Fig. 1 - Attività per lo sfruttamento del giacimento di Kashaghan, Kazakhstan, www.eni.it

Marco Tagliabue[a], Caterina Rizzo[a], Enrico F. Gambarotta[a], Patrizia Broccia[b]
[a]Eni, Divisione Refining & Marketing
[b]Eni, Divisione Exploration & Production
San Donato M.se (MI) - Italia
marco.tagliabue@eni.it

NUOVE TECNOLOGIE PER IL TRATTAMENTO DEI GAS ACIDI

La crescente importanza del gas naturale come fonte energetica primaria ha favorito lo sviluppo di molteplici tecnologie di trattamento, ciascuna delle quali adatta a particolari condizioni di portata e composizione del gas. Tra queste, i sistemi di separazione Pressure Swing Adsorption (PSA) mostrano interessanti caratteristiche di flessibilità, basso consumo energetico ed eco-compatibilità.

Il gas naturale è destinato ad accrescere la propria rilevanza come fonte energetica primaria, soprattutto grazie alla sua intrinseca eco-compatibilità (il metano, il maggior costituente del gas naturale, è l'idrocarburo caratterizzato dal più alto contenuto di idrogeno), alla scoperta di nuovi giacimenti ed ai sempre più efficienti processi di trasmissione e conversione (Fig. 1-3) [1].

Il gas estratto a bocca di pozzo si presenta di norma come una miscela complessa di più componenti organici (alcani, idrocarburi aromatici, composti solforati), elemento-organici (soprattutto mercuro-organici) ed inorganici (H_2O, CO_2, H_2S, N_2, He) in quantità variabili. Diversi trattamenti chimico-fisici (*gas conditioning*) devono essere conseguentemente attuati per giungere alle specifiche richieste dall'impiego a cui il gas è destinato [2, 3] (Tab. 1, Fig. 4).

In questo contesto, la riduzione del contenuto di componenti acidi nel gas naturale (*gas sweetening*) rappresenta un passo essenziale:

- H_2S e CO_2 possono causare problemi di corrosione alle componenti metalliche delle apparecchiature;
- l'anidride carbonica non possiede alcun potere calorifico. La sua presenza diminuisce il valore commerciale del gas naturale e ne aumenta il costo di trasporto riferito all'unità di potere calorifico;
- sia l'idrogeno solforato che l'anidride solforosa derivante dalla sua combustione sono nocivi per l'uomo e l'ambiente;
- H_2S e CO_2 possono solidificare durante i processi criogenici per la produzione di gas naturale liquefatto (*Liquified Natural Gas*, LNG);
- i composti solforati sono in grado di disattivare i catalizzatori comunemente utilizzati nei processi di conversione del gas naturale.

A seconda della portata in alimentazione, della composizione del gas da trattare e dell'utilizzo finale delle correnti prodotte, sono disponibili molteplici opzioni per il *gas sweetening* [4, 5]. Tra queste vale la pena di ricordare:

- il lavaggio con soluzioni basiche (contenenti alcanolammine o carbonati alcalini);
- il lavaggio con solventi;
- l'ossidazione dei composti solforati catalizzata da agenti chimici o biologici con successiva separazione dello S^0 solido prodotto;

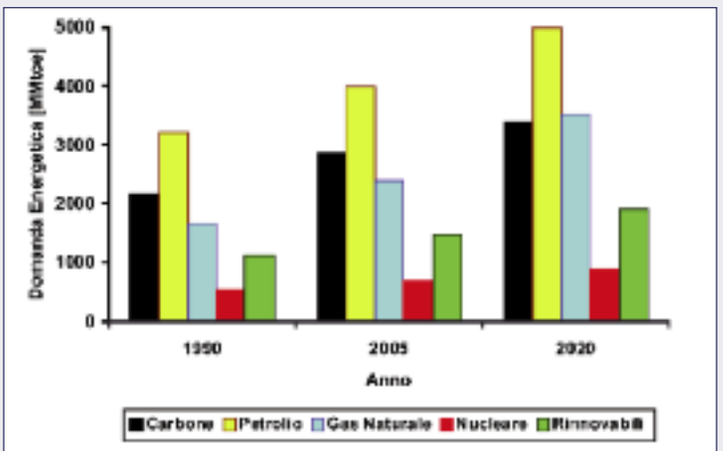

Fig. 2 - Evoluzione della domanda energetica mondiale. Dati espressi in milioni di toe, MMtoe (toe = metric Tons of Oil Equivalent = 107 kcal), www.eni.it

- la condensazione preferenziale dei gas acidi mediante espansione supersonica o unità criogeniche;
- le tecnologie separative basate su membrane semipermeabili;
- le tecnologie separative basate su adsorbenti solidi rigenerabili;
- l'impiego di sostanze chimiche (*scavengers*) in grado di reagire irreversibilmente con l'idrogeno solforato anche quando presente in tracce.

Il raggiungimento delle specifiche finali può richiedere l'applicazione in serie di processi di separazione massiva (*bulk removal*) seguiti da trattamenti di finitura (*polishing*).

Fig. 3 - Terminale di ricevimento gas a Gela, Italia, www.eni.it

Il lavaggio con alcanolammine è attualmente la tecnologia dominante, presidiata sia da *global players* internazionali sia da società minori specializzate in applicazioni di nicchia. Più di venti formulazioni proprietarie a base di alcanolammine (contenenti, in aggiunta a queste, attivatori, solventi, inibitori di corrosione) sono rintracciabili sul mercato.

Il gas naturale viene posto a contatto con la soluzione di alcanolammine in torri di lavaggio, consentendo la formazione di composti d'addizione termolabili (bicarbonati d'ammonio, carbammati d'ammonio, solfuri acidi d'ammonio). La soluzione arricchita nei componenti acidi viene successivamente inviata ad un rigeneratore nel quale la decomposizione degli addotti è promossa per riscaldamento (generalmente a T<130 °C, temperatura al di sopra della quale ha inizio la degradazione della maggior parte delle alcanolammine). Una volta rigenerata, la soluzione di alcanolammine può essere riciclata (previo raffreddamento) alle torri di lavaggio. La movimentazione di elevate quantità di sostanze chimiche e l'elevata intensità energetica (dovuta al calore richiesto dalle operazioni di rigenerazione) caratterizzano questa tecnologia.

Tab. 1 - Principali specifiche composizionali per il gas naturale destinato, rispettivamente, alla liquefazione o alla trasmissione in rete. Lo zolfo totale si riferisce a H_2S + solfuro di carbonile (COS) + composti organici solforati

Impurezze	Liquefazione	Trasmissione in rete
H_2O	<0,1 ppmv	150 ppmv
H_2S	<4 ppmv	5,7-22,9 mg/Sm^3
CO_2	<50 ppmv	3-4% v.
S Totale	<20 ppmv	115-419 mg/Sm^3
N_2	<1% v.	3% v.
Hg	<0,01 mg/Nm^3	-
C_4	<2% v.	-
C_5+	<0,1% v.	-
Composti aromatici	<2 ppmv	-

La crescente domanda energetica e le sempre più stringenti normative ambientali hanno favorito lo sviluppo di processi di *gas sweetening* caratterizzati da una minore intensità energetica, tali da consentire la valorizzazione di correnti gassose dotate di un basso potere calorifico (gas poveri), altrimenti destinate alla liberazione in atmosfera o alla combustione in torcia. Tra queste vale la pena ricordare il gas di miniera [6], il gas di discarica [7] ed alcune miscele gassose presenti in giacimento insieme al petrolio (*associated gas*), liberate durante le operazioni di sfruttamento [8]. In quest'ambito i processi di separazione *Pressure Swing Adsorption* (PSA) hanno fornito risultati particolarmente interessanti.

La tecnologia PSA

La separazione mediante PSA sfrutta la capacità di alcuni materiali porosi di adsorbire selettivamente determinate specie chimiche ad alta pressione per poi rilasciarle prontamente ad una pressione minore [9]. In accordo con gli schemi processistici brevettati separatamente da Exxon ed Air Liquide alla fine degli anni Cinquanta [10, 11], un processo PSA prevede l'esecuzione ciclica di almeno due operazioni principali (Fig. 5):

a) alimentazione della miscela (M+N) alla pressione P_{max} verso un letto fisso capace di trattenere selettivamente uno dei componenti (N). Il componente M puro (raffinato) viene recuperato come corrente ad una pressione prossima a quella di alimentazione (a meno delle perdite di carico dovute all'attraversamento del letto adsorbente);

b) rigenerazione del letto fisso per depressurizzazione sino a P_{min}<P_{max} e contestuale lavaggio mediante riciclo parziale del

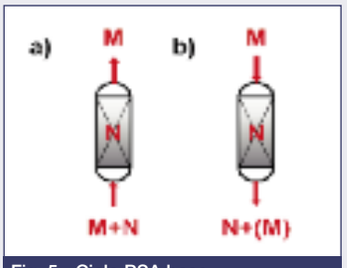

Fig. 5 - Ciclo PSA base

Fig. 4 - Impianti di trattamento gas a Mellitah, Libia, www.eni.it

componente M puro. Durante questa operazione viene recuperata una corrente a bassa pressione ricca in N. Una volta ultimata la rigenerazione, è possibile reiterare l'operazione a).

L'esercizio in parallelo di più colonne impaccate è necessario per assicurare un flusso continuo di prodotto. Inoltre, operazioni accessorie vengono di norma aggiunte al ciclo base per massimizzare l'efficienza energetica del processo ed il recupero (*recovery*) del componente puro. A tal proposito, una volta individuato un adsorbente idoneo alla separazione da effettuarsi, la corretta sincronizzazione delle diverse operazioni risulta fondamentale. L'ottenimento del componente di pregio come raffinato (in pressione) è particolarmente vantaggioso, consentendo di minimizzare le operazioni di ricompressione necessarie al suo invio verso gli utilizzatori successivi.

Si tratta pertanto di una tecnologia non nuova nei suoi principi fondamentali: nell'industria dell'energia i processi PSA sono stato dell'arte per la produzione di idrogeno ad alta purezza da correnti di raffineria (ad esempio, il processo Polybed™ di UOP [12]). L'impiego di questo approccio per il trattamento del gas naturale è viceversa, più recente. Rispetto ai sistemi di *gas sweetening* tradizionali i processi PSA offrono diversi vantaggi:

- l'impiego di materiali adsorbenti solidi rigenerabili per molti cicli e sostanzialmente innocui per l'uomo e l'ambiente;
- la bassa intensità energetica;
- la possibilità di implementazione in moduli *skid-mounted* compatti, in grado di essere trasportati ed esercitati anche in località disagiate (ad esempio, piattaforme *off-shore*);
- la minima forza lavoro richiesta per l'esercizio, conseguente alla facile automazione;
- l'eliminazione delle unità di disidratazione, viceversa richieste a valle delle colonne di lavaggio con alcanolammine (il prodotto delle quali è un gas saturo d'acqua).

I cicli PSA arrivano a durare anche poche decine di secondi grazie a sistemi di valvole in grado di consentire rapide variazioni di flusso e pressione all'interno delle colonne impaccate. Ciò permette di raggiungere elevate produttività riferite al volume di adsorbente impiegato. Di contro, la velocità con cui vengono alternate le varie operazioni rende questi processi estremamente sofisticati, al punto da richiedere sovente l'impiego di componenti sviluppati *ad hoc*.

La messa a punto di un processo PSA non può prescindere da un'efficiente sinergia tra ingegneria di processo e scienza dei materiali. Un adsorbente candidato all'impiego in un processo PSA deve possedere caratteristiche ottimali di selettività, capacità specifica e rigenerabilità. Adsorbenti molto selettivi e dotati di elevata capacità specifica sono di norma rigenerabili solo mediante l'applicazione di gradi di vuoto difficilmente raggiungibili industrialmente o mediante riscaldamento ad alta temperatura (sino a 300 °C nel caso dei sistemi di disidratazione basati zeoliti) [13, 14]. Quest'ultima strategia, denominata *Temperature Swing Adsorption* (TSA), trova esclusiva applicazione nei trattamenti di *polishing*, nei quali è prevista la rimozione di quantità molto piccole di contaminanti con conseguente riduzione della frequenza delle operazioni di rigenerazione (Fig. 6). Le prestazioni ottimali vengono

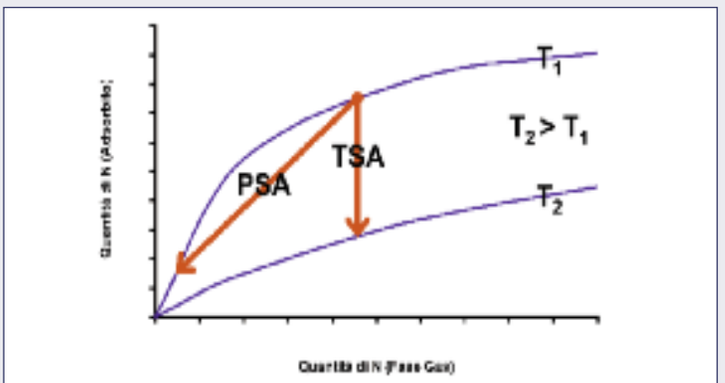

Fig. 6 - Isoterme di adsorbimento per una generica coppia gas-solido (gas = N) a due differenti temperature (T_2>T_1). L'andamento delle curve suggerisce due possibili vie per la rigenerazione: Pressure Swing Adsorption, (PSA) o Temperature Swing Adsorption (TSA)

Tab. 2 - Principali caratteristiche di alcuni gas e vapori (σ = diametro cinetico; α = polarizzabilità; μ = momento di dipolo; Θ = momento di quadrupolo; T_c = temperatura critica). I valori di Θ sono indicativi, stimati mediante Density Functional Theory (DFT)

Specie	σ [Å]	α [Å^3]	μ [D]	Θ [DxÅ]	T_c [°C]
CH_4	3,80	2,448	0,000	0,02	-83
N_2	3,64	1,710	0,000	1,54	-147
CO_2	3,30	2,507	0,000	4,30	31
H_2O	2,65	1,501	1,850	2,30	374
H_2S	3,60	3,630	0,970	3,74	100
He	2,60	0,208	0,000	0,00	-268
H_2	2,89	0,787	0,000	0,43	-234
CO	3,76	1,953	0,112	2,04	-140
Rif.	[15]	[16]	[16]	[16]	[17]

raggiunte modulando le caratteristiche chimico-fisiche dell'adsorbente (ad esempio, la tessitura porosa, le proprietà elettrostatiche) in funzione di quelle delle specie chimiche da separare (Tab. 2):

- molecole dotate di un elevato momento di dipolo (μ) o quadrupolo (Θ) tenderanno ad essere trattenute da adsorbenti la cui struttura risulta caratterizzata da una distribuzione di carica disomogenea;
- gas costituiti da molecole dotate di un diametro cinetico (σ) tale da consentirne l'ingresso nella struttura porosa di un adsorbente verranno preferenzialmente trattenuti da questo (effetto *molecular sieve*);
- gas caratterizzati da una temperatura critica (T_c) sufficientemente alta tenderanno a condensare nella struttura porosa dell'adsorbente all'aumentare della pressione (condensazione capillare).

Il costo del materiale adsorbente ha un peso rilevante nei costi operativi di un processo PSA [18]. Per tale motivo, l'impiego di adsorbenti sofisticati può essere giustificato soltanto da prestazioni realmente eccezionali. Non stupisce pertanto l'esteso impiego in questo campo di materiali adsorbenti relativamente poco costosi quali le zeoliti A ed X, le silico-allumine, l'allumina attivata ed i carboni attivi, eventualmente combinati tra loro in colonne impaccate multistrato.

ExxonMobil sta valutando materiali adsorbenti basati su catalizzatori esausti [19].

Applicazioni commerciali

Le tecnologie PSA sviluppate, rispettivamente, da Engelhard (dal 2006 parte di BASF) e QuestAir Technologies* rappresentano due casi emblematici per il differente approccio adottato. L'elemento distintivo del processo Engelhard è dato dal materiale adsorbente. Nel caso del processo QuestAir Technologies l'originalità deriva nell'impiego di particolari valvole *multistream*.

Il processo PSA Molecular Gate™ di Engelhard, attualmente licenziato da Guild Associates [20], è basato su di un materiale adsorbente proprietario (denominato CTS-1, derivato dal trattamento post-sintesi del titano-silicato cristallino microporoso ETS-4) in grado di trattenere reversibilmente la CO_2 da correnti di gas naturale. In più, tale setaccio molecolare è in grado di rimuovere l'azoto dal gas naturale, in correnti prive di CO_2 (l'azoto, al pari della CO_2, se presente in eccesso deve essere rimosso, in quanto privo di potere calorifico) [21, 22]. Si tratta di una proprietà praticamente esclusiva, che ha giustificato l'implementazione commerciale di questo materiale adsorbente sofisticato. La maggior parte dei materiali adsorbenti non è infatti in grado di cogliere la piccola differenza esistente tra i diametri cinetici delle molecole, rispettivamente, di N_2 e CH_4, adsorbendo preferenzialmente il CH_4 grazie alla maggiore polarizzabilità.

I sistemi Molecular Gate™ sono costituiti da 3-4 colonne impaccate. Il gas naturale da trattare viene alimentato tipicamente ad una pressione P=8 bara.

La corrente di raffinato, contenente il gas naturale conforme alle specifiche di rete, lascia l'impianto ad una pressione di poco superiore a P=7 bara. Vengono dichiarati recuperi di CH_4 di oltre il 90%.

I letti adsorbenti vengono rigenerati ciclicamente mediante depressurizzazione sino al vuoto e la corrente di estratto, arricchita nei contaminanti, è disponibile ad una pressione P=1 bara circa. Quest'ultima può essere valorizzata direttamente come *fuel gas* o inviata a successivi sistemi in grado di incrementare il recupero degli idrocarburi.

Guild Associates è in grado di fornire unità Molecular Gate™ in grado di trattare 1,4x10^4 Sm^3/d a 2,8x10^5 Sm^3/d di gas naturale contenenti fino al 40% v. di CO_2 (o N_2).

Unità delle medesime dimensioni sono commercializzate da Guild Associates per il trattamento di biogas contenente qualche migliaio di ppmv di H_2S congiuntamente a circa il 40% v. di CO_2. In questo caso non è tuttavia esplicitato il tipo di adsorbente impiegato.

QuestAir Technologies commercializza unità PSA per il trattamento del gas naturale basate su adsorbenti stato dell'arte in grado di rimuovere principalmente CO_2. L'approccio di QuestAir Technologies è basato sull'impiego di una valvola *multistream* proprietaria [23] in grado di gestire cicli PSA estremamente veloci. Ciò consente il raggiungimento di elevate produttività riferite al volume di adsorbente utilizzato. L'estrema compattezza è quindi la caratteristica principale delle unità PSA prodotte da QuestAir Technologies (viene rivendicato un ingombro pari ad almeno 1/4 di quello di una PSA convenzionale di produttività comparabile) [24].

I sistemi QuestAir Technologies sono costituiti da 6-9 colonne impaccate esercite ad una pressione 6 bara < P < 32 bara, durante la fase di adsorbimento. La corrente di raffinato, ricca in CH_4 (sino al 99% v.), lascia l'impianto con una perdita di carico inferiore ad 1 bara. Analogamente ai sistemi Molecular Gate™, la corrente di estratto, arricchita nei contaminanti, è disponibile ad una pressione P=1 bara circa.

Attualmente, QuestAir Technologies è in grado di fornire unità in grado di produrre da 2,4x10^2 Sm^3/d a 2,4x10^5 Sm^3/d di gas naturale a specifica di rete a partire da correnti contenenti dal 75% v. al 10% v. di CH_4. Il sistema RCPSA™ frutto della collaborazione tra QuestAir Technologies ed ExxonMobil si fonda sull'impiego congiunto di valvole *multistream* e

Successivamente al completamento di quest'articolo, QuestAir Technologies si è fusa con Xebec Adsorption ed attualmente opera sotto il nome di Xebec Adsorption [27].

di adsorbenti strutturati [25]. Questa tecnologia, per il momento disponibile commercialmente soltanto per l'ottenimento di H_2 ad elevata purezza da correnti di raffineria [26], consentirebbe un ulteriore incremento della produttività riferita al volume di adsorbente (con la conseguente possibilità di applicazione in unità ulteriormente più compatte).

Conclusioni

La crescente importanza del gas naturale come fonte energetica primaria ha stimolato lo sviluppo di un vasto spettro di tecnologie, ciascuna delle quali adatta a particolari condizioni di portata e composizione del gas da trattare. Ciò è particolarmente vero nel caso della rimozione di contaminanti acidi: accanto all'evoluzione delle tecnologie tradizionali (ad esempio, lavaggio con alcanolammine) si è assistito allo sviluppo di processi nuovi, se non nei principi fondamentali, almeno nell'applicazione. Tra questi, i sistemi di separazione PSA mostrano interessanti caratteristiche di flessibilità, basso consumo energetico ed eco-compatibilità. Ciò li rende applicabili alla valorizzazione di giacimenti marginali o geograficamente disagiati. Il trattamento di gas poveri, altrimenti destinati alla liberazione in atmosfera o alla combustione in torcia, costituisce un'applicazione rilevante di questa tecnologia, sia dal punto di vista del recupero di idrocarburi che della riduzione dell'immisione in atmosfera di gas serra (CO_2 e CH_4).

Ringraziamenti: Si ringraziano per la collaborazione i colleghi Eni: Raffella Bordogna, Roberto Bossi, Roberto Ferrari, Francesco Frigerio, Massimo Guarnieri, Chiara Ristori. Si ringraziano inoltre Michael J. Mitariten, di Guild Associates e Daryl Musselman di Xebec Adsorption.

Bibliografia

[1] Bilancio di Sostenibilità, Eni, 2007, www.eni.it
[2] A.J. Kidnay, W.R. Parrish: Fundamentals of Natural Gas Processing, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2006.
[3] GPSA Engineering Data Book, 12th Edition, Gas Processors Suppliers Association, Tulsa, OK, 2004.
[4] Hydrocarbon Processing Gas Processes Handbook, Gulf Publishing Company, 2006.
[5] R. Wagner, B. Judd, Gas Sweetening Fundamentals, Proceedings of the 56th Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, OK, 2006.
[6] R.M. Flores, *Int. J. Coal Geol.,* 1998, **35,** 3.
[7] G. Nagl, *Hydrocarbon Processing,* 2007, **86**(1), 45.
[8] J. Johnson, *Chemical & Engineering News,* 2007, **85**(37), 10.
[9] D.M. Ruthven *et al.,* Pressure Swing Adsorption, Wiley-VCH, New York, NY, 1994.
[10] C.W. Skarstrom (Esso Research & Engineering), *US Pat.* 2,944,627, 1960.
[11] P. Guerin de Motgareuil, D. Domine (L'Air Liquide), *FR* 1,223,261, 1960.
[12] Polybed™ PSA Technology Applications, 2002, www.uop.com
[13] S. Sircar, T.C. Golden, *Sep. Sci. Technol.,* 2000, **35**(5), 667.
[14] R.E. Trent, Dehydration with Molecular Sieves, Proceedings of the 54th Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, OK, 2004.
[15] D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use, Wiley, New York, NY, 1974.
[16] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 14, September 2006, R.D. Johnson III (Ed.), 2006, http://srdata.nist.gov/cccbdb
[17] R.H. Perry, D.W. Green, Chemical Engineer's Handbook , McGraw Hill, New York, NY, 1999.
[18] K. Knaebel *et al.,* Emerging Separation and Separative Reaction Technologies for Process Waste Reduction-Adsorption and Membrane Systems, P.P. Radecki *et al.* (Eds.), AIChE, New York, NY, 1999.
[19] P.S. Northrop, N. Sundaram, Strategies for Effective Natural Gas Treatment with Adsorbents, Proceedings of the 58th Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, OK, 2008.
[20] Nitrogen Rejection and Carbon Dioxide Removal Made Easy - Molecular Gate™ Product Brochure, 2008, www.moleculargate.com
[21] S.M. Kuznicki *et al.* (Engelhard), *US Pat.* 5,989,316, 1999.
[22] S.M. Kuznicki *et al., Nature,* 2001, **412,** 720.
[23] B.G. Keefer, D.G. Doman (SoFinoy), US 6,063,161, 2000.
[24] QuestAir M-3100™ and M-3200™ Methane Purification PSA Systems. QuestAir Technologies Product Brochure, 2008.
[25] S. Alizadeh-Khiavi *et al.,* (QuestAir Technologies), *US Pat.* 2007/0125228, 2007.
[26] A. Sapre *et al.,* ExxonMobil Advanced Technologies: Refiners Solution to Present and Future Industry Challenges, Proceedings of the 8th International Downstream Technology Conference and Exhibition, London, UK, 2007.
[27] www.xebecinc.com

ABSTRACT

Novel Technologies for Sour Gas Treatment

The increasing importance of natural gas as primary energy source has promoted the development of several treatment technologies, each of them suitable for definite gas flow and composition ranges. Among them, Pressure Swing Adsorption (PSA) separation systems appear to be interesting because of their high flexibility, low energy intensity and eco-compatibility.