



## Ricerca di Sistema elettrico

Analisi tecnico-scientifica di processi innovativi  
di upgrading del biogas a biometano:  
processi di separazione della CO<sub>2</sub> basati sulla  
formazione di idrati o sull'assorbimento con  
ammine in ambiente non acquoso

*M. C. Annesini, R. Augelletti  
P. De Filippis, M. L. Santarelli, N. Verdone*



ANALISI TECNICO-SCIENTIFICA DI PROCESSI INNOVATIVI DI UPGRADING DEL BIOGAS A BIOMETANO:  
PROCESSI DI SEPARAZIONE DELLA CO<sub>2</sub> BASATI SULLA FORMAZIONE DI IDRATI O SULL'ASSORBIMENTO CON  
AMMINE IN AMBIENTE NON ACQUOSO

M. C. Annesini, R. Augelletti, P. De Filippis, M. L. Santarelli, N. Verdone (Università degli Studi di Roma "La Sapienza")

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo di sistemi di clean-up e di upgrading di biocombustibili e riduzione dell'impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Studio dei processi chimico-fisici di upgrading del biogas a biometano mediante formazione e separazione di idrati di CO<sub>2</sub>"*

Responsabile scientifico ENEA: Giulia Monteleone

Responsabile scientifico Università di Roma La Sapienza: Maria Cristina Annesini

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PROCESSI DI UPGRADING BASATI SULLA FORMAZIONE DI IDRATI.....	7
2.1 CLATRATI IDRATI .....	7
2.2 TERMODINAMICA DELLA FORMAZIONE DI IDRATI.....	9
2.2.1 <i>Gradi di libertà e condizioni di equilibrio</i> .....	9
2.2.2 <i>Idrati del metano</i> .....	10
2.2.3 <i>Idrato dell' anidride carbonica</i> .....	13
2.2.4 <i>Idrati misti di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub></i> .....	16
2.2.5 <i>Modelli per la valutazione delle condizioni di equilibrio dei sistemi contenenti idrati</i> .....	20
2.2.6 <i>Considerazioni per lo sviluppo di un processo di upgrading del biogas</i> .....	24
2.3 CINETICA DELLA FORMAZIONE E DECOMPOSIZIONE DEGLI IDRATI .....	25
2.3.1 <i>Aspetti generali</i> .....	25
2.3.3 <i>Cinetica della nucleazione e crescita degli idrati di CO<sub>2</sub> e di CH<sub>4</sub></i> .....	27
2.3.4 <i>Cinetica di decomposizione degli idrati</i> .....	28
2.4 EFFETTO DI PROMOTORI/INIBITORI DELLA FORMAZIONE DI IDRATI .....	29
2.4.1 <i>Inibitori termodinamici e cinetici</i> .....	29
2.4.2 <i>Promotori della formazione di idrati</i> .....	30
2.5 PROCESSI DI SEPARAZIONE CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> BASATI SULLA FORMAZIONE DI IDRATI.....	31
2.6 INDICAZIONI PRELIMINARI PER LO SVILUPPO DI UN PROCESSO DI UPGRADING DEL BIOGAS BASATO SULLA FORMAZIONE DI IDRATI	33
2.6.1 <i>Descrizione del processo</i> .....	33
2.6.2 <i>Dati di input e specifiche di separazione per un processo di upgrading del biogas</i> .....	34
2.6.3 <i>Modello del processo e analisi dell'influenza delle variabili di progetto</i> .....	36
2.6.4 <i>Quantificazione dei bilanci di materia e di energia</i> .....	40
2.6.5 <i>Integrazione del processo di upgrading</i> .....	42
2.7 ANALISI ECONOMICA.....	44
2.7.1 <i>Valutazione dei costi di capitale</i> .....	44
2.7.2 <i>Valutazione dei costi di esercizio</i> .....	45
2.7.3 <i>Valutazione dei costi di upgrading del biogas</i> .....	46
3 PROCESSI BASATI SULL'ASSORBIMENTO DELLA CO <sub>2</sub> CON AMMINE IN SOLUZIONE NON ACQUOSA.....	48
3.1 INTRODUZIONE .....	48
3.2 ALCANOLAMMINE IN SOLUZIONE NON ACQUOSA .....	48
3.3 LIQUIDI IONICI .....	50
3.4 BINDING ORGANIC LIQUIDS.....	52
4 CONCLUSIONI.....	53
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	55
APPENDICE A - BILANCI DI MATERIA E DI ENERGIA DEL PROCESSO NELLE DIVERSE CONDIZIONI DI ESERCIZIO .....	62
APPENDICE B - VALUTAZIONE DEI COSTI.....	65
BREVE CURRICULUM DEL GRUPPO DI RICERCA.....	71

## Sommario

La separazione della  $\text{CO}_2$  da una corrente  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  mediante la formazione e separazione di idrati, è un processo innovativo interessante per l'upgrading del biogas a biometano. In questo rapporto, si riportano i risultati dello studio condotto su tale processo, al fine di valutarne l'interesse e la fattibilità. Nella prima parte del lavoro è stata svolta un'accurata ricerca bibliografica e un'analisi critica delle informazioni disponibili sugli equilibri di fase di sistemi contenenti idrati di anidride carbonica e di metano e sulla cinetica di formazione e decomposizione degli idrati stessi. Tale analisi ha confermato che in presenza di  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  si formano idrati misti che includono selettivamente la  $\text{CO}_2$ , anche se la selettività termodinamica non è molto elevata; per quanto riguarda la cinetica della formazione e la decomposizione degli idrati le informazioni riportate in letteratura sono frammentarie, anche se ci sono evidenze di fenomeni, come la self-preservation degli idrati del metano – che potrebbero essere sfruttati per la separazione di miscela  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ . Sulla base dei limitati dati disponibili, è stato analizzato un possibile processo a stadi di equilibrio che sfrutti la selettività termodinamica degli idrati. L'analisi, condotta solo nell'ottica di una valutazione concettuale della complessità e delle performance di un possibile processo, ha mostrato che, alimentando biogas al 50% di  $\text{CH}_4$ , è possibile ottenere biometano da immettere nella rete gas (contenuto di  $\text{CH}_4 > 97\%$ ) e un off-gas al 10% di  $\text{CH}_4$ , che può essere bruciato recuperando energia. La separazione può essere condotta a una pressione intorno a 27 atm e temperature variabili, ma di poco superiori a 273K; poiché la selettività termodinamica non è molto elevata, l'upgrading richiede un impianto abbastanza complesso. I consumi energetici, essenzialmente quelli connessi con la compressione del biogas e il raffreddamento per la formazione dell'idrato, appaiono piuttosto elevati. Il processo, che può essere ampiamente migliorato in base se si avviano sperimentazioni mirate alla migliore definizione della cinetica o alla valutazione dell'effetto di promotori che consentano di operare in condizioni meno severe, potrebbe essere interessante se integrato con sistemi di tri-generazione per la produzione combinata di potenza di raffreddamento, riscaldamento e potenza elettrica.

Per confronto, vengono anche analizzati processi di upgrading basati sulla cattura della  $\text{CO}_2$  per assorbimento con ammine in solventi non acquosi o con sistemi assorbenti innovativi come i Binding Organic Liquids(BOL)

## 1 Introduzione

La valorizzazione del biogas mediante un processo di upgrading che consenta di ottenere un gas assimilabile a un gas naturale (biometano), da utilizzare per l'autotrazione o da immettere nella rete gas, sta diventando un'alternativa sempre più interessante alla combustione diretta del biogas per il riscaldamento o per la produzione combinata di energia meccanica e termica in sistemi di CHP. In molti paesi europei si sta registrando un rapido aumento sia del numero di impianti di upgrading installati che della percentuale di biogas trasformato in biometano (il 9% nel 2011); In Italia, dove il biogas da effluenti zootecnici, matrici agricole e agroindustriali è diventato una realtà significativa, appare particolarmente interessante la prospettiva della upgrading del biogas per l'immissione in rete, considerato che la rete italiana del gas naturale rappresenta la rete energetica più capillare e capiente esistente in Europa.

È importante quindi disporre di tecnologie affidabili ed economiche per l'upgrading del biogas prodotto localmente a biometano, rimuovendo la CO<sub>2</sub> presente inizialmente in concentrazioni variabili tra il 35 e il 45%; considerata la realtà italiana, in particolare, sembra interessante disporre di tecnologie applicabili anche a impianti di modesta potenzialità.

Esistono attualmente diverse tecnologie consolidate per l'upgrading del biogas (assorbimento con acqua o con ammine, tecnologie a membrana, pressure swing adsorption, etc.): l'analisi tecnico-economica di tali tecnologie è stato oggetto di attività di ricerca nell'ambito dell'Accordo di programma tra Ministero dello Sviluppo Economico e ENEA negli anni precedenti. Tutte le tecnologie attualmente applicate soffrono di diverse limitazioni determinate dalle complessità impiantistiche, i consumi energetici piuttosto elevati e dalla difficoltà di applicazione su piccola scala, senza la necessità di personale specializzato. L'assorbimento con ammine, ad esempio, che è una delle tecnologie più utilizzate soprattutto perché consente di realizzare l'upgrading con un recupero di metano praticamente totale, ha una bassa efficienza energetica a causa delle elevate energie necessarie per la rigenerazione; la pressure swing adsorption, interessante soprattutto per la facilità di automazione e la semplicità di gestione, non consente di ottenere recuperi di metano molto elevati; le tecnologie a membrana sono a oggi limitate dalle performance non ottimali delle membrane commerciali e dall'elevato consumo energetico richiesto per la compressione del gas. Ne deriva che il costo di upgrading del biogas è sempre piuttosto elevato e lo sviluppo di della filiera del biogas come fonte di energia rinnovabile richieda un supporto di incentivi in altri paesi europei.

Per questo si è ritenuto opportuno nell'anno 2013 incentrare l'attenzione su tecnologie innovative; in particolare, sono stati individuati due processi interessanti: l'upgrading del biogas a biometano mediante la formazione di idrati, che tendono a includere preferenzialmente la CO<sub>2</sub> e la cattura della CO<sub>2</sub> per assorbimento con soluzioni di ammine in solventi non acquosi.

La rimozione della CO<sub>2</sub> sfruttando l'inclusione selettiva di questo gas negli idrati in condizioni non troppo severe di temperatura e pressione è un processo attualmente molto studiato per la rimozione e la cattura della CO<sub>2</sub> da syngas o da fumi di combustione (miscele gassose di CO<sub>2</sub> e altri gas – come H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> - che formano idrati solo in condizioni molto severe); l'idea quindi è quella di valutare la possibilità di utilizzare questa tecnologia alla separazione della CO<sub>2</sub> da una miscela CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, considerando che entrambi i gas vengono inclusi – anche se in misura diversa - negli idrati.

A questo scopo è stato stipulato un accordo di collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Chimica dell'Università di Roma, per uno studio dei processi chimico-fisici di upgrading del biogas mediante formazione e separazione di idrati, valutandone la fattibilità tecnico-economica e confrontandolo con i processi di upgrading convenzionali o con un processo di assorbimento con ammine in solventi non acquosi; in parallelo un altro accordo di collaborazione è stato stipulato con RDPower per la messa a punto di un set up sperimentale per studiare la formazione di idrati da miscela CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, rappresentative di un biogas.

Il rapporto sull'attività svolta è articolato, quindi, in due parti.

La prima parte, relativa ai processi basati sulla formazione di idrati, riporta dapprima i risultati di un'accurata ricerca bibliografica e un'analisi critica delle informazioni disponibili sugli equilibri di fase di sistemi contenenti idrati di anidride carbonica e di metano e sulla cinetica di formazione e decomposizione

degli idrati stessi. Viene quindi proposto un possibile processo di upgrading che, sulla base delle informazioni reperite, dovrebbe portare all'ottenimento di un gas con caratteristiche idonee per l'immissione nella rete gas. Per questo processo sono stati valutati i consumi di energia e una stima, di larga massima, dei costi di upgrading.

Nella seconda parte si è analizzato un processo di upgrading del biogas mediante assorbimento della CO<sub>2</sub> con ammine in ambiente non acquoso. In tale ambito è stata considerata sia la sostituzione dell'acqua con alcoli o con solventi in cui la CO<sub>2</sub> risulti maggiormente solubile (liquidi ionici a base imidazolinica), mantenendo lo stesso elemento assorbente (alcanolamina) che l'utilizzo di sistemi assorbenti innovativi, come i Binding Organic Liquid.

## 2 Processi di upgrading basati sulla formazione di idrati

### 2.1 Clatrati idrati

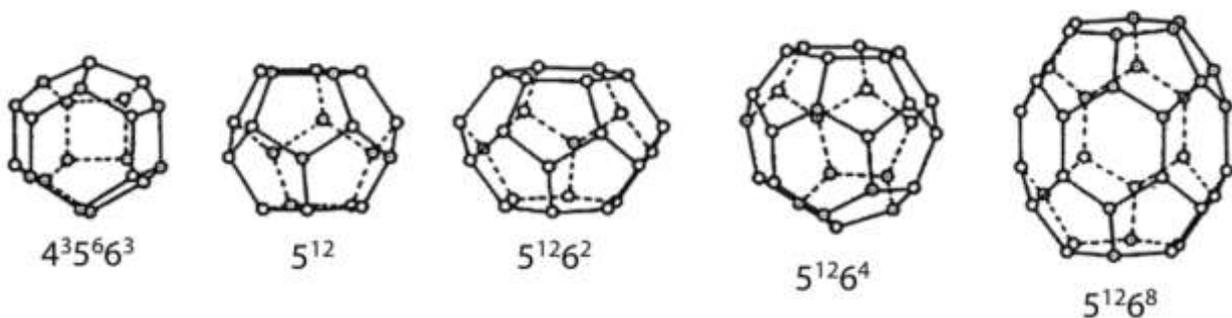
I clatrati idrati (indicati spesso semplicemente come gas idrati o idrati) rientrano nella classe dei composti di inclusione, dei composti, cioè, costituiti da due specie molecolari arranziate nello spazio in modo tale che una (host) si organizza nello spazio in strutture cave all'interno delle quali vengono fisicamente intrappolate le molecole dell'altra specie (guest), senza che tra le due specie si stabiliscano legami chimici. In particolare, nei clatrati idrati l'host è costituito dalle molecole di acqua formano tra loro legami idrogeno e, di conseguenza, strutture ordinate con cavità (cage). La struttura così ottenuta è instabile, ma l'inclusione all'interno delle cavità di molecole (guest) di opportune dimensioni (tra 3,8 e 10 Å) e che non interferiscono con i legami idrogeno, stabilizza la struttura in opportune condizioni di temperatura e pressione. Una delle caratteristiche fondamentali degli idrati è che possono intrappolare notevoli quantità di gas (dell'ordine di 200 Nm<sup>3</sup> di gas per m<sup>3</sup> di idrato); per questo gli idrati sono considerati interessanti per lo stoccaggio e il trasporto dei gas.

Tipicamente, gli idrati sono stabili a temperatura poco superiore alla temperatura di solidificazione dell'acqua e a pressioni moderatamente elevate (dell'ordine di alcuni MPa ovvero di poche decine di atmosfere). È importante notare che ogni cella può ospitare al più una molecola di guest; in altri termini, gli idrati sono composti non stechiometrici, nel senso che possono esistere con diversi rapporti guest/host, corrispondentemente a diversi gradi di occupazione delle celle.

Formano idrati gli idrocarburi a basso peso molecolare (come metano, etano, propano, i-butano), gas biatomici (come l'azoto), gas acidi (come la CO<sub>2</sub> e l'H<sub>2</sub>S). A seconda della molecola di gas inclusa nel reticolo e delle condizioni operative, si possono formare diversi tipi di idrati, classificati in base alla geometria.

Nella maggior parte dei casi si formano idrati di tipo I (S<sub>I</sub>) o di tipo 2 (S<sub>II</sub>); in alcuni casi particolari (molecole host più grandi come idrocarburi C<sub>5</sub> e C<sub>6</sub>, in presenza di piccole molecole come metano) si possono formare idrati di tipo H (S<sub>H</sub>). I diversi tipi di idrati sono formati da diverse combinazioni dei tipi di cavità che possono essere formate dalle molecole di acqua<sup>1</sup> (vedi Figura 1):

- Cavità 5<sup>12</sup> formate da 12 pentagoni, con numero di coordinazione (numero di atomi di ossigeno alla periferia di ogni cavità) 20;
- Cavità 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> formate da due esagoni e 12 pentagoni, con numero di coordinazione 24;
- Cavità 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> formate da quattro esagoni e 12 pentagoni, con numero di coordinazione 28;
- Cavità 4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>6<sup>3</sup> formate da 3 quadrati, 6 pentagoni e 3 esagoni, con numero di coordinazione 20;
- Cavità 5<sup>12</sup>6<sup>8</sup> formate da 12 pentagoni e 8 esagoni, con numero di coordinazione 36.



**Figura 1. Struttura delle cavità formate dalle molecole di acqua. Nelle figure gli atomi di idrogeno delle molecole di acqua non sono indicati; i diversi tipi di idrati sono costituiti da diversi arrangiamenti di queste strutture elementari, affiancate in modo da condividere una faccia [1]**

<sup>1</sup> Si indica con  $m^n$  un poliedro formato da  $n$  poligoni di  $m$  lati

Gli idrati  $S_I$  sono formati da unità ripetitive costituite a loro volta da 2 cavità  $5^{12}$  e 6 cavità  $5^{12}6^2$ ; le molecole di gas possono essere alloggiare nelle due cavità più piccole (0,395 nm) o nelle 6 cavità più grandi (0,433 nm). Pertanto la formula stechiometrica di un idrato di tipo  $S_I$  è  $6X \cdot 2Y \cdot 46H_2O$ , dove X e Y rappresentano le molecole che occupano rispettivamente le cavità grandi e le cavità piccole, con un rapporto stechiometrico (numero di molecole di acqua per molecola di gas) pari a  $46/8=5,75$ , corrispondente a una frazione molare di gas nell'idrato di circa il 15%.

Gli idrati di tipo  $S_{II}$  sono formati da unità ripetitive costituite a loro volta da 16 cavità  $5^{12}$  e 8 cavità  $5^{12}6^2$ ; le molecole guest possono essere alloggiare nelle 16 cavità più piccole (0,391 nm) o nelle 8 cavità più grandi (0,473 nm). La geometria dei diversi tipi di idrati è riassunta nella Tabella 1 [2].

**Tabella 1. Geometria delle strutture  $S_I$ ,  $S_{II}$  e  $S_H$  degli idrati**

Struttura	$S_I$		$S_{II}$		$S_H$		
	$5^{12}$	$5^{12}6^2$	$5^{12}$	$5^{12}6^2$	$5^{12}$	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Cavità	Piccola	Grande	Piccola	Grande	Piccola	Media	Grande
N cavità	2	6	16	8	3	2	1
Raggio della cavità nm	0,395	0,433	0,391	0,473	0,391	0,406	0,571
N coordinazione	20	24	20	28	20	20	36
N molecole $H_2O$	46		136		34		

La formazione di idrati di diverso tipo è essenzialmente determinata dalle dimensioni delle molecole di gas che stabilizzano una o l'altra struttura. In generale, tutte le strutture formate dagli idrati in assenza di "guest" sono instabili e collassano in assenza di molecole che tengono le cavità aperte. L'effetto stabilizzante della molecola di guest è determinato dal rapporto tra le dimensioni delle cavità (grandi e piccole) e quelle delle molecole guest. Ovviamente non possono essere ospitate nelle cavità molecole di gas con diametro maggiore del diametro della cella e quindi in queste condizioni non si ha la formazione dell'idrato; d'altra parte, molecole di gas troppo piccole non possono indurre una significativa stabilizzazione della struttura dell'idrato, che, anche in questo caso, non si forma. Nella Tabella 2 sono confrontate le dimensioni delle molecole di gas che formano idrati con le dimensioni delle celle; si evidenzia che le strutture stabili che si formano corrispondono a rapporti tra il diametro del guest e il diametro della cavità pari a circa 0,9 [3].

Si osserva che metano e anidride carbonica formano strutture  $S_I$ ; tuttavia, mentre il metano che è una molecola "piccola" (0,463 nm) può agevolmente occupare sia le celle grandi che quelle piccole, la molecola di  $CO_2$ , più grande (0,512 nm) occupa preferenzialmente le celle grandi e, solo successivamente, a pressione più elevata, le celle più piccole. In presenza di una miscela dei due gas, fino a che vengono occupate solo le celle grandi non si ha selettività, mentre quando la pressione aumenta e vengono occupate anche le celle più piccole, si ha un'inclusione preferenziale delle molecole di metano [4].

Si nota infine che il contenuto di gas nell'idrato è molto più elevato della solubilità del gas stesso nell'acqua, così come il contenuto di acqua nell'idrato è molto più elevato della solubilità dell'acqua nella fase gassosa; per questo in pratica l'idrato si forma preferenzialmente all'interfaccia tra le due fasi, dove si ha sufficiente quantità di molecole di gas e di acqua.

**Tabella 2. Rapporto tra il diametro molecolare e le dimensioni delle cavità degli idrati [3] (il diametro della cavità è ottenuto da quello riportati nella Tabella 1 meno il diametro della molecola d'acqua; i valori sottolineati sono quelli relativi alle strutture degli idrati formati dai diversi gas)**

	Struttura Cavità	S <sub>I</sub>		S <sub>II</sub>	
		5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>
	Dimensioni, nm				
N <sub>2</sub>	0,41	0,804	0,700	<u>0,817</u>	<u>0,616</u>
CH <sub>4</sub>	0,436	<u>0,855</u>	<u>0,744</u>	0,868	0,655
H <sub>2</sub> S	0,458	<u>0,898</u>	<u>0,782</u>	0,912	0,687
CO <sub>2</sub>	0,512	1	<u>0,834</u>	1,02	0,769
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,55	1,08	<u>0,939</u>	1,10	0,826

## 2.2 Termodinamica della formazione di idrati

Gli equilibri di fase degli idrati formati da un solo componente sono in genere studiati determinando le condizioni di formazione/dissociazione degli idrati su un diagramma  $P, T$ . Se in presenza di una sola specie gassosa che dà luogo alla formazione di idrati (sistema binario acqua-gas) l'informazione sulla pressione di equilibrio in funzione della temperatura può essere sufficiente a descrivere il comportamento del sistema in condizioni di equilibrio, in presenza di miscele di gas è necessario valutare anche la composizione dell'idrato (rapporto molare tra i due componenti gassosi incapsulati nelle cavità dell'idrato) e della fase gassosa in equilibrio. La composizione delle fasi in equilibrio è, per altro, fondamentale in vista dello sviluppo di un processo di separazione CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>.

Le informazioni reperibili in letteratura sulle condizioni di equilibrio di sistemi contenenti idrati non sono sempre coerenti e chiare. In particolare, si nota come l'attenzione sia focalizzata sulle curve di formazione/dissociazione dell'idrato, quando coesistono tre fasi all'equilibrio, o sui punti quadrupli, mentre non viene chiaramente descritto il comportamento del sistema nei campi di esistenza di due fasi (fase liquida ricca di acqua e idrato o fase vapore e idrato); inoltre spesso si fa riferimento alla composizione del gas inizialmente caricato nel sistema e non alla composizione del gas in equilibrio con l'idrato.

Si ritiene quindi opportuno, come anche recentemente riportato da Beltran et al [5] premettere un'analisi fondamentale sulla varianza e il numero dei gradi di libertà del sistema.

Successivamente si analizzano le informazioni reperite sulle condizioni di equilibrio degli idrati di metano, di anidride carbonica e gli idrati che si formano in presenza di miscele di metano e anidride carbonica.

### 2.2.1 Gradi di libertà e condizioni di equilibrio

Come è noto, la regola delle fasi deriva da una semplice valutazione del numero di variabili intensive che descrivono lo stato del sistema e il numero di relazioni indipendenti derivanti dalle condizioni di equilibrio.

Per un sistema a  $c$  componenti non reagenti distribuiti tra  $f$  fasi la varianza del sistema è data da:

$$v = c - f + 2$$

Per un sistema binario acqua + gas che forma l'idrato, la formazione di 3 fasi determina una varianza unitaria. Pertanto è possibile fissare una variabile intensiva (per esempio la temperatura) perché sia determinata l'altra variabile intensiva (nell'esempio, la pressione) e la composizione delle fasi all'equilibrio. La condizione di equilibrio in cui coesistono 3 fasi è quindi rappresentata da una curva sul piano  $T, P$  (curva di formazione/dissociazione dell'idrato). Al di fuori di questa curva, il sistema risulta costituito da due fasi.

Per un sistema binario è anche possibile che coesistano 4 fasi in equilibrio; in questo caso il sistema risulta zero-variante, ovvero temperatura, pressione e composizione delle 4 fasi sono determinate. Le condizioni in cui coesistono 4 fasi sono rappresentati da punti sul piano  $T,P$  (punti quadrupli nel diagramma di formazione/dissociazione degli idrati).

Passando a considerare sistemi ternari in cui sono presenti due specie gassose che formano idrati, l'analisi della varianza indica che un sistema costituito da 3 fasi è bivalente: in pratica si possono fissare due variabili intensive (per esempio sia  $P$  che  $T$ ) e risulta determinato lo stato del sistema costituito da 3 fasi in equilibrio (si nota che la composizione delle fasi all'equilibrio è indipendente dalla composizione iniziale del sistema). Le condizioni di equilibrio del sistema a 3 fasi può essere rappresentato anche su un piano  $T,P$  tracciando le curve a composizione del vapore (all'equilibrio) costante; queste curve (luogo delle condizioni in cui coesistono tre fasi) dividono il piano in due regioni: a pressioni più elevate, l'idrato coesiste con una fase fluida, a pressioni inferiori non si ha la formazione di idrato e coesistono due fasi fluide. Si nota infine che anche per sistemi ternari si deve considerare la possibilità di coesistenza di 4 fasi: in questo caso il sistema è monovariante, il che equivale a dire che è possibile fissare una delle variabile intensive e determinare la pressione e la composizione delle fasi all'equilibrio. La proiezione del luogo dei punti quadrupli sul piano  $T,P$  è in questo caso una curva.

### 2.2.2 Idrati del metano

Il metano forma idrati di tipo  $S_I$ . In queste strutture, le molecole di metano possono occupare sia le celle grandi che le celle piccole.

