

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

***Relazione per la prova finale:
Valutazione della sicurezza di un
processo chimico elettrificato***

Tutor universitario: Prof. Paolo Mocellin

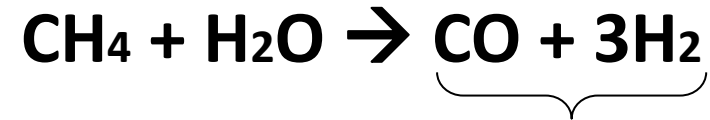
Laureando: *Francesco Zoccolan*

Padova, 13/07/2023

Steam Methane Reforming

$T = 700/950 \text{ } ^\circ\text{C};$
 $P = 10/15 \text{ bar};$
 $\Delta H_{298} = 206 \text{ kJ/mol};$

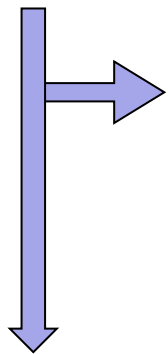
La reazione è energivora



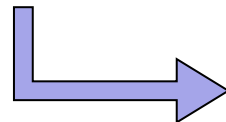
Syngas: prodotto di interesse H_2

Processo convenzionale

La reazione è alimentata bruciando
combustibile fossile (GN)



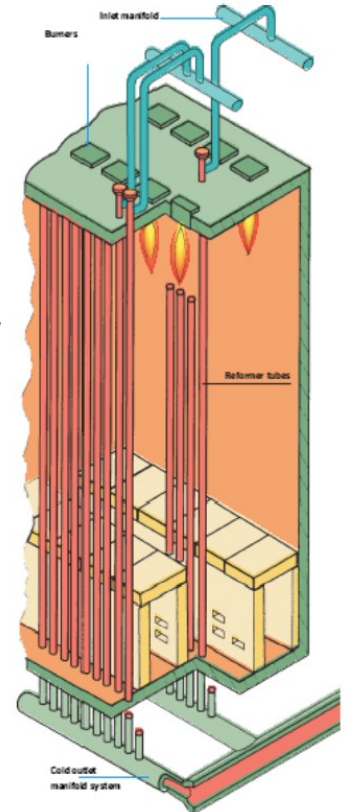
Dati IEA: 0.6% dell'idrogeno è
prodotto con tecnologia di cattura
della CO_2 CCS



Il 2.7% delle emissioni di
 CO_2 nel 2021 è stato
generato nella
produzione di idrogeno

60% per lo sviluppo della reazione
40% per la produzione di calore

*Immagine
rappresentativa
del reattore di
reforming del
metano
convenzionale*



Elettificazione: cambio nella modalità di produzione del calore

Riscaldamento effetto Joule:

- Filo metallico collegato a due elettrodi;
- Applicazione differenza di potenziale ai capi del filo metallico;
- L'energia elettrica attraverso il filo, causa resistenze interne, si trasforma in energia termica.

Caratteristiche:

- Dimensioni ridotte;
- Conversioni maggiori;
- Zero emissioni di CO₂.

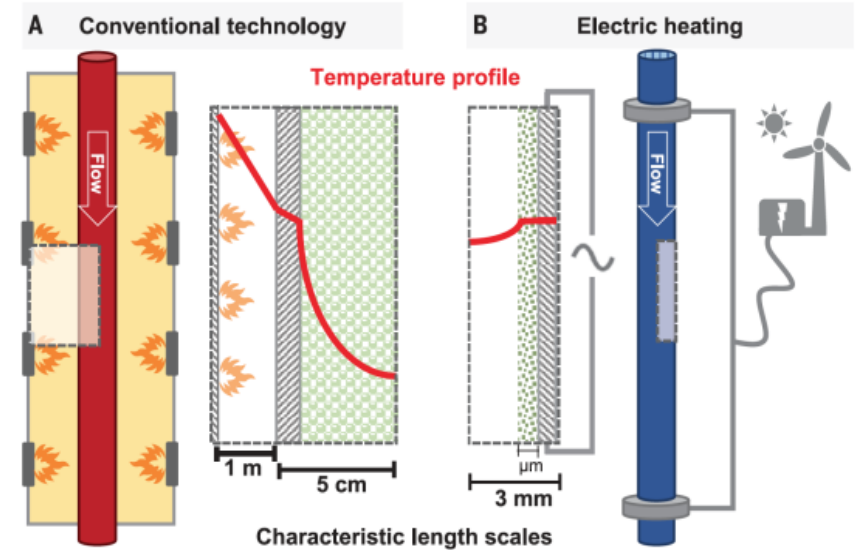
GRADIENTE TEMPERATURA OMOGENEO

Superficie catalitica maggiormente reattiva

Conversioni maggiori

Minor formazione di hot-spot

Minor formazione di carbonio

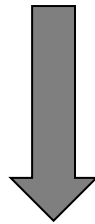


Confronto del gradiente di temperatura tra i convenzionali sistemi di reforming e quelli per via elettrificata

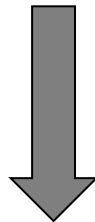
HAZOP



Effetto Joule: $P_{term} = R * i^2$



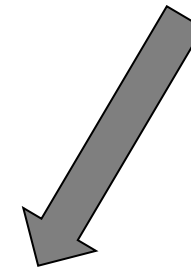
Le deviazioni caratteristiche di questo sistema riguardano la corrente elettrica e i la resistenza R



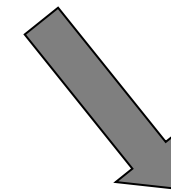
Fondamentale includere nell'analisi le deviazioni di queste grandezze

Contesto:

Analisi HAZOP svolta su un impianto reale attualmente situato in Germania



Schema di processo
PFD



Dettagli caratterizzanti:
Presenza di acido solfidrico e silossani nella corrente di biogas

PAROLE
GUIDA

Caratterizzano la deviazione
nell'analisi HAZOP

CAUSE

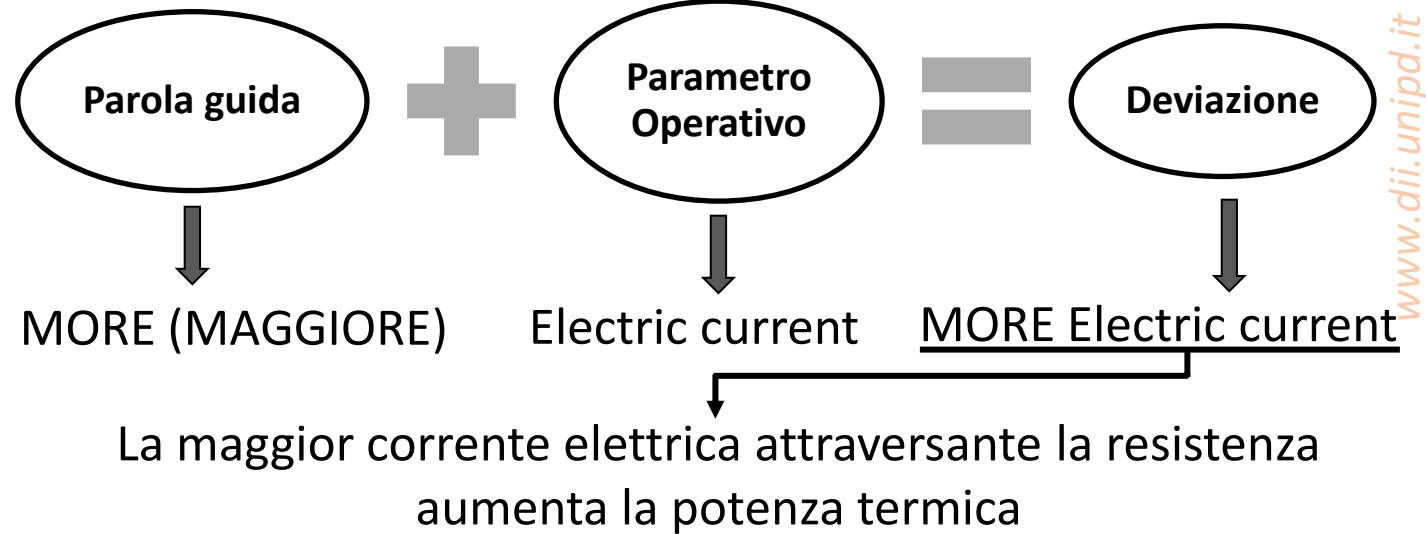
Sono causate dalla perdita del
controllo della corrente elettrica
emessa

