviene tramite uno scambiatore di calore che attraversa il reattore.	320-350°C

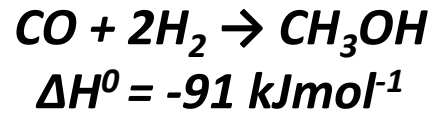
Sintesi Fischer-Tropsch a bassa temperatura
Vantaggi reattori a letto sospeso:
 - costo inferiore
 - calo di pressione ridotto
 - scambio termico più efficiente
 - consumo inferiore del catalizzatore

Sintesi Fischer-Tropsch ad alta temperatura
Vantaggi reattori a letto fluido fisso:
 - costo operativo inferiore
 - fenomeni di erosione ridotti
 - consumo inferiore del catalizzatore

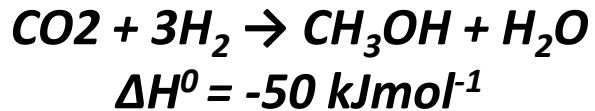
<i>Parametro operativo in aumento -></i>	<i>Temperatura</i>	<i>Pressione</i>	<i>Velocità spaziale</i>	<i>Rapporto H₂:CO</i>
<i>Distribuzione e del numero di carbonio</i>	<i>Valore α più basso</i>	<i>Valore α più alto</i>	-	<i>Valore α più basso</i>
<i>Selettività del metano</i>	<i>Aumenta</i>	<i>Diminuisce</i>	<i>Diminuisce</i>	<i>Aumenta</i>
<i>Selettività degli alcheni</i>	-	-	<i>Aumenta</i>	<i>Diminuisce</i>
<i>Selettività degli ossigenati</i>	-	<i>Aumenta</i>	<i>Aumenta</i>	<i>Diminuisce</i>
<i>Selettività degli aromatici</i>	<i>Aumenta</i>	-	<i>Diminuisce</i>	<i>Diminuisce</i>
<i>Conversione del syngas</i>	<i>Aumenta</i>	<i>Aumenta</i>	<i>Diminuisce</i>	-



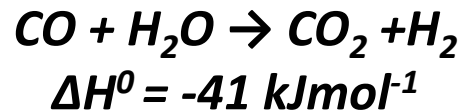
Idrogenazione di CO:



Idrogenazione di CO₂:



Water gas shift:



Concentrazione molare CO₂

$$\text{COR} = \frac{X_{\text{CO}_2}}{X_{\text{CO}_2} + X_{\text{CO}}}$$

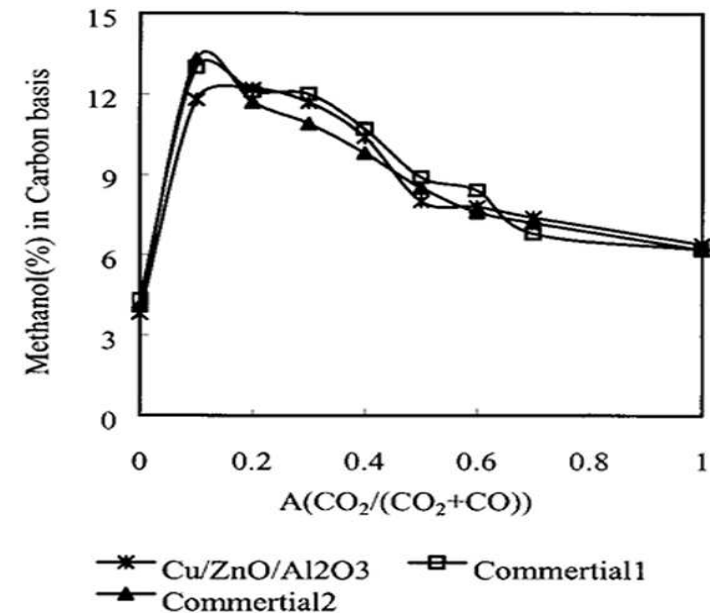
Rapporto stechiometrico

$$\text{SN} = \frac{X_{\text{H}_2} - X_{\text{CO}_2}}{X_{\text{CO}} + X_{\text{CO}_2}}$$

Condizioni operative:

- Temperatura: 200-300°C
- Pressione: 40-120 bar
- Catalizzatore: Cu/ZnO/Al₂O₃
- COR: modulabile attraverso RWGS per prevenire l'avvelenamento da acqua
- SN: 2-3

Resa del metanolo in funzione del COR e dei catalizzatori utilizzati



MTO: da metanolo ad olefine

-Temperatura: 400-550°C

-Pressione: atmosferica

-Catalizzatore: catalizzatori porosi acidi (zeoliti)

