



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Analisi e modellazione di impianti CTL

Claudia Bassano, Paolo Deiana

ANALISI E MODELLAZIONE DI IMPIANTI CTL

Claudia Bassano, Paolo Deiana (ENEA)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

INDICE

Sommario

1.	Introduzione.....	3
2.	Il processo Fischer Tropsch	6
2.1	La Chimica	6
2.2	I Reattori.....	10
3.	Il trattamento del syngas	13
4.	Le configurazioni impiantistiche	15
5.	Integrazione con le tecnologie CCS.....	15
6.	La simulazione impiantistica	16
6.1	Il software AspenPlus	18
6.2	La configurazione impiantistica analizzata.....	19
6.3	Assunzioni.....	27
6.4	Risultati.....	33
7.	Conclusioni e sviluppi futuri.....	38
8.	Bibliografia	39

1. INTRODUZIONE

Le tecnologie Coal To Liquids CTL fanno riferimento a diversi processi di trasformazione che, a partire dal carbone, portano alla produzione di molteplici varietà di combustibili liquidi a seconda della tipologia di configurazione impiantistica scelta e della tipologia di processo catalitico utilizzato.

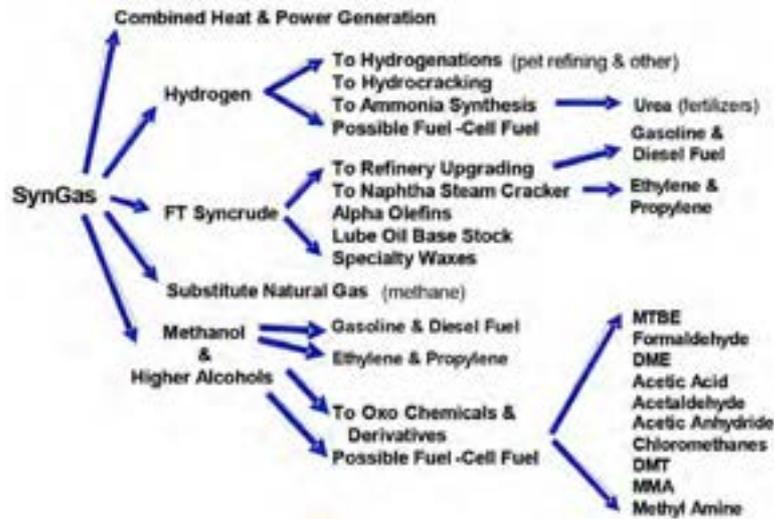


Figura 1: Principali prodotti ottenibili dal gas di sintesi

Vi sono due principali modalità di conversione del carbone: la liquefazione diretta e quella indiretta, conosciute rispettivamente con gli acronimi inglesi DCL (Direct Coal Liquefaction) e ICL (Indirect Coal Liquefaction).

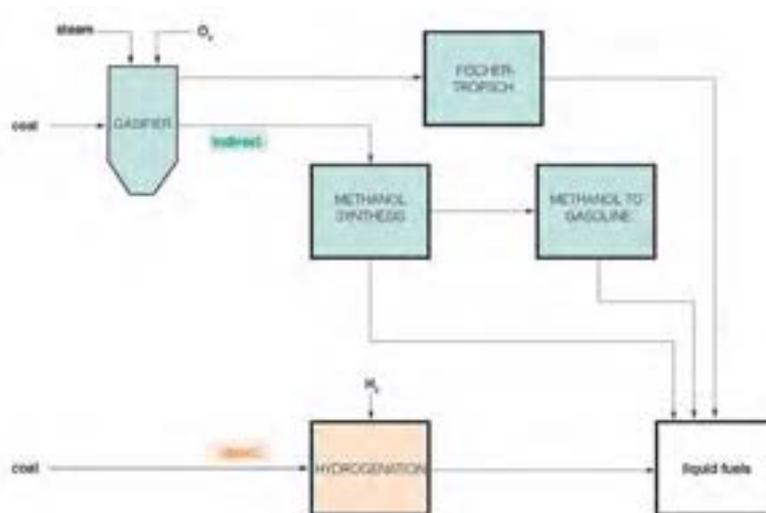


Figura 2: Principali configurazioni impiantistiche dei processi CTL (IEA 2008)

Nel processo DCL il carbone polverizzato viene gassificato ad alta pressione e temperatura con un solvente costituito da uno slurry di olio. In presenza di idrogeno, la complessa struttura molecolare del carbone viene così rotta in composti idrocarburici a catena corta che vanno a costituire i prodotti liquidi del processo.

Nel processo ICL il carbone viene gassificato per produrre un syngas costituito principalmente da CO e H₂, che risultano i principali reagenti delle reazioni di produzione dei combustibili liquidi.

A partire dal CO e H₂ contenuti nel syngas è possibile ottenere un vasta gamma di prodotti che possono in parte sostituire i prodotti derivati dalla raffinazione del petrolio.

L'interesse dal punto di vista commerciale è essenzialmente rivolto, tra i diversi processi, alla sintesi di Fischer Tropsch da cui si ottengono i principali combustibili liquidi quali diesel e benzine utilizzati nel settore dei trasporti. Anche la sintesi del metanolo e la produzione di dimetiletere DME a partire dal metanolo suscitano un significativo sviluppo.

Fin dagli anni settanta la sintesi catalitica del metanolo (CH₃OH) si è sviluppata industrialmente. Si tratta perciò di un processo conosciuto e sviluppato ampiamente. In sintesi esso avviene operando su catalizzatori a base di rame (Cu) utilizzando configurazioni impiantistiche che operano a pressioni relativamente basse (comprese tra 50 e 100 bar) e temperature dell'ordine dei 220-250°C su reattori a letto fisso. Data la forte esotermicità della reazione uno dei principali parametri operativi del processo è il controllo della temperatura.

Il metanolo può essere utilizzato come combustibile direttamente in particolari motori a combustione interna, inoltre è la base industriale per la produzione di molteplici prodotti quali l' MTBE (metil terz-butil etere), la formaldeide, l'acido acetico, il cloro metano, il dimetil-tereftalato e altri prodotti dell'industria chimica. Altri utilizzi sono quelli relativi alla produzione di additivi antidetonanti e come anticongelante per radiatori.

Recentemente proprio al riguardo della sintesi del metanolo si è sviluppato un rinnovato interesse con la realizzazione di più impianti dimostrativi. Si possono tra questi citare gli impianti realizzati in Cina dalla società Shanxi Jincheng Anthracite Co che produce benzine attraverso la sintesi del metanolo e quelli realizzati negli Stati dove con il progetto Liquid Phase Methanol (LPMEOH™) a Kingsport, TN, si ha una discreta produzione di metanolo da syngas da carbone [1].

Il dimetiletere (DME, CH₃OCH₃) viene prodotto commercialmente mediante la disidratazione del metanolo. Attualmente circa 150.000 t/a di DME vengono prodotte a livello mondiale principalmente in impianti di piccola scala [1]. Attualmente è in fase di studio il processo di produzione del DME che combina in un unico reattore l'azione del catalizzatore di produzione del metanolo con quella del catalizzatore di disidratazione del metanolo stesso. Gli impianti di produzione sono perlopiù di tecnologia giapponese, cinese e statunitense. Relativamente ai suoi utilizzi il DME può essere usato come sostituto del diesel nei motori a combustione interna. Tuttavia è necessario modificare parte della componentistica del motore; alcuni bus dimostrativi sono attualmente in uso a Shanghai. Un ulteriore utilizzo è la miscelazione con il gas naturale per usi termici e residenziali.

La produzione di combustibili liquidi destinati al settore dei trasporti (principalmente in forma di diesel e benzine) è il settore verso cui si indirizzano maggiormente gli interessi economici dei principali paesi industrializzati quali Cina e Stati Uniti. L'obiettivo principale è quello produrre combustibili liquidi che possano sostituirsi ai derivati della raffinazione del petrolio senza la necessità di modificare il parco macchine o la rete di distribuzione dei carburanti. Tali combustibili inoltre devono ovviamente rispettare le legislazioni ambientali in tema di emissioni in ogni parte del mondo via via più stringenti.

Viene così spiegato il rinnovato interesse delle compagnie industriali e dei governi verso le tecnologie CTL ed in particolare verso la sintesi di Fischer Tropsch. L'obiettivo dichiarato è quello di definire ed ottimizzare tecnologie di produzione di combustibili liquidi a costi concorrenziali rispetto ai prodotti derivati dal petrolio. Il cuore di un impianto di liquefazione del carbone per via indiretta è la sezione di sintesi dei combustibili liquidi ovvero il reattore FT e le sue condizioni operative.

Molti autori segnalano che essendo la tecnologia di trasformazione del carbone in combustibili liquidi fortemente "capital intensive", considerando le economie di scala, orientativamente la taglia più conveniente di un impianto CTL parte da circa 30,000 barili di prodotti liquidi al giorno, che richiedono riserve di carbone di circa 1-2 miliardi di tonnellate [9]. Le riserve di carbone e l'approvvigionamento dell'impianto devono essere tali da trovarsi nei pressi dell'impianto al fine di diminuire i costi di trasporto della materia prima.

I costi di investimento per la realizzazione di un impianto CTL vanno dai 50.000 ai 70.000 \$ (2004) [2] per barile di prodotto al giorno, la quota parte relativa alla sezione di produzione (gassificazione) e depurazione del syngas è pari a circa il 50% dell'intero costo capitale.

Lo sviluppo a lungo termine delle tecnologie e dei processi CTL dipende dal peso delle singole voci di costo e da altri parametri quali:

- Costo della materia prima utilizzata, in particolare il carbone e i catalizzatori; p.es. il prezzo del cobalto è salito nel 2007 da 55 \$/kg a 88 \$/kg [1]
- Costo dell'energia utilizzata;
- Costo dell'acqua utilizzata nel processo;
- Prezzo dei prodotti "competitors" rispetto a quelli che si ottengono dall'impianto;
- Prezzo di vendita dell'energia elettrica nel caso si effettui poligenerazione
- Impatto delle regolamentazioni locali in merito alle autorizzazioni ambientali e di esercizio dell'impianto.

E' per questo che gli obiettivi principali nel rendere competitive le tecnologie CTL vanno ricercati nella diminuzione dei costi capitali legati alla sezione di produzione del syngas (ossia alla sezione di gassificazione), nel migliorare l'efficienza energetica del processo attraverso l'integrazione tra la

produzione di calore e gli utilizzi termici interni all'impianto e infine nella possibilità data dalla poligenerazione attuata associando la produzione di energia elettrica alla produzione di combustibili liquidi.

Va indicato che queste indicazioni sono valutazioni di massima in quanto un'analisi dettagliata della redditività dipende da molteplici fattori quali ad esempio dalla tipologia del sito minerario e dalle tecniche di estrazione del carbone, nonché dall'ubicazione dell'impianto CTL se posizionato ad esempio a bocca di miniera.

2. IL PROCESSO FISCHER TROPSCH

Il processo Fischer Tropsch a partire dal gas di sintesi permette la produzione di una vasta gamma di prodotti liquidi idrocarburici (olefine, paraffine, alcol, aldeidi, chetoni ecc.) attuata mediante l'idrogenazione del CO. I prodotti grezzi ottenuti vengono in seguito sottoposti ad un processo di raffinazione (upgrading) che conduce alla produzione di diesel, benzine e altri combustibili in un processo in generale definito con l'acronimo CTL. Dato che il gas di sintesi viene preventivamente depurato a fondo i combustibili liquidi che si ottengono sono esenti da solfuri e da composti aromatici.

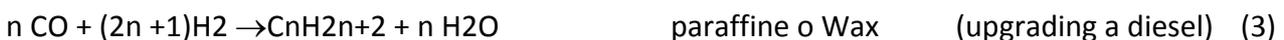
2.1 LA CHIMICA

La distribuzione dei prodotti e la selettività verso una classe di particolari idrocarburi è influenzata dalla temperatura di reazione (200÷350°C), dalla composizione della miscela (H₂/CO= 1÷2), dalla pressione (10-40 bar), dal tipo e dalla composizione del catalizzatore (cobalto o ferro), dalla taglia e tipologia del reattore (letto fluido ricircolante, letto fisso o slurry bed).

La sintesi di FT è un processo di polimerizzazione e crescita delle catene di carbonio che avviene attraverso la reazione catalizzata tra il CO e l' H₂ e che conduce alla formazione di una miscela di prodotti liquidi, secondo la reazione:



I principali prodotti si possono formare a seconda di come si combinano i vari gruppi [-CH₂-]_n (monomeri di base del processo di polimerizzazione) e a seconda di quando si vuole interrompere la crescita della catena. Si possono avere le seguenti principali tipologie di reazione:



Il processo Fisher Tropsch produce olefine e paraffine di differente lunghezza, la crescita della catena può continuare attraverso l'adsorbimento del CO sul catalizzatore e la formazione di un altro gruppo [CH₂] n oppure terminare a olefina o paraffina come mostrato nella seguente figura.

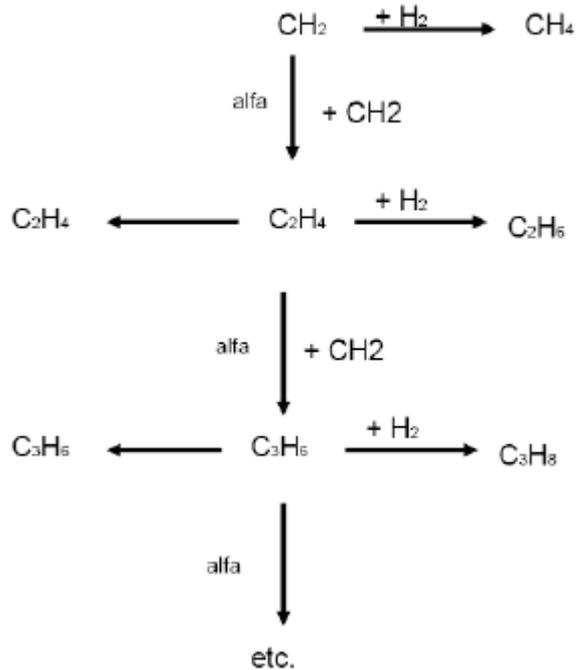


Figura 3 - Crescita e terminazione delle catene di idrocarburi ad olefine o paraffine

Nel reattore avvengono inoltre la reazione di Water Gas Shift e la reazione di Boudouard, che produce depositi di carbone sulla superficie attiva del catalizzatore andando ad avvelenare lo stesso e a diminuirne la vita utile. I prodotti provenienti dal processo FT si classificano, similmente ai prodotti petroliferi, a seconda della lunghezza della catena e dell'intervallo di tensione di vapore:

- Gas (C1-C4)
- Naphtha (C5-C8).
- Diesel (C9-C22)
- Cere o Wax (C23+)

Le reazioni sono controllate cineticamente e la selettività è determinata dalla capacità del catalizzatore di far propagare o terminare la crescita delle catene idrocarburiche, la cui probabilità

di propagazione è indipendente dalla lunghezza della catena. E' possibile mediante un modello predire la distribuzione dei vari composti che si formano. Uno dei modelli cinetici di polimerizzazione più noti è quello di Anderson-Schultz Flory la cui distribuzione è definita dalla seguente formulazione:

$$\frac{W_n}{n} = (1-\alpha)^2 \alpha^{(n-1)} \quad (6)$$

Dove W_n è la frazione massica dei composti con n atomi di carbonio nei prodotti e α è la probabilità di crescita della catena con n atomi di carbonio. Questa equazione è graficamente rappresentata nella Figura 4 (Spath and Dayton, 2003) che indica chiaramente la distribuzione dei prodotti in funzione del parametro alfa.

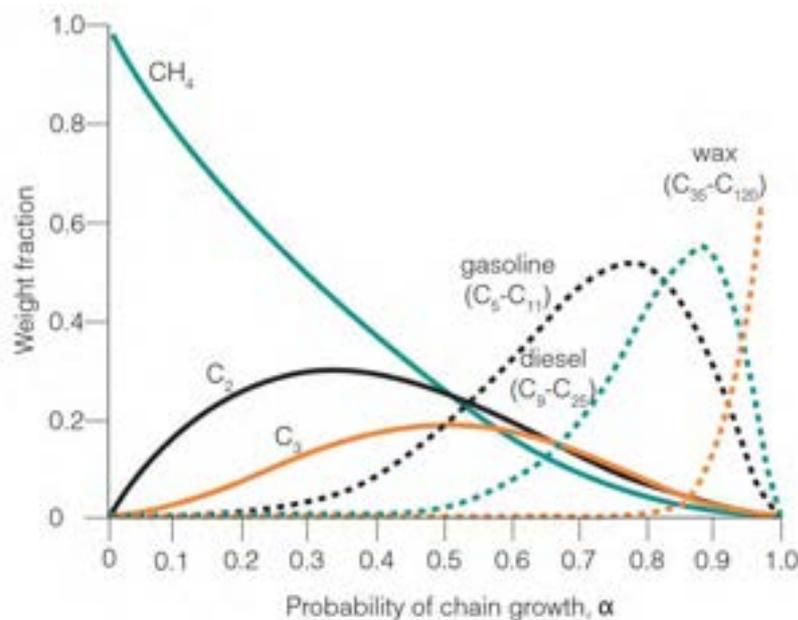


Fig. 4: % in peso dei differenti prodotti in funzione di α secondo la distribuzione di Anderson-Schultz Flory

Nel caso che si voglia massimizzare l'ottenimento di prodotti liquidi si cerca di realizzare condizioni operative con valori di alfa compresi tra 0,7 e 0,9. Il valore di alfa dipende dagli stessi parametri della selettività ed è individuato in modo da minimizzare H2 e CO non reagiti e la produzione dei composti gassosi (C1-C4). I parametri che principalmente lo influenzano sono:

- temperatura
- pressione di esercizio
- pressione parziale di CO e H2
- tipologia di catalizzatore

- rapporto H₂/CO (normalmente compreso tra 1,7 e 2,4)
- tipo di reattore.

Le condizioni operative tipiche risultano essere comprese tra i 10 e i 30 bar e tra i 250 ed i 350°C, temperature superiori portano ad un'eccessiva formazione di metano a discapito dei prodotti più pesanti.

Non è possibile ottenere la selettività per una singola classe di prodotti ma la frazione liquida prodotta (olio grezzo) è una miscela di più componenti che necessita di un successivo stadio di raffinazione e di separazione. I più comuni catalizzatori per il processo Fischer-Tropsch sono i metalli del VII gruppo (Co, Ru, and Fe) con la seguente scala di attività: Ru > Co > Fe > Ni > Rh > Pd > Pt (Pusty, 2008).

Tipo catalizzatore	Costo relativo al ferro
Ferro	1
Cobalto	230
Nickel	250
Ruthenium	31.000
Rhodium	570.000

Tab. 1: Prezzo relative dei metalli (Marzo 1989) adattato da Rao e al.[3]

I catalizzatori a base di ferro sono quelli più comunemente utilizzati per il loro basso costo rispetto agli altri metalli. I primi catalizzatori utilizzati nel processo venivano preparati con tecniche di precipitazione. Attualmente la metodologia più usata per i nuovi catalizzatori è quella per sinterizzazione e fusione degli ossidi metallici con i promotori desiderati.

I promotori alcalini per i catalizzatori a base di ferro sono utilizzati industrialmente da molti anni [2]. Questi catalizzatori presentano un'attività catalitica anche per la reazione di water gas shift e conducono ad una maggiore produzione di olefine. Vengono inoltre utilizzati quando si produce un syngas con un alto rapporto di H₂/CO [3]. I catalizzatori a base di cobalto presentano una maggiore resa ed una maggiore vita e sono maggiormente selettivi verso la produzione di alcani lineari [4] (prodotti paraffinici C₁₀-C₁₈ e C >20 anche definiti come wax). L'utilizzo di catalizzatori a base di cobalto risulta più costoso (quattro volte più caro).

Per quanto riguarda le condizioni operative tipicamente utilizzate con i catalizzatori a base di cobalto il rapporto H₂/CO richiesto è circa 2.15 mentre l'utilizzo di catalizzatori a base di ferro permette di operare con rapporti di H₂/CO più bassi, pari a circa 1.7 (Dry, 2002) pervenendo però ad una maggiore produzione di CO₂. Tal fatto si spiega perché come detto, la scelta del ferro come catalizzatore favorisce la reazione di shift nel reattore, reazione concorrenziale alle reazioni Fischer Tropsch.

2.2 I REATTORI

Il processo FT può essere generalmente attuato in due principali tipologie di schemi, differenziati per le condizioni operative del reattore di conversione. Questi sono:

- Processo a bassa temperatura: Low temperature Fischer- Tropsch (LTFT)
- Processo ad alta temperatura: High temperature Fischer- Tropsch (HTFT);

Il processo FT a bassa temperatura si riferisce ad intervalli di temperatura compresi tra 200÷250°C, si realizza in reattori del tipo slurry o a letto fisso e conduce alla produzione di prodotti più pesanti (Wax che per idrocracking producono Diesel). Invece il processo FT ad alta temperatura (250÷350°C) si realizza in reattori a letto fluido e conduce ad una maggiore produzione di olefine [1]. Il processo ad alta temperatura produce una miscela di prodotti più complessa dell'altro.

Il catalizzatore a base di cobalto è generalmente utilizzato nel LTFT in quanto il suo utilizzo a temperature alte porta a una maggiore produzione di metano a discapito dei prodotti liquidi, come illustrato in Figura 5 ove si riportano in modo schematico le due tipologie di processo.

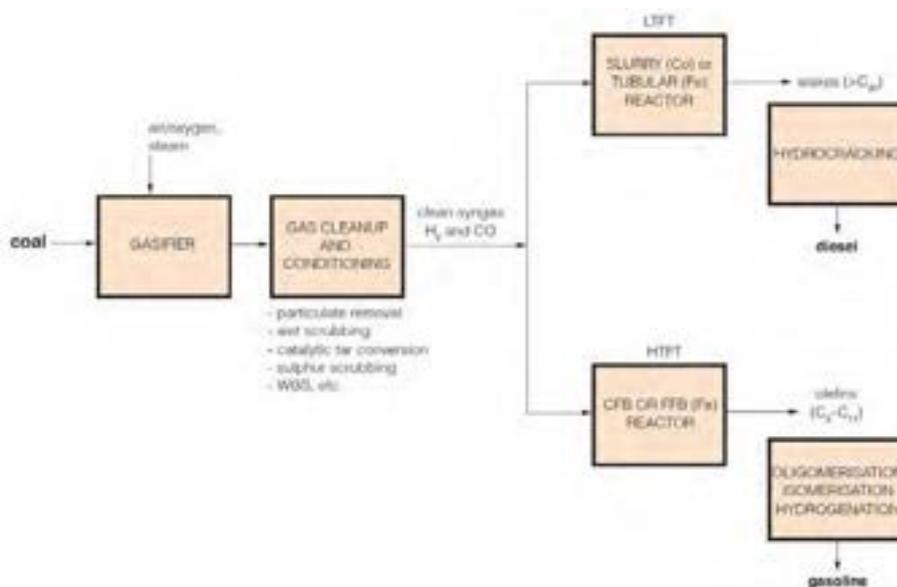


Figura 5 - Schema del processo FT

La temperatura è un parametro chiave (Schulz 1999) che viene controllato operativamente in funzione del catalizzatore utilizzato. Un incremento di temperatura durante il processo FT favorisce:

- un incremento di produzione del metano a discapito dei prodotti liquidi;
- depositi di nero fumo sulla superficie attiva del catalizzatore;

- una sua conseguente più rapida disattivazione;
- la produzione di catene di idrocarburi con lunghezza media minore;
- la conseguente diminuzione della frazione destinata alla produzione di diesel.

Ne segue che, data la forte esotermicità delle reazioni, per la produzione su scala commerciale tra i principali parametri progettuali vi è la specifica di rimozione del calore legata al controllo della temperatura.

Le principali tipologie di reattori, che sono state sviluppate fin dagli anni '50, sono di seguito riportate con una descrizione in italiano alla quale si accompagna il nome commerciale in inglese per una più facile comprensione):

- Reattore multi tubolare a letto fisso con raffreddamento interno (Tubular fixed bed ARGE)
- Reattore a letto fluidizzato del tipo ricircolante (CFB synthol per processo HTFT)
- Fluidized bed reactors con raffreddamento interno SAS reactor per processo HTFT
- Reattore a letto fluidizzato del tipo slurry per LTFT
- Principalmente le tipologie di reattore più utilizzate sono lo slurry ed il letto fisso.

Il reattore a letto fisso o ARGE è la tecnologia con maggiore maturità, il suo utilizzo risale ai primi anni cinquanta.

Al variare della tipologia di reattore tra le quattro precedentemente elencate variano le condizioni operative e la distribuzione dei prodotti. Ad esempio la Sasol, la società sudafricana che possiede gli impianti CTL di taglia maggiore, usa tre differenti tecnologie FT:

- LTFT con catalizzatore a base di cobalto;
- LTFT con catalizzatore a base di ferro;
- HTFT con catalizzatore a base di ferro.

I processi LTFT possono usare sia reattori a letto fisso, contenenti tubi impaccati con un catalizzatore a base di ferro, che reattori slurry, nei quali il catalizzatore sempre a base di ferro è in sospensione nel reattore.

Il reattore multi tubolare a letto fisso opera a pressioni di 20÷30 bar e alla temperatura di 220÷260°C. E' quello che presenta le più semplici possibilità di scale up e rappresenta una tecnologia ampiamente testata e commercializzata, ma caratterizzata da costi maggiori rispetto al reattore del tipo slurry. Inoltre ha una vita minore per un consumo maggiore del catalizzatore. Anche il catalizzatore a base di cobalto può essere usato nei processi a bassa temperatura.

Nei reattori multi tubolare a letto fisso il syngas passa nei tubi che sono impaccati con il catalizzatore, mentre il fluido di raffreddamento passa nel mantello. Il fluido di raffreddamento rimuove il calore di reazione e ciascun tubo può essere considerato come un singolo reattore, questo fatto permette la modularità e lo scale up del sistema. Sia Shell in Malesia che Sasol in Sud Africa, negli impianti di Secunda, usano questo tipo di reattore.

I reattori a letto fisso operano tipicamente nelle seguenti condizioni operative:

- range di temperatura compreso tra 200°C-250°C
- 24÷45 bar di pressione
- rapporto nel syngas di alimentazione di H₂/CO pari a 1.5÷2
- una velocità spaziale di 500-1000/h (flusso in volume del gas/volume del reattore)
- una conversione del CO pari al 40-60%

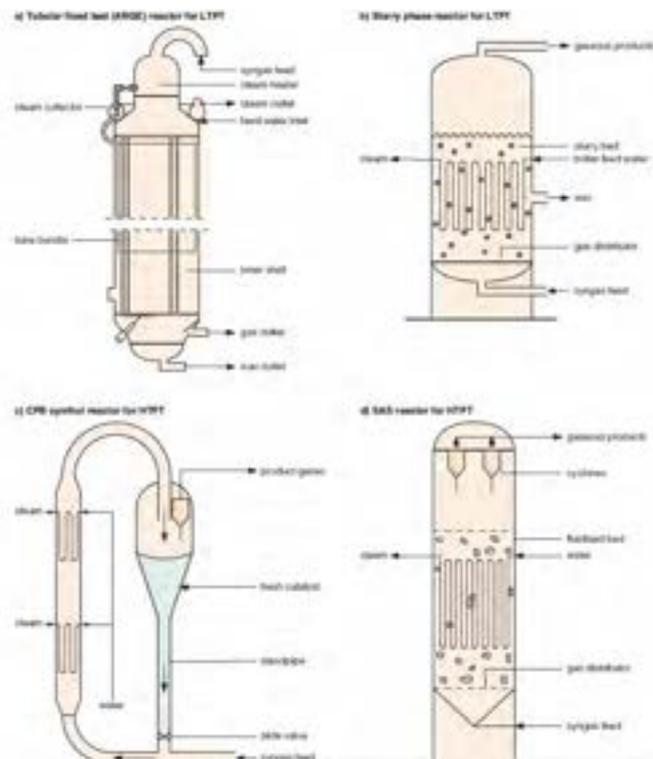


Fig. 6: principali tipologie di reattori FT usati dalla Sasol (da Collot, 2004)

Nei reattori slurry il catalizzatore è in sospensione nel letto di reazione questo conduce ad una maggiore superficie di contatto e ad una maggiore resa in prodotti. Il catalizzatore viene ricaricato continuamente in quanto una parte si perde nel prelievo dei composti più densi dalla zona più bassa del reattore. Risulta invece difficoltosa la separazione del catalizzatore trascinato dai prodotti gassosi in uscita.

La Sasol nel suo impianto con processo ad alta temperatura (HTFT) utilizza un reattore a letto fluidizzato del tipo ricircolante (reattore Synthol CFB).

Più recentemente è stata sviluppata una nuova versione del reattore pervenendo alla realizzazione del reattore SAS (Sasol Advanced Synthol). In esso è stata posta una notevole attenzione progettuale nel dimensionamento del letto fluidizzato. In questo reattore dei cicloni, posizionati nella parte alta del reattore, captano il catalizzatore trascinato dal fluido in uscita e lo ricircolano nel reattore. Il calore di reazione viene prelevato internamente producendo vapore di processo.

3. IL TRATTAMENTO DEL SYNGAS

Prima che il syngas possa essere inviato alla sintesi di FT o alla produzione di metanolo o di DME è necessario rimuovere le impurità presenti nella corrente gassosa, al fine di prevenire l'avvelenamento dei catalizzatori utilizzati nelle sezioni a valle.

I principali composti da rimuovere oltre ai classici contaminanti quali polveri, tar, NH₃, HCl e HCN, sono la CO₂, l'H₂S e il COS. Il syngas in uscita dal gassificatore contiene una notevole quantità di CO₂; dopo la sezione di shift tale quantità aumenta.

Assumendo che non avvenga la reazione di shift, la CO₂ non reagisce nella sintesi di FT ma comunque la sua presenza influenza negativamente la selettività del processo verso la formazione dei composti meno leggeri (C₅+ composti idrocarburici con più di cinque atomi di carbonio), di conseguenza nella sezione di trattamento del syngas si effettua anche la cattura della CO₂, che nel caso può essere in seguito avviata alla fase di sequestro.

La corrente gassosa in ingresso al reattore Fischer Tropsch necessita quindi, di un preventivo abbattimento delle sostanze che danneggiando i catalizzatori condizionano la resa del processo.

Molti dei catalizzatori utilizzati nelle tecnologie CTL sono suscettibili di avvelenamento, in certi casi anche minime tracce di composti solforati possono ridurre l'attività del catalizzatore avvelenando la superficie attiva. Il corretto funzionamento della sezione di trattamento del syngas risulta di fondamentale importanza per preservare l'integrità dei catalizzatori. Non solo poiché i catalizzatori risultano costosi e perché una loro disattivazione si riflette anche in ripetuti arresti nell'esercizio dell'impianto incidendo sulla redditività del processo.

Ne segue che la progettazione della sezione (sezione AGR) di abbattimento e depurazione dei composti dannosi per i catalizzatori è basata su considerazione di natura economica, difatti viene definita come compromesso tra il costo della medesima: maggiore è la depurazione più costoso è l'esercizio, e la disattivazione del catalizzatore nel tempo e la sua conseguente sostituzione.

Le tecnologie individuate devono realizzare abbattimenti ultrafini data la necessità di scendere a valori di ppm o bpm dei composti. In particolare i composti solforati si dovranno rimuovere fino a concentrazioni di ppm. Il catalizzatore a base di cobalto risulta molto più sensibile ai composti solforati che quello a base di ferro.

Generalmente nei reattori a letto fisso l'effetto dell'avvelenamento risulta molto più marcato nella parte di ingresso del gas nel letto, per decrescere lungo la direzione del flusso. Nei reattori a letto fluido l'avvelenamento risulta invece distribuito uniformemente per tutto il reattore.

Anche l'acqua è un veleno per i catalizzatori sia per quelli a base di cobalto che per quelli a base di ferro. Il vapore d'acqua promuove inoltre la reazione di water gas shift, reazione concorrenziale alla sintesi di FT. I limiti dei principali composti presi in letteratura sono riportati nella tabella 2.

Commercialmente sono disponibili più processi che permettono di raggiungere limiti dei contaminanti così stringenti, i più utilizzati sono il Rectisol ed il Selexol.

Contaminante	Limiti di tolleranza catalizzatore	Fonte
Composti solforati	0,2 ppm	Dry, 1981 da esperienza proveniente dall'impianto della Sasol
	1 ppmv	Boerrigter, et al, 2002
	60 ppb	Turk, et al, 2001
Alogenuri	10 ppb	Boerrigter, et al, 2002
Composti azotati	10 ppmv NH3	Turk, et al, 2001
	0,2 ppmv NOx	
	10 ppb HCN	

Tab. 2: limiti di tolleranza dei catalizzatori [7]

Nel processo Rectisol il metanolo viene utilizzato per assorbire i composti contaminanti (principalmente H₂S e CO₂) a basse temperature. L'utilizzo del metanolo è un processo complesso ed energeticamente dispendioso. La corrente gassosa entra in contatto in controcorrente in una colonna di assorbimento con il metanolo raffreddato attraverso un sistema di refrigerazione ad ammoniaca. I composti vengono così adsorbiti per ottenere in uscita un tenore dei composti solforati di circa 20 ppm.

In alternativa è possibile utilizzare il processo Selexol che impiega una miscela di dimetiletere e polietilenglicole ad una temperatura che è prossima a quella ambiente.

Infine, il COS può essere convertito attraverso la reazione catalizzata di idrolisi (7) in H₂S che in seguito viene catturato nella sezione AGR (Acid Gas Removal).



Eventualmente nel caso si volesse ottenere zolfo solido come sottoprodotto, si potrebbe inserire la sezione relativa al processo Claus che a partire dall'H₂S attraverso una serie di step di reazioni produce zolfo elementare.

4. LE CONFIGURAZIONI IMPIANTISTICHE

Come già descritto nei paragrafi precedenti, il processo Fischer Tropsch si può suddividere nel suo insieme in più blocchi impiantistici:

- sezione di pretrattamento del combustibile, di gassificazione, di clean up (AGR) e di shift
- la sezione di sintesi Fischer Tropsch
- la sezione di raffinazione del prodotto grezzo e di recupero degli idrocarburi più leggeri (tail gas) (upgrading mediante processi di Hydrocracking, isomerizzazione, idrogenazione ecc.)
- la sezione di potenza

Le configurazioni dell'intero processo si suddividono a seconda del tipo di prodotto finale che si vuole ottenere, prevedendo, nel caso si voglia massimizzare la resa in prodotti liquidi un ricircolo nella sezione di sintesi di Fischer Tropsch dei gas non reagiti o, nel caso si voglia ottenere sia energia elettrica che prodotti liquidi, il loro utilizzo in un ciclo di potenza.

Nel primo caso, i gas non reagiti vengono riciclati al reattore dopo essere stati riconvertiti mediante un ATR (Auto Thermal Reformer) in CO e H₂. Nella configurazione senza ricircolo l'impianto viene anche definito Once-Through FT.

La produzione media di un impianto è stimata pari a 3 bbl di prodotti liquidi a partire da una tonnellata al giorno di carbone su base secca, ossia si consumano circa ~8-9 GJ di carbone per barile di petrolio (bbl) prodotto.

5. INTEGRAZIONE CON LE TECNOLOGIE CCS

Un altro aspetto delle tecnologie CTL è la loro implementazione nelle tecnologie CCS data la parallela produzione di prodotti energetici insieme alla cattura della CO₂.

Questo aspetto risulta di particolare interesse dato che i combustibili liquidi prodotti con la tecnologia Fischer-Tropsch presentano emissioni di CO₂ maggiori rispetto ai medesimi combustibili provenienti dalla raffinazione del petrolio. Associando le tecnologie CCS alla tecnologia CTL i valori emissivi di CO₂ risultano comparabili. I costi aggiuntivi legati all'inserimento di una sezione impiantistica di cattura della CO₂ rispetto all'impianto convenzionale CTL sono modesti, dato che in alcune configurazioni impiantistiche la cattura della

CO2 viene inserita a monte del reattore FT con un conseguente beneficio della resa del processo, migliorando le prestazioni in termini di prodotti ottenuti dell'impianto.

I costi di cattura sono infatti solo 1/3 rispetto a quelli di un impianto di produzione di energia elettrica equipaggiato con tecnologie CCS.

6. LA SIMULAZIONE IMPIANTISTICA

Il presente studio analizza una delle possibili configurazioni di un impianto di produzione dei combustibili liquidi attraverso il processo Fischer Tropsch. Le possibili configurazioni impiantistiche di un impianto CTL sono molteplici a seconda del prodotto commerciale che si desidera, ossia a seconda della composizione del combustibile liquido più spinto verso il diesel piuttosto che a benzina, se si produce o meno energia elettrica e se si vuole integrare l'impianto con le tecnologie CCS. Ovviamente la scelta della configurazione di processo ottimale sarà quella che risulterà economicamente conveniente.

Al fine di effettuare una prima valutazione delle potenzialità di un impianto CTL di produzione di combustibili liquidi, si è effettuato uno screening delle tecnologie più idonee a tale utilizzo sulla base di quanto attualmente disponibile sul mercato, scegliendo le tecnologie con la maggiore maturità commerciale. Si è quindi effettuata un'analisi della configurazione impiantistica individuata attraverso l'utilizzo del software Aspen Plus.

Il fine ultimo è stato quello di valutare le potenzialità dell'impianto individuato in modo da ottimizzare dal punto di vista energetico il processo.

Parallelamente l'obiettivo del lavoro di ricerca è stato l'integrazione, all'interno delle configurazioni individuate, delle diverse sezioni impiantistiche attraverso l'adozione di soluzioni che assicurino più elevati valori di efficienza energetica e quindi costi minori

La taglia impiantistica analizzata è stata individuata in circa 8000/15000 bbl/day di combustibili liquidi prodotti che equivalgono ad un consumo di circa 4000 t/day di carbone alimentato al gassificatore; volumi maggiori di produzione potrebbero presentare dei benefici economici dato che le tecnologie CTL sono "capital intensive, ma potrebbero presentare difficoltà a seconda del sito minerario.

L'individuazione della taglia impiantistica si è basata sulle seguenti valutazioni:

- La più piccola taglia disponibile commercialmente e di facile scalabilità
- I costi in conto capitale sono dell'ordine di \$1 miliardo
- Domanda locale di combustibili liquidi

- Minimizzazione della CO2 emessa e possibilità di definire un impianto CCS con la cattura e lo stoccaggio definitivo nel medesimo sito
- Possibilità di connettersi alla rete per la cessione di energia elettrica
- Disponibilità locale di carbone e produttività annua che dipende dalle tecniche estrattive e tipologia di riserve
- Possibilità di approvvigionamento di carbone di importazione

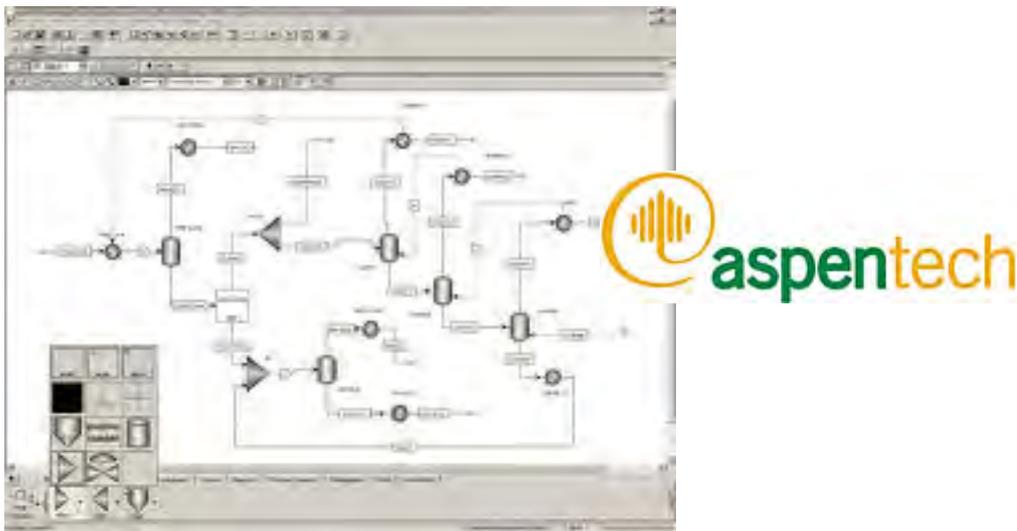
Carbone, tonnellate al giorno (t/d)	Produzione di prodotto liquido FT, bbl/d	Costi in conto capitale milioni US\$	Costi in conto capitale per bbl/d prodotto \$/bbl/d
300	500	\$200	\$400.000
1.200	2.000	\$400	\$200.000
3.000	5000	\$800	\$160.000
6.000	10.000	\$1.300	\$130.000
20.000	30.000	\$3.000	\$100.000
30.000	50.000	\$4.000	\$80.000

Tab.3: costi in conto capitale di un impianto CTL per differenti taglie e produzioni di bpl

Fonte : SAIC "Coal Gasification and Liquid Fuel – An Opportunity for Indiana" (2008) basati su dati del NETL. I costi in conto capitale si riferiscono al 2006 ed includono la cattura della CO2 ma non il trasporto e lo stoccaggio

6.1 IL SOFTWARE ASPENPLUS

Il software Aspen Plus è ampiamente utilizzato come codice di simulazione impiantistica nel settore dell'ingegneria di processo; il software inizialmente è stato sviluppato per applicazioni nel settore della petrolchimica e della raffinazione del petrolio.



Esempio di visualizzazione dell'interfaccia grafica del codice Aspen Plus

Per le sua capacità di simulare le condizioni operative in impianti del settore della petrolchimica e ingenerale della chimica risulta idoneo a simulare processi di gassificazione, di trattamento del syngas prodotto e di raffinazione e produzione di combustibili liquidi. Aspen Plus fu originariamente sviluppato dal MIT all'interno di un progetto finanziato dal DOE per simulare i processi di conversione del carbone in energia.

Attualmente viene ampiamente utilizzato nell'industria chimica come strumento di analisi e progettazione impiantistica per la sua capacità di simulare una varietà di operazioni unitarie inserite in configurazioni impiantistiche complesse.

Le caratteristiche che rendono Aspen Plus idoneo sono:

- un database di pacchetti di proprietà molto vasto
- modelli di simulazione delle singole operazioni unitarie

6.2 LA CONFIGURAZIONE IMPIANTISTICA ANALIZZATA

In questo studio si analizzerà una particolare configurazione impiantistica che non è tuttavia l'unica possibile; attraverso l'ausilio del codice di simulazione Aspen Plus si è ottimizzato il processo e si sono valutate le prestazioni con bilanci in massa ed energia .

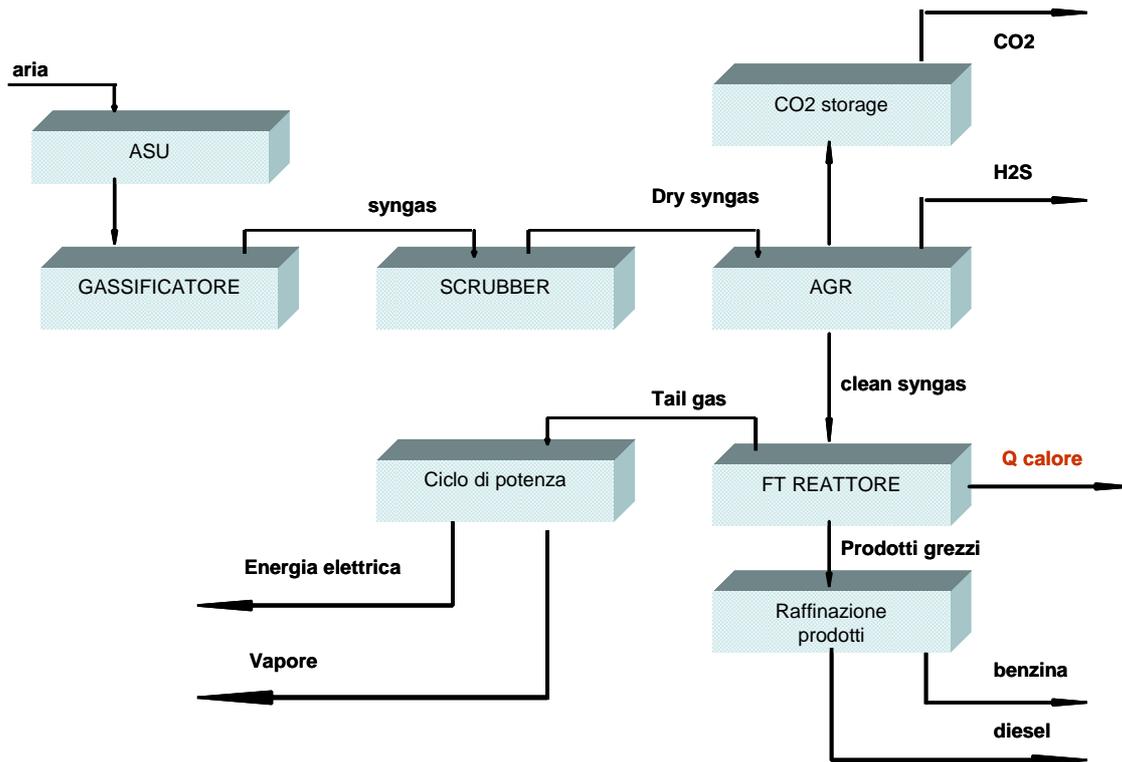


Fig. 7: schema a blocchi dell'impianto CTL analizzato

In questo paragrafo verranno descritte le singole sezioni del processo analizzato, di cui è riportato uno schema in figura 7 riassunte nei seguenti blocchi impiantistici:

- sezione di gassificazione;
- sezione di depurazione del syngas sezione AGR;
- sezione di conversione in combustibili liquidi sezione FT;
- sezione di potenza.

Sezione di gassificazione

La tipologia di gassificatore individuata è del tipo updraft (Figura 8), ossia a letto fisso con il flusso in controcorrente (FDBD Fixed Bed Dry Bottom) nel particolare si è scelta la tecnologia Sasol-Lurgi Dry Ash in quanto utilizzata presso gli impianti CTL della Sasol a Secunda (Sudafrica).

Presso gli impianti di Secunda e di Sasolburg sono attualmente operativi 97 gassificatori del tipo Sasol-Lurgi Dry Ash che producono $3.6 \cdot 10^6$ m³/h di syngas, il quale viene in seguito convertito in chemicals e combustibili liquidi (diesel) attraverso il processo Fischer Tropsch per una produzione complessiva di circa 160.000 bbl/day [1]. Di questi 97 gassificatori 80 sono del tipo Mk IV e sono in esercizio dal 1979.

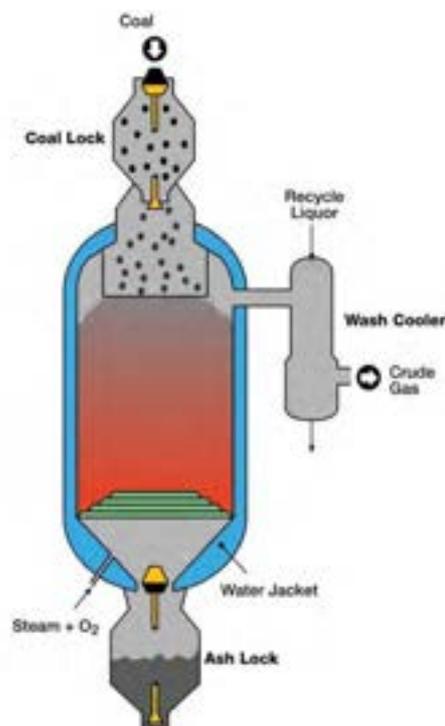


Fig. 8 : il gassificatore a letto fisso Updraft della Sasol-Lurgi Dry Ash ¹

I vantaggi di questo tipo di gassificatori è che risultano essere particolarmente adatti per gassificare carboni bitumosi aventi un elevato contenuto di composti volatili. Tuttavia tali reattori sono in grado di accettare praticamente tutti i carboni, fatta eccezione per quelli eccessivamente

¹ Fonte : "Sasol Lurgi Fixed Bed Dry Bottom Fgasification for Fuels and Chemicals" O. Turna atti del convegno 2th International Freiberg Conference on IGCC & Xtl Technologies 8-12 May 2007 Freiberg Germany

agglomerati. I gassificatori a letto fisso o mobile necessitano di basse quantità di ossidate a causa dell' elevata efficienza energetica del reattore, ma è necessaria una notevole quantità di vapore per moderare la temperatura. Il grosso limite dei reattori in questione è dato dalla bassissima potenzialità dovuta all' elevato tempo di permanenza (fra una e tre ore) del combustibile nel reattore. Per quello che concerne la pressione operativa, per i gassificatori a letto fisso o mobile, varia tra i 20 e 30 bar che è la pressione operativa del reattore di Fischer-Tropsch. Tali gassificatori presentano una buona stabilità e continuità di funzionamento.

Tale tipologia di gassificatori produce un syngas di composizione tale da avere il rapporto molare H₂/CO più idoneo per la sintesi di combustibili liquidi.

Tipologia di carbone	bituminoso
Composizione dell'alimentazione per 1000 m ³ (CO+H ₂)	
Carbone kg	750
Vapore kg	1930
Ossigeno, m ³	280
Gas	Composizione molare % su base secca
H ₂	42,2
CO	15,2
CO ₂	30,9
CH ₄	8,6
H ₂ S+CO _S	1,3
C _n H _m	0,8
NH ₃	0,36

Tab. 4: composizione del syngas di un gassificatore Sasol-Lurgi (Higman and Van der Burgt, 2003) [13]

Nella presente valutazione si è ipotizzato di alimentare la successiva sezione di depurazione del syngas dalle componenti acide con un syngas generato da un gassificatore del tipo Sasol-Lurgi Dry Ash, con la composizione riportata in tabella 4.

Componente	% peso su base secca e priva di ceneri (daf)
C	77,30
H	5,9
S	4,3
N	1,4
O	11,1

Tab. 5: composizione del syngas di un gassificatore Sasol-Lurgi (Higman and Van der Burgt, 2003) [13]

Il syngas si riferisce ad un alimentazione del gassificatore con un carbone di tipo bituminoso con una composizione media espressa come analisi elementare nella tabella seguente.

La sezione di gassificazione è dotata di una unità criogenica di produzione di ossigeno (ASU) che fornisce una corrente di ossigeno puro al 95 %. Quest'unità è una delle parti chiavi e più costose del processo sia perché molto energivora (385 kWh_e/t O₂ prodotto con una purezza del 94,3 %) che perché costituisce circa il 10-15 % del costo in conto capitale di un impianto IGCC.

Sezione di depurazione del syngas

Prima che il syngas possa essere usato per la sintesi di FT o per la produzione di metanolo o dimetiletere è necessario rimuovere molte delle impurità presenti nella corrente gassosa, al fine di prevenire l'avvelenamento dei catalizzatori utilizzati nelle sezioni a valle. I principali composti da rimuovere oltre ai classici contaminanti (polveri, tar NH₃ HCl, HCN ecc) sono: CO₂, H₂S e COS.

Il syngas in uscita dal gassificatore contiene una notevole quantità di CO₂; dopo la sezione di shift tale quantità aumenta. La CO₂ non reagisce nella sintesi di FT, piuttosto risulta un prodotto nel caso avvenga la reazione di shift, ossia si preveda l'utilizzo di catalizzatori a base di ferro. Pertanto la sua presenza influenza negativamente la selettività del processo verso la formazione dei composti C₅+ (composti idrocarburi con più di cinque atomi di carbonio) sottraendo il CO alle reazioni di conversione.

La corrente gassosa in ingresso al reattore Fischer Tropsch necessita, di un preventivo abbattimento delle sostanze, che danneggiando i catalizzatori, condizionano la resa del processo. Molti dei catalizzatori utilizzati nelle tecnologie CTL sono suscettibili di avvelenamento e ad esempio minime tracce di composti solforati possono ridurre l'attività del catalizzatore avvelenando la superficie attiva. Poiché il processo si sviluppa ad alte pressioni le tecnologie più idonee per la cattura dei gas nocivi sono quelle che si basano sul principio dell'assorbimento fisico quali il Rectisol o il SELEXOL[®].

Di conseguenza il syngas generato dal gassificatore deve essere trattato al fine di rimuovere tali composti nocivi. Nel presente studio si è pertanto previsto di inserire a valle del gassificatore una serie di trattamenti al fine di effettuare il clean up del syngas di seguito descritti.

Il particolato trascinato costituito da ceneri, incombusti e tar condensato vengono separati attraverso l'utilizzo di un ciclone uno scrubber o altri sistemi di abbattimento quali filtri ceramici operanti ad alte temperature o filtri a maniche.

Lo scrubber opera un lavaggio rimuovendo principalmente il contenuto di tar e parte dei composti acidi quali HCl, il gas così raffreddato, a circa 30°C, viene avviato alla sezione di rimozione dei composti acidi (AGR) le cui specifiche di esercizio sono ottimizzate per la rimozione selettiva della CO₂ da un lato e dall'H₂S dall'altro. Inoltre non è stato necessario inserire una sezione di CO-shift poiché data la scelta della tecnologia di gassificazione con un reattore del tipo FDBD Fixed Bed Dry Bottom, il rapporto H₂/CO nel syngas risulta ottimale per il processo Fischer-Tropsch.

Tra le tecnologie di rimozione della CO₂ e dell'H₂S si è individuato il SELEXOL[®] come la tecnologia più idonea con una buona maturità ed affidabilità commerciale con più di trenta anni di esperienza e con 55 impianti in esercizio installati a livello mondiale.

La tecnologia che opera l'assorbimento fisico della CO₂ e dell'H₂S SELEXOL[®] è attualmente detenuta e commercializzata dalla società UOP Union Carbide Corporation del gruppo Dow Chemical Company. I vantaggi dell'utilizzo di tale solvente sono:

- solvente chimicamente (non corrosivo e non tossico) e termicamente stabile (basse perdite di solvente);
- trattare correnti gassose con un alta pressione parziale della CO₂;
- presenta un'alta selettività nei confronti dell'H₂S e della CO₂ e ne permette la rimozione selettiva
- opera la rimozione del COS determinando una protezione delle apparecchiature a valle;
- non genera nel processo di assorbimento calore di reazione reazione da smaltire rispetto all'utilizzo dei solventi chimici quali ad esempio la MDEA;

Differenti configurazioni dell'unità SELEXOL[®] possono essere definite, in questa analisi si è individuata ed inserita la configurazione che opera una rimozione selettiva dell'H₂S e della CO₂ così da ottenere due correnti pure nei due composti; la prima idonea ad essere trattata eventualmente nel processo Claus al fine di produrre zolfo, la seconda idonea per essere avviata previa compressione allo stoccaggio definitivo.

In particolare l'analisi della sezione di rimozione dei gas acidi si sviluppata individuando le migliori condizioni operative (pressioni, temperature e scambi energetici) per ottenere da una parte una corrente di CO₂ idonea al suo confinamento (quindi con valori di H₂S dell'ordine dei ppm) e dall'altra una corrente di H₂/CO depurata nel suo contenuto in H₂S, idonea quindi al suo utilizzo nella successiva sezione di conversione in combustibili liquidi.

Il flowsheet e le condizioni operative dei singoli componenti tecnologici della sezione sono state quindi individuate al fine di ottenere le seguenti specifiche:

- Rimozione selettiva della CO₂ e dell'H₂S
- Abbattimento della CO₂ del 90 %

- Contenuto in H₂S nella corrente concentrata di CO₂ in relazione alle specifiche da rispettare nelle pipeline di trasporto della CO₂² (<100 ppmv)
- Contenuto di H₂S al di sotto di 1 ppmv nella corrente di syngas depurata
- Ottimizzazione degli scambi energetici

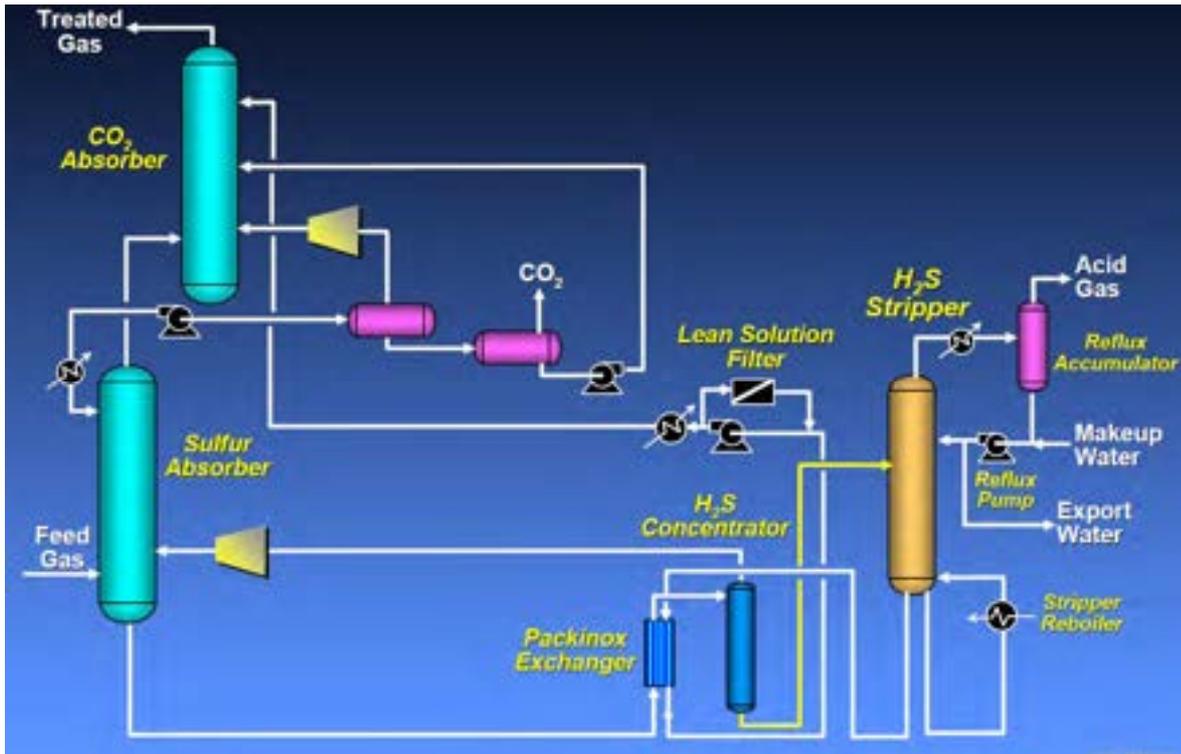


Fig. 9: Esempio di flowsheet della sezione di rimozione dei gas acidi attraverso il processo SELEXOL[®]

Nella figura 9 è riportato a titolo di esempio uno schema di impianto del processo di rimozione di gas acidi con il SELEXOL[®] (Fonte: UOP)

Il ciclo individuato, che utilizza un processo basato sull'assorbimento fisico delle impurezze, è costituito da tre colonne: la prima assorbe selettivamente l'H₂S entrando in contatto con una soluzione di solvente ricca in CO₂, la seconda opera la rimozione della CO₂, seguita dal successivo recupero del solvente, mediante decompressione del gas catturato, e la terza realizza la rigenerazione del solvente utilizzato per l'assorbimento selettivo dell'H₂S.

Il ciclo è quindi stato ottimizzato negli scambi termici tra le correnti e nelle condizioni operative dei flash della soluzione ricca al fine di recuperare il solvente e separare il gas assorbito.

² Fonte: "CO₂ Capture Retrofit Issues IGCC" pp. 30, Technical Discussion- Dan Kubek (Gas Processing Solutions LLC) Chris Higman (Syngas Consultants Ltd) Neville Holt (EPRI) Ron Schoff (EPRI)- Gasification Technologies 2007 October 16, 2007 San Francisco, CA

Sezione di conversione in combustibili liquidi con il processo FT

Il syngas depurato nelle sue componenti nocive, costituite essenzialmente da H₂S, viene processato nella sezione di conversione in combustibili liquidi attraverso il processo Fischer Tropsch. A monte del reattore parte della corrente viene splittata al fine di recuperare l'idrogeno necessario per i processi di raffinazione dei prodotti grezzi ottenuti a valle del reattore.

La sezione di conversione è il cuore dell'impianto in quanto è necessario un suo corretto dimensionamento e funzionamento al fine di massimizzare la resa in prodotti liquidi rispetto al contenuto in volatili al fine di rendere competitivo l'impianto. Sarà quindi necessario prevenire fenomeni di avvelenamento e sinterizzazione del catalizzatore così da migliorare la resa ed allungare la vita dell'impianto. La corrente in ingresso al reattore dovrà quindi avere un contenuto di H₂S dell'ordine dei ppm.

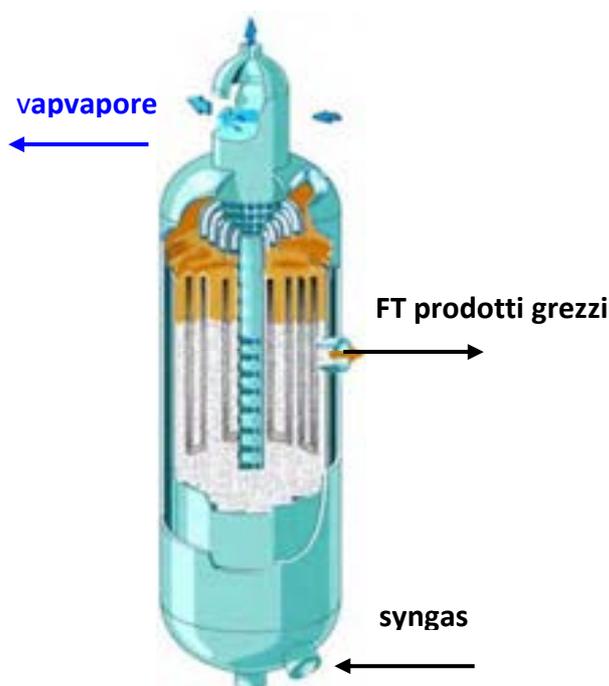


Fig. 10: reattore del tipo slurry per il processo Fischer Tropsch

A tal fine data la forte esotermicità del processo Fischer Tropsch il controllo della temperatura nel reattore risulta un parametro chiave sia in fase di progettazione che di esercizio.

In questo studio la corrente gassosa proveniente dalla sezione di clean-up risulta idonea per essere avviata al reattore di conversione con il giusto rapporto H₂/CO necessario alla sintesi Fischer Tropsch, ovvero deve assumere un valore compreso tra 1-2. Il syngas viene riscaldato alle condizioni operative del reattore di sintesi recuperando parte del calore sensibile contenuto nei prodotti. A monte del reattore si è inserito uno scambiatore al fine di assicurare il corretto livello termico in ingresso al processo.

Il reattore utilizzato nel presente studio è un reattore del tipo slurry con catalizzatore a base di cobalto. Questa tipologia di catalizzatore rispetto all'utilizzo del catalizzatore a base di ferro non favorisce la reazione di shift di conseguenza non vi è produzione di CO₂.

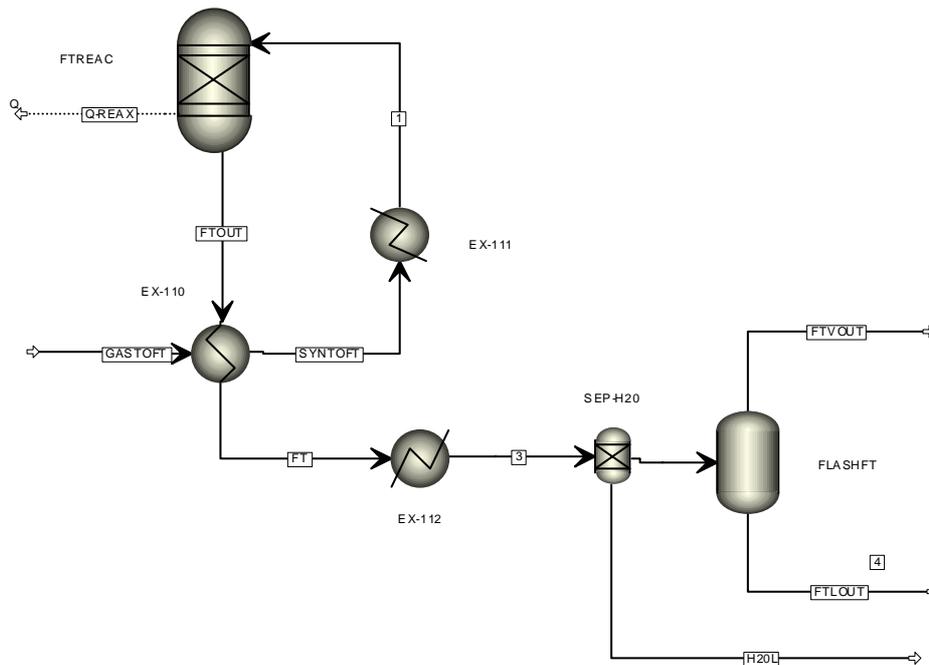


Fig. 11: Flowsheet della sezione Fischer- Tropsch

Lo schema di processo della sezione è illustrato nella figura precedente.

L'utilizzo del catalizzatore a base di cobalto conduce ad una maggiore produzione di paraffine piuttosto che di olefine, ad una selettività verso gli alcani lineari a catena lunga, produce pochi ossigenati rispetto al catalizzatore a base di ferro e infine risulta più resistente alla disattivazione con una vita utile maggiore; tuttavia è quattro volte più costoso rispetto al catalizzatore a base di ferro.

Il reattore Slurry Phase Reactor (SPR) è stato introdotto dalla Sasol nei suoi impianti nel 1993 con una capacità iniziale di 4200 bbl/d utilizzando un reattore a base di ferro; attualmente i reattori di questo tipo commercializzati dalla Sasol arrivano fino a capacità dell'ordine di 15000 bbl/d. I vantaggi di questa tipologia di reattori sono: un controllo della temperatura più efficace, omogeneizzazione del processo, possibilità di effettuare il make-up del catalizzatore, basse perdite di carico e notevoli capacità di produzione di ogni singola unità reattoristica. Per conto i reattori del tipo slurry presentano lo svantaggio di non essere modulari e una maggiore difficoltà nel separare la fase liquida da quella solida con una conseguente maggiore perdita di catalizzatore.

(ENI) Questa tipologia di reattore viene utilizzata commercialmente nei processi che prevedono condizioni di esercizio del processo a bassa temperatura ovvero i LHTF (Low temperature Fischer-Tropsch).

Le condizioni operative scelte nel presente studio sono quelle tipiche dei processi industriali ovvero pressione di esercizio di 25 bar e temperatura di 250 °C. La temperatura, la pressione operativa e la composizione del syngas in ingresso al reattore determinano la distribuzione dei prodotti che si ottengono. Come descritto nei paragrafi precedenti la distribuzione dei prodotti e la resa in prodotti liquidi ovvero la selettività del processo verso i C5+ è legata al parametro alfa che indica la probabilità di crescita delle catene di idrocarburi, con più di 5 atomi di carbonio, durante il processo di polimerizzazione.

Alti valori del parametro alfa indicano una resa maggiore verso i prodotti pesanti wax e una minore resa in gas. Si è ipotizzato un singolo passaggio del syngas nel reattore con una conversione del CO del 60 %.

Il prodotto grezzo ottenuto viene avviato alla separazione del contenuto in acqua che è circa il 50 % e in seguito viene separata la componente volatile (tail gas) da quella liquida contenente i C5+.

Il prodotto liquido C5+ così ottenuto potrebbe essere avviato alla sezione di raffinazione e quindi convertito essenzialmente in diesel e in parte in benzina. Il tail gas ossia i C4 e i prodotti più leggeri insieme al CO e all'H2 non reagito potrebbe essere rinviato al reattore, previa conversione degli idrocarburi in CO e H2 attraverso il processo ATR (Auto Thermal Reforming). La configurazione del ricircolo del gas non reagito viene utilizzata nel caso in cui si voglia massimizzare la resa in combustibili liquidi, se invece uno dei prodotti finali desiderati è l'energia elettrica il tail gas potrebbe essere avviato ad un ciclo di potenza.

6.3 ASSUNZIONI

L'elaborazione e l'analisi della configurazione impiantistica individuata è stata sviluppata usando il software Aspen. Le assunzioni del lavoro svolto con il codice vengono di seguito riportate.

Relativamente alla sezione di rimozione dei composti acidi si è individuata come tecnologia il SELEXOL[®] basato su una configurazione costituita da tre colonne al fine di operare l'assorbimento selettivo dell'H2S e della CO2 separatamente.

Di seguito viene descritta ogni singola colonna con le relative condizioni operative individuate; il pacchetto di proprietà utilizzato è stato PC SAFT³ per le due colonne in assorbimento e Peng Robinson per lo stripper dell'H2S, ciascuna colonna è stata calcolata all'equilibrio.

³ fonte: Guida di Aspen Plus "Aspen Plus Model of the CO2 Capture Process by DEPG"

Il solvente scelto è stato una miscela al 50 % molare di DEPG, dimetil etere di polietilenglicol (CH₃(C₂HO)_nCH₃) e 50 % mol. acqua, il solvente DEPG è il riferimento in letteratura utilizzato per descrivere il comportamento del solvente commerciale SELEXOL[®] 4.

Il flowsheet della sezione AGR è successivamente riportato.

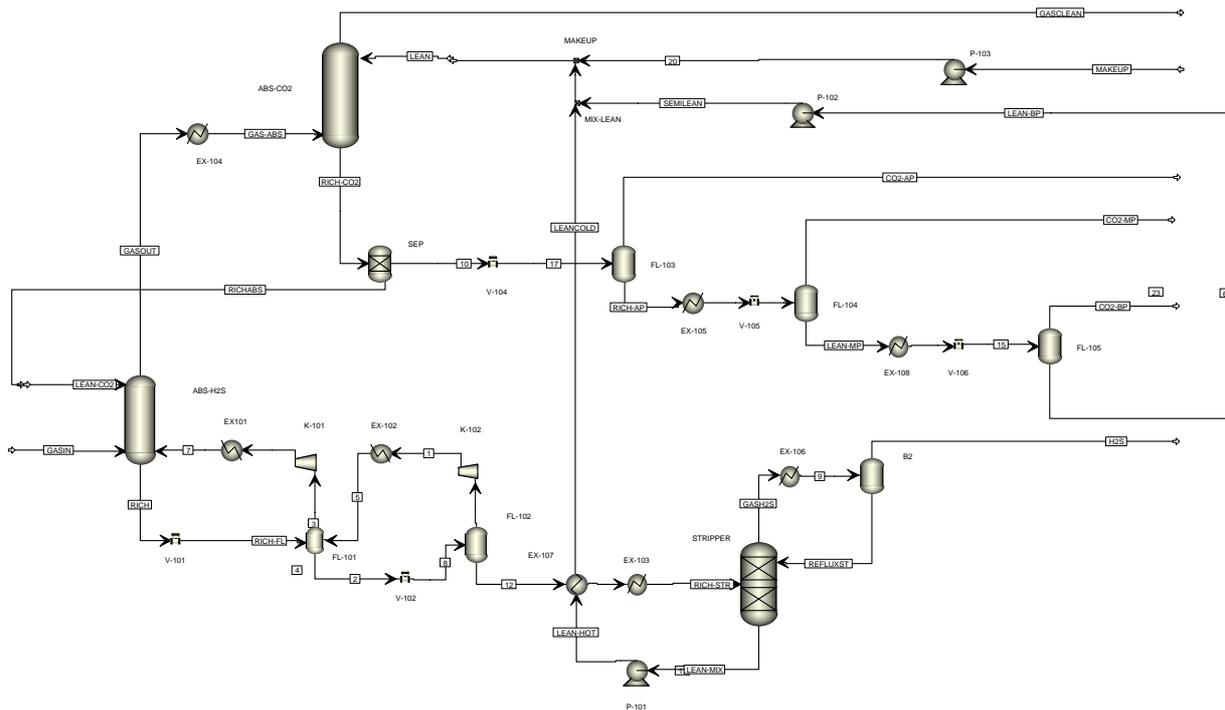


Fig. 12: Flowsheet della sezione di rimozione della CO₂ e dell'H₂S

La sezione dell'assorbimento selettivo dell'H₂S è composta da una colonna del tipo RADFRAC a 10 stadi dove il syngas grezzo entra in contatto in controcorrente con una soluzione di solvente ricca al 20 % mol. in CO₂, operante alla pressione di 30 bar e alla temperatura di 30 °C.

Nella colonna avviene l'assorbimento selettivo dell'H₂S che uscendo dal fondo insieme al solvente viene avviato alla colonna di rigenerazione previa una serie di flash e ricircoli all'assorbitore del gas rilasciato, nei quali la pressione viene diminuita dal valore di 30 bar al valore di esercizio dello stripper 1,2 bar. La portata di solvente e quindi il rapporto L/G operativo è stata individuata in base al compromesso tra la specifica di purezza in H₂S del gas trattato e la spesa energetica per rigenerare il solvente.

⁴ Fonte: Integrated Gasification Combined Cycle Dynamic Model: H₂S Absorption/Stripping, Water-Gas Shift Reactors, and CO₂ Absorption/Stripping Patrick J. Robinson and William L. Luyben -Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 4766-4781

Le specifiche di purezza sul contenuto in H₂S e CO₂ sono riportate di seguito, il contenuto in H₂S dell'ordine dei ppm è la specifica richiesta per evitare l'avvelenamento dei catalizzatori a base di Cobalto nella successiva sezione Fischer Tropsch.

Clean Syngas	Specifiche
H ₂ S	1 ppm
CO ₂	Cattura al 90 %

Tab. 6 : Specifiche di purezza del syngas

Tipo di calcolo	Equilibrio
Numero di stadi	10
Metodo per le proprietà	PC SAFT
L/G	2.8 kg/kg
Pressione operativa	30
Temperature operativa	30°C
H ₂ S in (% vol)	1.3
H ₂ S out (% vol)	15 ppm

Tab. 7 : Condizioni di esercizio ed assunzioni dell'assorbitore dell'H₂S

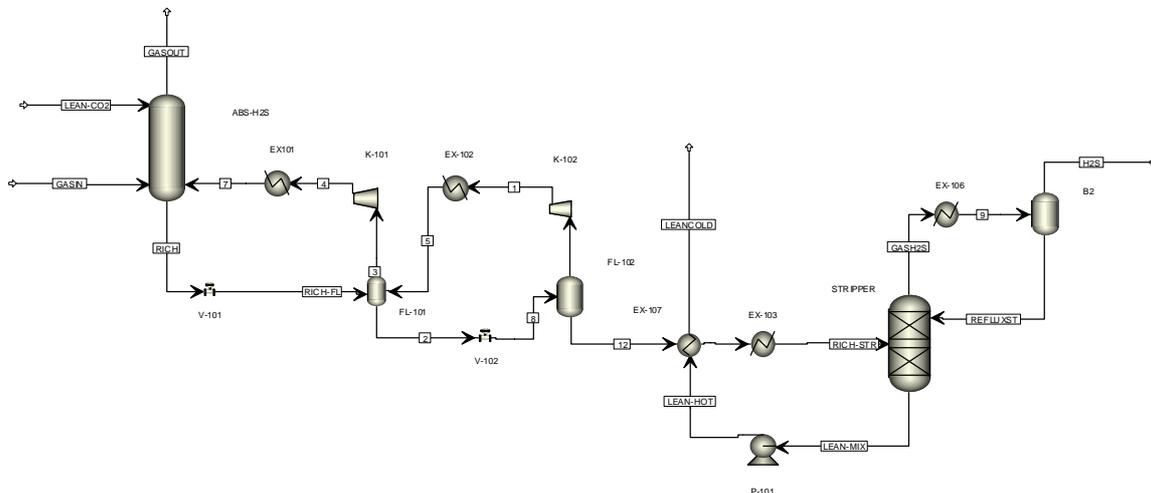


Fig. 13: Flowsheet della sezione di rimozione dell'H₂S

Il calore di rigenerazione nello stripper si è definito impostando la specifica sul contenuto di H₂S nel solvente rigenerato pari a un 1 ppm. Il contenuto termico del solvente rigenerato viene recuperato riscaldando il solvente ricco da inviare allo stripper. Il prodotto di testa proveniente dallo stripper viene condensato per recuperare parte del contenuto in acqua da rinviare come riflusso in colonna.

Il gas desolfurato viene inviato alla seconda colonna di assorbimento dove entrando in contatto con il solvente povero in CO₂ viene depurato nel suo contenuto in anidride carbonica. Le condizioni di progetto della colonna di assorbimento sono state individuate in funzione della specifica di purezza del gas in uscita in relazione al contenuto di CO₂ non superiore al 10 %.

Tipo di calcolo	Equilibrio
Numero di stadi	9
Metodo per le proprietà	PC SAFT
L/G	2.8 kg/kg
Pressione operativa	30
Temperature operativa	20°C
CO ₂ in (% vol)	35
CO ₂ out (% vol)	4

Tab. 7 : Condizioni di esercizio ed assunzioni dell'assorbitore dell'H₂S

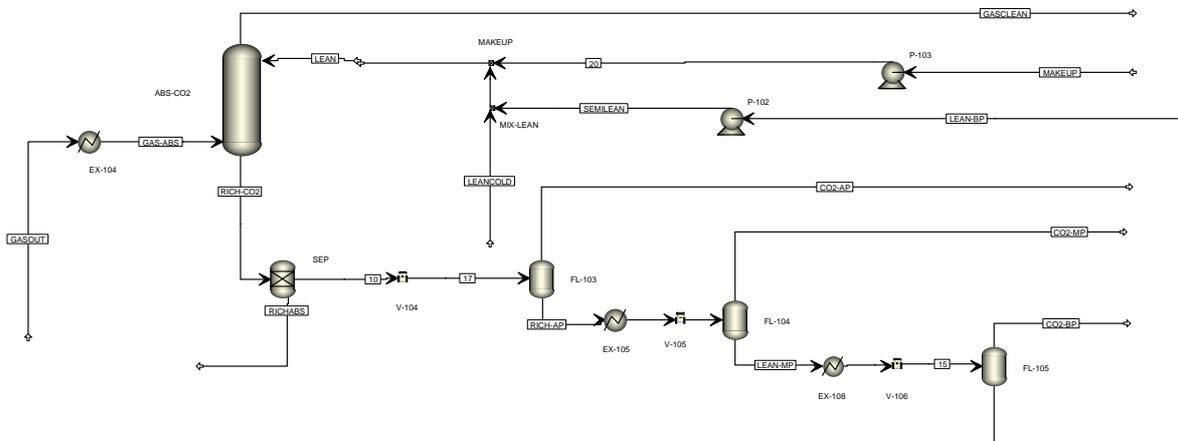


Fig. 14: Flowsheet della sezione di rimozione della CO₂

La soluzione ricca in CO₂ prelevata dal fondo colonna viene avviata alla sezione di recupero della CO₂ attraverso tre stadi di decompressione e recupero del solvente mediante flash. In questo modo si ottengono tre correnti gassose di CO₂ a tre livelli differenti di pressione (12 bar, 6 bar e 2 bar) da inviare alla linea di disidratazione e compressione per il successivo storage. In questo studio è stato in prima analisi trascurato il lavoro necessario alla compressione della linea contenente CO₂ alla pressione di trasporto di circa 110 bar.

La corrente ricca in CO₂ in uscita rispetta le specifiche che generalmente è necessario rispettare per il sequestro della CO₂ in acquiferi marini secondo quanto viene riportato dal NETL.

Pressione finale di sequestro	15.16 MPa
H ₂ O	0.015 vol %
N ₂ , NH ₃ , CO	Non vi sono limiti
H ₂ S	<1.5 vol %
CH ₄	<0.8 vol %
H ₂	Incerto
SO ₂	<3 vol %

Tab. 8: limiti operativi raccomandati per il sequestro della CO₂ in siti geologici⁵

Il solvente viene recuperato e rinviato previo pompaggio alla colonna di assorbimento della CO₂. Il solvente rigenerato in uscita dallo stripper viene inviato anche esso alla colonna di assorbimento della CO₂. Parte della soluzione ricca in CO₂ viene splittata e inviata alla colonna di assorbimento selettivo dell'H₂S.

La sezione di conversione del syngas in combustibili liquidi è stata analizzata nel presente studio definendo delle assunzioni di base. Il processo Fischer Trspch è un processo chimico assai complesso nel quale una serie di reazioni di polimerizzazioni portano alla formazione di catene di idrocarburi, la selettività e la distribuzione dei prodotti dipende dalle condizioni operative del reattore e dalla composizione del syngas. Il meccanismo di combinazione e crescita dei monomeri -CH₂- è controllato dalla cinetica e la distribuzione dei prodotti non può essere predetta da valutazioni termodinamiche.

Volendo quindi modellizzare il processo è necessario descriverlo con modelli cinetici o reattori stechiometrici in cui si definiscono una serie di reazioni rappresentative dei prodotti con il relativo grado di avanzamento.

Il processo di conversione è stato modellato in Aspen Plus utilizzando il modulo RYELD, assumendo le seguenti condizioni:

- reattore del tipo slurry;
- il calore generato dalla reazione di sintesi è sottratto rapidamente così da considerare il reattore isoterma;
- non si sono assunte perdite di carico;
- il catalizzatore è uniformemente distribuito nel reattore;

⁵ Fonte: Ciferno, J.; Newby, R. Carbon Sequestration System Analysis, Technical Note no. 10. May 2006, pp 1-10; National Energy Technology Laboratory, Pittsburgh, PA, <http://www.netl.doe.gov>

- la percentuale in massa dei prodotti ovvero l'avanzamento delle reazioni si è basato sul parametro alfa da cui si è calcolato lo yield, ovvero la distribuzione come percentuale in massa dei prodotti;
- si è ignorata la produzione di ossigenati;
- Ss sono considerate solo le reazioni di produzione degli alcani e degli alcheni.

Dato il controllo cinetico del processo si è assunta una distribuzione dei prodotti sulla base della distribuzione ASF. Infatti, come descritto ai paragrafi precedenti una delle metodologie di approccio alla valutazione della distribuzione dei prodotti è la distribuzione di Anderson Schulz Flory che attraverso il parametro alfa fornisce una distribuzione come % massa o % molare dei prodotti contenenti n atomi di carbonio.

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

Dove W_n indica la frazione in peso del componente con n atomi di carbonio e alfa indica la probabilità di crescita delle catene di idrocarburi. Il valore di alfa è legato attraverso correlazioni sperimentali alle condizioni di esercizio dei reattori.

Normalmente l'equazione precedente è riportata nella sua forma linearizzata dove si assume che alfa è indipendente dalla lunghezza delle catene di idrocarburi

$$\log\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \log \alpha + \text{cost}$$

In questa forma la pendenza della retta indica il valore di alfa e sulla base di quanto riportato in letteratura correlando dati sperimentali alla distribuzione ASF si può osservare che normalmente sia su catalizzatori a base di ferro che su catalizzatori a base di cobalto vi sono due distinti valori di alfa⁶. Nel presente lavoro si sono utilizzati i seguenti valori

$\alpha_1 = 0,84$	per C1-C12
$\alpha_2 = 0,93$	per C12-C32

Al fine di definire il quantitativo di alcheni prodotti per ogni classe di C si è utilizzato il rapporto alcani/alcheni provenienti da dati sperimentali in reattori del tipo slurry con catalizzatore a base di cobalto (tabella ..). Tale correzione si è calcolata fino al C10 in quanto su catalizzatori a base di cobalto i prodotti si presentano essenzialmente in forma di paraffine ed il relativo contenuto in olefine diminuisce al crescere del valore di n.

In questo modo si è modellizzato il processo FT, costituito da molteplici reazioni che conducono alla formazioni di paraffine ed olefine, ipotizzando un avanzamento delle singole reazioni sulla base di quanto definito dalla distribuzione alfa, precedentemente descritta. L'acqua totale

⁶ Fonte: Fischer-Tropsch synthesis on a Co/Al2O3 catalyst with CO2 containing syngas Carlo Giorgio Visconti a, Luca Lietti , Enrico Tronconi, Pio Forzatti, Roberto Zennaro, Elisabetta Finocchì Applied Catalysis A: General 355 (2009) 61–68 Elsevier

prodotta ed il consumo di H₂ e di CO si è quindi calcolato sulla base della stechiometria della singola reazione.

Si sono inoltre effettuate delle correzioni sulla distribuzione dei prodotti in modo da descrivere la deviazioni che presenta l'ASF dai valori sperimentati.

Componente	Rapporto 1 alcheni/n alcani
C2	0,05
C3	1,4
C4	1,4
C5	1
C6	1
C10	0,9
C15	0,4

Tab. 9: rapporto alcheni/alcani utilizzato (Dry, 2004)

6.4 RISULTATI

L'analisi delle prestazioni dell'impianto CTL si è sviluppata con l'ausilio di un codice di simulazione commerciale ApenPlus, attraverso il suo utilizzo è stato possibile definire il rendimento in termini di energia dell'impianto, nonché di definire le migliori configurazioni impiantistica sia come flussi di materia, ossia nel caso della sezione di assorbimento come portata di solvente, che come scambi termici.

L'obiettivo è stato inoltre quello di realizzare uno strumento utile all'analisi parametrica di un impianto CTL che fornisse la possibilità di valutare la resa in termini di prodotti liquidi ed energetici variando ad esempio la tipologia di carbone in ingresso o la distribuzione dei prodotti nel reattore Fischer Tropsch, a tal fine si sono delineati ed ottimizzati gli schemi di processo delle unità principali di cui è composto l'impianto.

Si è quindi individuata una taglia impiantistica di riferimento che conducesse alla produzione di 10000 bbl/d di combustibili liquidi che equivalgono ad un consumo di 4000 t/d di carbone.

L'analisi della sezione di rimozione dei gas acidi è stata condotta fissando le specifiche di purezza in termini di H₂S del gas di sintesi e la specifica di rimozione della CO₂, si sono quindi valutate in determinate condizioni di esercizio, definite al paragrafo precedente, la portata di solvente e la potenza termica richiesta dal reboiler nella colonna di strippaggio dell'idrogeno solforato, nonché le spese energetiche in termini di potenza elettrica della sezione.

L'utenza elettrica della sezione AGR è essenzialmente legata ai compressori di ricircolo del gas nell'assorbitore dell'H2S e alle pompe del ricircolo del solvente povero e del make-up dal livello di pressione dello stripper all'assorbitore della CO2. Nella presente analisi si sono trascurate le perdite di carico nelle linee e nelle apparecchiature.

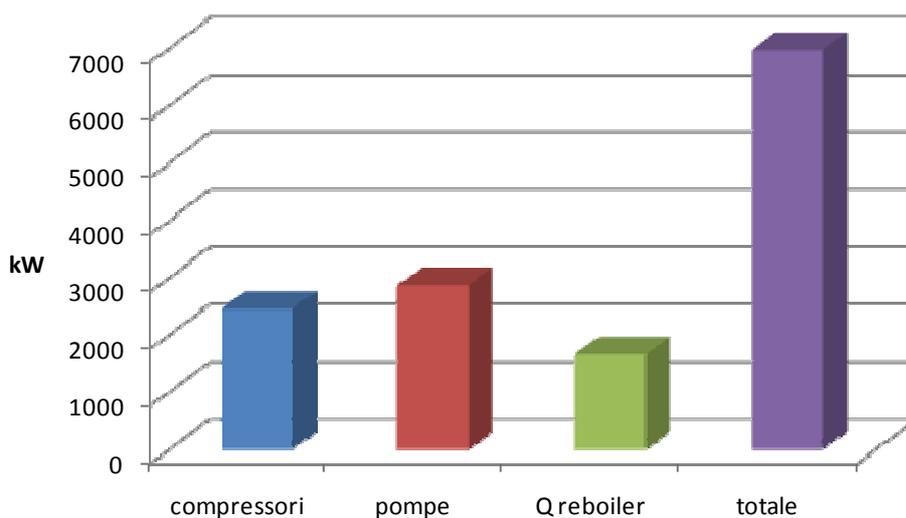


Fig. 15: Consumi elettrici degli ausiliari nella sezione di rimozione dei gas acidi

Nei grafici successivi si è riportata la suddivisione dei carichi relativi alle utenze elettriche nella sezione AGR. Analizzando tale suddivisione come percentuale sul consumo totale risulta evidente come pompe e compressori risultano i più energivori.

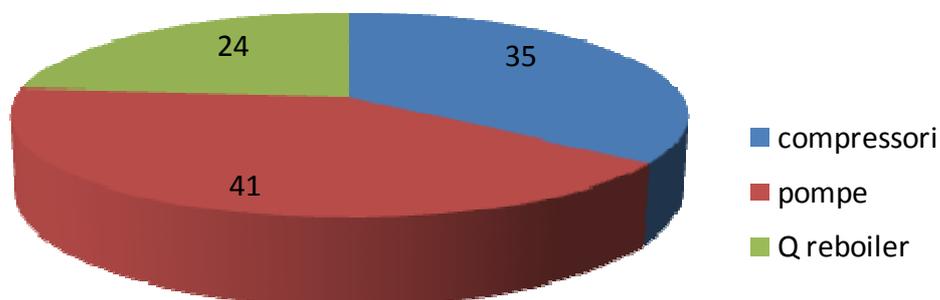


Fig. 16: Suddivisione in percentuale dei consumi elettrici degli ausiliari nella sezione di rimozione dei gas acidi

Nelle figure seguenti si è riportato l'andamento della frazione molare dell'H2S nel lato vapore nella colonna di assorbimento dell'H2S e della CO2 nella colonna di assorbimento della CO2 in funzione del numero di stadi.

Nella presente analisi si è ipotizzato di modellare il processo Fischer Tropsch attraverso l'utilizzo della distribuzione ASF basata su valori sperimentali individuati in letteratura. Tale assunzioni ha fornito i valori da inserire nel modello utilizzato in AspenPlus e ha fornito i seguenti risultati.

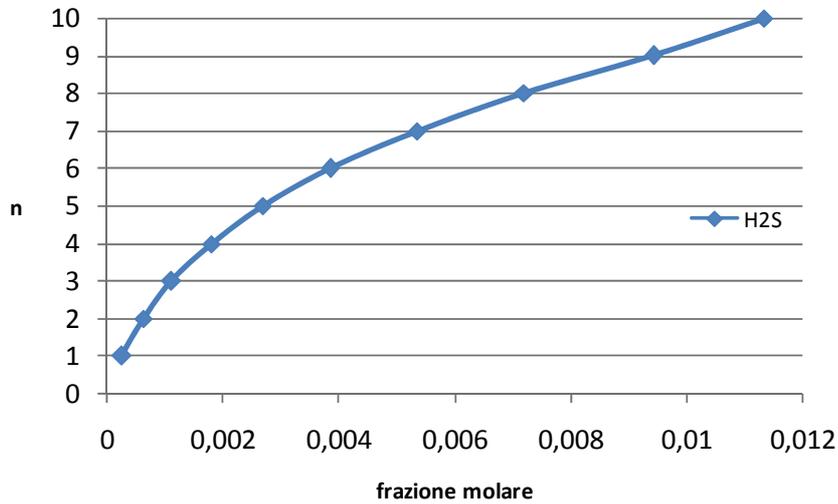


Fig. 17: frazione molare dell'H2S nella fase vapore nell'assorbitore dell'H2S in funzione del numero di stadi

Nella figura seguente si è illustrata la distribuzione dei prodotti nella sua forma linearizzata con le assunzioni definite nell'analisi.

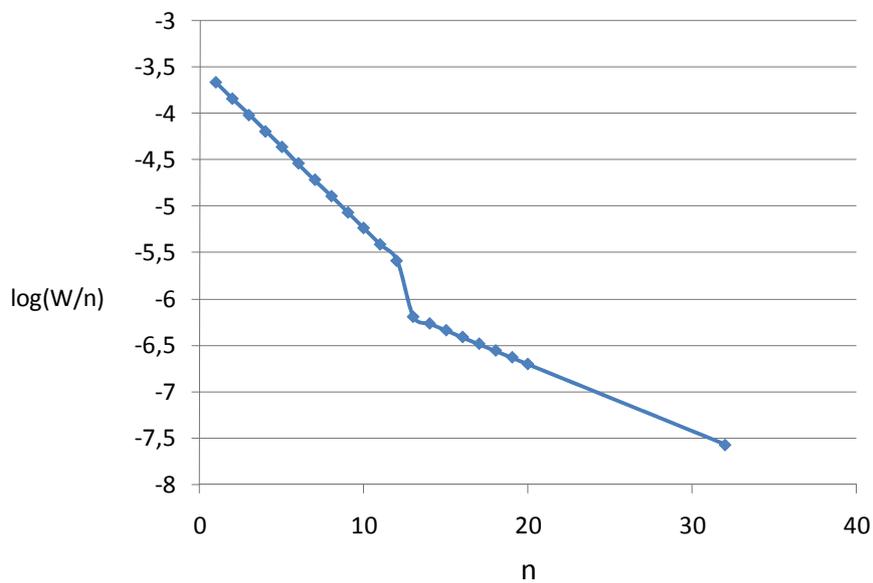


Fig. 18: ASF andamento, percentuale in massa dei prodotti in funzione del numero di atomi di carbonio

La doppia pendenza indica il doppio valore di alfa utilizzato, nel secondo tratto la pendenza minore indica una maggiore produzione di prodotti pesanti.

Nella tabella successiva è riportata la composizione come frazione in peso dei prodotti liquidi ottenuti e del tail gas a valle del flash.

Composto	Prodotti liquidi	Tail gas
CO	0,002	0,695
H2	0	0,105
CH4	0	0,014
C2H6	0	0,022
C2H4	0	0,001
C3H8	0,001	0,012
C3H6	0,001	0,016
C4H10	0,002	0,013
C4H8	0,002	0,018
C5H12	0,005	0,015
C5H10	0,004	0,015
C6H14	0,011	0,014
C6H12	0,009	0,014
C7H16	0,02	0,011
C7H14	0,016	0,01
C8H18	0,031	0,007
C8H16	0,025	0,007
C9H20	0,037	0,004
C9H18	0,032	0,004
C10H22	0,04	0,002
C10H20	0,035	0,002
C11H2	0,075	0,002
C12H2	0,071	0,001
C13H2	0,028	0
C14H3	0,029	0
C15H3	0,03	0
C16H3	0,03	0
C17H3	0,03	0
C18H3	0,03	0
C19H4	0,03	0
C20H4	0,144	0
C32H6	0,23	0

Tab. 10: composizione come frazione in peso dei prodotti liquidi e gassosi

In conclusione nel presente studio si è ottenuto in uscita dall'impianto una corrente di 7800 bbl/d di prodotti liquidi grezzi costituiti da paraffine e in minima parte da olefine da inviare alla raffinazione e una corrente di gas definita come tail gas da avviare o al ciclo di potenza o al reattore previa conversione con il processo ATR.

Si è inoltre data la forte esotermicità del processo prodotto circa 430.000 kg/h di vapore prodotto a 30 bar da usare come utenza di calore interna all'impianto o da inviare in turbina nel caso l'impianto fosse dotato di un ciclo vapore.

Frazione di idrocarburi	% in peso
C1-4	18
C5-C11	41
C12-C20	19
C20+	21

Tab. 11: Composizione del prodotto grezzo con $\alpha_1=0,84$ e $\alpha_2=0,93$

La figura successiva riporta la curva di distillazione del prodotto grezzo secondo la metodologia ASTM-D86 che riporta la percentuale di prodotto evaporata in funzione dell'incremento di temperatura.

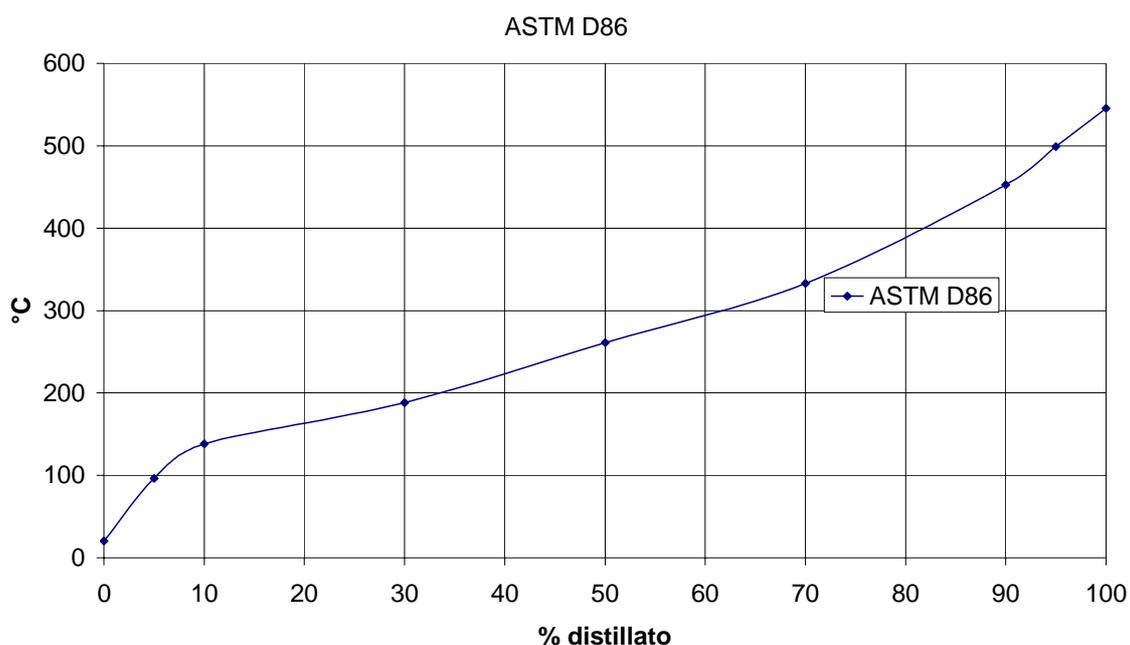


Fig. 19: curva di distillazione dei prodotti secondo la metodologia ASTM D86

7. CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

Vi è attualmente notevole interesse sulle tecnologie di conversione del carbone in combustibili liquidi, tecnologie anche definite con l'acronimo inglese CTL Coal to Liquid. Difatti il loro utilizzo in particolare nei paesi con notevoli risorse di carbone, quali Cina, Stati Uniti, Sud Africa e India, permette nel settore dei trasporti di diminuire la dipendenza dal prezzo del petrolio andando a sostituire parte dei combustibili con quelli derivanti dal carbone.

Alla luce di questo nel presente rapporto è stata svolta un'analisi di sistema, con l'ausilio di un software commerciale di simulazione impiantistica, di una configurazione impiantistica di riferimento allo scopo di valutare le modalità di una loro applicazione nel contesto italiano, con la finalità di realizzare una piattaforma pilota nell'area del Sulcis. L'obiettivo è lo sviluppo e dimostrazione di tecnologie per l'impiego pulito del carbone per produzione di combustibili liquidi, idrogeno ed energia elettrica, ad emissioni quasi zero.

Sono state in questo ambito effettuate delle valutazioni preliminari per l'individuazione della taglia e della tecnologia più opportuna per una realizzazione di impianto considerando anche l'integrazione di sistemi di produzione di combustibili di opportunità sia liquidi che gassosi andando ad investigare in particolare la tecnologia di liquefazione del carbone per via indiretta che si basa sulla gassificazione e sulla sintesi di Fisher Tropsch. Si è quindi individuata una taglia impiantistica di riferimento che conducesse alla produzione di 10000 bbl/d di combustibili liquidi che equivalgono ad un consumo di 4000 t/d di carbone.

L'analisi delle prestazioni dell'impianto CTL si è sviluppata con l'ausilio di un codice di simulazione commerciale ApenPlus, attraverso il suo utilizzo è stato possibile definire il rendimento in termini di energia dell'impianto, nonché di definire le migliori configurazioni impiantistica sia come flussi di materia, ossia nel caso della sezione di assorbimento come portata di solvente, che come scambi termici.

Data l'implementazione delle tecnologie CTL nelle tecnologie CCS si è individuata una configurazione impiantistica che realizzasse il clean-up del syngas per rispettare le specifiche di purezza della sezione di FT e che nel contempo operasse la separazione della CO2 per il suo successivo storage. A tale scopo si è individuata la tecnologia Selexol come la tecnologia più idonea per il processo analizzato.

L'obiettivo è stato inoltre quello di realizzare uno strumento utile all'analisi parametrica di un impianto CTL che fornisse la possibilità di valutare la resa in termini di prodotti liquidi ed energetici variando ad esempio la tipologia di carbone in ingresso o la distribuzione dei prodotti nel reattore Fischer Tropsch.

Tale studio verrà utilizzato come base per successive valutazioni di carattere economico.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] Rapporto tecnico IEA: Coal to liquids Gordon R Couch CCC/132 March 2008 Copyright © IEA Clean Coal Centre ISBN 978-92-9029-451-1
- [2] Rao, V.U.S.; Stiegel, G.J.; Cinquegrane, G.J.; Srivastave, R.D., Iron-based catalysts for slurry-phase Fischer-Tropsch process: Technology review, *Fuel Process. Technol.* 1992, 30, 83–107
- [3] Jager, B.; Espinoza, R., Advances in low-temperature Fischer-Tropsch synthesis, *Catal. Today* 1995, 23, 17-28.
- [4] Chaumette, P.; Courty, Ph.; Kiennemann, A.; Ernst, B., Higher alcohol and paraffin synthesis on cobalt based catalysts: comparison of mechanistic aspects, *Top. in Catal.* 1995, 2, 117–126.
- [5] Coal gasification Rohan Fernando CCC/140 October 2008 ISBN 978-92-9029-459-7 pag.8
- [6] Deiana, Assettati, Bassano, Ricci, Subrizi, Analisi sperimentali sulla gassificazione del carbone, Report RSE/2009/202, Report Ricerca Sistema Elettrico, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA, 2009.
- [7] Technical Report: Preliminary Screening — Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas December 2003 • P.L. Spath and D.C. Dayton NREL/TP-510-34929 National Renewable Energy Laboratory pag 100
- [8] "COAL TO LIQUIDS AND GAS" Paper of National Petroleum Council (NPC) U.S.
- [9] Annual Energy Outlook 2006 With Projections to 2030 - February 2006
- [10] *Fuel* 83 (2004) 765–770 – Elsevier "Clean coal conversion options using Fischer–Tropsch technology" Andre´ P. Steynberg*, Herman G. Nel
- [11] "Fischer-Tropsch Fuels from Coal and Biomass" pag. 5; Thomas G. Kreutz, Eric D. Larson, Guangjian Liu, Robert H. Williams Princeton Environmental Institute Princeton University Princeton, NJ 08544 Prepared for 25th Annual International Pittsburgh Coal Conference 29 September – 2 October, 2008 Pittsburgh, Pennsylvania, USA"
- [12] "Kinetics of the Fischer-Tropsch reaction on a precipitated promoted iron catalyst. 2. Kinetic modelling" Egbert S. Lox, and Gilbert F. Froment- *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32 (1), 71-82
- [13] "Gasification" Chris Higman e Maarten van der Burgt, cap. 5 pp 93

Acronimi

ASF	Anderson-Schultz Flory
ASU	Air Separation Unit
bbbl	Barili di petrolio
CCS	Carbon Capture Storage
CTL	Coal to Liquids
DCL	Direct Coal Liquefaction (Liquefazione diretta del carbone)
DOE	Department of Energy (United States)
FT	Fischer Tropsch
HTFT	High temperature Fischer- Tropsch
ICL	Indirect Coal Liquefaction
IEA	International Energy Agency
LTFT	Low temperature Fischer- Tropsch
MIT	Massachusetts Institute of Technology
PFD	Process Flow Diagram