La formazione/dissociazione di idrati di metano è stata studiata da numerosi autori (vedi ad esempio i riferimenti [6-10]). Nella Figura 2 è riportata la curva di dissociazione degli idrati di metano, nell'intervallo da -10 a 30 °C. Nella figura si individuano le linee di coesistenza di tre fasi:

- Lungo la linea 1, fino alla temperatura di 272,9 K, coesistono tre fasi, una fase solida ricca di acqua (ghiaccio, I), una fase vapore ricca di  $CH_4$  (V) e l'idrato di tipo  $S_I$  (H)
- Lungo la linea 2 coesistono tre fasi, una fase liquida ricca di acqua ( $L_w$ ), una fase vapore ricca di  $CH_4$  e l'idrato di tipo  $S_I$ ; nell'intervallo tra 0 e 30 °C, l'andamento della pressione di dissociazione in funzione della temperatura può essere ben descritto dall'espressione empirica ( $P$  in MPa,  $T$  in K)[11]

$$\ln P = A_1 + A_2 T + \frac{A_3}{T}$$

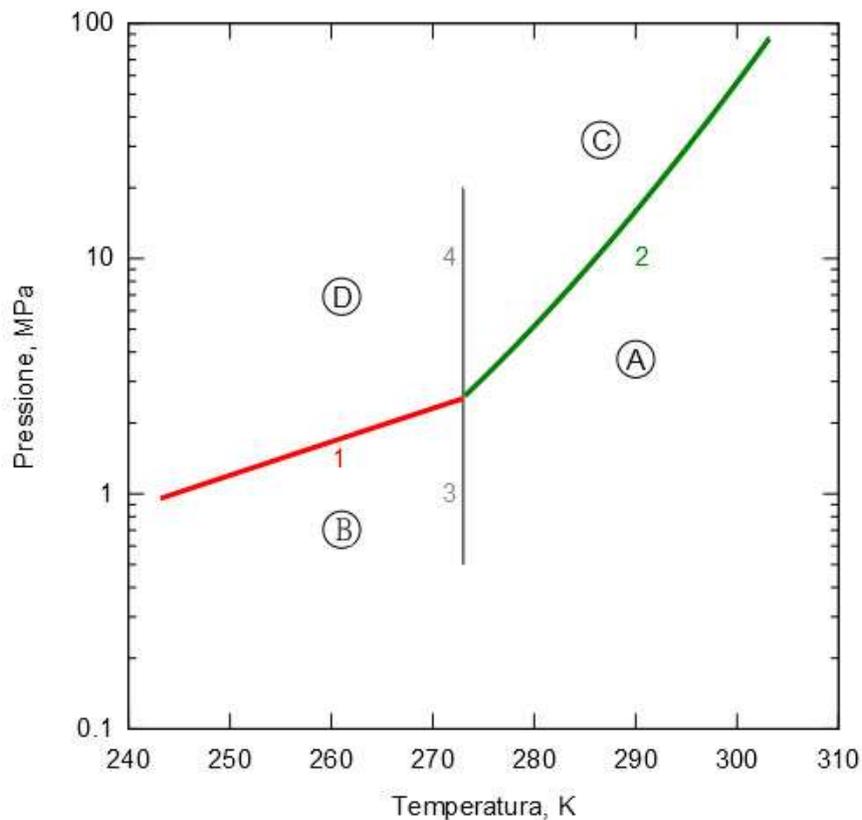
con i valori delle costanti  $A$  riportati nella Tabella 3.

- All'intersezione delle due linee 1 e 2, alla temperatura di 272,9 K e 2,53 MPa si ha un punto quadruplo inferiore ( $Q_1$ ) corrispondente alla coesistenza di quattro fasi, una fase solida ricca di acqua (I), una fase liquida ricca di acqua ( $L_w$ ), una fase vapore ricca di metano (V) e la fase idrato (H)<sup>2</sup>.
- Dal punto quadruplo  $Q_1$  si dirama (oltre alle curve 1 e 2) anche una curva praticamente verticale, indicate in figura come 3, corrispondente all'equilibrio di tre fasi, I- $L_w$ -V, mentre al di sopra della pressione di formazione dell'idrato, la curva 4, anche essa praticamente verticale, delimita la zona in cui, in presenza di un eccesso di acqua, l'idrato può essere in equilibrio con una fase ricca di acqua allo stato liquido o allo stato solido.

**Tabella 3. Costanti per la curva di stabilità degli idrati di  $CH_4$  e  $CO_2$  ( $P$  in MPa,  $T$  in K) [11]**

	$A_1$	$A_2$	$A_3$
Metano	-146,1094	0,3165	16556,78
Anidride carbonica	-304,7103	0,6138	37486,96

<sup>2</sup> La temperatura critica del metano è di 191K, ben inferiore alla temperatura del punto quadruplo inferiore; per questo, a differenza della  $CO_2$ , il diagramma di fase del metano non presenta un punto quadruplo superiore.



**Figura 2. Diagramma di equilibrio dell'idrato di  $\text{CH}_4$**

Le linee prima descritte dividono quindi il piano T,P in quattro regioni:

- A. zona di esistenza di due fasi, una fase gassosa (ricca di  $\text{CH}_4$ ) e una fase liquida (ricca di  $\text{H}_2\text{O}$ )
- B. zona di esistenza di due fasi, una fase gassosa (ricca di  $\text{CH}_4$ ) e una fase solida (ghiaccio)
- C. zona di esistenza dell'idrato di tipo  $S_1$ , in equilibrio con una fase liquida (ricca di acqua) o con una fase vapore ricca in  $\text{CH}_4$ , dipendentemente dalla composizione del sistema
- D. zona di esistenza dell'idrato di tipo  $S_1$ , in equilibrio con una fase solida (ghiaccio) o con una fase vapore ricca in  $\text{CH}_4$ , dipendentemente dalla composizione del sistema.

Per chiarire meglio il comportamento del sistema, può essere utile far riferimento al diagramma di stato del sistema metano-acqua; nella Figura 3 è riportato l'andamento qualitativo del diagramma di stato del sistema metano-acqua a una pressione intorno a 5 MPa [12]. Nella figura si evidenzia la zona di interesse per il presente lavoro; in un intervallo di temperatura prossimo alla temperatura di fusione del ghiaccio, si osserva la formazione dell'idrato, rappresentato non da una linea verticale (corrispondente alla composizione stechiometrica dell'idrato) ma da una zona la cui ampiezza rappresenta la possibilità di diversi gradi di riempimento delle cavità dell'idrato. Il diagramma mostra che al di sopra della temperatura  $T_1$  possono coesistere due fasi all'equilibrio, una fase vapore, ricca in metano, e una fase liquida ricca di acqua (per chiarezza grafica, nella figura è evidenziata la solubilità del metano in fase liquida, che in pratica è trascurabile). Alla temperatura  $T_1$  si ha la formazione dell'idrato e, nell'intervallo tra  $T_1$  e  $T_2$  l'idrato può coesistere con una fase vapore, ricca in metano, o con una fase liquida ricca di acqua. Al di sotto della temperatura  $T_2$  l'idrato può coesistere con una fase vapore ricca di metano o con una fase solida costituita da acqua pura (ghiaccio) a seconda del rapporto metano/acqua del sistema.

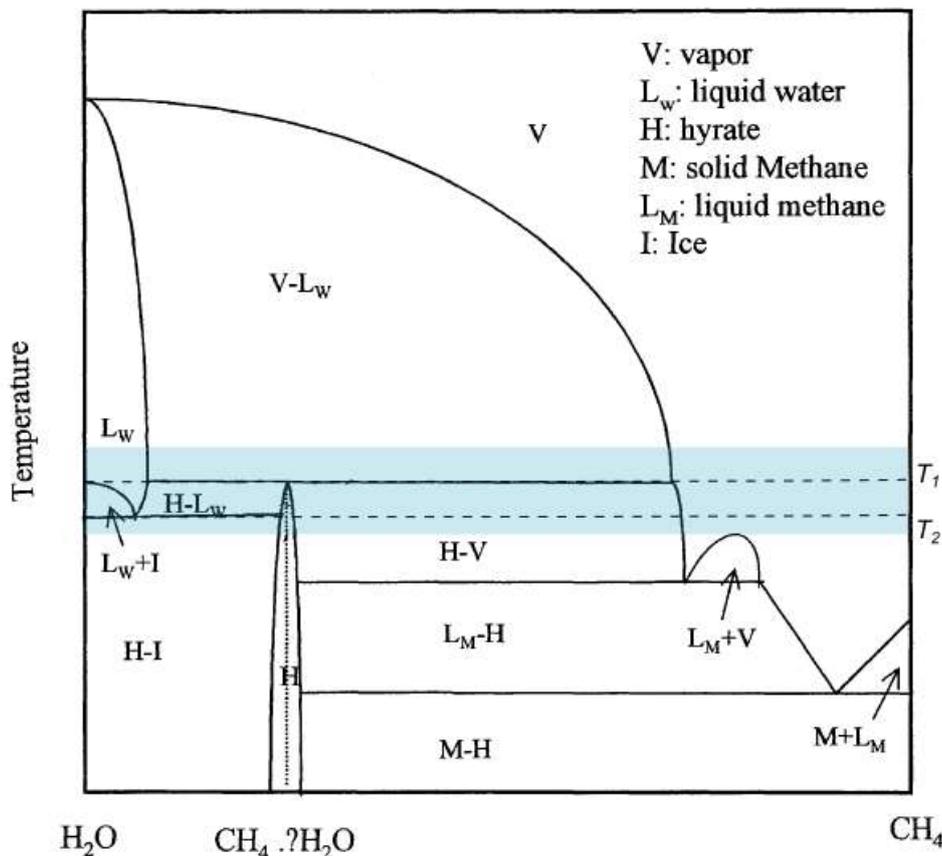


Figura 3. Diagramma di stato isobaro ( $P \approx 5 \text{ MPa}$ ) del sistema metano – acqua, adattato da [12]

Lungo la curva di dissociazione il rapporto stechiometrico acqua/ $\text{CH}_4$  nell'idrato varia a 5,81 (a 263 K e 1,9 MPa) a 6,3 (a 285 K e 9,7 MPa); a 10 MPa e 273 K il metano occupa tutte le cavità grandi e il 70% delle cavità più piccole [13].

Il diagramma completo T,P e composizione è riportato nella Figura 4 [14-15]: si evidenzia la bassa solubilità del metano in acqua (la curva di equilibrio  $L_w$  è praticamente a  $y_{\text{CH}_4}=0$ ), mentre il punto quadruplo  $Q_1$  non è indicato, perché fuori del range di temperatura considerato.

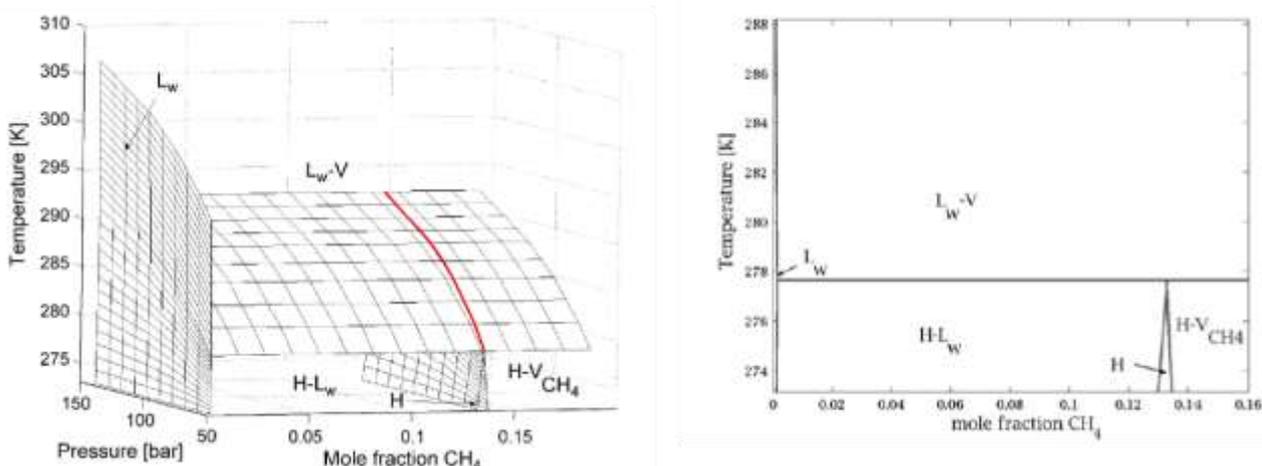


Figura 4. Diagramma di fase metano-acqua [14-15]. Nella figura a sinistra è riportato il diagramma completo, a sinistra il diagramma isobaro a 4 MPa. La curva rossa è la curva di equilibrio tra tre fasi (H-L<sub>w</sub>-V)

### 2.2.3 Idrato dell'anidride carbonica

Come il metano, la CO<sub>2</sub> forma idrati di tipo S<sub>1</sub>, ma la CO<sub>2</sub> occupa preferenzialmente le celle più grandi e solo in condizioni di pressione elevata (intorno a 10 MPa) vengono occupate anche le celle più piccole [4]. Nell'intervallo di temperatura di interesse per la formazione degli idrati l'anidride carbonica è in condizioni subcritiche ( $T_c = 304,3$  K); pertanto il diagramma di formazione degli idrati di CO<sub>2</sub>, riportato nella Figura 5, è più complesso di quello del metano.

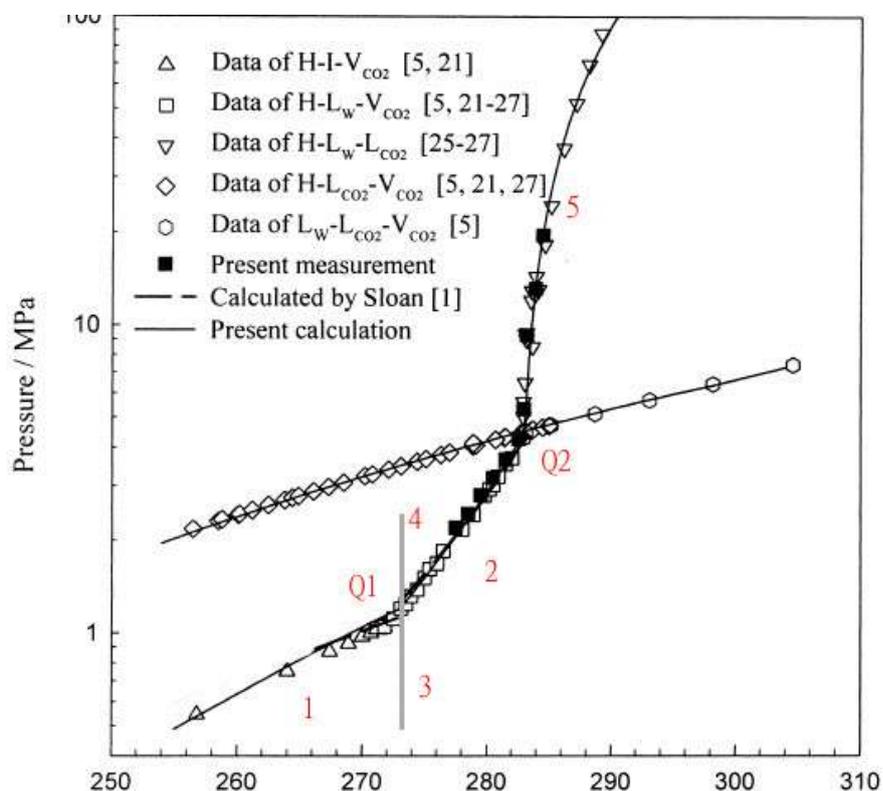


Figura 5. Diagramma di stabilità degli idrati di anidride carbonica, adattato da [16]

Nella figura si individuano le curve di coesistenza di tre fasi:

- Lungo la linea 1, fino alla temperatura di circa 272 K, coesistono tre fasi, una fase solida ricca di acqua (ghiaccio, I), una fase vapore ricca di CO<sub>2</sub> (V) e l'idrato di tipo S<sub>1</sub> (H);
- Lungo la linea 2, fino alla temperatura di 283,3 K coesistono tre fasi, una fase liquida ricca di acqua (L<sub>w</sub>), una fase vapore ricca di CO<sub>2</sub> e l'idrato di tipo S<sub>1</sub>; in questa zona, l'andamento della pressione di dissociazione in funzione della temperatura può essere ben descritto dall'espressione empirica ( $P$  in MPa,  $T$  in K)

$$\ln P = A_1 + A_2 T + \frac{A_3}{T}$$

con i valori delle costanti riportati nella Tabella 3.

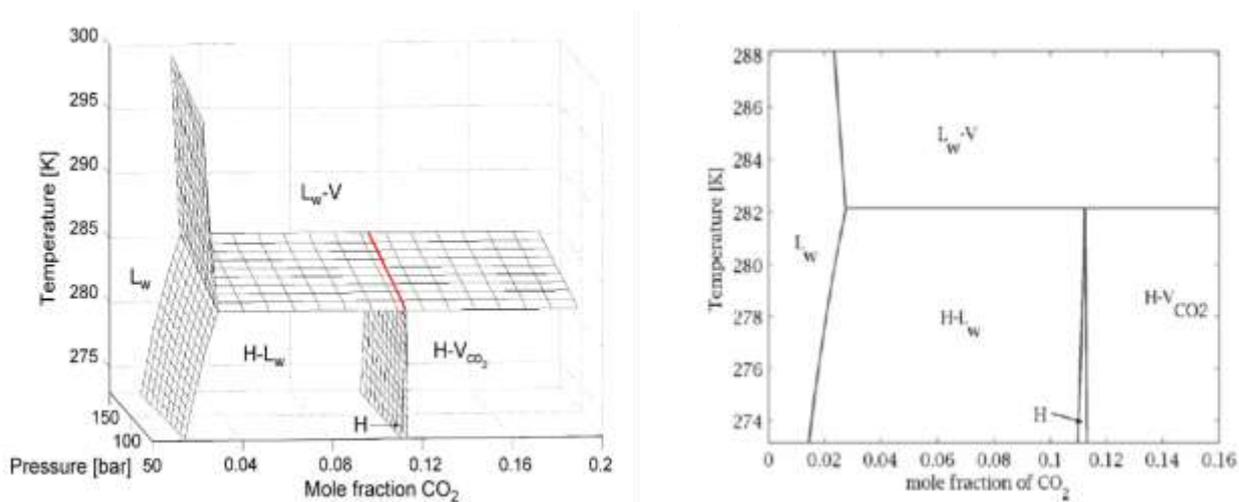
- Lungo la linea 5, coesistono tre fasi, una fase liquida ricca di acqua (L<sub>w</sub>), una fase liquida ricca di CO<sub>2</sub> e l'idrato di tipo S<sub>1</sub>.

All'intersezione delle due linee 1 e 2, alla temperatura di 272,2 K e 1,13 MPa si ha un punto quadruplo inferiore (Q<sub>1</sub>) corrispondente alla coesistenza di quattro fasi: una fase solida ricca di acqua (I), una fase liquida ricca di acqua (L<sub>w</sub>), una fase vapore ricca di CO<sub>2</sub> (V) e la fase idrato (H).

All'intersezione delle due linee 2 e 5, alla temperatura di 283,3 K e 4,41 MPa si ha un punto quadruplo superiore (Q<sub>2</sub>) corrispondente alla coesistenza di quattro fasi: una fase liquida ricca di acqua (L<sub>w</sub>), una fase liquida ricca di CO<sub>2</sub> (L<sub>CO<sub>2</sub></sub>), una fase vapore ricca di CO<sub>2</sub> (V) e la fase idrato (H).

In altri termini, i due punti quadrupli, Q<sub>1</sub> e Q<sub>2</sub>, delimitano la linea di coesistenza H-L<sub>w</sub>-V e l'idrato è termodinamicamente stabile a temperatura più bassa e a pressione più alta della curva di equilibrio H-L<sub>w</sub>-V. A temperature superiori a quella del punto quadruplo superiore non si ha più la formazione di idrato.

Analogamente a quanto discusso per il metano, dal punto quadruplo Q<sub>1</sub> si diramano (oltre alle curve 1 e 2) anche le due curve 3 e 4, praticamente verticali, corrispondenti rispettivamente all'equilibrio di tre fasi, I-L<sub>w</sub>-V e le fasi I-L<sub>w</sub>-H. Anche per la CO<sub>2</sub> è interessante considerare il diagramma completo  $P, T, y$  riportato da Svandal et al [14-15], riportato nella Figura 6.

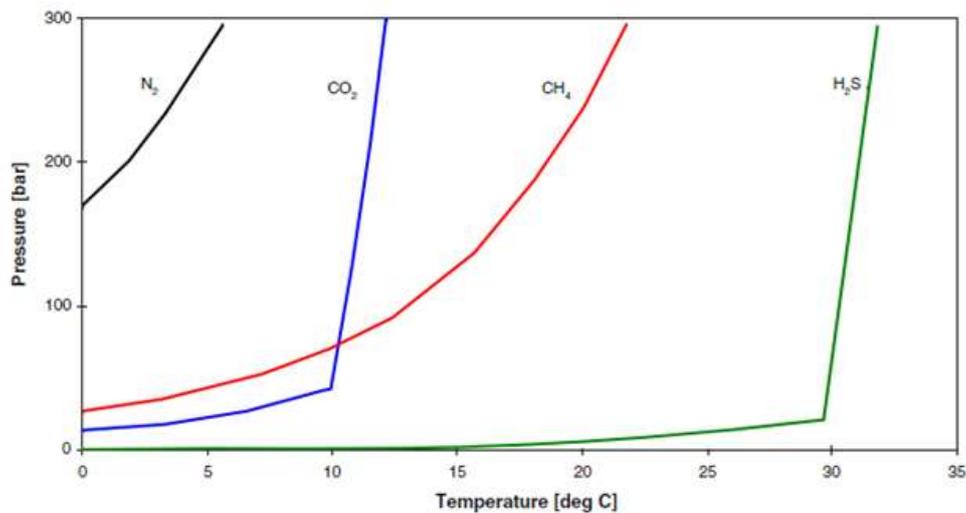


**Figura 6. Diagramma di fase anidride carbonica-acqua. Nella figura a sinistra è riportato il diagramma completo, a sinistra il diagramma isobaro a 4 MPa. La curva rossa è la curva di equilibrio tra tre fasi (H-L<sub>w</sub>-V) [14-15]**

Il diagramma differisce quantitativamente da quello del metano per la maggiore solubilità della CO<sub>2</sub> nella fase liquida. Ne deriva la possibilità di avere, a pressione assegnata e al di sotto della temperatura di formazione dell'idrato anche una sola fase liquida, costituita da una soluzione di CO<sub>2</sub> in acqua. Il limite di

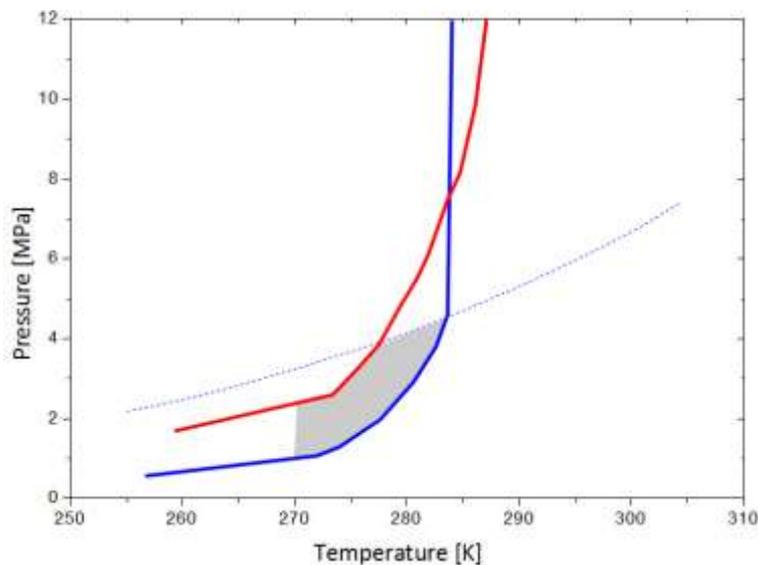
solubilità della  $\text{CO}_2$  in acqua, in presenza di idrato, decresce al diminuire della temperatura. I punti quadrupli  $Q_1$  e  $Q_2$  sono fuori del range di temperatura riportato nei due diagrammi.

Nella Figura 7 sono confrontate direttamente le curve di formazione/dissociazione degli idrati di  $\text{CO}_2$ , del  $\text{CH}_4$  e di altri gas di interesse industriale: si osserva la notevole differenza di stabilità tra gli idrati di  $\text{CO}_2$  e gli idrati di  $\text{N}_2$  (che praticamente non forma idrati) o tra gli idrati di  $\text{CO}_2$  e gli idrati di  $\text{H}_2\text{S}$  (che forma idrati molti stabili); per contro la differenza di stabilità tra gli idrati di  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  è più modesta. In ogni caso, per temperature inferiori a 283,7 K, la stabilità degli idrati di  $\text{CH}_4$  richiede pressioni più alte di quelle richieste per la stabilità degli idrati di  $\text{CO}_2$ ; al contrario, a temperature superiori a 283,7 K, gli idrati di  $\text{CH}_4$  sono stabili a pressioni più basse degli idrati di  $\text{CO}_2$ . Esiste quindi una regione, evidenziata nella Figura 8, in cui sono stabili gli idrati di  $\text{CO}_2$ , ma non gli idrati del  $\text{CH}_4$ .



**Figura 7. Confronto tra le curve di stabilità degli idrati di diversi gas**

Si sottolinea, però, che le curve riportate nella figura si riferiscono agli idrati formati dai due gas puri; non è pertanto immediatamente deducibile dal diagramma che in presenza di una miscela  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ , nelle condizioni di temperatura e pressione indicate nella zona in grigio si abbia la formazione semplicemente di idrato di  $\text{CO}_2$ .



**Figura 8. Confronto delle zone di stabilità degli idrati di  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  (gas puri). La zona grigia indica il range di temperatura e pressione in cui è stabile l'idrato di  $\text{CO}_2$ , ma non l'idrato del metano**

### 2.2.4 Idrati misti di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>

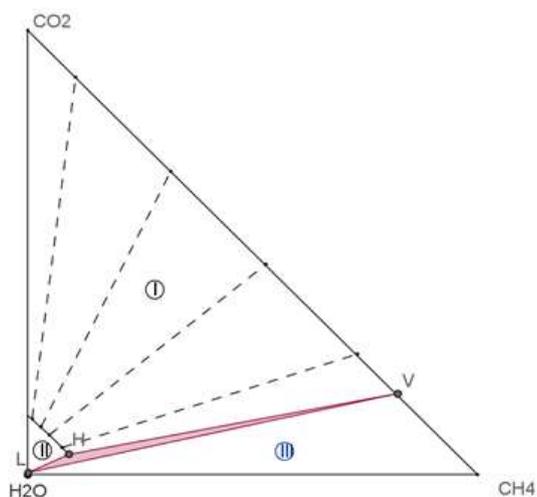
Sia la CO<sub>2</sub> che il CH<sub>4</sub> formano idrati di tipo S<sub>1</sub> e sembra acclarato che anche le miscele dei due gas formino idrati misti (di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) di tipo S<sub>1</sub>, più ricchi di CO<sub>2</sub> del gas con essi in equilibrio. Poiché gli equilibri di fase di queste miscele sono alla base di un eventuale processo di separazione della CO<sub>2</sub> e del metano dal biogas. oggetto del presente lavoro, nel seguito si discutono in dettaglio le condizioni termodinamiche di equilibrio di fase.

Come discusso nel paragrafo 2.2.1, la regola delle fasi indica chiaramente che un sistema costituito da 3 componenti (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) costituito da tre fasi è bivariante: in pratica, fissata temperatura e pressione (all'interno di opportuni range) è determinata la composizione delle fasi in equilibrio. Nella Figura 9 è riportato, ad esempio, il diagramma ternario<sup>3</sup> del sistema alla temperatura di 275 K e alla pressione di 2,5 MPa. In queste condizioni possono coesistere 3 fasi in equilibrio, con le composizioni riportate nella Tabella 4:

- una fase gassosa (V), costituita prevalentemente da CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, con un basso contenuto di vapor d'acqua;
- una fase liquida (L), costituita da acqua quasi pura, contenente i gas disciolti (prevalentemente CO<sub>2</sub>, più solubile)
- una fase idrato (H), costituita da circa l'86% di acqua e con una frazione molare di CO<sub>2</sub> (su base priva di acqua) maggiore di quella della fase gassosa in equilibrio.

**Tabella 4. Composizione delle fasi in equilibrio alla temperatura di 275 K e alla pressione di 2,5 MPa (valori ottenuti dal software CSMGem)**

	Fase Vapore	Idrato S <sub>1</sub>	Fase liquida
CH <sub>4</sub> (fraz. mol)	0,8175	0,0907	0,0008
CO <sub>2</sub> (fraz. mol)	0,1821	0,0463	0,0046
H <sub>2</sub> O (fraz. mol)	0,0003	0,8630	0,9946
CO <sub>2</sub> /(CO <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> )	0,1822	0,3379	0,8564



**Figura 9. Diagramma di fase del sistema CO<sub>2</sub> – CH<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O (T=275 K, P=2,5 MPa). I punti H, V e L indicano le composizioni delle fasi in equilibrio**

<sup>3</sup> i diagrammi sono costruiti utilizzando il software CSMGem descritto nel paragrafo 0

Un sistema la cui composizione è rappresentata da un punto situato all'interno della zona ombreggiata del diagramma si separa nelle tre fasi sopra descritte.

Nel diagramma si individuano inoltre:

- il punto che rappresenta la composizione dell'idrato formato dalla CO<sub>2</sub> pura<sup>4</sup>; si nota che in queste condizioni l'idrato di CH<sub>4</sub> puro non è stabile, quindi non esiste un corrispondente punto sul lato rappresentativo delle miscele H<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub>;
- la zona I in cui il sistema si separa in una fase gassosa (costituita praticamente da CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e una fase idrato. Il luogo delle composizioni degli idrati in equilibrio con miscele gassose con una frazione molare di CO<sub>2</sub> variabile tra 1 e 0,18 è rappresentato dalla curva MH; il contenuto di acqua in questi idrati è praticamente costante e pari a circa 6,3 moli di acqua per mole di gas. Nella figura sono anche rappresentate alcune linee coniugate che collegano le composizioni del gas e dell'idrato in equilibrio: si nota che le linee coniugate non passano per il vertice rappresentativo dell'acqua pura (o in altri termini non corrispondono a miscele con un rapporto CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> costante), ma indicano una selettività dell'idrato per la CO<sub>2</sub>.
- la zona II in cui il sistema si separa in una fase liquida costituita praticamente da acqua pura e una fase idrato
- la zona III in cui il sistema si separa in una fase gassosa costituita da CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, e in una fase liquida costituita praticamente da acqua pura.

Al variare della temperatura (pur rimanendo nel range in cui si forma l'idrato), le composizioni delle tre fasi in equilibrio variano, come evidenziato nella Figura 10: in particolare, all'aumentare della temperatura sia l'idrato che il gas in condizioni di equilibrio si arricchiscono in CO<sub>2</sub>.

Partendo concettualmente dai diagrammi triangolari a pressione e temperatura costante si possono costruire altri diagrammi atti a descrivere le condizioni di equilibrio del sistema. Ad esempio, a partire da un miscela gassosa al 30% di CO<sub>2</sub>, che alla pressione di 2,5 MPa è in equilibrio H-L-V alla temperatura di 275,5 K, ci si può domandare come vari la temperatura a cui la stessa miscela gassosa è in equilibrio con l'idrato e l'acqua liquida ad una pressione diversa. In altri termini, si può determinare la curva di formazione dell'idrato a composizione del gas fissata, riportando l'andamento della pressione di equilibrio trifase in funzione della temperatura, analogamente a quanto fatto per il componente puro.

Per il sistema CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> le curve di formazione dell'idrato sono state determinate da diversi autori (si veda ad esempio [4] e [17]-[19]). Per queste miscele la curva di stabilità dell'idrato, corrispondente all'equilibrio H-L-V, risulta compresa tra quelle dei due componenti puri (vedi Figura 11) e, in generale, si nota che l'aggiunta di metano determina un innalzamento della pressione di equilibrio rispetto a quella della CO<sub>2</sub>. Quantitativamente, l'andamento della pressione di equilibrio degli idrati per miscela CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> può essere espresso in funzione della temperatura e della composizione del gas (su base priva di acqua) con l'espressione empirica proposta da Adisasmito et al. [6]

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + Cy + \frac{D}{T^2} + \frac{Ey}{T} + Fy^2$$

dove P e T sono pressione e temperatura di equilibrio tra le tre fasi (fase liquida ricca di acqua, fase idrato e fase vapore) e y la frazione molare della CO<sub>2</sub> in fase vapore (su base priva di acqua). I valori delle costanti sono riassunte nella Tabella 5.

**Tabella 5. Costanti per il calcolo della curva di stabilità degli idrati misti di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (T in K, P in MPa)**

A	B	C	D	E	F
175,3	-89,009	0,07392	1,1307x10 <sup>7</sup>	-23,392	3,9566x10 <sup>-5</sup>

<sup>4</sup> come discusso nel paragrafo 2.2.2 a proposito degli idrati di metano, la composizione dell'idrato varia in un ristretto intervallo corrispondente ai diversi gradi di riempimento dell'idrato.

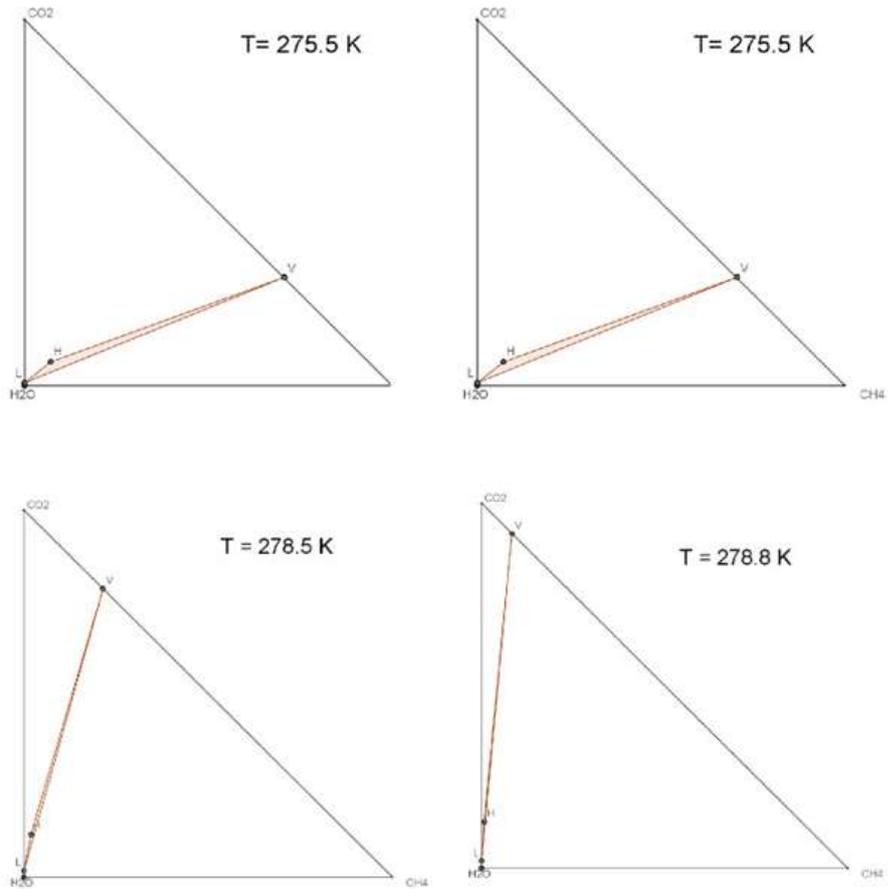


Figura 10. Diagramma di fase del sistema CO<sub>2</sub> – CH<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O alla pressione di 2,5 MP e a diverse temperature

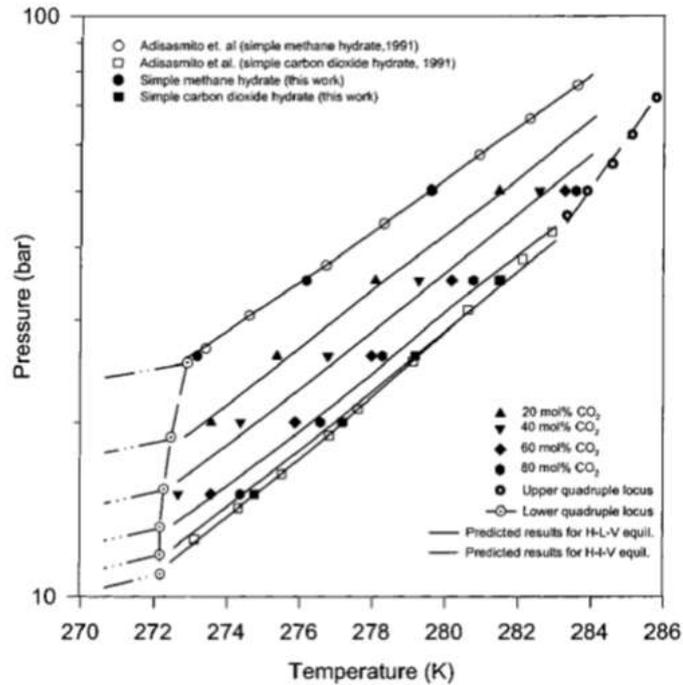


Figura 11. Curve di stabilità degli idrati misti di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> [18]

Si nota che a basse concentrazioni di CO<sub>2</sub>, la curva H-L<sub>w</sub>-V ha un andamento molto simile (anche se shiftata verso pressioni più basse) della curva del CH<sub>4</sub> puro, con un solo punto quadruplo inferiore. Ad altre concentrazioni di CO<sub>2</sub>, la curva approssima quella della CO<sub>2</sub> pura ed è compresa tra un punto quadruplo inferiore e un punto quadruplo superiore. Come discusso in [17]-[19] al punto quadruplo superiore si forma anche una fase liquida ricca in CO<sub>2</sub>, che coesiste con l'idrato, la fase liquida ricca di acqua e la fase vapore. Le condizioni del punto quadruplo superiore per le diverse composizioni del gas sono riportate nella Tabella 6. Si nota che la curva luogo dei punti quadrupli superiori termina quando la concentrazione di CO<sub>2</sub> è troppo bassa per dar luogo alla formazione di una fase liquida.

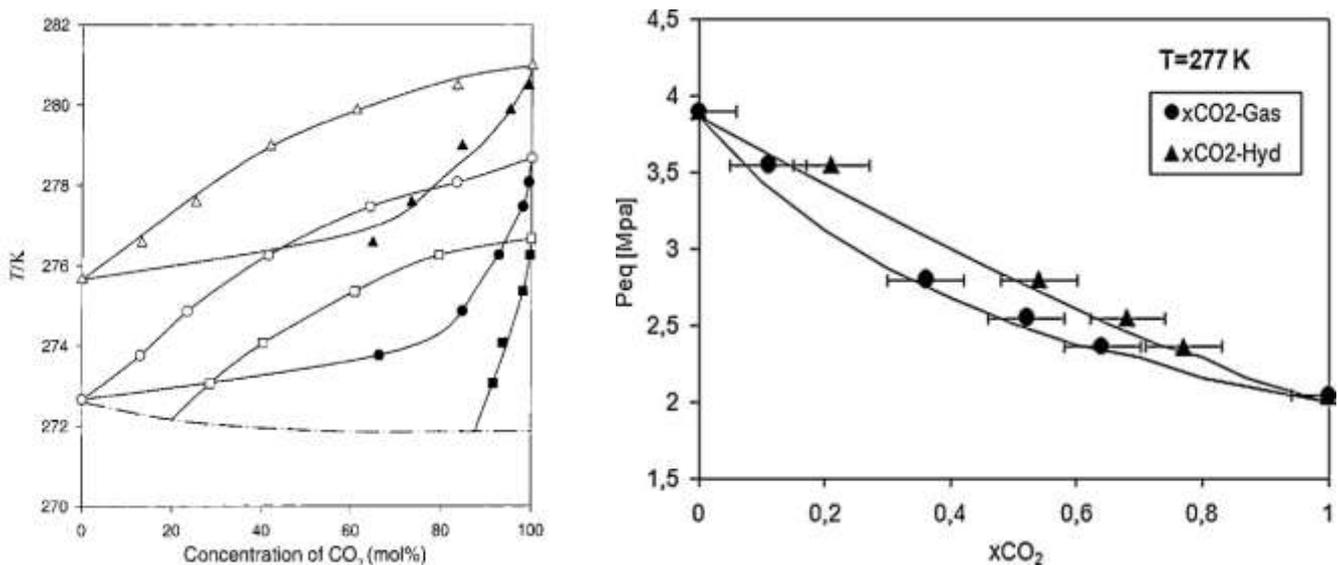
**Tabella 6. Punto quadruplo superiore per miscele CO<sub>2</sub>- CH<sub>4</sub> a diverse composizioni [17]**

P bar	T K	Composizione del vapore (CO <sub>2</sub> %mol)
44,12	283,32	100,00
49,30	283,86	94,04
55,00	284,39	89,13
62,20	285,03	83,56
72,51	285,76	79,74

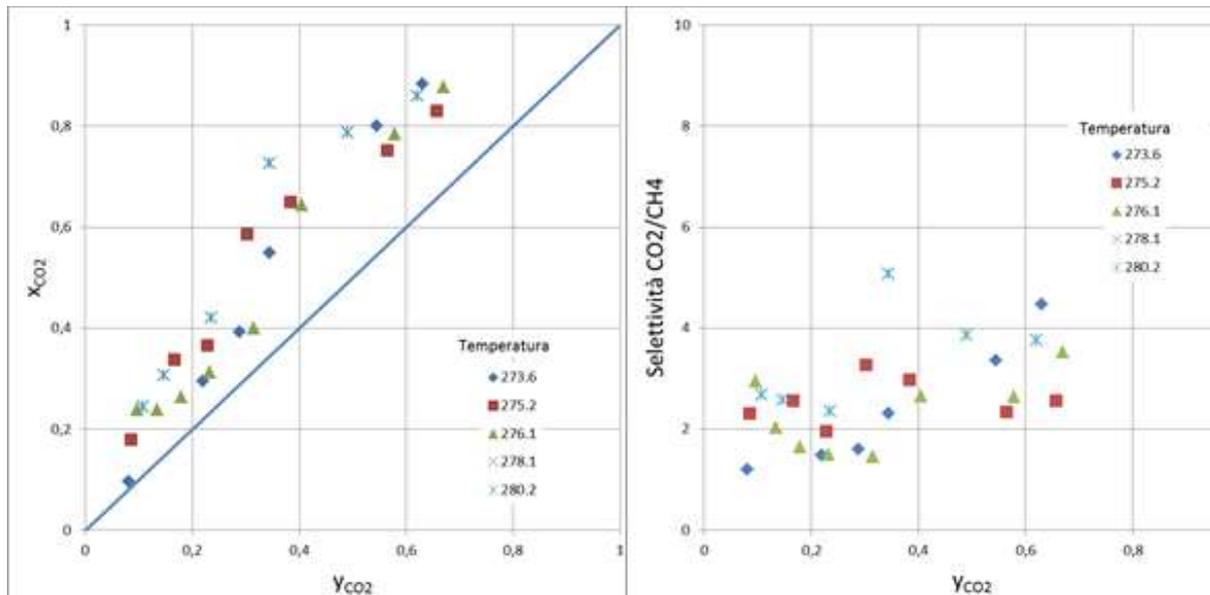
E' ovvio che le curve di stabilità non descrivono completamente le condizioni di equilibrio del sistema a tre componenti: in particolare, le curve non forniscono informazioni sulla composizione dell'idrato all'equilibrio. Purtroppo, i dati sperimentali di questo tipo riportati in letteratura non sono numerosi e non del tutto coerenti tra di loro, come rilevato anche da Herri et al [10]; soprattutto i valori delle composizioni dell'idrato sembrano essere affetti da seri errori sperimentali.

Se quindi c'è una chiara evidenza del fatto che la fase idrato è più ricca in CO<sub>2</sub> della fase vapore in equilibrio, esistono notevoli incertezze sull'entità della selettività della separazione, definita come

$$S_{CO_2/CH_4} = \frac{x_{CO_2}/x_{CH_4}}{y_{CO_2}/y_{CH_4}}$$



**Figura 12. Dati di equilibrio di idrati di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. A sinistra dati isobari riportati da Seo e Lee [17]: i simboli pieni rappresentano la concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'idrato (su base priva di acqua), mentre i simboli vuoti rappresentano la frazione molare di CO<sub>2</sub> in fase vapore. Le tre curve corrispondono (dal basso verso l'alto) alle pressioni di 20, 26 e 35 bar. A destra, dati isotermi riportati Herri et al.[10]**



**Figura 13. Composizione dell'idrato (X) in funzione della composizione del gas in equilibrio (Y) e selettività in funzione della composizione del gas (dati da [21])**

A titolo di esempio nelle figure sono riportati i dati di equilibrio ottenuti da Seo e Lee [17] a diverse pressioni comprese tra 20 e 35 bar e quelli ottenuti da Herri et al [10] a temperatura costante (277 K): si osserva che sulla base dei dati di Seo e Lee [17] che indicano una buona selettività termodinamica per la CO<sub>2</sub> un processo di separazione di una miscela CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> apparirebbe più promettente di quanto sembrerebbe se si facesse riferimento ai dati, più recenti, di Herri et al [10].

Un'ampia sperimentazione sulle miscele CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> è stata condotta recentemente da Belandria et al [20-21]: i dati ottenuti da questi autori, riportati nella Figura 13, sembrano indicare una selettività per la CO<sub>2</sub> non molto elevata (tra 2 e 4) e insufficiente per ottenere un significativo arricchimento in un singolo stadio di equilibrio. Per confronto si consideri che la selettività del sistema CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, considerata nei processi di cattura della CO<sub>2</sub> dai fumi, è dell'ordine di 20-60, il che dà conto del maggior interesse per l'applicazione di metodi di separazione della CO<sub>2</sub> mediante la formazione di idrati per questi sistemi.

### 2.2.5 Modelli per la valutazione delle condizioni di equilibrio dei sistemi contenenti idrati

Per lo sviluppo di un processo di separazione basato sulla formazione di idrati è importante poter disporre di modelli che consentano una valutazione quantitativa delle condizioni di equilibrio del sistema; ovviamente è necessario che il modello utilizzato sia validato dai dati sperimentali e che i risultati forniti dal modello siano sufficientemente in accordo con quanto osservato sperimentalmente.

Per quanto riguarda i sistemi contenenti idrati, in letteratura si individuano due approcci diversi per la valutazione delle condizioni di equilibrio in presenza di tre fasi (H-L-V):

1. un approccio che esprime le condizioni di equilibrio in termini di coefficienti di distribuzione ( $K_{vsi}$ ) dei componenti gassosi tra gas e idrato e utilizza correlazioni empiriche per esprimere i  $K_{vsi}$  in funzione della temperatura e della pressione
2. l'approccio, implementato in modo diverso da numerosi autori, basato sulla termodinamica statistica che determina le condizioni di equilibrio sulla base del potenziale di interazione tra la molecola di gas nell'idrato e le molecole di acqua che costituiscono la cella.

Il primo metodo, sostanzialmente empirico, è molto agevole da usare e si presta a essere facilmente inserito in un codice di simulazione del processo e per il dimensionamento delle apparecchiature. Il secondo metodo, ovviamente più rigoroso, è meno agevole da implementare; esistono però diversi codici di calcolo, commerciali e non, che consentono di valutare le condizioni di equilibrio sulla base di questi modelli.

Nel seguito si riportano alcuni cenni sui due approcci e si descrive un software non commerciale (CSMGem) basato sul approccio termodinamico statistico.

### **Il metodo dei coefficienti di distribuzione**

Il metodo descrive le condizioni di equilibrio in termini di coefficienti di distribuzione dei singoli componenti gassosi, definiti come

$$K_{vsi} = \frac{y_i}{x_i}$$

dove

$y_i$  è la frazione molare del componente  $i$  nel gas (su base priva di acqua)

$x_i$  è la frazione molare del componente  $i$  nell'idrato (su base priva di acqua).

Il coefficiente di distribuzione fornisce un'immediata indicazione della tendenza di un componente a concentrarsi nella fase gassosa o nella fase idrato; in particolare, si concentrano nell'idrato i componenti che hanno valori di  $K_{vsi} < 1$ . In altri termini, la selettività viene espressa come

$$S_{ij} = \frac{x_i/x_j}{y_i/y_j} = \frac{K_{vsj}}{K_{vsi}}$$

In linea di principio i coefficienti di distribuzione dipendono da temperatura, pressione e composizione. L'utilità del metodo dei  $K_{vsi}$  è basato sul fatto che si ottengono buoni risultati utilizzando per ogni componente dei valori dei coefficienti di distribuzione che variano in funzione della temperatura e della pressione, ma non dipendono dalla presenza di altri componenti gassosi. In un certo senso, quindi il metodo può essere considerato predittivo, in quanto consente di determinare le condizioni di equilibrio in presenza di più gas note le condizioni di equilibrio dei gas puri.

In letteratura [12] vengono forniti sia diagrammi che correlazioni per il calcolo dei coefficienti di distribuzione dei componenti del gas naturale; nella Tabella 7 sono riportate le espressioni per il calcolo dei coefficienti di distribuzione della  $CO_2$  e del  $CH_4$ .

**Tabella 7. Espressioni per i coefficienti di distribuzione della  $CO_2$  e del  $CH_4$**

---


$$\ln(K_{vCH_4}) = 1,63636 + 31,6621/T - 49,3534/P - 5,31e-06 * P * T + 0,128525 * P/T - 0,78338 * (\ln(P/T)) - 5,3569 * P/T^2 - 2,3e-07 * T^3 - 2e-08 * P^3/T^2$$

$$\ln(K_{vCO_2}) = 9,0242 - 207,033/T + 4,66e-05 * P * T - 6,992e-03 * T^2 + -2,89e-06 * P^2 - 6,223e-03 * P/T + 0,27098 * T^2/P + 8,82e-05 * T^3 + 2,55e-06 * P^3/T^2$$


---

Sulla base delle espressioni per i coefficienti di distribuzione dei diversi gas presenti è immediato il calcolo della pressione (o della temperatura) di equilibrio, nota la composizione del gas e la temperatura (o la pressione). Infatti dalla condizione  $\sum_i x_i = 1$ , si ricava

$$\sum_i \frac{y_i}{K_{vsi} T, P} = 1$$

che costituisce un'equazione nell'unica incognita P (o T). Determinata la pressione di equilibrio, la composizione del gas incluso nell'idrato si ricava immediatamente considerando  $x_i = y_i/K_{vsi}$ .

E' evidente che, con riferimento a una miscela gassosa binaria, per avere la formazione dell'idrato è necessario che uno dei componenti gassosi abbia  $K_{vsi} > 1$  e l'altro  $K_{vsi} < 1$ . In altri termini, la formazione dell'idrato ha luogo se la pressione (o la temperatura) è compresa tra quelle di equilibrio dell'idrato dei due gas puri.

Analogamente, nota la composizione del gas, la temperatura e la pressione del sistema, è possibile calcolare la portata e la composizione delle fasi che si formano. Infatti, assumendo che sia trascurabile la quantità di acqua presente in fase vapore e che l'idrato abbia un contenuto di acqua costante e pari a  $x_w \sim 6,2$  moli di acqua per mole di gas, le equazioni di bilancio possono essere scritte come:

- per un componente gassoso

$$Fz_i = Hx_i + Vy_i$$

- per le due specie gassose

$$F = H + V$$

- per l'acqua

$$Fz_w = Hx_w$$

dove si è indicata con F la portata di gas alimentata, con V la portata di gas all'equilibrio e con H la portata di gas incluso nell'idrato;  $x_w$  indica il rapporto tra le moli di acqua e le moli di gas nell'idrato. Si ricava

$$\frac{H}{F} = \frac{z_w}{x_w}$$

e

$$x_i = \frac{z_i}{\frac{H}{F} + 1 - \frac{H}{F} K_{vsi}}$$

$$y_i = \frac{z_i K_{vsi}}{\frac{H}{F} + 1 - \frac{H}{F} K_{vsi}}$$

Il metodo, evidentemente molto semplice, sembra dare risultati affidabili per la composizione delle fasi all'equilibrio, almeno per i componenti del gas naturale (compresa la CO<sub>2</sub>) e che formano idrati di tipo S<sub>1</sub>.

### **Modelli basati sulla termodinamica statistica**

I modelli più rigorosi sono basati su un approccio di termodinamica statistica che consente di mettere in relazione le proprietà termodinamiche macroscopiche (condizioni di equilibrio) con la struttura molecolare dell'idrato e, in particolare, il potenziale di interazione tra le molecole di gas incluse nelle celle dell'idrato e le molecole di acqua che costituiscono la struttura della cella stessa. E' importante sottolineare che questi modelli, a differenza del metodo basato sui coefficienti di distribuzione, consentono di determinare le condizioni di equilibrio anche in condizioni diverse dall'equilibrio a tre fasi H-L-V.

Il metodo, inizialmente proposto da Van der Waals e Platteeuw e successivamente sviluppato da Parrish e Praunitz [22], è stato successivamente rivisto da numerosi autori che hanno rimosso ipotesi semplificative o proposto nuovi algoritmi di calcolo [12].

Si riportano brevemente le linee essenziali del modello come riportato da Parrish e Praunitz [22].

Si assume:

- che ogni cella contenga al più una molecola di gas;
- che l'interazione host-guest possa essere descritta da un potenziale di interazione binario, considerando la cella perfettamente sferica
- che non ci siano interazioni tra le molecole di gas incluse nell'idrato.
- che le molecole di gas siano abbastanza piccole da non provocare distorsioni nella cella dell'idrato (questa ipotesi è rimossa in modelli successivi)

In condizioni di equilibrio il potenziale chimico dell'acqua nella fase liquida<sup>5</sup> deve essere uguale al potenziale chimico dell'acqua nella fase idrato; esprimendo questi potenziali a partire da un potenziale di riferimento si ha:

$$\Delta\mu_w^{H\beta} = \Delta\mu_w^{L\beta}$$

dove  $\Delta\mu_w^{L\beta}$  e  $\Delta\mu_w^{H\beta}$  si indicano le differenze tra il potenziale chimico dell'acqua nella fase liquida o nella fase idrato e il potenziale chimico dell'acqua in uno stato di riferimento costituito da un ipotetico idrato "vuoto". Il potenziale chimico dell'acqua nell'idrato viene quindi espresso

$$\Delta\mu_w^{H\beta} = RT \sum_k \nu_k \ln \left( 1 - \theta_i^k \right)$$

dove  $\nu_k$  è il numero di cavità di tipo k per mole di acqua e  $\theta_i^k$  la frazione di celle di tipo k occupate da molecole del componente i. La frazione di celle occupata viene calcolato con una relazione tipo Langmuir

$$\theta_i^k = \frac{C_i^k f_i(T, P)}{1 + \sum_i C_i^k f_i(T, P)}$$

dove  $f_i$  è la fugacità del componente i nella miscela gasosa e  $C_i^k$  la costante di Langmuir che tiene conto del potenziale di interazione tra le molecole di tipo i, incluse nelle celle dell'idrato, e le molecole di acqua circostanti.

Per quanto riguarda il potenziale chimico dell'acqua nella fase liquida, la termodinamica classica fornisce l'espressione della dipendenza dalla temperatura, dalla pressione e dalla composizione

$$\frac{\Delta\mu_w^{H\beta}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^{H\beta}}{RT} \Big|_{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{H\beta}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_w^{L\beta}}{RT} dP - \ln a_w^L$$

dove  $a_w^L$  è l'attività dell'acqua nella fase liquida, che in prima approssimazione può essere posta come  $a_w^L \sim x_w^L$ . I valori dei parametri  $\Delta\mu_w^{H\beta}$ ,  $\Delta h_w^{H\beta}$  e  $\Delta v_w^{H\beta}$ , che dipendono dal tipo di idrato ( $S_I$  o  $S_{II}$ ), nonché sui valori delle costanti di Langmuir, sono spesso riportati in letteratura ([10],[22]).

<sup>5</sup> il modello può essere anche applicato al caso in cui la terza fase sia ghiaccio

Tra i modelli basati sulla termodinamica statistica e in qualche modo derivati dai lavori iniziali di Van der Waals e Platteeuw e di Parrish e Praunitz [22], si cita il modello di Ballard et al [23-27], che utilizza un diverso stato di riferimento e rimuove alcune ipotesi semplificative del modello originale.

### **Il Software CSMGem**

Il modello di Ballard et al. [23-27] è stato incluso in un algoritmo di calcolo delle condizioni di equilibrio di un sistema multifase basato sulla minimizzazione dell'energia libera del sistema. L'algoritmo è stato quindi implementato in un codice di calcolo non commerciale, sviluppato dalla Colorado School of Mine, noto con l'acronimo CSMGem (le prime tre lettere sono le iniziali della scuola, mentre le ultime tre fanno riferimento al calcolo delle condizioni di equilibrio mediante minimizzazione dell'energia libera). Il codice è in grado di calcolare:

- la temperatura e la pressione di incipiente formazione dell'idrato
- la composizione delle fasi in equilibrio ottenute a partire da una miscela a composizione nota, in assegnate condizioni di temperatura e pressione (calcolo del flash)

Una dettagliata discussione sull'affidabilità del codice CSMGem e di altri codici commerciali è riportata da Ballard e Sloan [28]; come indicazione di massima, viene riportato che, in assenza di inibitori, la temperatura di equilibrio viene prevista con un errore inferiore a 0,65 K e la pressione con un errore inferiore al 10% [12]; questi errori sono confrontabili con le incertezze nei dati sperimentali. Non vengono riportati confronti sull'errore nella valutazione delle composizioni dell'idrato in condizioni di equilibrio

### **2.2.6 Considerazioni per lo sviluppo di un processo di upgrading del biogas**

L'analisi della letteratura tecnico-scientifica sulla termodinamica degli equilibri di fase su sistemi contenenti idrati di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> porta a concludere che:

- mentre le condizioni di formazione degli idrati da CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> o da miscele dei due gas sono ben note, molto più scarsi e meno affidabili sono i dati sulle composizioni delle fasi in equilibrio; in particolare, i dati relativi alla composizione dell'idrato sembrano poco affidabili.
- in ogni caso, le informazioni disponibili indicano che l'idrato è più ricco in CO<sub>2</sub> della fase gassosa, anche se la selettività termodinamica  $S_{CO_2/CH_4}$  non è molto elevata (dell'ordine di qualche unità), il che porta a ritenere che un processo di separazione basato sulla selettività termodinamica sia piuttosto complesso.
- sono disponibili modelli e codici di calcolo per la valutazione delle condizioni di equilibrio. La loro affidabilità è elevata per quanto riguarda la temperatura e pressione di formazione degli idrati; ovviamente le incertezze sperimentali sulla composizione delle fasi in equilibrio non consentono una verifica della validità dei modelli stessi per quanto riguarda questo aspetto.

Per una valutazione accurata della fattibilità e della convenienza economica di un processo di upgrading del biogas basato sulla selettività termodinamica, sarebbe pertanto necessaria un'attività sperimentale finalizzata alla determinazione delle condizioni di equilibrio (compresa la determinazione della composizione dell'idrato) sia per miscele sintetiche CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O che direttamente per biogas di diversa composizione.

## 2.3 Cinetica della formazione e decomposizione degli idrati

### 2.3.1 Aspetti generali

Nello sviluppo e la valutazione tecnico-economica di un processo di separazione di miscele gassose basato sulla formazione di idrati, la conoscenza della cinetica di formazione/decomposizione degli idrati è fondamentale per due motivi:

- da un lato, la cinetica di formazione e decomposizione determina il tempo di permanenza che è necessario garantire nelle apparecchiature e la disponibilità di un modello di simulazione della cinetica di formazione degli idrati è essenziale per il razionale dimensionamento delle apparecchiature stesse; si ritiene che spesso il successo di processi potenzialmente interessanti sia limitato proprio dai problemi tecnologici associati con la lenta velocità di formazione degli idrati [29].
- dall'altro lato, se le cinetiche di formazione/decomposizione sono significativamente differenti per i due gas considerati, è possibile ipotizzare un processo di separazione che sfrutti proprio tale differenze; un processo di separazione  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  che sfruttasse la selettività cinetica sarebbe particolarmente interessante nel caso in cui questa andasse a "rafforzare" la selettività termodinamica, che come precedentemente illustrato non è molto elevata.

In letteratura le informazioni sulla cinetica di formazione/decomposizione sono frammentarie ed è difficile confrontare i risultati riportati e trarre conclusioni generali: un problema fondamentale, infatti, deriva dal fatto che la formazione e la decomposizione degli idrati possono essere realizzate in diversi modi (per esempio, compressione della miscela e successivo raffreddamento, con formazione dell'idrato lungo la curva di equilibrio; compressione del gas già raffreddato, seguita dalla riduzione di pressione determinata dalla stessa formazione dell'idrato), con cinetiche diverse. Così, mentre la termodinamica degli equilibrio di fase di sistemi contenenti idrati è abbastanza ben chiarita, la cinetica della formazione e decomposizione rimane per molti aspetti non ben compresa e modellizzata.

Il processo di formazione degli idrati è suddiviso in una fase di induzione /nucleazione e una fase di crescita. Nella fase di induzione la temperatura e la pressione del sistema sono nel campo di stabilità dell'idrato, ma la nuova fase idrata non si forma finché i piccoli cluster di acqua e gas (nuclei) non raggiungono le dimensioni critiche necessarie per dar luogo alla crescita continua dell'idrato. Quando le dimensioni critiche vengono raggiunte, inizia la fase di crescita rapida dell'idrato.

La fase di nucleazione è relativa alla formazione e crescita dei nuclei fino alla dimensione critica. Si considera quindi un tempo di induzione/nucleazione come il tempo necessario per la formazione di nuclei stabili; operativamente, il tempo di induzione viene valutato come lag time prima dell'apparizione di una fase idrata macroscopicamente individuabile o prima che si abbia un consumo significativo di gas.

La nucleazione può teoricamente essere omogenea, ma nella maggior parte dei casi si osserva una nucleazione eterogenea in corrispondenza di superfici preesistenti. In particolare con gas poco solubili in acqua come il metano, l'interfacies gas-liquido è la superficie in cui in genere ha luogo la nucleazione dell'idrato: infatti, da un lato, la presenza di un'interfacies riduce l'energia superficiale tra l'idrato e la soluzione, dall'altro all'interfacies c'è la più alta concentrazione del gas e quindi il maggior grado di sovrasaturazione.

Sloan [12] mette chiaramente in evidenza come la nucleazione sia in realtà un processo stocastico, per cui il tempo di induzione è molto variabile, da prova a prova, soprattutto nel caso di basse forze motrici; inoltre il tempo di induzione varia molto in relazione al tipo di apparato sperimentale utilizzato e dalla "storia" della fase liquida.

E' stato osservato che in reattori agitati il tempo di induzione si riduce all'aumentare dell'intensità dell'agitazione.

Nella modellazione, la velocità di nucleazione viene normalmente espressa in funzione di una forza motrice: in letteratura la forza motrice viene di solito espressa:

- come differenza di potenziale chimico dell'acqua nell'idrato e il potenziale chimico dell'acqua nella fase liquida
- come differenza di fugacità delle molecole guest all'equilibrio e alla pressione operativa
- come grado di sovrasaturazione (differenza tra la temperatura di equilibrio e la temperatura di esercizio)

Il tempo di induzione diminuisce fortemente all'aumentare del grado di sovrasaturazione; per bassi gradi di sovrasaturazione il tempo di induzione risulta molto elevato e lo scattering dei dati sperimentali aumenta e si evidenzia il carattere stocastico del processo. Una correlazione molto semplice è stata proposta da Natarajan et al (1994)

$$t_{nuc} = K \frac{f_{iG}}{f_{iH}} - 1^{-m}$$

con K e m parametri di correlazione che variano con il tipo di molecola gassosa e le condizioni operative. I risultati riportati da questi autori indicano chiaramente che a parità di grado di sovrasaturazione ( $f_{iG}/f_{iH} - 1$ ) il tempo di nucleazione del metano è maggiore del tempo di nucleazione della CO<sub>2</sub>.

Molto importate anche al fine dello sviluppo di un processo di separazione è l' "effetto memoria" [12]: la formazione dell'idrato è più facile se si utilizza acqua proveniente dalla dissociazione – a temperatura di poco superiore alla temperatura di equilibrio – di un precedente idrato. Tale effetto, attribuito al permanere di una qualche struttura dell'acqua o di gas disciolto – scompare se la dissociazione viene condotta a temperatura elevata o se il riscaldamento è prolungato per alcune ore.

La cinetica di crescita dell'idrato è determinata dalla cinetica della crescita del cristallo sulla superficie dell'idrato, della cinetica di trasferimento di materia dal bulk della fase gassosa e della fase liquida verso la superficie dell'idrato e dalla cinetica di trasferimento del calore sviluppato dalla cristallizzazione dell'idrato dalla superficie dell'idrato stesso.

Nell'approccio più classico (Englezos-Bishnoi model), la velocità di crescita dell'idrato può essere espressa come prodotto di una forza motrice (data dalla differenza tra la fugacità del gas nel bulk della fase gassosa e in condizioni di equilibrio) per un coefficiente globale di scambio

$$\frac{dn_i}{dt} = K^* A (f_i^b - f_i^{eq})$$

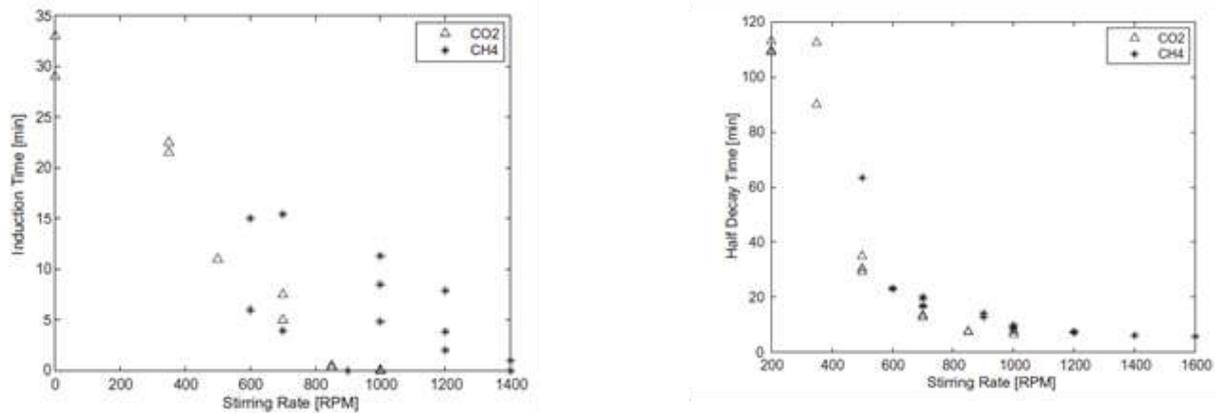
dove il coefficiente  $K^*$  ingloba l'effetto della resistenza al trasporto di materia per diffusione nello strato limite adiacente alla superficie del cristallo (con un coefficiente di trasporto  $k_d$ ) e della velocità di reazione di crescita dell'idrato (con costante cinetica  $k_c$ ) [31]

$$\frac{1}{K^*} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_c}$$

In molti casi la cinetica intrinseca della reazione di crescita ha una modesta influenza sulla cinetica globale del processo ( $k_c \gg k_d$ ) che è controllata dalla cinetica del trasporto di materia (e dalla cinetica di trasferimento di calore).

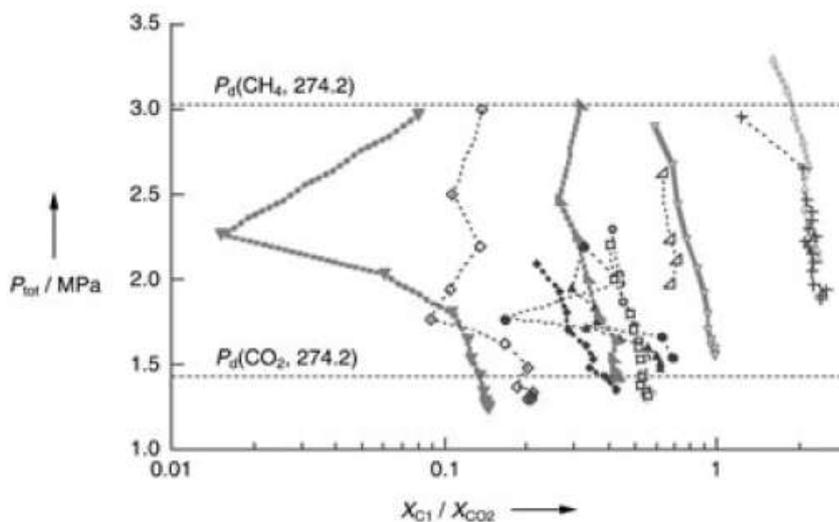
### 2.3.3 Cinetica della nucleazione e crescita degli idrati di CO<sub>2</sub> e di CH<sub>4</sub>

In accordo con quanto riportata da Natarajan et al [30], diversi studi recenti hanno riportato che il tempo di nucleazione del metano è maggiore del tempo di nucleazione della CO<sub>2</sub>, fermo restando che il tempo di nucleazione si riduce in ogni caso all'aumentare dell'intensità di agitazione e del grado di sovrasaturazione [32-33]. Per contro gli stessi autori non evidenziano differenze significative nel tempo caratteristico della crescita dall'idrato (Figura 14).



**Figura 14. Cinetica di nucleazione e crescita degli idrati di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> in funzione dell'intensità di agitazione [32]**

Molto limitati sono i dati sulla cinetica di formazione degli idrati misti e sull'andamento nel tempo della composizione della fase gassosa e dell'idrato: è stato riportato [34-35] che, partendo da miscele CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, durante la formazione dell'idrato si ha un progressivo arricchimento del gas in CH<sub>4</sub>, senza spike derivanti da una più veloce rimozione della CO<sub>2</sub>; solo a basso tenore di metano nel gas (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> <30% ) si osserva (Figura 15) che il CH<sub>4</sub> è consumato preferenzialmente all'inizio del processo, mentre la CO<sub>2</sub> è consumata nelle ultime fasi del processo [34].



**Figura 15. Variazione della composizione del vapore durante la formazione degli idrati misti (riduzione della pressione totale da 3 a 1,5 MPa). In ascisse il rapporto tra le concentrazioni del CH<sub>4</sub> e della CO<sub>2</sub> in fase vapore (da [34])**

### 2.3.4 Cinetica di decomposizione degli idrati

La cinetica di decomposizione degli idrati è meno studiata della cinetica di formazione, anche se recentemente la cinetica di decomposizione ha acquisito notevole interesse per il problema dello stoccaggio della CO<sub>2</sub>. Poiché la decomposizione è un processo endotermico, durante la decomposizione si stabiliscono gradienti termici in corrispondenza della superficie degli idrati e la cinetica del processo è spesso controllata dalla cinetica di trasferimento del calore.

E' stato riportato che gli idrati di CO<sub>2</sub> si decompongono molto più rapidamente degli idrati del CH<sub>4</sub>, a causa della maggiore solubilità della CO<sub>2</sub> nella fase liquida [36]

Un aspetto molto interessante, anche ai fini dello sviluppo di un processo di separazione è la *self-preservation* degli idrati del metano [36-38]: si è evidenziato, infatti, che gli idrati del metano possono rimanere stabili abbastanza a lungo (anche alcune settimane) in condizioni al di fuori del range di stabilità termodinamica (p.e. a pressione atmosferica nel range di temperatura tra 242 e 271 K). Alla temperatura di -5 °C e a pressione atmosferica la velocità di decomposizione degli idrati del metano è di due ordini di grandezza inferiore a quella osservata a -10 e 0 °C (Figura 16).

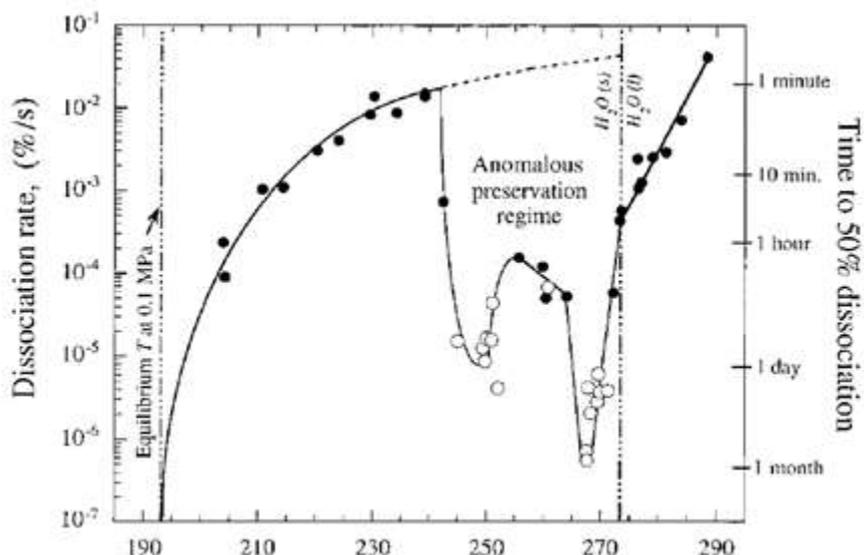


Figura 16. Velocità di dissociazione degli idrati di metano a pressione atmosferica [38]

Giavarini et al [39] hanno inoltre osservato che mentre aumentando la pressione da 1 a 2 atm non si osservano grandi variazioni della velocità di decomposizione dell'idrato, aumentando la pressione a 3 atm la velocità di decomposizione si riduce drasticamente (almeno nell'intervallo tra -4 e -1 °C).

Mentre Stern et al [37] riportano che una prova condotta depressurizzando idrati di CO<sub>2</sub> a 267,5 K ha mostrato un comportamento simile a quella condotta con idrati di metano, concludendo quindi che la self preservation non è una peculiarità del sistema CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, Giavarini et al [40] affermano che gli idrati di CO<sub>2</sub> non mostrano alcun fenomeno di self-preservation anomale.

Gli stessi autori riportano dati sperimentali che mostrano come la decomposizione degli idrati di CO<sub>2</sub> sia più veloce della cinetica di decomposizione degli idrati di CH<sub>4</sub> a 1 e 2 atm (-4 °C < T < -1 °C), mentre gli idrati di metano risultano più stabili a pressione di 3 atm. Non sono state reperite informazioni su eventuali fenomeni di *self-preservation* per idrati misti di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

Le informazioni sulla cinetica di decomposizione degli idrati misti sono limitatissime e in parte contraddittorie. In un lavoro del 2007, Rovetto et al [41] hanno studiato la decomposizione termica di idrati di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (87,7% di CO<sub>2</sub> e 12,3% di CH<sub>4</sub>) mediante spettroscopia NMR; questa tecnica permette di distinguere le strutture dell'idrato presente e di quantificare la concentrazione delle due fasi (idrato e gas). I

dati sperimentali ottenuti indicano che il rapporto tra la velocità di rilascio di CO<sub>2</sub> dall'idrato e la velocità di rilascio del CH<sub>4</sub> è pari al rapporto delle concentrazioni dei due gas nell'idrato; parallelamente il rapporto tra le intensità dei picchi dei due gas dell'idrato rimane costante nel tempo. I risultati ottenuti sembrano quindi indicare che la composizione del gas idrato non vari nel corso della decomposizione.

In un lavoro successivo [42], gli stessi autori hanno analizzato la decomposizione di idrati di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> a diversa composizione, ottenuta riscaldando gli idrati a -3, 4 e 11 °C, osservando un comportamento diverso a seconda della composizione iniziale dell'idrato. Partendo da idrati a alto contenuto di CO<sub>2</sub> (65 e 83% di CO<sub>2</sub> nell'idrato) la decomposizione sembra avvenire a composizione dell'idrato costante. Per contro, partendo da un sistema ricco in CH<sub>4</sub> quando il campione viene riscaldato da -3 a 4 °C si osserva un evidente aumento del contenuto di CO<sub>2</sub> nel gas e una corrispondente riduzione del contenuto di CO<sub>2</sub> nell'idrato; parallelamente il contenuto di CH<sub>4</sub> non varia significativamente nelle due fasi. Ne consegue una diminuzione del rapporto CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> nell'idrato. Il risultato ottenuto sembra essere validato da una prova condotta sullo stesso campione, dopo aver completamente decomposto e quindi riformato l'idrato.

Gli autori stessi concludono il lavoro dicendo che una più ampia sperimentazione è necessaria per validare i risultati ottenuti.

## 2.4 Effetto di promotori/inibitori della formazione di idrati

Diversi composti interferiscono con la formazione degli idrati, modificandone le condizioni di stabilità o agendo sulla cinetica di formazione. La maggior parte degli studi in questo settore sono relativi alla possibilità di utilizzare alcuni composti che agiscono da inibitori per la formazione degli idrati per evitare o controllare la formazione degli idrati, soprattutto durante le fasi di upstream and piping del petrolio; per una sintesi si rimanda alle numerose review che fanno periodicamente il punto sullo stato dell'arte in questo settore [43-51]. Con il recente spostamento dell'interesse sugli idrati come possibili sistemi per l'accumulo e il trasporto di gas o, come nel presente progetto di ricerca, come sistemi di separazione di miscele gassose, è diventato interessante studiare anche l'azione dei composti che possono favorire la formazione di idrati, sia ampliandone la zona di stabilità che migliorandone la cinetica di formazione. In particolare, per lo sviluppo di un processo di separazione di gas sarebbe interessante individuare componenti che alterino le caratteristiche di selettività degli idrati rispetto alla CO<sub>2</sub>.

Nel seguito si riportano prima delle indicazioni generali, facendo riferimento agli inibitori, che sono più ampiamente studiati; successivamente, si riportano alcuni risultati sull'azione dei promotori, con particolare riferimento ai promotori degli idrati di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

### 2.4.1 Inibitori termodinamici e cinetici

L'azione degli inibitori è divisa tra un'azione di tipo termodinamico e un'azione di tipo cinetico; per un maggior dettaglio si riporta la classificazione effettuata da Pickering, et al. [50].

#### **Inibitori termodinamici (THI)**

Queste sostanze chimiche agiscono alterando il potenziale chimico dell'acqua in fase liquida, modificando quindi le condizioni di equilibrio e determinando uno spostamento della curva di dissociazione viene spostata a più basse temperature e pressioni più elevate. Esempi di inibitori termodinamici sono il metanolo e il monoetilenglicole; per osservare un effetto significativo questi composti devono essere aggiunti a concentrazioni relativamente elevate (10-60% in peso nella fase acquosa). Anche molti sali inorganici agiscono da inibitori termodinamici [51-54], con un meccanismo probabilmente riconducibile alla capacità degli anioni di coordinare le molecole di acqua; in un lavoro recente [55] è stata analizzata l'azione di alogenuri metallici sulla formazione di idrati di CO<sub>2</sub>, evidenziando come l'azione inibitoria cresca nell'ordine NaF < KBr < NaCl < NaBr < CaCl<sub>2</sub> < MgCl<sub>2</sub>.

### **Inibitori cinetici (KHI)**

Questa classe di sostanze chimiche non altera la termodinamica di formazione degli idrati, ma modifica la loro cinetica di formazione. In particolare, gli inibitori cinetici agiscono sia prevenendo la nucleazione che ostacolando la crescita dei cristalli e possono evitare la formazione massiva di idrati (che potrebbe ad esempio bloccare le pipelines) se il tempo di permanenza è basso. Sono esempi di KHI il poli [N-vinil pirrolidone] (PVP) o poli [vinylmethylacetamide/vinilcaprolattame] (VIMA/VCAP); a differenza degli inibitori termodinamici, questi composti vengono aggiunti a basse concentrazioni (tipicamente inferiore a 1% in peso nella fase acquosa). Un'ampia review sui KHI è stata pubblicata nel 2006 [47].

Complementare all'azione degli inibitori è l'azione di agenti *Anti-Agglomeranti (AA)*, che non prevenono la formazione di idrati, ma piuttosto evitano che i cristalli si agglomerino e formino un blocco. In genere si tratta di tensioattivi (alchilsolfonati aromatici o alchilfeniletossilati) [48], che aderiscono ai cristalli dell'idrato contribuendo a stabilizzare il cristallo in una fase oleosa continua. La loro limitazione principale è che richiedono una fase oleosa continua e sono quindi applicabili a frazioni contenenti bassi contenuti di acqua. Gli AA sono aggiunti in dosi basse (tipicamente inferiore a 1% in peso nella fase acquosa) e gli esempi includono i solfonati aromatici alchil o alchilfeniletossilati.

#### 2.4.2 Promotori della formazione di idrati

Al fine dello sviluppo di un processo di separazione basato sulla formazione di idrati, più interessante appare l'azione di composti che agiscono come promotori della formazione di idrati, ampliandone il campo di stabilità o migliorando la cinetica di formazione, con evidenti benefici sull'economicità di un processo di separazione basato sulla formazione di idrati.

Anche in questo caso si può distinguere un'azione termodinamica e un'azione cinetica.

Tra i promotori, molto studiati sono il tetraidrofurano (THF), tetraidropirano, 1,4-diossano, l'acetone, i sali di ammonio quaternari, come il tetra-butil-ammonio-tribromuro (TBAB) o il tetra-butil-ammoniocloruro (TBAC). Questi composti svolgono la loro azione promotrice a basse concentrazioni (0.1-10 mol%), abbassando, parità di temperatura, la pressione di formazione dell'idrato [57-59]. In particolare, Torrè et al [55] hanno studiato in dettaglio la formazione di idrati per la cattura della CO<sub>2</sub>, evidenziando il forte effetto di promotore termodinamico del THF, che, a concentrazione del 4% in acqua, determina la formazione di idrati misti CO<sub>2</sub>+THF a una pressione notevolmente più bassa di quella di formazione dell'idrato di CO<sub>2</sub> puro (a 280 K la pressione di equilibrio passa da circa 3 MPa per la CO<sub>2</sub> pura a circa 0,7 MPa in presenza THF). Un effetto analogo è osservato per l'idrato di metano: mentre a 293 K la formazione dell'idrato di CH<sub>4</sub> richiede una pressione di circa 19 MPa, alla stessa temperatura l'idrato misto CH<sub>4</sub>-THF è stabile a una pressione di circa un ordine di grandezza inferiore [60]. Anche il TBAB forma idrati in condizioni moderate di temperatura e pressione; negli idrati il TBAB occupa le celle più grandi mentre le celle più piccole possono essere occupate da molecole a basso peso molecolare; si osserva quindi un evidente effetto stabilizzante sugli idrati contenenti CO<sub>2</sub> e questo effetto può neutralizzare l'effetto di inibizione termodinamica esplicito da sali inorganici come NaCl [61]

I surfattanti anionici e, in particolare il sodio dodecilsolfato (SDS), hanno, per contro, agiscono sulla cinetica di formazione degli idrati [62-63]. Un recente lavoro [64] riporta l'utilizzo di SDS a basso dosaggio come promotore della formazione degli idrati di CO<sub>2</sub>, evidenziando l'effetto di riduzione del tempo di induzione e l'incremento della velocità di consumo di CO<sub>2</sub>. Nello stesso lavoro già citato, Torrè et al [57] evidenziano come l'SDS non influisca sulle condizioni di stabilità dell'idrato, ma incrementa la cinetica di formazione dell'idrato stesso, con un effetto quindi completamente diverso dal THF, che aumenta la stabilità ma non incrementa, anzi forse riduce, la cinetica di crescita dell'idrato; gli autori concludono quindi suggerendo l'uso contemporaneo dei due componenti per l'ottimizzazione dell'economicità di un processo basato sulla formazione di idrati di CO<sub>2</sub>.

Molto rari sono gli studi sugli effetti dei promotori sulla formazione di idrati a partire da miscele gassose e, in particolare, di miscele CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> come il biogas. Si cita solo il lavoro di Xia et al [65] che ha analizzato le condizioni di equilibrio di idrati formati da una miscela gassosa al 45% di CO<sub>2</sub> e al 55% di CH<sub>4</sub>,

rappresentativa di un gas di discarica, in presenza di TBAB, THF, DMSO, TBAB+DMSO, THF+DMSO, evidenziando la significativa riduzione della pressione di equilibrio determinata dall'aggiunta di TBAB e THF, mentre un effetto meno significativo è determinato dal DMSO. Gli stessi autori misurano, nelle diverse condizioni, la composizione del gas all'equilibrio, osservando, con tutti gli additivi, una diminuzione del contenuto di CO<sub>2</sub> nel gas, riconducibile a un aumento della solubilità della CO<sub>2</sub> in fase liquida.

Non sono state reperite informazioni su eventuali effetti della presenza di promotori sulla selettività degli idrati per miscele CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>. Si riporta solo, perché interessante per il clean-up del biogas, un lavoro di Kamata et al [66], che propongono di utilizzare la formazione di idrati in presenza di TBAB per la rimozione dell'H<sub>2</sub>S da miscele CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>; gli autori riportano i risultati di una sperimentazione che evidenzia come sia possibile rimuovere dal 90 al 95% di H<sub>2</sub>S in condizioni moderate di temperatura e pressione (a 5 °C, gli idrati ottenuti dal biogas risultano stabili a 2,5 MPa in assenza di TBAB e a 0,2 MPa in presenza di TBAB), anche a concentrazioni di H<sub>2</sub>S dell'ordine di alcuni ppm.

## 2.5 Processi di separazione CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> basati sulla formazione di idrati

Processi di separazione basati sulla formazione di idrati sono stati proposti negli ultimi anni, sia nella letteratura scientifica che brevettuale, soprattutto per la separazione CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, il sequestro della CO<sub>2</sub> (Kang e Lee [67], Duc et al [68], Xu et al [69-70]), la separazione di CO<sub>2</sub> da idrogeno. In questi casi il processo è più semplice perché la selettività termodinamica è elevata. Relativamente al sistema CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> è stato proposto un processo basato sulla formazione di idrati per lo stoccaggio e il trasporto di gas di discarica [71]; la separazione CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> viene indicata come più difficile e talvolta poco promettente per la ridotta selettività [72].

Un processo di separazione CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> è stato proposto da Dabrowski et al [73], con riferimento a una miscela di metano e anidride carbonica al 50% in volume di CH<sub>4</sub>. Il processo proposto consiste in una successione di stadi di equilibrio che può essere realizzata in una serie di vessel agitati o in una colonna di cristallizzazione multistadio (Figura 17). La colonna opera ad un livello di pressione di 25 bar; di conseguenza, per realizzare la separazione del metano dalla CO<sub>2</sub>, ogni stadio lavora ad una temperatura diversa, a cui corrisponde una differente composizione del vapore in equilibrio con la fase idrato e la fase liquida, anch'esse caratterizzate da una composizione variabile lungo la colonna.

La miscela da trattare viene introdotta nello stadio di fondo per cui il sistema funziona come una colonna di solo arricchimento. Nella colonna si realizza la controcorrente tra la fase liquida in cui è presente l'idrato che scende verso il basso e la fase vapore che sale verso l'alto. Per facilitare la movimentazione dell'idrato, viene utilizzato un eccesso di acqua rispetto al quantitativo stechiometrico, realizzando così uno slurry.

L'entalpia di formazione/dissociazione dell'idrato viene assunta indipendente dalla composizione, per cui il calore viene rimosso solamente nel vessel di testa e fornito in un flash drum posto all'uscita dell'ultimo stadio. All'uscita dalla stadio di fondo, lo slurry viene espanso e raffreddato nel flash drum, in cui si realizza la separazione dell'acqua da una corrente di vapore arricchita in anidride carbonica.

L'acqua, così rigenerata, viene ricircolata nel vessel di testa, nel quale si riforma l'idrato; la corrente arricchita in metano viene estratta dall'alto della colonna.

Lo studio è effettuato fissando una specifica di purezza nella corrente di testa pari al 98% di metano; inoltre viene fissato pari a 0,5 il rapporto tra la portata di acqua costituente l'idrato e la portata di acqua totale. Il calcolo del numero minimo degli stadi evidenzia la necessità di operare con almeno 9 vessel. Il processo consente di ottenere un recupero modesto di metano di circa il 56%.

Nella letteratura brevettuale sono reperibili diversi brevetti relativi a processi di cattura della CO<sub>2</sub> (in particolare si segnalano i brevetti di D.F. Spencer [74-76]), da gas che non formano idrati, come i gas di combustione nei processi di ICCS. Un processo di separazione di CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> è stato brevettato da Gas Technology Institute nel 2005 [77]; come illustrato in Figura 18, la miscela di CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> viene introdotta per un certo tempo all'interno di un vessel riempito preventivamente dall'idrato di metano; il contatto solido-gas consente lo "spostamento" del metano dall'idrato da parte dell'anidride carbonica, ottenendo così un gas ricco in metano e un idrato contenente prevalentemente CO<sub>2</sub>.

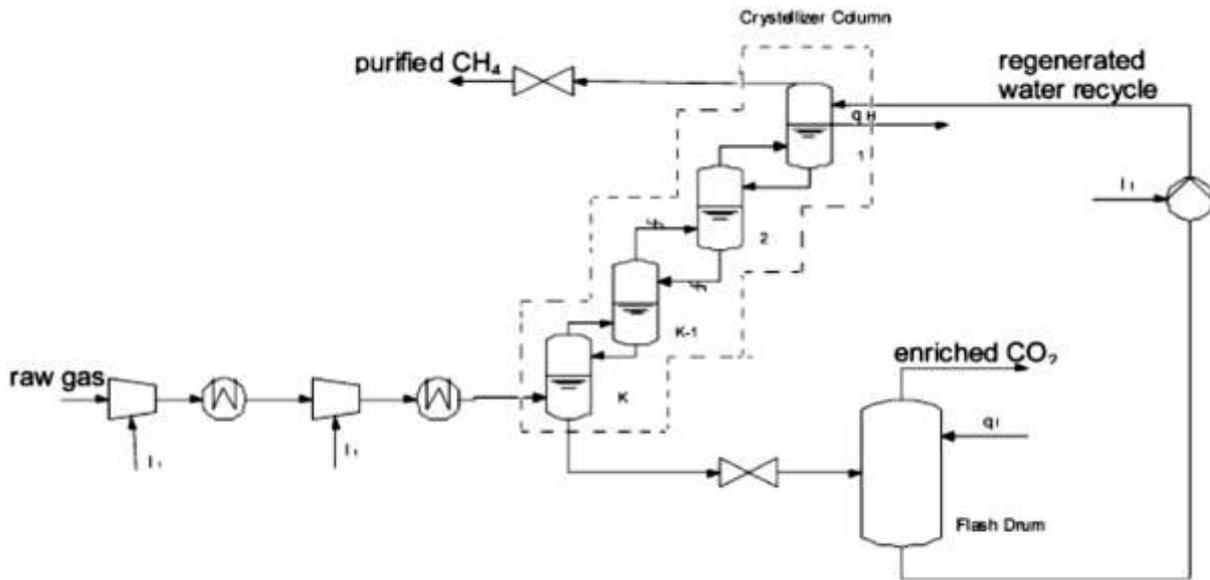


Figura 17. Schema di un cristallizzatore multistadio per la separazione CO<sub>2</sub> – CH<sub>4</sub> [73]

La corrente di gas arricchita in metano viene estratta dal vessel ed una sua porzione viene compressa, raffreddata ed introdotta in un secondo recipiente nel quale, in seguito alla miscelazione con acqua, si ha la formazione dell'idrato di metano. Per garantire la continuità del processo, il sistema prevede l'utilizzo di un secondo vessel identico al primo ma operante con un certo sfasamento, in modo tale da funzionare contemporaneamente alla rigenerazione del primo; la rigenerazione del vessel avviene mediante la decomposizione dell'idrato ricco in CO<sub>2</sub> (ottenuta tramite riscaldamento o depressurizzazione), il prelievo della corrente di acqua e CO<sub>2</sub> e la reintroduzione dell'idrato di metano formatosi nel recipiente adibito a tale scopo. Si osserva che il brevetto non è supportato da dati o indicazioni quantitative sulle condizioni operative, le purezze dei prodotti, il rapporto tra la portata di gas da trattare e la quantità di idrato, etc.

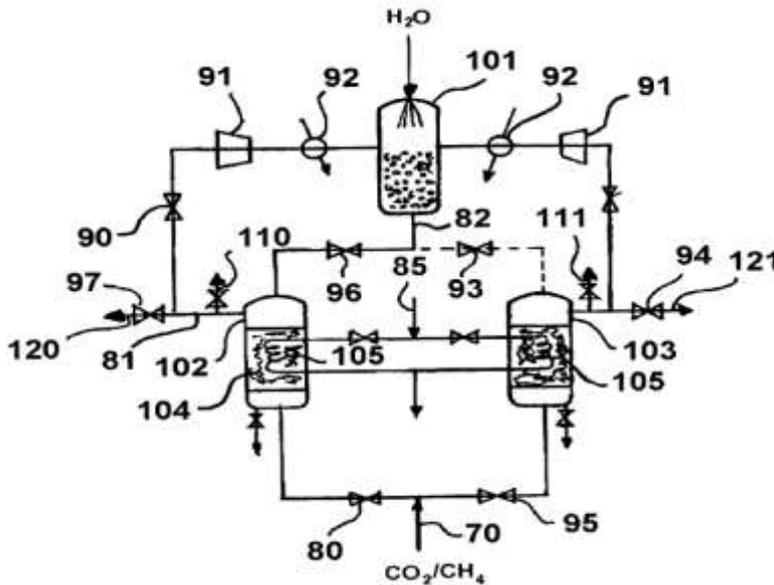


Figura 18. Schema di un processo per la separazione CO<sub>2</sub> – CH<sub>4</sub>

## 2.6 Indicazioni preliminari per lo sviluppo di un processo di upgrading del biogas basato sulla formazione di idrati

Lo studio bibliografico condotto ha evidenziato come i dati disponibili in letteratura siano troppo limitati per un'analisi tecnica di fattibilità di un processo di separazione basato sull'inclusione selettiva della CO<sub>2</sub> negli idrati. In particolare risultano carenti e poco affidabili i dati sulla cinetica di formazione di idrati a partire da miscele gassose CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> o sulla cinetica di decomposizione degli idrati misti e non è possibile fare valutazioni su un processo di upgrading che sfrutti la selettività cinetica.

Nel seguito si riportano quindi alcune valutazioni su un possibile processo di separazione basato esclusivamente sulla selettività termodinamica – per la quale i dati sperimentali sono un po' più consolidati – arrivando a un dimensionamento di larga massima dell'impianto e a una valutazione dei consumi energetici e dei costi di upgrading. Alla luce di quanto precedentemente detto è evidente che l'obiettivo non può essere altro che quello della "proof-of-concept" di un processo di upgrading innovativo e in questo contesto devono essere considerati i risultati presentati.

### 2.6.1 Descrizione del processo

Lo schema del processo esaminato è riportato nella Figura 19. Il processo considerato è simile a quello proposto da Dabrowski et al [73], ma include anche una sezione di esaurimento in modo da poter ottenere un recupero di metano più elevato.

Concettualmente, il nucleo centrale del processo è costituito dalla serie di stadi di equilibrio (nel seguito anche indicata come "colonna", senza però alcun riferimento a dettagli realizzativi). In ogni stadio una fase slurry (idrato<sup>6</sup> e acqua liquida) dallo stadio "superiore"<sup>7</sup>, viene messo a contatto con il gas, proveniente dallo stadio "inferiore" che ha un maggior contenuto in CO<sub>2</sub>; in queste condizioni una parte della CO<sub>2</sub> del gas "sposta" una parte del metano presente nell'idrato, in modo tale che il gas si arricchisce in metano e l'idrato si arricchisce in CO<sub>2</sub>.

Il gas, F, proveniente dal digestore, dopo gli opportuni trattamenti, viene compresso e raffreddato fino alle condizioni di incipiente formazione di idrato e alimentato in un opportuno stadio intermedio. Lo slurry, ottenuto dall'ultimo stadio viene inviato a flash drum in cui viene fornito calore per decomporre l'idrato e liberare il gas, con un basso contenuto di metano residuo, che viene in parte reintrodotta all'ultimo stadio della serie e in parte estratta come off-gas del processo. Poiché nel flash drum la decomposizione dell'idrato viene ottenuta riscaldando la miscela fino a temperatura superiore a quella di equilibrio, è previsto un raffreddamento del gas prima della reintroduzione in colonna. Nel flash drum si ottiene anche una corrente di acqua, derivante in parte dalla decomposizione dell'idrato e in parte dall'acqua liquida proveniente dall'ultimo stadio, che, dopo essere stata raffreddata, viene rinviata al primo stadio e riutilizzata per formare l'idrato. Dallo stadio di testa si estrae la corrente di gas ricca di metano.

Concettualmente si può considerare che i diversi stadi lavorino a pressione costante, anche se in pratica si stabilirà comunque un gradiente di pressione che, a seconda del modo di realizzazione dell'impianto potrebbe richiedere un pompaggio della fase slurry. Di conseguenza, ogni stadio lavora a temperatura differente, con temperature più basse nello stadio di testa e più alte in fondo. La differenza di temperatura tra testa e fondo è comunque dell'ordine di pochi gradi. Poiché il calore di decomposizione dell'idrato non varia molto con la composizione (a 2,6 MPa il calore di decomposizione varia da 54,5 kJ/mole per il CH<sub>4</sub> a 57 kJ/mole per la CO<sub>2</sub> [73], si può assumere che lo scambio tra la CO<sub>2</sub> e il CH<sub>4</sub> nell'idrato non comporti una variazione significativa di entalpia del sistema e quindi non sia necessario scambiare calore. Per il

<sup>6</sup> nello schema l'idrato è indicato come "Lw+H", evidenziando la presenza dell'acqua che costituisce il lattice dell'idrato e del gas incluso all'interno delle celle del lattice

<sup>7</sup> i termini inferiore e superiore vengono usati con riferimento allo schema in figura, ma non necessariamente alla realizzazione fisica dell'impianto

funzionamento della colonna è necessario fornire il calore al flash drum per la decomposizione dell'idrato ricco in  $\text{CO}_2$  e sottrarre calore nello stadio di testa per la formazione dell'idrato dal gas ricco di metano.

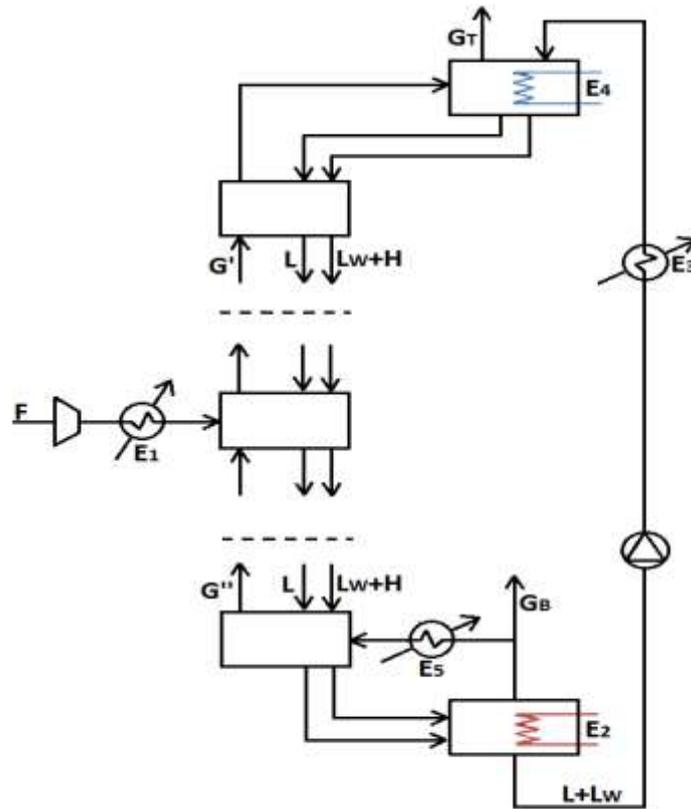


Figura 19. Schema di un processo a stadi per la separazione  $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$

Si osserva che si è ipotizzato di decomporre l'idrato per riscaldamento e non per depressurizzazione per evitare di ricomprimere il gas da reimmettere in colonna; tuttavia non si esclude che la scelta di decomporre l'idrato mediante espansione non possa essere conveniente, soprattutto se associata a opportuni recuperi energetici.

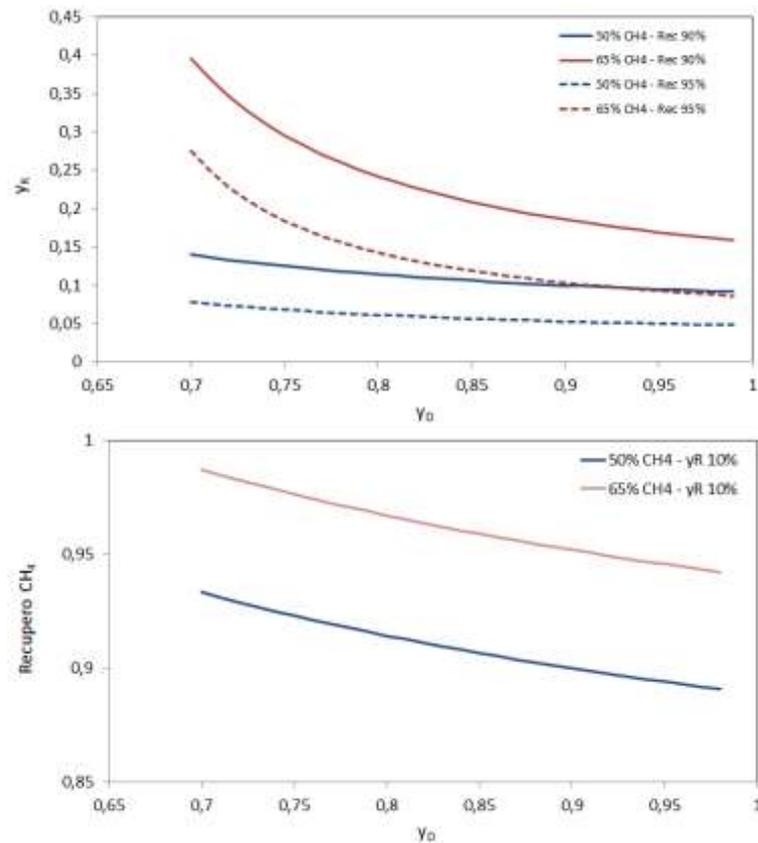
### 2.6.2 Dati di input e specifiche di separazione per un processo di upgrading del biogas

Lo schema di separazione proposto è stato applicato a un processo di upgrading di una corrente di biogas con le caratteristiche riportate nella Tabella 8. Dati di riferimento per il processo di upgrading del biogas. La portata è stata scelta considerando che la produzione di energia per alimentare un motore da 1 MWel; le composizioni al 50% e al 65% di metano sono state assunte come indicative di un biogas di bassa e alta qualità.

Per quanto concerne le specifiche di separazione, si nota che:

- relativamente alla specifica del gas prodotto, il contenuto di metano del 97% è quello delle specifiche del gas naturale circolante in rete [78]; fissando quindi questa composizione del gas di testa si otterrebbe un prodotto che potrebbe essere immesso nella rete gas; poiché il gas viene prodotto a pressione elevata, potrebbe essere conveniente l'immissione diretta anche nelle condotte di trasporto nazionale (condotte a alta pressione di 2° o 3° specie). Per altro, è interessante considerare anche la possibilità di realizzare un minor arricchimento del gas, pensando di effettuare poi un ulteriore arricchimento con processi di tipo diverso (processi con membrana, assorbimento con ammine). Per

queste considerazioni, nell'analisi sono state considerate diverse specifiche di purezza del gas prodotto nel range 75-97%.



**Figura 20. Relazione tra recupero di CH<sub>4</sub> e composizione dell'off-gas per diversi valori della purezza del gas prodotto**

**Tabella 8. Dati di riferimento per il processo di upgrading del biogas**

<b>Alimentazione (biogas)</b>			
Portata	550 Nm <sup>3</sup> /h (24,5 kmol/h)		
composizione	CH <sub>4</sub>	Min	Max
	CO <sub>2</sub>	50%	35%
<b>Prodotto</b>			
purezza	CH <sub>4</sub>	75-97%	
recupero	CH <sub>4</sub>	90,95%	
	<i>oppure</i>	CH <sub>4</sub> nell'off gas	10%

- relativamente al recupero del metano, è ovvio che l'economicità del processo è determinata dal recupero che si riesce a realizzare. D'altra parte, è necessario includere nelle valutazioni anche alcune considerazioni sull'utilizzazione e/o sullo smaltimento dell'off-gas ottenuto come prodotto di fondo. Infatti l'off-gas contiene quasi la totalità della CO<sub>2</sub> alimentata (almeno nell'ipotesi di un arricchimento spinto del biogas), ma ha sempre un contenuto significativo di CH<sub>4</sub>, come univocamente determinato dai bilanci di materia fissata la purezza del gas prodotto e il recupero del CH<sub>4</sub> (vedi Figura 20). L'off-gas non può essere immesso direttamente nell'atmosfera, sia per espliciti vincoli normativi sia perché il CH<sub>4</sub> è un gas serra con un potenziale molto più elevato della CO<sub>2</sub>. La soluzione più ovvia è quindi quella

di prevedere una combustione dell'off gas, sfruttandone anche il potere calorifico e migliorando quindi il rendimento del processo. Tuttavia, la combustione di un gas a basso potere calorifico dà luogo a difficoltà legate alla stabilità della fiamma ed all'efficienza di combustione, in quanto le temperature di combustione che si raggiungono sono piuttosto basse e miscele  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  con un contenuto di metano inferiore a circa il 20% non sono infiammabili [79-80]. In pratica si può bruciare l'off-gas, eventualmente miscelandolo con il biogas grezzo per aumentarne il potere calorifico o utilizzare sistemi di combustione senza fiamma, come i bruciatori FLOX<sup>®</sup> della e-flox GmbH<sup>8</sup>, in grado di trattare correnti con concentrazioni di metano tra il 6 e il 17%, producendo fumi a temperatura variabile tra 500-800 °C (anche con questi bruciatori, può rendersi necessaria l'aggiunta di combustibile ausiliario (gas naturale, biogas o GPL) per il controllo della temperatura). L'ossidazione catalitica del metano è un'altra opzione da considerare, anche a valle di una combustione, soprattutto se si devono raggiungere specifiche molto restrittive sulla presenza di metano nel gas immesso nell'atmosfera. Alla luce di quanto sopra esposto si è effettuata un'analisi parametrica sia considerando due livelli di recupero del metano (90 e 95%) sia fissando la composizione dell'off-gas (10% in  $\text{CH}_4$ ) in modo da poter ottenere un off-gas che possa essere bruciato senza l'utilizzo di combustibile ausiliario.

### 2.6.3 Modello del processo e analisi dell'influenza delle variabili di progetto

Per valutare il numero di stadi necessari per ottenere le specifiche di separazione assegnate è stato messo a punto un modello short-cut basato sulle seguenti ipotesi:

- il contenuto di acqua nell'idrato è sempre costante e pari a  $x_w$  moli di acqua/mole di gas
- il contenuto di vapor d'acqua nella corrente gassosa è trascurabile
- il contenuto di gas disciolti nella fase liquida è trascurabile
- il gas viene immesso in colonna nelle condizioni di saturazione (incipiente formazione di idrato)
- la portata di gas è costante in ogni sezione della colonna
- la portata di idrato e la portata di acqua libera sono costanti in tutta la colonna.

Con queste ipotesi e utilizzando i simboli come indicato nella Tabella 9 si ha:

- per la sezione di testa

$$\begin{aligned} G' - H &= G_T \\ G'y_k - Hx_{k-1} &= G_T y_T \end{aligned}$$

e quindi

$$y_k - y_T = \frac{H}{G'}(x_{k-1} - y_T)$$

che rappresenta la retta di lavoro della sezione di testa;

- analogamente, per la sezione di fondo

$$y_k - y_B = \frac{H}{G''}(x_{k-1} - y_B)$$

che rappresenta la retta di lavoro nella sezione di fondo.

<sup>8</sup> e-Flox GmbH. FIOX-LCV combustor for low calorific value purge gas. [www-e-flox.de](http://www-e-flox.de)

**Tabella 9. Simbologia utilizzata nel modello**

portata di gas alimentato  
 portata di gas nella sezione di arricchimento  
 portata di gas nella sezione di esaurimento  
 portata di gas uscente dalla sezione di testa  
 portata di off-gas  
 portata di acqua libera  
 portata di acqua nell'idrato  
 portata di gas nell'idrato  
 frazione molare di CH<sub>4</sub> nell'alimentazione  
 frazione molare di CH<sub>4</sub> nel gas uscente dallo stadio k  
 frazione molare di CH<sub>4</sub> nel gas di testa  
 frazione molare di CH<sub>4</sub> nell'off gas  
 frazione molare di CH<sub>4</sub> nell'idrato uscente dallo stadio k (su base priva di acqua)

- allo stadio di alimentazione, assumendo che il gas venga immesso come gas in condizioni di incipiente formazione di idrato, si ha

$$G'' + F = G'$$

- il gas e l'idrato uscenti dallo stesso stadio sono in equilibrio; le condizioni di equilibrio possono essere valutate con uno dei metodi descritti nel paragrafo 2.2.5.

Con queste semplificazioni il modello della colonna di separazione è formalmente identico al calcolo di una colonna di distillazione con portate costanti nelle singole sezioni. Pertanto è possibile procedere secondo le procedure ampiamente consolidate valutando:

- il minimo numero di stadi necessari per ottenere la separazione richiesta, corrispondente al funzionamento senza prelevare gas di testa e condensando tutto il gas proveniente dal II stadio e rinviandolo in colonna come idrato (rapporto di riflusso infinito); dalla relazione di Fenske si ha

$$N_{min} = - \frac{\ln \frac{y_T}{1 - y_T} \frac{1 - y_B}{y_B}}{\ln S_{CO_2/CH_4} av}$$

con

$$S_{CO_2/CH_4} av = \frac{S_{CO_2/CH_4} T}{S_{CO_2/CH_4} B}$$

- la portata minima di idrato in colonna, determinata dalle condizioni di equilibrio in corrispondenza dell'alimentazione

$$\frac{H}{G'}_{min} = \frac{y_T - y_F}{y_T - x_F^*}$$

dove  $x_F^*$  è la composizione dell'idrato in equilibrio con il gas alimentato alla colonna

La relazione tra numero di stadi e rapporto  $H/G'$  è ottenuta da correlazioni empiriche [82] della forma

$$\frac{H}{G'} = f \frac{N_{min}}{N}, \frac{H}{G'}_{min}$$

Il modello del processo è stato applicato alla valutazione della pressione di esercizio, il numero degli stadi e la portata di acqua richiesta nelle diverse condizioni discusse nel paragrafo 2.6.2. Le condizioni di equilibrio sono state valutate utilizzando il software CSMGem. I risultati ottenuti sono riportati in dettaglio nelle Tabelle dell'Appendice A.

Per il corretto funzionamento delle apparecchiature è necessario che il sistema sia sempre in condizioni di equilibrio L-H-V, con una opportuna percentuale di fase liquida necessaria per la formazione e la movimentazione dello slurry e che non si abbia la formazione di ghiaccio; questo vuol dire che temperatura in colonna non deve essere inferiore al punto quadruplo e, in pratica, superiore a 273,2 K. Pertanto, si è scelto di operare con una pressione di esercizio tale da determinare una temperatura in testa alla colonna, dove si ha la temperatura minima, pari a 274,2 K; la pressione di esercizio risulta quindi univocamente determinata dalla purezza del gas che si vuole ottenere. Come riportato nella Figura 21, per purezze comprese tra il 75 e il 97% la pressione di esercizio varia tra 2 e 3 MPa.

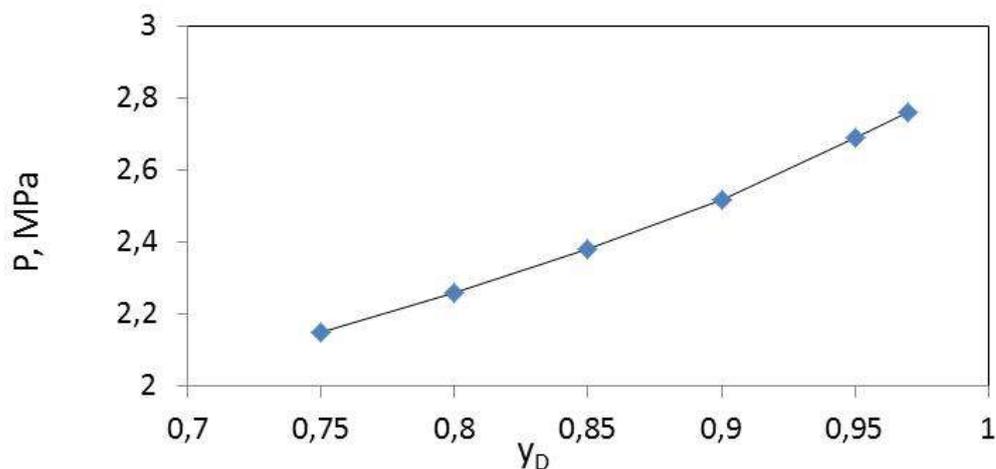


Figura 21. Andamento della pressione di esercizio in funzione della purezza del gas prodotto

All'aumentare della specifica di purezza aumentano il numero minimo degli stadi necessari per la separazione, come illustrato nella Figura 22; inoltre, all'aumentare del recupero, diminuisce la concentrazione di  $CH_4$  nell'off-gas (vedi Figura 20) e aumenta il numero degli stadi richiesti. Il numero minimo degli stadi varia da 2 a 11, con evidenti riflessi sul costo di impianto; in dettaglio, per ottenere la purezza richiesta per l'immissione di biometano nella rete gas sono necessari da 8 (biogas al 65% di  $CH_4$  e recupero del 90%) a 11 stadi (biogas al 50% di  $CH_4$  e recupero del 95%), il che rende l'impianto abbastanza complesso e costoso. In queste condizioni, l'alimentazione con un biogas di migliore qualità consente di ridurre il numero degli stadi, soprattutto se si decide di limitare il processo all'ottenimento di un gas più povero in  $CH_4$ .

Relativamente alla portata di acqua necessaria (portata di acqua libera  $L$  e portata di acqua strutturata nell'idrato  $L_w$ ) si nota preliminarmente che l'acqua viene, almeno concettualmente, completamente rigenerata e reimessa in colonna; in altri termini, nel processo non si ha un consumo di acqua. Per contro, alcuni consumi energetici del processo (carico termico al flash drum per decomporre l'idrato, potenza termica da sottrarre alla corrente liquida dopo la decomposizione dell'idrato e potenza termica da sottrarre nel I stadio per la formazione dell'idrato) sono proporzionali alla portata di acqua utilizzata. Pertanto per l'economicità del processo è importante poter operare con basse portate di liquido. L'effetto della specifica di purezza sulla portata minima di acqua necessaria, è illustrato nella Figura 23, dove è riportata la portata

totale di acqua,  $W$  (portata di acqua libera  $L$  e portata di acqua strutturata nell'idrato  $L_w$ ) valutata assumendo un rapporto  $L_w/L = 1$ . Anche in questo caso la portata di acqua aumenta all'aumentare della purezza, mentre il recupero ha un'influenza marginale sul valore della portata di acqua; inoltre operare a partire da un biogas ricco in  $CH_4$  consente di ridurre la portata di acqua necessaria e quindi i consumi delle utilities.

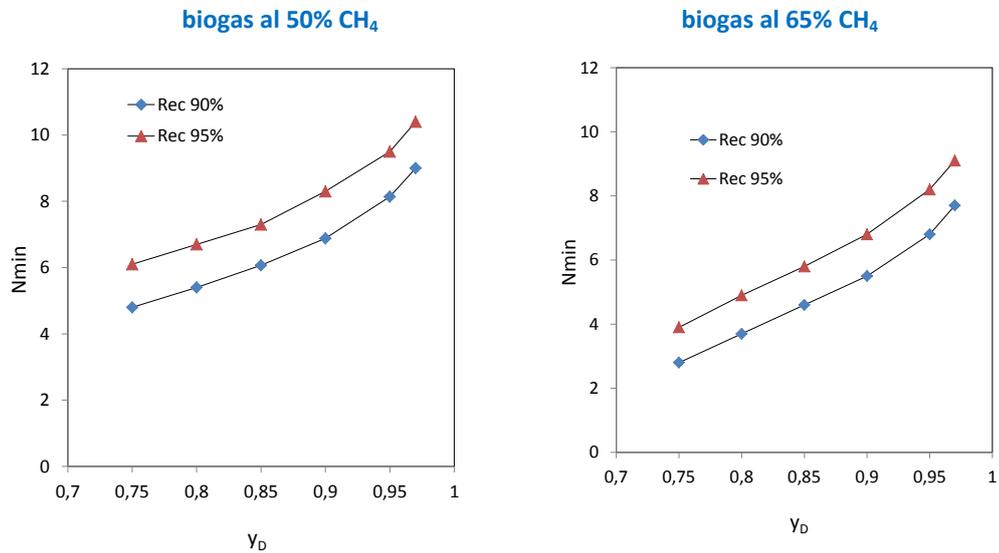


Figura 22. Numero minimo di stadi in funzione della purezza del gas prodotto

La stessa analisi sull'influenza della specificità di purezza del gas prodotto sul numero degli stadi e la portata di acqua nelle condizioni limite è stata sviluppata anche nell'ipotesi di voler ottenere un off-gas con il 10% di metano. I risultati sono riportati nella Figura 24 e nella Figura 25. Si nota che fissate le composizioni del gas prodotto e dell'off-gas, la qualità del biogas alimentato influisce sulla portata di acqua necessaria ma non sul numero minimo degli stadi.

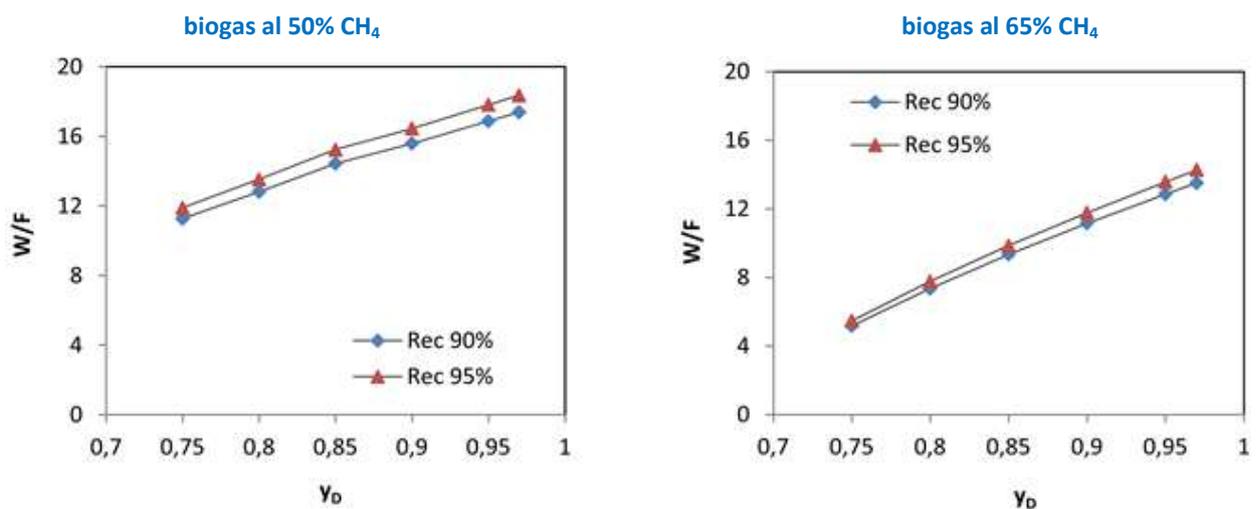


Figura 23. Andamento della portata di acqua necessaria per la separazione con gli idrati

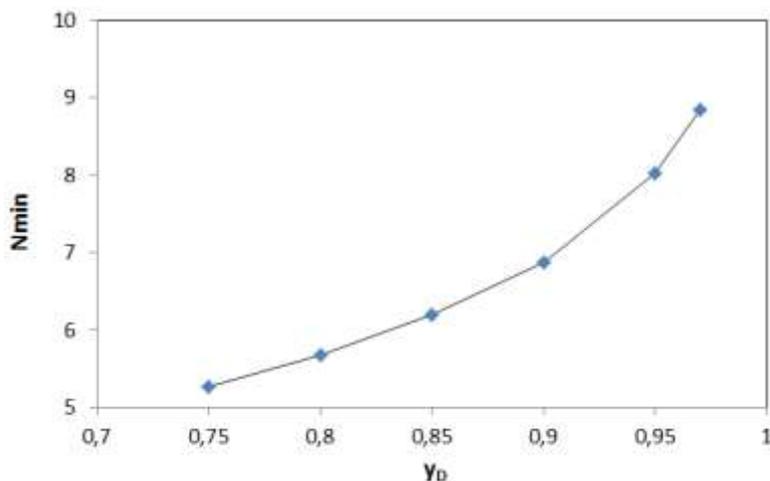


Figura 24. Influenza della purezza del gas prodotto sul numero minimo degli stadi (off gas al 10 % di CH<sub>4</sub>)

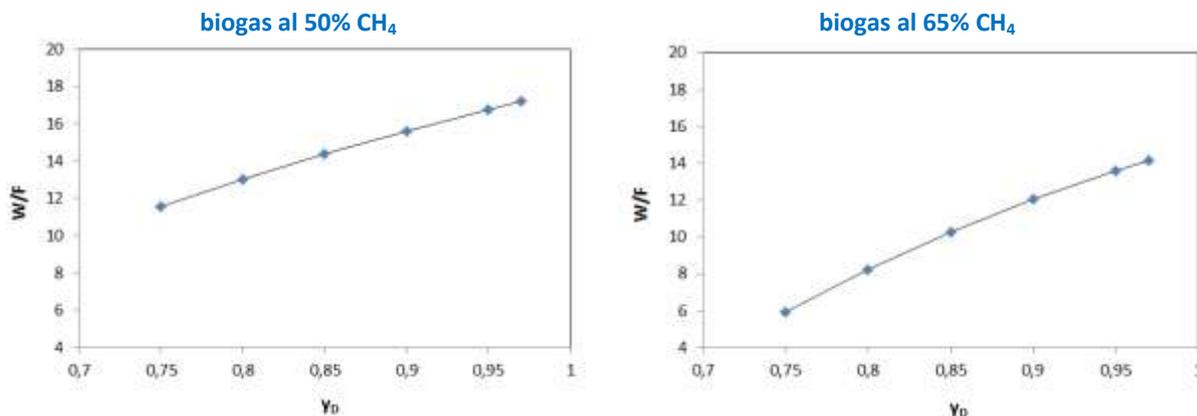


Figura 25. Influenza della purezza del gas prodotto sulla portata di acqua minima (concentrazione di metano nell'off gas 10%)

#### 2.6.4 Quantificazione dei bilanci di materia e di energia

Alla luce dei risultati ottenuti, sono stati quantificati i bilanci di materia e di energia per alcune condizioni di progetto ritenute interessanti.

In particolare, si è deciso di utilizzare un numero degli stadi pari a 1,5 volte il minimo, valutando di conseguenza la portata di idrato necessaria per ottenere le specifiche assegnate, sulla base delle correlazioni di letteratura [81]. Come discusso precedentemente la portata di acqua è stata quindi valutata considerando il contenuto di acqua nell'idrato e un rapporto unitario tra la portata di acqua liquida e la portata di acqua nell'idrato. I risultati ottenuti sono rappresentati nella Figura 26.

Sono stati inoltre valutati i flussi di energia relativi a:

- compressione del biogas fino alla pressione di esercizio delle unità di formazione degli idrati; il consumo di energia è stato valutato considerando un compressore a tre stadi interrefrigerato, con un rendimento adiabatico del 70%;
- calore da sottrarre per il raffreddamento dell'alimentazione fino alla temperatura dello stadio di alimentazione nello scambiatore E1 nella Figura 19;
- calore da fornire nello scambiatore E2 dove si decompone l'idrato, liberando l'off-gas e l'acqua da riciclare;

- calore da sottrarre nello scambiatore E3 per raffreddare l'acqua fino alla temperatura di testa;
- calore da sottrarre nel scambiatore E4 nello stadio di testa dove ha luogo la formazione dell'idrato.

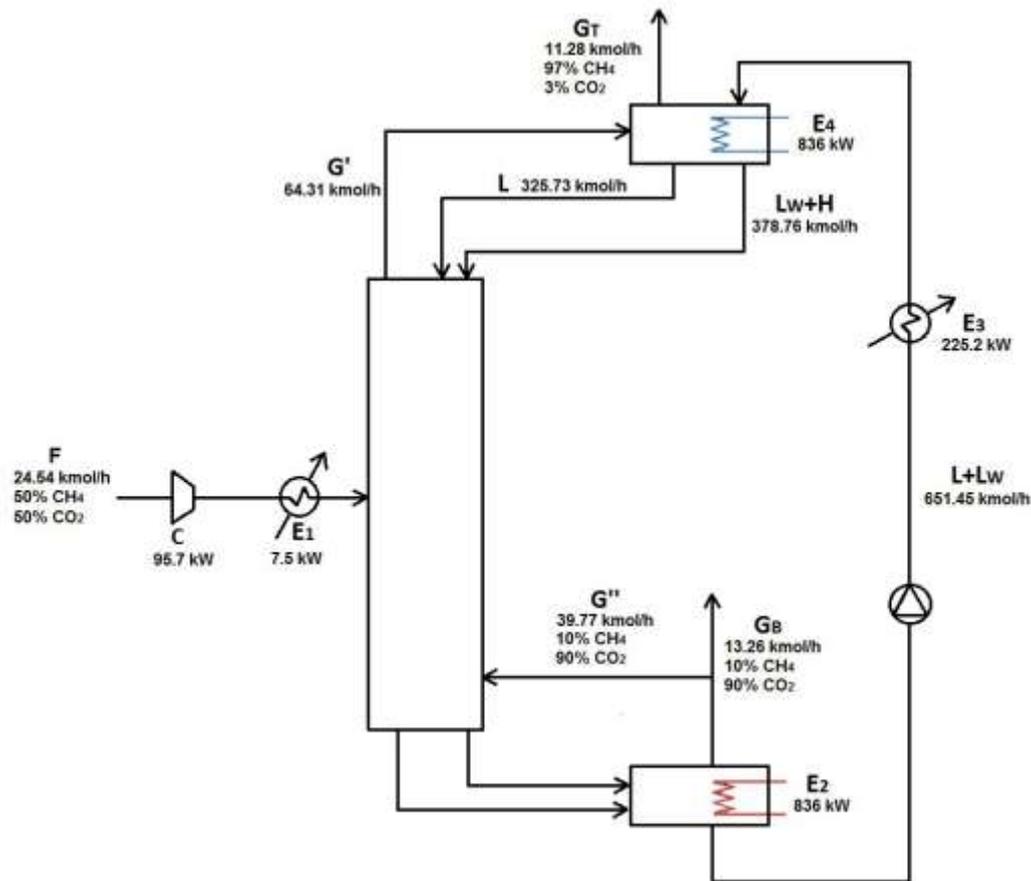


Figura 26. Schema quantificato dell'impianto di upgrading

Il calore da sottrarre nello scambiatore E5 è trascurabile rispetto agli altri consumi energetici.

Le Tabelle nell'Appendice A riportano i bilanci di materia e di energia valutati per un biogas al 50% di CH<sub>4</sub>, fissando come specifica dell'off-gas un contenuto di CH<sub>4</sub> del 10% e variando la specifica di purezza del gas prodotto dal 75 al 97% di metano.

Nella Tabella 10 sono riportati i flussi di energia per una specifica di purezza del biometano del 97%.

Tabella 10. Flussi di energia per un impianto per l'upgrading di 550 Nm<sup>3</sup>/h di biogas (alimentazione 50% CH<sub>4</sub>, biometano prodotto 97% CH<sub>4</sub>, off-gas 10% di CH<sub>4</sub>)

	Compressore	Raffreddamento		Decomposizione Idrato	Formazione Idrato
		biogas	acqua		
Potenza, kW	95,7	7,5	225	836	836
kJ/kg CH <sub>4</sub>	2071	162,4	4872	18084	18084

Nella Figura 27 sono riportati gli andamenti dei flussi di energia in funzione della specifica di purezza del gas prodotto; evidentemente i flussi aumentano all'aumentare del contenuto di CH<sub>4</sub> nel biometano. Si evidenzia che i flussi più rilevanti sono quelli relativi alla formazione e alla dissociazione dell'idrato; di un ordine di grandezza inferiore è l'energia richiesta per la compressione del gas.

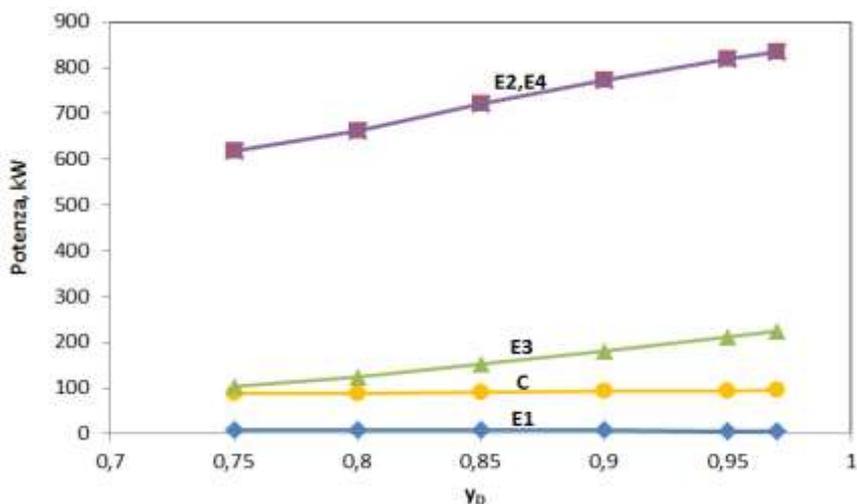


Figura 27. Andamento dei flussi di energia al variare della purezza del gas prodotto (CH<sub>4</sub> nell'off-gas 10%)

I flussi di energia riportati non si traducono immediatamente in una richiesta di energia per il processo. Infatti va notato che:

- L'energia per la decomposizione dell'idrato non può essere considerata un costo perché si tratta di calore da fornire a bassa temperatura ( $\approx 5\text{ }^\circ\text{C}$ ) che può essere facilmente recuperata da correnti dell'impianto di biogas (per esempio dai fanghi caldi del digestore).
- il calore da sottrarre per il raffreddamento dell'acqua e, più importante, per la formazione dell'idrato viene sottratto con una macchina frigorifera che assorbe una potenza pari al rapporto tra il carico termico e il coefficiente di performance (che in condizioni ideali dipende dalla temperatura della sorgente fredda e della sorgente calda). Ipotizzando che la macchina frigorifera operi tra  $0\text{ }^\circ\text{C}$  e  $40\text{ }^\circ\text{C}$  il coefficiente di performance ideale risulta essere pari 6,8; assumendo un coefficiente di performance 5, la potenza assorbita dalla macchina frigorifera risulta essere di circa  $4500\text{ kJ/kg CH}_4$  e il consumo totale di energia  $6500\text{ kJ/kg CH}_4$ . Il consumo di energia per il raffreddamento può essere ulteriormente ridotto con l'uso di cicli frigoriferi ad assorbimento.

### 2.6.5 Integrazione del processo di upgrading

Anche tenendo conto di quanto discusso precedentemente, un processo di upgrading del biogas basato sulla formazione di idrati appare oneroso dal punto di vista energetico, soprattutto se confrontato con altri processi di upgrading [82.83].

E' opportuno, tuttavia, fare alcune considerazioni:

- L'energia necessaria per la compressione del biogas può essere ovviamente ridotta se si riduce la pressione di esercizio della serie di stadi. Come discusso nel paragrafo 30, questo può essere ottenuto aggiungendo al sistema promotori che ampliano il campo di stabilità degli idrati, come il THF, TBAB etc. Come riportato precedentemente, anche l'H<sub>2</sub>S può essere utile per ridurre la pressione di esercizio. Ovviamente, in questo caso deve essere verificato che l'uso di promotori non deprima la selettività del processo.
- d'altra parte, il processo di upgrading (in assenza di promotori) fornisce biometano ad alta pressione (27 bar), il che costituisce un vantaggio rispetto ad alti processi nel caso in cui il biometano debba essere stoccato in bombole a alta pressione per poi alimentare motori per autotrazione o se si deve immettere il biometano in reti gas ad alta pressione. Anche l'off-gas, ricco in CO<sub>2</sub>, è reso a pressione elevata; è quindi possibile ipotizzare un recupero di energia anche dall'espansione dell'off-gas.

- considerato che il gas arricchito in metano viene reso ad alta pressione, sarebbe interessante studiare anche la fattibilità e la convenienza di un processo ibrido, in cui un parziale upgrading del biogas ottenuto mediante la formazione di idrati (in un impianto meno complesso, con un numero inferiore di stadi di equilibrio o funzionante con un rapporto  $H/G_T$  più basso) è completato con un processo a membrane o con un processo di assorbimento a alta pressione fino al raggiungimento delle specifiche richieste per l'immissione in rete. Rimane quindi il contributo importante della potenza termica da sottrarre al sistema per la formazione dell'idrato di metano.

Il processo di upgrading basato sulla formazione di idrati appare quindi interessante se si riescono a ridurre i costi connessi con la potenza termica da sottrarre al sistema. Interessante appare quindi la proposta [84], recentemente formulata di integrare un impianto di upgrading del biogas basato sulla formazione di idrati in un sistema combinato CCHP (Combined Cooling, Heat and Power). In questi sistemi è inserito un ciclo frigorifero ad assorbimento, che produce una potenza di refrigerazione, oltre alla classica produzione di energia termica e meccanica/elettrica [85].

Lo schema di processo integrato proposto è riportato nella Figura 28 si nota che nel lavoro citato, lo schema di integrazione è relativo a un ipotetico processo in cui si cattura la  $CO_2$  sotto forma di idrato, ottenendo una corrente gassosa ricca in metano; successivamente, la decomposizione dell'idrato di  $CO_2$  rilascia la  $CO_2$  e l'acqua da riciclare. Come discusso precedentemente, lo schema del processo di separazione è più complesso; tuttavia, ai fini dell'integrazione con il sistema CCHP, lo schema riportato in figura può comunque essere ritenuto valido, considerando l'unità indicata con HyForm coincidente con lo stadio di testa in cui si ha la formazione dell'idrato e la produzione del biometano e l'unità indicata come HyDiss coincidente con il flash drum in cui si decompone l'idrato e si libera la  $CO_2$ .

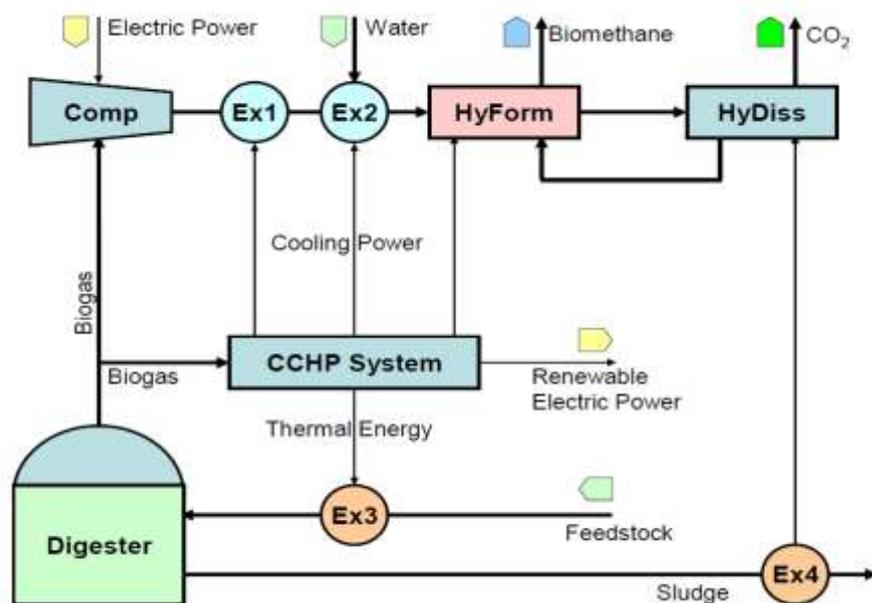


Figura 28. Schema di un processo di upgrading integrato con un sistema CCHP [85]

Lo schema considera che il biogas prodotto dal digestore venga separato in due correnti, una inviata al sistema CCHP per la produzione di energia elettrica (utilizzata anche per la compressione del biogas) e una all'impianto di upgrading. Il sistema CCHP fornisce la potenza refrigerante necessaria per il raffreddamento del biogas uscente dal compressore nello scambiatore E1 della Figura 19 (o Ex1 nella Figura 28), il raffreddamento dell'acqua di ricircolo nello scambiatore E3 (nella Figura 28 è inserito lo scambiatore Ex2 per il raffreddamento dell'acqua di reintegro) e per la formazione dell'idrato nello scambiatore E4 (unità HyForm in Figura 28). Il calore necessario per la dissociazione dell'idrato viene recuperata dalla corrente di

fanghi caldi prodotti nel digestore. Il calore in eccesso prodotto nel sistema CCHP viene utilizzato per il riscaldamento del digestore.

E' chiaro che nell'ottica di un'ottimizzazione delle condizioni operative (realizzabile solo in presenza di dati più consolidati sul processo) e di una integrazione dell'impianto di upgrading in un sistema di trigenerazione, un processo basato sulla formazione di idrati può diventare molto più interessante.

## 2.7 Analisi economica

Qualunque considerazione sulla fattibilità di un processo innovativo non può prescindere, ovviamente, da una analisi economica per la valutazione dei costi di impianto e di esercizio. Purtroppo, lo studio della letteratura tecnico-scientifica, i cui risultati sono stati riportati nei paragrafi da 2.1 a 2.6, ha evidenziato chiaramente che allo stato attuale non sono disponibili dati che consentano un dimensionamento affidabile di un impianto di upgrading basato sulla formazione di idrati. A maggior ragione, non è possibile individuare le condizioni operative ottimali che consentano di raggiungere le specifiche di purezza e recupero richieste nel modo meno oneroso.

Nonostante ciò, pur nell'incertezza dei dati disponibili, si è ritenuto interessante procedere a una valutazione, di primissima approssimazione, dei costi di capitale e di esercizio, per avere un ordine di grandezza dei costi del biometano prodotto e per capire se è ipotizzabile che uno studio approfondito – anche basato su una sperimentazione mirata – sulle caratteristiche di selettività, la cinetica di formazione degli idrati, l'effetto di promotori termodinamici o cinetica possa portare alla definizione di un processo competitivo rispetto ai processi di upgrading attualmente utilizzati. Per questo si è proceduto a un dimensionamento di larga massima delle apparecchiature e a una valutazione dei costi di capitale e di esercizio, in diverse condizioni. E' evidente che il senso di quanto di seguito riportato è solo quello di fornire un ordine di grandezza del costo dell'upgrading.

### 2.7.1 Valutazione dei costi di capitale

La valutazione dei costi di capitale per l'impianto di recupero del metano da biogas è stata eseguita mediante la metodologia di definizione dei costi per modulo, estesamente descritta nella letteratura tecnica dedicata all'impiantistica di processo [86-88].

In sintesi, questo metodo si basa sulla stima del costo di acquisto (FOB), basata in genere su un parametro dimensionale selezionato per la specifica apparecchiatura considerata, da cui è possibile valutare il bare module (BM) cost, che include i costi diretti (costo dell'apparecchiatura e costo di materiale e mano d'opera per l'installazione) e indiretti (ingegneria, trasporto, assicurazioni, contractors). Il costo totale dell'impianto viene valutato come somma dei bare module cost, moltiplicato per un fattore correttivo per tener conto di imprevisti, tariffe/onorari etc.

L'applicazione del metodo conduce a stime del costo di capitale affette da un'incertezza valutabile nell'intervallo  $\pm 20\%$  (se le dimensioni delle apparecchiature sono correttamente stimate), ma ha il vantaggio della semplice applicazione, soprattutto se, come nel caso presente, si ha a disposizione un foglio di calcolo che incorpora tutte le correlazioni di costo delle diverse apparecchiature e permette l'attualizzazione dei costi sulla base del Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI). Nel caso presente si è fatto uso del foglio di calcolo denominato Capcost, disponibile in [86], fissando un valore previsto del CEPCI di 600 (585,7 nel 2011).

Per la valutazione del costo capitale si è proceduto quindi a un dimensionamento di massima delle principali apparecchiature, dimensionamento che soffre delle numerose incertezze sui dati di input. In particolare:

- il volume dei vessel, che è il parametro che maggiormente incide sul costo complessivo dell'impianto, è stato definito sulla base del tempo di contatto necessario sia per lo scambio gassoso (sostituzione dell'anidride carbonica con il metano nella fase idrato) sia per la formazione e la dissoluzione della

fase idrato. In letteratura non è stato possibile reperire dati sperimentali affidabili relativamente a questi tempi caratteristici; pertanto nella valutazione economica si è scelto di fare riferimento a due ipotesi costruttive, con tempi di contatto pari a 1 e 2 minuti, cioè dell'ordine di grandezza previsto in [68]. I vessel sono stati previsti tutti di geometria cilindrica ad asse verticale, con rapporto lunghezza/diametro pari a 3 e grado di riempimento pari a 0,5.

- Per le apparecchiature di scambio termico si è proceduto ad un dimensionamento di massima per determinare la superficie di scambio necessaria. A questo fine, il coefficiente di trasferimento di calore globale necessario per il calcolo è stato fissato in funzione delle caratteristiche di ciascuno dei quattro apparecchi sulla base delle indicazioni di letteratura [81]. In particolare, per l'E1 è stato fissato il valore di  $290 \text{ kcal m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , per l'E2 e l'E4 il valore di  $480 \text{ kcal m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ K}^{-1}$  e per l'E3 il valore di  $440 \text{ kcal m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .
- Il compressore è stato scelto sulla base della portata e della potenza richiesta.

**Tabella 11. Costi di capitale stimati per un impianto di upgrading (alimentazione 50% CH<sub>4</sub>, biometano prodotto 97% CH<sub>4</sub>, off-gas 10% di CH<sub>4</sub>).**

**Caso A: tempo di permanenza nei vessel 1 min. Caso B: tempo di permanenza nei vessel 2 min**

	CASO A	CASO B
vessel	472 k€	776 k€
compressori	252 k€	252 k€
scambiatori	290 k€	290 k€
<b>costi capitale</b>	<b>1014 k€</b>	<b>1318 k€</b>

Nella Tabella 11 sono riportati i risultati delle valutazioni del costo di capitale per un impianto alimentato con un biogas con il 50% di CH<sub>4</sub> e che produce un biometano al 97% e un off-gas al 10% di metano, nelle due ipotesi considerate (tempo di contatto 1 e 2 minuti); i dati più dettagliati sono riportati nelle Tabelle dell'Appendice B. E' evidente che i costi di capitale sono determinati dal tempo di permanenza nei vessel, che determina il volume dei vessel stessi, e dalla pressione di esercizio che incide sia sul costo dei vessel che sul costo del compressore.

### 2.7.2 Valutazione dei costi di esercizio

I costi di esercizio sono stati valutati come somma di costi fissi (manutenzione, spese generali, overheads, etc), considerati proporzionali al costo di capitale, e costi diretti, dovuti al costo delle materie prime e delle utilities. In particolare

- i costi fissi annui sono stati valutati come  $0,18 \times$  (costo capitale)
- i costi diretti sono stati valutati come costi delle utenze elettriche (compressione dell'alimentazione) e di refrigerazione/riscaldamento evidenziate nello schema della Figura 18.

Il costo operativo è quindi ottenuto come

$$COM_d = 0,18 \times \text{costo capitale} + 1,23(C_{UT} + C_s)$$

Non sono stati inclusi i costi di personale, perché difficilmente valutabili per questa tipologia di impianto. Una considerazione particolare merita il costo delle utenze elettriche, che varia notevolmente a seconda che l'energia elettrica venga acquistata dalla rete o sia autoprodotta mediante cogenerazione.

Nel seguito si riporta una valutazione dei costi di esercizio nell'ipotesi di energia elettrica acquistata dalla rete al costo di 55,6 Euro/GJ (0,2 Euro/kWh) mentre i costi per l'acqua utilizzata nello scambiatore E2 e per il refrigerante (-20 °C) utilizzato negli scambiatori E1, E3 ed E4 sono stati fissati a 0,259 e 5,92 Euro/GJ.

I risultati dell'analisi dei costi di esercizio sono riportati nella Tabella 12 (per i dettagli si rimanda sempre alle Tabelle in Appendice B).

Si evidenzia che i costi di esercizio sono determinati per un percentuale del 28-34% dai costi fissi, legati al costo di capitale; una percentuale intorno al 33% è determinata dal costo dell'energia per la compressione del gas; il costo dei fluidi di servizio per la refrigerazione incidono per una percentuale tra il 34 e il 37%. In altri termini, le tre voci dei costi di esercizio hanno un peso approssimativamente equivalente. E' evidente che una riduzione dei costi dell'energia elettrica per la compressione, ottenibile sia con la riduzione della pressione di esercizio che con l'auto produzione dell'energia elettrica, o dei costi del raffreddamento potrebbe rendere il processo molto più interessante dal punto di vista economico.

**Tabella 12. Costi di esercizio stimati per un impianto di upgrading (biogas al 50% CH<sub>4</sub>, biometano prodotto 97% CH<sub>4</sub>, off-gas 10% di CH<sub>4</sub>).  
Caso A: tempo di permanenza nei vessel 1 min. Caso B: tempo di permanenza nei vessel 2 min**

		<b>Caso A</b>	<b>Caso B</b>
<b>Costi fissi</b>	<b>0,18 x costo capitale</b>	<b>182,5 k€/a</b>	<b>237,3 k€/a</b>
Energia elettrica	C <sub>UT</sub>	184,9 k€/a	184,9 k€/a
Fluidi di servizio	C <sub>s</sub>	196,0 k€/a	196,0 k€/a
Utilities	1,23 (C <sub>UT</sub> + C <sub>s</sub> )	468,5 k€/a	468,5 k€/a
<b>Costi di esercizio</b>		<b>651,0 k€/a</b>	<b>706,0 k€/a</b>

### 2.7.3 Valutazione dei costi di upgrading del biogas

I costi di produzione del biometano sono stati valutati sulla base dei costi di capitale e di produzione, assumendo un tasso di operatività del 95%; i risultati ottenuti sono sintetizzati nella Tabella 13

**Tabella 13. Costi di upgrading (biogas al 50% CH<sub>4</sub>, biometano prodotto 97% CH<sub>4</sub>, off-gas 10% di CH<sub>4</sub>).  
Caso A: tempo di permanenza nei vessel 1 min; caso B: tempo di permanenza nei vessel 2 min**

		<b>CASO A</b>	<b>CASO B</b>
costi esercizio	k€/anno	651	706
ammortamento	k€/anno	68	88
interessi	k€/anno	41	53
<b>costi totali</b>	<b>k€/anno</b>	<b>759</b>	<b>847</b>
metano prodotto	kNm <sup>3</sup> /anno	2041	2041
biometano prodotto	kNm <sup>3</sup> /anno	2104	2104
<b>costo upgrading</b>	<b>€/Nm<sup>3</sup> metano</b>	<b>0,372</b>	<b>0,415</b>
	<b>€/Nm<sup>3</sup> biometano</b>	<b>0,361</b>	<b>0,402</b>

Per confronto, si riportano anche i costi di upgrading valutati per due condizioni diverse:

- upgrading di una corrente di biogas a alto contenuto di metano (65%), mantenendo invariate le specifiche (biometano al 97% CH<sub>4</sub>, off-gas al 10% di CH<sub>4</sub>), come riportato nella Tabella 14;
- upgrading di una corrente di biogas al 50% in CH<sub>4</sub> per ottenere un gas all'85% di CH<sub>4</sub> e un off-gas al 10% di CH<sub>4</sub> (vedi Tabella 15). In questo caso, ovviamente il gas ottenuto non è idoneo per l'immissione nella rete di distribuzione del gas naturale; il caso è stato esaminato nell'ottica di mettere a punto un processo combinato, in cui un primo arricchimento si realizza mediante la formazione selettiva di idrati, seguito da un ulteriore step di arricchimento con processi a membrana (sfruttando l'opportunità di avere a disposizione una corrente di gas ad alta pressione) o per assorbimento con ammine, eventualmente in ambiente non acquoso.

**Tabella 14. Costi di upgrading (biogas al 65% CH<sub>4</sub>, biometano al 97% CH<sub>4</sub>, off-gas al 10% di CH<sub>4</sub>)**

		CASO A	CASO B
costi esercizio	k€/anno	650	703
ammortamento	k€/anno	67	86
interessi	k€/anno	40	52
<b>costi totali</b>	<b>k€/anno</b>	<b>757</b>	<b>841</b>
metano prodotto	kNm <sup>3</sup> /anno	2805	2805
biometano prodotto	kNm <sup>3</sup> /anno	2892	2892
<b>costo upgrading</b>	<b>€/Nm<sup>3</sup> metano</b>	<b>0,269</b>	<b>0,300</b>
	<b>€/Nm<sup>3</sup> biometano</b>	<b>0,262</b>	<b>0,291</b>

**Tabella 15. Costi di upgrading (biogas al 50% CH<sub>4</sub>, biometano al 85% CH<sub>4</sub>, off-gas al 10% di CH<sub>4</sub>)**

		CASO A	CASO B
costi esercizio	k€/anno	614	650
ammortamento	k€/anno	30	71
interessi	k€/anno	34	43
<b>costi totali</b>	<b>k€/anno</b>	<b>678</b>	<b>764</b>
metano prodotto	kNm <sup>3</sup> /anno	2076	2076
biometano prodotto	kNm <sup>3</sup> /anno	2442	2442
<b>costo upgrading</b>	<b>€/Nm<sup>3</sup> metano</b>	<b>0,326</b>	<b>0,368</b>
	<b>€/Nm<sup>3</sup> biometano</b>	<b>0,278</b>	<b>0,305</b>

E' da sottolineare, però, che i costi riportati sono relativi a uno schema base che non prevede recuperi termici e sono valutati nello scenario più oneroso, in cui l'energia elettrica viene acquistata dalla rete.

### 3 Processi basati sull'assorbimento della CO<sub>2</sub> con ammine in soluzione non acquosa

#### 3.1 Introduzione

Le soluzioni acquose di ammine sono attualmente l'opzione industriale più utilizzata per la rimozione in continuo della CO<sub>2</sub> da correnti gassose. Monoetanolammina (MEA) e dietanolammina (DEA) sono i tipici solventi utilizzati, la cui rigenerazione avviene in uno stripper con vapore ad elevata temperatura (tipicamente tra 383-403 K). Queste soluzioni, benché molto apprezzate per la loro efficacia nella rimozione della CO<sub>2</sub>, presentano però diversi inconvenienti quali: limitata tolleranza ad altri gas acidi, ossidabilità durante la rigenerazione con conseguenti elevati make-up di ammina [89-92], limitazione delle concentrazioni di ammina nella soluzione (30-40% in peso) a causa della loro corrosività e conseguente limitata capacità assorbente (generalmente 10% in peso di CO<sub>2</sub>), ma soprattutto bassa efficienza energetica a causa delle elevate energie necessarie per la rigenerazione [93-95]. Tali limiti hanno spinto da una parte a migliorare il sistema da un punto di vista economico/energetico, sia mediante studi di ottimizzazione del processo esistente [93,96] sia mediante un'opportuna scelta dell'ammina o miscele di ammine da utilizzare al fine di aumentare la capacità assorbente [97], dall'altra a migliorare il processo in tutti i suoi aspetti compresi quelli dovuti alla degradazione e/o perdita di ammina nell'ambiente [98,99]. Per quanto riguarda il primo aspetto, è da considerare che allo stato attuale il processo richiede energie di rigenerazione comprese tra i 3,7 e i 4,2 GJ/t [100-103] diversi autori [93,96], hanno trovato che il minimo consumo di energia di un processo tradizionale è di 3,0 GJ/t, quando il loading di una soluzione al 40% MEA è nel range di 0,300-0,466 mol/mol. L'efficienza energetica del processo, se utilizzato per la cattura di CO<sub>2</sub> dalle emissioni gassose di centrali termoelettriche, può essere ulteriormente aumentata fino a consumi di 2,75 GJ/t mediante opportuni sistemi di recupero del calore [104].

#### 3.2 Alcanolammine in soluzione non acquosa

Un'alternativa molto promettente sia per ridurre i consumi energetici del processo, sia per ridurre il make-up di ammina dovuto alla sua degradazione durante la rigenerazione è la sostituzione dell'acqua con alcoli [105,106]. Tali sistemi assorbenti appaiono certamente come la soluzione più facile da implementare in impianti esistenti. I primi studi di sistemi che utilizzano alcanolammine tradizionali in soluzione alcolica risalgono all'ultimo ventennio del secolo scorso, suscitando l'interesse dell'industria tanto che processi MEA/metanolo sono stati anche commercializzati adducendo un più basso consumo energetico [107], nonostante la pressoché totale assenza in letteratura dei relativi dati cinetici di desorbimento.

A tal proposito, soltanto in uno studio recentemente apparso in letteratura [108] viene riportato un modello per analizzare le performances del processo di desorbimento di CO<sub>2</sub> con MEA in solvente alcolico (metanolo) sulla base di cinetiche di desorbimento sperimentalmente ottenute. Sulla base di tale studio il processo MEA/MeOH le performances energetiche del processo possono essere migliorate del 24% rispetto ai processi MEA/H<sub>2</sub>O.

Un confronto tra i risultati dello studio citato con dati di letteratura è riportato in Tabella 16.

Il maggiore vantaggio che si dovrebbe avere con tali sistemi deriva dalla differente reattività delle alcanolammine in ambiente acquoso e alcolico.

L'assorbimento di CO<sub>2</sub> da parte di soluzioni di alcanolammine in solventi protici (acqua o alcoli) implica una serie di reazioni di equilibrio che possono essere, complessivamente, riportate alle seguenti reazioni fondamentali:

**Tabella 16. Confronto tra processo MEA/MeOH e altri processi per la rimozione della CO<sub>2</sub> da correnti gassose**

Processo	Tab <sub>s</sub> (K)	Tdes (K)	Consumo di energia (GJ/t)	Capacità di assorbimento	Efficienza di assorbimento (%)	Efficienza di desorbimento (%)
MEA/MeOH	313	333-363	2,2-2,8	0,4	92,5	90-98
AMP*/alcol <sup>(21)</sup>	293-313	353-363	-	0,87-0,92	80-95	-
MEA/H <sub>2</sub> O <sup>(14,15)</sup>	303-313	381-398	3,0-4,3	0,39-0,55	~90	>90

\*AMP: 2-ammino-2-metil-propanolo

- per le ammine primarie e secondarie, in acqua:  
formazione di carbammati:  
$$\text{CO}_2 + 2 \text{R}_1\text{R}_2\text{NH} \Leftrightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{NCO}_2^- + \text{R}_1\text{R}_2\text{NH}_2^+$$
formazione di bicarbonati:  
$$\text{CO}_2 + 2 \text{R}_1\text{R}_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{NH}_2^+ + \text{HCO}_3^-$$
- per le ammine terziarie, in acqua:  
formazione di bicarbonati:  
$$\text{CO}_2 + 2 \text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{NH}^+ + \text{HCO}_3^-$$
- per le ammine primarie e secondarie, in alcol:  
formazione di carbammati:  
$$\text{CO}_2 + 2 \text{R}_1\text{R}_2\text{NH} \Leftrightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{NCO}_2^- + \text{R}_1\text{R}_2\text{NH}_2^+$$
formazione di alchilcarbonati:  
$$\text{CO}_2 + 2 \text{R}_1\text{R}_2\text{NH} + \text{ROH} \Leftrightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{NH}_2^+ + \text{RCO}_3^-$$
- per le ammine terziarie, in alcol:  
formazione di alchilcarbonati:  
$$\text{CO}_2 + 2 \text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N} + \text{ROH} \Leftrightarrow \text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{NH}^+ + \text{RCO}_3^-$$

Dalle reazioni riportate appare evidente che sia in acqua che in alcoli per le mono- e dialcanolammine le efficienze di assorbimento e di desorbimento saranno direttamente correlate a entrambe le reazioni riportate, alla stabilità dei composti formati e al rapporto relativo tra carbammati e bicarbonati. Nel caso delle ammine terziarie, invece, poiché esse non formano carbammati, la loro efficienza di assorbimento/desorbimento è soltanto correlata alla formazione e stabilità dei relativi bicarbonati e alchilcarbonati. Poiché l'equilibrio relativo alla formazione degli alchilcarbonati è nettamente spostato verso i reagenti ai pH di assorbimento, le ammine terziarie in soluzione alcolica presentano una capacità assorbente limitata al solo assorbimento fisico nella soluzione [110].

E' stata ampiamente studiata la cinetica di ammine primarie secondarie e terziarie in soluzione con diversi alcoli. In particolare sono riportati dati cinetici relativi all'assorbimento di CO<sub>2</sub> con monoetanolammina (MEA) e dietanolammina (DEA) in solventi alcolici quali metanolo, etanolo, 2-propanolo e dietilenglicol<sup>1b</sup>. Sono anche disponibili dati cinetici ottenuti relativi a DEA in n-butanolo e a N-metil-dietanolammina (MDEA) in etanolo [110,111].

In una recente ricerca [112] è stata analizzata l'efficienza di assorbimento e desorbimento di CO<sub>2</sub> con differenti ammine in solventi alcolici, tra cui l'etere monometilico del glicol di etilenico (DEGMME) che permetterebbe l'eterogenizzazione del sistema con precipitazione dei carbammati delle ammine e loro rigenerazione in fase solida. Tale soluzione potrebbe potenzialmente rappresentare un vantaggio

energetico, evitando di dover riscaldare, durante la rigenerazione, l'intero sistema ammina/alcool alla temperatura di decomposizione del carbammato.

Relativamente ai processi in fase omogenea, secondo tale ricerca le migliori performances sono mostrate dal sistema costituito da AMP in dietilenglicol/2-propanolo [112]. I dati sperimentali attualmente disponibili, pur rappresentando un'interessante e completo screening preliminare, non sono comunque sufficienti per una valutazione di applicabilità.

### 3.3 Liquidi ionici

I liquidi ionici sono una classe di composti prevalentemente di natura organica che pur essendo ionici, si presentano in fase liquida a temperatura ambiente.

Molto efficace nella riduzione dei consumi e nel miglioramento complessivo del processo di assorbimento/desorbimento sembra essere quello costituito da soluzioni di MEA/DEA in liquidi ionici a base imidazolinica. Studi di laboratorio hanno mostrato che sistemi basati su miscele alcanolammine/liquidi ionici hanno capacità assorbenti fino a 100 volte quelle mostrate da analoghe soluzioni acquose, anche alle più basse pressioni parziali. Questi sistemi pur essendo ormai da tempo studiati, presentano ancora l'inconveniente dell'alto costo e dell'elevata viscosità del liquido ionico che ne limita l'impiego.

Nonostante in letteratura siano presenti numerosi studi su entrambi i sistemi proposti, i dati in essi riportati sono insufficienti per un qualsiasi calcolo ingegneristico.

L'unico liquido ionico riportato in letteratura ben caratterizzato e su cui è stata effettuata un'analisi tecnico-economica di fattibilità per un processo di rimozione della CO<sub>2</sub> è quello che utilizza come mezzo assorbente il liquido ionico 1-butil-3-imidazolo acetato ([bmim][Ac])[113-115] la cui struttura è riportata in Figura 29.

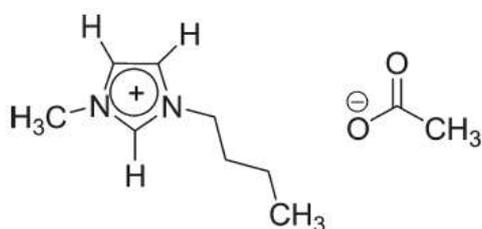


Figura 29. Struttura chimica 1-butil-3-imidazolo acetato ([bmim][Ac])

Il sistema binario (CO<sub>2</sub> + [bmim][Ac]) presenta un inusuale comportamento di fase (Figura 30): a basse concentrazioni di CO<sub>2</sub> (meno del 20% in peso) il sistema ha una bassissima tensione di vapore che riflette la forte interazione tra CO<sub>2</sub> e IL, mentre ad alte concentrazioni di CO<sub>2</sub> (superiori al 70%) il sistema binario mostra una separazione liquido-liquido[115]. Tale inusuale equilibrio liquido vapore risulta essere ben correlato dall'equazione di stato di Redlich-Kwong (RK) modificata.

Le simulazioni riportate in [115] sono state condotte al fine di comparare questo processo con un processo tradizionale con MEA. Il confronto è stato effettuato considerando una capacità del processo di 47000 t/anno di CO<sub>2</sub>. Nel caso del processo tradizionale, la MEA è stata considerata ad una concentrazione del 15-16% in massa e rigenerata mediante stripping con vapore. Le simulazioni sono state condotte con il simulatore ASPEN Plus. Il gas entrante è stato assunto con le seguenti caratteristiche: T = 312 K, P = 0,112 MPa, concentrazione di CO<sub>2</sub> su base secca 14,3% vol, concentrazione di CO<sub>2</sub> in uscita inferiore all' 1%. Per il processo con IL l'assorbimento è stato ipotizzato ad una pressione di 0,618 MPa, e la rigenerazione mediante un flash dove la pressione viene ridotta e la temperatura alzata.

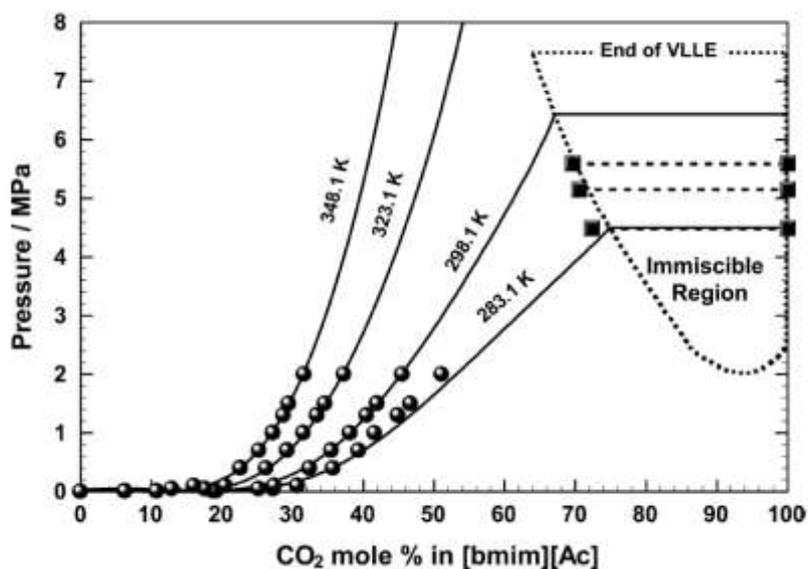


Figura 30. Diagramma PTx per il sistema (CO<sub>2</sub> + [bmim][Ac])[115]. Le linee intere e tratteggiate si riferiscono ai valori calcolati mediante equazione di stato RK modificata. I punti rappresentano i dati sperimentali.

I risultati ottenuti dallo studio sono riassunti nelle Tabella 17 e nella Tabella 18.

**Tabella 17. Dimensioni apparecchiature per processo con MEA e IL**

	MEA (m)	IL (m)
<b>Colonna assorbimento</b>		
Diametro	2,9	1,8
Altezza	31,7	23,2
<b>Striper</b>		
Diametro	2,6	
Altezza	25,5	
<b>Recipiente Flash</b>		
Diametro		1,0
Altezza		0,9

**Tabella 18. Performance del processo con MEA e IL**

	MEA	IL
CO <sub>2</sub>		
capacità (t/anno)	47100	46900
recupero (%)	91,4	91,3
purezza (%)	95,3	98,7
Utilities		
vapore (kg/s)	5,8	3,5
acqua raffreddamento (kg/s)	570	440
Energia		
vapore (kW)	11627	7145
elettricità (kW)	13	2645
Totale (kW)	11640	9790

Da tali risultati si può concludere che il processo con IL oltre ad una riduzione del 16% dell'energia necessaria rispetto ad un processo tradizionale con MEA, richiede anche apparecchiature di dimensioni inferiori e più semplici. Ciò comporta una notevole riduzione delle dimensioni generali dell'impianto

(riduzione del volume del 70% e di ingombro, in pianta, del 12%) e conseguentemente anche i costi di investimento necessari sono stimati di circa il 10% inferiori. Per quanto riguarda i costi di gestione, oltre al minor costo energetico va anche considerata la maggiore stabilità del liquido ionico e la sua minore tensione di vapore, ciò permette di ridurne se non annullarne i reintegri, compensando così anche il maggior costo di investimento iniziale per il suo acquisto.

### 3.4 Binding Organic Liquids

Sistemi innovativi potenzialmente interessanti appaiono quelli noti con il nome di BOL (Binding Organic Liquids). I BOL sono miscele di alcoli e basi organiche (ammidine o guanidine) in grado di reagire chimicamente con la CO<sub>2</sub> e dar luogo a alchilcarbonati liquidi [116]. Un esempio è riportato in Figura 31.

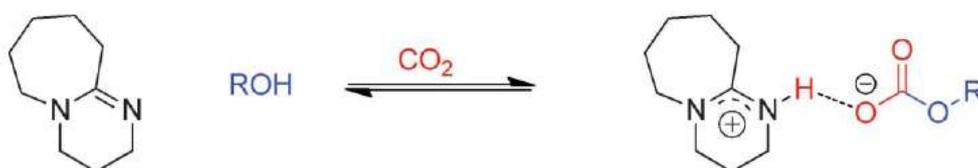


Figura 31. Schema di reazione di un BOL (base immidina) a formare il relativo alchilcarbonato

I BOL sono caratterizzati da una elevata capacità assorbente nei confronti della CO<sub>2</sub> sia su base volumetrica che ponderale. Poiché il carrier è liquido sia prima che dopo la reazione esso, così come i liquidi ionici elimina la necessità di utilizzo di solventi inerti che riducono la capacità assorbente.

Il loro funzionamento è completamente diverso da quello dei liquidi ionici, poiché a differenza di questi ultimi i BOL sono non polari fino a quando la CO<sub>2</sub> non reagisce con i suoi componenti.

I BOL nella loro configurazione originaria erano affetti da una forte variazione di viscosità nel corso dell'assorbimento che ne riduceva fortemente il potere assorbente. Nelle formulazioni più recenti il gruppo alcolico è direttamente inserito nella molecola dando luogo a sistemi basati su alcanolguanidine e alcanolammidine (Figura 32).

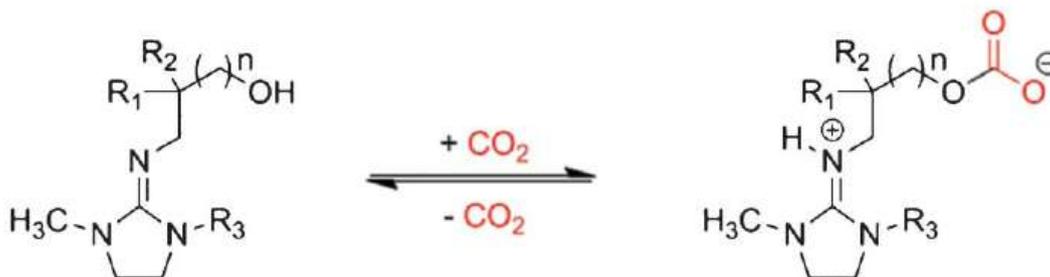


Figura 32. Schema di reazione di un'alcanolammidina

Tali sistemi, possono essere modulati in capacità assorbente e viscosità mediante una scelta opportuna del gruppo alchilico (in termini di lunghezza della catena e presenza di gruppi alchilici in catena laterale) portante la funzione alcolica. Sono state in tal modo sintetizzate alcanolguanidine caratterizzate da elevata capacità di assorbimento di CO<sub>2</sub>, bassa viscosità (>100 mPa s), basso calore specifico (circa il 40% di quello dell'acqua) e scarsamente degradabili anche in presenza di gas umidi o contenenti altri gas acidi. E' altresì riportata la potenziale rigenerabilità di tali sistemi a temperature di c.a. 75 °C [117].

Nonostante questi sistemi sembrano essere molto promettenti per la rimozione della CO<sub>2</sub> sia dai biogas che dalle emissioni delle centrali termoelettriche, allo stato essi sono ancora oggetto solo di studi di laboratorio.

## 4 Conclusioni

Lo studio condotto sui processi chimico-fisici di upgrading del biogas basati sulla formazione di idrati ha indicato che:

- nell'intervallo di temperatura che può interessare un processo di arricchimento del biogas (tra 0 e 10 °C), l'idrato di CO<sub>2</sub> si forma in condizioni di pressione meno severe dell'idrato di metano. In presenza di una miscela di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> si forma un idrato contenente i due gas e la curva di formazione/dissociazione dell'idrato risulta compresa tra quelle dei due componenti puri. I dati sperimentali sulla composizione delle fasi in equilibrio reperiti in letteratura risultano affetti da significativi errori sperimentali (soprattutto per la composizione della fase idrato) e non del tutto coerenti tra di loro. Appare comunque evidente che la fase idrato è più ricca in CO<sub>2</sub> della fase gassosa in equilibrio, anche se la selettività termodinamica non è molto elevata (dell'ordine di 2-5, significativamente più bassa di quella di sistemi CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>);
- le informazioni sulla cinetica di formazione/decomposizione degli idrati sono frammentarie ed è difficile confrontare i risultati riportati e trarre conclusioni generali: un problema fondamentale, infatti, deriva dal fatto che la formazione e la decomposizione degli idrati possono essere realizzate in diversi modi, ottenendo cinetiche diverse. Nella formazione degli idrati, in genere si riconosce una fase di induzione e una fase di crescita: studiando la cinetica di formazione di idrati di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (singoli componenti) alcuni autori hanno evidenziato un più lungo tempo di induzione per la formazione dell'idrato di CO<sub>2</sub>, mentre i tempi caratteristici della seconda fase non sembrano significativamente diversi. Molto limitati sono i dati sulla cinetica di formazione degli idrati misti e sull'andamento nel tempo della composizione della fase gassosa e dell'idrato. Infine, per quanto concerne la cinetica di decomposizione degli idrati misti, l'aspetto più interessante da considerare per una eventuale separazione CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> è la self-preservation degli idrati del metano, che possono rimanere stabili abbastanza a lungo (anche alcune settimane) in condizioni al di fuori del range di stabilità termodinamica (p.e. a pressione atmosferica nel range di temperatura tra 242 e 271 K).

Sulla base dei dati disponibili, si è visto che è possibile realizzare un processo a stadi di equilibrio che sfrutti la selettività termodinamica degli idrati per l'upgrading del biogas fino all'ottenimento di biometano da immettere nella rete gas (contenuto di CH<sub>4</sub> > 97%) e di un off-gas al 10% di CH<sub>4</sub>, che può essere bruciato recuperando energia. La separazione può essere condotta a una pressione intorno a 27 atm e temperature variabili, ma di poco superiori a 273 K; poiché la selettività termodinamica non è molto elevata, l'upgrading richiede un impianto abbastanza complesso, costituito concettualmente da 15 stadi di equilibrio. I consumi di energia, sono quelli connessi alla compressione del biogas, fino alla pressione di esercizio e il raffreddamento per formare gli idrati.

Anche se l'impianto risulta abbastanza complesso e i consumi energetici sono elevati, il processo di upgrading mediante formazione di idrati può essere interessante se ottimizzato con i vari recuperi energetici e integrato con un sistema CHP (combined heat and power) o CCHP (combined cooling, heat and power). Per altro, una sperimentazione finalizzata a una migliore individuazione delle condizioni di equilibrio, alla valutazione della cinetica di formazione/decomposizione degli idrati ottenuti dal biogas e alla quantificazione dei risultati che si potrebbero ottenere, in termini di riduzione della pressione di esercizio o aumento della selettività, con l'aggiunta di promotori/inibitori potrebbe fornire i dati necessari per una migliore definizione e ottimizzazione del processo.

Per quanto riguarda i processi di cattura dell'anidride carbonica mediante assorbimento che superano i limiti dei convenzionali processi con soluzioni acquose di ammine, la sostituzione dell'acqua con un alcol appare certamente la soluzione di più facile applicazione. Allo stato attuale test sono stati effettuati utilizzando metanolo, che pur determinando una leggera riduzione della capacità di assorbimento, assicura una notevole riduzione dei consumi energetici in fase di rigenerazione. Particolarmente efficace è il 2-ammino-2-metil-propanolo (AMP) in alcool, che presenta una capacità di assorbimento di circa 0,9 mol/mol. Ulteriori miglioramenti possono essere ottenuti con la sostituzione dell'acqua con liquidi ionici a

base imidazolinica o con l'uso di sistemi assorbenti totalmente innovativi, come i Binding Organic Liquids (BOL). Pur essendo ancora in fase di studio, da dati di letteratura si può evincere che tutti tali sistemi potenzialmente consentirebbero, a parità di capacità assorbente, una riduzione delle dimensioni apparecchiature fino al 70%, assicurando al contempo un risparmio energetico superiore al 50% rispetto alla tecnologia attuale.

## Riferimenti bibliografici

1. K. Sum, A. Koh, E. Sloan, "Clathrate Hydrates: From Laboratory Science to Engineering Practice", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48(2009), pp. 7457–7465.
2. E. Sloan, "Fundamental principles and applications of natural gas hydrates", *Nature*, vol. 426 (2003), pp. 353-359.
3. E. Sloan, "Introductory overview: Hydrate knowledge development", *American Mineralogist*, vol. 89 (2004), pp. 1155–1161.
4. K. Glavatskiy, T. Vlugt, S. Kjelstrup, "Toward a possibility to exchange CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in sl Clathrate Hydrates", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 116 (2012), pp. 3745-3753.
5. G. Beltran, H. Bruusgaard, P. Servio, "Gas hydrate phase equilibria measurement techniques and phase rule considerations", *J. Chem. Thermodynamics*, vol. 44 (2012), pp. 1–4.
6. S. Adisasmito, R. Frank, E. Sloan, "Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures", *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 36 (1991), pp. 68-71.
7. S. Adisasmito, E. Sloan, "Hydrates of Hydrocarbon Gases Containing Carbon Dioxide", *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 37 (1992), pp. 343-349.
8. L. Lundgaard, J. Mollerup, "Calculation of Phase Diagrams of Gas-Hydrates.", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 76 (1992), pp. 141-149.
9. T. Makogon, E. Sloan, "Phase Equilibrium for Methane Hydrate from 190 to 262 K", *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 39 (1994), pp. 351-353.
10. J.M. Herri, A. Bouchemoua, M. Kwaterski, A. Fezoua, Y. Ouabbas, A. Cameirao, "Gas hydrate equilibria for CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> gas mixtures—Experimental studies and thermodynamic modelling", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 301 (2011), pp. 171-190.
11. J.J. Carroll, "Natural Gas Hydrates. A Guide for Engineers", 2nd Ed. (2009), *Gulf Professional Publishing*, Burlington, USA.
12. E.D. Sloan, C. A. Koh, "Clathrate Hydrates of Natural Gases", 3rd Ed. (2008), *CRC Press*, Boca Raton, USA.
13. J. W. Jung, D. Nicolas Espinoza, J. Santamarina, "Properties and phenomena relevant to CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> replacement in hydrate-bearing sediments", *Journal of Geophysical Research*, vol. 115 (2010), B10102.
14. A. Svandal, T. Kuznetsova, B. Kvamme, "Thermodynamic properties and phase transitions in the H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> system", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 246 (2006), pp. 177-184.
15. Svandal, T. Kuznetsova, B. Kvamme, "Thermodynamic properties and phase transitions in the H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> system", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8 (2006), pp. 1707–1713.
16. S.O. Yang, I.M. Yang, Y.S. Kim, C.S. Lee, "Measurement and prediction of phase equilibria for water + CO<sub>2</sub> in hydrate forming conditions", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 175 (2000), pp. 75-89.
17. Yu-Taek Seo, S. Kang, H. Lee, C. Lee, W. Sung, "Hydrate Phase Equilibria for Gas Mixtures Containing Carbon Dioxide: A Proof-of-Concept to Carbon Dioxide Recovery from Multicomponent Gas Stream", *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 17 (2000), pp. 659-667.
18. Yu-Taek Seo, H. Lee, "Multiple-Phase Hydrate Equilibria of the Ternary Carbon Dioxide, Methane, and Water Mixtures", *J. Phys. Chem. B*, vol. 105 (2001), pp. 10084-10090.
19. Yu-Taek Seo, H. Lee, Ji-Ho Yoon, "Hydrate Phase Equilibria of the Carbon Dioxide, Methane, and Water System", *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 46 (2001), pp. 381-384.

20. V. Belandria, "Hydrate Phase Equilibria Study of CO<sub>2</sub> containing Gases in Thermodynamic Promoter Aqueous Mixtures, PhD Thesis (2012), Ecole Doctoral n.432, Sciences des Métiers de l'Ingénieur, ParisTech
21. V. Belandria, A. Eslamimanesh, A. Mohammadi, P. Theveneau, H. Legendre, D. Richon, "Compositional Analysis and Hydrate Dissociation Conditions Measurements for Carbon Dioxide + Methane + Water System", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 50 (2011), pp. 5783–5794.
22. W. Parrish, J. Prausnitz, "Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, vol. 11 (1972), n. 1, pp. 26-35.
23. A.L Ballard, E.D Sloan Jr, "The next generation of hydrate prediction: I. Hydrate standard states and incorporation of spectroscopy", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 194-197 (2002), pp. 371-383
24. A.L. Ballard, E.D. Sloan, "The next generation of hydrate prediction: An overview (2003) *Journal of Supramolecular Chemistry*, 2 (2003), pp. 385-392
25. M.D. Jager, Ballard, A.L., Sloan Jr., E.D. "The next generation of hydrate prediction: II. Dedicated aqueous phase fugacity model for hydrate prediction" *Fluid Phase Equilibria*, vol. 211 (2003), pp. 85-107
26. A.L Ballard, E.D Sloan Jr, The next generation of hydrate prediction: III. Gibbs energy minimization formalism, *Fluid Phase Equilibria*, vol 218 (2002), pp. 15-32
27. M.D. Jager, A.L. Ballard, E.D. Sloan Jr., E.D. "Comparison between experimental data and aqueous-phase fugacity model for hydrate prediction" *Fluid Phase Equilibria*, vol 232 (2005), pp. 25-36
28. L. Ballard, E. Sloan, "The next generation of hydrate prediction IV A comparison of available hydrate prediction programs", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 216 (2004), pp. 257-270.
29. C. Ribeiro, P. Lage, "Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions", *Chemical Engineering Science*, vol. 63 (2008), pp. 2007–2034.
30. V. Natarajan, P.R. Bishnoi, K. Kalogerakis, K., "Induction phenomena in gas hydrate nucleation", *Chemical Engineering Science*, vol. 49 (1994), pp. 2075–2087.
31. M. Clarke, P.R. Bishnoi, "Determination of the intrinsic rate constant and activation energy of CO<sub>2</sub> gas hydrate decomposition using in-situ particle size analysis", *Chemical Engineering Science*, vol. 59 (2004), pp. 2983 – 2993.
32. Y. He, E. Rudolph, P. Zitha, M. Golombok, "Kinetics of CO<sub>2</sub> and methane hydrate formation: An experimental analysis in the bulk phase", *Fuel*, vol. 90 (2011), pp. 272–279.
33. M. Golombok, E. Ineke, J. Luzardo, Y. He, P. Zitha, "Resolving CO<sub>2</sub> and methane hydrate formation kinetics", *Environ. Chem. Lett.*, vol. 7 (2009), pp. 325–330.
34. M. Denderen, E. Ineke, M. Golombok, "CO<sub>2</sub> Removal from Contaminated Natural Gas Mixtures by Hydrate Formation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48 (2009), pp. 5802–5807.
35. G. Rehder, S. Kirby, W. Durham, L. Stern, E. Peltzer, J. Pinkston, P. Brewer, "Dissolution rates of pure methane hydrate and carbon-dioxide hydrate in undersaturated seawater at 1000-m depth", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 68 (2004), pp. 285–292.
36. L. A. Stern, S. Circone, S. H. Kirby, W. B. Durham, "Preservation of Methane Hydrate at 1 Atm", *Energy & Fuel*, vol. 15 (2001), pp. 499-501.
37. L. A. Stern, S. Circone, S. H. Kirby, "Anomalous Preservation of Pure Methane Hydrate at 1 atm", *J. Phys. Chem. B*, vol. 105 (2001), pp. 1756-1762.
38. L. A. Stern, S. Circone, S. H. Kirby, W. B. Durham, "Temperature, pressure, and compositional effects on anomalous or "self" preservation of gas hydrates", *Can. J. Phys.*, vol. 81 (2003), pp. 271-283.

39. C. Giavarini, F. Maccioni, "Self-Preservation at Low Pressures of Methane Hydrates with Various Gas Contents", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43 (2004), pp. 6616-6621.
40. C. Giavarini, F. Maccioni, M. Politi, M. L. Santarelli, "CO<sub>2</sub> Hydrate: Formation and Dissociation Compared to Methane Hydrate", *Energy & Fuels*, vol. 21 (2007), pp. 3284-3291.
41. L. Rovetto, K. Bowler, L. Stadterman, S. Dec, C. Koh, E. Sloan, "Dissociation studies of CH<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> binary gas hydrates", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 261 (2007), pp. 407-413.
42. L. Rovetto, S. Dec, C. Koh, E. Sloan, "NMR studies on CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> binary gas hydrates dissociation behavior", *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates*, July 6-10-2008, Vancouver, CANADA.
43. M. A. Kelland, T. M. Svartås, et al., Control of Hydrate Formation by Surfactants and Polymers. SPE 28506, Proceedings of the SPE 69th Annual Technical Conference and Exhibition., New Orleans, 25-28 September, 1994, pp 431-438.
44. Kelland, M. A., T. M. Svartås, Studies on a new class hydrate inhibitors, SPE Offshore Europe Conference. Aberdeen. SPE Offshore Europe Conference, Aberdeen, 5-9 sept. 1995
45. M. A. Kelland, T. M. Svartås, et al., "Experiments Related to the Performance of Gas Hydrate Kinetic Inhibitors", *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 912 (2000), pp. 744-752.
46. M. A. Kelland, T. M. Svartås, et al., "A New Class of Kinetic Hydrate Inhibitor", *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 912 (2000), pp. 281-293.
47. M. A. Kelland, "History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors", *Energy&Fuels* , vol. 20 (2006), pp. 825-847.
48. M. A. Kelland, T. M. Svartås, et al. "Gas Hydrate Anti-Agglomerant Properties of Polyprooxylates and Some Other Demulsifiers" *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 64 (2009), pp. 1-10.
49. M. A. Kelland , *Production Chemicals For the Oil and Gas Industry*, CRC Press, 2009, Boca Raton, Fla.
50. P.F. Pickering, B. Edmonds, R. Moorwood, R. Szczepanski, Mj. Watson, "Evaluating new chemicals and alternatives for mitigating hydrates in oil and gas production" in: *IIR Conference*, 2001, Aberdeen, Scotland.
51. H. Lu, R. Matsumoto, Y. Tsuji, H. Oda, "Anion plays a more important role than cation in affecting gas hydrate stability in electrolyte solution? — a recognition from experimental results", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 178 (2001), pp. 225-232.
52. P. Dholabhai, P. Bishnoi, "Hydrate Equilibrium Conditions in Aqueous Electrolyte Solutions: Mixtures of Methane and Carbon Dioxide", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 39 ( 1994), pp. 191-194.
53. K. B. Mohamad Sabil, Phase behavior, thermodynamics and kinetics of hydrate systems of carbon dioxide in presence of tetrahydrofuran and electrolytes, PhD thesis (2009), ISBN: 978-90-9024366-5
54. J. Tian, C. Bailey, J. F. Fontenot, Michael Nicholson, "Low Dosage Hydrate Inhibitors (LDHI): Advances and Developments in Flow Assurance Technology for Offshore Oil and Gas Productions", *Offshore Technology Conference*, 2011, OTC-21442-PP.
55. Sabil, K.M., Román, V.R., Witkamp, G.-J., Peters, C.J. "Experimental observations on the competing effect of tetrahydrofuran and an electrolyte and the strength of hydrate inhibition among metal halides in mixed CO<sub>2</sub> hydrate equilibria", *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 42 (2010), pp. 400-408.
56. R. M. de Deugd, M. D. Jager, J. de Swaan Arons, "Mixed hydrates of methane and water-soluble hydrocarbons modeling of empirical results ", *AIChE Journal*, vol.47 (2001), pp. 693-704.

57. J. P. Torre, M. Ricaurte, C. Dicharry, D. Broseta, "CO<sub>2</sub> enclathration in the presence of water-soluble hydrate promoters: Hydrate phase equilibria and kinetic studies in quiescent conditions", *Chemical Engineering Science*, vol. 82 (2012), pp. 1–13.
58. H.Y. Acosta, P.R. Bishnoi, M.A. Clarke, "Experimental measurements of the thermodynamic equilibrium conditions of tetra-n-butylammonium bromide semiclathrates formed from synthetic landfill gases. *J. Chem. Eng. Data*, vol 56 (2011), pp. 69-73
59. S.P.Kang, H. Lee, C-S. Lee, W.M Sung, W.-M., "Hydrate Phase Equilibria of guest mixtures containing CO<sub>2</sub>. N<sub>2</sub> and tetrahydrofuran", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 85 (2001), p.101-109
60. Papadimitriou, N.I., Tsimpanogiannis, I.N., Stubos, A.K., "Gas content of binary clathrate hydrates with promoters", *Journal of Chemical Physics*, 131 (2009), art. no. 044102
61. Godishala, K.K., Sangwai, J.S., Sami, N.A., Das, K., "Phase stability of semiclathrate hydrates of carbon dioxide in synthetic sea water", *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 58 (2013), pp. 1062-1067.
62. A. Mandal, S. Laik, "Effect of the Promoter on Gas Hydrate Formation and Dissociation", *Energy & Fuels*, vol. 22 (2008), pp. 2527–2532.
63. Chi Y. Lo, P. Somasundaran, J.W. Lee, "Quick Assessment of Potential Hydrate Promoters for Rapid Formation", *Geomaterials*, vol. 2 (2012), pp. 63-69.
64. B. Partoon, J. Javanmardi, "Effect of Mixed Thermodynamic and Kinetic Hydrate Promoters on Methane Hydrates Phase Boundary and Formation Kinetics", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 58 (2013), pp. 501-509.
65. Z.M. Xia, Z.Y. Chen, X.S. Li, Y. Zhang, K.F. Yan, Q.N. Lv, C.G. Xu, J.Cai, "Thermodynamic Equilibrium Conditions for Simulated Landfill Gas Hydrate Formation in Aqueous Solutions for Additives", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57 (2012), pp. 3290-3295.
66. Y. Kamata, Y. Yamakoshi, T. Ebinuma, H. Oyama, W. Shimada, H. Narita, "Hydrogen Sulfide Separation Using Tetra-n-butyl Ammonium Bromide Semi-clathrate (TBAB) Hydrate", *Energy & Fuels*, vol. 19 (2005), pp. 1717-1722.
67. S.P. Kang, H. Lee, C.S. Lee, W.M. Sung, "Recovery of CO<sub>2</sub> from Flue Gas Using Hydrates: Thermodynamic Verification through Phase Equilibrium Measurements", *Envir. Science & Technol.*, vol 34 (2000), pp. 4397-4400.
68. N.H. Duc, F. Chauvy, J. M. Herri, "CO<sub>2</sub> Capture by Hydrate Crystallization – A Potential Solution for Gas Emission of Stealmaking Industry", *Energy Convers. and Management*, vol. 48 (2007), pp. 1313-1322.
69. C.G. Xu, J. Cai, X.S. Li, Q.N. Lv, Z.Y. Chen, H.W. Deng, "Integrated Process Study on Hydrate-Based Carbon Dioxide Separation from Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Synthesis Gas in Scaled-Up Equipment", *Energy Fuels*, vol. 26(2012), pp. 6442-6448.
70. C. Xu, X. Li, J. Cai, Z. Chen, "Hydrate-based carbon dioxide capture from simulated integrated gasification combined cycle gas", *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 21(2012), pp. 501-507.
71. H.H. Lee, S.H. Ahn, B.U. Nam, B.S. Kim, G.W. Lee, D. Moon, H.J. Shin, K.W. Han, J.H. Yoon, "Thermodynamic Stability, Spectroscopic Identification, and Gas Storage Capacity of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> Mixture Gas Hydrates: Implications for Landfill Gas Hydrates", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46 (2012), pp. 4184-4190.
72. M. Ricaurte, C. Dicharry, D. Broseta, X. Renaud, J.P. Torr , "CO<sub>2</sub> Removal from a CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> Gas Mixture by Clathrate Hydrate Formation Using THF and SDS as Water-Soluble Hydrate Promoters", *Ind. Eng., Chem. Res.*, vol. 52 (2013), pp. 899-910.
73. N. Dabrowski, C. Windmeier, L.R. Oellrich, "Purification of Natural Gases with High CO<sub>2</sub> Content Using Gas Hydrates", *Energy Fuels*, vol. 23 (2009), pp. 5603-5610.

74. D. F. Spencer, Methods for selectively separating CO<sub>2</sub> form a multicomponent gaseous stream, US Patent 6,090,186 e US Patent 6,106,595(2000)
75. D. F. Spencer, Methods for selectively separating CO<sub>2</sub> form a multicomponent gaseous stream, US Patent US 2010/0021361 A1
76. D. F. Spencer, Methods and systems for selectively separating CO<sub>2</sub> form an oxygen combustion gaseous stream US Patent US 2007/0248527
77. D. Leppin Process for separating carbon dioxide and methane, US Patent 6,946,017 B2 (2005)
78. Autorità per l'energia elettrica e il gas. Regolazione tecnica ed economica delle connessione di impianti di produzione di biometano alle reti del gas naturale (160/2012/R/GAS ) Technical report, 26 April 2012
79. C-C Chen, H-J Liaw, T-C Wang, and CY Lin. "Carbon dioxide dilution effect on flammability limits for hydrocarbons" *Journal of Hazardous Materials*, vol. 163 (2009) pp 795-803.
80. S Kondo, K Takizawa, A Takahashi, and K Tokuhashi. Extended Le Chatelier's formula for carbon dioxide dilution effect on flammability limits. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 138 (2006) 1-8.
81. D.W. Green, R. H. Perry, Perry's Chemical Engineering Handbook, 8th Ed. (2007) Mc Graw Hill
82. M.C. Annesini L.Turchetti "Stato dell'arte sui processi di upgrading del biogas non basati su operazioni con membrane" Enea, Report RdS/2011-09
83. M.C. Annesini, R.Augelletti, I. Fabriani, A.A. Murmura, L. Turchetti, "Analisi tecnoci-economica del processo di upgrading del biogas mediante Pressure Swing Adsorption", