



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Analisi dello stato dell'arte attuale delle tecnologie CTL e modellazione di un impianto dimostrativo

Claudia Bassano, Paolo Deiana

ANALISI DELLO STATO DELL'ARTE ATTUALE DELLE TECNOLOGIE CTL E MODELLAZIONE DI UN
IMPIANTO DIMOSTRATIVO

Claudia Bassano, Paolo Deiana (ENEA)

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Tecnologie di gassificazione del carbone con cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

INDICE

1. Introduzione	3
2. I processi CTL.....	4
3. Chimica del processo FT.....	5
4. Tecnologia e reattori	10
4.1 La gassificazione.....	11
4.2 Trattamento del syngas	14
4.3 Reattori di sintesi del processo FT	17
4.3.1 LTFT reattori.....	19
4.3.2 HTFT reattori	21
5. Schemi di processo.....	22
6. Stato della tecnologia e Company.....	24
6.1 Impianti CTL in Cina.....	26
6.1.1 Shenhua.....	26
6.2 Impianti CTL in Sud Africa	26
6.3 Impianti CTL negli Stati Uniti	27
6.3.1 Great Plains	27
7. Valutazioni economiche.....	29
8. Attività di ricerca nei processi CTL.....	30
9. Analisi energetica di un impianto CTL.....	31
9.1 Descrizione dell'impianto	31
9.2 Assunzioni della simulazione.....	34
9.3 Valutazioni e analisi della simulazione.....	35
10. Conclusioni e sviluppi futuri.....	36
11. Bibliografia	38

1. INTRODUZIONE

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.

Va inoltre considerato, nell'ottica dello sviluppo delle tecnologie CTL, che tali impianti permettono l'integrazione con le tecnologie CCS, dato che è possibile effettuare la cattura della CO₂ prodotta dal processo per un suo successivo stoccaggio.

Quindi, in considerazione della crescente crisi di disponibilità di petrolio e di un incremento tendenzialmente costante del suo prezzo, si apre per il carbone un rinnovato interesse alla sua trasformazione in combustibile liquido. Le tecnologie di base sono già state sviluppate, ma si richiedono innovazioni specialmente in relazione alle tipologie e differenti caratteristiche delle materie prime impiegate.

In Italia il Governo nel definire le nuove indicazioni di politica energetica in materia di nucleare, di utilizzo dei combustibili fossili e delle fonti rinnovabili per la produzione di energia, ha previsto la realizzazione di un apposito progetto dimostrativo sulla cattura e il confinamento della CO₂ emessa dagli impianti termoelettrici.

Parimenti l'interesse della politica energetica italiana si è indirizzata verso l'utilizzo delle tecnologie CTL, data la forte dipendenza nel settore dei trasporti nel nostro Paese, dalle importazioni di petrolio.

Alla luce di questo, il presente rapporto delinea lo stato dell'arte delle tecnologie CTL al fine di valutarne le modalità della loro applicazione nel contesto italiano.

Inoltre, si è eseguita un'analisi di sistema con la finalità di realizzare una piattaforma pilota nell'area del Sulcis il cui 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.

Ad esempio volendo realizzare tale impianto dimostrativo pilota da 10 MWt in ingresso con una potenzialità di circa 56 bbl/d di combustibile liquido prodotto pari a circa 20.600 bbl/anno (1 bbl=159l), si può supporre una stima preliminare di costi intorno ai 40-50 M€ per un impianto così costituito:

- gassificatore da 10 MWt
- sistema di trattamento syngas
- sistema di cattura e separazione della CO₂
- produzione di combustibili liquidi

I tempi di realizzazione si possono stimare in 3 anni dall'inizio delle attività, a cui occorre aggiungere 1 anno di messa a punto ed un ulteriore anno per una prima fase dei test sperimentali.

In conclusione la tecnologia CTL nell'ambito delle tecnologie CCS permette la poligenerazione ossia la produzione di combustibili liquidi e di altre tipologie di vettori energetici, oltre alla parallela cattura della CO₂, tuttavia va considerato che è un processo complesso, con più possibili configurazioni impiantistiche, e che richiede, quindi, un'attenta analisi di sistema sia impiantistica che di fattibilità economica

2. I PROCESSI CTL

I processi CTL si suddividono in più tecnologie che ha partire dal carbone portano alla produzione di combustibili liquidi (Figura 1).

Vi sono due principali modalità di conversione del carbone: la liquefazione diretta, conosciuta con l'acronimo inglese DCL (Direct Coal Liquefaction) e quella indiretta conosciuta con l'acronimo inglese ICL (Indirect Coal Liquefaction).

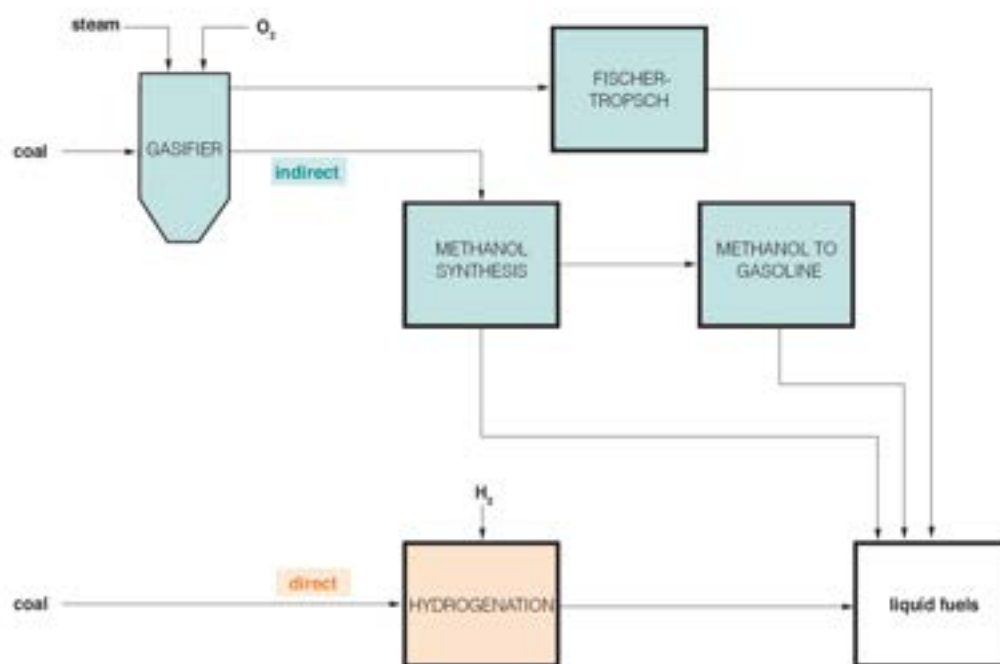


Fig. 1 : le principali alternative di produzione di combustibili liquidi a partire dal carbone [1]

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.

I prodotti che si possono ottenere a valle del processo ICL sono i seguenti:

- la sintesi di Fischer Tropsch (di seguito indicato con l'acronimo FT) da cui si ottengono i principali combustibili liquidi quali diesel e benzine.
- la sintesi del metanolo per ottenere come principale prodotto benzina e metanolo.

Un ulteriore prodotto di interesse commerciale sul quale recentemente si sta focalizzando l'attenzione è la produzione del dimetiletere DME a partire dal metanolo.

3. CHIMICA DEL PROCESSO FT

Il processo Fischer Tropsch permette la produzione di una vasta gamma di prodotti liquidi idrocarburici (olefine, paraffine, alcol, aldeidi, chetoni ecc.) a partire dal gas di sintesi, mediante l'idrogenazione del CO, tali prodotti (prodotti grezzi) vengono in seguito sottoposti ad un processo di raffinazione (upgrading) che conduce alla produzione di diesel, benzine e altro (processo in generale definito con l'acronimo CTL).

Dato che il gas di sintesi viene preventivamente depurato i combustibili liquidi che si ottengono sono esenti da solfuri e da composti aromatici.

La distribuzione dei prodotti, ossia la maggiore selettività verso una classe di idrocarburi è influenzata dalla temperatura di reazione (200°C-350°C), dalla composizione della miscela (rapporto H₂/CO= 1-2), dalla pressione ((10-40 bar), dal tipo (cobalto o ferro) e dalla composizione del catalizzatore, 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, di conseguenza si possono avere le seguenti principali tipologie di reazione:



Il processo Fisher Trosph produce olefine e paraffine di differente lunghezza, difatti la crescita della catena può continuare attraverso l'adsorbimento del CO sul catalizzatore e la formazione di un altro gruppo [-CH₂-]_n o terminare a olefina o paraffina (Figura 2).

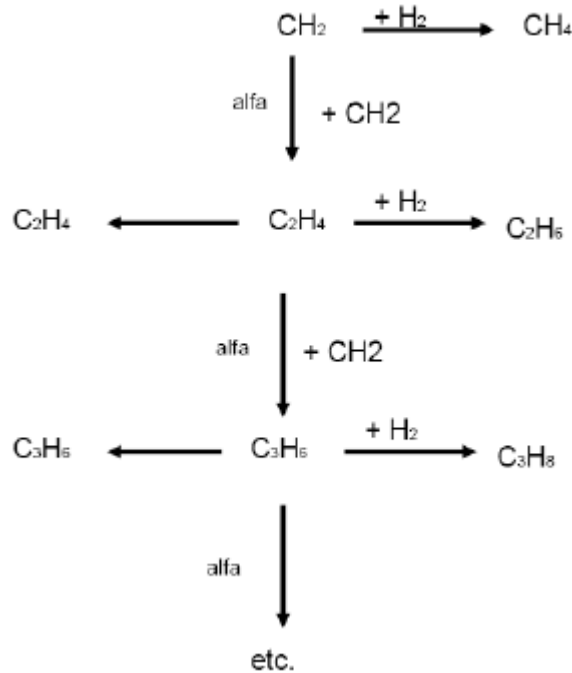


Fig. 2 Crescita e terminazione delle catene di idrocarburi ad olefine o paraffine

Nel reattore avvengono inoltre la reazione di 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.

Principalmente i prodotti provenienti dal processo FT si classificano, similmente ai prodotti petroliferi, a seconda della lunghezza della catena e dell'intervallo della tensione di vapore:

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

Le reazioni sono cinematicamente controllate e la selettività è determinata dalla capacità del catalizzatore di propagare o terminare la crescita delle catene idrocarburiche, la cui probabilità di propagazione è indipendente dalla lunghezza della catena.

Ne segue che è possibile mediante un modello predire la distribuzione dei vari composti che si formano, con il seguente modello cinetico di polimerizzazione noto come Anderson-Schultz Flory distribuzione:

$$W_n = n \alpha^{n-1} (1 - \alpha) \tag{6}$$

Dove W_n è la frazione molare 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 in figura 3 (Spath and Dayton, 2003) e indica chiaramente la distribuzione dei prodotti in funzione del parametro alfa.

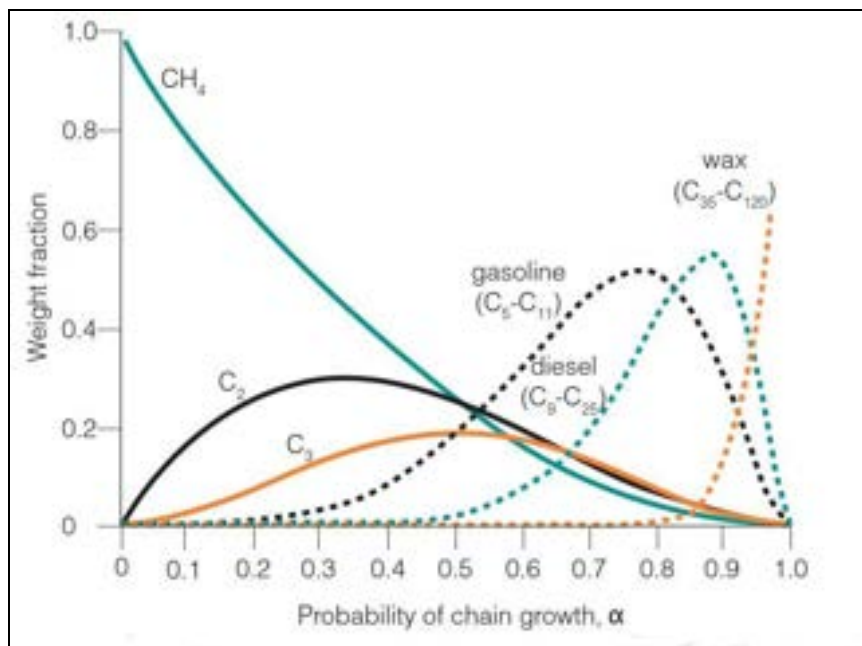


Fig. 3: % in peso dei differenti prodotti in funzione di α secondo la distribuzione di Anderson-Schultz Flory

Normalmente per ottenere prodotti liquidi si cerca di realizzare condizioni operative con valori di alfa compresi tra 0,7 e 0,9. Il valore di alfa dipende dai medesimi parametri della selettività ed è individuato in modo da minimizzare H_2 e CO non reagiti e la produzione dei composti gassosi (C1-C4).

I parametri sono:

- temperatura,
- pressione di esercizio
- pressione parziale di CO e H_2 ,
- catalizzatore,
- rapporto H_2/CO (normalmente compreso tra 1,7 e 2,4),
- tipo di reattore.

Le condizioni operative sono tra 10 e 30 bar e tra 250°C-350°C, temperature superiori portano ad un'eccessiva formazione di metano a discapito dei prodotti più pesanti.

Non è quindi possibile ottenere la selettività per una singola classe di prodotti ma la frazione liquida prodotta (olio grezzo) è una miscela di più componenti che necessitano quindi un successivo stadio sia di raffinazione che di separazione.

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 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 > Co > Rh > Pd > Pt (Pusty, 2008).

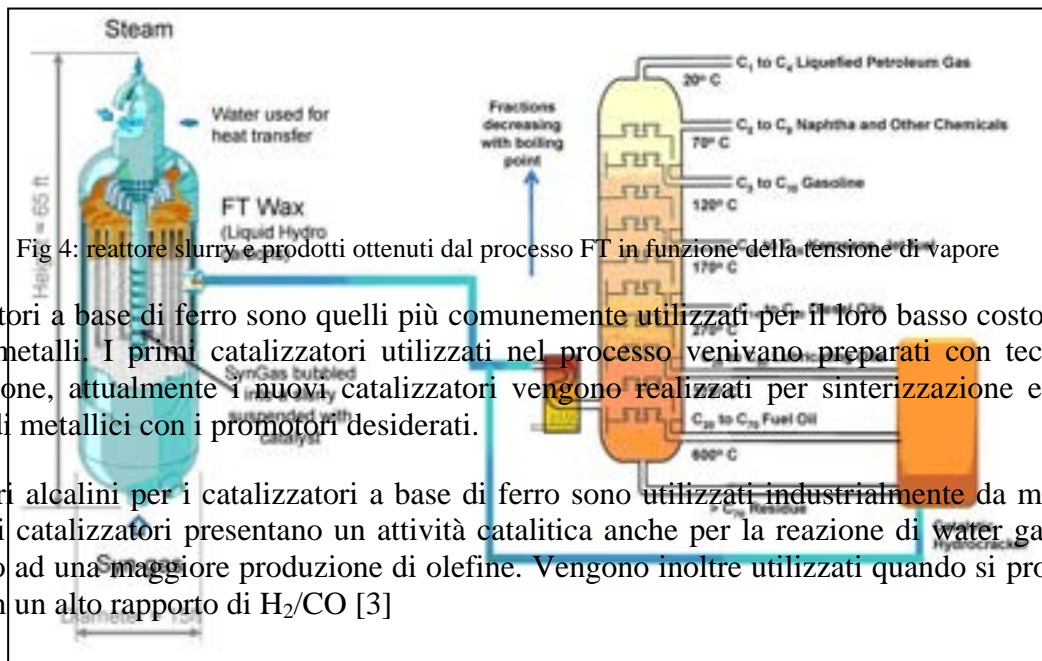


Fig 4: reattore slurry e prodotti ottenuti dal processo FT in funzione della tensione di vapore

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 i nuovi catalizzatori vengono realizzati 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 selettivi maggiormente 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).

Relativamente alle condizioni operative 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 H_2/CO più bassi, pari a circa 1.7 (Dry, 2002). Con l'utilizzo di quest'ultimi catalizzatori tuttavia si perviene ad una maggiore produzione di CO_2 .

Come detto, la scelta del ferro come catalizzatore favorisce la reazione di shift nel reattore, reazione concorrenziale alle reazioni Fischer Tropsch.

4. TECNOLOGIA E REATTORI

Vi sono più blocchi impiantistici nei quali si può suddividere un impianto Fischer-Tropsch (Figura 5):

- la generazione del syngas attraverso il processo di gassificazione, indirizzata a produrre una miscela gassosa costituita principalmente da CO e H₂,
- la depurazione del syngas al fine di rimuovere i composti indesiderati per la successiva sezione di conversione del gas in combustibili liquidi,
- la sezione di sintesi Fischer-Tropsch
- la raffinazione e separazione dei prodotti (upgrading).

Va inoltre aggiunta la sezione di potenza che potrebbe essere presente a seconda della tipologia di configurazione impiantistica.

Per ottenere il giusto rapporto H₂/CO, necessario al processo FT, la composizione del syngas viene modificata utilizzando la reazione del Water Gas Shift la CO e l'H₂O reagiscono per formare H₂ e CO₂ secondo la reazione seguente.



La CO₂ che si forma viene successivamente rimossa a valle dei reattori di shift nella sezione di depurazione del syngas.

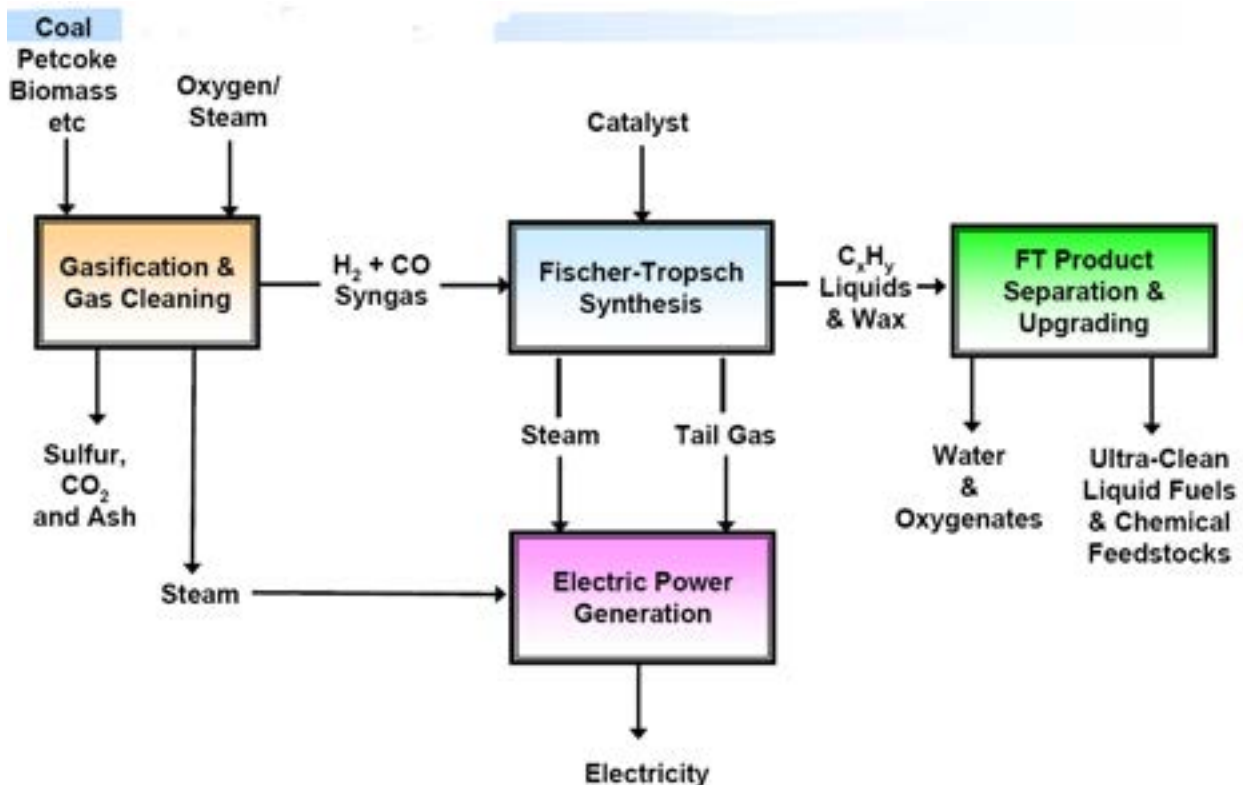


Fig 5. schema a blocchi di un impianto CTL con produzione indiretta di combustibili liquidi

4.1 La gassificazione

Il primo step nel processo di produzione dei combustibili liquidi, a partire dal carbone, noto anche con l'acronimo inglese ICL (Indirect Coal Liquefaction), è la generazione di un syngas attraverso il processo di gassificazione.

La gassificazione del carbone è una tecnologia consolidata fin dal 1930 e circa 50-60 Mt/anno di carbone viene gassificato ogni anno per produrre circa 150 milioni di m³/giorno di syngas (Simbeck e Johnson, 2001).

Il processo di gassificazione consiste principalmente nella trasformazione del carbone o di altri combustibili solidi o liquidi in un combustibile di tipo gassoso, principalmente a seguito di ossidazioni parziali.

La gassificazione è quindi un processo termochimico attraverso il quale si realizza la conversione di un combustibile solido in un gas principalmente costituito da idrogeno e monossido di carbonio. La conversione avviene attraverso una serie di reazioni chimiche tra il combustibile e differenti agenti gassificanti quali aria, vapore e ossigeno e porta alla produzione di una miscela gassosa costituita essenzialmente da CO, CO₂, CH₄, H₂, H₂O, N₂ e ceneri.

La composizione del syngas prodotto dipende da:

- dalla tipologia di ossidante utilizzato se aria o ossigeno
- dalla quantità di vapore utilizzato
- dalla temperatura e dalla pressione operativa del gassificatore
- dalla tipologia di carbone utilizzato

Gas	Composizione volume %
H ₂	25–30
CO	30–60
CO ₂	5–30
H ₂ O	2–30
CH ₄	0–5
H ₂ S	0.2–1
COS	0–0.1
NH ₃ + HCN	0–0.3

Tab. 2: composizione tipica del syngas

Nel caso di impianti CTL una delle principali variabili di processo è l'utilizzo di ossigeno piuttosto che di aria come agente ossidante, infatti la presenza dell'azoto nella successiva sezione FT a valle del gassificatore risulta indesiderata poiché diminuisce le pressioni parziali dei gas reagenti.

Generalmente negli impianti CTL viene usato nel processo di gassificazione una miscela ossidante costituita da ossigeno/vapore che richiede tuttavia la presenza di un'unità ASU (Air Separation Unit) nell'impianto, con la relativa spesa energetica assorbita.

La composizione del syngas e la tecnologia di gassificazione utilizzata è fortemente influenzata dalla tipologia di carbone utilizzato.

L'esatta composizione generalmente non risulta importante nel caso di un suo utilizzo come combustibile, al contrario è importante nel caso della produzione di chemicals dato la necessità di mantenere un rapporto H_2/CO in un determinato range.

Una composizione tipica del syngas generato dalla gassificazione del carbone è illustrata in tabella 2 [5].

Incrementando la temperatura la quantità di CO aumenta mentre H_2 rimane relativamente costante.

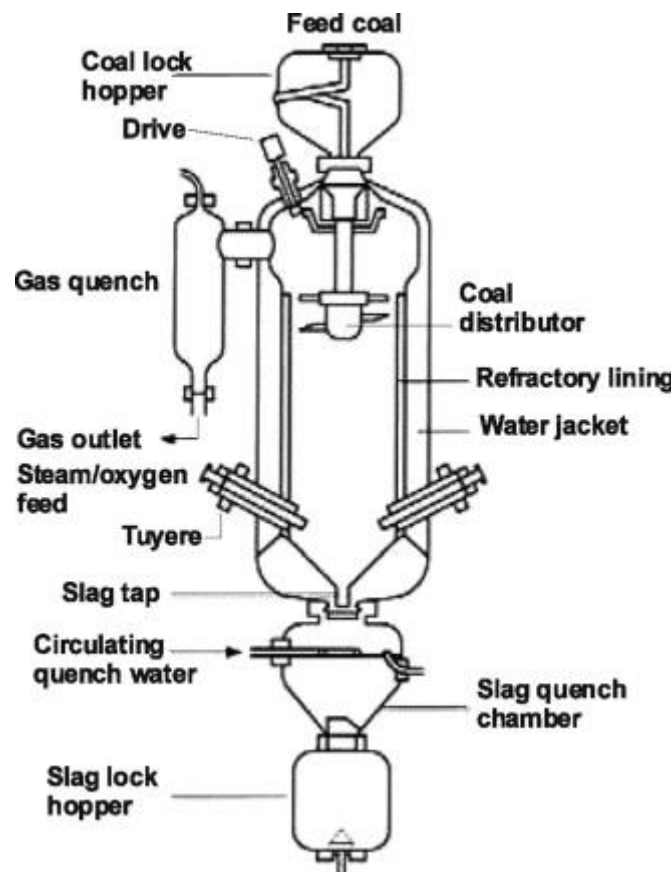


Fig 6. : British Gas/Lurgi gassificatore

Vi sono quattro tipologie di reattori di gassificazione attualmente disponibili commercialmente, illustrati in figura 7:

- letto fisso equicorrente (moving-bed downdraft)
- letto fisso controcorrente (moving-bed updraft)
- letto fluidizzato (fluidised bed)
- letto trascinato (entrained-bed)

I gassificatori a letto fisso 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 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.

A questa categoria appartengono i processi Lurgi e British Gas/Lurgi [6].

Le due principali applicazioni del processo Lurgi non sono inserite in cicli IGCC ma sono: l'impianto CTL della Sasol in Sud Africa, che produce essenzialmente benzine e l'impianto nel Nord Dakota (Stati Uniti) dove si produce gas naturale e altri chemicals.

Entrambi gli impianti utilizzano ossigeno come agente gassificante e vengono alimentati con carbone di basso rango proveniente da miniere limitrofe agli impianti stessi.

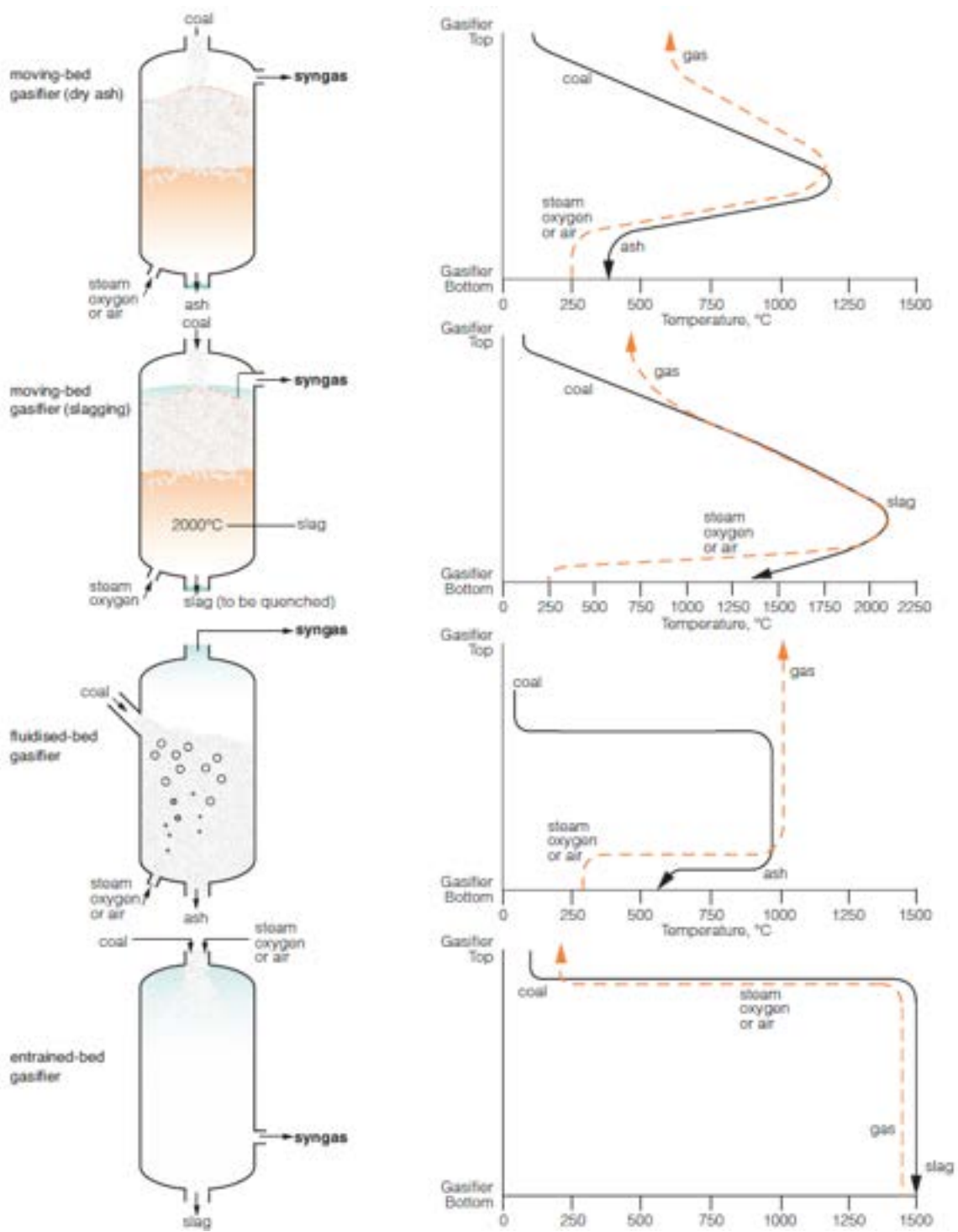


Fig. 7: tipologie di gassificatori

4.2 Trattamento 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 (assumendo che non avvenga la reazione di shift) ma la sua presenza influenza negativamente la selettività del processo verso la formazione dei composti 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 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 e ad esempio minime tracce di composti solforati possono ridurre l'attività del catalizzatore avvelenando la superficie attiva.

Poiché i catalizzatori risultano costosi e una loro disattivazione potrebbe richiedere nel tempo un arresto dell'esercizio dell'impianto al fine di sostituirli, il corretto funzionamento della sezione di trattamento del syngas risulta di fondamentale importanza.

Contaminante	Limiti di tolleranza catalizzatore	Fonte
Composti solforati	0,2 ppm	Dry, 1981 da esperienza proveniente dall'impianto della Sasol
	1 ppm _v	Boerrigter, <i>et al</i> , 2002
	60 ppb	Turk, <i>et al</i> , 2001
Alogenuri	10 ppb	Boerrigter, <i>et al</i> , 2002
Composti azotati	10 ppm _v NH ₃	Turk, <i>et al</i> , 2001
	0,2 ppm _v NO _x	
	10 ppb HCN	

Tab. 3: limiti di tolleranza dei catalizzatori [7]

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 3.

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

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 (8) 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.

4.3 Reattori di sintesi del processo FT

Il processo FT si suddivide generalmente in due principali tipologie di schemi, differenziati per le condizioni operative del reattore di conversione, ossia:

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

La Low temperature Fischer- Tropsch si riferisce ad intervalli di temperatura 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); il processo 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.

Come illustrato in figura 8, che riporta in modo schematico le due tipologie di processo, 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.

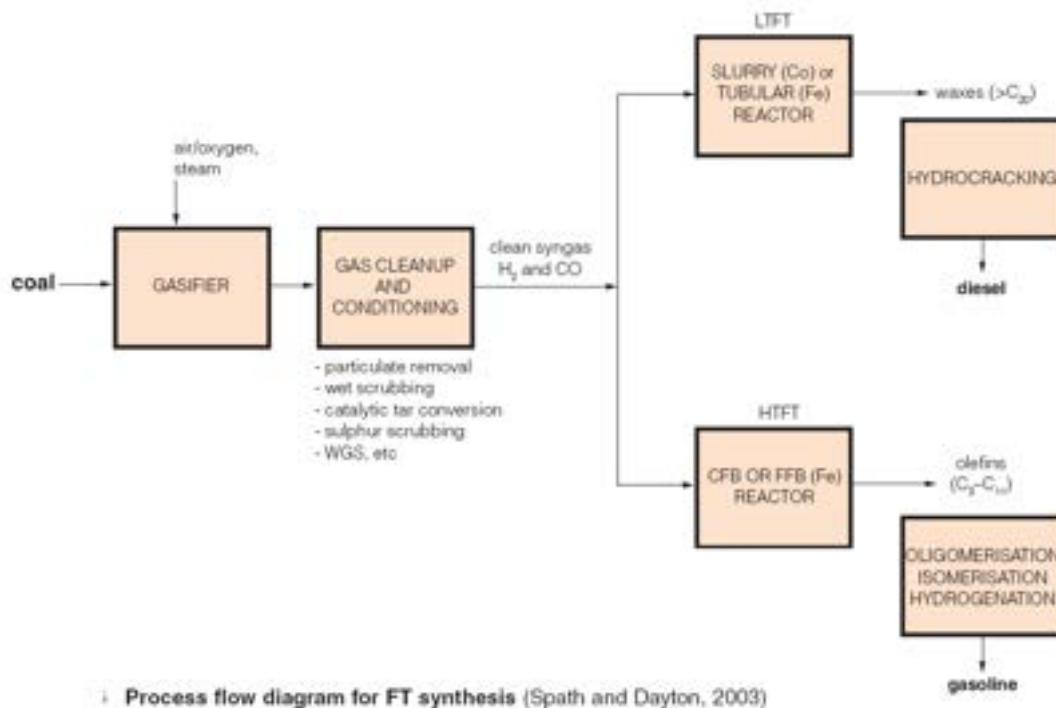


Fig. 8. schema del processo FT

La temperatura è un parametro chiave (Schulz 1999) e generalmente il suo valore viene operativamente controllato 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 e una sua più rapida disattivazione;
- la produzione di catene di idrocarburi (olefine e paraffine) con lunghezza media minore e conseguente diminuzione della frazione destinata alla produzione di diesel

Ne segue che per la produzione su scala commerciale del processo FT tra i principali parametri progettuali vi è la rimozione del calore, data la forte esotermicità delle reazioni, e conseguentemente il controllo della temperatura.

Le principali tipologie di reattori, che si sono sviluppate fin dagli anni '50, sono le seguenti (alla descrizione in italiano si è accompagnata il nome commerciale in inglese per una più facile comprensione):

1. Reattore multi tubolare a letto fisso con raffreddamento interno (Tubular fixed bed ARGE)
2. Reattore a letto fluidizzato del tipo ricircolante (CFB synthol per processo HTFT)
3. Fluidized bed reactors con raffreddamento interno SAS reactor per processo HTFT
4. 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 dato che il suo utilizzo risale ai primi anni cinquanta.

A secondo delle condizioni operative individuate e dei prodotti desiderati, il reattore utilizzato sarà uno dei quattro precedentemente elencati; a riguardo di seguito si illustrerà per i due schemi di processo LTFT e HTFT i reattori maggiormente utilizzati.

Ad esempio la Sasol, la società sudafricana che possiede il maggiore impianto CTL in esercizio, usa tre differenti FT tecnologie:

- LTFT con catalizzatore a base di cobalto,
- LTFT con catalizzatore a base di ferro
- HTFT con catalizzatore a base di ferro

A seconda delle condizioni operative e della tipologia di catalizzatore che si usa si ottiene una differente distribuzione dei prodotti tra olefine, alcani, ossigenati e aromatici (Figura 9)

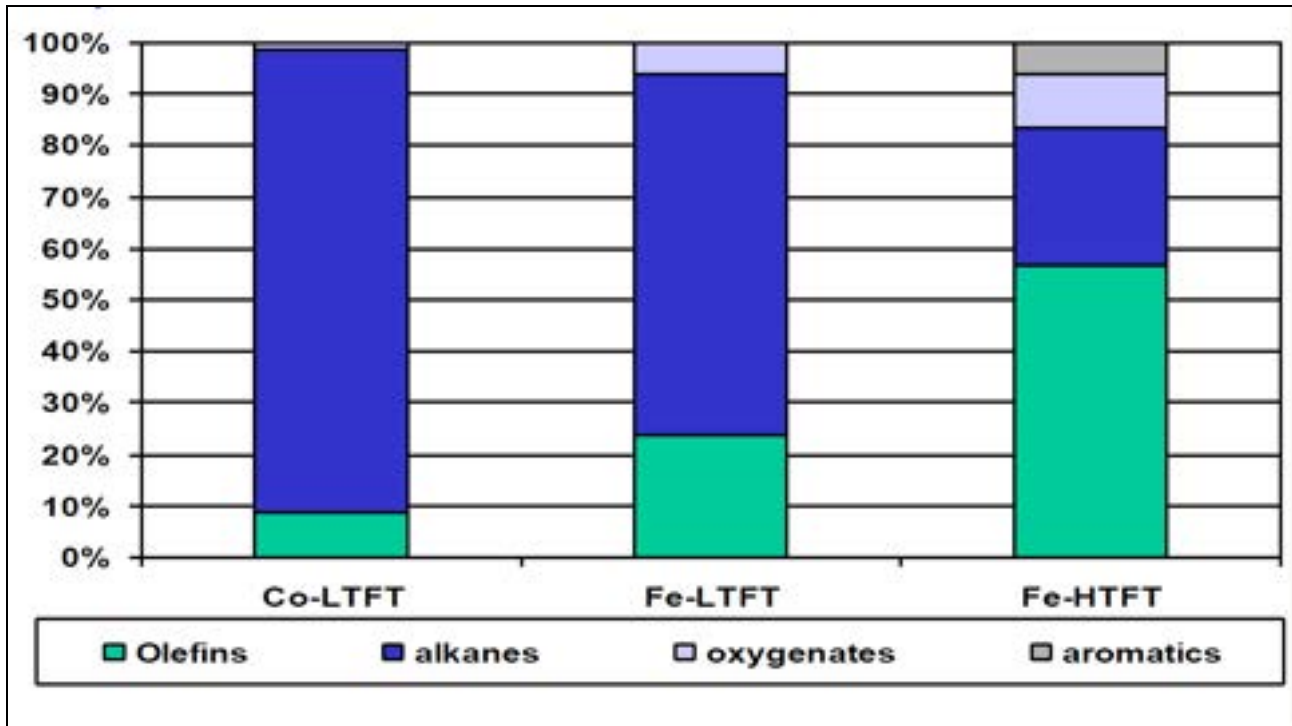


Fig. 9: distribuzione dei principali prodotti a seconda delle condizioni operative

4.3.1 LTFT reattori

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, presenta quindi la possibilità di scale up, è una tecnologia ampiamente testata e commercializzata, ma presenta costi maggiori rispetto al reattore del tipo slurry. Nonché 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 (ARGE) 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 permette la modularità e lo scale up del sistema. Sia la Shell in Malesia che la Sasol in Sud Africa, negli impianti di Secunda, usano questo tipo di reattore.

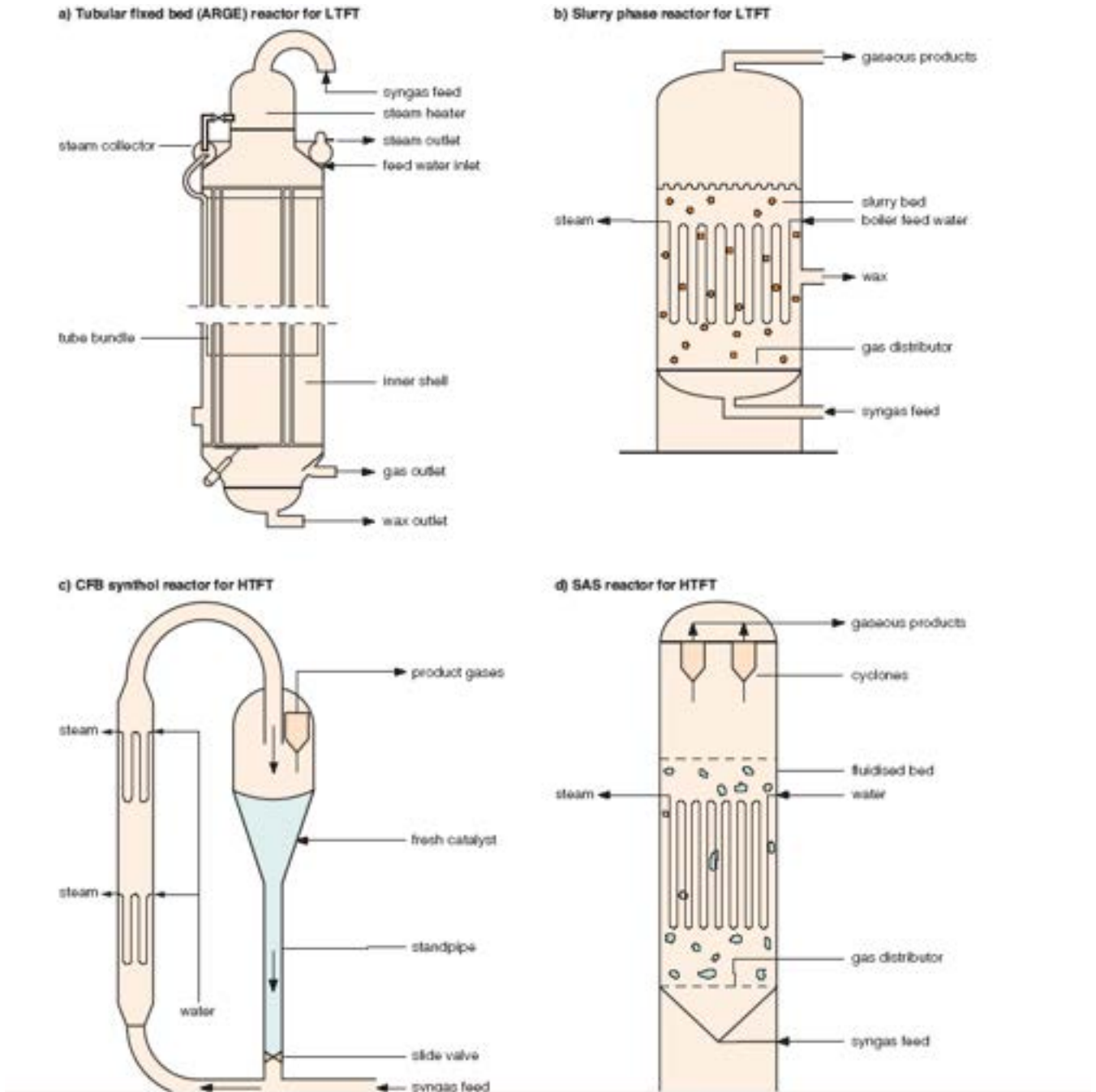


Fig. 10: principali tipologie di reattori FT usati dalla Sasol (da Collot, 2004)

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

- range di temperatura compreso tra 200°C-250°C
- 2.4-4.5 MPa 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 di 40-60 % a passaggio

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 inoltre può essere ricaricato facilmente dato che in parte si perde nel prelievo dei Wax dal basso del reattore. Tuttavia nei reattori slurry risulta difficoltosa la separazione dai prodotti gassosi del catalizzatore trascinato.

4.3.2 HTFT reattori

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 il reattore Synthol è stato modificato nel reattore SAS (Sasol Advanced Synthol) dove si è posta attenzione progettuale al 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, attraverso uno scambio termico con un fluido di raffreddamento, che nella maggiore parte dei casi, essendo acqua, produce vapore di processo.

5. SCHEMI DI PROCESSO

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

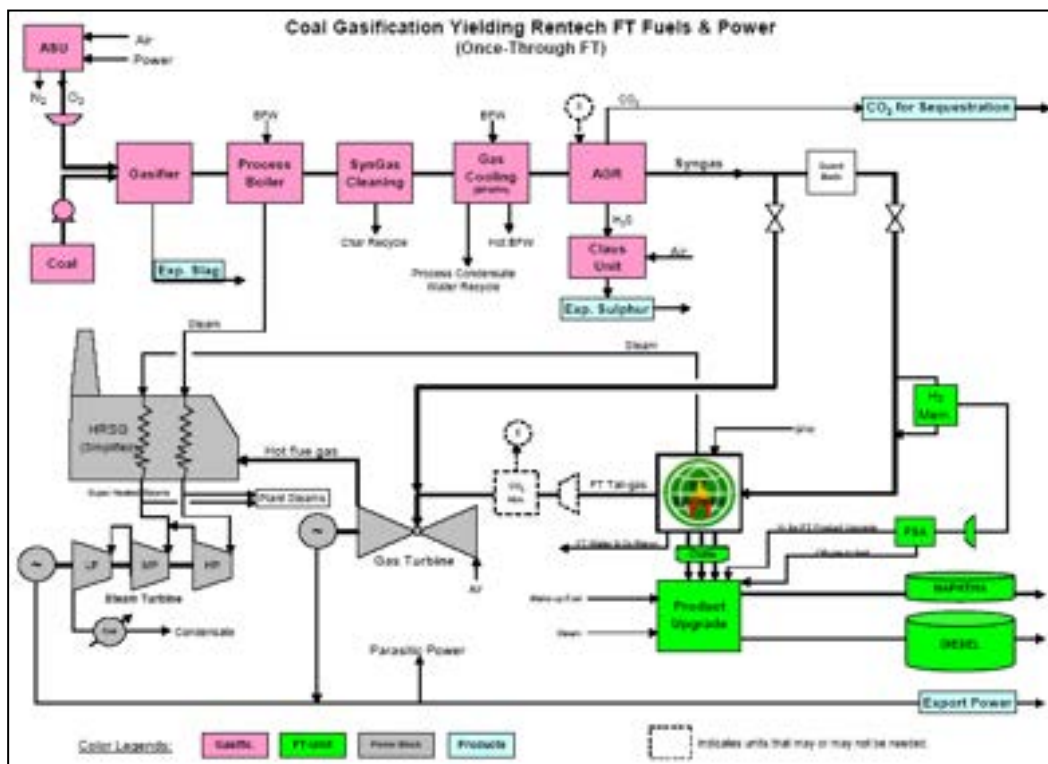
Le configurazioni dell'intero processo si suddividono a seconda del tipo di prodotto finale che si vuole ottenere, prevedendo, nel caso si voglia massimizzare la resa in prodotti liquidi un ricircolo nella sezione di sintesi di Fischer Tropsch dei gas non reagiti o, nel caso si voglia ottenere sia energia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

Fig.11: schema a blocchi del processo Fischer Tropsch con configurazione Once-Through



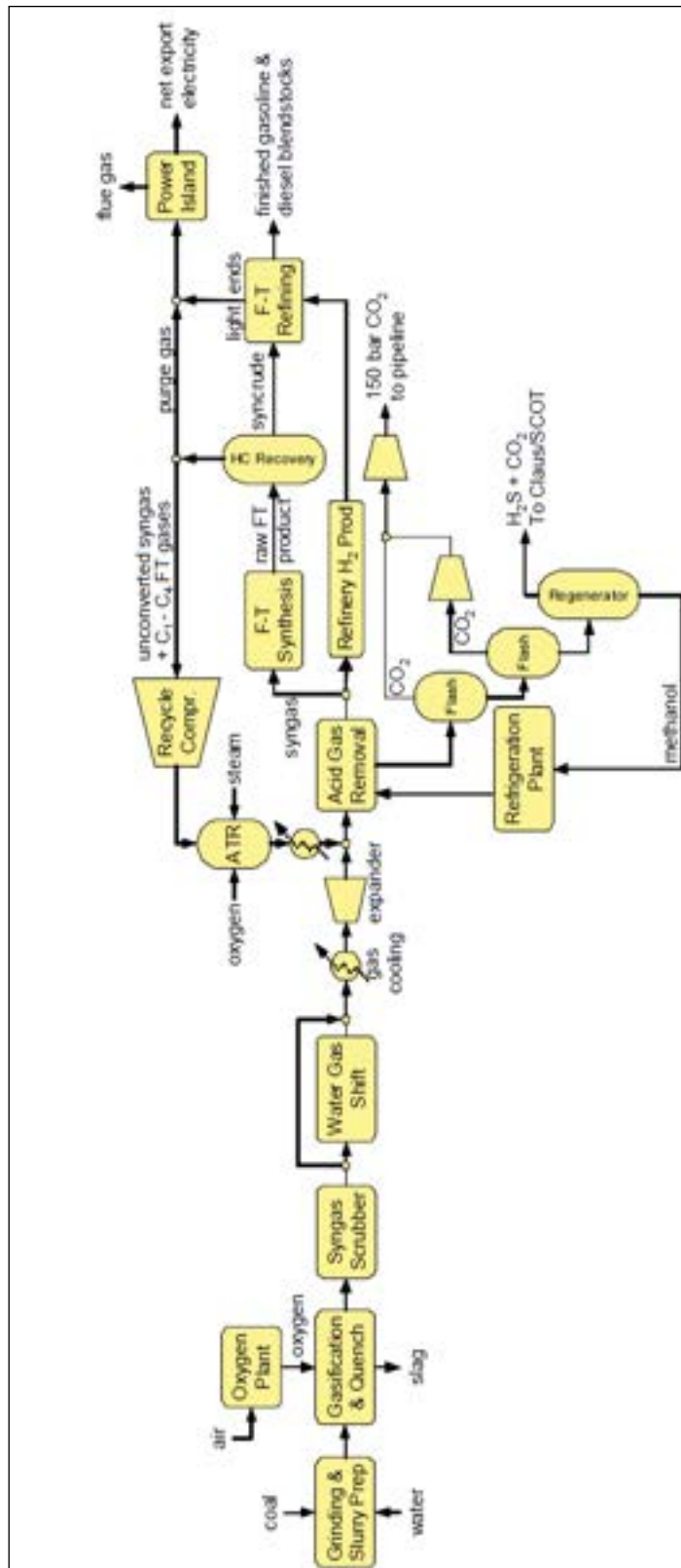


Fig.12: schema a blocchi del processo Fischer Tropsch con configurazione con ricircolo e cattura CO2

6. STATO DELLA TECNOLOGIA E COMPANYY

Vi sono più impianti basati sulla tecnologia CTL diffusi nel mondo, molti di questi sono nella stadio di fattibilità tecnica economica o di progettazione. Solo pochi sono in costruzione o nella fase autorizzativa e cantierabile.

La distribuzione degli interessi su questa tecnologia, ossia dove verranno costruiti nuovi impianti, è illustrata in figura 13, da cui risulta evidente una concentrazione di impianti CTL in Cina e negli USA.



Fig.13: localizzazione degli impianti con tecnologia CTL nel mondo

Le principali compagnie con maggiore esperienza nel settore CTL sono la Sasol (compagnia sudafricana) attiva fin dagli anni '50 con impianti in esercizio in Sud Africa basati sulla tecnologia ICL e con un produzione di 160,000 bbl/d e più recentemente la Shell, la Rentech e infine la Società cinese China Shenhua Energy Company.

La maggiore produzione mondiale di prodotti provenienti dai processi CTL è localizzata negli impianti della Sasol in Sud Africa ed è basata essenzialmente sul processo indiretto e sulla disponibilità di carbone a basso costo.

Nella tabella seguente si riportano le principali aziende attive nel settore e i principali impianti in costruzione e in esercizio al 2006.

Nazione	Società	Capacità di produzione (bbl/d)	Stato
Sud Africa	Sasol	150,000	Esercizio
Cina	Shenhua	20,000(initially)	Costruzione
Cina	Lu'an Group	~3000 to 4000	Costruzione
Cina	Yankuang	40,000(initially) 180,000 planned	Costruzione
Cina	Sasol JV (2 studies)	80,000(each plant)	Progettazione
Cina	Shell/Shenhua	70,000 – 80,000	Progettazione
Cina	Headwaters/UK Investment	Race Two 700-bpd demo plants	Progettazione
Indonesia	Pertamina/Accelon	~76,000	Costruzione
Australia	Anglo American/Shell	60,000	Progettazione
Filippine	Headwaters	50,000	Progettazione
USA	Hopi Tribe, Headwaters	10,000–50,000	Progettazione
USA	State of Montana	10,000–150,000	Progettazione
USA	GRE, NACC, Falkirk, Headwaters	10,000–50,000	Progettazione
USA	Rentech, Beard Energy	2 plants, 35,000 each	Progettazione
USA	DKRW Energy	33,000	Progettazione
USA	Rentech	10,000–50,000	Progettazione
USA	Rentech	2,000	Ingegnerizzazione
USA	American Clean Coal Fuels	25,000	Progettazione
USA	WMPI	5,000	Progettazione
USA	Mingo County	10,000	Progettazione
USA	Rentech	10,000	Progettazione
USA	Synfuel Inc.	Not available	Progettazione
Nuova Zelanda	L&M Group	50,000	Progettazione

Tab. 4: Impianti CTL pianificati, in costruzione e in esercizio al 2006 [8]

6.1 IMPIANTI CTL IN CINA

La Cina ha recentemente incentrato parte del suo interesse in politica energetica sulle tecnologie CTL, data la notevole disponibilità di carbone e la sua crescita economica esponenziale dell'ultimo periodo e la conseguente necessità di combustibili liquidi a basso costo.

L'interesse del governo cinese verso questa tecnologia risulta evidente dai molteplici impianti in costruzione e in progettazione, circa 52 al 2006. Di seguito se ne descriveranno solo due ad esempio.

6.1.1 Shenhua

La China Shenhua Energy Company detiene buona parte della produzione di carbone in Cina, ha una capacità al 2008 di 220 Mt/anno di carbone e possiede impianti di potenza alimentati a carbone per una produzione totale di 13 GWe.

La società sta sviluppando, con impianti dimostrativi, tre processi CTL di produzione di combustibili liquidi: per via diretta, per via indiretta e la sintesi del metanolo per produrre olefine.

L'impianto DCL del tipo dimostrativo, localizzato in Mongolia, è nella fase della costruzione e produrrà 1 Mt/anno di prodotti liquidi (circa 20,000 bbl/giorno) suddivisi in 70 % di diesel, 20 % di naphtha e 10 % di tail gas e altri prodotti minori. L'impianto è composto da 54 unità tra cui: preparazione del carbone, unità di liquefazione, unità di preparazione del catalizzatore, unità di abbattimento dell'H₂S e così via.

Limitrofo all'impianto DCL la China Shenhua Energy Company sta realizzando un altro impianto dimostrativo basato sulla tecnologia di produzione dei combustibili liquidi per via indiretta (ICL). L'impianto con una capacità di produzione di 180 kt/anno è composto da: un'unità di pretrattamento del catalizzatore, un unità di sintesi di Fischer-Tropsch, un unità di cattura della CO₂, un unità di separazione dei prodotti di sintesi.

6.2 IMPIANTI CTL IN SUD AFRICA

Il Sud Africa presenta un'esperienza di oltre cinquanta anni sulle tecnologie CTL poiché dispone di notevoli risorse di carbone, che ha utilizzato durante il periodo dell'apartheid per produrre combustibili liquidi e chemicals. La principale società attiva nel settore è la Sasol che produce circa il 40 % dei combustibili liquidi in Sud Africa.

La Sasol gestisce a Secunda il più grande impianto di produzione di combustibile liquidi attualmente in esercizio. Nell'impianto di Secunda 30 Mt/anno di carbone di basso rango viene gassificato in gassificatori del tipo Sasol-Lurgi, per produrre 150,000 bbl/anno di prodotti liquidi.

Il flowsheet dell'impianto è illustrato nella figura sottostante da cui risulta evidente la complessità dell'impianto ed i molteplici prodotti che si ottengono.

Il syngas purificato viene convertito in prodotti liquidi attraverso la sintesi di FT in reattori del tipo Sasol Advanced Synthol (SAS) o Sasol Slurry. Le reazioni sono fortemente esotermiche e richiedono, come già sottolineato nel presente rapporto un'attenta progettazione del reattore e notevoli quantitativi di acqua di raffreddamento. I prodotti ottenuti a valle dei reattori vengono condensati, separati e poi trattati per ottenere i prodotti finiti.

La CO₂ viene catturata con il processo Benfield. Nel gassificatore si raggiungono temperature con valori prossimi ai 1000°C ed il syngas esce alla temperatura di 500 °C, viene quindi raffreddato a -60 °C per l'unità di decarbonizzazione basata sul processo Rectisol e quindi riscaldato nuovamente a 200-3000 °C per essere avviato all'unità di sintesi FT.

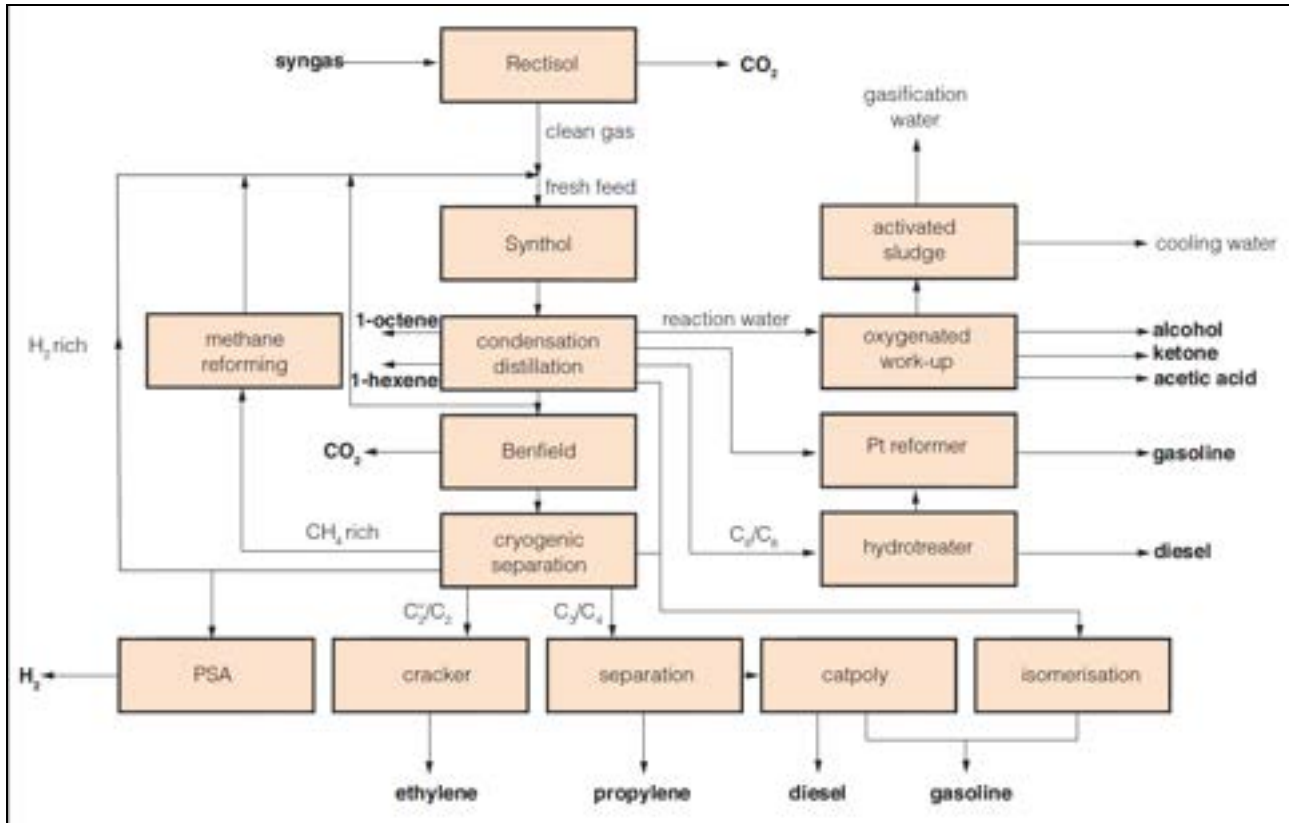


Fig. 14: Flowsheet dell'impianto di Secunda in Sud Africa della Sasol

6.3 IMPIANTI CTL NEGLI STATI UNITI

Gli Stati Uniti nonostante la disponibilità interna di petrolio, hanno come la Cina investito notevole interesse nella ricerca (il DOE è attivo con più programmi di sviluppo) ed economico nelle tecnologie CTL, dato che possiedono circa 1/4 delle riserve di carbone mondiali.

6.3.1 Great Plains

Il più grande impianto di gassificazione negli Stati Uniti è a Great Plains , Beulah nel Nord Dakota, dove un gassificatore a letto fisso basato su tecnologia Lurgi produce syngas e altri prodotti tra cui la naphtha. Il carbone, lignite, è alimentato in quantità di 30,000 t/anno di cui 16,000 t/anno vengono gassificate e le restanti utilizzate per produrre potenza elettrica.

Il trattamento e purificazione del syngas viene effettuata in un unità Rectisol, che risulta l'unità con maggiore spesa energetica dopo la ASU (Air Separation Unit).

Fin dal 1999 l'impianto è dotato di un sistema di compressione della CO₂ catturata, che viene venduta per essere inviata attraverso una pipeline a Weyburn in Canada dove viene usata nel oil recovery.

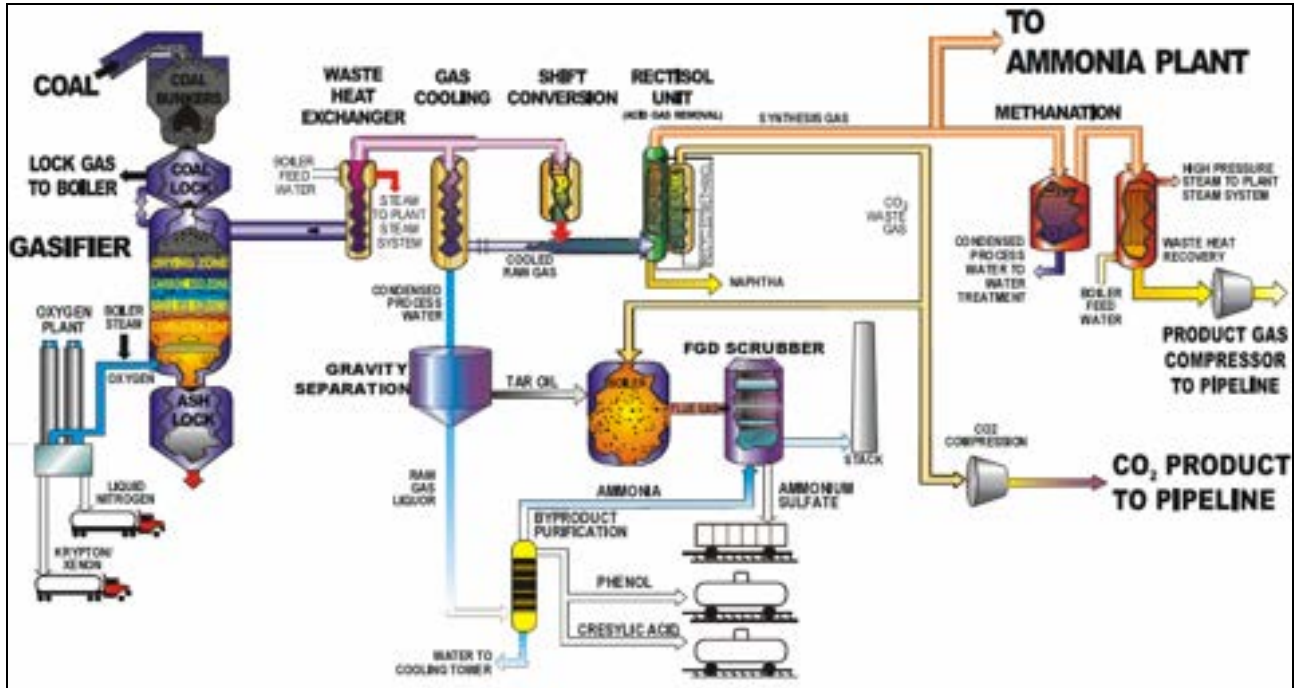


Fig. 15: Schema semplificato dell'impianto di Grean Plains

7. VALUTAZIONI ECONOMICHE

Molteplici valutazioni economiche sono state fatte sulla competitività della tecnologie CTL rispetto ai derivati del petrolio.

Da fonte IEA si può stimare la competitività dei prodotti CTL in un range di 35-50 \$/bbl del prezzo del petrolio grezzo, ma non risulta possibile definire con precisione delle stime certe, dati i molteplici fattori che determinano il costo di competitività, quali i pochi dati economici su impianti CTL e l'oscillazione del prezzo del petrolio.

Probabilmente quando si avranno i dati dell'esercizio economico dei primi impianti dimostrativi e questo sarà possibile dal 2015, si potranno fare stime più certe.

Poiché un impianto CTL di trasformazione del carbone in combustibili liquidi è una tecnologia "capital intensive", considerando l'economie di scala, la taglia minima di un impianto CTL è di 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 all'impianto deve essere tale da trovarsi nei pressi dell'impianto al fine di diminuire i costi di trasporto della materia prima.

I costi in conto capitale di un impianto CTL vanno dai \$50,000 ai \$70,000 (2004 \$)² per bbl prodotto al giorno, la quota parte relativa alla sezione di produzione (gassificazione del carbone) e depurazione del syngas è circa il 50 % dell'intero costo in conto capitale.

Lo sviluppo a lungo termine delle tecnologie e dei processi CTL dipende dai relativi prezzi e costi di:

- materia prima utilizzata quali in particolare il carbone e i catalizzatori; ad esempio il prezzo del cobalto è salito nel 2007 da 55 \$/kg a 88 \$/kg [1]
- dell'energia utilizzata
- dell'acqua utilizzata nel processo
- dei prodotti competitivi a quelli che si ottengono dall'impianto, dal prezzo di vendita dell'energia elettrica nel caso di un impianto in poligenerazione
- dalle regolamentazioni locali in merito alle autorizzazioni ambientali e all'esercizio dell'impianto.

8. ATTIVITÀ DI RICERCA NEI PROCESSI CTL

Lo sviluppo futuro del processo ed i punti su cui si focalizzano attualmente le attività di ricerca risiedono nel migliorare la selettività e vita dei catalizzatori, nell'individuare la configurazione più economica sia relativamente alla produzione e depurazione del syngas che relativamente alla sezione legata al processo Fischer Tropsch.

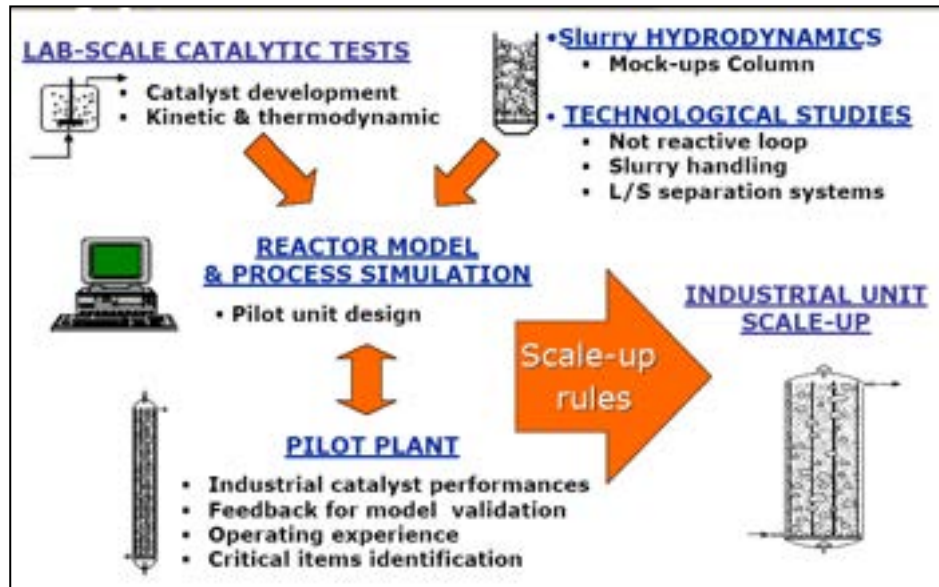


Fig. 16: strategia di scaling-up del processo Fischer Tropsch

Parte delle attività di ricerca prevedono inoltre l'individuazione progettuali del reattore e del catalizzatore per produrre un maggior quantitativo di prodotti liquidi e nella selettività verso una determinata classe di prodotti paraffine (base per il diesel) piuttosto che olefine (base delle benzine).

Relativamente alla modellizzazione della cinetica la principale difficoltà risiede nelle capacità dei modelli di predire il processo, dato che, questo ultimo, risulta caratterizzato da complessi meccanismi cinetici con molteplici specie coinvolte,

Un possibile schema di scale up del processo basato su attività di ricerca è riportato in figura

9. ANALISI ENERGETICA DI UN IMPIANTO CTL

E' stata eseguita un'analisi di sistema relativa alla realizzazione di una piattaforma pilota nell'area del Sulcis il cui 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

La piattaforma che si prevede è costituita da varie sezioni secondo la logica di realizzare un impianto in poligenerazione:

- Viene prodotto gas sintetico (raw syngas), il gas prodotto viene purificato in una stazione di trattamento syngas, che viene in seguito trattato in due differenti stazioni:
- la prima è costituita da un impianto per la produzione di combustibile liquido;
- la seconda comprende un sistema per la cattura della CO₂ e produzione di idrogeno, il quale a sua volta viene utilizzato come combustibile in un impianto per la produzione di elettricità oppure distribuito
- La CO₂ separata viene pompata nello strato carbonifero con relativa estrazione di metano (ECBM), oppure in un acquifero salino sottostante.

Con l'obiettivo di comprendere il processo Fischer Tropsch (FT) e la sua integrazione in un impianto costituito da più sezioni, si è eseguita una simulazione utilizzando come strumento il software commerciale ChemCad 5.2

Attualmente, per il corrente stato della tecnologia, l'efficienza termica in un impianto CTL, calcolata su base LHV, può al massimo raggiungere il valore del 60 % [10].

Ne segue che per rendere economicamente sostenibile la tecnologia sia necessario disporre di bassi costi della materia prima nonché individuare la corretta taglia dell'impianto per ottenere ritorni dell'investimento positivi.

Si è quindi ottimizzato l'interazione tra i differenti blocchi impiantistici allo scopo di sfruttare gli scambi energetici tra le differenti sezioni e valutare l'efficienza termica dell'impianto, calcolata sulla base del potere calorifico inferiore del combustibile utilizzato LHV.

In particolare si è sfruttato il calore fornito dalla reazione Fischer Tropsch, fortemente esotermica ($\Delta H = -165 \text{ kJ/mol}$) per produrre vapore surriscaldato a media pressione da utilizzare in parte nelle sezioni di shift ed in parte nel ciclo di potenza o per eventuali altre utenze termiche.

E' stato predisposto uno schema impiantistico con l'obiettivo di ottenere i seguenti prodotti energetici: idrocarburi liquidi, idrogeno e tail gas.

La parte liquida dei prodotti viene avviata alla sezione di raffinazione e separazione: sezione di upgrading, quest'ultima sezione nell'analisi condotta non è stata inserita, ma di media porta una diminuzione dell'efficienza termica calcolata su base LHV pari al 3-5%.

La configurazione scelta è solo una delle possibili, date le molteplici opzioni che presenta il processo Fischer Tropsch in un impianto CTL.

9.1 Descrizione dell'impianto

L'impianto analizzato risulta costituito dalle seguenti principali sezioni impiantistiche, operanti alla pressione di esercizio di 30 bar (schema a blocchi illustrato in figura):

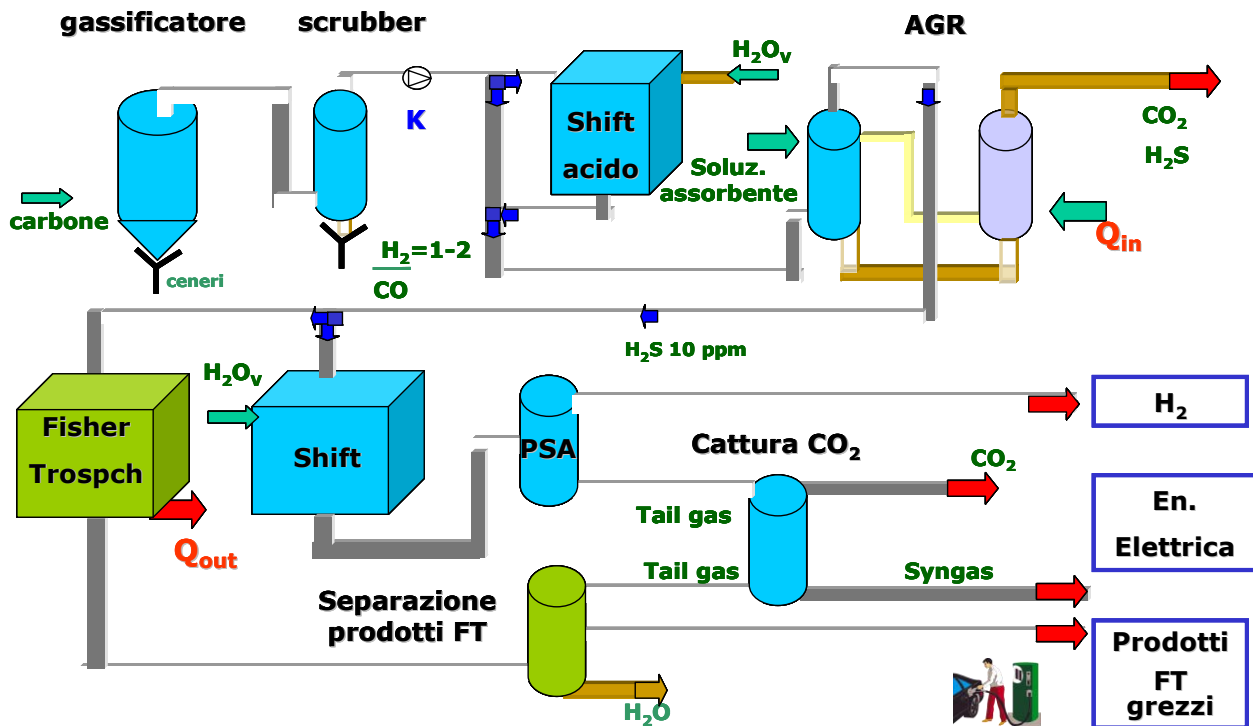


Fig. 17: principali sezioni impiantistiche dell'impianto oggetto dell'analisi energetica

- Sezione di gassificazione del carbone con O_2 , con raffreddamento del syngas e recupero termico mediante produzione di vapore a media pressione surriscaldato.
- Sezione di raffreddamento (cooling) del syngas.

Il syngas grezzo prodotto nel gassificatore è prevalentemente composto da CO , H_2 , CO_2 e H_2O , ma contiene concentrazioni non trascurabili di H_2S , COS , NH_3 , HCl , particolato e altri composti secondari, per lo più indesiderati.

Il modello considerato include un sistema di raffreddamento e depurazione del syngas; in particolare, il raffreddamento è effettuato mediante syngas coolers, con produzione di vapore ad alta pressione (60 bar e 500 °C), seguiti da uno scambiatore di calore a recupero gas/gas, che riscalda il purge gas, proveniente dalla sezione di sintesi del dimetiletere fino a 380 °C

- Sezione di shift acido: la reazione di shift riveste notevole interesse per la determinazione del rapporto fra idrogeno e monossido di carbonio contenuti nel syngas, tale rapporto è di notevole importanza per l'esercizio di parte dell'impianto successiva, dato che condiziona le rese del processo Fischer, di conseguenza con l'obiettivo di ottenere la giusta proporzione tra CO e H_2 parte della corrente di syngas in uscita dallo scrubber viene avviata allo Shift in modo da ottenere valori del rapporto $CO/H_2=1-2$.

○ Sezione AGR (Acid Gas Removal), il syngas in seguito ad una serie di scambi termici viene depurato nella sezione AGR, dove vengono rimossi l'H₂S fino a valori di alcuni ppm, concentrazioni necessarie per evitare la disattivazione nel tempo del catalizzatore utilizzato nel reattore FT.

L' H₂S e la CO₂ vengono assorbiti da un solvente, quale ad esempio una miscela a base di tetraglycol, in una colonna a riempimento e quindi recuperati in una seconda colonna di rigenerazione del solvente; il calore di rigenerazione viene recuperato a valle dalla seconda sezione di shift, da cui si ottiene vapore a bassa pressione. Le ulteriori spese energetiche della sezione sono le pompe di ricircolo del sovente e i compressori di ricircolo dei gas non assorbiti.

La corrente gassosa viene splittata in due correnti che vengono convogliate verso la sezione di produzione dei combustibili liquidi e verso la sezione di produzione di una corrente al 99 % di H₂.

○ Sezione Fischer Tropsch: il syngas viene preriscaldato a 250 °C mediante una serie di recuperi termici ed espanso dai 30 ai 25 bar per rispettare le condizioni operative del reattore.

La composizione e la tipologia dei prodotti in uscita si è tratta da un articolo in letteratura [11] che ipotizza un reattore del tipo slurry con catalizzatore a base di ferro ed un modello cinetico delle reazioni di sintesi dei singoli prodotti sviluppato da Lox and Froment [12].

Il calore prodotto dalla reazione fortemente esotermica viene recuperato mediante la produzione di vapore surriscaldato a media pressione (30 bar) da utilizzare nelle due sezioni di Shift dell'impianto

Il prodotto grezzo in uscita dal reattore contenente una miscela di idrocarburi, viene avviato alla sezione di recupero: una colonna di distillazione nella quale viene separato dall'acqua e dai tail gas per poi essere inviato alla raffinazione nei prodotti finiti, diesel e benzine.

Il tail gas contenente alte quantità di CO₂, (40 %), di metano e altri idrocarburi volatili potrebbe o essere avviato ad un ciclo di potenza, abbattendo preventivamente l'anidride carbonica, o nel caso si voglia massimizzare la resa in prodotti liquidi potrebbe essere ricircolato alla sezione Fischer Tropsch, previa conversione del metano in CO e H₂ mediante un reforming auto termico.

○ Seconda Sezione di Shift, tale sezione è finalizzata ad aumentare la resa in idrogeno convertendo il CO contenuto nel syngas mediante la reazione di shift in CO₂ e H₂.

○ PSA: il gas viene inviato a un sistema di separazione dell'idrogeno, basato su un processo PSA (Pressure Swing Adsorption), nel quale si recupera una corrente gassosa pura in H₂ al 99 % sfruttando la maggiore diffusività di un componente della miscela gassosa nella matrice di un solido l'adsorbimento delle impurezze sul solido stesso.

1. adsorbimento delle impurità, operante ad alta pressione fino alla saturazione del letto;
2. depressurizzazione in equicorrente (rispetto al flusso di idrogeno), con la separazione di una corrente di idrogeno "secondario", utilizzato nelle fasi successive;
3. depressurizzazione in controcorrente (rispetto al flusso di idrogeno), con la separazione delle impurità adsorbite, che fuoriescono dal reattore come offgas;
4. purificazione dei sorbenti mediante una corrente di idrogeno a elevata purezza;
5. ripressurizzazione del reattore mediante una corrente di idrogeno secondario o con l'idrogeno puro prodotto.

Una minima frazione dell'idrogeno in uscita dalla PSA viene inviato alla sezione di raffinazione del prodotto grezzo

9.2 Assunzioni della simulazione

Si è ipotizzato di utilizzare come input all'impianto un carbone del tipo Sulcis, caratterizzato da un alto tenore di zolfo circa il 6 %, la cui composizione espressa come analisi immediata ed elementare è riportata nelle tabelle sotto riportate.

	% in peso
Carbonio fisso	32,60
Materia volatile	38,58
Ceneri	17,31
Umidità	11,51

Tab. 5: Analisi immediata del carbone del Sulcis

Elemento	% in peso
Carbone	53,17
Idrogeno	3,89
Zolfo	5,98
Azoto	1,29
Ossigeno	6,75
Cloro	0,10
Ceneri	17,31
Umidità	11,51
Potere calorifico inferiore (MJ/kg)	20,5-21,5

Tab.6: Analisi elementare del Sulcis

9.3 Valutazioni e analisi della simulazione

Di seguito viene illustrata l'analisi energetica attraverso i bilanci in massa e di energia del processo di sintesi dei prodotti grezzi provenienti dal reattore di Fischer Tropsch.

In particolare, dato che il processo è fortemente condizionato dalla pressione operativa e dal rapporto di ricircolo, definito come la frazione del tail gas prodotto che viene ricircolata al reattore di sintesi, le valutazioni di seguito riportate non saranno di fatto le ottimali ma quelle relative alla condizioni di esercizio, pressione e non ricircolo, scelte.

Nei grafici riportati nelle figure seguenti vengono indicati i consumi e la produzione di vapore da cui risulta evidente come la sezione maggiormente energivora dell'intero processo è la sezione AGR.

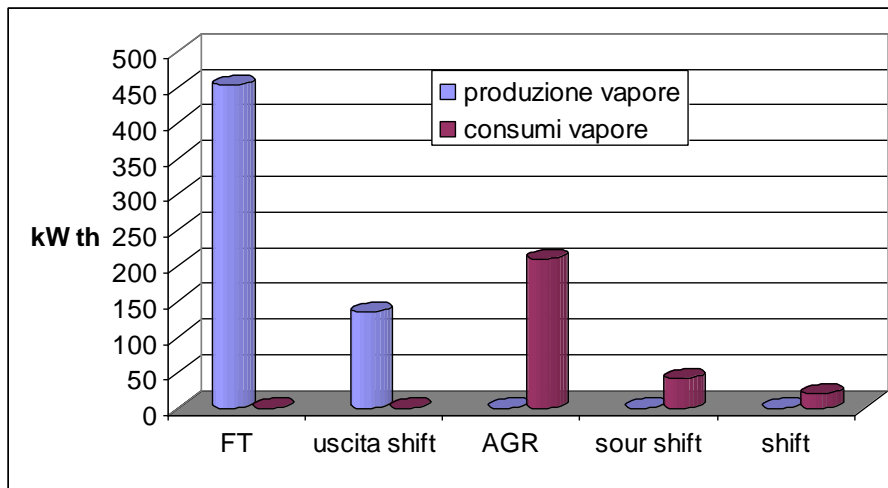


Fig. 18: Consumi e produzione di vapore

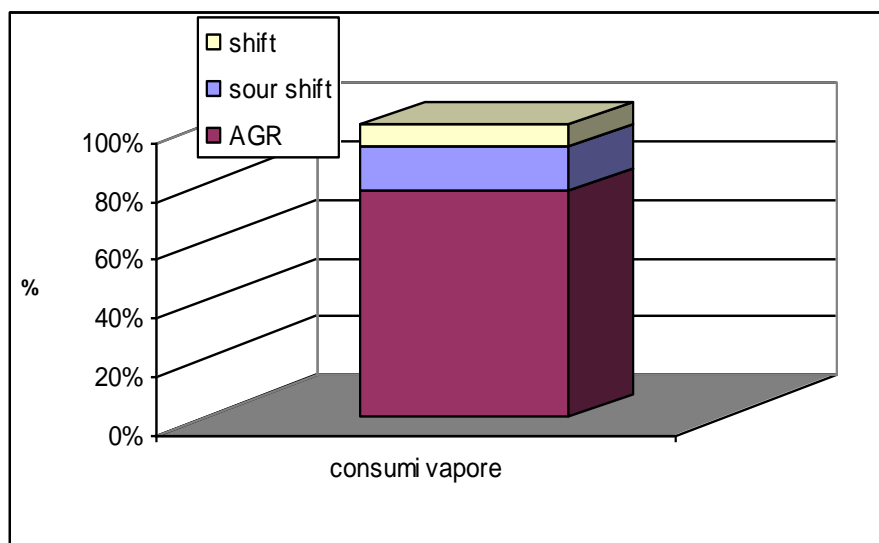


Fig. 19: Ripartizione in percentuale dei consumi di vapore

Si è individuato nel flusso di energia espresso sulla base del potere calorifico inferiore la grandezza (LHV) da analizzare per valutare l'efficienza termica del processo.

I bilanci in energia delle principali correnti sono riportati nella seguente tabella, rappresentati anche attraverso i flussi energetici riportati nella figura sottostante, il rendimento termico dell'impianto così calcolato è stato pari al 62 %.

Carbone kW th	Gassificatore kW th	AGR kW th	FT kW th	FT prodotti kW th	FT tail gas kW th
5000	3.702	3.670	1445	951	494
			Shift kW th	PSA H2 kW th	PSA tail gas kW th
			1702	1679	22

Tab. bilanci in energia

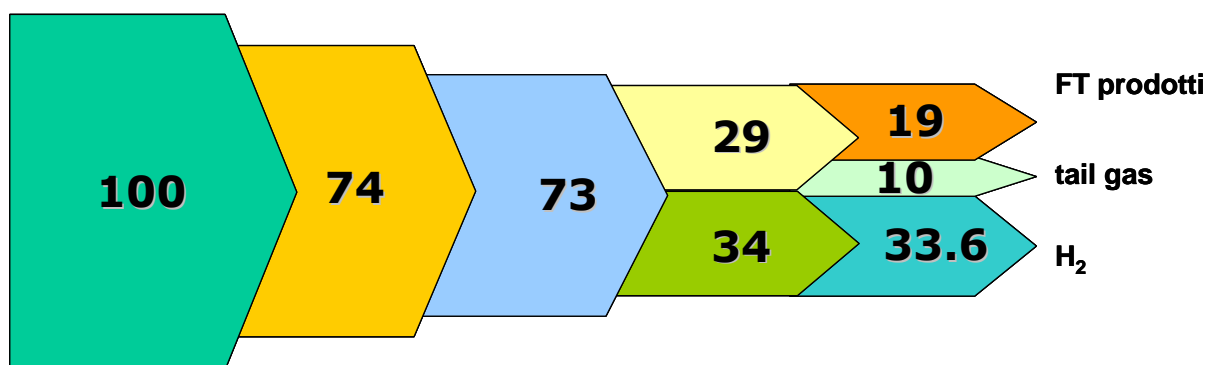


Fig. 20: flussi energetici

10. 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.

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.

Alla luce di questo nel presente rapporto è stata svolta un'analisi dettagliata dello stato dell'arte delle tecnologie CTL definendone problematiche e vantaggi, allo scopo di valutare le modalità di una loro applicazione nel contesto italiano.

Inoltre, si è eseguita un'analisi di sistema, con l'ausilio di un software commerciale di simulazione impiantistica, 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.

Il processi su cui si basano le tecnologie CTL sono piuttosto complessi, con più possibili configurazioni impiantistiche, richiedono quindi un'attenta analisi di sistema sia impiantistica che di fattibilità economica per una loro realizzazione.

11. 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.; Srivastava, 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

Acronimi

ASU	Air Separation Unit
bb1	Barili di petrolio
CCS	Carbon Capture Storage
CTL	Coal to Liquids
DCL	Direct Coal Liquefaction (Liquefazione diretta del carbone)
FT	Fischer Tropsch
HTFT	High temperature Fischer- Tropsch
ICL	Indirect Coal Liquefaction
IEA	International Energy Agency
LTFT	Low temperature Fischer- Tropsch