CONSEGUENZE

Le conseguenze implicano eccessi
di temperatura nel sistema

AZIONI

Le azioni migliorative riguardano
sistemi di controllo che
governino l'output di corrente



Le conseguenze principali sono:

1. Aumento della temperatura del sistema;
2. Disattivazione del catalizzatore oltre i 1100°C;
3. Conseguente formazione di depositi di carbonio;

Le azioni migliorative, basandosi sulle cause di scostamento,
devono garantire che le deviazioni non possano avvenire
preventivamente

Resistenza elettrica

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

La lega delle resistenze è composta da FeCrAl la quale gode della proprietà di avere una resistività costante rispetto alla temperatura

Il filo non subisce variazioni della lunghezza se non per rottura

La sezione del filo nel nostro sistema può ridursi per corrosione

Deviazione: analoga al caso precedente
MORE Resistance



Le cause di una maggior resistenza sono:

- Diminuzione nella sezione del filo;
- Incremento di ρ con la temperatura (problema evitato dall'utilizzo della lega FeCrAl);



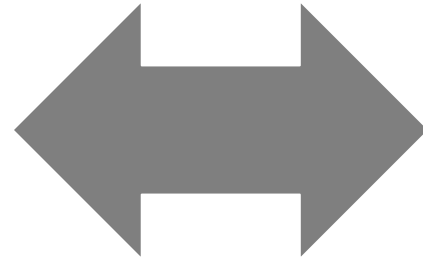
Conseguente aumento della potenza termica emessa con aumento di temperatura nel reattore



Le azioni migliorative riguarderanno quindi la manutenzione dei fili resistivi e la corretta scelta della lega metallica



