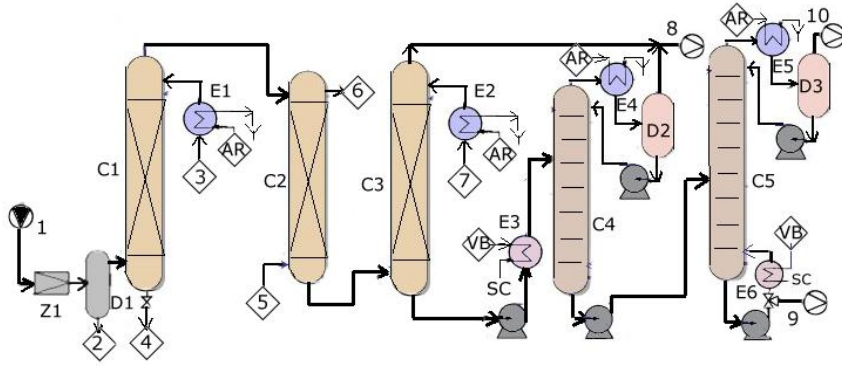


SCHEMA DI PROCESSO TRATTAMENTI DEL GAS NATURALE:



ZI SISTEMA RIDUZIONE p
 D1 RACCOLTA CONDENSE
 C1 COL. ASSORBIMENTO
 CON MEA
 E1,2 RAFFREDDATORI
 GEL SILICE
 C2 COL.DISIDRATAZIONE
 GEL SILICE
 C3 COL.ASSORBIMENTO
 CON OLI LIQUIDI
 E3 RISCALDATORE
 C4 COL.ESPANSIONE
 E4,5 CONDENSATORI
 D2,3 SERB.RACCOLTA
 C5 COL.FRAZIONAMENTO
 E6 RIBOLLITORE

1 GAS NATURALE;
 2 IDC CONDENSATI;
 3 MEA SOLUZIONE;
 4 SOLUZ.ESAUSTA;
 5 RIGENERAZIONE GEL
 SILICE;
 6 SOLUZ. ESAUSTA;
 7 OLI LIQUIDI (IDC.);
 8 G.N.DEPURATO;
 9 IDC.C5-C7;
 10 GPL;

[INIZIO]

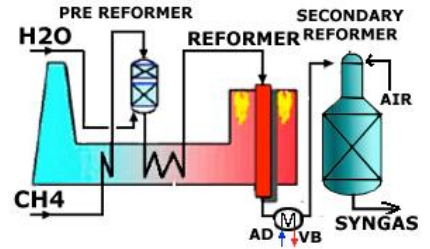
PRODUZIONE del GREZZO DI SINTESI [syngas] da G.N.: [cfr.documenti ind.azoto-metano]

A - REFORMING CATALITICO CON VAPOR D'ACQUA (endotermico)



altre reazioni: $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$; $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$;

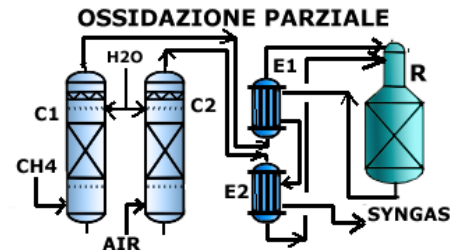
la carica viene addizionata di vapore, e la reazione avviene su catalizzatori a base di Ni/allumina.[preventiva **desolfurazione**-depurazione].
 T= 700°–900 °C pressione P=10-30 bar; si aggiunge CO₂ per miglior risparmio di energia. Il vapore inibisce la formazione di depositi carboniosi e la formazione di nerofumo ($C + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$).
 Processo a 1 stadio.
 Processo a **2 stadi**: la conversione CH₄ viene limitata al 70%, e completata nel 2°reattore (post reformer) con O₂/aria,;
 spesso si opera con un **pre-reformer**.



B - OSSIDAZIONE PARZIALE CATALITICA CON O₂ (esotermica)

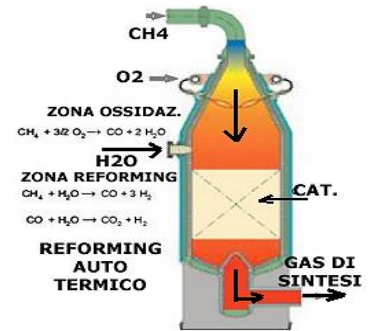


La reazione viene condotta a temperature circa di 900 C°, con uso di ossigeno (per evitare presenza N₂ inerte) su catalizzatori a base di nichel (supportato su MgO), ed è necessaria una buona miscelazione dei reagenti e una preventiva saturazione con acqua dei gas reagenti, per limitare e/o inibire la formazione di nero fumo. Terminata la reazione si raffreddano i gas velocemente per evitare cambiamenti nell'equilibrio, con recupero di energia. Si opera a 30-40 atmosfere per ridurre i volumi delle apparecchiature.



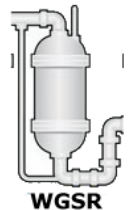
C - REFORMING AUTOTERMICO ATR: quando le **due** reazioni principali sono combinate;

zona combustione: $CH_4 + \frac{1}{2} O_2 = CO + 2 H_2$;
 zona catalisi: $CH_4 + H_2O = CO + 3 H_2$; $CO + H_2O = CO_2 + H_2$;
 uso di O₂ che produce gas più ricco in CO e carente in H₂; necessita di ricircolo dello spurgo della sintesi del metano (previo eventuale arricchimento in H₂ con metodi a membrana/PSA) oppure di rimozione di CO₂; adatto a impianti di sintesi metanolo di grandi dimensioni;

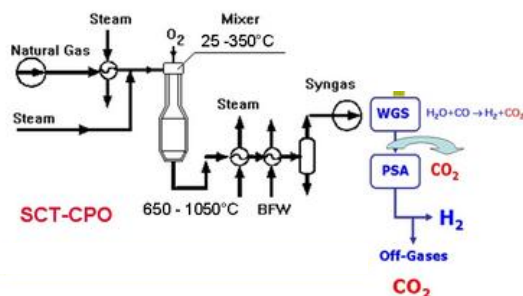
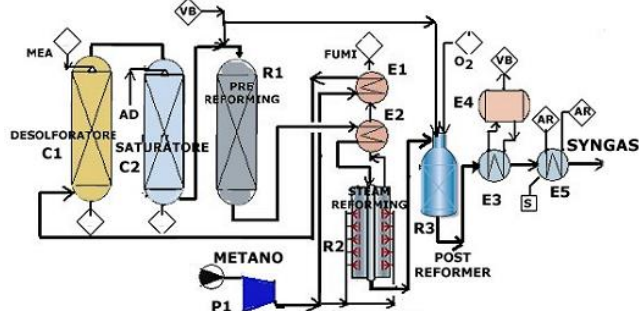


ANNOTAZIONE: REATTORE DI GAS SHIFT (WGSR)

il rapporto tra CO e H₂, indice M, può essere regolato con la reazione di **water gas shift** $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$, r.esotermica $\Delta H^\circ = - 41 \text{ kJ/mol}$, e fornire la giusta stechiometria per la reazione di sintesi del metanolo.
 Si usa un opportuno reattore catalitico: catalizzatore ad alta temperatura (340°-510°C) a base di cromo/FeO; a bassa T(175°-340°C) a base di Cu/Zn; in R. economici si impiegano i 2 sistemi;



REFORMING PROCESSO LURGI



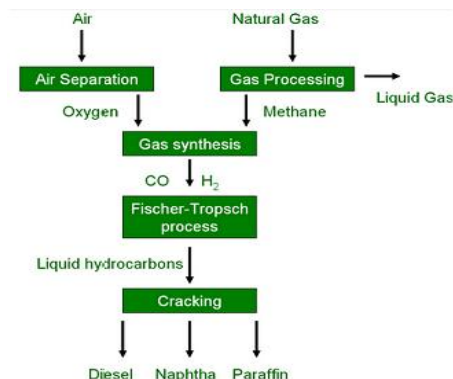
N.B.:
 WGS conversione
 CO→CO₂
 PSA Pressure Swing
 Adsorption unit

[INIZIO]

D - NUOVE TECNOLOGIE -

● **TECNOLOGIA SCT-CPO: → syngas** (CO e H₂) - (SHORT CONTACT TIME–CATALYTIC PARTIAL OXIDATION)

questa tecnologia per la produzione di **idrogeno**, converte gli **idrocarburi liquidi e i gas** (come il gas naturale, il gpl, il fuel gas) in **syngas** (CO e H₂), ed impiega dei reattori diverse volte più piccoli rispetto a quelli attualmente utilizzati. Lo sviluppo di questa tecnologia per l'impiego con gas reagenti e aria o aria arricchita di O₂ è stato già completato e licenziato per l'uso su piccola scala; inoltre è stato convalidato un processo con O₂ puro; la tecnologia SCT-CPO consente la flessibilità del feedstock, produce vantaggi significativi in termini di costi operativi e di investimento e adotta dei reattori modulari facilmente trasportabili, riducendo così i tempi di installazione presso i siti produttivi. [vedi esperienza Mantova].



● **PROGETTO GTL: → idc.paraffinici** - (GAS-TO-LIQUID - Fischer-Tropsch)

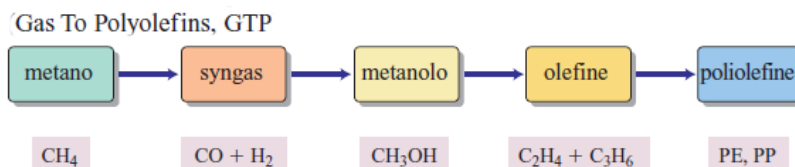
Eni, in collaborazione con IFP/Axens, ha sviluppato una tecnologia GTL che trasforma il gas naturale prima in gas di sintesi o syngas (CO + H₂) e poi in una miscela di idrocarburi paraffinici lineari basati sul processo di **Fischer-Tropsch**, impiegante un catalizzatore a base di cobalto in un reattore slurry a bolle; si ottiene quindi, attraverso uno stadio finale di hydrocracking/isomerizzazione, un diesel di alta qualità con un numero di cetani elevato; il progetto di R&S ha portato alla realizzazione e alla messa in funzione di uno stabilimento pilota da 20 barili/giorno nella raffineria di Eni a Sannazzaro de' Burgondi.

● **BIOMETANO** – ► vedi documento **BIOMASSE 1/2**

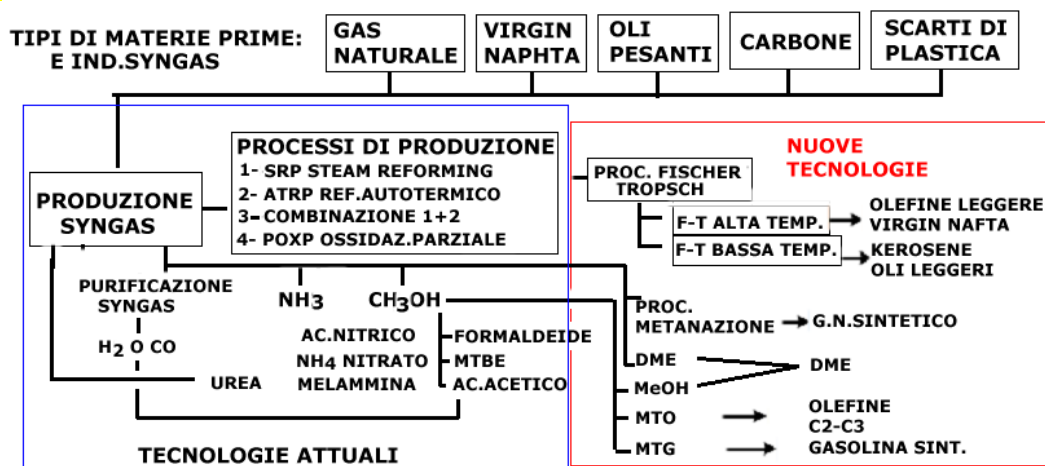
Il **biometano** è un gas che contiene almeno il 95% di metano ed è prodotto da **fonti rinnovabili**: deriva dal **biogas** prodotto dalla digestione anaerobica di biomasse in ambiente controllato (digestore) o in discarica, in seguito alla decomposizione dei rifiuti, o dal gas derivante dalla gassificazione delle **biomasse**. Sottoposto a un processo di purificazione e di **upgrading** (**purificazione concentrazione**), raggiunge la qualità del gas naturale e, rispettando le caratteristiche chimico-fisiche previste nelle direttive dell'AEEGSI, è idoneo alla successiva fase di compressione per l'**immissione nella rete del gas naturale**.

Attualmente l'incentivazione del biometano è disciplinata dal DM 5 dicembre 2013 che, in attuazione del Dlgs 28/2011, completa il quadro normativo-regolamentare in tema di promozione dell'energia da fonti rinnovabili derivante dal recepimento della direttiva 2009/28/CE.

PRODUZIONE da SYNGAS di POLIOLEFINE - IND.CHIMICA:[Treccani - Enc.Idrocarburi 2005]



■ **SCHEMA TECNOLOGIA DEL SYNGAS: -**



APPENDICI:-----

PROBLEMATICHE AMBIENTALI:

- il metano è un **gas serra** presente nell'atmosfera terrestre in concentrazioni molto inferiori a quelle della CO₂ ma con un potenziale di riscaldamento globale ben 21 volte superiore.
- produzione di **energia** da G.N.: rispetto ad altre fonti energetiche primarie ha elevato potere calorifico e alta densità energetica, che permettono di stoccare una consistente riserva di energia in poco spazio e basso costo della caloria prodotta;
- nella **combustione** si ha produzione di CO₂ e di NOx nettamente inferiori rispetto agli altri combustibili; e non rilascia anidride solforosa SO₂ né particolati.
- per raggiungere un uso massiccio del gas naturale, è richiesto un modo tecnicamente ed economicamente fattibile per **trasportare** il gas dalle aree remote di produzione ai mercati commerciali.
- causa pressione elevata [≈40bar] e bassa densità (<aria), sono possibili **fughe** di gas: necessari controlli e opportune giunzioni;
- l'estrazione di gas porta a una diminuzione della pressione nella riserva sotterranea; ciò può portare ad una **subsidenza** del terreno che può danneggiare l'ecosistema.

[INIZIO]

MOVIMENTAZIONE DEL G.N.

a) Gasdotti (metanodotti, se trasportano metano) -

I metanodotti permettono il trasporto di grosse quantità di metano, dal luogo di estrazione a quello di consumo, attraverso condotte (pipeline).

Le lunghe condotte in acciaio sono generalmente interrate o posate sul fondo del mare e, grazie al loro tragitto sotterraneo, non alterano il paesaggio, né producono effetti significativi sull'ambiente.

A intervalli regolari di 100-200 chilometri vengono installate delle stazioni di compressione che equilibrano la pressione in modo da gestire il movimento del metano a una velocità di 20-30 chilometri all'ora.

Le reti di gasdotti comprendono anche impianti di stoccaggio, dove è conservata una parte del metano per situazioni di emergenza. Generalmente, per lo **stoccaggio di gas naturale**, sono utilizzati anche i giacimenti esauriti situati nei pressi delle aree di maggior consumo.

b) navi metaniere: GNL e Liquefazione -

Quando le distanze da superare sono eccessive o è necessario attraversare un tratto di mare troppo lungo, il gas naturale viene trasformato in **GNL** (Gas Naturale Liquefatto) negli impianti di liquefazione, e si ricorre al trasporto con navi metaniere.

La tecnologia della liquefazione permette di ridurre il volume specifico del gas di circa 600 volte, consentendo costi competitivi per lo stoccaggio e il trasporto di notevoli quantità di energia in spazi considerevolmente contenuti.

Liquefazione:

Una volta estratto, il gas viene trattato per ripulirlo dalle impurità (sospensioni, H₂O, H₂S e CO₂, idc. C₃-C₅,N₂,a volte Hg), impurità che potrebbero creare malfunzionamenti all'impianto di liquefazione o solidificare alle basse temperature necessarie allo stoccaggio; gli impianti di liquefazione funzionano come enormi impianti di refrigerazione e sono organizzati come unità di lavorazione in parallelo, nei quali il GN è raffreddato fino a raggiungere lo stato liquido, fino a **T= -162°C** **p=0,3bar**. Quindi il GNL può essere immesso nei serbatoi di stoccaggio prima di essere caricato su apposite navi metaniere [fino a 70.000 m³].

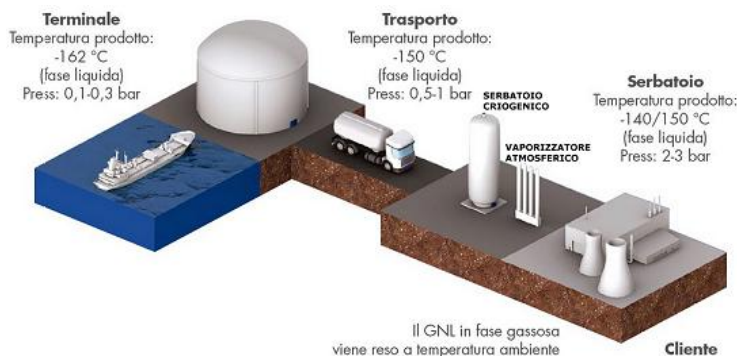
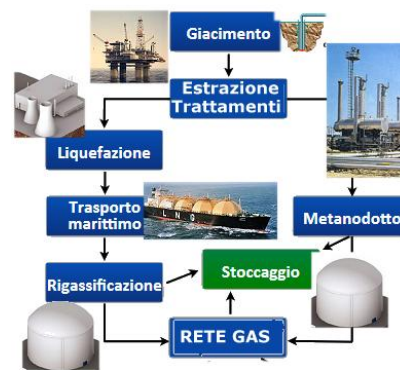
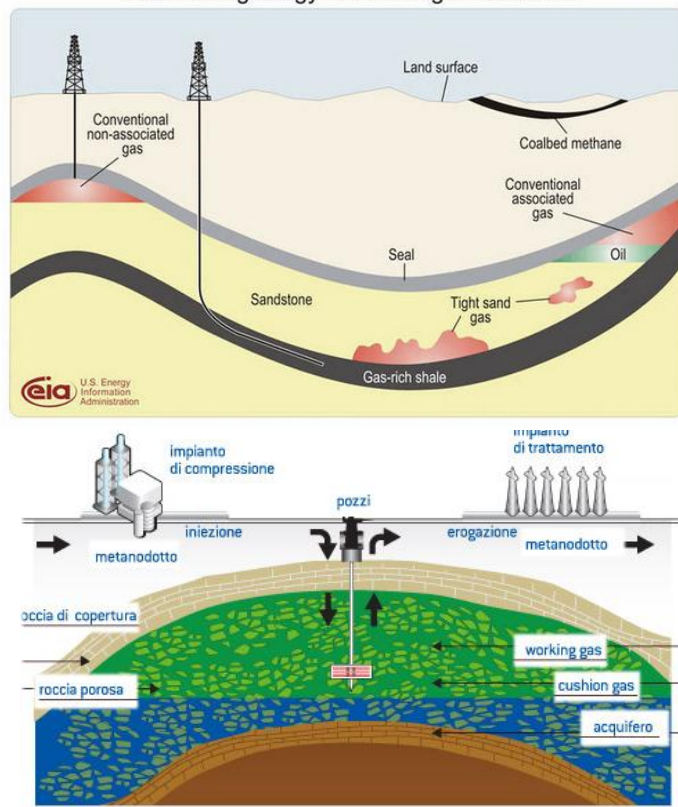
Rigassificazione:

la rigassificazione è un'operazione che consiste nel riscaldare il GNL fino al punto in cui ritorna allo stato gassoso.

Quando le metaniere giungono al terminale, il gas naturale liquefatto viene scaricato dalle navi e stoccato, sempre alla temperatura di -162°C e a pressione atmosferica, in appositi serbatoi.

Viene poi inviato all'impianto di rigassificazione dove viene riconvertito allo stato gassoso tramite un processo di riscaldamento controllato. All'interno di questi impianti, l'acqua [anche di mare] e il GNL scorrono in fasci di tubi separati immersi in un fluido che favorisce il trasferimento di calore dall'acqua al GNL; in questo modo il gas liquido torna allo stato gassoso, perché riscaldato dall'acqua. Altra tecnologia prevede vaporizzatori a fiamma sommersa, che utilizzano come sorgente di calore acqua riscaldata da un bruciatore interno; se il calore necessario è fornito dall'acqua di mare, questa, dopo essere stata pompata nei vaporizzatori, è scaricata in mare ad una temperatura inferiore di 7°C. Al termine di questo processo, che determina una naturale espansione del volume, il gas viene aspirato e pressurizzato da compressori per poi essere immesso in rete attraverso un metanodotto o inviato all'utenza.

Schematic geology of natural gas resources



Una parte è utilizzata per gli autoconsumi dell'impianto: infatti, normalmente il terminale è dotato di un sistema di generazione di energia elettrica costituito da motori Diesel o turbogas.

La distribuzione locale è affidata ad autocisterne criogeniche che riforniscono i serbatoi posti nei siti d'utilizzo.

Oggi il 25% del metano viene trasportato con queste navi che riescono a muovere mediamente 130.000 metri cubi di metano liquefatto ovvero 78 milioni di metri cubi allo stato gassoso.

Produzione → Liquefazione → Trasporto → Rigassificazione [piattaforma]



[INIZIO]

- STORIA DEL GAS – [Eni e altri] -

Le prime tracce dell'utilizzo del gas si trovano in un manoscritto dello storico cinese Chang Qu, datato 347 a.C., nel quale viene descritto "uno strano gas che può essere usato per illuminare".

La scoperta del metano, principale componente del gas naturale, si deve al fisico Alessandro Volta.

Durante le vacanze estive del 1776 sul Lago Maggiore, mentre in barca costeggiava i canneti presso Angera, frugando con un bastone il fondo melmoso dell'acqua, Volta vide salire a galla e poi svanire nell'aria bollicine gassose in gran copia. Ne scoprì il potenziale energetico: avvicinando una fiamma alle piccole bolle gassose sulla superficie delle acque vide che si accendevano delle fiammelle azzurre. Diede a questo gas il nome di aria infiammabile di palude e scoprì che poteva essere incendiato sia per mezzo di una candela accesa sia mediante una scarica elettrica. Nel 1777 pubblica a Milano Lettere sull'aria infiammabile nativa delle paludi.

"L'«aria infiammabile delle paludi», cioè il metano, si sviluppa in bolle (in gallozzole dice il Volta) dai fondi degli stagni, dai cumuli di alghe putride o dalle radici dei canneti, e ovunque siano degli steli o sia del legno a marcire. Mescolandosi all'aria, entro certe proporzioni, dà luogo ad una miscela esplosiva: ossigeno (dell'aria) più metano: $O_2 + CH_4$. Il metano è l'insidioso e terribile grisou delle miniere, massime delle miniere di carbone. È il costituente principale delle sorgenti gassose infiammabili, uno dei componenti delle cosiddette mofete (ivi mescolato ad acido carbonico CO_2) e delle cosiddette putizze (ivi mescolato ad acido solfidrico H_2S): si libera, è noto, fra i prodotti di distillazione secca del legno, della torba, dei carboni fossili." [Carlo Emilio Gadda]

Tra il 1840 e il 1850 l'illuminazione a gas divenne comune in molte città Americane ed Europee, a tal punto da modificare gli stili di vita dei cittadini: le strade, ben illuminate anche di sera, scoraggiarono i ladruncoli, fiorirono sale da ballo e luoghi d'incontro anche per la gente meno abbiente (dato il minore costo dell'illuminazione a gas rispetto a quella a candele). Tali vantaggi restavano però confinati laddove il gas naturale veniva in superficie spontaneamente, non essendoci ancora adeguate tecnologie per la ricerca, l'estrazione e il trasporto. Per molto tempo il gas naturale che usciva dai pozzi di petrolio veniva bruciato da una torcia o rilasciato in atmosfera, non appena arrivava in superficie.

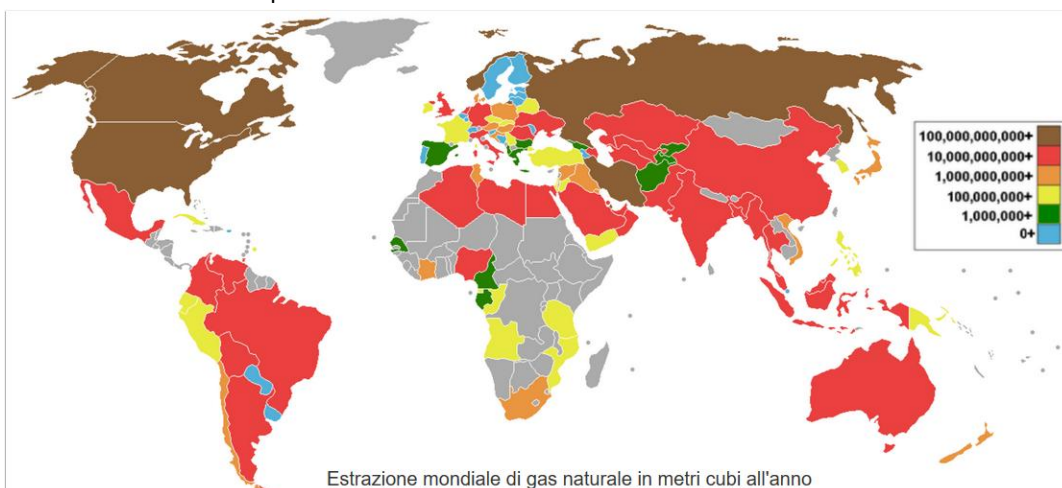
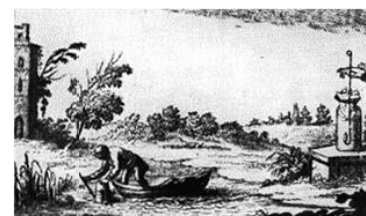
Fino alla seconda guerra mondiale il gas naturale in Europa non ha mercato, ma è già utilizzato da tempo negli Stati Uniti che prima della Grande guerra possedevano la quasi totalità della sua produzione e dell'industria collegata.

In Italia il crescente ricorso al metano per scopi energetici inizia già negli anni '40:

- 1938, scoperta di un giacimento di gas naturale a Podenzano nella Val Padana;
- 1939, costruzione della prima condotta per il trasporto del gas naturale tra Pietramala e Firenze;
- 1940, costituzione dell'Ente Nazionale Metano;
- 1941, nasce la Società Nazionale Metanodotti (SNAM)
- 1942-1943 – costruzione del primo metanodotto che porta a Lodi e Milano il gas dei pozzi di Salsomaggiore (PR). Si tratta del cosiddetto "anello di Milano";
- 1944 Scoperta del giacimento di Caviaga vicino a Milano;
- 1948 Scoperta di un nuovo giacimento di gas naturale vicino a Ripalta (Cremona);
- 1949-52 In Val Padana si scoprono numerosi giacimenti di gas. Tra il 1946 e il 1950 la produzione italiana di gas aumenta da 20 a 305 milioni di metri cubi e la rete di distribuzione si espande.

Alla fine della seconda guerra mondiale il metano diventa per l'Italia il motore del grande boom economico degli anni '50 e a partire dagli anni '60 si sviluppano quei programmi di metanizzazione che, progressivamente, portano allo sviluppo di un'infrastruttura di trasporto tra le più estese d'Europa.

Oggi il metano copre buona parte dei fabbisogni energetici del Paese.



Estrazione mondiale di gas naturale in metri cubi all'anno

La rete primaria, quella che esprime le dorsali di trasporto nazionale e regionale tramite gasdotti ad alta pressione si sviluppa per oltre 34.000 km. Le reti di distribuzione, dalle reti primarie a punti di riconsegna presso le utenze, sono stimate in centinaia di migliaia di chilometri.

N.B.: Russia, Iran e Qatar possiedono circa il 44% delle riserve di gas naturale; Gli Stati Uniti, nonostante posseggano solo il 4% delle riserve mondiali provate di gas naturale, producono oltre il 18% del gas consumato nel mondo.

Nel 2010, il 41% del metano distribuito in Italia è stato utilizzato nel settore civile, il 36,5% nelle centrali termoelettriche per la produzione di elettricità e circa il 18,6% nell'industria (fonte: *Bilancio Energetico Nazionale 2010 - Ministero dello Sviluppo Economico*).

[INIZIO]

- UTILIZZAZIONE:

produzione di energia elettrica-termica [ENI]

● **Centrali a vapore**

Il gas naturale può essere utilizzato come combustibile nelle centrali elettriche a vapore per produrre il vapore che, ad alta pressione, mette in moto la turbina che a sua volta fa girare l'alternatore. Per creare vapore ad alta pressione si surriscalda l'acqua in una caldaia: chiudendo ermeticamente il recipiente, il vapore aumenta di pressione per poi fuoriuscire con violenza diretto verso la turbina. Per quanto riguarda il rendimento di tali centrali, circa il 40% dell'energia contenuta nel combustibile viene trasformata in elettricità; il restante 60% viene perso nelle conversioni di energia da chimica a termica, a meccanica, a elettrica.

● **Centrali a turbogas**

Il gas naturale può essere utilizzato anche nelle centrali elettriche a turbogas. Queste sono centrali termoelettriche in cui si sfrutta direttamente l'energia prodotta dalla combustione di metano (o gasolio) e funzionano senza la caldaia per trasformare acqua in vapore e senza condensatore per ritrasformare il vapore in acqua. Le parti che compongono una centrale a turbogas sono:

- **compressore:** aspira l'aria dall'atmosfera, la comprime e la invia alla camera di combustione
- **camera di combustione:** dove avviene la combustione tra l'aria e il combustibile (metano o gasolio)

● **turbina a gas:** la miscela di aria e gas ad alta temperatura entra in una turbina dove l'espansione dei gas combusti mette in rotazione le pale del rotore che a sua volta mette in rotazione l'alternatore generando elettricità.

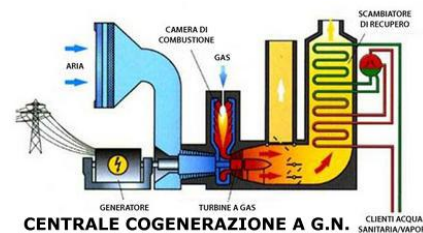
I vantaggi delle centrali a turbogas sono i costi ridotti dell'impianto, la rapidità di avviamento anche in caso di mancanza di energia dalla rete e il fatto che non necessitano di acqua di raffreddamento: è quindi possibile costruire in qualsiasi zona, anche lontano da fiumi e dal mare. Lo svantaggio è il bassissimo rendimento (circa il 30%) e quindi l'altissimo costo dell'energia.

● **Centrali a ciclo combinato**

I sistemi a ciclo combinato e quelli di **cogenerazione** sono le tecnologie più efficienti per produrre l'elettricità da gas naturale. Entrambi utilizzano il calore che normalmente veniva perso. Le centrali a ciclo combinato sfruttano il calore generato per produrre elettricità. In tali sistemi vengono associate una centrale a turbogas e un gruppo a vapore: il calore residuo dei fumi in uscita del gruppo turbogas viene utilizzato per produrre vapore, facendo così aumentare il rendimento fino al 56%. Inoltre le centrali a ciclo combinato hanno minori costi di costruzione e manutenzione, e hanno un'affidabilità di funzionamento maggiore.

● **La cogenerazione**

Tra gli utilizzi innovativi del gas naturale un ruolo di primo piano spetta alla cogenerazione, ovvero la **produzione combinata di energia elettrica e calore**.



Prof. A.Tonini

La cogenerazione è l'uso combinato di un'energia primaria, come il gas naturale, per produrre in sequenza il calore e l'elettricità. Il concetto è basato sul recupero e sull'uso dei residui di calore prodotti durante la generazione di elettricità che nelle altre centrali elettriche sarebbero perse, con conseguente riduzione dell'efficienza rispetto alla cogenerazione.

● **UTILIZZAZIONE AUTOTRAZIONE:**

Le automobili a GNC (G.N. compresso) disponibili in Europa sono veicoli bi-fuel quindi bruciando un combustibile alla volta. Il loro è un motore standard a benzina a combustione interna. Questo significa che possono indifferentemente funzionare sia a benzina, situata in serbatoio di benzina, sia a GNC, situato in una bombola posizionata nel bagagliaio dell'auto. Il guidatore può selezionare quale combustibile bruciare, solo girando un interruttore sul cruscotto. Tutti i veicoli a benzina esistenti possono essere convertiti in veicoli bi-fuel (benzina / GNC).



Una macchina che è predisposta per funzionare con il CNG dovrà avere un serbatoio pesante in modo da poter reggere le pressioni alte. La **combustione del gas** naturale produce il 20% in meno di CO2 rispetto alla benzina. È libero di particolato (PM10) e "black carbon" (PM2,5), piombo e **idrocarburi policiclici aromatici**, le concentrazioni di ossidi di azoto (NOx) di più bassa del 72% rispetto a un'auto a benzina e il 95% rispetto a un diesel. In pratica, un'auto a metano è già ben oltre i limiti di emissione Euro 6.

[INIZIO]