

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

***Relazione per la prova finale:
Analisi di sicurezza e identificazione delle possibili fonti di rischio
per un impianto di produzione di idrogeno da biogas tramite
reforming elettrificato***

Tutor universitario: Prof. Paolo Mocellin

Co-tutor: Dr. Diego Maporti

Laureando: *Matteo Signorato*

Padova, 06/11/2023

- Indagine di una modalità alternativa per condurre la reazione di *steam methane reforming* nell'ambito della produzione decentralizzata di idrogeno da biogas (piccola scala).
- Esecuzione di un'**analisi preliminare di sicurezza** attraverso la **tecnica HAZOP** (Hazard and Operability Analysis).
- Identificazione delle **deviazioni critiche** dall'intenzione progettuale.
- Discussione di alcune **misure di mitigazione** degli scenari di rischio emersi.

Reazioni **desiderate**

Reazione di steam-methane Reforming (SMR)



$T = 750\text{-}1000^\circ\text{C}$; Low pressure; $\Delta H_{298} = +206 \text{ kJ mol}^{-1}$

Reazione di dry-reforming



$T = 800\text{-}1000^\circ\text{C}$; Low pressure; $\Delta H_{298} = +247 \text{ kJ mol}^{-1}$

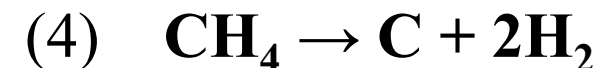
Reazione di water-gas shift



Low temperature; Low pressure; $\Delta H_{298} = -41 \text{ kJ mol}^{-1}$

Reazioni **indesiderate**

Reazione di pirolisi del metano



Reazione (equilibrio) di Boudouard



In un reattore elettrificato il meccanismo di produzione e trasmissione del calore è differente rispetto ai reattori convenzionali (*fuel-fired*)

Riscaldamento per effetto Joule

- Filo metallico (lega in Fe-Cr-Al) collegato a due elettrodi;
- Attuazione di una differenza di potenziale ai capi del filo metallico;
- L'energia elettrica che percorre il filo, causa resistenze interne, viene trasformata in energia termica.

Vantaggi

- Dimensioni molto ridotte del reattore;
- Conversioni maggiori (95%);
- Emissioni di CO₂ ridotte.

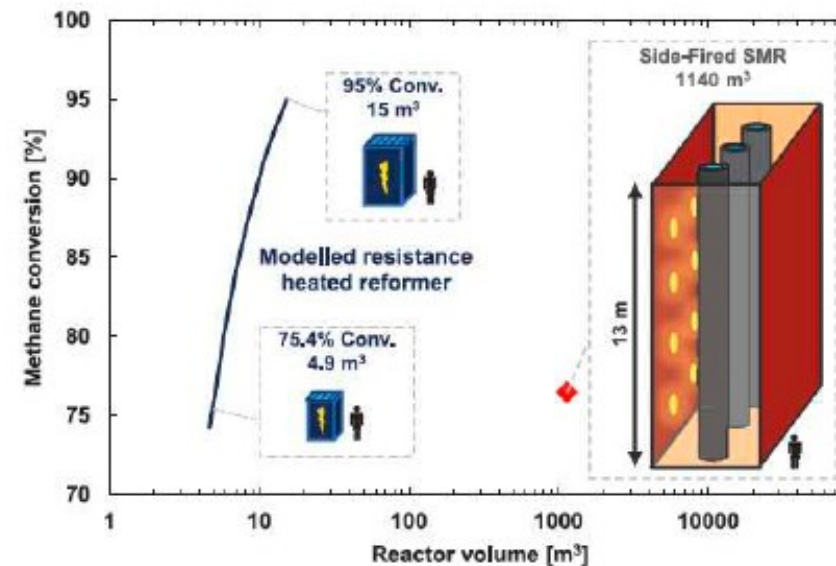


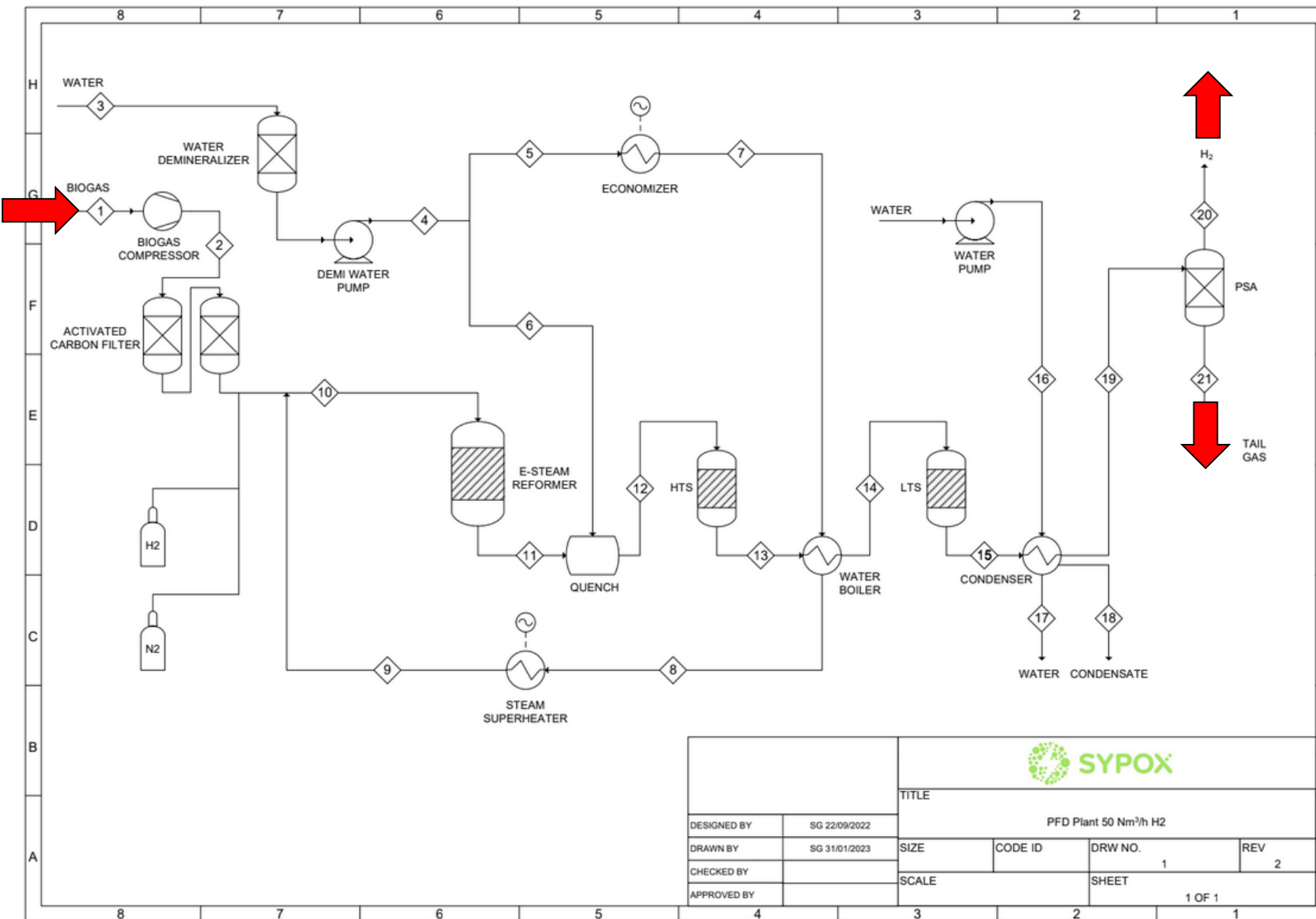
Immagine rappresentativa delle dimensioni di reattori di reforming elettrici e convenzionali

SMR con bruciatore (tradizionale, *fuel-fired*)

- Alimentazione a combustibile fossile (ad es. gas naturale, GPL e nafta)
- Condizioni operative ($\sim 850-900$ °C, 30 bar)
- Bassa efficienza energetica (45%)
- Alto rapporto vapore/carbonio richiesto ($\sim S/C = 3$)
- Emissioni di anidride carbonica ($\sim 8-10$ kg_{CO2}/kg_{H2})
- CO₂ diluita e a bassa pressione (*flue gases*)

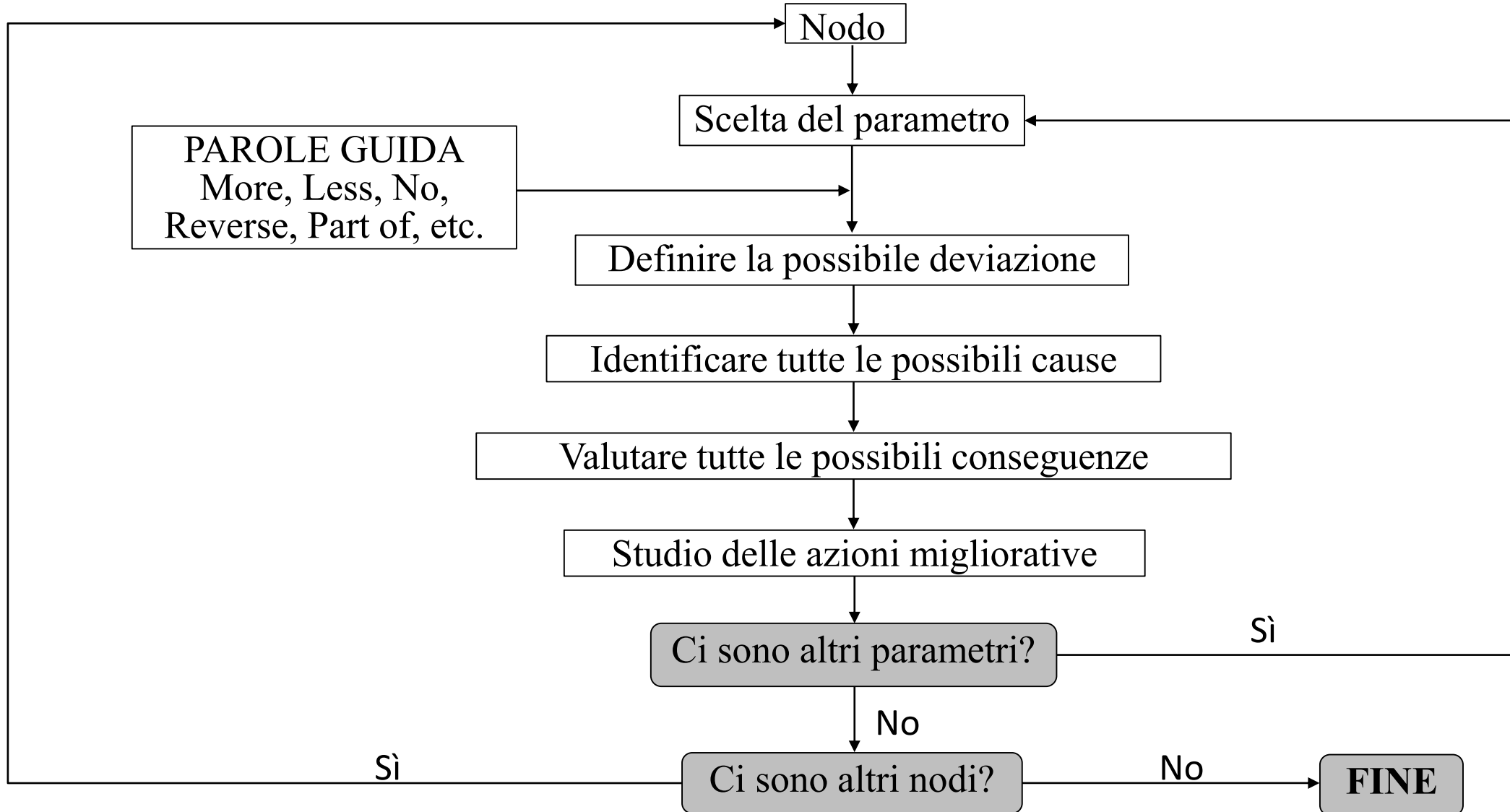
SMR elettrificato (tecnologia emergente)

- Alimentazione sia a combustibile fossile per produzioni centralizzate che alimentazione verde (biogas) per quelle decentralizzate/piccola scala
- Riscaldamento tramite resistenza elettrica
- Elevata efficienza energetica (fino al 95%)
- Ridotto rapporto vapore/carbonio richiesto ($\sim S/C = 2$, fino a $S/C = 1.2$ senza formazione di coke)
- Reattore compatto (reattore da 250 kW \rightarrow 0.4 m³)
- CO₂ concentrata e a pressione moderata (syngas)
- Sfruttamento delle fonti energetiche rinnovabili locali



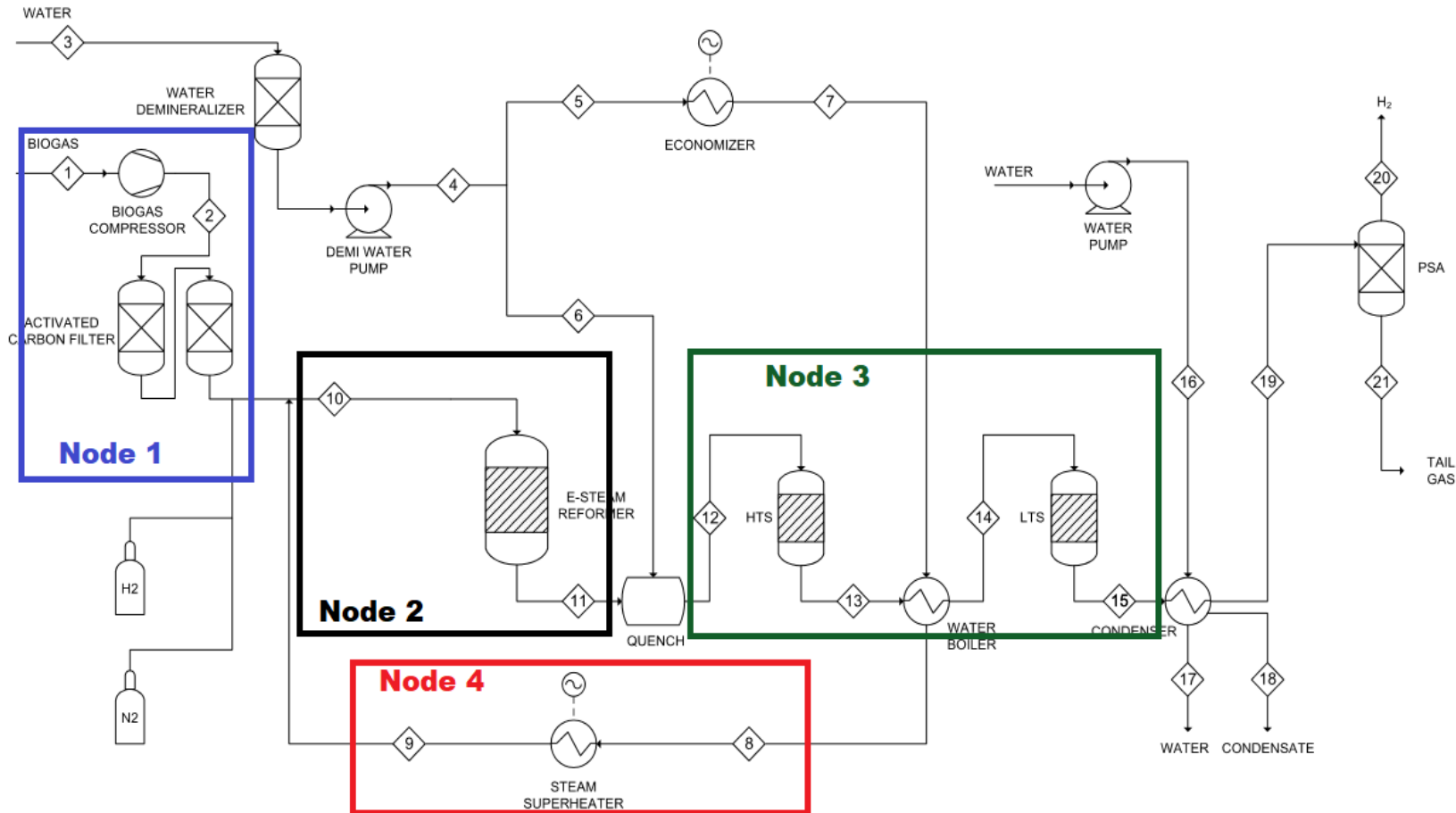
Condizioni operative

- **Stream 1:** biogas in entrata alla temperatura di 25°C e 1 bar;
- **E-steam reformer:** opera alla temperatura di 950°C e pressione di 10 bar;
- **HTS:** opera alla temperatura di 465°C e pressione di 10 bar;
- **LTS:** opera alla temperatura di 255°C e pressione di 10 bar;
- **Stream 20:** idrogeno in uscita alla temperatura di 35°C e pressione di 10 bar;
- **Stream 21:** tail gas in uscita alla temperatura di 35°C e pressione di 1,3 bar.



L'analisi HazOp serve ad esaminare tutti i rischi potenziali di un processo di produzione, ad identificare i problemi e le soluzioni.

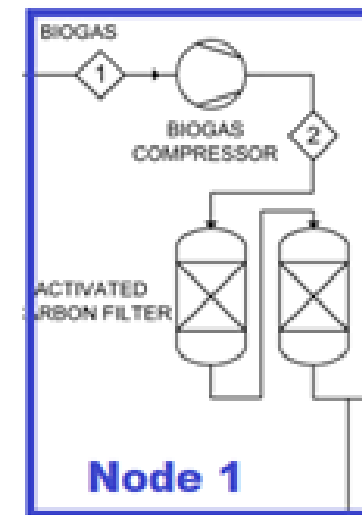
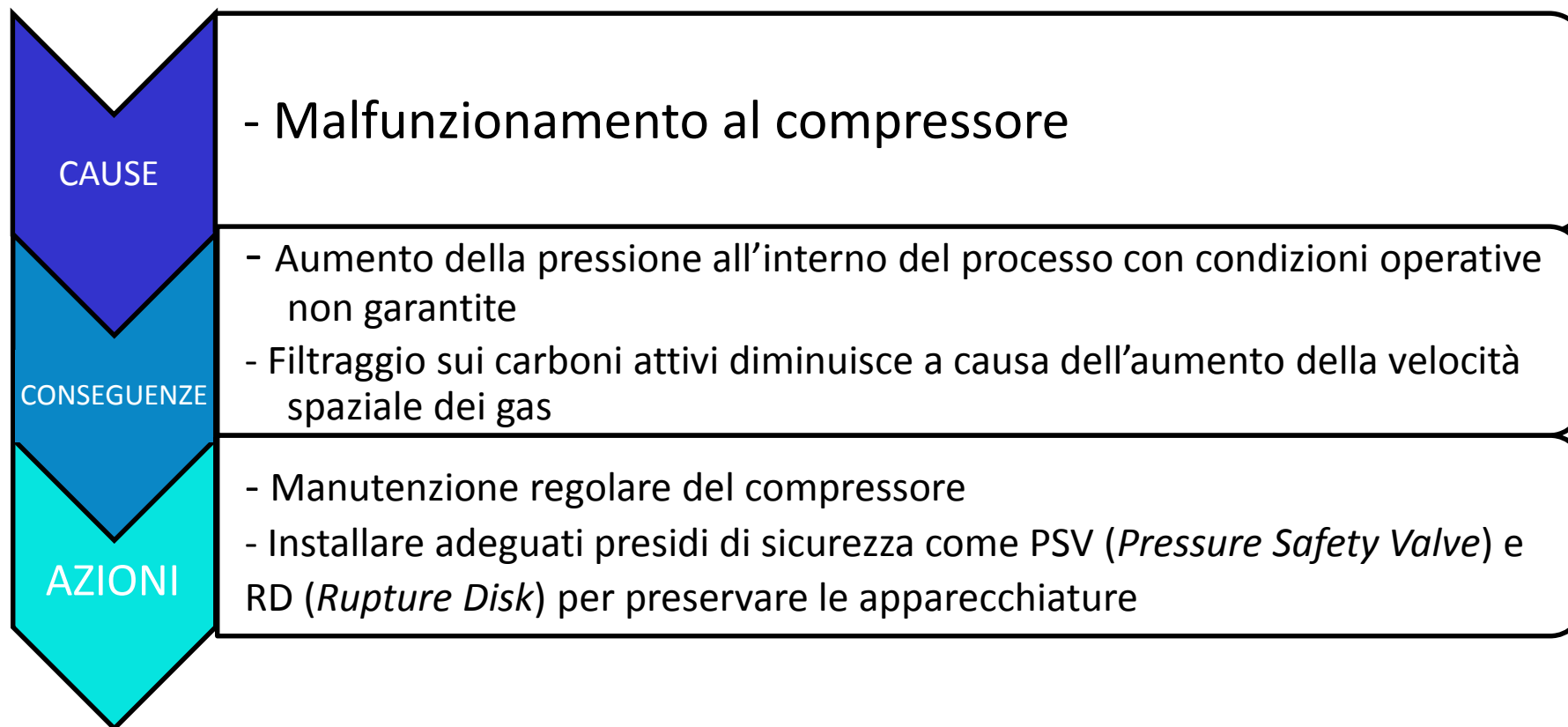
Intenzioni

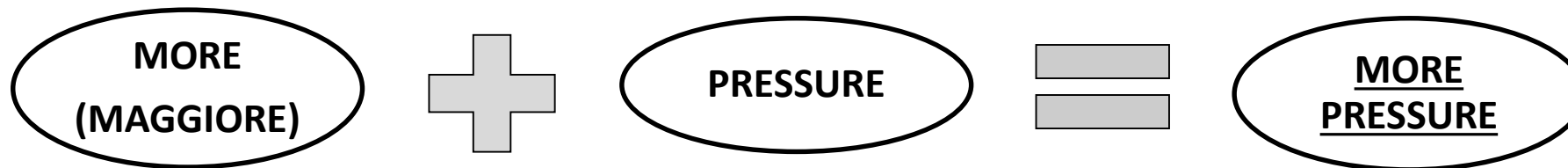


- **Nodo 1:** compressione del biogas da 1 bar a 10 bar e filtrazione tramite carboni attivi. Temperatura in uscita 45°C;
- **Nodo 2:** reformer elettrificato per produrre syngas a partire dal metano. Condizioni operative: 10 bar e 950°C, in presenza di catalizzatore a base di Ni;
- **Nodo 3:** reattori shift per la produzione di syngas a 10 bar, 465°C primo reattore e 255 °C secondo reattore;
- **Nodo 4:** Unità di riscaldamento del vapore da 180°C a 480°C, pressione 10 bar.



Maggiore pressione rispetto all'intenzione di progetto





**Maggiore pressione
rispetto all'intenzione
di progetto**

Deviazione: MORE PRESSURE



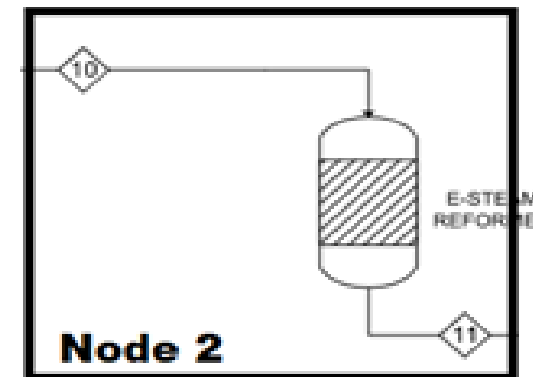
Le cause dovute ad una maggiore pressione sono:

- Malfunzionamento del compressore;
- Corpo estraneo o formazione di deposito occludente;
- Malfunzionamento della pompa demi-water.



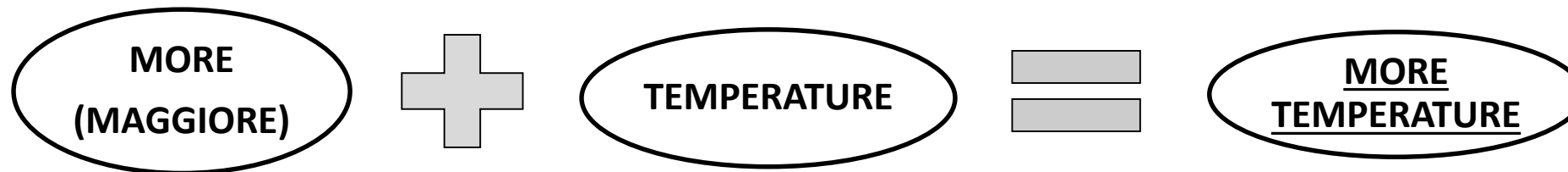
Le conseguenze principali sono rispettivamente:

- Foratura del reattore: rilascio delle sostanze e formazione di nube che può esplodere e/o incendiarsi (jet fire);
- Rottura catastrofica del reattore: rilascio delle sostanze e formazione di nube che può esplodere e/o incendiarsi (fireball).

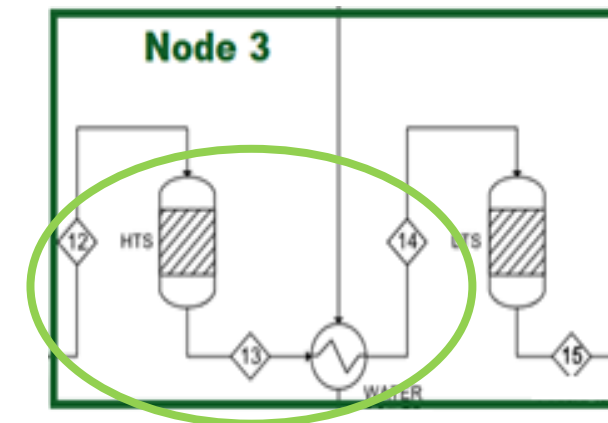
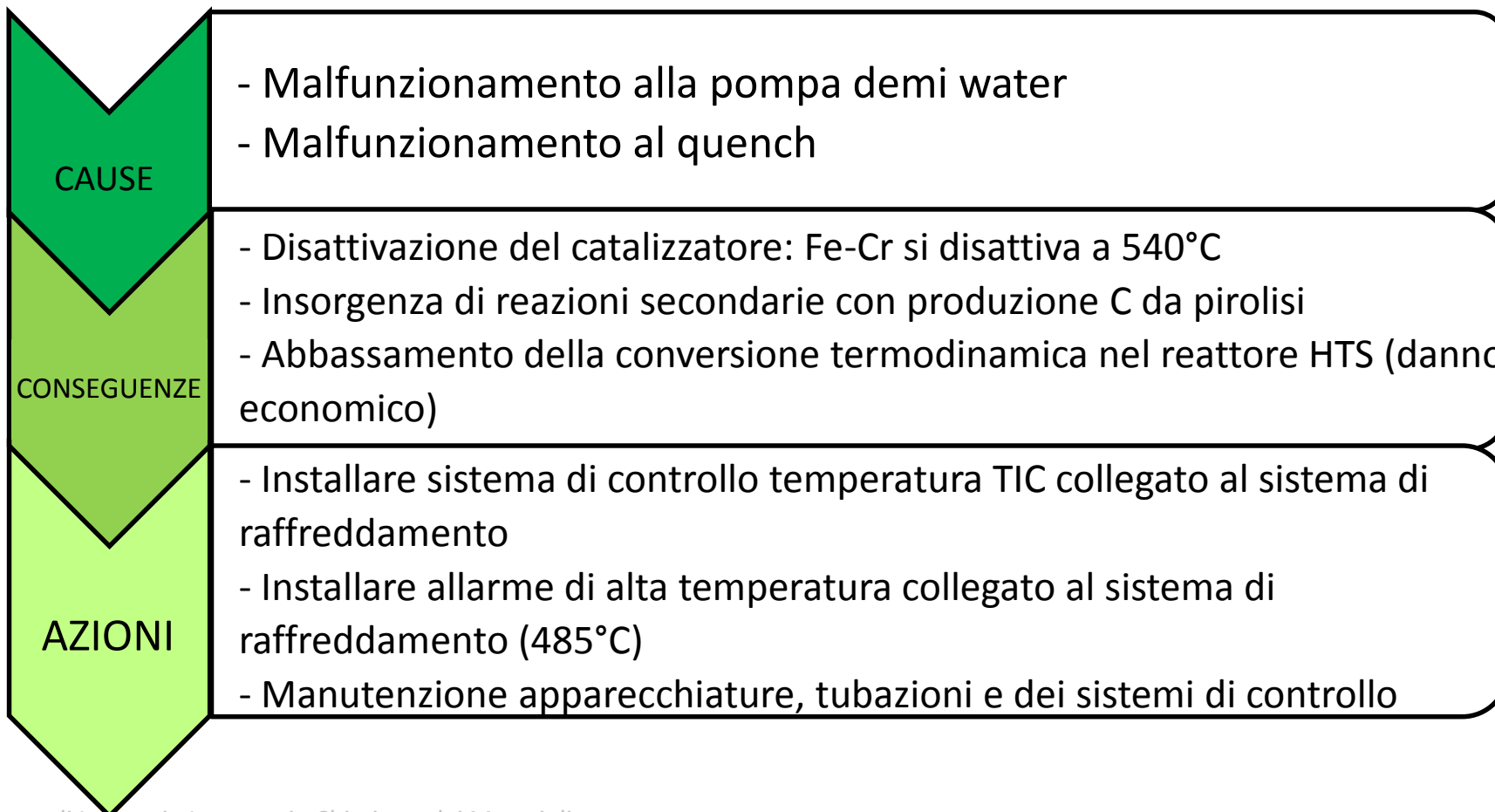


Le possibili azioni migliorative:

1. Aggiunta sistema di allarme di alta pressione (11 bar);
- ➔ 2. Installare valvola di sfiato nel reattore;
3. Manutenzione/pulizia dei sistemi di sicurezza già presenti;
4. Manutenzione del compressore e pompa.



Maggiore temperatura rispetto all'intenzione di progetto





Eccesso di composizione (sali) rispetto all'intenzione di progetto

Deviazione: AS WELL AS COMPOSITION (SALI)



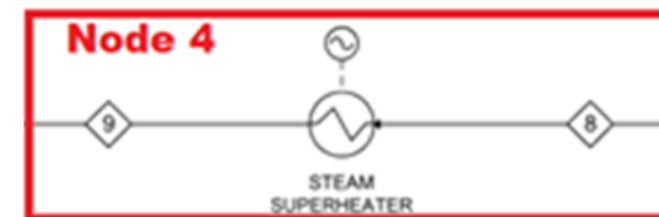
Le cause dovute ad un eccesso di composizione (sali) sono:

- Guasto alla sezione di demineralizzazione



Le conseguenze principali sono rispettivamente:

- Aumento dello sporcamento lungo le linee operative con formazione di residui di sali che causano problemi di incrostazioni;
- Aumento delle perdite di carico a causa della diminuzione della sezione nelle tubazioni;
- Problematiche di riscaldamento localizzato (formazione di hot spots).



Le possibili azioni migliorative:

1. Frequente manutenzione alle linee operative;
2. Manutenzione frequente alla sezione di demineralizzazione;
3. Ispezione delle apparecchiature.



Nodo 1

Deviazione: More pressure

Raccomandazioni: installare adeguati presidi di sicurezza come valvola di sicurezza della pressione (PSV) e disco di rottura (RD).

Nodo 2

Deviazioni: More pressure

Raccomandazioni: aggiunta sistema di allarme di alta pressione e valvola di sfiato nel reattore (elettrificato). Manutenzione frequente del compressore e della pompa.

Nodo 3

Deviazioni: More temperature

Raccomandazioni: installare sistema di controllo della temperatura TIC con allarme di alta temperatura collegato al sistema di raffreddamento nel reattore (HTS).

Nodo 4

Deviazioni: As well as composition (sali)

Raccomandazioni: effettuare manutenzione frequente nella sezione di demineralizzazione e lungo le linee operative.

HazOp (analisi di operabilità)

- È stata analizzata una tecnologia emergente per la **produzione di idrogeno** attraverso l'**elettificazione del reattore**.
- La sicurezza intrinseca del processo è stata valutata con un approccio strutturato:
 - ✓ **Hazard and Operability analysis (HazOp)**
- L'obiettivo della HazOp è quello di rivedere il processo in modo sistematico determinando se e quali deviazioni possono dare conseguenze indesiderate, fornendo elementi utili per ridurre i rischi.
- Sono state identificate le **deviazioni critiche** dall'intenzione progettuale.
- **Il processo può essere considerato sicuro** se vengono adottate le misure adeguate per ridurre e controllare i pericoli e i rischi emergenti, principalmente legati alle **sostanze infiammabili**.



Grazie per l'attenzione

Compressore biogas con filtri a carbone attivo

Intenzione: compressione del biogas da 1 bar a 10 bar e filtrazione tramite carboni attivi. Temperatura in uscita 45°C

Parola guida	Deviazione	Causa	Conseguenza	Azioni
MORE (MAGGIORE)	TEMPERATURE	<ul style="list-style-type: none"> - Malfunzionamento al compressore - Malfunzionamento ai filtri a carbone attivo 	<ul style="list-style-type: none"> - Variazione delle condizioni operative - Conseguenza catastrofica: incendio dei carboni attivi 	<ul style="list-style-type: none"> - Inserire sistema di controllo della temperatura sulla linea in uscita dai carboni attivi - Manutenzione/ispezione delle linee di trasporto - Manutenzione regolare del compressore - Manutenzione regolare dei filtri a carbone attivo - Interblocco di sicurezza con allarme di alta temperatura (55°C) che interrompa la compressione
REVERSE (INVERSIONE)	FLOW	- Malfunzionamento del compressore	<ul style="list-style-type: none"> - Ritorno del biogas nella corrente in entrata (1) - Mancanza dei reagenti al reattore (danno economico) - Inversione di flusso con entrata di vapore surriscaldato nei filtri a carbone attivo (con rischio di incendio) 	<ul style="list-style-type: none"> - Installazione valvola di non ritorno. Va collocata dopo il secondo filtro di carboni attivi - Manutenzione regolare del compressore
MORE (MAGGIORE)	PRESSURE	- Malfunzionamento del compressore	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento della pressione all'interno del processo con condizioni operative non garantite - Filtraggio sui carboni attivi diminuisce a causa dell'aumento della velocità spaziale dei gas 	<ul style="list-style-type: none"> - Manutenzione regolare del compressore - Installare adeguati presidi di sicurezza come PSV (Pressure Safety valve) e RD (Rupture Disk)

Reattore E-steam reformer

Intenzione: reformer elettrificato per produrre syngas a partire dal metano. Condizioni operative: 10 bar e 950°C, in presenza di catalizzatore a base di Ni

Parola guida	Deviazione	Causa	Conseguenza	Azioni
MORE (MAGGIORE)	TEMPERATURE	<ul style="list-style-type: none"> - Guasto termocoppia - Guasto sistema controllo della temperatura - Malfunzionamento del trasformatore elettrico 	<ul style="list-style-type: none"> - Disattivazione catalizzatore oltre 1100°C -> formazione di carbon-coke e hot-spots - Cambia la resa e la conversione rispetto al target (aumentando anche la S/C ratio sia la conversione che la resa aumentano) 	<ul style="list-style-type: none"> - Inserimento di un sistema di temperature shut-down - Inserimento allarme visiva/sonora prima del shut-down a 1050°C - Inserimento di un'altra termocoppia (tipo K) - Pulizia e manutenzione degli scambiatori di calore - Installare un sistema di controllo TIC che agisca sulla linea 10 di alimentazione al reattore
LESS (MINORE)	TEMPERATURE	<ul style="list-style-type: none"> - Guasto termocoppie - Rottura elemento resistivo 	<ul style="list-style-type: none"> - Non viene raggiunta la temperatura di attivazione del catalizzatore (550°C) - Non avviene la reazione desiderata, resa e conversione minori. - Si favorisce la formazione carbon-coke in assenza di vapore acqueo 	<ul style="list-style-type: none"> - Pulizia e manutenzione degli scambiatori di calore - Installare un selettore di alta temperatura per il rilevamento di hotspot all'interno del reattore - Installare generatore elettrico per situazioni di emergenza, 2MW.
MORE (MAGGIORE)	PRESSURE	<ul style="list-style-type: none"> - Guasto al compressore - Malfunzionamento alla pompa demi-water - Rottura sistemi di sfiato del reattore 	<ul style="list-style-type: none"> - Foratura del reattore: rilascio delle sostanze e formazione di nube che può esplodere e/o incendiarsi (jet fire) - Rottura catastrofica del reattore: rilascio delle sostanze e formazione di nube che può esplodere e/o incendiarsi (fireball) 	<ul style="list-style-type: none"> - Aggiunta sistema di allarme di alta pressione (11 bar) - Installare valvola di sfiato - Manutenzione/pulizia dei sistemi di sicurezza già presenti - Manutenzione del compressore e pompa

Parola guida	Deviazione	Causa	Conseguenza	Azioni
LESS (MINORE)	PRESSURE	<ul style="list-style-type: none"> - Rottura delle linee - Guasto alla pompa demi-water - Guasto al compressore 	<ul style="list-style-type: none"> - Formazione di nube che può esplodere e/o incendiarsi (jet fire) - Possibile formazione di coke 	<ul style="list-style-type: none"> - Aggiunta allarme visivo/sonoro di bassa pressione (8 bar) - Manutenzione/pulizia dei sistemi di sicurezza già presenti - Ispezioni periodiche alle pareti del reattore
NO (NESSUNA)	FLOW	<ul style="list-style-type: none"> - Rottura oppure perdita da una tubazione - Rottura pompa demi-water 	<ul style="list-style-type: none"> - Nessuna sostanza viene processata nel reattore: spegnimento della reazione (danno economico) 	<ul style="list-style-type: none"> - Manutenzione/ispezione delle linee di trasporto, alla pompa e ai sistemi di controllo - Installazione di più organi di movimentazione supplementari in parallelo (es pompe in parallelo)
AS WELL AS (OLTRE)	COMPOSITION (METHANE)	<ul style="list-style-type: none"> - Guasto al compressore del biogas - Composizione non adatta del biogas 	<ul style="list-style-type: none"> - Abbassamento della conversione di metano (danno economico) 	<ul style="list-style-type: none"> - Sistema di controllo di composizione ed eventuale spurgo/abbattimento - Manutenzione/ispezione delle linee di trasporto e ai sistemi di controllo - Monitoraggio dell'alimentazione
OTHER THAN/INSTEAD (PRESENZA DI)	COMPOSITION (HYDROGEN SULFIDE)	<ul style="list-style-type: none"> - Guasto ai filtri a carboni attivi - Guasto compressore 	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento del rischio rottura tubazioni, causa corrosione, con possibile rilascio di sostanze infiammabili e tossiche - Aumento della disattivazione/inattivazione del catalizzatore con conseguente diminuzione della resa in prodotti 	<ul style="list-style-type: none"> - Manutenzione/ispezione delle linee di trasporto e ai sistemi di controllo - Manutenzione più frequente ai filtri a carbone attivi - Manutenzione più frequente al compressore

Reattore HTS unito al water boiler
Intenzione: shift reformer per la produzione di syngas a 10 bar e 465°C

Parola guida	Deviazione	Causa	Conseguenza	Azioni
MORE (MAGGIORE)	TEMPERATURE	<ul style="list-style-type: none"> - Malfunzionamento alla pompa demi water - Malfunzionamento al quench 	<ul style="list-style-type: none"> - Disattivazione del catalizzatore: Fe-Cr si disattiva a 540°C - Insorgenza di reazioni secondarie con produzione C da pirolisi - Abbassamento della conversione termodinamica nel reattore HTS (danno economico) 	<ul style="list-style-type: none"> - Installare sistema di controllo temperatura TIC collegato al sistema di raffreddamento - Installare allarme di alta temperatura collegato al sistema di raffreddamento (485°C) - Manutenzione apparecchiature, tubazioni e dei sistemi di controllo
LESS (MINORE)	TEMPERATURE	<ul style="list-style-type: none"> - Malfunzionamento alla pompa demi water - Malfunzionamento al quench 	<ul style="list-style-type: none"> - Spegnimento della reazione perché il catalizzatore non è più attivo sotto 320°C (danno economico) 	<ul style="list-style-type: none"> - Manutenzione apparecchiature, tubazioni e dei sistemi di controllo - Installare sistema di controllo temperatura TIC
PART OF (MENO)	COMPOSITION (STEAM)	<ul style="list-style-type: none"> - Malfunzionamento pompa demi-water - Foratura/ostruzione della linea 4/6/12 	<ul style="list-style-type: none"> - Variano le condizioni operative: reazione di water gas shift viene sfavorita dalla diminuzione di steam 	<ul style="list-style-type: none"> - Manutenzione/ispezione delle linee di trasporto, alle pompe e ai sistemi di controllo - Installazione di sistemi supplementari di controllo e di allarme collegati al quench dell'alimentazione fluidi di raffreddamento

Water boiler unito al reattore LTS

Intenzione: shift reformer per la produzione di syngas a 10 bar e 255°C

Parola guida	Deviazione	Causa	Conseguenza	Azioni
MORE (MAGGIORE)	TEMPERATURE	<ul style="list-style-type: none"> - Malfunzionamento alla pompa demi water - Malfunzionamento al water boiler - Guasto all'economizer 	<ul style="list-style-type: none"> - Disattivazione del catalizzatore a base di Cu a 270°C 	<ul style="list-style-type: none"> - Installare sistema di controllo di temperatura (260°C) nel reattore, collegato al sistema di raffreddamento del water boiler - Installare allarme di alta T collegato al sistema di raffreddamento del water boiler
LESS (MINORE)	TEMPERATURE	<ul style="list-style-type: none"> - Guasto alla pompa demi water - Malfunzionamento al water boiler 	<ul style="list-style-type: none"> - Spegnimento della reazione perché il catalizzatore non è più attivo sotto 185°C (danno economico) - Riduzione scambio termico dovuto a temperatura minore fluidi di servizio 	<ul style="list-style-type: none"> - Manutenzione apparecchiature, tubazioni e dei sistemi di controllo
MORE (MAGGIORE)	PRESSURE	<ul style="list-style-type: none"> - Malfunzionamento al compressore - Malfunzionamento pompa demi-water - Valvola uscita LTS bloccata chiusa 	<ul style="list-style-type: none"> - Foratura del reattore/tubazioni: rilascio delle sostanze e formazione di nube che può esplodere e/o incendiarsi (jet fire) - Rottura catastrofica del reattore: rilascio delle sostanze e formazione di nube che può esplodere e/o incendiarsi (fireball) 	<ul style="list-style-type: none"> - Installare sistema di controllo di P nel reattore, collegato al sistema di raffreddamento del water boiler - Installare valvola di sfiato nel reattore con aggiunta disco di rottura (12 bar) - Manutenzione/pulizia dei sistemi di sicurezza già presenti - Installare allarme di alta pressione (11 bar).

Steam superheater

Intenzione: Unità di riscaldamento del vapore da 180°C a 480°C, pressione 10 bar

Parola guida	Deviazione	Causa	Conseguenza	Azioni
MORE (MAGGIORE)	PRESSURE	<ul style="list-style-type: none"> - Malfunzionamento della pompa demi water - Ostruzione nello scambiatore di calore 	<ul style="list-style-type: none"> - E' favorita la formazione di condensa all'aumentare della pressione - La miscela finale entra nel reattore ad una pressione maggiore rispetto a quella operativa 	<ul style="list-style-type: none"> - Installare valvola di sicurezza - Manutenzione della pompa - Manutenzione dello scambiatore - Installare sistema controllo alta pressione con sistema di allarme di alta pressione a 11 bar
MORE (MAGGIORE)	FLOW	<ul style="list-style-type: none"> - Guasto alla pompa demi water - Flusso alimentazione maggiore 	<ul style="list-style-type: none"> - Maggior pressione del flusso nello scambiatore con conseguente maggior pressione del flusso in uscita - Aumento corrosione delle apparecchiature presenti 	<ul style="list-style-type: none"> - Manutenzione più frequenti della pompa e dello scambiatore di calore - Installazione sistema di controllo di portata FIC
AS WELL AS (OLTRE)	COMPOSITION (SALI)	<ul style="list-style-type: none"> - Guasto alla sezione di demineralizzazione 	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento dello sporco lungo le linee operative con formazione di residui di sali che causano problemi di incrostazione - Aumento delle perdite di carico a causa della diminuzione della sezione nelle tubazioni - Problematiche di riscaldamento localizzato (formazione di hot spot) 	<ul style="list-style-type: none"> - Frequente manutenzione alle linee operative - Manutenzione frequente alla sezione di demineralizzazione