



Ricerca di Sistema elettrico

Analisi termodinamica e cinetica per il processo di produzione di gas naturale sintetico da syngas derivato dalla gassificazione delle biomasse e avvio alla sperimentazione con l'impianto BIOSNG

Antonio Molino, Giacobbe Braccio

ANALISI TERMODINAMICA E CINETICA PER IL PROCESSO DI PRODUZIONE DI GAS NATURALE SINTETICO - SNG
DA SYNGAS DERIVATO DALLA GASSIFICAZIONE DELLE BIOMASSE E AVVIO ALLA SPERIMENTAZIONE CON
L'IMPIANTO BIOSNG

Antonio Molino, Giacobbe Braccio

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo di sistemi di clean-up e di upgrading di biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Un ringraziamento a Vincenzo Gerardi e al Responsabile di Progetto, Vito, per il contributo che forniscono in termini di coordinamento e supporto scientifico all'attività e Francesco Di Mario e Mariella Caffarelli per la continua disponibilità.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 LA PRODUZIONE DEL GAS NATURALE SINTETICO - GENERALITÀ.....	6
3 DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI PRODUZIONE DI SNG-ASPETTI TERMODINAMICI.....	7
3.1 PRODUZIONE DI BIOMETANO MEDIANTE TECNOLOGIA A STADI ADIABATICI	17
3.2 SCHEMA A BLOCCHI PER LA PRODUZIONE DI BIOSNG DA SYNGAS	21
3.3 STATO DELL'ARTE INDUSTRIALE PER LA PRODUZIONE DI SNG DA CARBONE E BIOMASSE	25
4 ASPETTI CINETICI E DIMENSIONAMENTO DELL'IMPIANTO DI PRODUZIONE DI SNG	27
4.1 ASPETTI CINETICI.....	27
4.2 CINETICA DI WGS PER LO SCHEMA DI PROCESSO BIOSNG	31
4.3 CINETICA DI METANAZIONE PER IL REATTORE BIOSNG ENEA	33
5 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO BENCH SCALE BIOSNG ENEA ED AVVIO ALLA FASE SPERIMENTALE.....	37
5.1 CAMERA DI REAZIONE	37
5.2 CARATTERISTICHE COSTRUTTIVE E FUNZIONALI DELLA STAZIONE DI MISCELAZIONE BIOSNG ENEA.....	41
5.3 SOFTWARE DI SUPERVISIONE	43
5.4 NORMATIVE DI RIFERIMENTO, CARATTERISTICHE DI PROGETTO E FUNZIONALI	45
6 CONCLUSIONI.....	46
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	47
ACRONIMI	49
ALLEGATI.....	50
ALLEGATO I: COMPONENTI STRUMENTALI D'IMPIANTO.....	50
ALLEGATO II: CARATTERISTICHE ED UTILIZZO CATALIZZATORE DI SNG	59

Sommario

Nell'ambito della presente annualità 2012 dell'accordo di programma ENEA-MSE per la linea di attività riguardante lo sviluppo di sistemi di clean-up e di upgrading di biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale è stato completato l'impianto per la produzione di gas naturale sintetico realizzato nella precedente annualità in particolare per quanto concerne la sezione di miscelazione dei gas, la strumentazione di comando e controllo e le logiche di funzionamento. Altresì sono state condotte analisi termodinamiche e cinetiche nonché valutazioni tecnico-impiantistiche al fine di verificare parametri come purezza e produttività ottenibili con differenti configurazioni di processo che possono fornire utili indicazioni preliminari per la fattibilità industriale. Fissata la produttività in biometano, con un unico stadio di metanazione, l'utilizzo di un reattore di water gas shift WGS preliminare alla metanazione, può contribuire all'incremento nella purezza in metano, sebbene modesto, passando dal 65%vol al 70-75% a seconda di come avviene l'assorbimento dell'anidride carbonica, se in un unico stadio o stadio doppio di rimozione; in quest'ultimo caso l'effetto complessivo è l'incremento del potere calorico del SNG da 24,5 a 25,5 MJ/Nm³.

In definitiva mediante il processo di produzione di gas naturale sintetico, ad un unico stadio di metanazione, in condizioni non isoterme, è possibile ottenere una produttività di circa 0,30-0,35 Nm³_{biometano}/Nm³_{syngas} con una purezza del 70-75%vol., valore che può essere suscettibile di variazioni qualora si richieda purezze superiori, per esempio, nel caso in cui si voglia utilizzare il gas per l'immissione in rete con i requisiti di qualità previsti dal codice Snam rete gas.

Altre valutazioni di tipo impiantistiche sono proposte all'interno del documento al fine di migliorare le performance di processo, una di queste, l'utilizzo di reattore isoterma, sebbene di più difficile gestione impiantistica rispetto alla configurazione pseudo adiabatica, per la quale il calore prodotto dalle reazioni di WGS e metanazione viene solo parzialmente smaltito dai sistemi di reazione inficiandone l'efficienza chimica di processo. Mediante tale configurazione è possibile ottenere più elevati livelli di conversione con dimensioni del reattore più contenute e pertanto può rappresentare un'alternativa agli impianti tradizionali nell'ottica di creare dimostrativi che possano fare da volano per lo sviluppo della tecnologia.

1 Introduzione

Il progetto s'inquadra nell'obiettivo generale di garantire la diffusione e lo sviluppo della produzione di energia derivante da fonti rinnovabili, nella fattispecie metano da syngas, ed ha come finalità dimostrativa la produzione di biocombustibili gassosi per la mobilità sostenibile e/o produzione di energia elettrica da poter immettere alla rete e/o utilizzata in regime di scambio.

L'Unione Europea, con la direttiva 2009/28/CE ripropone che il consumo di carburante nel settore dei trasporti è in principio adeguato al rispetto dell'obiettivo del 10% al 2020, ma oltre al ricorso a importazione di materia prima è necessaria una linea d'azione deve quindi coordinare diversi tipi di interventi volti all'utilizzo di fonti rinnovabili direttamente disponibili a livello locale.

L'Obiettivo Realizzativo riguardante lo Sviluppo di sistemi di clean-up e di upgrading di biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale si colloca in tale ambito, attraverso la realizzazione di un progetto dimostrativo pilota, con la finalità non trascurabile, di sviluppare l'integrazione, l'interfaccia fra utenti e offerta industriale, aiutando le imprese a far conoscere e valorizzare le loro soluzioni, mettendo a sistema le conoscenze acquisite nel mondo della ricerca con le singole competenze provenienti dai diversi partner industriali.

I biocarburanti e i miglioramenti dei propulsori sono due degli elementi essenziali per fronteggiare l'impatto nocivo delle emissioni, ma la Commissione, per diminuire ancora la percentuale di carbonio derivato dai carburanti fossili, ha previsto che dal 2011 si riduca progressivamente proprio la quantità di carbonio nei combustibili per autotrazione. L'utilizzo di biomasse locali per la produzione di biocombustibili finalizzati ad una mobilità sostenibile punta al perseguimento dell'obiettivo con un'emissione quasi nulla di CO₂ nel pieno rispetto sia della Direttiva 2009/33/Ce, che impone di considerare l'impatto energetico ed ambientale dei veicoli nel corso dell'intero ciclo di vita, sia dell'action plan del ministero dello sviluppo economico in merito allo sviluppo di elementi per l'utilizzo delle biomasse in sistemi a filiera corta in maniera tale da creare una reale sostenibilità ambientale.

2 La produzione del Gas Naturale Sintetico - Generalità

Gli obiettivi generali dell'attività da svolgere si inquadrano nell'ambito della valorizzazione energetica delle biomasse, dei residui di lavorazioni agroindustriali e dei rifiuti, mediante tecnologie di conversione termochimiche quale la gassificazione finalizzate alla produzione di *Green Gas*, utilizzabili ai fini elettrici e termici.

Allo stato attuale diversi paesi membri della task IEA, *International Energy Agency*, inerente la *gassificazione* delle *biomasse*, stanno portando avanti progetti comunitari e nazionali finalizzati all'utilizzo del *syngas* per la produzione di *biometano* per sopperire ai problemi connessi alla disponibilità ed al costante aumento dei prezzi del gas naturale.

Il grande vantaggio del biometano risiede nella totale equivalenza rispetto al gas naturale attualmente in uso, conferendone così il pregio di poter essere immesso direttamente nella rete di distribuzione e vendita, senza dover affrontare alcun upgrading infrastrutturale, di contro però, tali processi comportano dei costi aggiuntivi che li rendono economicamente impattanti rispetto ai corrispettivi derivanti da fonte fossili e pertanto, allo stato attuale, la comunità scientifica internazionale sta impiegando molti sforzi atti alla riduzione delle varie voci di spesa che contribuiscono al costo di produzione finale.

La produzione di gas naturale sintetico da biomasse o da rifiuti solidi attraverso processi termochimici, quali la gassificazione, rappresenta senz'altro una valida alternativa all'utilizzo di fonti fossili, difatti l'SNG potrebbe essere un elemento fondamentale per la sicurezza energetica, contribuendo a diversificare le fonti energetiche ed inducendo in tal senso una riduzione delle importazioni di gas naturale, stabilizzandone, di conseguenza, il suo prezzo. L'utilizzo della biomassa ridurrebbe inoltre le emissioni di gas a effetto serra poiché la biomassa è un combustibile *near zero emission* ed inoltre, lo sviluppo della tecnologia SNG porterebbe l'ulteriore vantaggio di contribuire alle innovazioni e sviluppo delle tecnologie *gasification-based* come la produzione di energia elettrica e termica e la produzione di idrogeno che, con SNG condividono il processo principale di produzione del gas di sintesi.

Il syngas prodotto dai processi di gassificazione può essere convertito in biometano attraverso il processo di metanazione, che ha luogo mediante l'impiego di catalizzatori, tra cui i più diffusi sono *nickel-based*, sebbene sforzi maggiori sono rivolti verso la ricerca di mix metallici in grado di conferirgli caratteristiche tali da renderli operativi in condizioni meno estreme e con *performance* superiori, al fine di ridurre i costi di impianto e di esercizio; tale problematica è particolarmente sentita negli impianti di più piccola taglia per i quali i costi di recupero energetico impattano fortemente sui costi complessivi dell'impianto e quindi sulla scelta tecnologica.

3 Descrizione del processo di produzione di SNG-Aspetti Termodinamici

La descrizione del processo di produzione del gas naturale sarà descritta a partire dalle composizioni ottenibili da un impianto di gassificazione in funzione del diverso agente gassificante (aria, ossigeno, vapore) infatti, al variare di questo, è possibile ottenere composizioni del syngas completamente differenti tra loro. In tabella sono mostrate le diverse composizioni ottenibili variando l'agente gassificante:

Tabella 1. Composizioni volumetriche per diversi agenti gassificanti

	Aria	Ossigeno	Vapore
CO	14	36	40
CO ₂	16	26	18
H ₂	10	30	25
CH ₄	2	4	12
N ₂	58	4	5

Appare evidente che è da escludersi a priori una configurazione di processo condotta con aria quale agente gassificante in quanto l'azoto presente nel syngas sarebbe poi di difficile, nonché onerosa, rimozione; il vapore di converso potrebbe rappresentare una scelta valida sebbene, per garantire l'autosostentamento dello stesso, sarà comunque necessaria una fase di combustione, con aria od ossigeno e quindi il costo complessivo del processo sarebbe altresì impattante sull'economia dell'intero processo.

Per le ragioni di cui sopra, per i discorsi che saranno di seguito portati avanti, si considererà come syngas quello proveniente da un processo di gassificazione nel quale, l'agente gassificante, è ossigeno.

Le reazioni da considerare per il processo SNG sono quelle a partire da monossido e biossido di carbonio in presenza di idrogeno, come di seguito mostrati:



Monossido e biossido di carbonio competono tra loro alla formazione di metano sebbene il nodo cruciale per lo sviluppo di processo sia rappresentato dalla sotto stechiometria di reazione che non consente il consumo totale di monossido e biossido di carbonio e quindi la produttività in metano.

Al fine di valutare l'andamento del grado di conversione delle reazioni (1-2) in funzione della temperatura, di seguito si riporta l'espressione della costante di reazione e dei relativi parametri termodinamici coinvolti:

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ + T\Delta S^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (3)$$

Tabella 2. Parametri termodinamici reazioni di metanazione (1-2)

	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	CH ₄
H (kcal/mol)	-26,42	-94,05	0	-57,95	-17,88
S (cal/mol K)	47,216	51,066	31,21	45,106	44,5
G (kcal/mol)	-40,497	-109,275	-9,305	-71,398	-31,148

Tabella 3. Parametri termodinamici reazioni di metanazione (1-2)

	Reazione 1	Reazione 2
ΔS° (cal/mol K)	47,2	51,1
ΔG° (kcal/mol)	-40,5	-109,3

Dalla risoluzione della variazione di entropia ed energia libera sarà quindi possibile ottenere la relazione che lega il grado di conversione in metano con la temperatura per entrambe le reazioni:

Ponendo:

$$A = \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$B = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \quad (4)$$

Si ottiene:

Tabella 4. Parametri termodinamici reazioni di metanazione (1-2)

	Reazione 1	Reazione 2
A[-]	-25.8	-20.7
B(K)	24883	20008

Per quanto attiene l'influenza della pressione sul processo, entrambe le reazioni, a diminuzione del numero di moli, sono favorite termodinamicamente all'aumentare della pressione, tuttavia essendo le reazioni a controllo cinetico, richiedono pertanto l'ausilio di catalizzatori e quindi i valori minimi di pressione dovranno essere tali da favorire l'adsorbimento dei reagenti sul letto catalitico in modo da garantire elevate selettività verso la produzione di metano. Range operativi per tali parametri sono 20-60 bar, mentre la pressione operativa sulla quale si basa il dimensionamento dell'impianto è fissata a 30 bara.

Una prima considerazione termodinamica sarà fatta sulla base delle singole reazioni ed in particolare al fine di valutare come varia il grado di conversione al variare della temperatura, considerando in entrambi i casi come se fossero reazioni esotermiche, ciascuna che avviene in condizioni stechiometriche.

Il grafico di figura 3 mostra l'andamento del grado di avanzamento delle reazioni, fissata la pressione di esercizio a 30 bar, al variare della temperatura operativa, in un range molto ampio (0-5000 °C):

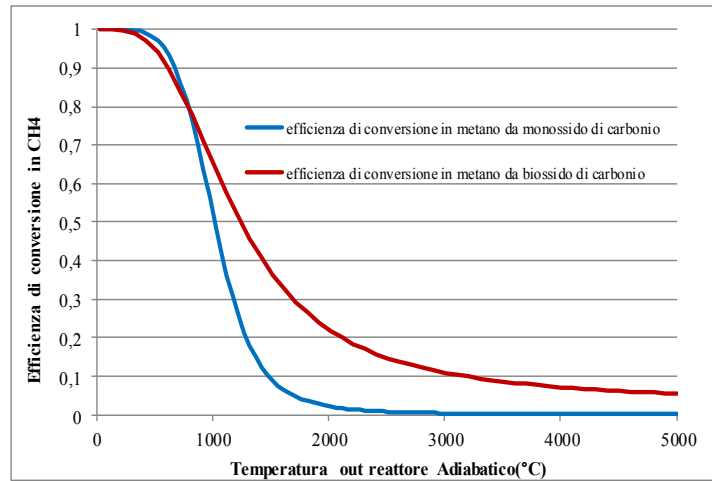


Figura 1. Andamento della efficienza di conversione in CH₄ funzione della temperatura. Pressione operativa 30 bar

Dal grafico di figura 1 è possibile notare che, l'andamento della reazione (1) è più spostata a sinistra a maggior conferma della maggiore esotermicità della reazione che pertanto è maggiormente sfavorita ad elevate temperature. Ad ogni modo le temperature di processo verranno scelte in funzione della temperatura di attivazione del catalizzatore, che da letteratura non risultano inferiori a 200 °C e comunque non superiori a 650°C da un lato per garantire l'attivazione delle masse catalitiche e dall'altro al fine di evitare di incorrere in fenomeni di sinterizzazione che ne inficiano l'attività stessa.

A tal fine si riporta il solo range operativo per i catalizzatori industriali al fine di evidenziare le performance di processo ottenibili in presenza di tali specie reagenti, qualora le singole reazioni fossero in condizioni stechiometriche:

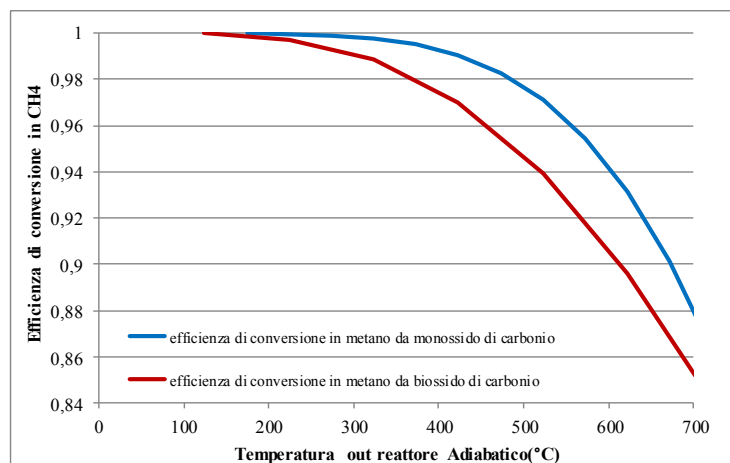


Figura 2. Andamento della efficienza di conversione del CH₄ in funzione della temperatura nel range di funzionamento/attivazione dei catalizzatori di SNG - Pressione operativa 30bar

Il grafico di figura 2 mostra che per entrambe le reazioni il grado di conversione è molto elevato nel range di temperatura 200-650 °C; però, nonostante si riescano ad ottenere efficienze di conversioni in metano considerevoli, tali valori sono tuttavia riferiti alle moli di metano prodotte rispetto all'idrogeno alimentato al

processo in condizioni stechiometriche, viceversa, nel caso di alimentazione con il syngas, monossido e biossido di carbonio si trovano in condizioni sotto stechiometriche influenzando negativamente la termodinamica di reazione, come di seguito riportato:

Tabella 5: Comparazione tra i rapporti molari H₂/CO e H₂/CO₂ rispetto alla stechiometria di reazione

	H ₂ /CO	H ₂ /CO _{stech}	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CO _{2stech}
Reazione 1	0,8	3	-	-
Reazione 2	-	-	1,1	4

La tabella 5 mostra che per entrambe le reazioni v'è un difetto stechiometrico di idrogeno rispetto a monossido e biossido di carbonio. Tale effetto comporta una limitazione in termini di produzione di metano da syngas. Volendo riportare lo stesso discorso per la miscela syngas in esame e utilizzando un approccio termodinamico di minimizzazione dell'energia libera di Gibbs è possibile ottenere quanto riportato nelle figure 3-4:

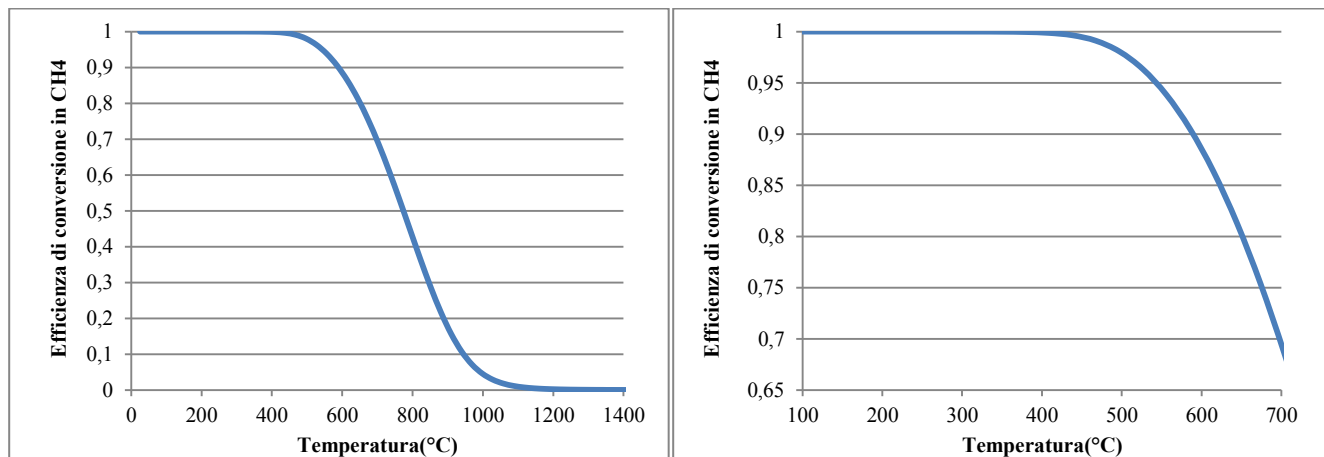


Figura 3-4: Andamento della efficienza di conversione in CH₄ in funzione della temperatura nel range di funzionamento/attivazione dei catalizzatori di SNG - Pressione operativa 30 bar per la miscela syngas

La Figura 5 mostra, in analogia a quanto esposto in precedenza, il grado di conversione in metano in funzione della temperatura per la miscela di syngas in esame. La differente composizione di partenza rispetto al caso stechiometrico comporta un contenimento delle temperature adiabatiche di esercizio, sebbene anche per questa miscela è possibile notare che nel range 300-650°C i livelli di conversione non sono inferiori al 70%. Al fine di comprendere però l'importanza della stechiometria di reazione di seguito si riporta la resa relativa in metano in condizioni stechiometriche e la resa relativa a tali condizioni per la miscela di syngas:

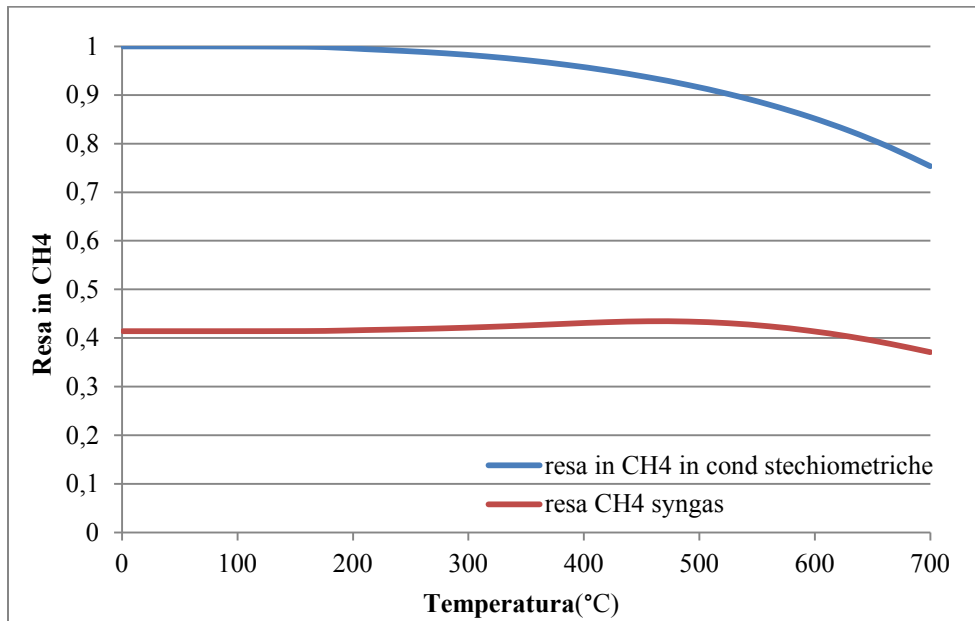


Figura 5. Andamento della resa relativa in CH₄ in funzione della temperatura riferita ad una miscela stechiometrica ed al syngas - Pressione operativa 30bar

Il grafico di figura 5 mostra che il metano prodotto dal syngas non supera il 40% rispetto a quello producibile in condizioni stechiometriche. Una possibile soluzione al fine di migliorare le condizioni termodinamiche risiede nella possibilità di upgradare la miscela di syngas arricchendola in idrogeno a spese di monossido di carbonio e vapore, quest'ultimo, che andrebbe però inserito nel sistema di reazione influenzandone in maniera espressiva sia i costi d'impianto sia di esercizio.

Riferendosi in prima istanza alla termodinamica di reazione, in analogia a quanto fatto per le reazioni di metanazione, di seguito si riportano i parametri necessari alla valutazione dell'evoluzione della reazione di WGS al variare della temperatura:



Tabella 6. Parametri termodinamici reazioni di Water Gas Shift WGS

	Reazione WGS
A[-]	-4,35
B(K)	4593

Le condizioni termodinamiche di tabella 6 riportano ad una reazione lievemente esotermica; tra l'altro la reazione di WGS, accanto alla produzione di idrogeno vi è comunque associato un incremento in termini di biossido di carbonio che condiziona fortemente lo stadio di metanazione e pertanto è necessario innanzitutto verificare il rapporto ottimale tra i volumi di vapore rispetto a quelli di syngas e successivamente valutare le condizioni in uscita da tale stadio al fine di individuare, per le condizioni ottimali di processo, gli eventuali vantaggi riconducibili nell'introduzione di tale stadio.

Dalla risoluzione dell'equazione (3), con i parametri di tabella 6 è possibile ottenere l'andamento delle specie all'equilibrio al variare del rapporto volumetrico tra il vapore ed il syngas:

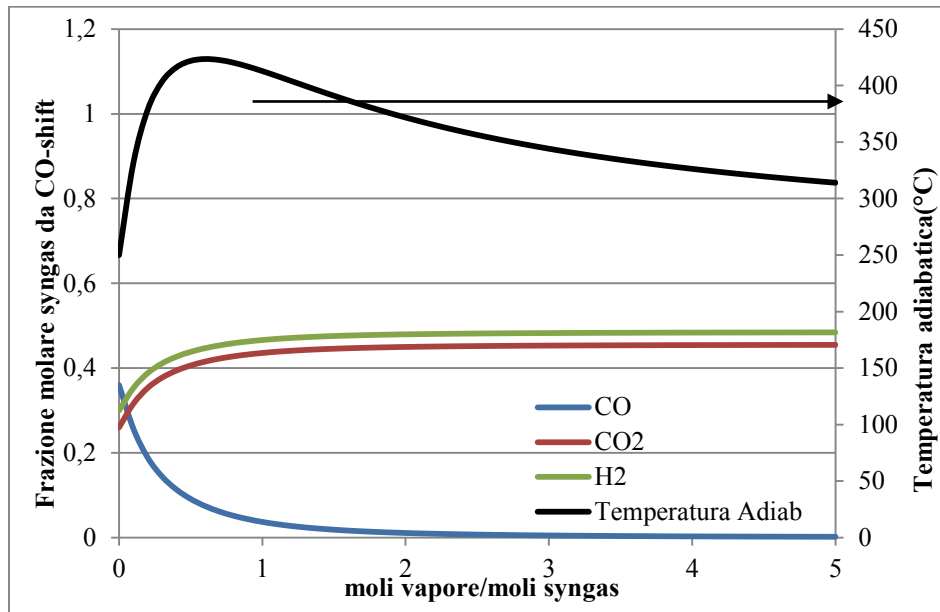


Figura 6. Andamento della composizione del syngas e della temperatura di esercizio al variare del rapporto molare vapore/syngas

Dalla figura 6 è possibile notare che, variando il rapporto molare H₂O/syngas nel range 0-5, il syngas, valutato su base secca incrementa il suo tenore in idrogeno dallo 0,3 a circa 0,45; inoltre non risulta conveniente in termini di produzione di vapore spingersi oltre 1 in termini di rapporto H₂O/syngas poiché per tale valore si raggiungono gli asintoti relativi per le composizioni relative delle specie CO, CO₂, H₂.

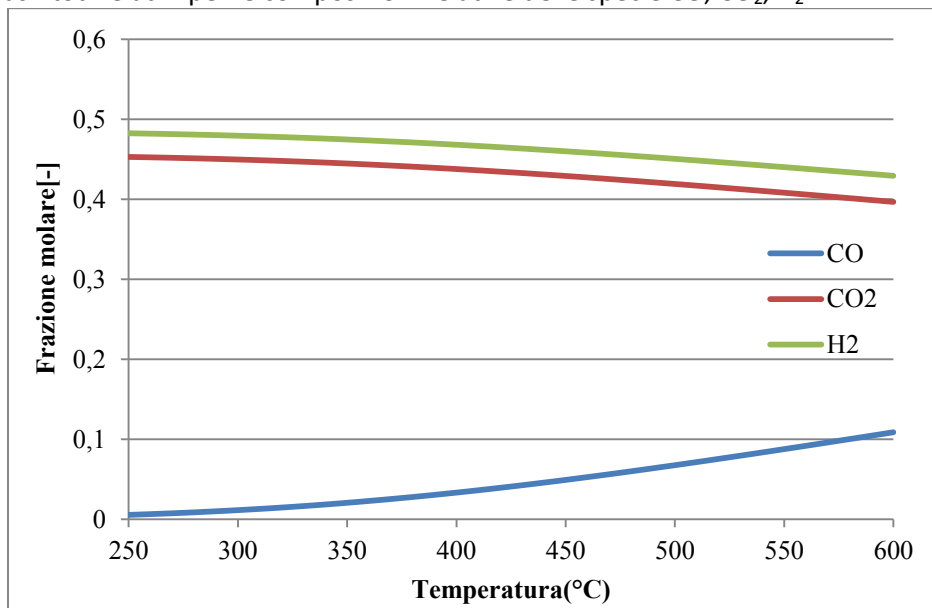


Figura 7. Andamento della composizione del syngas in funzione della temperatura di esercizio fissato il rapporto molare vapore/syngas=1

In tale condizione la temperatura che si raggiunge all'uscita del reattore è pari a circa 400 °C e pertanto tollerabile per il catalizzatore. Resta inteso che l'ottimo livello di conversione sarebbe garantito da un reattore isoterma che lavora nella minima condizione di temperatura necessaria per l'attivazione delle masse catalitiche.

Analogamente è possibile valutare l'effetto della temperatura sulla qualità del syngas, fissato $H_2O/syngas=1$. La figura 7 mostra che, nel range di temperature 250-600 °C vi è una variazione delle specie presenti all'equilibrio in particolare per quanto attiene il monossido di carbonio la cui presenza è tanto maggiore all'aumentare della temperatura operativa.

In definitiva, fissando il rapporto $H_2O/syngas=1$ un confronto tra tali condizioni di uscita all'impianto di CO-shift è di seguito riportato nelle ipotesi di configurazione di processo adiabatica ed isoterma:

Tabella 7. Comparazione frazioni volumetriche ottenibili attraverso lo stadio di CO-shift per differenti condizioni di processo ($H_2O/syngas=1$)

	Out CO-shift(adiabatico)	Out CO-shift(isoterma)
CO	4	0
CO ₂	43	46
H ₂	47	48
CH ₄	3	3
N ₂	3	3
Tout (°C)	413	250

La tabella 7 mostra l'incremento in termini di frazioni molari d'idrogeno e la diminuzione in sostanza a zero del monossido di carbonio comunque non giustificato dalla complicazione impiantistica che ne consegue. A questo punto è possibile valutare, nelle condizioni ottimizzate di processo, l'eventuale incremento in termini di rapporto di alimentazione rispetto allo stechiometrico nell'ipotesi in cui tutto il monossido di carbonio si consuma in tale stadio, considerando che alla metanazione prenda parte la sola reazione (2):

Tabella 8. Comparazione tra i rapporti molari H_2/CO e H_2/CO_2 rispetto allo stechiometrico

	No shift		Con shift	
	H_2/CO_2	H_2/CO_{2stech}	H_2/CO_2	H_2/CO_{2stech}
Reazione 2	1,1	4	1,1	4

Tabella 8 mostra quanto anticipato in precedenza, ossia che l'incremento in termini frazione volumetrica dell'idrogeno in alimentazione è compensata da un pari incremento in termini di biossido di carbonio il che non giustifica la complicazione impiantistica connessa con l'introduzione di tale stadio. A questo punto, fissata la temperatura, la composizione in uscita dallo stadio di metanazione dovrebbe risultare indipendente da tale stadio, il cui equilibrio dipende esclusivamente dalla temperatura, pressione e rapporto di alimentazione molare tra idrogeno e biossido di carbonio. Ciò è senz'altro vero se all'interno della miscela di syngas non fossero presenti inerti e/o prodotti di reazione. Nel caso in esame vi è comunque un effetto positivo indiretto della reazione di CO-shift dovuto ad una minore concentrazione di metano in ingresso allo stadio di metanazione (da 4%vol. a 3%vol.). Il risultato complessivo in termini di resa riferita alle condizioni stechiometriche è riportato in figura 8, che mostra che migliorando il syngas è possibile ottenere un lieve incremento in termini di resa in metano riferita a quella in condizioni stechiometriche, effetto però indiretto che non giustifica la maggiore complicazione impiantistica ed economica che ne deriva.

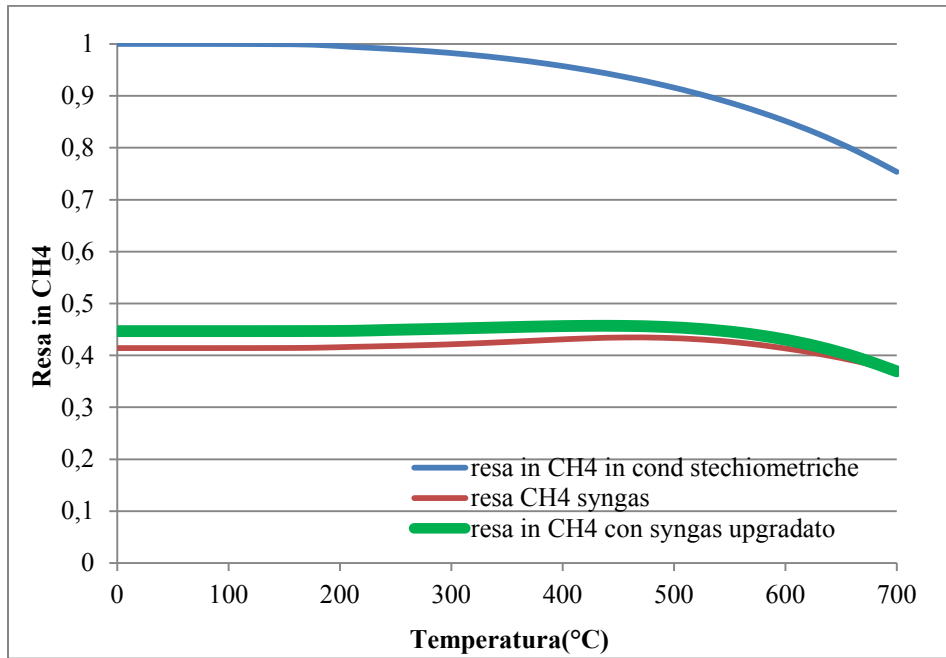


Figura 8. Andamento della resa relativa in CH₄ in funzione della temperatura riferita ad una miscela stechiometrica, al syngas tal quale ed al syngas upgradato - Pressione operativa 30 bar

Ulteriore miglioria al processo al fine di raggiungere le condizioni stechiometriche potrebbe essere quello di effettuare una rimozione di circa il 70%vol dell’anidride carbonica presente all’uscita dello stadio di metanazione in modo da ottenere un rapporto molare H₂/CO₂ pari a 4. In questo modo si otterrebbe una resa relativa al processo, lievemente maggiore, come di seguito riportato:

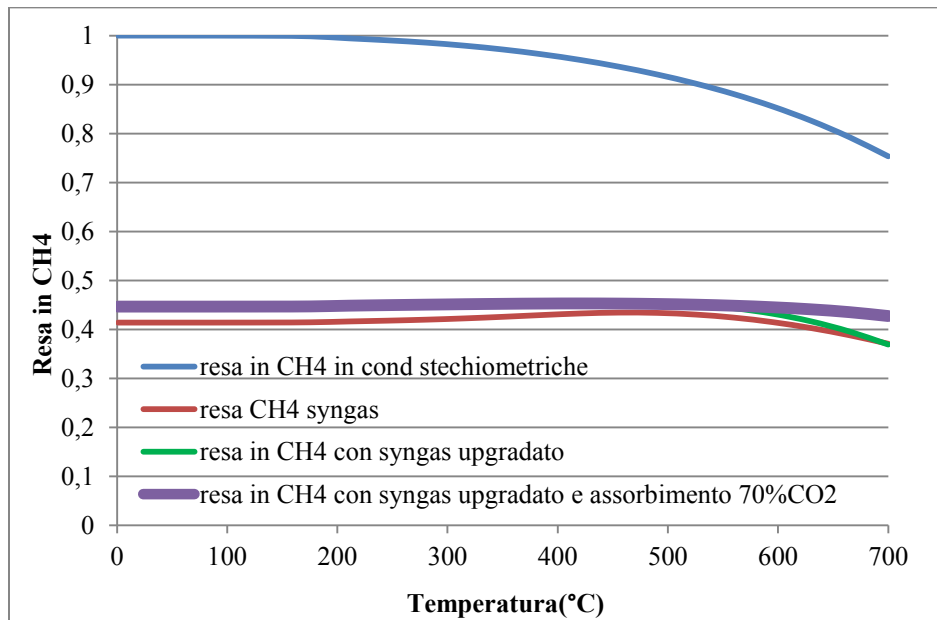


Figura 9: Andamento della resa relativa in CH₄ riferita a diverse condizioni di processo Pressione operativa 30 bar

La Figura 9 mostra la comparazione in termini di resa relativa allo stechiometrico per differenti configurazioni di processo. Si può notare come, utilizzando oltre allo stadio di WGS preliminare, anche uno stadio di rimozione intermedio di anidride carbonica, è possibile ottenere valori di rese relative allo stechiometrico di circa il 45%, che rappresenta l'ottimo per il processo in esame sebbene, di contro, notevoli siano le complicazioni impiantistiche necessarie per l'ottenimento del risultato, rispetto alla metanazione diretta.

Il concetto di resa relativa alle condizioni stechiometriche in ingresso tiene in conto che, per lo stadio di metanazione, condotto direttamente nelle condizioni stechiometriche, fissata l'alimentazione al processo, si ha una massimizzazione nella produzione in metano che, di converso, non avviene per le altre configurazioni, e quindi rappresenta un termine di paragone rispetto al target ottenibile nel caso in cui lo stesso processo fosse condotto partendo da gas puri.

Al fine di evidenziare aspetti di carattere economico circa la fattibilità per la produzione di gas naturale sintetico da syngas, di seguito saranno riportati in termini di schema a blocchi delle 3 configurazioni precedentemente proposte, valutate nelle condizioni ottimali di processo e pertanto considerando le reazioni di WGS e metanazione in condizioni isoterme, alle minime temperature di esercizio delle masse catalitiche, 200 e 300 °C rispettivamente e ponendo attenzione a purezza, produttività e potere calorifico del biometano prodotto:

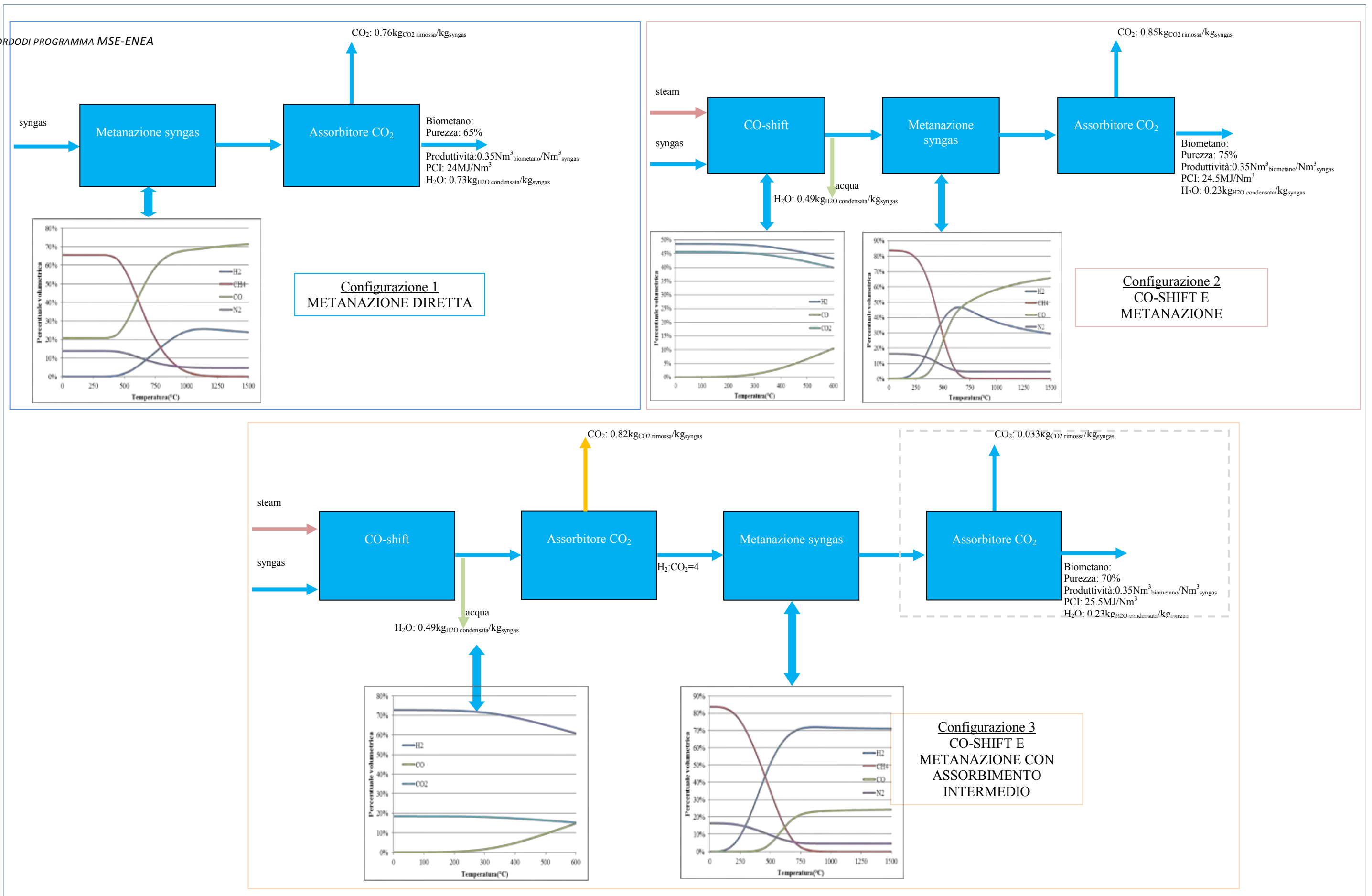


Figura 10. Schema a blocchi per differenti configurazioni - Pressione operativa 30 bar

I grafici di figura 10 mostrano che per tutte le configurazioni esposte è stata fissata la produttività in biometano e pertanto la comparazione tra le diverse configurazioni è da ritrovarsi nella purezza in metano, potere calorifico. Lo schema “metanazione diretta” mostra una purezza pari a circa 65%; tale valore è il più basso tra le differenti configurazioni, il cui massimo è raggiunto dalla configurazione “CO-shift con metanazione”, per il cui valore in termini di purezza in metano è di circa il 75%, superiore di cinque punti percentuali rispetto alla più complicata configurazione nella quale si prevede l’assorbimento intermedio, a valle della CO-shift, oltre che dell’anidride carbonica alla fine del processo. Di converso, per quest’ultima configurazione si ottiene un syngas con un contenuto in idrogeno di circa il 10%vol., conferendone così un poter calorifico maggiore rispetto alla configurazione con assorbimento intermedio.

In pratica la configurazione 1 è la più semplice possibile da un punto di vista impiantistico mentre la 2 e la 3, sono praticamente le stesse, in quanto, indipendentemente dalla quantità di anidride carbonica prodotta, la quantità complessiva da rimuovere resta la stessa.

Tuttavia nei discorsi che saranno fatti in avanti, si considererà presente lo stadio di CO-shift con assorbimento a valle dell’impianto, ciò dovuto alla natura sperimentale dell’impiantino con il quale sarà così possibile utilizzare l’impianto anche con finalità differenti quali ad esempio l’ottenimento di syngas con un tenore in idrogeno del 90%vol., lavorando con la sezione di reforming e con quella di assorbimento, in modo da poter avere anche altre finalità verso la mobilità sostenibile con veicoli alimentati direttamente ad idrogeno, qualora la normativa vigente e le specificità tecniche ne consentano l’utilizzo.

3.1 Produzione di biometano mediante tecnologia a stadi adiabatici

Partendo dalla composizione ottenuta dallo stadio di CO-shift in condizioni adiabatiche, step successivo è la valutazione dello stadio di metanazione della CO₂ con idrogeno, valutando sia la composizione ottenibile in condizioni adiabatiche nonché la sua comparazione rispetto a quanto ottenibile in condizioni isoterme.

E’ da considerare che, tra lo stadio di metanazione e quello di CO-shift debba necessariamente essere presente un compressore syngas tale da portare la pressione di esercizio a quella di funzionamento in condizioni ottimali dei catalizzatori di metanazione, ossia 30bar. Bisogna inoltre premettere che per quelli che sono i compressori certificati ATEX e PED ora in commercio, la temperatura massima di aspirazione non può superare i 50 °C e pertanto tra questi due stadi vi sarà da prevedere un condensatore con raffreddamento fino a tali condizioni; inoltre le masse catalitiche sono attive per temperature superiori a 300 °C e quindi a valle di tale stadio di compressione sarà previsto un riscaldamento fino a tale temperatura.

I discorsi finora fatti in merito alla purezza ed alla produttività in biometano sono stati eseguiti utilizzando configurazioni impiantistiche isoterme, alla temperatura di attivazione delle masse catalitiche, 250 e 300 °C rispettivamente per lo stadio di CO-shift e metanazione. Tuttavia nella realtà è difficile asportare calore dal sistema affinché si riesca a mantenere la temperatura di processo, pertanto di seguito sarà riportata, per la sola configurazione 2, ossia (WGS+metanazione+assorbitore CO₂) i limiti termodinamici ottenibili in configurazioni reali, ossia attraverso lo sviluppo di calore dal processo e le implementazioni impiantistiche necessarie per il contenimento di tali temperature. Un primo confronto è da farsi tra la configurazione isoterma ed adiabatica dello stadio di metanazione:

La tabella 9 evidenzia come, in condizioni isoterme all’uscita dello stadio separativo è possibile ottenere al più una corrente in gas naturale sintetico con un contenuto in metano molto più alto rispetto alla condizione adiabatica che di certo è più facilmente perseguibile da un punto di vista impiantistico. Viceversa le condizioni adiabatiche fanno sì che il contenuto in idrogeno e monossido di carbonio è ancora elevato, conferendo così un discreto potere calorifico al syngas upgradato, alla stregua di quello ottenuto in condizioni isoterme. E’ però importante notare che, la temperatura in uscita dal processo non isoterma è di 700 °C e questo è inaccettabile per l’utilizzo delle masse catalitiche ed è pertanto necessario adottare accorgimenti tecnologici al fine di evitare il raggiungimento di tali temperature pur mantenendo un elevato grado di conversione della reazione.

Tabella 9. Comparazione tra le condizioni isoterme e quelle adiabatiche di processo

	Metanazione isoterma	Metanazione adiabatica
CO	0	11,9
CO ₂	46,3	34,8
H ₂	0,3	13,5
CH ₄	20,8	11,9
N ₂	4,1	3,5
H ₂ O	28,5	24,3
PCI (MJ/m ³)	6,9	6,7
Tout (°C)	300	700

Di seguito si riporta l'andamento delle frazioni volumetriche in funzione della temperatura per lo stadio di metanazione nella condizione di minimizzare l'energia libera di Gibbs:

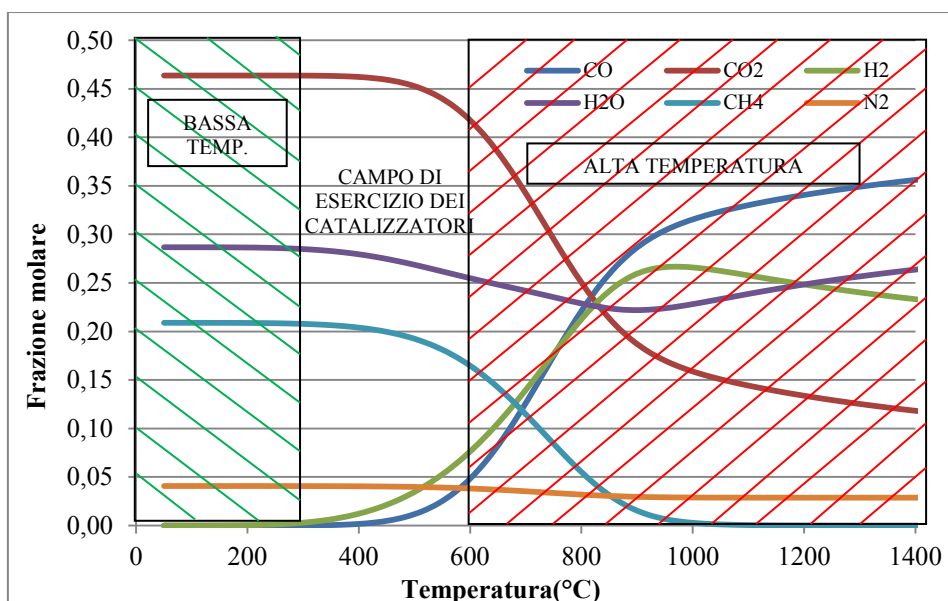


Figura 11. Andamento delle frazioni molarie delle specie coinvolte nel processo di metanazione al variare della temperatura - Pressione operativa 30bar

Il grafico di figura 11 mostra l'andamento delle singole specie molecolari presenti all'equilibrio; data l'esotermicità della reazione, a basse temperature vi è un'ottimizzazione della produzione di metano a scapito di monossido e biossido di carbonio. Tuttavia va considerata che la reazione che è a blocchi di natura cinetica, di sotto ai 300 °C non avanza con successo mentre sopra dei 650 °C iniziano a verificarsi fenomeni di sinterizzazione tra i pelletts catalitici inibendo l'effetto stesso. Appare pertanto evidente la scelta forzata di operare in tale range di temperature.

Una possibile possibilità al singolo stadio adiabatico è quella di operare con un doppio stadio adiabatico fissando il limite superiore di temperatura a 600 °C, e operando un raffreddamento intermedio con il duplice effetto complessivo di contenere le temperature e creare condizioni termodinamiche maggiormente favorevoli, pertanto di seguito saranno riportate le condizioni all'equilibrio nel range operativo ammesso:

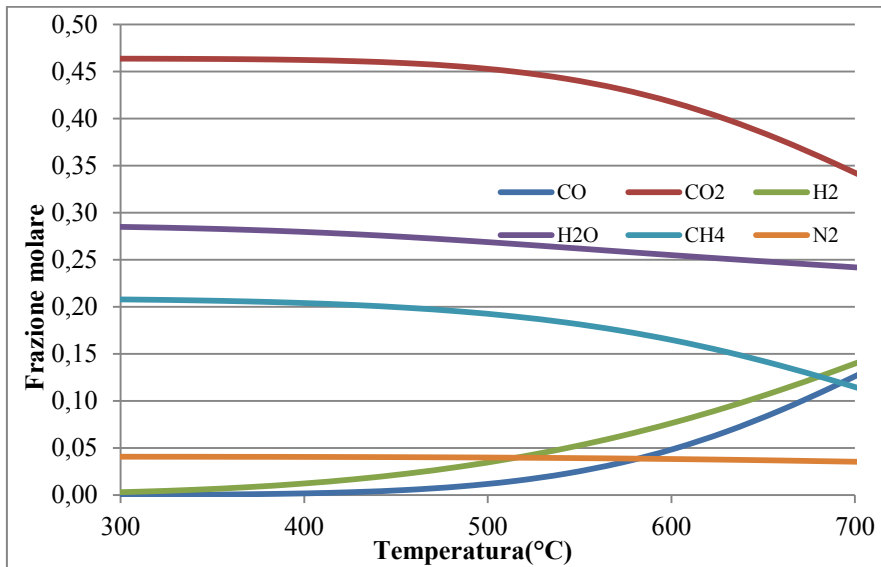


Figura 12. Andamento delle frazioni molari delle specie coinvolte nel processo di metanazione al variare della temperatura - Pressione operativa 30 bar

Le curve d'equilibrio delle singole specie molecolare al variare della temperatura mostrano alcune caratteristiche peculiari della reazione di metanazione; in primis la curva d'equilibrio del metano risulta avere un andamento piatto nel range di temperatura 300-450°C, di conseguenza sono ammissibili tali variazioni e non è indispensabile la rimozione totale del calore prodotto dalla reazione. In secondo, l'elevata concentrazione di biossido di carbonio e idrogeno, lasciano aperte strade per la fattibilità di un secondo stadio adiabatico previo raffreddamento, diretto o indiretto della corrente di syngas. Al fine di comprendere al meglio quanto spiegato è importante valutare la resa in metano della reazione con la temperatura definito rispetto alla specie idrogeno che è in difetto stechiometrico rispetto al monossido e biossido di carbonio, evidenziando l'incrocio tra la retta di lavoro (condizioni operative – linea tratteggiata) e la curva di equilibrio:

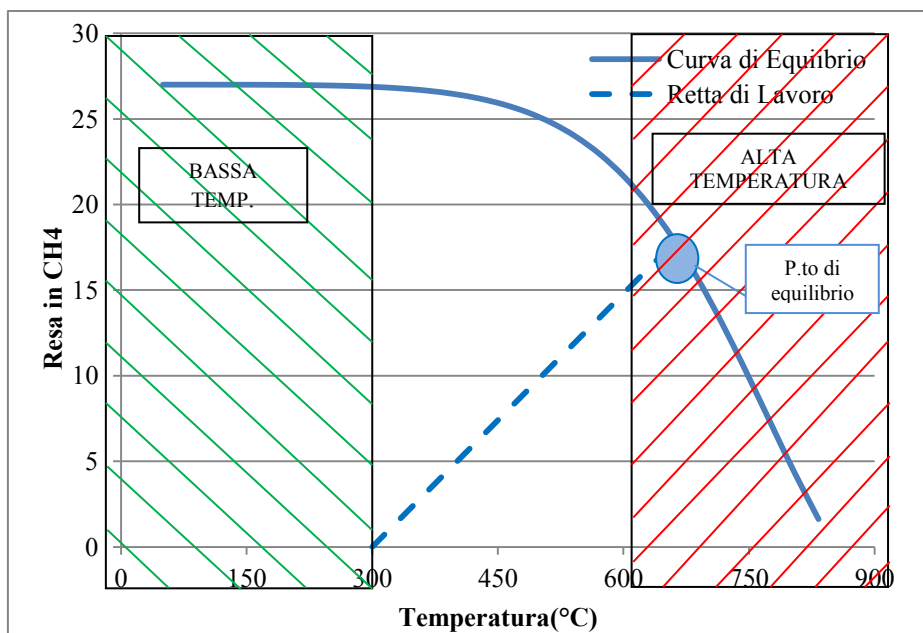


Figura 13. Andamento della resa in metano al variare della temperatura. Primo stadio adiabatico - Pressione operativa 30 bar

La retta in tratteggio di figura 13 rappresenta il luogo dei punti ove il syngas, allorchando posto nelle condizioni di funzionamento iniziale, arriva in condizioni adiabatiche di processo. E' possibile notare come, a differenza del caso di reattore isoterma per il quale è possibile ottenere un livello di avanzamento della reazione pari a circa il 27% lavorando alla temperatura di attivazione dei catalizzatori, nel caso del singolo stadio adiabatico è possibile ottenere una conversione di circa il 17%. Il reattore tuttavia dovrà essere dimensionato in maniera tale da essere sufficientemente lontani da tale condizione limitando superiormente la temperatura ai 650 °C.

Come detto in precedenza, al fine di migliorare le condizioni termodinamiche è possibile raffreddare il syngas, in modo da poter aumentare il livello di conversione della miscela ottenuta dal primo stadio ottenendo un altro livello di conversione del CH₄ da CO₂ e H₂ come di seguito mostrato:

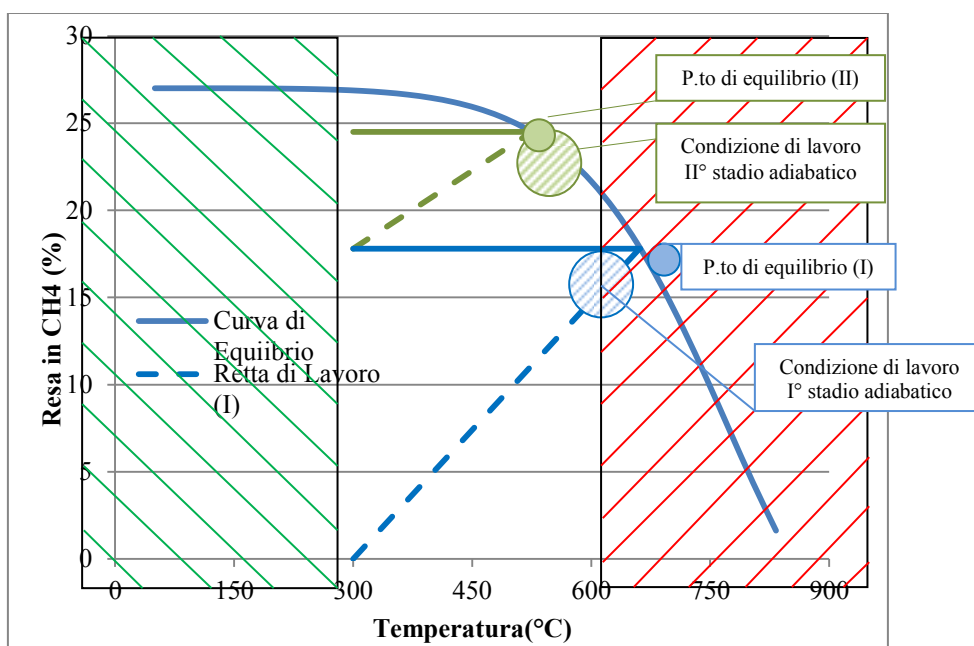


Figura 14. Andamento della resa in metano al variare della temperatura. Primo e secondo stadio adiabatico -Pressione operativa 30 bar

Attraverso l'introduzione del secondo stadio adiabatico sarà così possibile incrementare la resa molare in metano fino a circa il 25% contenendo le temperature a 600 e 500°C rispettivamente per il primo e secondo stadio. A questo punto è possibile ricavare le condizioni di funzionamento per ciascun'operazione unitaria di cui è composto l'impianto, fermo restando che tali composizioni potrebbero essere suscettibili di variazioni in misura dipendente dai volumi dei reattori e dalle cinetiche, come sarà mostrato nei prossimi capitoli.

La Tabella 10 mostra che la purezza in metano ottenibile dal processo nella sua interezza è del 70%, leggermente inferiore a quello ottenibile dalla rispettiva configurazione in condizioni isoterme (figura 5), tuttavia riuscendo a mantenere un livello di produttività di circa $0,31 \text{ Nm}^3_{\text{biometano}}/\text{Nm}^3_{\text{syngas}}$ leggermente inferiore rispetto alla condizione isoterma ($0,35 \text{ Nm}^3_{\text{biometano}}/\text{Nm}^3_{\text{syngas}}$). Tali parametri saranno la base di partenza per il dimensionamento dei volumi delle singole apparecchiature di cui è composto l'impianto.

Tabella 10. Qualità del gas in uscita dalle singoli stadi che costituiscono il processo

	CO-shift (non isoterma)	Metanazione 1° stadio adiabatico	Metanazione 2° stadio adiabatico	Uscita condensatore e separazione CO ₂
CO	1	6	1	4
CO ₂	32	40	45	ppm
H ₂	33	9	3	12
CH ₄	2	16	20	70
N ₂	2	4	4	14
H ₂ O	35	25	27	-
PCI(MJ/m ³)	6.6	5.2	6.6	23
Tout (°C)	413	600	500	50

3.2 Schema a blocchi per la produzione di bioSNG da syngas

Sulla scorta di quanto detto nei paragrafi precedenti sarà proposto uno schema a blocchi contenente tutte le apparecchiature ed i relativi carichi termici ed elettrici necessari per il funzionamento dell'impianto partendo da una base di calcolo di 1 Nm³/h, rappresentativa della taglia del reattore BIOSNG ENEA. In tal modo sarà possibile ottenere indicazioni non solo sulle rese di processo come fatto finora, ma anche su quelle energetiche che poi sono fondamentali per le valutazioni circa la fattibilità industriale.

Le configurazioni impiantistiche adottate per il processo che di seguito sarà mostrato sono del tipo pseudo adiabatico sia per lo stadio di WGS che di metanazione. Per quest'ultimo, al fine di ottimizzare la conversione e di contenere le temperature in uscita dal processo, si è optato per un doppio stadio con un riscaldamento indiretto.

Di seguito sarà riportato lo schema a blocchi per la configurazione adottata comprensiva degli ausiliari necessari e dei relativi carichi termo-elettrici.

In particolare, prendendo in esame una configurazione nella quale avviene uno stadio di riforma preventivo alla metanazione sarà necessario un generatore di vapore nonché il relativo condensatore posto a valle della sezione di WGS in modo da ottenere un livello di umidità tale da consentire la compressione del syngas. Altri ausiliari d'impianto sono rappresentati dai riscaldatori del syngas in alimentazione alla WGS e quello per i 2 stadi di metanazione. I carichi elettrici al processo derivano essenzialmente dal compressore e pompaggio e, in misura ridotta, dai carichi necessari per la regolazione ed il controllo dell'impianto:

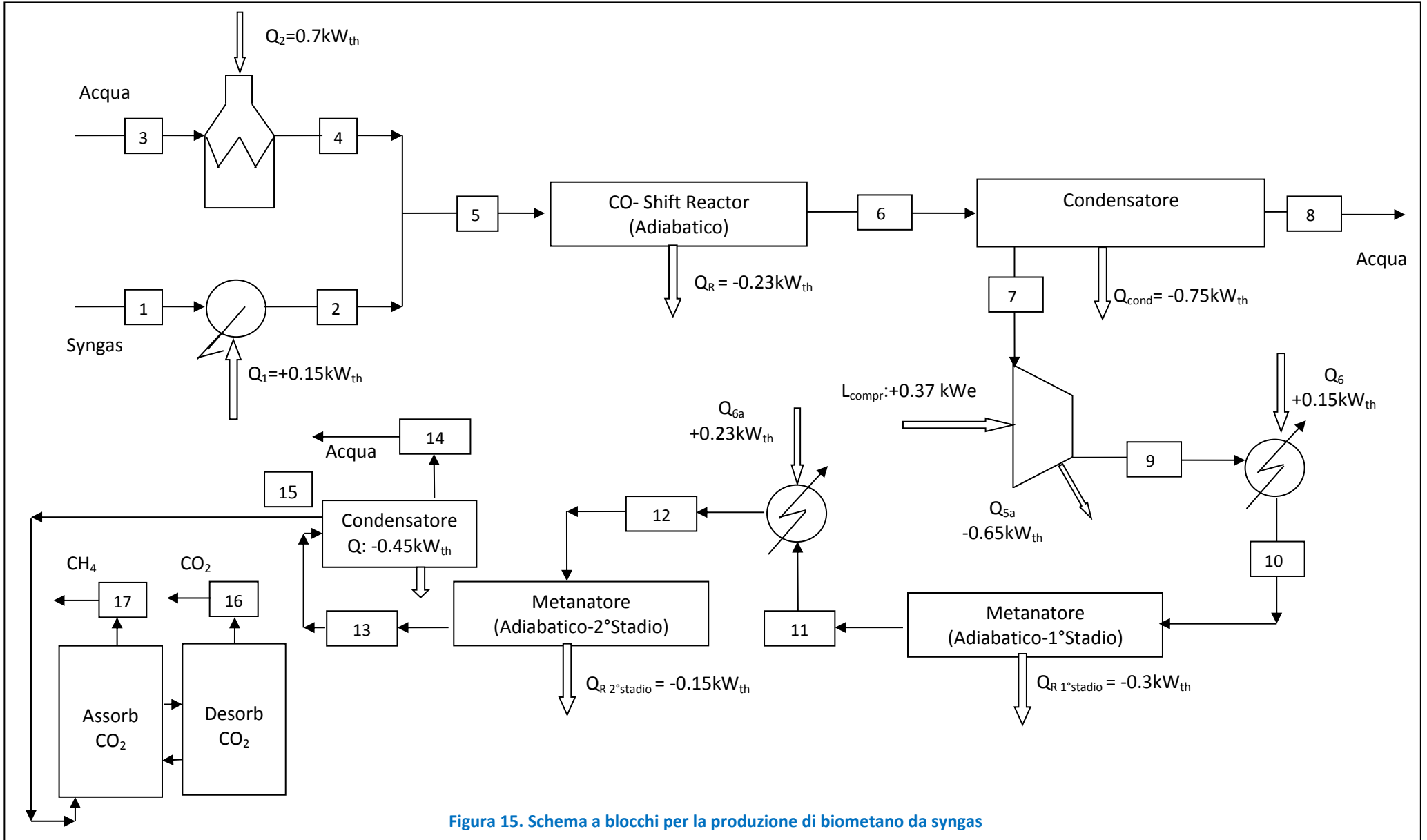


Figura 15. Schema a blocchi per la produzione di biometano da syngas

<p>1</p> <p>Syngas:</p> <p>CO: 36%vol</p> <p>CO₂: 26%</p> <p>H₂: 30%</p> <p>CH₄: 4%</p> <p>N₂: 4%</p> <p>Q: 1 Nm³/h</p> <p>Temp: 40 °C</p> <p>Press: 1 atm</p> <p>H: -6,5 MJ/h</p>	<p>2</p> <p>Syngas:</p> <p>CO: 36%vol</p> <p>CO₂: 26%</p> <p>H₂: 30%</p> <p>CH₄: 4%</p> <p>N₂: 4%</p> <p>Q: 1 Nm³/h</p> <p>Temp: 250 °C</p> <p>Press: 1 atm</p> <p>H: -6,2 MJ/h</p>	<p>3</p> <p>H₂O: 100%p</p> <p>Q: 0,8 kg/h</p> <p>Temp: 40 °C</p> <p>Press: 1 atm</p> <p>H: 12,8 MJ/h</p>	<p>4</p> <p>H₂O: 100%p</p> <p>Q: 0,8 kg/h</p> <p>Temp: 250 °C</p> <p>Press: 1atm</p> <p>H: -10,5 MJ/h</p>	<p>5</p> <p>Syngas:</p> <p>CO: 18%vol</p> <p>CO₂: 13%</p> <p>H₂: 15%</p> <p>CH₄: 2%</p> <p>N₂: 2%</p> <p>H₂O: 50%</p> <p>Q: 2 Nm³/h</p> <p>Temp: 250 °C</p> <p>Press: 1atm</p> <p>H: -16,7 MJ/h</p>	<p>6</p> <p>Syngas:</p> <p>CO: 1%vol</p> <p>CO₂: 32%</p> <p>H₂: 33%</p> <p>CH₄: 2%</p> <p>N₂: 2%</p> <p>H₂O: 35%</p> <p>Q: 2 Nm³/h</p> <p>Temp: 413 °C</p> <p>Press: 1atm</p> <p>H: -16,7 MJ/h</p>
<p>7</p> <p>Syngas:</p> <p>CO: 3,7%vol</p> <p>CO₂: 43,6%</p> <p>H₂: 46,7%</p> <p>CH₄: 3%</p> <p>N₂: 3%</p> <p>Q: 1,3 Nm³/h</p> <p>Temp: 40 °C</p> <p>Press: 1 atm</p> <p>H: -10,5 MJ/h</p>	<p>8</p> <p>H₂O: 100 %p</p> <p>Q: 0,56 kg/h</p> <p>Temp: 40 °C</p> <p>Press: 1 atm</p> <p>H: -8,8 MJ/h</p>	<p>9</p> <p>Syngas:</p> <p>CO: 3,7%vol</p> <p>CO₂: 43,6%</p> <p>H₂: 46,7%</p> <p>CH₄: 3%</p> <p>N₂: 3%</p> <p>Q: 1,3 Nm³/h</p> <p>Temp: 40 °C</p> <p>Press: 30 atm</p> <p>H: -10,5 MJ/h</p>	<p>10</p> <p>Syngas:</p> <p>CO: 3,7%vol</p> <p>CO₂: 43,6%</p> <p>H₂: 46,7%</p> <p>CH₄: 3%</p> <p>N₂: 3%</p> <p>Q: 1,3 Nm³/h</p> <p>Temp: 300 °C</p> <p>Press: 30 atm</p> <p>H: -10 MJ/h</p>	<p>11</p> <p>Syngas:</p> <p>CO: 6%vol</p> <p>CO₂: 40%</p> <p>H₂: 9%</p> <p>CH₄: 16%</p> <p>N₂: 4%</p> <p>H₂O: 25%</p> <p>Q: 1,1 Nm³/h</p> <p>Temp: 600 °C</p> <p>Press: 30 atm</p> <p>H: -10,2 MJ/h</p>	<p>12</p> <p>Syngas:</p> <p>CO: 9,2%vol</p> <p>CO₂: 37,5%</p> <p>H₂: 11,3%</p> <p>CH₄: 13,6%</p> <p>N₂: 3,7%</p> <p>H₂O: 24,7%</p> <p>Q: 1,1 Nm³/h</p> <p>Temp: 300 °C</p> <p>Press: 30 atm</p> <p>H: -10,7 MJ/h</p>
<p>13</p> <p>Syngas:</p> <p>CO: 1 %vol</p> <p>CO₂: 45%</p> <p>H₂: 3%</p> <p>CH₄: 20%</p> <p>N₂: 4%</p> <p>H₂O: 27%</p> <p>Q: 1 Nm³/h</p> <p>Temp: 500 °C</p> <p>Press: 30 atm</p> <p>H: -10,7 MJ/h</p>	<p>14</p> <p>H₂O: 100%p</p> <p>Q: 0,23 kg/h</p> <p>Temp: 40 °C</p> <p>Press: 1 atm</p> <p>H: -3,5 MJ/h</p>	<p>15</p> <p>Syngas:</p> <p>CO: 2%vol</p> <p>CO₂: 62%</p> <p>H₂: 5%</p> <p>CH₄: 26%</p> <p>N₂: 5%</p> <p>Q: 0,73 Nm³/h</p> <p>Temp: 40°C</p> <p>Press: 1atm</p> <p>H: -8,7MJ/h</p>	<p>16</p> <p>Anidride carbonica:</p> <p>CO₂: 100%</p> <p>Q: 0,46 Nm³/h</p> <p>Temp: 40 °C</p> <p>Press: 1 atm</p> <p>H: -8 MJ/h</p>	<p>17</p> <p>SNG:</p> <p>CO: 4,2%vol</p> <p>CO₂: ppm%</p> <p>H₂: 12,4%</p> <p>CH₄: 69%</p> <p>N₂: 14,2%</p> <p>Q: 0,31Nm³/h</p> <p>Temp: 40°C</p> <p>Press: 1atm</p> <p>H: -0,7MJ/h</p>	

Tabella 11. Condizioni di esercizio e dimensionamento dei singoli stadi costituenti il processo di metanazione

I dati di tabella 11 mostrano che è possibile ottenere, con la configurazione di processo suesposta circa 0,3 Nm³ di biometano per ciascun Nm³ di syngas impegnato, anche se il biometano prodotto possiede un potere calorifico inferiore di circa 3 volte superiore rispetto al syngas alimentato al processo. Volendo verificare l'efficienza complessiva del processo di produzione di biometano da syngas bisogna tenere in considerazione anche i carichi elettrici necessari allo stadio di compressione, nonché per il funzionamento degli ausiliari di impianto, valutati in prima istanza nella misura del 10% dei carichi elettrici ed anche del calore necessario per portare il syngas alle temperature di funzionamento delle masse catalitiche, come di seguito mostrato:

Tabella 12. Carichi termici ed elettrici per l'impianto di produzione di SNG

Carichi termici	kW_{th}/Nm³ syngas
Calore per produzione vapore	0,7
Calore riscaldamento syngas	0,15
Calore riscaldamento syngas 1° stadio adiabatico	0,15
Calore riscaldamento 2° stadio adiabatico	0,23
Totale carichi termici al processo	1,23
Carichi elettrici	kW_{el}/Nm³ syngas
Compressione syngas	0,37
Ausiliari d'impianto (soffianti, pompe, PLC)	0,04
Totale carichi elettrici al processo	0,41

Definendo l'efficienza complessiva di processo come rapporto tra la potenza termica del biometano ed i carichi termoelettrici al processo è possibile ottenere una efficienza complessiva di circa il 40%. Tale valore, in un impianto in scala significativa è suscettibile di notevoli miglioramenti nel senso che, essendo le reazioni in gioco (WGS, SNG) fortemente esotermiche, e che tali reazioni sviluppano calore a livelli entalpici superiori a quelli in ingresso ai singoli stadi, mediante una operazione di recupero termico, è possibile ottenere un output termico di circa 1,88 kW_{th}/Nm³syngas come di seguito mostrato:

Tabella 13. Output termici per l'impianto di produzione di SNG

Output termici processo SNG	kW_{th}/Nm³ syngas
Calore reazione CO-shift	0,23
Condensatore I	0,75
Calore reazione SNG 1° stadio	0,3
Calore reazione SNG 2° stadio	0,15
Condensatore II	0,45
Totale output termici	1,88

Dalla comparazione tra i dati di tabella 12 e 13 è possibile evidenziare che gli output termici in uscita dal processo risultano superiori rispetto ai carichi per i motivi di cui sopra ed inoltre tali uscite termiche sono disponibili a temperature più elevate rispetto e pertanto l'unico elemento di debolezza del processo è rappresentato dallo stadio di compressione. Nonostante ciò, mediante il recupero termico sarebbe possibile ottenere livelli di efficienze di circa il 60-65%, valori che lasciano, nonostante le complicazioni impiantistiche e di processo, spazio ad ulteriori miglioramenti finalizzati ad uno sviluppo tecnologico su scala industriale.

3.3 Stato dell'arte industriale per la produzione di SNG da carbone e biomasse

Negli ultimi anni, diversi concetti di reattori di metanazione sono stati sviluppati, sia a letto fisso sia fluidizzati alimentati da syngas proveniente dalla gassificazione del carbone o delle biomasse. In entrambi i casi, il processo di gassificazione consente, regolando opportunamente i parametri di processo di poter per regolare il rapporto H_2/CO , spingendo verso la reazione WSG di water gas shift. La metanazione letto fluido, rispetto a quella condotta in letti fissi, consente di poter operare in condizioni isoterme grazie agli elevati coefficienti di trasferimento di calore, a differenza di quanto avviene nei letti fissi nei quali, il calore di reazione di solito è rimosso da una combinazione di raffreddamento intermedio e gas di riciclo. A seconda del concetto, questo porta ad un differente numero di reattori, scambiatori di calore, ecc. D'altro canto però, nei reattori fluidizzati, il catalizzatore deve essere resistente all'attrito, mentre è meno soggetto a tale fenomeno nei reattori a letto fisso, sebbene le più elevate temperature raggiunte dal processo possono portare al verificarsi di fenomeni di sinterizzazione.

Da circa dieci anni, molti nuovi processi sono in fase di sviluppo, in particolare con un focus sulla conversione della biomassa. A causa della geografica relativa distribuzione delle risorse biomassa, i concetti di processo per la produzione di SNG da biomassa devono considerare la logistica della biomassa. Come risultato, sia alcune grandi impianti ($> 400 MW_{SNG}$) sono previsti nei siti per cui la biomassa può essere facilmente trasportato (ad esempio, porti) o un numero superiore di piccoli impianti ($<100 MW_{SNG}$). Il problema principale nella scalabilità a taglie più basse è legato alla pulizia del syngas, infatti mentre in impianti di grandi taglie a partire dal carbone o biomasse, la pulizia tradizionale del gas a freddo attraverso processi industrialmente consolidati (Rectisol®, Selexol®) è più facilmente attuabile attraverso recuperi termici sul syngas prodotto fino ad abbassarne la sua temperatura in modo da eliminare i principali contaminanti del syngas, tale operazione condotta su piccola scala causa degli evidenti aggravati economici alla realizzazione e gestione dell'impianto e pertanto sono necessarie più semplici strategie di depurazione dei gas, inoltre, il contenuto di etilene di pochi punti percentuali proveniente dal processo di gassificazione può rappresentare una criticità per la stabilità a lungo termine dei catalizzatori, specie quando si opera con i reattori a letto fisso e pertanto dovrebbe essere convertito in meno specie reattive (ad esempio, per idrogenazione) a monte del processo di metanazione a letto fisso come suggerito nel concetto processo ECN, di converso tecnologie a letto fluido in condizioni isoterme consentono di conferire maggiore stabilità al catalizzatore senza la rimozione di etilene, come mostrato dalla Paul Scherrer Institute e Conzepte Technik Umwelt su scala inferiore ad $1 MW_{SNG}$.

Un certo numero di progetti internazionali per impianti di gassificazione con produzione di SNG sono stati proposti e sono in programma di essere realizzati [1,2,3]. La tabella 14 riporta una panoramica in relativamente ai progetti per la produzione di SNG negli Stati Uniti e in Cina.

La maggior parte di questi impianti sono dotati di tecnologia per il sequestro della CO_2 ; inoltre sia per il Newgas Kentucky che per il Southern Illinois sono proposte tecnologie TREMP™ per la metanazione.

Partendo dalla biomassa quale materia prima per la gassificazione finalizzato alla produzione di SNG solo pochi progetti hanno taglie d'impianto tali da essere annoverati, in particolare il GoBiGas Svedese dove si parte da residui forestali, analogamente è in atto un progetto per la produzione di bioSNG di tecnologia Svizzera, della PSI/CTU, accoppiato all'impianto FICFB a Güssing (Austria), attualmente valutata da esperti internazionali la tecnologia maggiormente promettente per la produzione di syngas da biomasse; il progetto è suddiviso in due fasi: la prima fase prevede $20 MW_{SNG}$ che dovranno essere in servizio nel 2012, mentre più ambizioso il target $80 MW_{SNG}$ previsto per essere in funzione dal 2016 [9, 10].

Tabella 14. Impianti industriali per la produzione di gas naturale sintetico

Progetto, continente	Alimentazione	SNG Mio m³/day	CO₂ capture	In funzione	Ref.
Kentucky Newgas, ConocoPhillips, US	carbone	4,6 - 5,4	SI		[3, 4]
Freeport Plant, Hunton Energy, US	petcoke	5,1	SI	2012	[5]
South Heart, Great Northern Power, US	carbone	2,8	SI	2012	[1]
Indiana SNG, Leucadia National Co., US	carbone	3,1		2011	[1]
Scriba Coal Gasification Plant, US	carbone	7,6		2010	[1]
Lake Charles Cogeneration, US	petcoke			2013	[1]
Cash Creek Generation, US	carbone	2,4		2012	[1]
Lackawanna Clean Energy, US	carbone	2,7		2012	[6]
Southern Illinois Clean Energy Center, US	carbone	1,9			[1]
Decatur, Secure Energy Systems, US	carbone	5,0	SI		[2]
Power Holdings LLC, US	carbone	23		2010	[7,8]
NC 12 SNG Project, US	carbone			2013	[2]
Datang Hexigten SNG Project, China	carbone				[3]
Datang Huayin SNG Project, China	carbone				[3]
Shanxi SNG Project, China	carbone				[3]

4 Aspetti cinetici e dimensionamento dell'impianto di produzione di SNG

4.1 Aspetti Cinetici

La reazione metanazione potrebbe sembrare, visto lo storico associato allo studio di tale processo, una reazione semplice, sebbene il suo meccanismo di reazione, intermedi di superficie, e la valutazione dello stadio limitante sono ancora oggetto di discussione per la comunità scientifica. In letteratura non esiste un unico approccio accettato per la modellazione cinetica della reazione di metanazione del monossido e biossido di carbonio, specie quando queste due specie competono tra loro per la formazione del metano.

In letteratura sono proposti meccanismi differenti a seconda delle diverse condizioni sperimentali (temperatura, pressione parziale, tipologia di reattore e catalizzatore utilizzato) o dovuti alla interpretazione dei risultati cinetici. Alcuni approcci cinetici partono dal presupposto di descrivere la reazione senza l'assunzione di un fattore limitante utilizzando una semplice legge di potenza o un molto spesso un modello del tipo Langmuir-Hinshelwood (LH). Il primo approccio non può essere esteso ad un'ampia gamma di condizioni sperimentali mentre i modelli complessi LH contengono un gran numero di parametri cinetici. In quest'ultimo caso, è necessario conoscere i parametri che regolamentano il fenomeno dell'adsorbimento per tutte le reazioni e per tutte le specie interessate, tuttavia, l'ultimo tipo di modello è destinato a descrivere la cinetica di reazione in un ampio campo di condizioni sperimentali.

I lavori pubblicati inerenti le cinetiche di reazione per la reazione di metanazione a partire dagli ossidi di carbonio sono mostrati in tabella 15; essi riguardano per la maggior parte catalizzatori a base di nichel nelle differenti condizioni di operative ed inoltre in molti casi solo il gas prodotto all'uscita del reattore viene misurato e questo rende senz'altro di maggiore difficoltà e precisione la modellazione numerica e la riproducibilità ad altri casi sperimentali:

Tabella 15. Cinetiche di reazione di metanazione con catalizzatore Ni-based

Catalizzatore Dp(mm)	Temp, (K)	Pressione (bar)	Modello proposto	Ea, ΔH (kJ/mol)	Commenti	Ref,
18%p Ni/Al ₂ O ₃ 1,0x1,4	453-557	P _{tot} : 1-25 P _{H₂} : 1-25 P _{CO} : 0,001-0,6	$r_{CH_4} = \frac{k_{CH_2} \cdot K_C \cdot K_H^2 \cdot p_{CO}^{0,5} \cdot p_{H_2}}{(1 + K_C \cdot p_{CO}^{0,5} + K_H \cdot p_{H_2}^{0,5})^3}$	E _A =106±1,7 ΔH _{H₂} =-42±2,6 ΔH _{CO} =-16±3,3	Assenza di diffusione nei pori	[11]
18%p Ni/Al ₂ O ₃ 1,0x1,4	453-557	P _{tot} : 1-3 P _{H₂} : 0,2-3 P _{CO} : 0,005-0,5	$r_{C_2H_4} = \frac{k_{CH_2} \cdot K_C^2 \cdot p_{CO}}{(1 + K_C \cdot p_{CO}^{0,5} + K_H \cdot p_{H_2}^{0,5})^2}$	E _A =103±1,7		[11]
5%p Ni/SiO ₂ 0,3x0,6	463-843	P _{tot} : 1 P _{H₂} : 0,007-1,0 P _{CO} : 0,001-0,87	$r_{CH_4} = \frac{Z_1 \cdot p_{CO}^{0,5}}{(1 + Z_2 \cdot p_{CO}^{0,5} \cdot p_{H_2}^{-0,5})^2}$		Reattore tubolare Φ 7-12 mm Nessuna influenza di CH ₄ e H ₂ O T<350°C no WGS T>450°C WGS	[12]
12%p Ni/Al ₂ O ₃ 20%p Ni/Mg/ Ni/Al ₂ O ₃ 0,3x0,5	443-573	P _{tot} : 1-15 P _{H₂} : 1-15 P _{CO} : 0,0002—1,5	$r_{CH_4} = \frac{k_1 \cdot p_{CO}^{0,15}}{(1 + K_1 \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2}^{-1})^{0,5}}$	E _A =75-117 ΔH _{H₂} =-69,7	Letto fluido Φ 8mm Assenza di diffusione nei pori Nessuna influenza di CH ₄ , CO e H ₂ O	[13,14]
Ni/SiO ₂ 3,2	573-623	P _{tot} : 1 P _{H₂} : 0,55-0,8 P _{CO} : 0,2-0,45	$r_{CH_4} = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{(A + B \cdot p_{CO} + C \cdot p_{CO_2} + D \cdot p_{CH_4})^4}$		Assenza di diffusione nei pori	[15]
G65		P _{tot} : 1		E _A =42	Reattore tubolare Φ 10mm	[16]

Ni/Al ₂ O ₃ 0,35x0,42	443-483	P _{H2} : 1- P _{CO} P _{CO} < 0,02	$r_{CO} = \frac{k_1 \cdot p_{CO}}{(1 + p_{CO} \cdot K_{CO})^2}$	ΔH _{CO} =-53	Nessuna influenza di CH ₄ e H ₂ O	
G65 Ni/Al ₂ O ₃ 0,35x0,42	443-483	P _{tot} : 1 P _{H2} : 1- P _{CO} P _{CO} < 0,02	$r_{CO2} = \frac{k_2 \cdot p_{CO2}}{(1 + 1270 \cdot p_{CO2})}$	E _A =106	Reattore tubolare Φ 10mm Nessuna influenza di CH ₄ e H ₂ O Metanazione della CO ₂	[16]
2; 10%p SiO ₂ 0,3x0,6	473-673	P _{tot} : 1-3 P _{H2} : 0,2-3 P _{CO} : 0,005-0,5	$r_{CH4} = \frac{k_1 \cdot K_{CO} \cdot K_{H2} \cdot p_{CO} \cdot p_{H2}}{(1 + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H2} \cdot p_{H2})^2}$	E _A =84-103		[17]
Ni	533-573	P _{tot} : 1 P _{H2} : 1- P _{CO} P _{CO} : 0,047-0,65	$r_{CO} = \frac{k_1 \cdot p_{CO}^{0,5} \cdot p_{H2}}{(1 + K_{CO} \cdot p_{CO})}$	E _A =59 ΔH _{CO} =-23	Reattore tubolare Φ 6mm Assenza di adsorbimento dell'H ₂ No WGS	[18]
Ni	523-623	P _{tot} : 1 P _{H2} : 1- P _{CO} P _{CO} : 0,03-0,62	$r_{CO2} = \frac{k_2 \cdot p_{CO2}^{1/3} \cdot p_{H2}}{(1 + K_{CO2} \cdot p_{CO2} + K_{H2} \cdot p_{H2} + K_{H2O} \cdot p_{H2O})}$			[18]
33,8%p Ni/CaO/SiO ₂ 0,5x1,0	453-505	P _{tot} : 1 P _{H2} : 0,22-0,96 P _{CO} : 0,00008-0,14	$r_{CH4} = \frac{k_1 \cdot p_{CO}^{0,5} \cdot p_{H2}}{(p_{H2}^{0,5} + K_2 \cdot p_{CO} + K_3 \cdot p_{CO}^{0,5} \cdot p_{H2}^{0,5})}$	E _A =81,1 ΔH ₂ =-33 ΔH ₃ =-23,4		[19]
5%p Ni/Al ₂ O ₃ 12,5; 25,5	473-623	P _{tot} : 6,9 P _{H2} : 0,12-0,3 P _{CO} : 0,005-0,12	$r_{CH4} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot p_{H2}}{k_1 \cdot (1 + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H2}^{0,5} \cdot p_{H2}^{0,5})^2 + k_2 \cdot (1 + K_{CO} \cdot p_{CO})^2}$	E _{A1} =143,7 E _{A2} =70 ΔH _{H2} =-92 ΔH _{CO} =-68,5	Nessuna influenza di CH ₄ e H ₂ O	[20]

27%p Ni/Al ₂ O ₃ 0,06	573	P _{tot} : 1 H ₂ /CO: 1,2-16	$r_{CH4} = \frac{k_1 \cdot P_{H2}}{1 + K_{CO} \cdot P_{CO} + K_{CO2} \cdot P_{CO2} + K_{H2} \cdot P_{H2} + K_{CH4} \cdot P_{CH4}}$	Elevate diluizioni con N ₂ Conversioni del CO < 1%	[21]
27%p Ni/Al ₂ O ₃ 0,06	573	P _{tot} : 1 H ₂ /CO: 1,2-16	$r_{CO2} = \frac{k_2 \cdot P_{H2O}}{(P_{CO} \cdot P_{H2})^{0,5}} - \frac{k_2 \cdot P_{CO2}}{K_{eq} \cdot P_{CO}} \left(\frac{P_{H2}}{P_{CO}} \right)^{0,5}$	WGS	[21]
29%p Ni/Al ₂ O ₃ 0,2-0,4	533-573	P _{tot} : 1-5 P _{H2} : 0,096-0,8 P _{CO} : 0,032-0,16	$r = k_1 P_{CO}^{0,87} P_{H_2}^{1,27} P_{H_2O}^{0,13}$	E _{A1} =78 0,2-0,5g di cat, Diluizione con N ₂ No diff, intra poro	[22]

Per quanto attiene lo studio oggetto del presente documento, si è fatto riferimento alla cinetica [16] che, per la tipologia di catalizzatore e le condizioni operative di testing appare più simile a quelle che saranno adottate per il catalizzatore in esame.

La maggior parte dei ricercatori utilizzano reattore tipo PFR con gas di riciclo o senza gas di riciclo per raccogliere i dati cinetici, inoltre al fine di evitare un eccessivo aumento di temperatura dovuto alla reazione esotermica, le miscele di gas utilizzate sono in molti casi altamente diluite (> 90% di gas inerte) o con piccole quantità di catalizzatore al fine di limitare le conversioni e quindi l'innalzamento della temperatura nel reattore. I reattori contenevano quantità di catalizzatore di poche centinaia di milligrammi fino a diversi grammi con dimensioni delle particelle da diversi μm fino a 6 mm. In alcuni casi, la lunghezza del letto di catalizzatore è stata variata per le diverse campagne sperimentali. Tuttavia gli studi basati sulla misurazione della composizione del gas unica uscita insieme con la raccolta di informazioni sui profili di temperatura dei gas lungo l'asse del reattore permette comunque uno studio accettabile delle cinetiche di reazione.

4.2 Cinetica di WGS per lo schema di processo BIOSNG

La risoluzione delle equazioni differenziali agli elementi finiti ottimizzata rispetto alla massa di catalizzatore porta a conclusione che per ottenere un livello di conversione tale da raggiungere le condizioni di equilibrio per la reazione di WGS con un tenore in idrogeno di circa il 47%vol sul secco è necessaria una massa di catalizzatore di circa 500 grammi corrispondenti ad un profilo di composizioni verso il volume che è possibile identificarlo in figura 16:

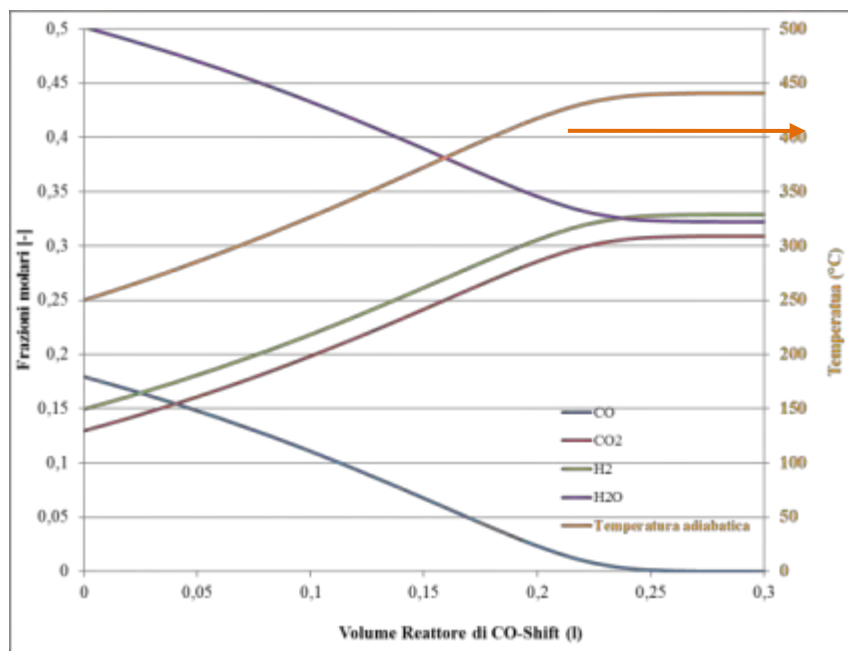


Figura 16. Andamento delle composizioni di syngas in funzione del volume del reattore
($T_0=250\text{ °C}$ – $P_0=1\text{ atm}$ – $500\text{ gr}_{\text{cataliz}}$)

La figura 16 mostra inoltre l'andamento della temperatura adiabatica di processo in funzione del volume; è possibile notare che, sebbene la reazione è esotermica, l'incremento di temperatura risulta contenuto e pertanto ammissibile nel processo in questione.

Tale andamento tiene conto di una cinetica di ossidazione del monossido di carbonio del tipo:

<p>Gómez- Barea &Leckner (Biba)</p>	$K = 2,78 \cdot e^{\frac{-12600}{RT}}$	$R_{WATER_SHIFT} = K \cdot \left(C_{CO} \cdot C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}{0,029 \cdot e^{\frac{4094}{T}}} \right) \text{ mol}/(m^3 \cdot s)$
--	--	---

Tale cinetica è stata scelta in quanto maggiormente rispondente alle condizioni operative del reattore in esame nonché alla tipologia di catalizzatore.

Il volume identificato in figura 16 rappresenta il volume di reattore completamente riempito di catalizzatore. Considerando un grado di vuoto di circa 0,5, corrispondente ad una densità di bulk di circa 1 kg/l, la velocità spaziale di gas ottenibile sarebbe pari a circa 1500 h⁻¹ in linea con i limiti di targa del catalizzatore scelto per il processo di riforma del monossido di carbonio in esame. Per tale condizione sarà quindi necessario un diametro di circa 1" lungo circa 1m in modo da far fronte sia ai volumi di reattore necessari per la WGS che al riempimento in esso della massa catalitica e per il contenimento delle velocità spaziali di gas attraverso il catalizzatore. Di seguito si riporta l'andamento delle composizioni di syngas in funzione della distanza assiale ottenibili dal reattore di wgs nelle condizioni operative succitate:

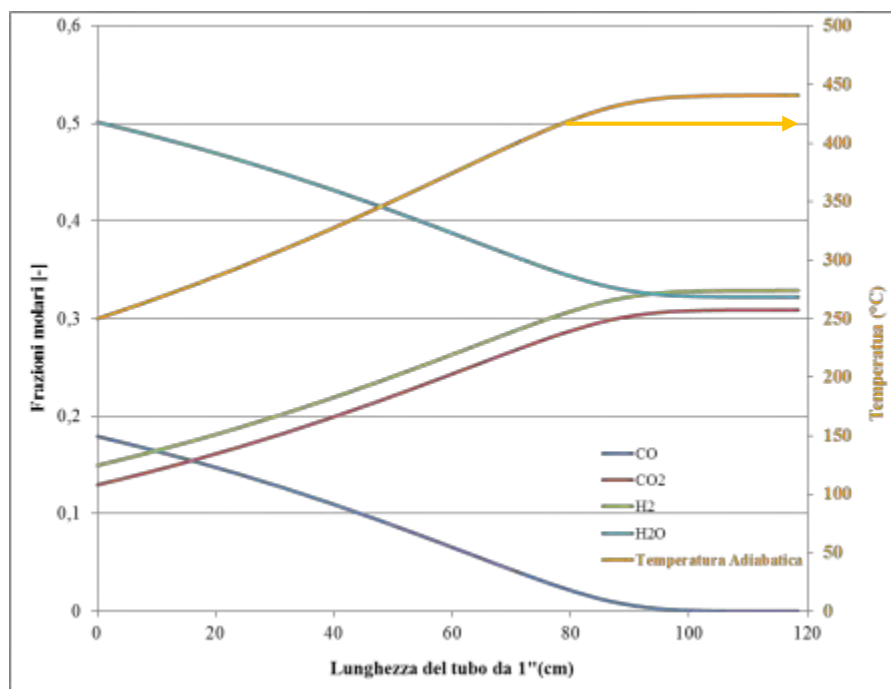


Figura 17. Andamento delle composizioni di syngas in funzione della distanza assiale del reattore
 (T₀=250 °C – P₀=1 atm – 500 g_{catalizz} – d = 1")

La figura 17 mostra il profilo delle composizioni ottenibile dallo stadio di riforma in esame. E' possibile notare che in tale stadio la composizione dell'idrogeno passa da circa 0,15 a 0,3 con un'efficienza chimica di conversione, valutata rispetto al reagente limitante, monossido di carbonio, superiore al 95%. Alla distanza di circa 1m dall'alimentazione le specie coinvolte nella reazione si trovano in condizioni prossime a quelle di equilibrio, inoltre la temperatura di uscita da tale stadio sarà pari a 400 °C.

Allo stadio di riforma segue la fase di condensazione dell'acqua in modo da consentire la compressione del syngas e ripristinare condizioni termodinamiche maggiormente favorevoli per lo stadio di metanazione. A tal fine sarà necessario sottrarre una potenza di circa 0,25 kWth alla corrente di syngas. Tale potenza potrebbe essere utilizzata, almeno parzialmente, per riscaldare il syngas in uscita dallo stadio di

compressione alla temperatura di 300 °C necessaria per l'attivazione delle masse catalitiche allo stadio di metanazione.

4.3 Cinetica di Metanazione per il reattore BIOSNG ENEA

In analogia a quanto riportato per lo stadio di CO-shift, utilizzando la cinetica [16] di seguito riportata e risolvendo le equazioni differenziali agli elementi finiti ottimizzati rispetto alla massa di catalizzatore è possibile ottenere un andamento delle composizioni in funzione del volume del reattore, per il primo stadio adiabatico come indicato in figura:

G65		$P_{tot}: 1$			Reattore tubolare	
Ni/Al ₂ O ₃	443-483	$P_{H_2}: 1 - P_{CO}$		$E_A=106$	Φ 10mm	[16]
0.35x0.42		$P_{CO} < 0.02$	$r_{CO_2} = \frac{k_2 \cdot P_{CO_2}}{(1 + 1270 \cdot P_{CO_2})}$		Nessuna influenza di CH ₄ e H ₂ O	
					Metanazione della CO ₂	

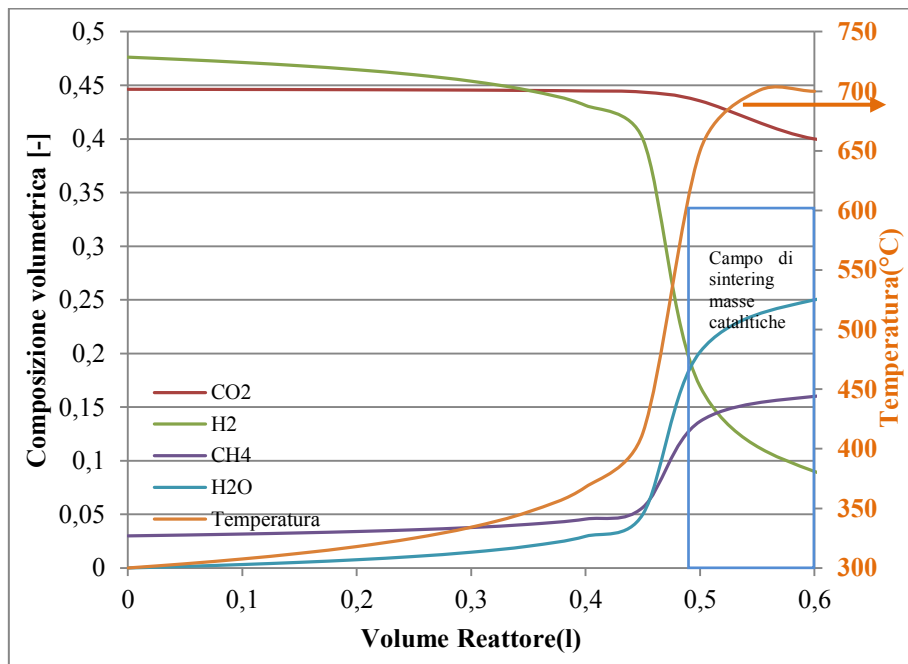


Figura 18. Andamento delle composizioni e temperature del syngas in funzione del volume di reattore – 100 g di catalizzatore Ni/Al₂O₃ 54%p – Pressione 30 bar

Il grafico di figura 18 mostra l'andamento della composizioni del syngas metanato in funzione del volume di reattore; tale diagramma è stato costruito minimizzando la massa di catalizzatore necessaria per l'ottenimento di condizioni operative prossime a quelle di equilibrio adiabatico. E' possibile notare che, alimentando circa 1,3 Nm³/h di syngas, per volumi di reattore pari a 0,6 litri è possibile ottenere una composizione di metano, su base umida, pari a circa il 20-25%vol, con una temperatura di processo pari a circa 700 °C, tuttavia, onde evitare fenomeni di sinterizzazione il reattore avrà un volume non superiore a 0,5 litri. In tale condizione, la composizione in metano ottenibile è del 18%, mentre la temperatura di 600 °C.

Fissando il diametro del tubo a 2" in modo da garantire la space velocity ottimale per il catalizzatore utilizzato che deve essere al massimo di 6000 h^{-1} , è possibile ottenere un profilo assiale di composizioni e temperature come di seguito mostrato:

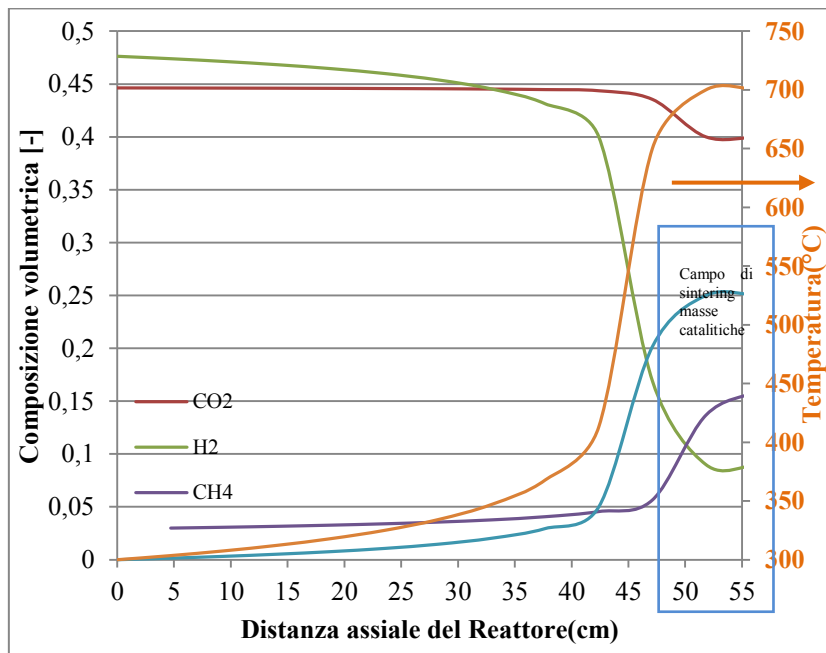


Figura 19. Andamento delle composizioni e temperature del syngas in funzione della distanza assiale del reattore – 100 g di catalizzatore Ni/Al₂O₃ 54%p – Pressione 30 bar –Reattore d_{int} 2" – 1° Stadio Abiatico

Il grafico di figura 19 mostra che, a distanza pari a circa 45 cm si ottiene la temperatura massima di esercizio pari a 600°C e pertanto accettabile per il catalizzatore. Come visto in precedenza, al primo stadio adiabatico ne segue un secondo, previa riduzione della temperatura fino al livello minimo per il quale risultino attivi i siti catalitici, quindi 300°C. In analogia al primo stadio adiabatico, di seguito sarà riportato l'andamento delle composizioni e temperature in funzione del volume di reattore:

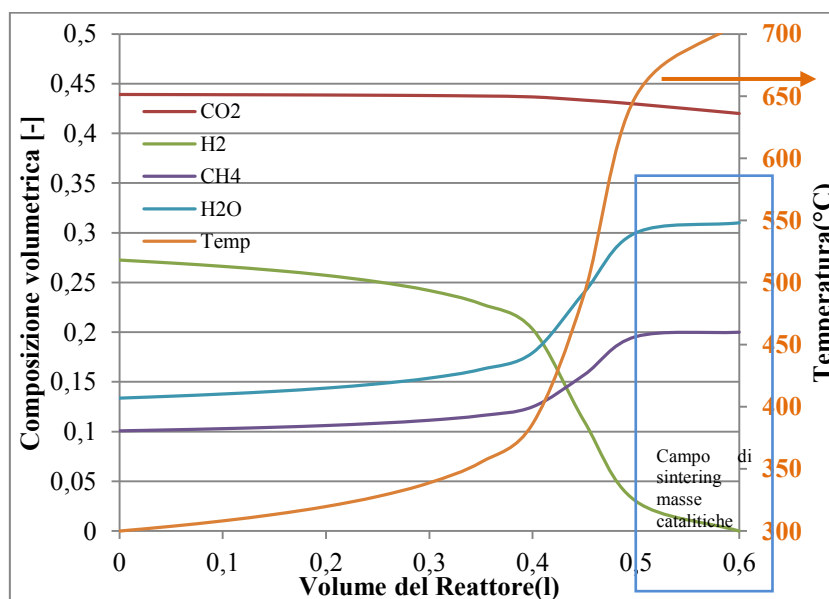


Figura 20. Andamento delle composizioni e temperature del syngas in funzione della distanza assiale del reattore – 100 g di catalizzatore Ni/Al₂O₃ 54%p – Pressione 30 bar –Reattore d_{int} 2" – 2° Stadio Abiatico

La figura 20 relativa alle composizioni del secondo stadio adiabatico in funzione del volume del reattore mostra che per volumi pari a circa 0.5l si raggiunge la temperatura prossima a 600°C. Al fine di verificare la distanza dal primo stadio adiabatico saranno riportati tali andamenti in termini di distanze assiali:

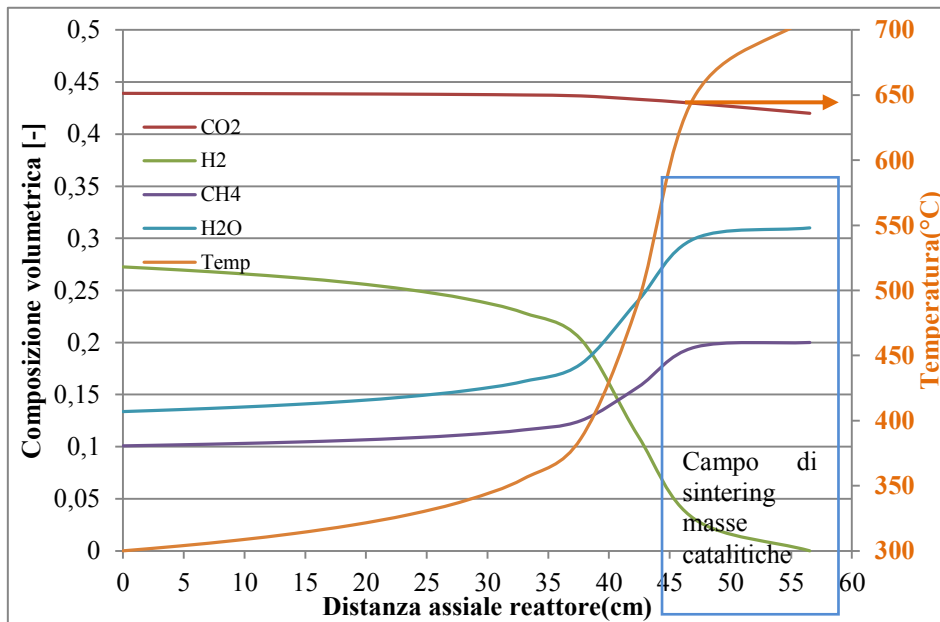


Figura 21. Andamento delle composizioni e temperature del syngas in funzione della distanza assiale del reattore – 100 g di catalizzatore Ni/Al₂O₃ 54%p – Pressione 30 bar –Reattore d_{int} 2" – 2° Stadio Abiatico

La Figura 21 mostra che per una distanza dalla sezione di raffreddamento del syngas pari a 50cm si raggiunge uno stato stazionario del processo a valori prossimi a quelli di equilibrio, nonostante però le temperatura di esercizio si innalzano a valori nettamente superiori a 600 °C, mentre il limite operativo è mostrato nella stessa figura ed è raggiunto per valori prossimi a 45 cm.

Volendo mettere a sistema i due stadi adiabatici, l'andamento della composizione in funzione della distanza assiale si ottiene l'andamento in figura 22, in cui si mostra che, al fine di ottenere una conversione ottimale in un doppio stadio adiabatico, con un raffreddamento interstadio, è necessario un reattore di lunghezza pari a 90 cm.

Chiaramente tale conversione potrebbe essere migliorata introducendo un ulteriore stadio, sebbene l'incremento in termini di resa in metano sia limitato a pochi punti percentuali.

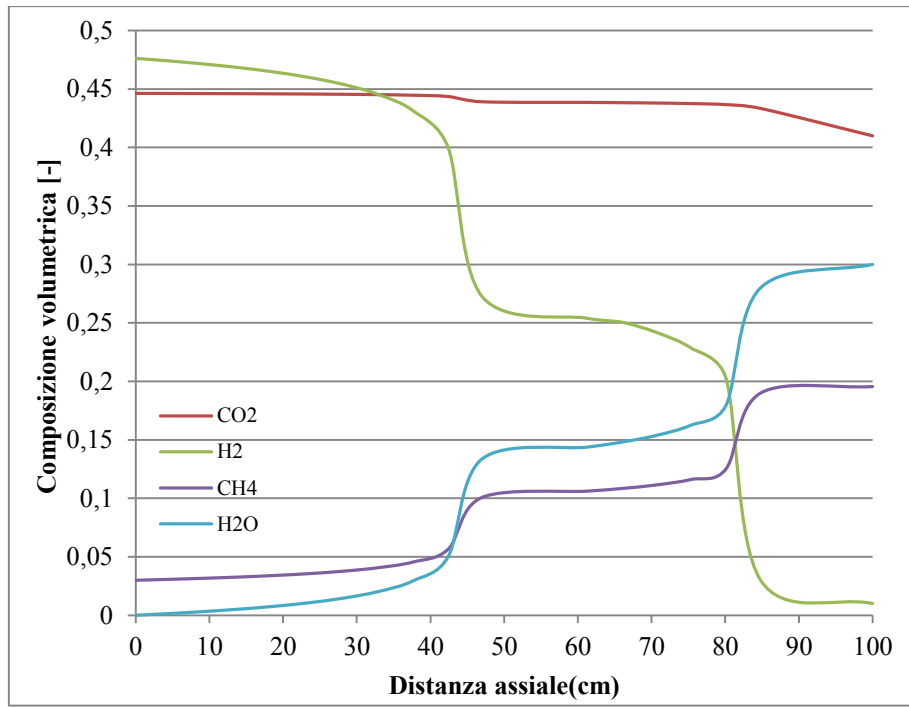


Figura 22. Andamento delle composizioni del syngas in funzione della distanza assiale del reattore – 200 g di catalizzatore Ni/Al₂O₃ 54%p – Pressione 30 bar –Reattore d_{int} 2”

5 Descrizione dell'impianto bench scale BIOSNG ENEA ed avvio alla fase sperimentale

Il sistema è stato sviluppato per la produzione di SNG mediante la reazione in fase eterogenea tra miscele di gas e di un catalizzatore commerciale a base di nichel all'interno di una camera di reazione.

A monte dell'impianto sono presenti i pacchi bombole di CO, H₂, CO₂, e CH₄ oltre all'azoto necessario per le operazioni di inertizzazione e riscaldamento dell'unità prototipale per il testing di catalizzatori di metanazione.

L'impianto di reazione è dotato di una parte centrale costituita da un tubo flangiato avente diametro di circa 2" e lungo 1m, all'interno del quale sono inserite in maniera simmetrica due piastre mobili forate che sono fissate su due perni filettati tramite dado e controdado, in modo da permettere la regolazione della posizione delle stesse lungo i perni stessi, a loro volta sono saldati ad un'estremità a due piastre fisse, anch'esse forate; tale sistema consente di poter regolare la massa catalitica e quindi la portata di syngas alimentabile al sistema di reazione. Sono stati realizzati inoltre degli elementi cilindrici modulari in modo da restringere le dimensioni radiali e verificare l'effetto catalitico anche in tale direzione.

L'impianto è stato realizzato utilizzando tubo da 5cm che, per le masse catalitiche da trattare e per i GSV in gioco, rappresenta una condizione di funzionamento reale, in modo da avere informazioni di processo necessarie per la scalabilità su "n" candele in parallelo in grado di sopperire alle diverse esigenze di processo.

Di seguito si riportano i range di syngas alimentabili al processo e di biometano in uscita dalla candela catalitica:

Tabella 16. Range operativi impianto di produzione del SNG

Alimentazione	Ingresso syngas	Uscita syngas
Monossido di carbonio	0-700 Scm ³ /s	0-300 g/h
Biossido di carbonio	0-600 Scm ³ /s	0-500 g/h
Idrogeno	0-2700 Scm ³ /s	0-80 g/h
Metano	0-100 Scm ³ /s	0-150 g/h
Azoto	0-12000 Scm ³ /s	0-5000 g/h
Calore da fornire in	0÷0,5 kW _{th}	0
Calore da sottrarre out	0	0÷1 kW _{th}

Sotto questa ipotesi la massima quantità di metano producibile dalla candela catalitica sarà pertanto pari a 160 g_{CH₄}/h (0,2-0,3 Sm³/h), mentre il carico termico necessario al riscaldamento della miscela di syngas può arrivare a circa 0,5 kW_{th}, viceversa, la formazione di vapore in uscita ed il calore fornito dalle reazioni di metanazione comporteranno la necessità di dover sottrarre calore al gas prodotto per un totale di circa 1 kW_{th}, come mostrato in tabella 16.

5.1 Camera di Reazione

La camera di reazione è composta da una sezione tubolare all'interno della quale sono poste piastre fisse e mobili al fine di garantire versatilità nell'utilizzo dell'impianto per quanto concerne le masse di catalizzatore impiegabili nel processo. Il diametro delle piastre mobili è minore rispetto a quello delle piastre fisse, poiché le prime devono avere la possibilità di scorrere nel tubo e quindi il loro diametro deve essere pari al diametro interno del tubo, mentre le piastre fisse devono bloccarsi all'ingresso del tubo, per cui il loro diametro deve essere pari a quello esterno del tubo. Il setto centrale rappresenta la sede della massa catalitica dove la tenuta è garantita dalle piastre mobili evitando che il gas fuoriesca dalla sede di reazione con conseguente perdita di efficienza per il processo.

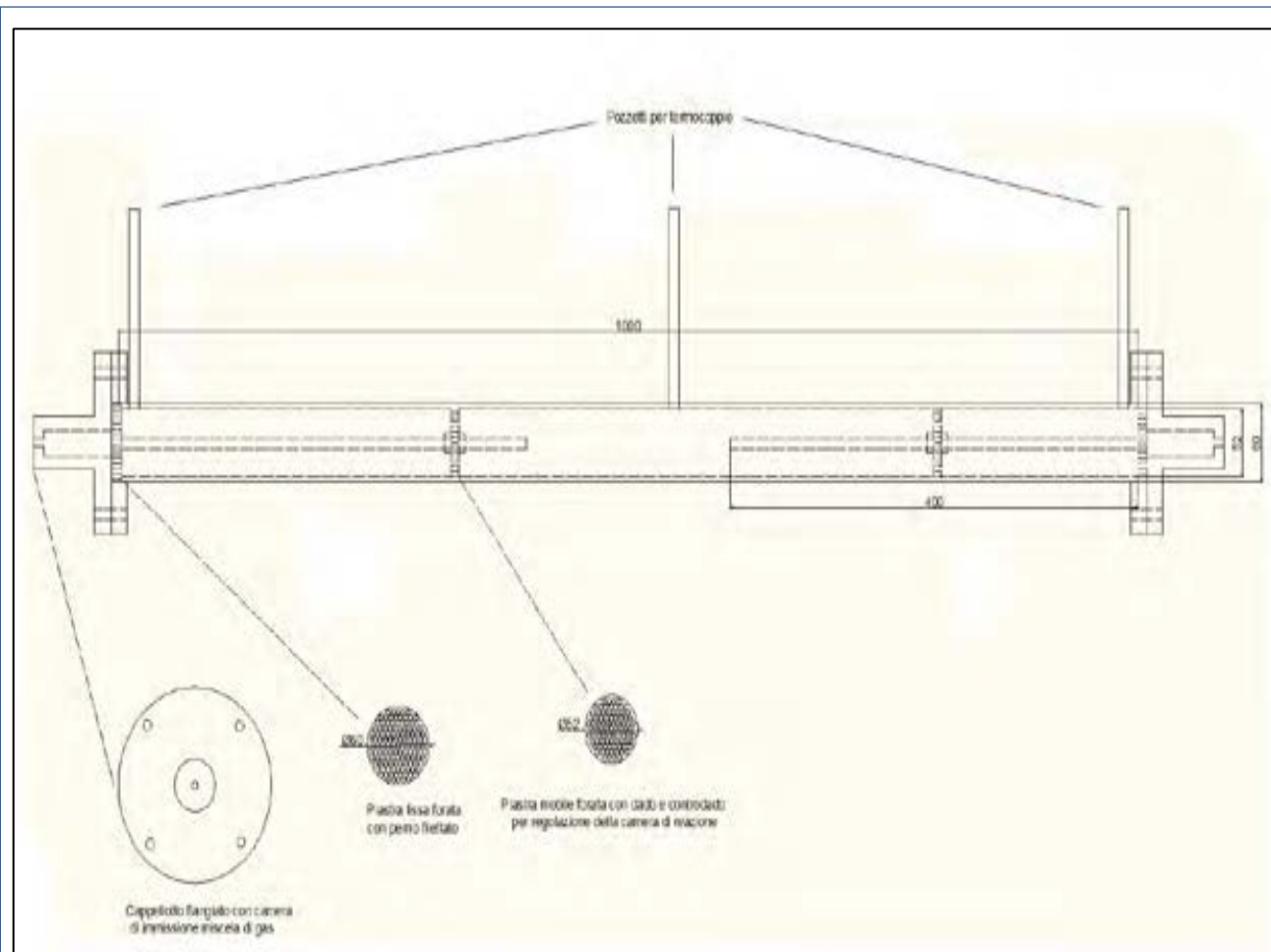


Figura 22. Disegno dell'impianto di reazione



Figura 23. Viste della camera di reazione as-built

Il sistema viene bloccato alle estremità da due cappellotti flangiati, ai quali sono collegate, mediante raccordi a compressione, le linee di ingresso ed uscita della miscela di gas. Sulla parte superiore dell'impianto sono saldati tre tronchetti necessari all'inserimento di pozzetti termometrici per il montaggio delle termocoppie nelle tre camere che compongono l'impianto, nello specifico la camera in cui entra il gas, quella in cui avviene la reazione con il catalizzatore e quella in cui il gas fuoriesce dall'impianto. Date le temperature raggiunte dalla miscela di gas presente all'interno dell'impianto, è stata prevista una coibentazione fissa per quanto riguarda la parte centrale ed una mobile alle estremità dello stesso, in quanto i cappellotti flangiati hanno la necessità di essere movimentati per le operazioni di carico/scarico delle masse catalitiche. La foratura delle piastre consente al gas di attraversare il tubo, senza però permettere al catalizzatore, presente nella camera centrale di reazione, di fuoriuscire dalla stessa. Di seguito si riporta il disegno as-built ed alcuni rilievi del reattore.

Il disegno di figura 22 mostra le caratteristiche geometriche e costruttive dell'impianto BIOSNG, mentre le figure 23 mostrano la sezione di riscaldamento, l'impianto con i 3 punti di prelievo gas e la candela catalitica che rappresenta la sezione attiva di reazione.

In figura 24 viene mostrato il P&I dell'impianto BIOSNG ENEA, che schematizza il sistema ed i suoi collegamenti; c'è da precisare che tutta la strumentazione ed i componenti a corredo dell'intero sistema sono stati realizzati in maniera conforme alla direttiva ATEX per aree con atmosfera esplosiva come sarà descritto nel paragrafo successivo.

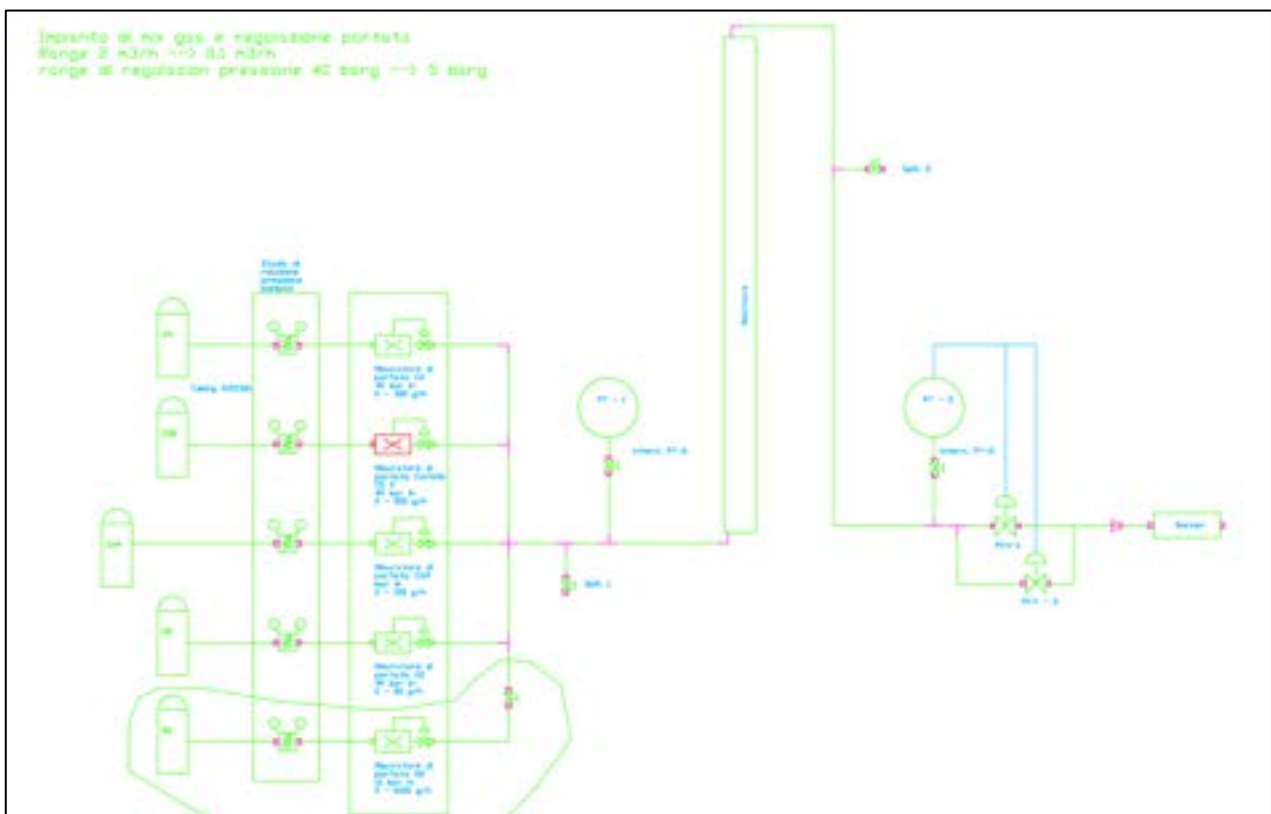


Figura 24. P&I Impianto per la produzione di SNG da syngas

All'uscita di ogni pacco bombole, è stato previsto un riduttore di pressione che abbia come pressione d'uscita proprio quella massima di esercizio del sistema. Stesso discorso per quanto concerne la regolazione dei singoli gas che costituiscono la miscela, per cui su ogni linea è prevista una valvola regolatrice di portata, il cui comando è di tipo elettropneumatico.

Per poter prevedere la regolazione della portata ai valori desiderati, è stata inserita su ogni linea un misuratore massico di portata, il quale restituisce il valore misurato ad un'unità di controllo, che interviene sul pilotaggio della valvola regolatrice, fino al raggiungimento della portata desiderata.

Le condizioni di processo hanno comportato la realizzazione di tale unità prototipale in acciaio AISI 316.

I gas in uscita dai singoli pacchi bombole, con i valori di portata desiderati, vengono convogliati in una camera di miscelazione e collegati all'unica linea che porta la miscela di gas verso l'impianto di reazione sulla quale sono installati:

- un misuratore di portata massica;
- una termocoppia per la misura della temperatura;
- un misuratore di pressione.

I valori misurati vengono inviati al sistema di controllo per poter monitorare i valori del gas all'ingresso dell'impianto di reazione.

Prima di entrare nell'impianto di reazione, la miscela di gas viene riscaldata, in modo da portare la temperatura della miscela di syngas al valore operativo per la reazione, con la possibilità di poter raggiungere i 500 °C, superiore alla temperatura necessaria per il processo di metanazione.

La miscela di syngas reagita attraversa un condensatore che ha lo scopo di raffreddare la miscela di gas e, dal controllo dell'acqua condensato si può pertanto risalire al grado di avanzamento delle reazioni di metanazione (oltre che dalle misure on line al GC).

Sul metano in uscita dallo scambiatore di calore vengono monitorati portata, temperatura e pressione, oltre alla composizione del gas; tali parametri convergono ad una unità centrale di controllo composta da un PLC ed un pannello HMI usato come interfaccia operatore. Il pannello ed il PLC sono programmati per poter prevedere il pilotaggio sia manuale che automatico delle valvole di regolazione di pressione e di portata, nonché la visualizzazione delle varie misure di temperatura, pressione e portata dei singoli strumenti presenti all'interno dell'unità prototipale.

5.2 Caratteristiche costruttive e funzionali della stazione di miscelazione BIOSNG ENEA

L'impianto risulta costituito da trasmettitori di temperatura e pressione, valvole di regolazione, Trasmettitori/Regolatori di portata e sistema di controllo per la gestione e conduzione di impianto. Tutte le parti dell'impianto sono assemblate su skid di dimensioni 550 L x 600 P x 800 H è realizzato in acciaio inox. Il sistema è reso mobile tramite ruote per un facile e comodo posizionamento come mostrato in figura 25, inoltre sullo skid sono presenti indicatori di pressione per la regolazione di mandata dalle bombole (figure 26-28):



Figura 25. Stazione di controllo BIOSNG

Il tubing è realizzato con tubazione in AISI 316 diam. 6 mm. I raccordi utilizzati sono del tipo a doppia ogiva in AISI 316 serie 6000 psi.

Sono stati previsti n. 2 punti di sampling del gas di processo, uno a monte della candela catalitica e uno a valle tramite valvola a spillo.

Il quadro di controllo monta al suo interno gli organi di sezionamento e protezione di tutte le utenze elettriche presenti sull'impianto, gli alimentatori, le barriere, le morsettiere di alimentazione e di segnale nonché l'unità di controllo PLC. Tali componenti sono sistemati su piastra di fondo. La carpenteria metallica marca ABB. Mod. SRN8630V dimensioni 800 x 600 x 300 anta trasparente è mostrata nelle figure 30-31:



Figura 26. Manometro gas inlet



Figura 27. Trasmettitori/regolatori portata gas



Figura 28. Valvole di regolazione pressione in uscita al condensatore



Figura 30. Quadro di Controllo



Figura 31. PLC Siemens S7-1200



Il quadro è assemblato in osservanza alle normative vigenti in ambito di sicurezza di quadri elettrici e installazioni di apparecchiature in bassa tensione e precisamente:

- CEI EN 60947-2 – Apparecchiatura a bassa tensione, Parte2 –Interruttori automatici.
- CEI EN 60947-3 – Apparecchiatura a bassa tensione, Parte3 –Interruttori di manovra, sezionatori.
- CEI EN 60947-4 – Apparecchiatura a bassa tensione, Parte4 –Contattori ed avviatori elettromeccanici.
- CEI EN 60439-1 – Apparecchiature assiemate di protezione e di manovra per bassa tensione (quadri BT).
- CEI 64-8 - Impianti elettrici utilizzatori in bassa tensione.
- CEI 17-43 - Metodo per la determinazione delle sovratemperature, mediante estrapolazione, per le apparecchiature assiemate di protezione e di manovra per bassa tensione (quadri BT).
- CEI 17-52 - Metodo per la determinazione della tenuta al cortocircuito mediante estrapolazione, per le apparecchiature assiemate di protezione e di manovra per bassa tensione (quadri BT).
- CEI 23 - Norme UNI Tabelle UNEL per le tipologie dei cavi elettrici e le modalità di posa.

Tutta la componentistica è marchiata CE ed è conforme agli standard.

Lista utenze da alimentare

- Ventole Interno Quadro
- Alimentatore PLC
- Alimentatore Strumentazione per:
 - N1 Barriera per Trasmettitori di Pressione
 - N6 Trasmettitori/Regolatori di Portata
 - N1 Barriera per Elettroposizionatori Valvole

Alimentatori

All'interno dell'armadio sono installati N2 alimentatori marca PHOENIX serie MINI-PS-100. La logica di gestione dell'impianto è affidata a un PLC S7-1200 marca Siemens dotato dei relativi moduli di I/O.

La supervisione dell'impianto, nonché la registrazione delle variabili di processo è affidata al software Winlog PRO.

Il sistema di controllo per la gestione dell'impianto implementa tutte le logiche di funzionamento e tutti i comandi e le relative segnalazioni. Inoltre è implementata la registrazione dei dati di processo e la visualizzazione degli stessi in real time su pc attraverso software di supervisione SCADA.

La tabella seguente riporta i numero dei segnali di input e output del sistema in questione.

Tabella 17. Segnali IN/OUT del sistema di controllo

Numero	Segnale	Tipo
5	Uscite analogiche 4-20 mA	-
7	Ingresso analogico 4-20 mA	Attivo/Passivo
6	Contatto in ingresso	senza tensione
8	Contatto in uscita	con tensione 24 Vcc

Oltre a sovrintendere a tutte le operazioni per la gestione dell'impianto in termini di sicurezza il sistema di controllo gestisce i vari Loop di regolazione di seguito riportati:

Regolazione Portata

Sono implementati N°5 Loop PID per la regolazione della portata massica dei seguenti gas:

CO	----->	0-300 g/h
CO ₂	----->	0-500 g/h
H ₂	----->	0-80 g/h
CH ₄	----->	0-150 g/h
N ₂	----->	0-5000 g/h

Il sistema SCADA implementato, permette l'immissione del set-point desiderato per ogni gas indicato e la lettura della portata istantanea e la storicizzazione del dato su DB residente sulla postazione SCADA.

L'utente potrà a posteriori riesaminare i dati di processo ed eseguire extract di dati.

Sono implementati N°1 Loop PID per la regolazione della pressione del mix di gas ottenuto in ingresso alla candela catalitica

Il sistema SCADA implementato, permette l'immissione del set-point di pressione desiderato.

La regolazione della pressione è ottenuta mediante la lettura della variabile di processo PT002 (pressione alla candela catalitica) e la conseguente azione di regolazione sulle due valvole regolatrici di pressione configurate in Split-Range.

Viene riportata anche la pressione PT-01, posta a monte della candela catalitica, a scopo di sicurezza e per la visualizzazione del delta P tra monte e valle della candela.

5.3 Software di Supervisione

Sulla pagina grafica dello SCADA è rappresentato il mimico di impianto con la visualizzazione della misura istantanea e la possibilità di interagire con i loop controller nel quale è possibile visualizzare lo stato dell'impianto con indicazione cromatica dei flussi.

Inoltre è possibile accedere ai trend storici delle variabili di processo. Il delta P sarà calcolato dal sistema di controllo per differenza tra le due misure di pressione monte valle della candela catalitica. Di seguito si riporta il sinottico dell’impianto BIOSNG:

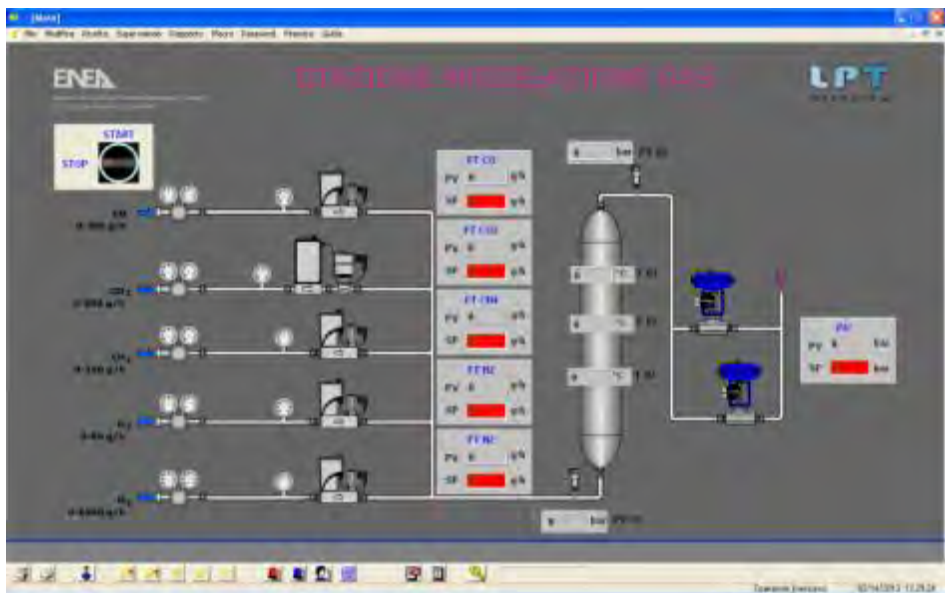


Figura 33. Sinottico impianto BIOSNG

Oltre alla visualizzazione dei trend, il software SCADA permette di generare report nei formati più comuni delle grandezze desiderate. In questo modo è possibile campionare ingressi e uscite e produrre dei file dati delle grandezze desiderate e della durata voluta.

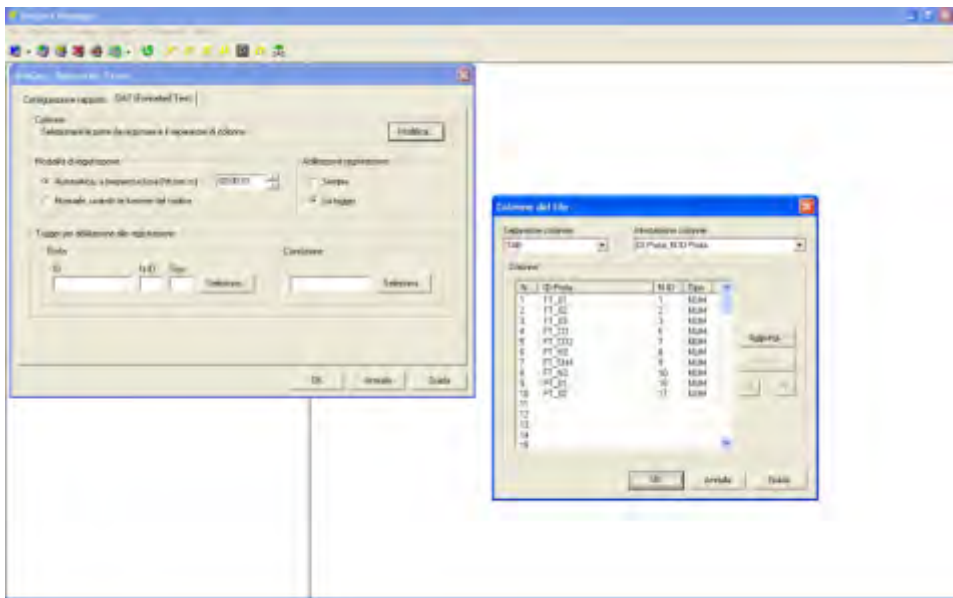


Figura 34. Schermata del Project Manager dell’impianto BIOSNG

Le pressioni di mandata dalle bombole vengono regolati dai riduttori di pressione a doppio stadio posti direttamente sulle bombole per poter impostare il range di pressioni di lavoro.

Tale range è compreso da 60 barg fino a 4 barg, la regolazione fine di pressione verrà eseguita dal sistema di regolazione posto sullo skid. Il range di lavoro effettivo, variazione della pressione statica di lavoro per la pressione, è compreso tra 40 barg e 5 barg, come risulta dall'allegato foglio di calcolo delle regolatrici di pressione PV-01A e PV01B

I thermal mass flow controller regoleranno i parametri di portata a seguito del set point immesso da operatore tramite il PC.

5.4 Normative di riferimento, caratteristiche di progetto e funzionali

Tutte le apparecchiature montate in campo ed i montaggi sono stati eseguiti in conformità con le normative vigenti e in osservanza delle certificazioni necessarie per la funzione che dovranno svolgere; inoltre tutti i componenti meccanici le parti fabbricate e installate per il montaggio sono state progettate e costruite in accordo ai seguenti standard:

- UNI Ente Nazionale Italiano di Unificazione
- ANSI American National Standardization Institute
- ASME American Society Mechanical Engineers
- DIN Deutscher Normenausschuss

Componenti elettrici, di controllo e di strumentazione, sono stati realizzati in accordo ai seguenti standard:

- NEMA National Electrical Manufacturers Association
- ISA Instrument Society of America
- IEC International Electrotechnical Commission
- CEI Comitato Elettrotecnico Italiano
- SI Sistema Internazionale

6 Conclusioni

La produzione di gas naturale sintetico rappresenta senz'altro una strada per la risoluzione dei problemi legati alla ridotta disponibilità ed ai costanti aumenti dei prezzi del gas naturale. Il processo preso in considerazione nell'ambito dell'AdP, parte dalla biomassa quale materia prima gassificabile, per produrre syngas di composizione idonea per il successivo stadio di metanazione, oggetto di interesse nella presente linea di attività.

La metanazione del syngas ha il grande vantaggio di produrre biometano conferendone così il pregio di poter essere immesso direttamente nella rete di distribuzione e vendita, senza dover affrontare alcun cambiamento infrastrutturale e relativi costi, di contro però questi processi comportano dei costi aggiuntivi che li rendono economicamente impattanti rispetto ai corrispettivi derivanti da fonte fossili.

Nell'ambito della presente annualità per la linea di attività relativa allo sviluppo di sistemi di clean-up e di upgrading di biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale è stato completato l'impianto per la produzione di gas naturale sintetico realizzato nella precedente annualità in particolare per quanto concerne la sezione di miscelazione dei gas, la strumentazione di comando e controllo e le logiche di funzionamento. Le analisi termodinamiche e cinetiche nonché valutazioni tecnico-impiantistiche sono state effettuate al fine di verificare parametri come purezza e produttività ottenibili con differenti configurazioni di processo ed hanno fornito utili indicazioni preliminari per la fattibilità industriale, nonché identificato delle condizioni operative rimediando in parte a quelli che possono essere i limiti legati al rapido innalzamento della temperatura e gettando le basi per la campagna sperimentazione in corso di svolgimento e che sarà conclusa nella prossima annualità.

Fissata la produttività in biometano, con un unico stadio di metanazione, l'utilizzo di un reattore di water gas shift WGS preliminare alla metanazione, può contribuire all'incremento nella purezza in metano, sebbene modesto, passando dal 65%vol. al 70-75% a seconda di come avviene l'assorbimento dell'anidride carbonica, se in un unico stadio o stadio doppio di rimozione; in quest'ultimo caso l'effetto complessivo è l'incremento del potere calorico del SNG da 24,5 a 25,5 MJ/Nm³.

In definitiva mediante il processo di produzione di gas naturale sintetico, ad un unico stadio di metanazione, in condizioni non isoterme, è possibile ottenere una produttività di circa 0,30-0,35 Nm³_{biometano}/Nm³_{syngas} con una purezza del 70-75%vol, valore che può essere suscettibile di variazioni qualora si necessiti di purezze superiori, per esempio, nel caso in cui si voglia utilizzare il gas per l'immissione in rete con i requisiti di qualità previsti dal codice Snam rete gas.

Tale impianto è stato sviluppato nell'ottica di voler riprodurre in un'unica candela catalitica le condizioni fluidodinamiche ottimali per il processo di metanazione al fine di poter scalare l'impianto su portate più elevate attraverso il parallelo di candele, in numero dipendente dalla portata di syngas da alimentare al processo. Le analisi termodinamiche e cinetiche hanno permesso inoltre di dimostrare la fattibilità del processo. La produzione di biocombustibili, quale il biometano, rappresenta un elemento essenziale per fronteggiare l'impatto nocivo delle emissioni, infatti la Commissione Europea, per diminuire ancora la percentuale di carbonio derivato dai carburanti fossili, ha previsto che dal 2011 si riduca progressivamente proprio la quantità di carbonio nei combustibili per autotrazione. L'utilizzo di biomasse locali per la produzione di biocombustibili finalizzati ad una mobilità sostenibile punta al perseguimento dell'obiettivo con una emissione quasi nulla di CO₂ nel pieno rispetto sia della Direttiva 2009/33/CE, che impone di considerare l'impatto energetico ed ambientale dei veicoli nel corso dell'intero ciclo di vita, sia dell'action plan del ministero dello sviluppo economico in merito allo sviluppo di elementi per l'utilizzo delle biomasse in sistemi a filiera corta in maniera tale da creare una reale sostenibilità ambientale.

Riferimenti bibliografici

- [1] Hunton Energy, 2009, www.huntonenergy.com;
- [2] Lackawanna Clean Energy, 2009, www.lackawannacleanenergy.com;
- [3] Power Holdings of Illinois LLC, 2009, www.powerholdingsllc.com;
- [4] Goteborg Energi, Sweden, Gothenburg Biomass Gasification Project, GoBiGas, 2009, www.goteborgenergi.se/English_Projects_GoBiGas__Gothenburg_Biomass_Gasification_Project_DXNI-9238273_.aspx;
- [5] Hedenskog, M., The GoBiGas project, in BioSNG 09 - International Conference on Advanced Biomass-to-SNG Technologies and their Market Implementation, Zurich, Switzerland, 2009, Goteborg Energi, SE;
- [6] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl and C. H. Christensen. Towards the computational design of solid catalysts. *Nature chemistry*, vol 1, 37-46, April 2009;
- [7] A.L. Kustov, A.M. Frey, K.E. Larsen, T. Johannessen, J.K. Nørskov, C.H. Christensen. CO methanation over supported bimetallic Ni-Fe catalysts: from computational studies towards catalyst optimization. *Applied Catalysis A: General* 320 (2007) 98-104;
- [8] T. Bligaard, J.K. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C.H. Christensen, and J. Sehested. The Brønsted-Evans-Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis* 224 (2004) 206-217;
- [9] Martin P. Andersson, Thomas Bligaard, Arkady Kustov, Kasper E. Larsen, Jeffrey Greeley, Tue Johannessen, Claus H. Christensen, Jens K. Nørskov. Toward computational screening in heterogeneous catalysis: Pareto-optimal methanation catalysts. *Journal of Catalysis* 239 (2006) 501-506;
- [10] Jens Sehested, Kasper Emil Larsen, Arkady L. Kustov, Anne Mette Frey, Tue Johannessen, Thomas Bligaard, Martin P. Andersson, Jens K. Nørskov, and Claus Hviid Christensen. Discovery of technical methanation catalysts based on computational screening. *Topics in Catalysis* Vol. 45, 1-4, August 2007;
- [11] Sughrue, E. L. and Bartholomew, C. H., Kinetics of carbon monoxide methanation on nickel monolithic catalysts, *Appl. Cat.* 2 (1982) 239;
- [12] Saletore, D. A. and Thomson, W. J., Methanation Reaction Rates for Recycle Reactor Compositions, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 16 (1977) 70;
- [13] Biloen, P. and Soong, Y., Transient Kinetic Study of Nickel Catalyzed Methanation: Final Report, University of Pittsburgh, 1986;
- [14] Keeler, C. and Colebrook, J., Kentucky NewGas Permit Development and Progress, in Gasification Technologies Conference, Colorado Springs, 2009, ConocoPhillips;
- [15] Hayes, R. E., Thomas, W. J., and Hayes, K. E., A study of the nickel-catalyzed methanation reaction, *J. Catal.* 92 (1985) 312;
- [16] Ho, S. V. and Harriott, P., The kinetics of methanation on nickel catalysts, *J. Catal.* 64 (1980) 272;
- [17] Akers, W. W. and White, R. R., Kinetics of Methane Synthesis, *Chem. Eng. Prog.* 44 (1948) 553.
- Schoubye, P., Methanation of CO on some Ni catalysts, *J. Catal.* 14 (1969) 238;
- [18] Kai, T., Furusaki, S., and Yamamoto, K., Methanation of Carbon Monoxide by a fluidized catalyst bed, *J. Chem. Eng. Jpn.* 17 (1984) 280;
- [19] Klose, J. and Baerns, M., Kinetics of the methanation of carbon monoxide on an alumina-supported nickel catalyst, *J. Catal.* 85 (1984) 105;

- [20] Chen, H. and Adesina, A. A., Kinetic modelling of methanation reaction over a Co-Mo/SiO₂ catalyst, J. Chem. Technol. Biotechnol. 60 (1994) 103;
- [21] Schoubye, P., Methanation of CO on a Ni catalyst, J. Catal. 18 (1970) 118;
- [22] Petrucci, D., Summary of Activities Coal-to-SNG and Coal-to-Chemicals, Technical report, US Department of Energy (DoE), 2009;
- [23] Herwijnen, T.V., Van Doesburg, H., and de Jong, W.A., J.Catal. 28 (1973) 391.

Acronimi

SNG	Synthetic Natural Gas
IGCC	Integrated gasification combined cycle
DFT	Density functional theory
EF	Entrained flow
CFB	Circulating Fluidized Bed
LH	Langmuir-Hinshelwood
PFR	Plug flow reactor
PSI/CTU	Paul Scherrer Institute/Conzepte Technik Umwelt AG (Winterthur)
FICFB	Fast internally Circulating Fluidized Bed
BET	Brunauer, Emmett and Teller
GVS	Gas velocity space

Allegati

Allegato I: Componenti Strumentali d'impianto

Riduttori di pressione

Descrizione	Q.tà
<p>RIDUTTORE DI PRESSIONE Mod. tescom 44-18 modello: 44-1811-24 pressione ingresso: 6000 psig pressione uscita: 50÷1500 psig corpo: ottone tenute: ptfe sede: ptfe connessioni: 1/4" nptf (2 in + 2 out) cv 0.06</p> <p>completo di: manometro a tubo bourdon inox mex3d50b35 manometro: bourdon-haenni esecuzione: ip65 materiale custodia: aisi304 materiale parti bagnate: aisi316l* diametro nominale: 63 mm attacco al processo: 1/4" nptm radiale campo scala: 0....250 barg; precisione: +/-1,6% completo di rear blow out disc *in accordo alle norme nace mr0175</p> <p>manometro a tubo bourdon inox mex3d50b33 manometro: bourdon-haenni esecuzione: ip65 materiale custodia: aisi304 materiale parti bagnate: aisi316l* diametro nominale: 63 mm attacco al processo: 1/4" nptm radiale campo scala: 0...160 barg precisione: +/-1,6% completo di blow out disc -*in accordo alle norme nace mr0175 -conformi alla direttiva atex 94/9ce per materiale non elettrico da installare in zone 1 / 2 / 21 / 22.</p>	<p>5</p>

Descrizione	Q.tà
<p>RIDUTTORE DI PRESSIONE TESCOM 44-22 MODELLO: 44-2210-241 pressione ingresso: 241 bar max pressione uscita: 0.1÷1.7 barg corpo: ottone membrana: aisi 316 tenute: ptfe sede: ptfe connessioni: 1/4" nptf (2 in + 2 out) cv 0.06</p> <p>completo di: manometro a tubo bourdon inox mex3d50b29 manometro: bourdon-haenni</p>	<p>1</p>

esecuzione: ip65
 materiale custodia: aisi304
 materiale parti bagnate: aisi316l*
 diametro nominale: 63 mm
 attacco al processo: 1/4" nptm radiale
 campo scala: 0...60 barg
 precisione: +/-1,6%
 completo di rear blow out disc
 *in accordo alle norme nace mr0175

manometro a tubo bourdon inox **mex3d50b19**
 manometro: bourdon-haenni
 esecuzione: ip65
 materiale custodia: aisi304
 materiale parti bagnate: aisi316l*
 diametro nominale: 63 mm
 attacco al processo: 1/4" nptm radiale
 campo scala: 0...4 barg
 precisione: +/-1,6%
 completo di blow out disc
 -*in accordo alle norme nace mr0175
 -conformi alla direttiva atex 94/9 ce per materiale non elettrico da installare in zone 1 / 2 / 21 / 22.

Valvole

Descrizione	Q.tà
<p>VALVOLA PER BASSE PORTATE</p> <p>Valvola a microflusso Tipo 3510 Via dritta; Ingresso valvola 1/4"; PN 63; Corpo acciaio inox 1.4571 / A 316 Ti / UNS S 31635; Interni filettati NPT; Pacco premistoppa composto PTFE-carbone, registrabile; Kvs 0,0010 / Cv 0,0012; Caratteristica lineare; Seggio e otturatore CrNiMo / CrNiMo; Corsa nominale 7,5 mm; Otturatore con tenuta metallica (Classe IV) Var-ID: 3601401</p> <p>Completa di:</p> <p>Attuatore pneumatico Tipo 3277 Corsa operativa 7,5 mm; Tipo 3277-5, superficie della membrana 120 cm²; Materiale della membrana NBR; Campo segnale di comando 0,2...1,0 bar; Forza molle: asta attuatore in uscita; Adatto per montaggio su valvola a microflusso 3510 SAMSON, corsa 7,5 mm; Campo operativo 0,4...0,8 bar, alimentazione max.. 2,5 bar (in entrata) bzw. max. 4 bar (in uscita) Var-ID: 1091793</p> <p>Posizionatore Tipo 3760 II 2 G EEx ia IIC T6 ATEX; Attacco pneumatico 1/8 - 27 NPT; Attacco elettrico: pressacavo M 20 x 1,5 blu (plastica); Modulo i/p Tipo 6109; Variabile di riferimento 4...20 mA Var-ID: 1008201 *** SPLIT-RANGE 0 - 50 % ***</p>	<p>1</p>

<p>Kit di montaggio per Tipo 3760 Costituito da; Elementi di fissaggio per montaggio diretto su Tipo 3277-5/2780-2, 120 cm² (1400-6898); Piastra di commutazione; Molla di misura 1 (1400-6892); Manometro per uscita (1400-6900); Direzione dell'azione aumento / aumento Var-ID: 1065160</p>	
--	--

Descrizione	Q.tà
<p>VALVOLA PER ALTE PORTATE</p> <p>Valvola a microflusso Tipo 3510 Via diritta; Ingresso valvola 1/4"; PN 63; Corpo acciaio inox 1.4571 / A 316 Ti / UNS S 31635; Interni filettati NPT; Pacco premistoppa composto PTFE-carbone, registrabile; Kvs 0,025 / Cv 0,030; Caratteristica equipercentuale; Seggio e otturatore CrNiMo / CrNiMo; Corsa nominale 7,5 mm; Otturatore con tenuta metallica (Classe IV) Var-ID: 3601418</p> <p>Completa di:</p> <p>Attuatore pneumatico Tipo 3277 Corsa operativa 7,5 mm; Tipo 3277-5, superficie della membrana 120 cm²; Materiale della membrana NBR; Campo segnale di comando 0,2...1,0 bar; Forza molle: asta attuatore in uscita; Adatto per montaggio su valvola a microflusso 3510 SAMSON, corsa 7,5 mm; Campo operativo 0,4...0,8 bar, alimentazione max.. 2,5 bar (in entrata) bzw. max. 4 bar (in uscita) Var-ID: 1091793</p> <p>Posizionatore Tipo 3760 II 2 G EEx ia IIC T6 ATEX; Attacco pneumatico 1/8 - 27 NPT; Attacco elettrico: pressacavo M 20 x 1,5 blu (plastica); Modulo i/p Tipo 6109; Variabile di riferimento 4...20 mA Var-ID: 1008201 *** SPLIT-RANGE 50 - 100 % ***</p> <p>Kit di montaggio per Tipo 3760 Costituito da; Elementi di fissaggio per montaggio diretto su Tipo 3277-5/2780-2, 120 cm² (1400-6898); Piastra di commutazione; Molla di misura 1 (1400-6892); Manometro per uscita (1400-6900); Direzione dell'azione aumento / aumento Var-ID: 1065160</p>	<p style="text-align: center;">1</p>

Trasmettitori di pressione

Descrizione	Q.tà
TRASMETTITORE DI PRESSIONE Mod. bourdon-haenni cod. y91333b27r trasmettitore di pressione: a sicurezza intrinseca alimentazione: 11...28 vdc uscita: 4...20 ma accuratezza: 0.2% tipica max.0.3% attacco al processo: 1/2" gasm connessione elettrica: din 43650 campo di misura: 0...40 barg sovrappressione: 110 bar (200 bar rottura) materiale parti bagnate: aisi316l (tenuta interna in nbr) sensore tipo: ceramico protezione: ip 65 campo di temperatura: -25÷+100 °c fluido di processo note: omologazioni lcie eexia iic t5/t6 atex	2

Trasmettitori/Regolatori di portata

Descrizione	Q.tà
REGOLATORE DI PORTATA: DIGITALE IN-FLOW BRONKHORST HI-TEC MODELLO: F-201CI-5K0-AGD-33-V Fluido: CO Temperatura: 20°C Press. Ingresso: 30...45 Bar g * Press. Uscita: 15...40 Bar g Press. Max.: 64 Bar Portata: 6...300 g/h Segnale uscita: 4 - 20 mA Setpoint: 4 - 20 mA Alimentazione: 15.. 24 vcc Guarnizioni: viton Otturatore: viton Valvola regolaz.: incorporata Accuratezza: +/-0.5% v.l. +/-0.1%f.s. Ripetibilita': +/-0.2% v.l. Connessioni: 6 mm a compressione Parti a contatto: AISI316 Uscita digitale rs232 Completo di certificato di taratura con rif. Metrologica Tracciabile nmi * max deltaP = 30 Bar Protezione IP65 Certificato ATEX II 3G EExn	1

Descrizione	Q.tà
<p>MISURATORE - REGOLATORE AD EFFETTO CORIOLIS MINI-CORIFLOW MODELLO: M14+C5I-AGD-33-K Fluido: CO2 Pressione in ingresso: 30...45 Bar g * Pressione in uscita: 5...40 Bar g Pressione max.: 100 Bar Temperatura: 20°C Campo dimisura: 20...1000 gr/h Elettronica: incorporata Esecuzione: IP65 ATEX Cat.3, Zone 2 Alimentazione: 15...24 vdc Connessioni elettriche: connettore circolare 8 pin amphenol Connessioni al processo: 6 mm a compressione Parti a contatto: AISI 316l Precisione: 0.5% v.l.+ stabilità di zero Ripetibilità: 0.1% v.l. Uscita: 4-20 mA Uscita: rs 232 Incluso software flowdde, flowviewe flowplot Incluso supporto antivibrazione (mass block - 2 Kg) [240x40x30 mm] * max deltaP = 40 Bar Completo di certificato di taratura con rif. Metrologica Tracciabile nmi</p>	<p>1</p>

Descrizione	Q.tà
<p>REGOLATORE DI PORTATA: DIGITALE IN-FLOW BRONKHORST HI-TEC MODELLO: F-201CI-20K-AGD-33-V Fluido: H2 Temperatura: 20°C Press. Ingresso: 30...45 Bar g * Press. Uscita: 15...40 Bar g Press. Max.: 64 Bar Portata: 1,6...80 g/h Segnale uscita: 4 - 20 mA Setpoint: 4 - 20 mA Alimentazione: 15.. 24 Vcc Guarnizioni: viton Otturatore: viton Valvola regolaz.: incorporata Accuratezza: +/-0.5% v.l. +/-0.1%f.s. Ripetibilità: +/-0.2% v.l. Connessioni: 6 mm a compressione Parti a contatto: AISI316 Uscita digitale rs232 Completo di certificato di taratura con rif. Metrologica Tracciabile nmi * max deltaP = 30 Bar PROTEZIONE IP65 CERTIFICATO ATEX II 3G EExn</p>	<p>1</p>

Descrizione	Q.tà
<p>REGOLATORE DI PORTATA: DIGITALE IN-FLOW BRONKHORST HI-TEC MODELLO: F-201CI-5K0-AGD-33-V Fluido: CH4 Temperatura: 20°C Press. Ingresso: 30...45 Bar g * Press. Uscita: 15...40 Bar g Press. Max.: 64 Bar Portata: 3...150 g/h Segnale uscita: 4 - 20 mA Setpoint: 4 - 20 ma Alimentazione: 15.. 24 Vcc Guarnizioni: viton Otturatore: viton Valvola regolaz.: incorporata Accuratezza: +/-0.5% v.l. +/-0.1%f.s. Ripetibilita': +/-0.2% v.l. Connessioni: 6 mm a compressione Parti a contatto: AISI316 Uscita digitale rs232 Completo di certificato di taratura con rif. Metrologica Tracciabile NMI * max deltaP = 30 Bar PROTEZIONE IP65 CERTIFICATO ATEX II 3G EExn</p>	<p>1</p>

Descrizione	Q.tà
<p>REGOLATORE DI PORTATA: DIGITALE IN-FLOW BRONKHORST HI-TEC MODELLO: F-201AI-50K-AGD-33-V Fluido: N2 Temperatura: 20°C Press. Ingresso: 4...6 Bar (g) Press. Uscita: 0...2 Bar (g) Press. Max.: 64 Bar Portata: 100...5000 gr/h Segnale uscita: 4 - 20 mA Setpoint: 4 - 20 mA Alimentazione: 15.. 24 Vcc Guarnizioni: viton Otturatore: viton Valvola regolaz.: incorporata n.c. Accuratezza: +/- 0,8% v.l. +/- 0,2% f.s. Ripetibilita': +/-0.2% v.l. Connessioni: 6 mm a compressione Parti a contatto: AISI316 Uscita digitale rs232 completo di certificato di taratura con rif. metrologica tracciabile NMI * max deltaP = 4 Bar PROTEZIONE IP65 CERTIFICATO ATEX II 3G EExn</p>	<p>1</p>

Descrizione	Q.tà
<p>REGOLATORE DI PORTATA: DIGITALE IN-FLOW BRONKHORST HI-TEC Modello: F-112AI-M10-AGD-44-V Fluido: Syngas* Pressione ingresso: 6 Barg Pressione uscita: 0 Bar g Temperatura: 20°C Portata: 100...5000 gr/h Segnale uscita: 4...20 mA + RS232 Alimentazione: 15...24 Vcc Grado di protezione: IP65 Precisione e linearità: +/-0.5% V.L. +/-0.1%F.S. Ripetibilità: +/-0.2% v.l. Guarnizioni: VITON Parti a contatto: AISI 316 Connessioni: 12 mm A COMPRESSIONE USCITA DIGITALE RS232 INCLUSO SOFTWARE FLOWDDE, FLOWVIEWE FLOWPLOT * MIX (50%CO+ 40%H2 + 5%CH4 + 5%CO2) completo di certificato di taratura con rif. metrologica tracciabile NMI CERTIFICATO ATEX II 3G EExn</p>	1

Termoelementi

Descrizione	Q.tà
<p>TERMOCOPPIA TIPO K</p>	5

Alimentatore

Descrizione	Q.tà
<p>ALIMENTATORE PHOENIX Contact Modello MINI-PS-100-240AC/24DC/4 Alimentatore sottile per l'impiego universale nella classe di potenza fino a 100 Watt. L'ingresso a range esteso da 85 V AC ... 264 V AC e/o 90 V DC ... 350 V DC e una riserva di potenza integrata, il POWER BOOST, garantiscono un funzionamento sicuro con tutte le comuni reti AC e DC. Nelle reti instabili, Mini Power mette a disposizione in caso di interruzioni di rete per oltre 20 ms costantemente l'intera potenza in uscita. Il monitoraggio preventivo è affidato ad una segnalazione professionale. Mini Power dispone di omologazioni internazionali come UL 60950 per dispositivi informativi e UL 508 per dispositivi di regolazione industriale. Caratteristiche Dati d'ingresso: Tensione d'ingresso nominale: 100 V AC ... 240 V AC Campo delle tensioni d'ingresso AC: 85 V AC ... 264 V AC 45 Hz ... 65 Hz Campo delle tensioni d'ingresso DC: 90 V DC ... 350 V DC Corrente assorbita (a carico nominale): 0,8 A (230 V AC) Impulso corrente di inserzione: < 15 A (tip.) Tempo di copertura guasto sulla rete: > 100 ms (230 V AC) Fusibile d'ingresso: 3,15 A (ritardato, interno)</p>	2

<p>Dati d'uscita: Tensione di uscita nominale: 24 V DC ± 1 % Regolazione tensione di uscita: 22,5 V DC ... 28,5 V DC (> 24 V potenza costante) Corrente d'uscita: 4 A (-25 °C ... 60 °C) Corrente d'uscita: 5 A (con POWER BOOST, -25 °C... 40 °C in modo permanente)</p> <p>Dati generali: Larghezza: 67,5 mm Altezza: 99 mm Profondità: 107 mm Peso netto: 0,4 kg Indicazione tensione di esercizio: LED verde</p>	
---	--

Barriere Ex

Descrizione	Q.tà
<p>RIPETITORE ALIMENTATORE PER ZONA EX DOPPIO CANALE PRELECTRONICS Modello 5104B B2B</p> <p>Barriera ed alimentazione, separazione galvanica per trasmettitori a 2 fili.</p> <p>Caratteristiche Alimentazione universale 21,6...253 VAC 50...60 Hz 19,2...300 VDC</p> <p>Alimentazione ausiliaria: Alimentazione su loop (pin 44...42 e 54...52) 28...17,1 VDC / 0...20 mA Dimensioni (AxLxP) 109 x 23,5 x 130 mm Grado di protezione . IP20 Ingresso in corrente: Campo di misura: 0...20 mA Campo di misura minimo:16 mA Ingresso in tensione: Campo di misura:0...10 VDC Campo di misura minimo:8 VDC Uscita in corrente e 4...20 mA a 2 fili: Campo di segnale (span) : 0...20 mA Campo di segnale minimo (span) : 16 mA Alimentazione max. loop : 29 VDC Uscita in tensione: Campo di segnale (span) : 0...1 VDC / 0...10 VDC Campo di segnale minimo (span) :0,8 VDC / 8 VDC Approvazione EEx / I.S.: DEMKO 99ATEX126013:II (1) G D [EEx ia] IIC Applicabile per zona:0, 1, 2, 20, 21o 22</p>	1
Descrizione	Q.tà
<p>DRIVER ANALOGICO PER ZONA EX DOPPIO CANALE PRELECTRONICS Modello 5105B B2B</p> <p>Barriera a separazione galvanica per segnali in corrente verso convertitori I/P e indicatori in zona pericolosa.</p> <p>Caratteristiche Alimentazione universale 21,6...253 VAC 50...60 Hz</p>	1

<p>19,2...300 VDC Dimensioni (AxLxP) 109 x 23,5 x 130 mm Grado di protezione . IP20 Ingresso in corrente: Campo di misura: 0...20 mA Campo di misura minimo:16 mA Ingresso in tensione: Campo di misura:0...10 VDC Campo di misura minimo:8 VDC Uscita in corrente e 4...20 mA a 2 fili: Campo di segnale (span) : 0...20 mA Campo di segnale minimo (span) : 16 mA Alimentazione max. loop : 29 VDC Uscita in tensione: Campo di segnale (span) : 0...1 VDC / 0...10 VDC Campo di segnale minimo (span) :0,8 VDC / 8 VDC Approvazione EEx / I.S.: DEMKO 99ATEX126013:II (1) G D [EEx ia] IIC Applicabile per zona:0, 1, 2, 20, 21o 22</p>	
--	--

Sistema di controllo PLC e logiche di gestione

Descrizione	Q.tà
SIEMENS SIMATIC S7-1200 CPU 1214C DC/DC/DC Cod. 6ES7214-1AE30-0XB0	1
SIMATIC S7-1200, SM 1231, 8 AI, +/-10V, +/-5V, +/-2.5V, OPPURE 0-20 MA 12 BIT+SEGNO OPPURE (13 BIT ADC) Cod. 6ES7231-4HF30-0XB0	1
SIEMENS SIMATIC S7-1200, UNITA' DI INGRESSI ANALOGICI, SM 1231 TC, 8 AI TERMOCOPPIE Cod. 6ES7231-5QF30-0XB0	1
SIEMENS SIMATIC S7-1200, SM 1232, 4 AO, +/-10V, RISOL. 14 BIT, OPPURE 0-20 MA, RISOL.13 BIT Cod. 6ES7232-4HD30-0XB0	2

Software Supervisione - SCADA

Descrizione	Q.tà
<p>Winlog Pro Software real-time di supervisione SCADA per la supervisione di impianti industriali e civili.</p> <p>Licenza di sviluppo W-E/S-USB+ (64 tag) su USB Ambiente di sviluppo integrato Ampia libreria di driver e un'interfaccia OPC client per la comunicazione con la maggior parte della strumentazione elettronica (PLC, regolatori, azionamenti, moduli di acquisizione dati); Possibilità di generare file storici in formato standard (DBF, CSV) e il supporto ODBC (SQL) interfacciabili con le principali applicazioni di Windows (Excel, Access, ...)</p>	1

Allegato II: Caratteristiche ed utilizzo catalizzatore di SNG

Scheda tecnica Catalizzatore BF-9730_G1-85_T5x5



BASF
The Chemical Company

Product Data Sheet

Catalyst G1-85 T5x5

High Performance SNG Catalyst

BASF catalyst G1-85 is a high nickel oxide containing catalyst on a temperature resistant carrier. The catalyst is suitable for methanation of synthesis gas received from coal or biomass gasification to produce Substitute Natural Gas (SNG).

Following the purification units of the raw syngas feed of coal or biomass gasification units, the G1-85 catalyst is used in the multistage methanation to SNG. Other applications include methanation of CO₂ or methanation of CO/CO₂ containing process offgases.

In the methanation, the catalyst is typically operated in the temperature range of 230 to 510°C or in high temperature processes even up to 650°C. Typically, pressures of 20-80 bar are applied.

The catalyst life depends on the purity of the feed. Sulfur and chlorine are the most frequent catalyst poisons. Under normal conditions, lifetimes of more than 4 years can be achieved.

BASF methanation catalyst features high activity combined with excellent thermal and mechanical stability.

Typical Properties

Chemical	
Ni, wt%	Approx. 54
Al ₂ O ₃ , wt %	Approx. 20
Physical	
Geometry	5x5 mm tablets
Color	Grey-black
Crush Strength, N	> 80 (side wall)
Attrition wt%	Max. 2
Bulk Density, g cm ³	1.05

Packaging

- 110 kg in 120 liter steel drums with PE inliner

Shipping Point

- Ludwigshafen, Germany
- Erie, USA