



Applicazione del numero di metano al GPL

Alessandro Bonini

Assemblea Plenaria Unichim, 15 Aprile 2015

eni.com

Definizioni

Norma UNI EN ISO 14532:2007 “Natural Gas Vocabulary”

Numero di Metano

“Valore numerico che caratterizza il potere detonante di un gas combustibile”

*Il **numero di metano** viene espresso come volume percentuale di metano in una miscela metano-idrogeno in cui in un motore di prova alle **condizioni standard** ha la stessa tendenza a detonare del combustibile gassoso che viene esaminata*

Condizioni di riferimento standard

Condizioni di riferimento di pressione, temperatura e umidità (stato di saturazione) uguale a 101,325 kPa e 288,15 K per un gas reale secco



Diversi numeri di metano...

Il numero di metano (MN) di un carburante gassoso può essere calcolato dalla sua composizione mediante molti metodi differenti, che possono portare a risultati differenti

Cummins Westport calculator (fonte: sito Cummins Westport)

Fuel Composition			Results for ISX12 G/SL G	Results for B/C Gas
Methane	CH ₄	<input type="text" value="0"/> %	Methane Number	Methane Number
Ethane	C ₂ H ₆	<input type="text" value="0"/> %	<input type="text" value="38.6"/>	<input type="text" value="38.6"/>
Propane	C ₃ H ₈	<input type="text" value="60"/> %		
Butane	C ₄ H ₁₀	<input type="text" value="40"/> %		
Pentane	C ₅ H ₁₂	<input type="text" value="0"/> %		
Hexane	C ₆ H ₁₄	<input type="text" value="0"/> %		
Heptane	C ₇ H ₁₆	<input type="text" value="0"/> %		
Octane	C ₈ H ₁₈	<input type="text" value="0"/> %		
Carbon Dioxide	CO ₂	<input type="text" value="0"/> %		
Nitrogen	N ₂	<input type="text" value="0"/> %		
Oxygen	O ₂	<input type="text" value="0"/> %		
Sulfur	S ₂	<input type="text" value="0"/> %		
Hydrogen	H ₂	<input type="text" value="0"/> %		
Hydrogen Sulfide	H ₂ S	<input type="text" value="0"/> %		
Siloxanes	Si	<input type="text" value="0"/> %		
Total (must be 100%)		<input type="text" value="100.0000"/> %		

Additional Results	
Lower Heating Value: (min. 16,100 BTU/lbm)	<input type="text" value="19820"/> PASS
Sulfur % Weight: (max. 0.001% weight)	<input type="text" value="0.000"/> PASS
Hydrogen % Volume: (max. 0.03% volume)	<input type="text" value="0"/> PASS
Hydrogen Sulfide % Volume: (max. 0.0008% volume)	<input type="text" value="0"/> PASS
Siloxanes % Volume: (max. 0.0003% volume)	<input type="text" value="0"/> PASS



eni

FONDAMENTALE è chiarire su quale norma/metodo si basa il calcolo del numero di metano

Diversi numeri di metano...

Il numero di metano (MN) di un carburante gassoso può essere calcolato dalla sua composizione mediante molti metodi differenti, che possono portare a risultati differenti

ISO/TR 22302:2014 - Natural gas — Calculation of methane number

Metodo GRI: calcolo del MON (2 modi) e quindi calcolo del MN

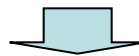
$$\text{MON} = 137,78_{x_1} + 29,948_{x_2} - 18,193_{x_3} - 167,062_{x_4} + 181,223_{x_5} + 26,994_{x_6}$$

Dove X_n = frazione molare del componente corrispondente

number	1	2	3	4	5	6
component	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂	N ₂

$$\text{MON} = -406,14 + 508,04 R - 173,55 R^2 + 20,17 R^3$$

Dove R = rapporto H/C



$$\text{MN} = 1,445 \text{ MON} - 103,42$$



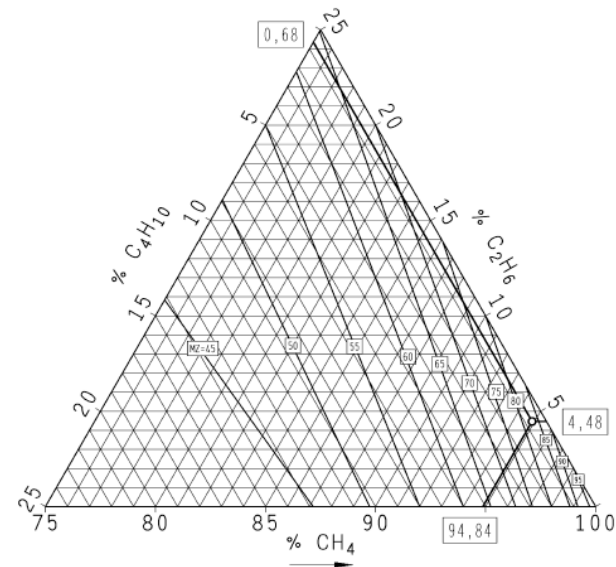
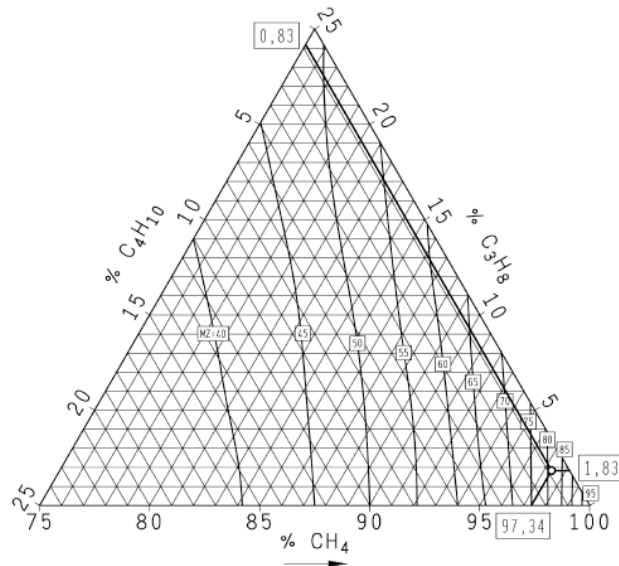
eni

FONDAMENTALE è chiarire su quale norma/metodo si basa il calcolo del numero di metano

Diversi numeri di metano...

Il numero di metano (MN) di un carburante gassoso può essere calcolato dalla sua composizione mediante molti metodi differenti, che possono portare a risultati differenti

DIN 51624:2013-03 - Automotive fuels — Compressed natural gas — Requirements and test methods (Annex B, metodo AVL)



FONDAMENTALE è chiarire su quale norma/metodo si basa il calcolo del numero di metano



eni

Il metodo AVL

- L'esatto algoritmo del metodo AVL è attualmente confidenziale e di proprietà dell'AVL Inc.
- Il metodo AVL sarà pubblicato in uno standard CEN sviluppato dal CEN/TC 234/WG 11.
- In commercio esistono uno o più software che calcolano il numero di metano secondo il metodo AVL.



Un po' di storia sul metodo AVL...

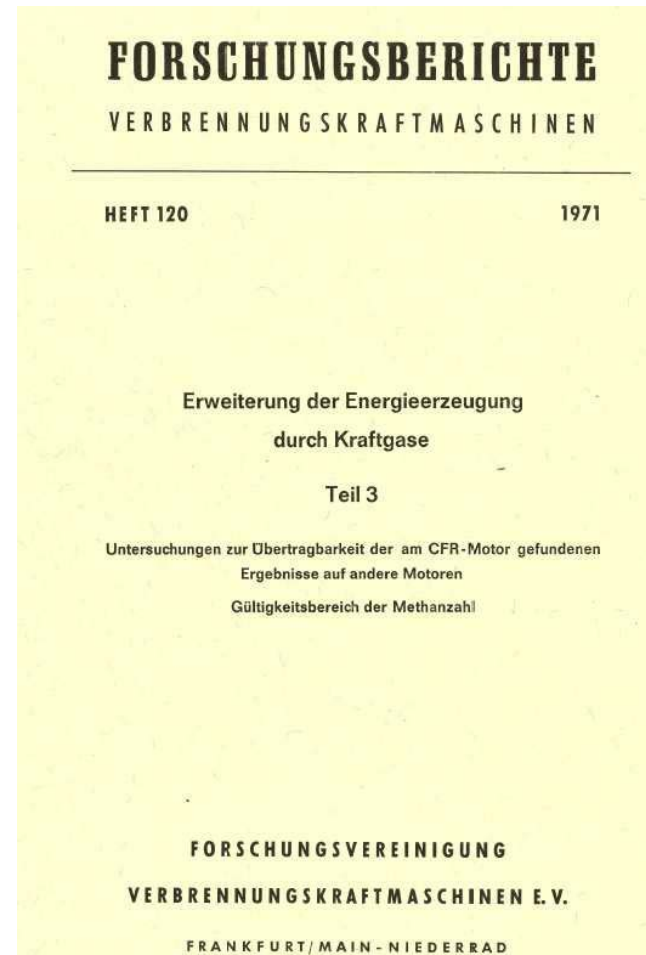
Già dagli inizi degli anni 60 le industrie motoristiche - in particolare MWM e KHD (Deutz) - intravidero la necessità di sviluppare una specifica dei gas per uso motoristico.

Per questa ragione la FVV (Associazione tedesca di ricerca che opera nel campo dei motori a combustione) iniziò un programma di ricerca sul numero di metano, supportata da un vasto numero di produttori.

Nel 1964 il lavoro fu iniziato presso l'istituto di ricerca AVL Austria e, dopo 3 programmi di ricerca, nel 1971 furono pubblicati i risultati.

Fu quindi creato il nuovo parametro del numero di metano per i gas e redatto il metodo manuale per il calcolo del comportamento dei gas nei confronti della combustione, in funzione della loro composizione.

Sono utilizzati diagrammi triangolari per creare composizioni a numero di metano noto. Questi diagrammi triangolari sono la base per gli attuali calcoli del numero di metano.



Metodo AVL – passi per il calcolo

- Semplificazione del carburante mediante conversione in una miscela di 4 componenti principali senza inerti: metano, etano, propano, butano.
- Divisione della miscela semplificata in una serie di miscele ternarie parziali.
- Composizione e frazione di ogni miscela parziale sono cambiati per minimizzare le differenze tra i numeri di metano delle varie miscele
- Calcolo del numero di metano mediante la media pesata delle singole miscele parziali
- Correzione del numero di metano per tenere conto dei gas inerti.



Diversi numeri di metano...

Il numero di metano (MN) di un carburante gassoso può essere calcolato dalla sua composizione mediante molti metodi differenti, che possono portare a risultati differenti

prEN 16726:2014 - Gas infrastructure - Quality of gas - Group H (Annex A)

Il calcolo si basa sui dati originali del programma di ricerca FVV sviluppato dall'AVL, ma contiene le migliorie introdotte nel 2005 e 2011 dalla MWM.



eni

FONDAMENTALE è chiarire su quale norma/metodo si basa il calcolo del numero di metano

Correzione introdotta al metodo AVL nella norma prEN 16726:2014

- Il programma per il calcolo del numero di metano AVL tiene in considerazione solo i componenti fino C5 (esclusi).
- Questo significa che tutti i componenti a numero di atomi di carbonio > 4 sono calcolati come se fossero C4.
- Se vi sono quantitativi importanti di C5, C6, C6+ il numero di metano risultante mostra valori più alti non realistici.



Correzione introdotta al metodo AVL nella norma prEN 16726:2014

La composizione del gas viene semplificata trattando a parte i gas inerti e aumentando la quantità di butani per tenere conto della presenza di butadiene, buteni, pentani e idrocarburi con numero di atomi di carbonio >5 .

La correzione viene effettuata nel seguente modo:

- Butadiene e buteni sono sostituiti da un'equivalente quantità di butani moltiplicando le loro quantità per 1.
- I pentani sono sostituiti da un'equivalente quantità di butani moltiplicando le loro quantità per 2,3.
- Gli idrocarburi con numero di atomi di carbonio >5 sono sostituiti da un'equivalente quantità di butani moltiplicando le loro quantità per 5,3.

La miscela di gas semplificata è così ri-normalizzata al 100%.

NB – Il metodo prEN 16726, al pari del metodo AVL, non effettua alcuna correzione per i buteni.



Correzione introdotta al metodo AVL nella norma prEN 16726:2014

Esempio:

La nuova quantità dei butani è:

$$\begin{aligned} &0,2100 \\ &+ 0,1900 \\ &+ (0,0400 + 0,0500) \times 2,3 \\ &+ 0,0600 \times 5,3 \\ &= 0,9250 \end{aligned}$$

	1	2	3
	% vol/vol		% vol/vol
methane	90.0900	90.0900	92.0460
ethane	5.5400	5.5400	5.6603
propane	1.3200	1.3200	1.3487
butanes		0.9250	0.9451
i-butane	0.2100		
n-butane	0.1900		
i-pentane	0.0400		
n-pentane	0.0500		
hexanes+	0.0600		
nitrogen	1.0400		
carbon dioxide	1.4600		
hydrogen	0.0000		
total	100.0000	97.8750	100.0000



Calcolo del NOM del GPL (Appendice B UNI EN 589:2013)

Fattori (empirici) per la determinazione del numero di ottano del GPL

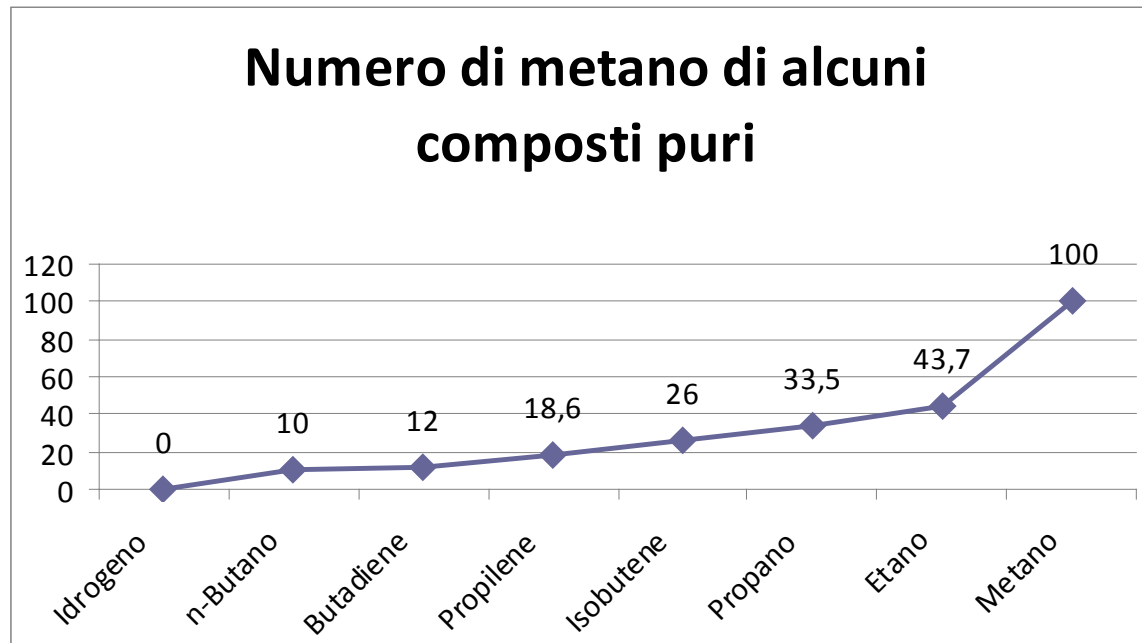
Componente	Fattore di numero di ottano motore M		
	Molare	Massico	Volumico
Propano (+C2)	95,4	95,9	95,6
Propilene	83,9	82,9	83,1
Butano (+C5)	89,0	88,9	88,9
2-metilpropano (isobutano)	97,2	97,1	97,1
Buteni	75,8	76,8	75,7

NOM del campione GPL = somma dei NOM parziali di ciascuno dei componenti

- Iso butano valori molto alti
- Propilene più basso di butano



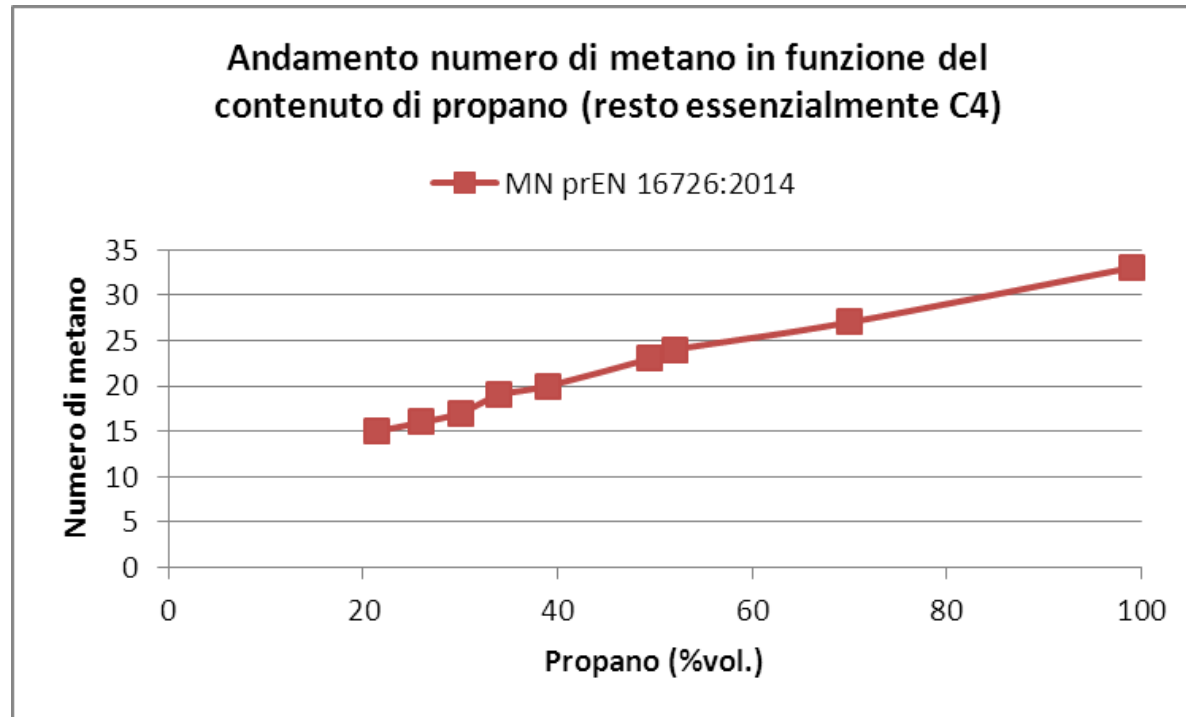
Numero di metano componenti puri (metodo AVL)



Quanto è il numero di metano dell'iso-Butano?

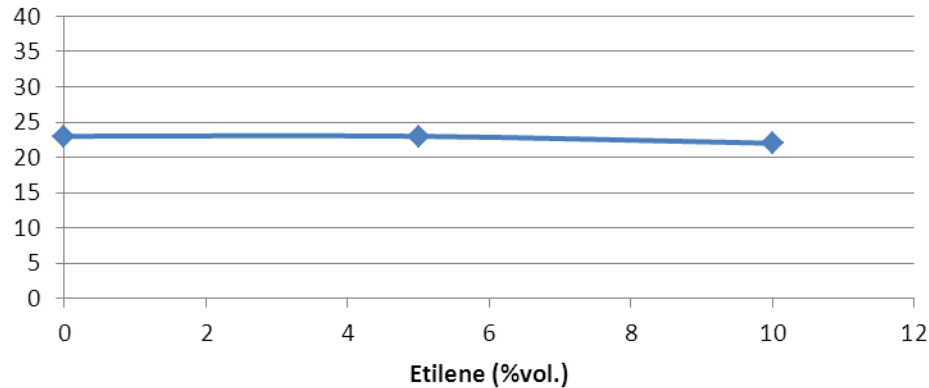


Simulazione miscele GPL (metodo prEN16726:2014 Annex A)

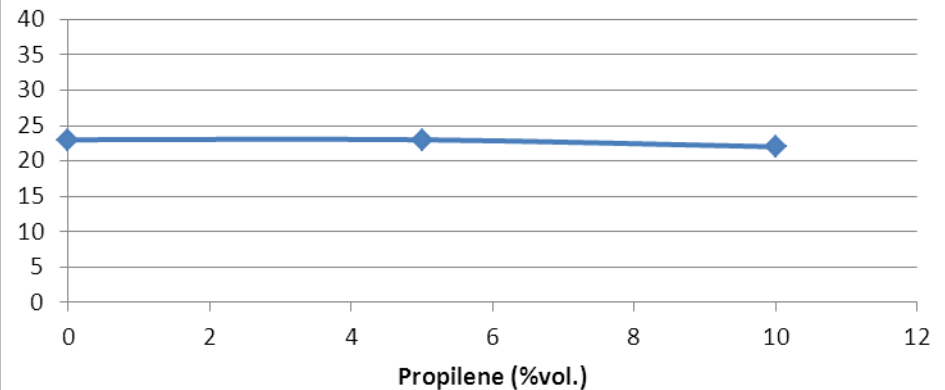


Simulazione miscele GPL (metodo prEN16726:2014 Annex A)

Andamento numero di metano in funzione del contenuto di etilene (resto diviso equamente tra C3 e C4)



Andamento numero di metano in funzione del contenuto di propilene (resto diviso equamente tra C3 e C4)



Conclusioni

- FONDAMENTALE è chiarire su quale norma/metodo si basa il calcolo del numero di metano.
- I metodi citati sono tutti stati sviluppati principalmente per valutare il gas naturale, non il GPL. L'esperienza su quest'ultimo prodotto appare ancora limitata.
- Il metodo AVL ed il metodo di cui Annex A prEN 16726:2014 non distinguono tra C4 da n-Butano e C4 da iso-Butano, in cui valori MON sono nettamente differenti.
- Da prove motoristiche un contenuto di propano del 40% assicurerebbe adeguate prestazioni motoristiche anche con i sistemi di iniezione più evoluti.
- Il contenuto di propano min 40% si correla in qualche modo con il numero di metano >22 (non valutato effetto buteni, iso-butano, C5+, ecc.)

