



AIR LIQUIDE

AIR LIQUIDE ITALIA PRODUZIONE S.r.l.

**PROGETTO PER LA REALIZZAZIONE DI UN IMPIANTO PER LA
PRODUZIONE IDROGENO DA UBICARE IN AREA ERG MED IMPIANTI
NORD NEL COMUNE DI MELILLI (SR)**

**RELAZIONE DETTAGLIATA INERENTE IL SISTEMA
DI ABBATTIMENTO DELLE EMISSIONI IN ATMOSFERA**

Melilli, 14/04/05

Air Liquide Italia Produzione

Ing. Gian Piero Reale

Il Progettista

Ing. Giuseppe Di Mauro

**INDICE**

1	INTRODUZIONE	4
1.1	Finalità del documento	4
2	DATI SULLA COMBUSTIONE	7
2.1	Composizione del fuel gas e dell'aria	7
2.2	Potenza del forno	11
2.3	Composizione dei gas combusti	13
3	EMISSIONI DI INQUINANTI	15
3.1	Ossidi di zolfo (SO _x)	15
3.2	Ossidi di azoto (NO _x)	18
3.3	Monossido di carbonio (CO)	21
3.4	Polveri	22
4	REFERENZE AIR LIQUIDE	23
5	SISTEMA DI MONITORAGGIO IN CONTINUO DELLE EMISSIONI DAL CAMINO	25
6	CONCLUSIONE	26
	APPENDICE 1. FIGURE BRUCIATORI FPMR	28

1 INTRODUZIONE

1.1 Finalità del documento

Questo documento descrive i sistemi e le tecnologie utilizzate per l'abbattimento delle emissioni in atmosfera riportando la valutazione della composizione dei gas emessi in atmosfera dal camino dell'impianto di produzione idrogeno SMR (Steam Methane Reformer) in progetto nell'area industriale di Melilli.

Il forno dello SMR produce un gas ricco di idrogeno attraverso una reazione chimica endotermica nei tubi catalitici presenti al suo interno. Il calore necessario per far avvenire la reazione viene fornito attraverso la combustione di combustibili gassosi leggeri.

I prodotti di combustione escono dal forno alla temperatura di circa 1000°C. L'entalpia di tali gas è utilizzata per riscaldare vari fluidi di processo, per la generazione di vapore ed in particolare per preriscaldare l'aria di combustione fino a 400°C, incrementando pertanto l'efficienza complessiva dell'impianto.

I fumi della combustione vengono poi inviati all'atmosfera attraverso un camino dedicato ad una temperatura di circa 140°C.

I combustibili utilizzati nel forno dell'SMR sono di tipo gassoso "leggero", metano e/o butano.

Le tecnologie di abbattimento delle emissioni più efficaci per tale tipo di combustili consistono:

- nell'ottimizzazione delle prestazioni del processo, ottenuta attraverso il preriscaldamento dell'aria di combustione,
- nell'utilizzo delle migliori tecnologie per la combustione attraverso l'impiego dell'ultima generazione di bruciatori LowNOx.

Per quanto sopra, l'utilizzo di filtri (sistemi di abbattimento utilizzati per catturare le polveri) risulta non applicabile, in quanto nelle emissioni non sono presenti tali polveri.

Le polveri, infatti, sono normalmente un prodotto di combustione dei combustibili pesanti siano essi liquidi o solidi, mentre, nel nostro caso, trattando combustibili gassosi "leggeri" le polveri non sono mai presenti nei gas combusti.



2 DATI SULLA COMBUSTIONE

2.1 Composizione del fuel gas e dell'aria

Il combustibile inviato ai bruciatori è composto dagli off-gas provenienti dal PSA (sezione di impianto per la purificazione dell'idrogeno) e da gas naturale o butano.

La composizione e le proprietà dei combustibili sono le seguenti:

- Combustibile primario: off-gas dal PSA

Composizione , %mol		
H2		22.60
CO		9.56
CO2		58.09
CH4		9.32
H2O		0.43
Zolfo		0
Peso molecolare		30.27
Potere calorifico inferiore	kcal/Nm3	1 668
Potere calorifico inferiore	kJ/Nm3	6 992
Potere calorifico inferiore	kJ/kg	5 170

- Combustibile secondario: gas naturale

Composizione , %mol		
N2		4.304
CH4		84.212
C2H6		8.111
C3H8		1.91
iC4H10		0.269
nC4H10		0.366
iC5H12		0.085
nC5H12		0.073
C6+		0.058
He		0.144
CO2		0.469
Zolfo totale	ppm wt	-
Peso molecolare		18.74
Potere calorifico inferiore	kcal/Nm3	9 136
Potere calorifico inferiore	kJ/Nm3	38 243



- Combustibile secondario: butano

Composizione , %wt		
C3H8		0.08
C3H6		0.14
iC4H10		2.51
nC4H10		95.73
C4H8		1.11
iC5H12		0.38
nC5H12		0.04
Zolfo totale	ppm wt	38.6
Peso molecolare		58.10
Potere calorifico inferiore	kcal/kg	10 924
Potere calorifico inferiore	kJ/kg	45 660

L'aria ambiente è preriscaldata e usata per la combustione. Viene considerata la seguente composizione:

Composizione , %mol	
O2	20.65
N2	76.77
CO2	0.03
Ar	0.92
H2O	1.63

NOTA: Per il calcolo della combustione e delle emissioni attese verrà preso in considerazione come combustibile secondario il Butano. Questa è una condizione conservativa in quanto il gas naturale, essendo un combustibile più leggero e privo di zolfo avrà delle emissioni attese inferiori rispetto al caso Butano.



2.2 Potenza del forno

Durante il funzionamento a pieno regime dell'impianto (100% di carico), la potenza del forno (i.e. il calore totale proveniente dalla combustione) è di 48.71 MW ripartita come segue:

- Combustione di 1548 kg/h di butano (pari a 597 Nm³/h)

Si ha: potenza = Portata * potere calorifico inferiore

$$\text{potenza} = 1548 \text{ kg/h} * 45\,660 \text{ kJ/kg} = 71\,340 \text{ kJ/h}$$

$$\text{potenza} = 19.63 \text{ MW}$$

- Combustione di 14 972 Nm³/h di off-gas (20 232 kg/h)

Si ha: potenza = portata * potere calorifico inferiore

$$\text{Potenza} = 14\,972 \text{ Nm}^3/\text{h} * 6992 \text{ kJ/Nm}^3 = 104\,684\,000 \text{ kJ/h}$$

$$\text{Potenza} = 29.08 \text{ MW}$$

La portata totale di combustibile inviata al forno è:

$$\text{In volume : } 597 + 14\,972 = 15\,569 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$\text{In massa: } 1548 + 20\,232 = 21\,780 \text{ kg/h}$$



2.3 Composizione dei gas combusti

Al fine di bruciare la citata quantità di combustibile è necessaria una portata di aria di combustione pari a 43 955 Nm³/h. Durante il funzionamento a regime, l'aria in eccesso inviata al forno è pari al 10%. Pertanto una portata d'aria pari a 48 347 Nm³/h è inviata ai bruciatori.

Il calcolo per la combustione con un 10% di eccesso d'aria dà i seguenti dati per i gas di combustione:

Composizione, %mol	Tal quale	Su base secca
O ₂	1.452	1.73
N ₂	59.397	70.74
CO ₂	22.398	26.68
Ar	0.712	0.85
H ₂ O	16.041	-
Peso molecolare	30.12	
Rapporto gas combusti/combustibile (kg di gas combusti/ kg di combustibile)	3.833	
Rapporto aria richiesta/combustibile (kg di aria / kg di combustibile)	2.833	
portata	kg/h	83 500
portata	Nm ³ /h	62 090
		52 100



3 EMISSIONI DI INQUINANTI

3.1 Ossidi di zolfo (SO_x)

Tutto lo zolfo presente nel combustibile si trova nel gas di combustione inviato al camino, ossidato sotto forma di SO₂ e tracce di SO₃.

- Il contenuto totale di zolfo nel butano è pari a 38.6 ppmw. Non c'è zolfo negli off-gas del PSA.

Essendo la portata di butano pari a 1548 kg/h, risulta che la portata di zolfo è pari a

$$\frac{38.6 * 1548}{10^6} = 0.0598 \text{ kg / h}$$

- Si considera che tutto lo zolfo verrà trovato nel gas di combustione sotto forma di SO₂

Il peso molecolare dell'SO₂ è di 64 g/mol, in cui lo zolfo è pari esattamente alla metà. La portata totale di SO₂ nel gas di combustione è:

$$\frac{64}{32} * 0.0598 = 0.1196 \text{ kg / h} = 119600 \text{ mg / h}$$

$$\Rightarrow \text{SO}_2 \text{ prodotto} = 0.120 \text{ kg/h}$$

- La concentrazione di SO₂ è espressa con riferimento al gas combusto secco, corretto al 3% O₂ nei gas di combustione.

Nel gas combusto secco, si ha (portata gas combusto secco = 52 100 Nm³/h)

$$\text{SO}_2 \text{ concentrazione} = \frac{119600}{52100} = 2.30 \text{ mg / Nm}^3$$

con la correzione al 3% O₂ nel gas combusto secco: (concentrazione O₂ = 1.73% nel gas combusto secco), si ha:

$$\text{SO}_2 \text{ concentrazione} = 2.30 * \frac{(21-3)}{(21-1.73)} = 2.15 \text{ mg / Nm}^3$$

In conclusione, la concentrazione attesa di SO₂ è pari a 2.15 mg/Nm³, corretta al 3% O₂ nel gas combusto secco. Tale valore atteso è molto al di sotto del limite di legge pari a 35 mg/Nm³.



3.2 Ossidi di azoto (NO_x)

Dal momento che nei combustibili non è presente azoto chimicamente legato in composti organici, nella combustione vengono prodotti soltanto gli "NO_x termici".

La produzione di "NO_x termici" dipende dalla temperatura di fiamma. Gli NO_x sono prodotti dove la temperatura di fiamma è elevata. I seguenti parametri hanno grande influenza sulla produzione di NO_x:

- Temperatura di preriscaldamento dell'aria
- Composizione del combustibile
- Progettazione dei bruciatori
- Temperatura nel forno
- Eccesso d'aria

Il forno dell'SMR è fornito di 108 bruciatori del tipo a parete radiante. I bruciatori sono installati sulle pareti laterali del forno e la fiamma viene diretta radialmente verso le pareti refrattarie.

Il bruciatore selezionato dal Dipartimento di Ingegneria Air Liquide è del tipo FPMR, prodotto dall'azienda John Zink (vedere figure in appendice 1).

I bruciatori FPMR sono l'ultima generazione di bruciatori low NO_x per pareti radianti. Il principio di funzionamento del bruciatore si basa sulla segregazione tra aria e combustibile che crea un ricircolo dei gas combusti presenti nel forno riducendo in tal modo i picchi di temperatura nella fiamma. Dato che la produzione di NO_x è direttamente legata ai picchi di temperatura nella fiamma, il livello di NO_x è drasticamente ridotto rispetto a quello che si avrebbe con un bruciatore tradizionale.

Inoltre l'utilizzo di off-gas con alto contenuto di gas inerti contribuisce anch'esso a ridurre la temperatura della fiamma. Durante il funzionamento a regime, è attesa una produzione di NO_x al di sotto dei limiti di legge.

Per validare il progetto dei bruciatori e verificare le prestazioni attese, sono state effettuate delle prove di laboratorio in un forno pilota. I principali obiettivi dei test sono stati la verifica della stabilità di fiamma a basso carico e delle prestazioni dei bruciatori in relazione alle emissioni di NO_x.

Il test dei bruciatori è stato condotto presso i laboratori della John Zink a Tulsa, Oklahoma, alla presenza di rappresentanti del Dipartimento di Ingegneria Air Liquide e di ITT (fornitore del forno dell'SMR). Per effettuare i test è stato utilizzato un forno pilota specificamente costruito per realizzare le prove sui bruciatori per gli impianti SMR ed equipaggiato con la strumentazione adatta a tale scopo.

I test sono stati realizzati utilizzando un fuel gas di composizione simile a quella attesa definita precedentemente. L'aria di combustione è stata preriscaldata alla temperatura di 400°C, l'eccesso d'aria è stato fissato al 10% e la temperatura del forno è stata mantenuta a 1050°C.



La prova effettuata ha dimostrato che nel normale esercizio il livello atteso di NOx sarà inferiore a 50mg/Nm³ al 3%O₂ nei gas combusti secchi. Tale valore è molto al di sotto del limite di legge pari a 350 mg/Nm³.

3.3 Monossido di carbonio (CO)

Come precedentemente descritto (par. 2) il CO è presente negli off-gas (combustibile primario). Il CO può essere presente nei gas di scarico se la combustione avviene in difetto di O₂ per cui non si avrebbe l'ossidazione completa in CO₂.

La completa conversione del combustibile a CO₂ è garantita dall'aver adottato tecnologie che consentono di ottenere quanto segue :

- Eccesso d'aria pari al 10% (controllato in automatico dal controllo di combustione)
- Temperatura dei gas di combustione pari a 1000°C (controllata in automatico dal controllo di combustione)
- Tempo di permanenza dei gas combusti a tale Temperatura superiore a 1 s
- Design dei bruciatori

A seguito dell'utilizzo di tali tecnologie, il contenuto di CO nei gas di combustione sarà non rilevabile.

Ciò è confermato dall'esperienza di AL in impianti simili e dai test dei bruciatori.

3.4 Polveri

Le polveri sono normalmente un prodotto di combustione dei combustibili pesanti, come i combustibili liquidi o solidi. Le polveri non sono mai presenti nei gas combusti quando il combustibile è gassoso leggero come nel caso in questione.

Le polveri saranno non rilevabili nei gas combusti.

4 REFERENZE AIR LIQUIDE

Bruciatori simili del tipo FPMR prodotti dall'azienda John Zink sono installati in altri impianti SMR del gruppo Air Liquide di recente costruzione, quali, tra gli altri:

- Impianto Idrogeno di Anversa, Belgio (2003)
- Impianto Idrogeno di Puertollano, Spagna (2004)
- Impianto Idrogeno di La Coruna, Spagna (marzo 2005)

Il progetto del forno di reforming di questi impianti è molto simile a quello dell'impianto della zona industriale di Melilli. Allo stesso modo il Fuel gas è composto principalmente dall'off-gas e da un combustibile secondario che a seconda dei casi è gas naturale, gas di raffineria o altro.

Il gruppo Air Liquide ha potuto constatare che i dati operativi ottenuti da questi impianti confermano che le emissioni di NOx durante il funzionamento dell'impianto sono in linea con i valori rilevati durante i test. Allo stesso modo viene confermato che nè il CO nè le polveri sono presenti nei gas combusti dal camino.

Sottolineamo, inoltre, che i bruciatori che verranno installati nella zona industriale di Melilli sono frutto di un ulteriore sviluppo e dunque i valori attesi di emissioni di NOx sono inferiori rispetto agli impianti precedentemente citati.



5 SISTEMA DI MONITORAGGIO IN CONTINUO DELLE EMISSIONI DAL CAMINO

L'impianto SMR è dotato di un sistema di monitoraggio in continuo dei gas combusti inviati al camino.

Gli analizzatori in continuo registreranno le concentrazioni nei gas combusti delle seguenti sostanze:

- CO
- O₂
- NO
- NO₂
- NO_x
- SO_x
- Polveri

Tale sistema permetterà di monitorare non solo le emissioni attese (NO_x ed SO_x) ma anche quelle che in fase di progetto sono ritenute non rilevabili (CO e polveri).



6 CONCLUSIONE

L'abbattimento delle emissioni in atmosfera dell'impianto SMR è stato, quindi, realizzato attraverso l'impiego delle tecnologie più efficaci per il tipo di combustibile impiegato:

- l'ottimizzazione delle prestazioni del processo, ottenuta attraverso il preriscaldamento dell'aria di combustione,
- l'utilizzo delle migliori tecnologie per la combustione attraverso l'impiego dell'ultima generazione di bruciatori LowNO_x.

L'utilizzo di filtri (sistemi di abbattimento utilizzati per catturare le polveri) risulta non applicabile, in quanto nelle emissioni non sono presenti tali polveri.

Le polveri, infatti, sono normalmente un prodotto di combustione dei combustibili pesanti siano essi liquidi o solidi, mentre, nel nostro caso, trattando combustibili gassosi "leggeri" le polveri non sono mai presenti nei gas combusti.

Da quanto sopra si evince che durante il funzionamento a regime dell'impianto le emissioni di SO_x, NO_x, CO e polveri sono ben al di sotto dei valori limite di legge, e nel caso del CO e delle polveri sono non rilevabili o completamente assenti.

APPENDICE 1. FIGURE BRUCIATORI FPMR

Le figure di seguito mostrano le foto dei bruciatori durante i test effettuati.

Tipico Bruciatore tipo FPMR:

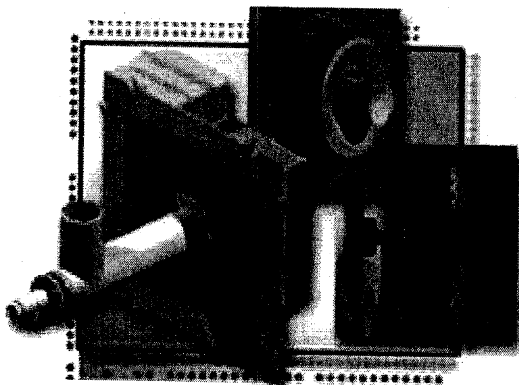


Foto effettuate durante i test:

A basso carico, la forma della fiamma è facilmente visibile.	A pieno carico, la fiamma è uniformemente distribuita e diviene invisibile.