-Reattore: letto fluidizzato

-Prodotti: olefine leggere, piccole quantità di paraffine e aromatici

MOGD: da olefine a benzina e distillati

-Temperatura: 200-300°C

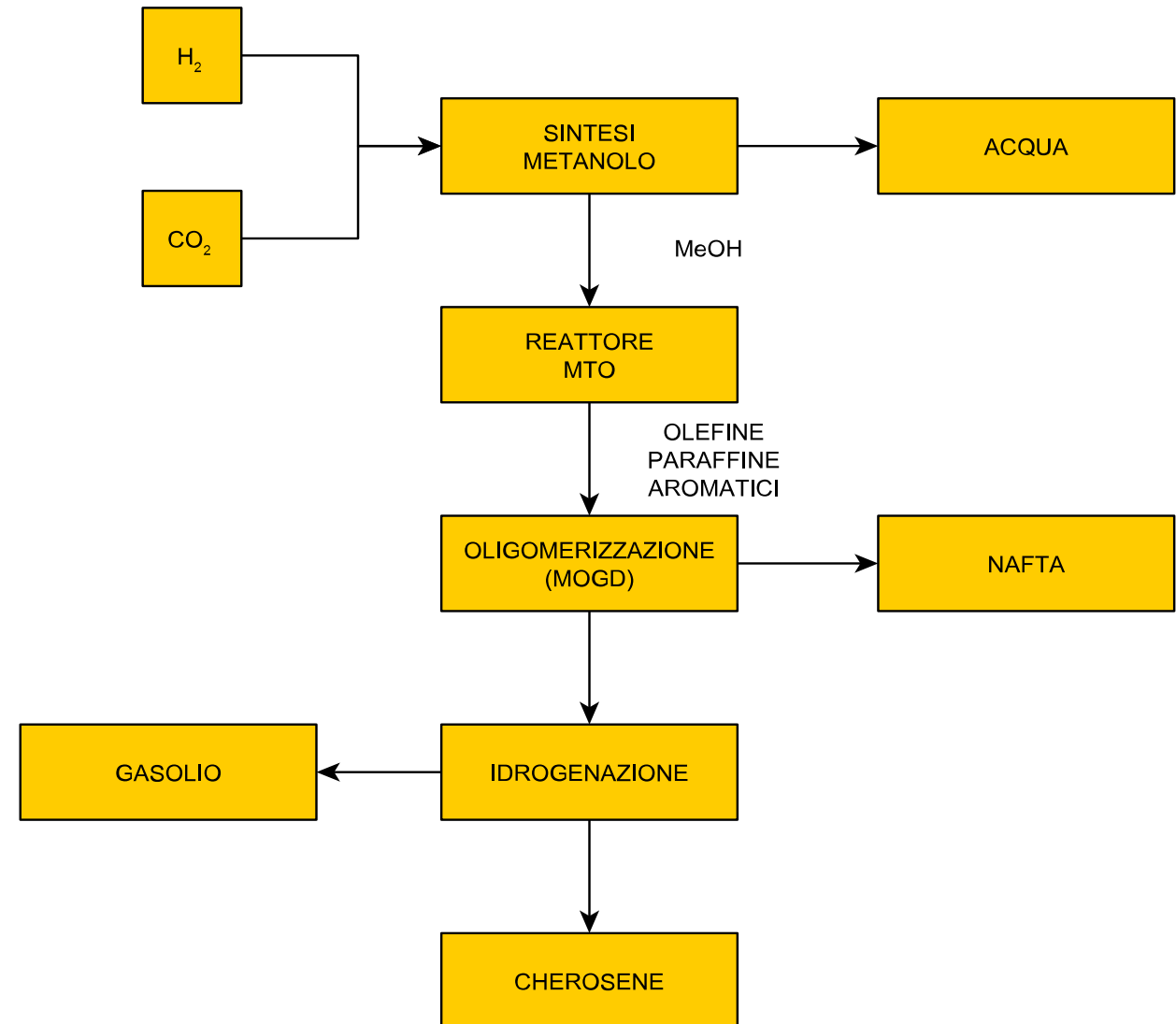
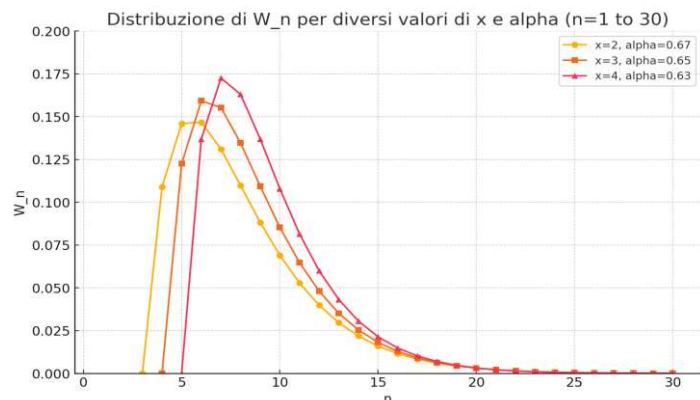
-Pressione: 40-70 bar

-Catalizzatore: catalizzatori porosi acidi (zeoliti)

-Reattore: letto fisso multi-stadio

Distribuzione Anderson-Schulz-Flory

$$W_n = (n-x-1)(1-\alpha)^2 \alpha^{n-x-2}, \quad n \geq x$$



Caratteristiche carburante Jet A-1

-Intervallo di ebollizione: 160-260°C

Almeno il 10% del cherosene deve avere il punto di ebollizione inferiore a 210°C

-Punto d'infiammabilità: 50°C

Dipende dalla distribuzione delle catene idrocarburiche più corte

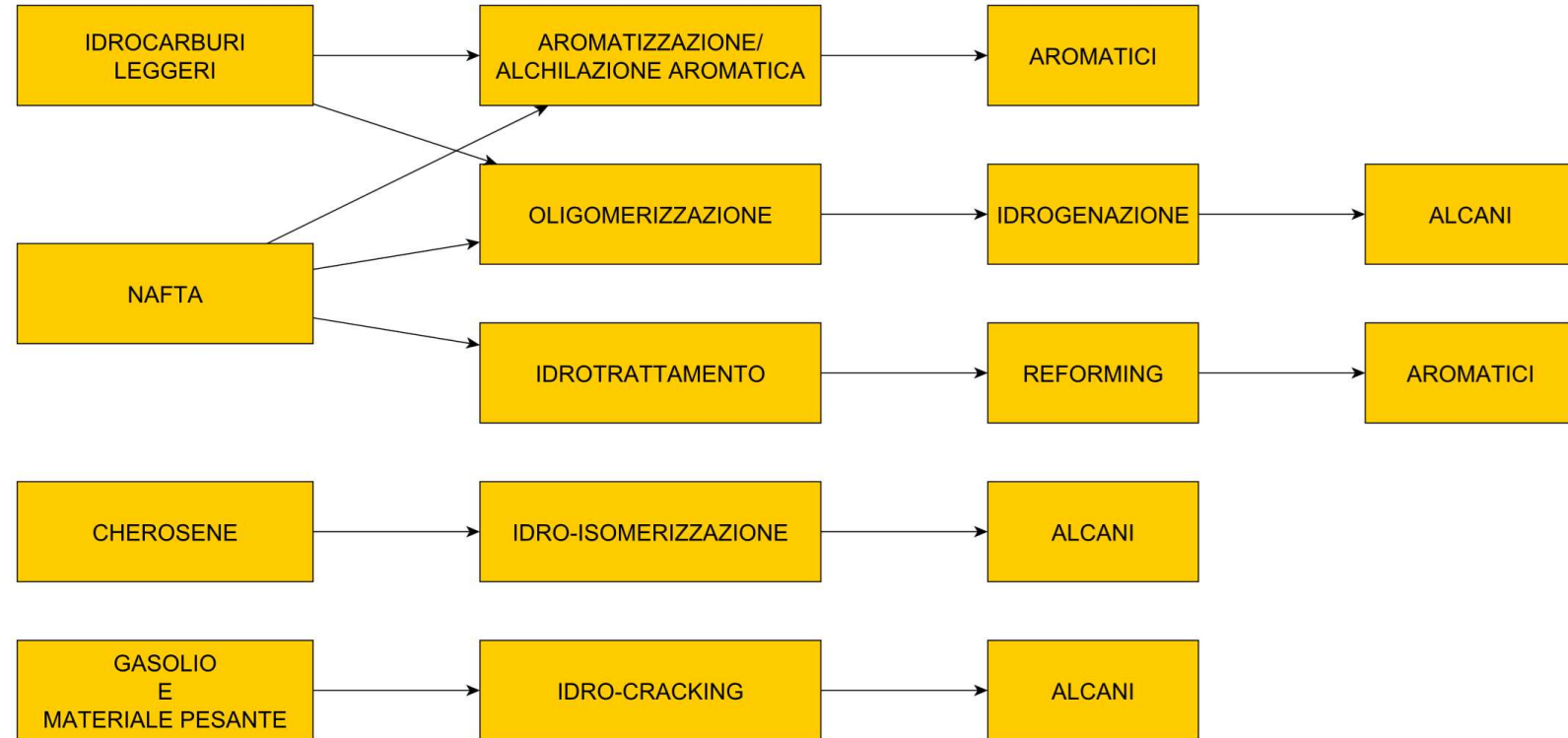
-Punto di congelamento: -47°C

Dipende dalla distribuzione delle catene idrocarburiche più lunghe

-Contenuto minimo in aromatici: 8%

-Composti ossigenati: permessi solo come additivi

-Alcheni: esclusi a causa dei requisiti di stabilità



Sintesi Fischer-Tropsch

- α : 0,85

-Temperatura: 225°C

-Pressione: 25 bar

-H₂:CO: 2,05

Processo Mobil

-Sintesi del metanolo: 250°C, 75 bar

-MTO: 450°C, 3 bar

-Oligomerizzazione: 250°C, 50 bar

-Idrogenazione: 300°C, 50 bar

- α : 0,69

-x: 3

Efficienza energetica:

$$\eta_T = \frac{\dot{m}_{SF} \cdot LHV_{SF}}{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2}}$$

$$\eta_K = \frac{\dot{m}_K \cdot LHV_K}{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2}}$$

Efficienza del carbonio:

$$\eta_C = \frac{\dot{n}_{C,SF}}{\dot{n}_{C,FEED}}$$

Fischer-Tropsch	Energy (%)
H2	100
Parameter	Value
η_T	67%
η_K	29%
η_C	74%
Mobil	Energy (%)
H2	100
Parameter	Value
η_T	62%
η_K	56%
η_C	85%

[Slide 2] IATA: International Air Transport Association. Net zero carbon 2050 resolution. Indirizzo web: <<https://www.iata.org/en/iata-repository/pressroom/fact-sheets/fact-sheet---iata-net-zero-resolution/>>.

[Slide 2] Eduardo Cabrera, João M. Melo de Sousa. Use of Sustainable Fuels in Aviation - A Review. Indirizzo web: <<https://doi.org/10.3390/en15072440>>.

[Slide 3] Konstantinos Atsonios, Jun Li, Vassilis J. Inglezakis. Process analysis and comparative assessment of advanced thermochemical pathways for e-kerosene production. Indirizzo web: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127868>>.

[Slide 4] Mostafa El-Shafie. Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review. Indirizzo web: <<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101426>>.

[Slide 5] Steve Rackley, Graham Andrews, Diarmaid Clery, Renaud De Richter, George Dowson, Pol Knops, Wei Li, Stephen Mccord, Tingzhen Ming, Adrienne Sewel, Peter Styring, Michael Tyka. Negative Emissions Technologies for Climate Change Mitigation. Indirizzo web: <<https://doi.org/10.1016/C2019-0-00324-X>>.

[Slide 6] Laura Pastor-Pérez, Mihir Shah, Estelle Le Saché, Tomas Ramirez Reina. Improving Fe/Al₂O₃ Catalysts for the Reverse Water-Gas Shift Reaction: On the Effect of Cs as Activity/Selectivity Promoter. Indirizzo web: <<https://doi.org/10.3390/catal8120608>>.

[Slide 8] Vincent Dieterich, Alexander Buttler, Andreas Hanel, Hartmut Spliethoff, Sebastian Fendt. Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer-Tropsch-fuels: a review. Indirizzo web: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2020/ee/d0ee01187h>>.

[Slide 9/12] Arno de Klerk. Fischer-Tropsch Refining, 2011.

[Slide 10] Oh-Shim Joo, Kwang-Deog Jung, Il Moon, Alexander Ya. Rozovskii, Galina I. Lin, Sung-Hwan Han, Sung-Jin Uhm. Carbon Dioxide Hydrogenation To Form Methanol via a Reverse-Water-Gas-Shift Reaction (the CAMERE Process). Indirizzo web: <<https://doi.org/10.1021/ie9806848>>.

[[Slide 11/13] Stefan Bube, Nils Bullerdiek, Steffen Voß, Martin Kaltschmitt. Kerosene production from power-based syngas - A technical comparison of the Fischer-Tropsch and methanol pathway. Indirizzo web:

<<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131269>>.

[Slide 11] Vincent Eyberg, Vincent Dieterich, Sebastian Bastek, Marcel Dossow, Hartmut Spliethoff, Sebastian Fendt. Techno-economic assessment and comparison of Fischer-Tropsch and Methanol-to-Jet processes to produce sustainable aviation fuel via Power-to-Liquid. Indirizzo web: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118728>>.

[Slide 11] Jenna Ruokonen, Harri Nieminen, Ahmed Rufai Dahiru, Petteri Laaksonen, Ari Vuokila, Mika Huuhtanen. Modelling and Cost Estimation for Conversion of Green Methanol to Renewable Liquid Transport Fuels via Olefin Oligomerisation. Indirizzo web: <<https://doi.org/10.3390/pr9061046>>.

[Slide 13] Daniel H. König, Nadine Baucks, Ralph-Uwe Dietrich, Antje Wörner. Simulation and evaluation of a process concept for the generation of synthetic fuel from CO₂ and H₂. Indirizzo web:

<<https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.08.099>>.