**Corrente
elettrica**



Temperatura



Sistemi e strumenti di controllo della corrente elettrica

Circuit breaker

Generatore emergenza

Differenziazione rete cavi

Voltage Controller

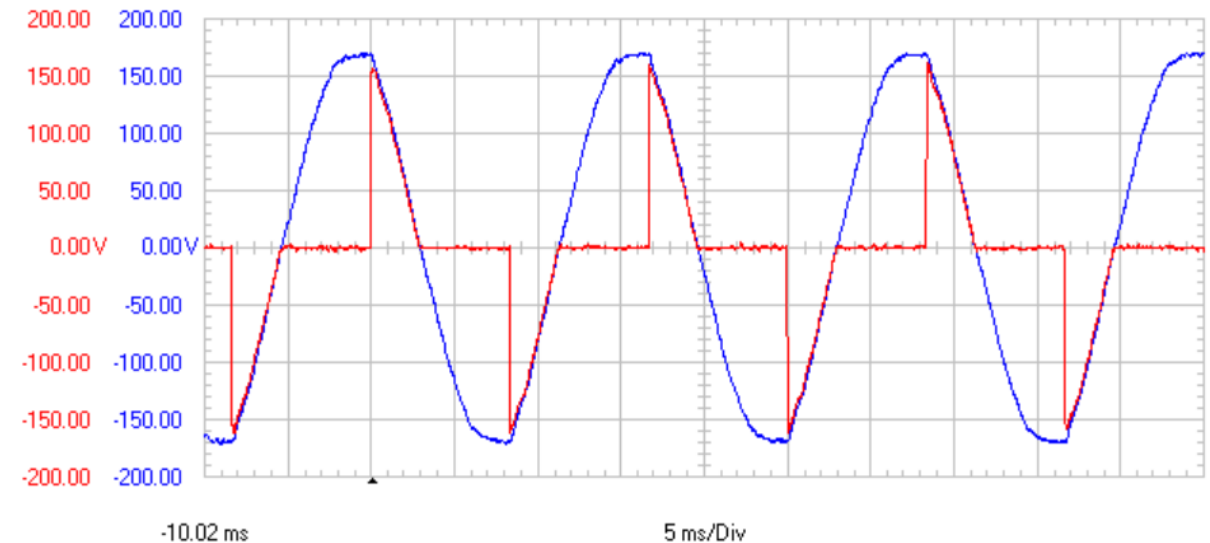
Elettrodi

Materiali resistori

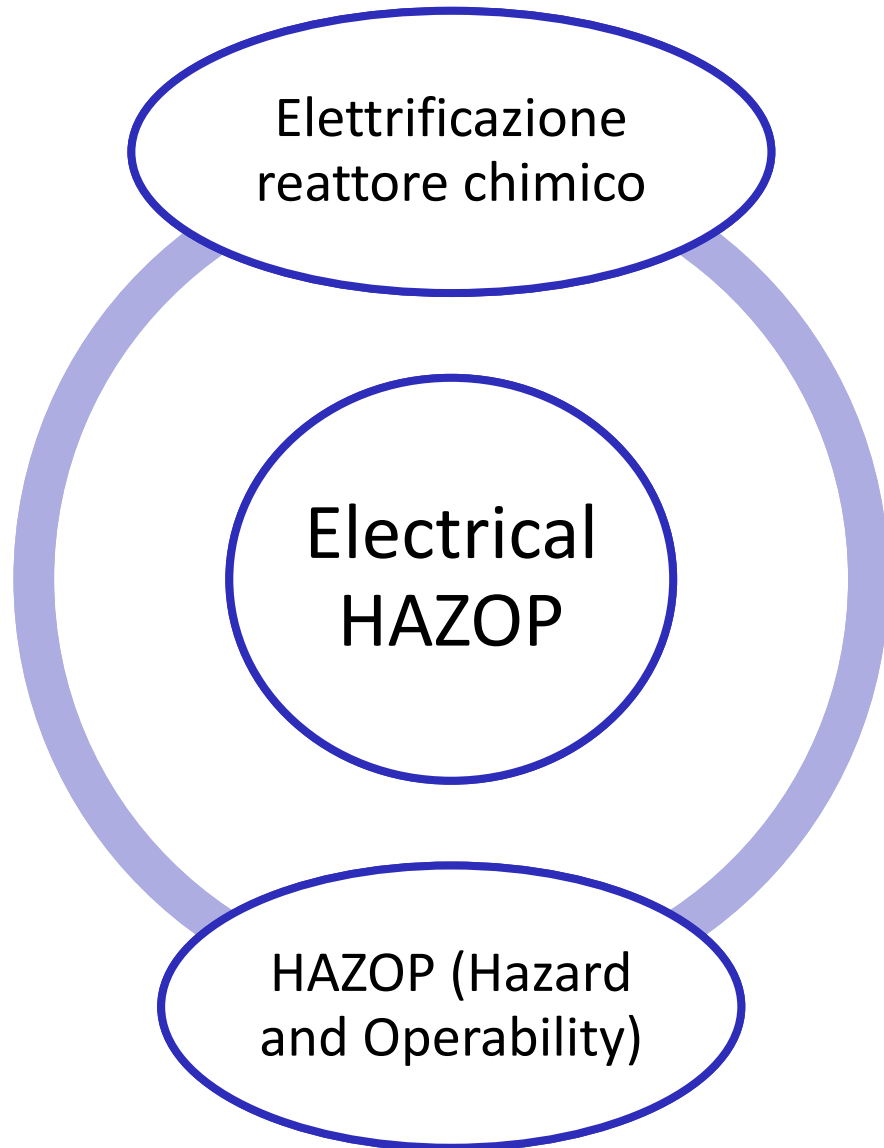
Manutenzione apparecchiature elettriche

Descrizione dei sistemi e delle strumentazioni

- *Circuit Breaker* : risolve problemi di alta tensione;
- *Differenziazione rete cavi* : riduce i problemi di sovratensione ;
- *Generatore emergenza* : sopperisce alla mancanza di corrente;
- *Elettrodi e materiale resistore* : la scelta dei materiali deve essere idonea al processo;
- *Voltage controller*: effettua il controllo della temperatura;
- *Manutenzione strumentazioni elettriche*;



L'immagine rappresenta il funzionamento di un voltage controller



Riassunto conclusivo

1. Valutazione dei fenomeni caratteristici nell'elettificazione di un reattore chimico;
2. Modalità di funzionamento analisi HAZOP con interesse nelle applicazioni a sistemi elettrici;
3. Procedure di sicurezza riscontrate dall'analisi: attenzioni principali al controllo della temperatura nel reattore e al rischio causato dalla corrente elettrica;

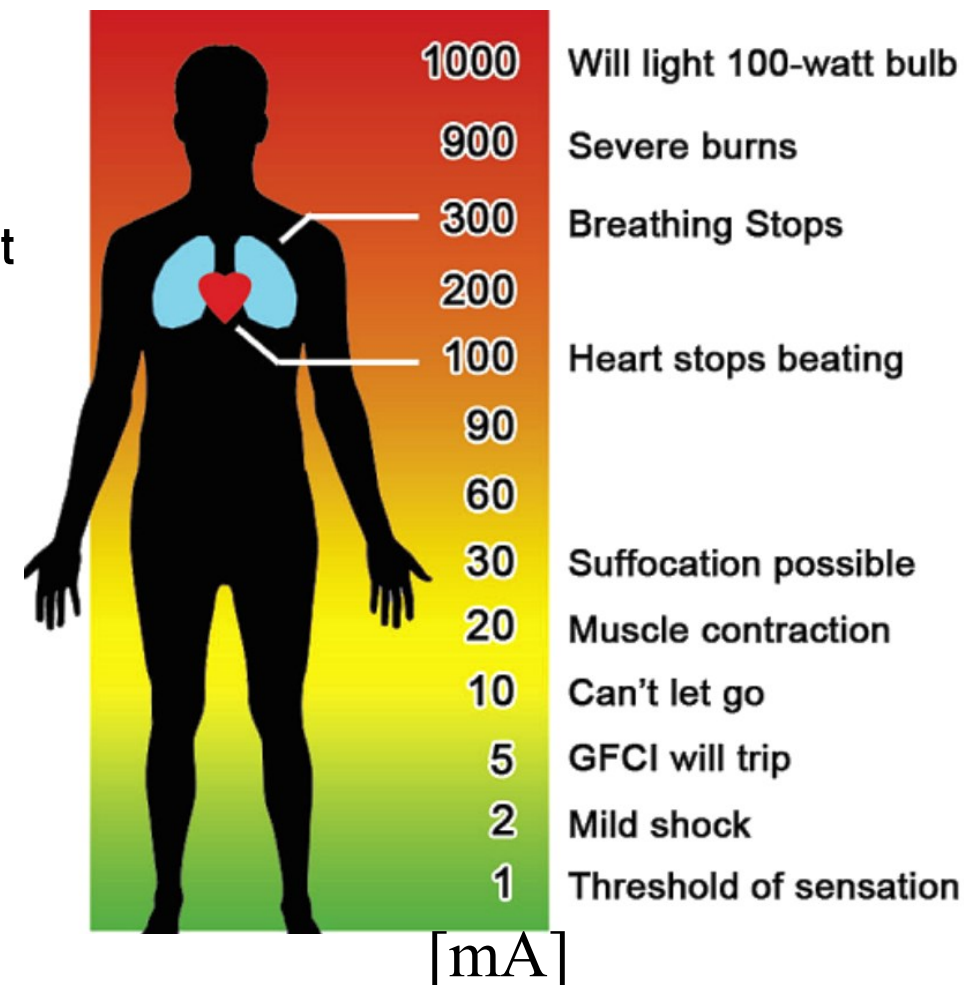
Grazie per l'attenzione

Attenzione particolare posta al rischio elettrico

Per diminuire gli incidenti connessi alla corrente elettrica:

