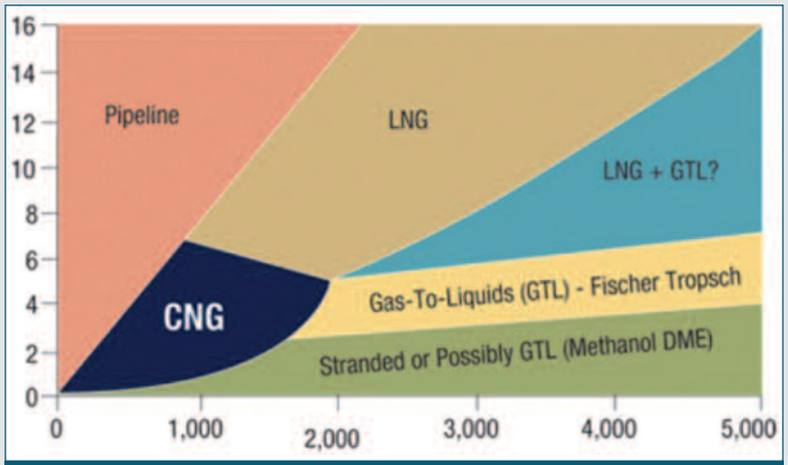

Fig. 1 - Range di applicabilità delle varie tecnologie per il trasferimento del gas naturale in funzione della distanza e della quantità da trasportare [4]

Stefano Rossini
eni - exploration & production division
San Donato Milanese (MI)
Stefano.Rossini@eni.com

L'INNOVAZIONE TECNOLOGICA NEL SETTORE DEL GAS NATURALE: DAL TRASPORTO ALLA CONVERSIONE CHIMICA

Le riserve di gas naturale convenzionale sono pressoché equivalenti a quelle del petrolio (1.191,1 miliardi di barili di olio e 193.117 miliardi di metri cubi di gas, ovvero 1.187,7 miliardi di barili di olio equivalenti (BOE) [1]: le due fonti, costituiranno assieme al carbone, l'asse portante della domanda di energia mondiale nei prossimi 20-30 anni [2]. Al gas naturale si riconosce di avere un minor impatto ambientale rispetto alle altre fonti fossili a parità di potenza generata per cui è attesa, negli anni a venire, una sorta di "Era del Gas", sostenuta anche dal recente arrivo a mercato dello shale gas [3], il gas intrappolato in rocce di natura scistosa a bassa permeabilità, la cui estrazione sta diventando sempre più economicamente fattibile grazie ai miglioramenti tecnologici nel settore della perforazione e dell'estrazione. Le stime fanno ritenere che in futuro il prezzo dell'energia da gas naturale sarà slegato, e più basso, da quello dell'energia da petrolio a cui, fino ad ora, è stata correlata, aprendo così opportunità uniche per la valorizzazione del gas.

Il gas naturale, la cui disponibilità è spesso lontana dai mercati di uso, è gravato, per la bassa densità di energia (energia/unità di volume, Tab. 1), di costi di trasporto in maniera più elevata rispetto al petrolio per cui diviene meno facile renderlo disponibile alla destinazione finale in modo economico. Il tipo di trasporto più opportuno dipende dalla dimensione della riserva e dalla distanza dal mercato come è schematicamente rappresentato in Fig. 1. Il trasporto via pipeline - sia terrestre che marino (sub-sea) - è efficace sulle brevi distanze e, benché la rete si stia estendendo sempre più, specialmente per portare gas in Europa (sono in discussione il North Stream, il South Stream e il Nabucco, Fig. 2) e si giovi dei continui progressi tecnologici, il trasporto è affetto dalla situazione socio-politica e, a parte l'intrinseca rigidità di connessione, diventa proibitivo ed impensabile sulle lunghe distanze. La tecnologia di liquefazione (LNG, Liquefied Natural Gas) equipara il gas naturale, come commodity, al petrolio poiché si può trasportare via nave, un mezzo di trasporto molto efficiente. Diversamente dal petrolio, è necessario un complesso impianto di liquefazione [5] al punto di rilascio e un rigassificatore come terminale di arrivo. Entrambi gli impianti sono costosi e hanno appetibilità economica solo per giacimenti di grandi dimensioni.

Tab. 1 - Valori di densità di energia

Tipo di stoccaggio	Densità energetica per mass [MJ/kg]	Densità energetica per volume [MJ/l]
Metano	55,6	$3,8e^{-2}$
Gas naturale compresso	53,6	10
Petrolio	41,9	37
Benzina	46,9	34,6
Idrogeno compresso	143	5,6

La tecnologia Gas To Liquids

Il grafico di Fig. 1 mostra la zona di convenienza del Gas To Liquids (GTL), cioè la conversione del gas naturale a idrocarburi liquidi di qualità, il cui cuore tecnologico è la reazione di Fischer-Tropsch, che trasforma il syngas (miscela di monossido di carbonio e idrogeno) in idrocarburi paraffinici a catena lunga mediante catalizzatori al cobalto. Come illustrato in Fig. 3, la tecnologia GTL è ben più articolata che non la sola conversione del syngas, il cui effluente può essere equiparato in qualche misura ad un olio sintetico (SCO, Synthetic Crude Oil), molto paraffinico.

Il box verde di Fig. 3 - che non comprende la produzione di syngas in modo da renderlo più versatile, applicandosi anche alla conversione delle biomasse (BTL, Biomass To Liquids) e del carbone (CTL, Carbon To Liquids) una volta che siano stati trasformati in syngas a specifica - infatti contiene anche la conversione delle paraffine in prodotti di qualità (diesel e nafta) mediante processi di upgrading per il trattamento delle acque di reazione. L'upgrading consta di una serie di trattamenti in presenza di idrogeno sia per saturare la piccola percentuale di olefine formatesi, sia per creare le opportune ramificazioni di catena (hydrocracking) al fine di migliorare le proprietà a freddo del diesel prodotto. Il trattamento dell'acqua di reazione, che è in volume circa 1,5 volte l'idrocarburo prodotto, come è deducibile dalla stechiometria della reazione base [eq. 1] che produce il monomero $-CH_2-$, consta di una serie di unità "plug-in" per portare l'acqua rilasciata dall'impianto alla specifica richiesta.

$$CO + 2H_2 \rightarrow -CH_2- + H_2O \quad [1]$$

$$n(-CH_2-) + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} \quad [2]$$

Le catene idrocarburiche a loro volta si formano, anche se il meccanismo reale è assai più complesso [6], mediante formale "polimerizzazione" dei mattoni $-CH_2-$ [eq. 2] tanto è vero che si interpreta la distribuzione dei prodotti mediante la legge di Schulz-Flory, derivata dal campo delle polimerizzazioni e adattata da Anderson alla reazione di Fischer-Tropsch. Il parametro caratterizzante è α, cioè il rapporto tra la velocità di crescita della catena polimerica (r_p) e la somma di r_p più la velocità di terminazione (r_t), ovvero il distacco della catena in accrescimento dalla superficie del catalizzatore [eq. 3]:

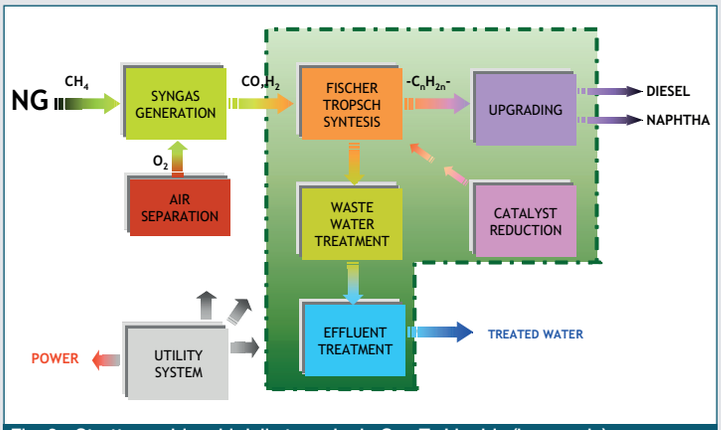

Fig. 3 - Struttura a blocchi della tecnologia Gas To Liquids (box verde). La generazione di syngas è lasciata all'esterno poiché il syngas può essere generato da biomassa (BTL) e da carbone (CTL), ma il blocco trasformativo resterebbe il medesimo

$$\alpha = (r_p)/[(r_p)+(r_t)] \quad [3]$$

La Fig. 4 riporta la distribuzione dei prodotti in funzione del valore di α. È dunque necessario avere catalizzatori e condizioni operative che permettano valori di α>0,9 per produrre un taglio di prodotti appetibili a prescindere dall'ulteriore finitura di upgrading.

Eni ha recentemente completato, in collaborazione con IFP Energies Nouvelles/Axens, lo sviluppo della tecnologia proprietaria GTL (commercializzata da Axens con il nome Gazel) che è ora disponibile per lo sviluppo di campi gas nei molti Paesi in cui eni opera. In Fig. 5 è rappresentato lo sviluppo temporale dell'attività di R&D, che ha visto coinvolte anche diverse università italiane, ed è culminata con la validazione del processo nell'impianto pilota da 20 bpd sito nella raffineria eni di Sannazzaro de' Burgondi.

Un aspetto chiave della tecnologia è il catalizzatore (cobalto supportato su allumina), non solo per le prestazioni, ma anche per la sua stabilità chemio-meccanica.

Nelle tecnologie slurry il degrado del catalizzatore può avvenire per perdita di attività intrinseca - cioè il classico invecchiamento chimico del catalizzatore - ma può generarsi anche un degrado meccanico da sbriciolamento. Nelle condizioni tipiche della reazione di Fischer-Tropsch, la pre-

Fig. 2 - Tracciati dei pipeline: North Stream (a sinistra), South Stream e Nabucco (a destra)

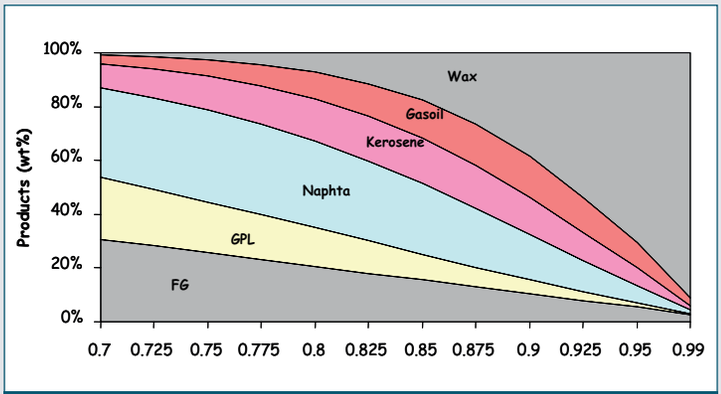

Fig. 4 - Selettività ai vari tagli petroliferi in funzione del valore del parametro α [eq. 3]

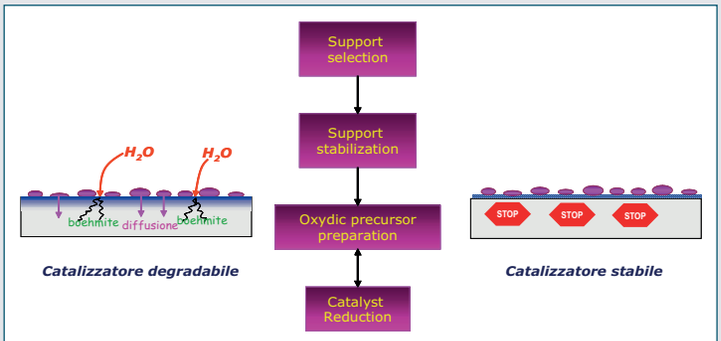

Fig. 6 - Fenomeni di degradazione per infragilimento (formazione di boehmite) e per diffusione di atomi di cobalto nella matrice alluminica (sinistra) confrontato con il catalizzatore a supporto stabilizzato (destra) attraverso la strategia preparativa (catena centrale)

senza di acqua, tanto maggiore quanto più elevata è la conversione, può favorire l'evoluzione dell'allumina alla sua forma idrata (boehmite) che è molto fragile e si sbriciola facilissimamente, intasando l'impianto e portandolo al blocco totale. Nello sviluppo del catalizzatore proprietario si è messa a punto una forma di protezione del supporto (strato protettivo) per evitare che lo stesso si distrugga per effetto dell'acqua e gli atomi di cobalto migrino, per reazione allo stato solido, all'interno del supporto e diventino inattivi: in Fig. 6 si è rappresentato schematicamente come avviene il degrado e come il problema sia stato risolto con ottimi risultati [7].

L'innovazione nel trasporto

La Fig. 1 riporta un acronimo non ancora discusso: CNG, Compressed Natural Gas. È una modalità di trasporto che si sta affacciando sul mercato e che eni sta perseguendo con molta attenzione [8] per l'applicazione in zone geografiche ove le condizioni socio-politiche e/o tecnologiche/economiche non permettano la messa in opera di pipeline oppure le dimensioni del campo rendono inattuabile un impianto LNG.

In questo caso il gas viene semplicemente compresso a 200-250 bar, così facendo si aumenta la densità energetica trasportata (Tab. 1), in modo da caricare il gas, da semplici terminali di compressione, su navi appositamente disegnate (CNG shuttle), per poi essere scaricato in un terminale di ricezione ed essere immesso nella rete, che a sua volta potrebbe essere un pipeline di più lungo chilometraggio. In sostanza il CNG può essere anche visto come un pipeline flottante, versatile ad essere riposizionato rapidamente in un'altra area una volta che il campo in sviluppo sia esaurito.

Lo studio della distribuzione dei campi e del loro potenziale può aiutare a capire le prospettive delle varie tecnologie fin qui descritte, le quali tutte non devono essere viste in competizione tra loro, ma devono essere a disposizione di un operatore energetico per poter costruire la combinazione ottimale per ciascun giacimento, integrando al meglio l'up-stream con tecnologie di trasporto e/o conversione (midstream), in funzione dei mercati che si vogliono servire.

In Fig. 7 è riportata la distribuzione dei campi in funzione della loro potenzialità. Si comprende come i campi grandi (giant) siano in numero limitato a fronte di un numero molto elevato di campi medio piccoli. È noto inoltre, che associate al petrolio esistono talora quantità di gas naturale (associated gas) modeste e spesso in giacimenti offshore, la cui valorizzazione economica con le tecnologie attualmente disponibili è poco praticabile. Questo gas è quello che genera il fenomeno del flaring o del venting (un rilascio improduttivo in atmosferico) che spreca materia prima di pregio e contamina l'ecosistema. Su scala mondiale, nelle legislazioni dei Paesi interessati, si stanno introducendo penali per contrastare questi rilasci incontrollati. Ciò costitui-

Fig. 5 - Evoluzione della tecnologia eni GTL nel tempo: dal laboratorio (1995) all'impianto pilota (2002) agli studi di fattibilità (2011)

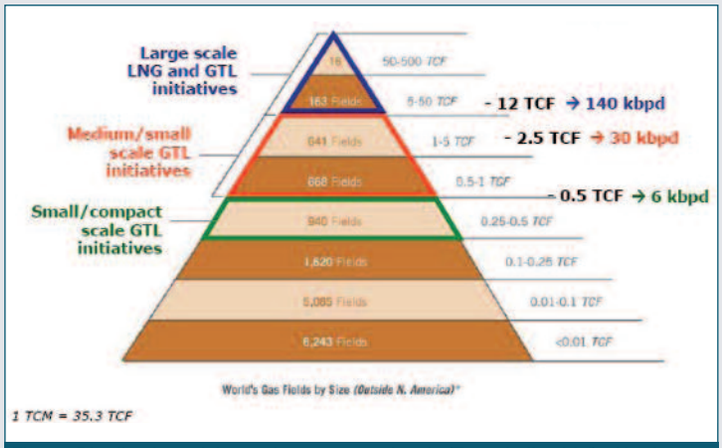

Fig. 7 - Distribuzione dei campi gas convenzionale (Tera piedi cubici) - Nord America non incluso - in funzione della loro potenzialità. Le equivalenze a destra rappresentano le capacità di un campo necessarie per sostenere iniziative industriali GTL di grande scala (140 mila barili al giorno, tipo impianto Shell Pearl), oppure media scala (30 mila barili al giorno, tipo impianto Oryx in Qatar di Sasol-Chevron). Entrambe le iniziative sono in partnership con la Qatar Petroleum

sce un ulteriore forte incentivo per trovare soluzione tecniche, idonee ai campi di piccola taglia, spesso in una prospettiva di marinizzazione. Così nel caso del LNG si parla di FNLG (Floating LNG) anche se per il momento rimane una soluzione studiata, ma non ancora applicata [9]. La difficoltà consiste nel riuscire ad allocare l'intero ciclo del freddo, fatto di espansori e compressori, nonché il treno di purificazione del gas su un'unità marinizzabile. Parrebbe più logico non adattare le unità terrestri mediante una sorta di scale-down quanto piuttosto ripensare una soluzione più specialistica che sia frutto di un'integrazione di competenze diverse, tra un provider di tecnologie LNG, un costruttore di navi e uno sviluppatore di moduli tecnologici integrati.

Process Intensification: i reattori compatti nella reazione

Anche nella conversione chimica ci si sta muovendo a livello di miniaturizzazione d'impianto, ovverosia di "process intensification".

Il pacchetto GTL è costruito attorno alla reazione di Fischer-Tropsch, che è dove l'innovazione va concentrandosi. La reazione di Fischer-Tropsch è fortemente esotermica (rilascia 165 kJ/mole CO convertito) per cui la criticità gestionale d'impianto è la rimozione del calore. Lo SBCR (Slurry Bubble Colum Reactor), su cui è basta la tecnologia eni, favorisce la gestione del profilo termico del reattore mantenendolo quasi omogeneo, poiché il mezzo liquido, presente in grande quantità, funziona da buffer termico. Di converso, lo SBCR ha una produttività per unità di volume limitata. Un reattore a letto fisso, quale quello della tecnologia Shell SMDS applicata a Bintulu (14.000 bpd) e nel più grosso impianto al mondo di GTL (Pearl, a regime 140.000 bld di diesel e naphta), in costruzione a Ras Laffan in Qatar, è fortemente condizionato dalla rimozione del calore per conduzione, per cui la tecnologia prevede un forte riciclo di fase liquida e una velocità lineare dei gas piuttosto elevata. Quest'ultima determina la lunghezza del reattore poiché ad alta velocità lineare in un reattore troppo corto si avrebbe, per ragioni cinetiche, bassa produzione di idrocarburi. In pratica risulta quasi impossibile operare scale-down efficienti di entrambe le tecnologie per applicazioni di piccola taglia marinizzabili.

La presenza di un gap tecnologico, a fronte di un forte bisogno tecnologico, ha stimolato l'innovazione reattoristica. Oxford Catalyst & Velocys e Compact GTL sono società attive sul mercato con due proposte in cui si cerca di rendere più efficiente lo scambio di calore mediante una giustapposizione di canali, alternati e vicini (parete a parete): negli uni avviene la reazione e nell'altra scorre un fluido per rimozione del calore.

La Oxford Catalyst & Velocys propone un reattore a due gruppi di *micro-canali* (vedi Fig. 8): negli uni, quelli con il catalizzatore, viene alimentato il syngas mentre negli altri, a 90° rispetto a quelli di reazione, passa acqua in equilibrio con vapore che serve per asportare il calore rilasciato.

La configurazione reattoristica proposta da Compact GTL è diversa nella costruzione ma analoga nel principio. In questo caso il reattore "Fin and Plate Heat Exchanger-Reactor" (Fig. 9) è costituito da due gruppi di mini canali: nell'uno, alimentato con syngas, è inserito un foglio corrugato in modo da aumentare il carico di catalizzatore che è spalmato sui due lati di questo foglio metallico. Nella seconda interconnessione di canali si ha, analogamente al caso Oxford Catalyst & Velocys, produzione di vapore, con l'unica differenza che i due fluidi sono alimentati in co-flow.

In entrambi i casi si prospetta un problema di sostituzione del catalizzatore esausto: in pratica bisogna togliere il modulo (insieme di più unità base) dalla struttura produttiva, interrompendo il ciclo produttivo,

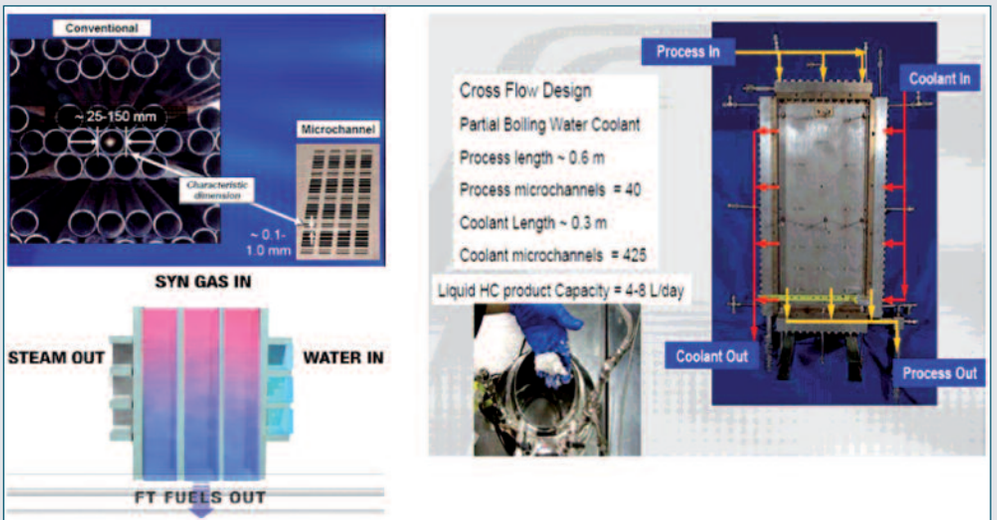

Fig. 8 - Heat Exchanger-Reactor (composizione di materiale da presentazioni e documentazione presentata a congressi di Oxford-Velocys)

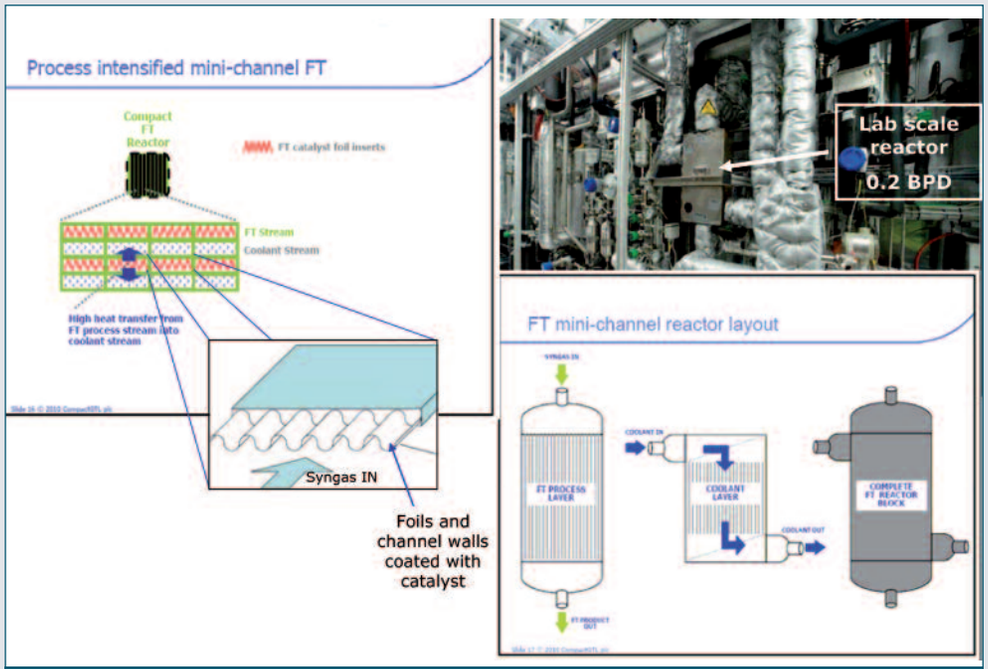

Fig. 9 - Reattore Fin and Plate Heat Exchanger-Reactor (composizione di materiale da presentazioni e documentazione presentata a congressi di Compact GTL)

per poterlo eventualmente riciclare.

In eni è in sviluppo [10], in collaborazione con il Politecnico di Milano, un nuovo concetto di reattore compatto basato su monoliti metallici su cui viene deposto per washcoating il catalizzatore [11]: la rimozione del calore dall'interno del reattore avviene per conduzione lungo la struttura portante e continua del monolita, differentemente da un comune reattore a letto fisso ove la trasmissione del calore avviene per convezione radiale, assai meno efficiente.

I test condotti in reattori di laboratorio hanno dimostrato che l'attività del catalizzatore non è influenzata dal "caricamento" sulla struttura monolite (Fig. 10, "CO conversion"), ove la conversione sul monolite è comparata ad altre modalità di inserimento del catalizzatore nel reattore: in polvere, simil-slurry, e su strutture speciali continue (spirali). Il vantaggio è il profilo di temperatura all'interno del reattore che diviene sempre più omogeneo e costante tanto più efficiente è la struttura continua degli interni del reattore. Nel caso "powder" (catalizzatore in granelli) si vede un profilo a massimo (Fig. 10, "T-profiles in the catalyst bed"), che può portare a hot spots e successivamente a fenomeni di runaway; ciò limita la produttività e la gestibilità del reattore a letto fisso, come già discusso per la tecnologia Shell.

Conclusione

Il settore del gas è in fermento per il ruolo che è atteso ricoprire sempre più nel panorama delle fonti energetiche mondiali di origine fossile. Innovazioni sono attese in tutta la catena che porta il gas naturale al mercato - upstream, trasporto, midstream - per cui è necessario saper scegliere la combinazione ottimale per ogni situazione geo-politica che si presenti. La geografia, ambienti sfidanti quali l'artico e la sfida alla frontiera, acque marine sempre più profonde, stanno stimolando nuove avventure tecnologiche e la definizione di nuovi paradigmi dove la modularità dell'unità tecnologica, il suo ri-uso, a fronte dell'esaurimento del campo di applicazione, e la marinizzazione sono i drivers più importanti.

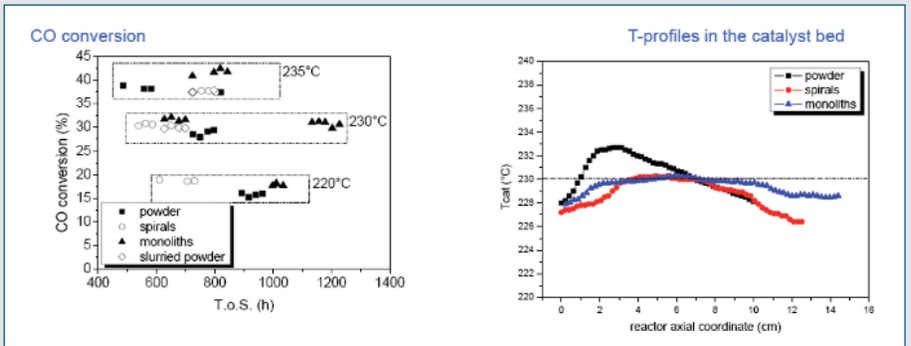

Fig. 10 - Prestazioni del medesimo catalizzatore al cobalto nella reazione (CO conversion) e relativo profilo termico (T-profiles in the catalyst bed) in funzione di diverse tipologie di caricamento del reattore

Bibliografia

[1] Eni, "O&G, World Oil&Gas Review 2010".
[2] a) IEA, "World Energy Outlook 2010";
b) S. Rossini, *Chimica e Industria,* 2011, **93**(2), 64.
[3] World Energy Council 2010, "Survey of Energy Resources: Focus on Shale Gas".
[4] D. Wood, *World Oil Magazine,* Jan 2008, **229**(1).
[5] F. Trifirò, *Chimica e Industria,* 2010, **92**(2), 102.
[6] C.G. Visconti *et al., Catalysis Today,* 2010, **154**, 202.
[7] R. Zennar, "Mechanically stable catalysts for the Fischer-Tropsch reaction: the eni/IFP/Axens development strategy", 7th GTLtec 2008, Doha (Qatar), 18 February 2008.
[8] "Gas, una tecnologia eni per attraversare il Caspio", *La Repubblica Affari&Finanza*, 11 ottobre 2010.
[9] A.J. Finn, *Hydrocarbon Processing,* July 2009, pag. 31 e seguenti.
[10] *WO* 2010/130399 "Reactor for exothermic or endothermic catalytic reactions", 18 novembre 2010.
[11] C.G. Visconti *et al.,* "Fischer-Tropsch over metallic honeycomb monoliths washcoated with Co/Al2O3 state-of-art-catalyst", 9th Novel Gas Conversion Symposium, Lyon (France), May 30th - June 3rd, 2010.