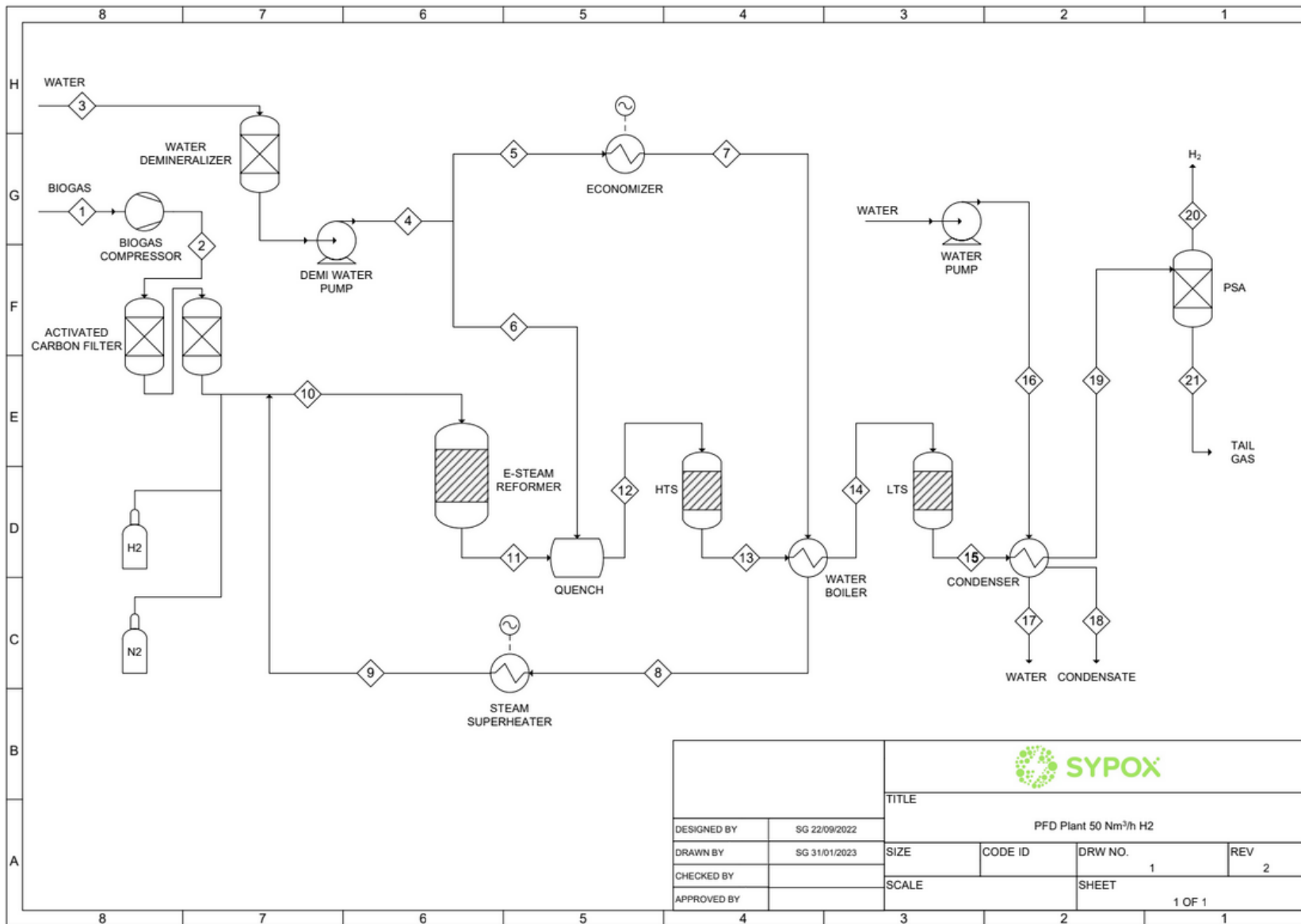
- Formazione adeguata del personale;
- Obbligo DPI specifici come guanti e scarpe isolanti;
- Installazione sistemi di controllo salvavita come il: current limiting protection device system;

| Corrente elettrica | Effetti |
|--------------------|------------------------------------|
| 1 mA | Non percettibile |
| 1 – 3 mA | Soglia della percezione |
| 3 – 9 mA | Sensazione dolorosa |
| 9 – 25 mA | Contrazione muscolare involontaria |
| 25 – 60 mA | Paralisi respiratoria |
| 60 mA o più | Fibrillazioni ventricolari |
| 4 A o più | Paralisi del cuore |
| 5 A o più | Ustione dei tessuti |



| Parola guida | Deviazioni | Causa | Conseguenza | Azioni |
|----------------------------|------------------|---|---|---|
| MORE (MAGGIORE) | ELECTRIC CURRENT | <ul style="list-style-type: none"> -Malfunzionamento trasformatore elettrico -Malfunzionamento sistema di controllo della temperatura -Rottura o taratura non adatta della termocoppia -Variazione della resistività del materiale -Sovraccarico circuito elettrico causato una sovratensione | <ul style="list-style-type: none"> -Aumento della temperatura -Disattivazione catalizzatore oltre 1100°C -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 sistema di shut-down in base alla temperatura misurata(1050°C): inserimento di un circuit breaker per interrompere la corrente elettrica nel circuito; -Sistema di blocco per corrente elevata che preservi l'integrità del catalizzatore -Controllo della temperatura legato ad un sistema elettrico di tipo voltage controller -Manutenzione trasformatore elettrico e rete di cablaggio |
| LESS (MINORE) | ELECTRIC CURRENT | <ul style="list-style-type: none"> -Malfunzionamento trasformatore elettrico -Malfunzionamento sistema di controllo della temperatura -Rottura o taratura non adatta della termocoppia -Variazione della resistività del materiale -Sottotensione all'interno del circuito elettrico -Rottura parziale della rete cavi collegata al reattore -Una riduzione di tensione nel circuito elettrico dell'impianto può causare un abbassamento della corrente elettrica ai capi del reattore: se la rete cavi dell'impianto non è differenziata, è possibile che non possa arrivare abbastanza corrente ai macchinari per limiti di sicurezza (la corrente ha un massimale per legge). | <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 minore. -Si favorisce la formazione carbon-coke in assenza di vapore acqueo -Cambia la resa e la conversione rispetto al target (diminuendo anche la S/C ratio sia la conversione che la resa diminuiscono) | <ul style="list-style-type: none"> -Inserimento di un'altra termocoppia (di tipo K per la nostra applicazione) -Frequente manutenzione trasformatore elettrico e la rete di cablaggio, con inserimento protezione cablaggio -Installare un selettore di bassa temperatura collegato ad un sistema di allarme -Installare generatore elettrico per situazioni di emergenza, 2MW -Differenziare la rete cavi per ciascuna sezione dell'impianto -Ispezioni periodiche alle pareti del reattore, delle componenti elettriche e dell'elemento resistivo |
| NO (NESSUNA) | ELECTRIC CURRENT | <ul style="list-style-type: none"> -Guasto trasformatore elettrico -Rottura della termocoppia -Cortocircuito o blackout all'interno del circuito elettrico causato da un problema della rete elettrica generale -Disconnessione dei terminali elettrici -Rottura del materiale resistore | <ul style="list-style-type: none"> -Non viene rilevata la temperatura -Nessuna produzione dei prodotti dai reagenti (danno economico) | <ul style="list-style-type: none"> -Installare generatore elettrico per situazioni di emergenza, 2MW Manutenzione/pulizia dei sistemi di sicurezza già presenti -Ispezioni periodiche alle pareti del reattore, delle componenti elettriche e dell'elemento resistivo -Frequente manutenzione trasformatore elettrico e la rete di cablaggio, con inserimento protezione cablaggio -Manutenzione frequente (controllo connessioni elettriche, sistemazione del sensore, collegamento dei poli |

| Parola guida | Deviazioni | Causa | Conseguenza | Azioni |
|--------------------|------------|---|---|---|
| MORE (MAGGIORE) | Resistance | <p>-I contaminanti del processo possono corrodere il materiale diminuendone la sezione e aumentando la resistenza.</p> <p>-Nonostante la lega metallica abbia conducibilità indipendente dalla temperatura, i metalli hanno un aumento della resistività con aumento di temperatura</p> | <p>-Un aumento della resistività comporta un aumento della resistenza stessa del materiale. Anche la temperatura (a parità di corrente elettrica) aumenta quindi. Ciò comporta le seguenti cause: Disattivazione catalizzatore oltre 1100°C → formazione di carbon-coke e hot-spots</p> <p>-Se la sezione del filo è minore, la probabilità della rottura del filo è maggiore</p> | <p>-Manutenzione/pulizia dei sistemi di sicurezza già presenti</p> <p>-Ispezioni periodiche alle pareti del reattore, delle componenti elettriche e dell'elemento resistivo</p> |



| Description | | Biogas | Compressed biogas | Process water | Process water demineralized | Water for steam | Water for quench | Boiling water | Saturated steam | Superheated steam | Biogas-steam mixture | e-reformer outlet | HTS inlet | HTS outlet | LTS inlet | LTS outlet |
|------------------|-------------------------|---|----------------------|------------------|-----------------------------|-----------------|------------------|---------------|-----------------|-------------------|----------------------|-------------------|-----------|------------|-----------|------------|
| Temperature | °C | 25.00 | 45.00 | 25.00 | 25.00 | 25.00 | 25.00 | 175.00 | 180.00 | 480.00 | 237.00 (3) | 950.00 | 325.00 | 465.00 | 218.00 | 255.00 |
| Pressure | a | 1.03 | 10.00 | 1.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 |
| Molar flow | kmol/h | 1.40 | 1.40 | 3.05 | 3.05 | 1.40 | 1.65 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 2.80 | 4.15 | 5.95 | 5.95 | 5.95 | 5.95 |
| Mass flow | kg/h | 42.00 | 42.00 | 54.95 | 54.95 | 25.20 | 29.75 | 25.20 | 25.20 | 25.20 | 67.30 | 67.30 | 97.40 | 97.40 | 97.40 | 97.40 |
| Composition | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CO ₂ | mol/mol | 0.50 | 0.50 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.25 | 0.10 | 0.07 | 0.20 | 0.20 | 0.23 |
| CO | mol/mol | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.24 | 0.17 | 0.04 | 0.04 | 0.01 |
| Hydrogen | mol/mol | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.42 | 0.30 | 0.43 | 0.43 | 0.47 |
| Methane | mol/mol | 0.50 | 0.50 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.25 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| H ₂ O | mol/mol | 0.00 | 0.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.50 | 0.24 | 0.46 | 0.33 | 0.33 | 0.29 |
| Contaminants | | | | | | | | | | | | | | | | |
| H ₂ S | ppmv | 15.00 | 15.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 (2) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Siloxanes | mg [Si]/Nm ₃ | 1 | 1 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 (3) | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Notes | | (1) Mixture dew point: 151 °C (2) For feedstock purification section design purposes 5 ppbv of H ₂ S have been assumed in biogas to Hydrogen Plant (3) For feedstock purification section design purposes 0.06 mg [Si]/Nm ₃ have been assumed in biogas to Hydrogen Plant | | | | | | | | | | | | | | |
| Stream | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Description | | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | | | | | | | | | |
| | | Cooling water | Cooling water return | Water Condensate | PSA inlet | Pure Hydrogen | PSA Tail gas | | | | | | | | | |
| Temperature | °C | 20.00 | 28.9 | 35.00 | 35.00 | 35.00 | 35.00 | | | | | | | | | |
| Pressure | bara | 6.00 | 6.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 1.3 | | | | | | | | | |
| Molar flow | kmol/h | 166.5 | 166.5 | 1.60 | 4.3 | 2.35 | 1.95 | | | | | | | | | |
| Mass flow | kg/h | 3000.00 | 3000.00 | 29.20 | 68.2 | 4.75 | 63.35 | | | | | | | | | |
| Composition | | | | | | | | | | | | | | | | |
| CO ₂ | mol/mol | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.33 | 0.00 | 0.71 | | | | | | | | | |
| CO | mol/mol | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | | | | | | | | | |
| Hydrogen | mol/mol | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.65 | 1.00 | 0.25 | | | | | | | | | |
| Methane | mol/mol | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | | | | | | | | | |
| H ₂ O | mol/mol | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | | | | | | | | | |
| Contaminants | | | | | | | | | | | | | | | | |
| H ₂ S | ppmv | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | | | | | | | | | |
| Siloxanes | mg [Si]/Nm ₃ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | | | | | | | | | |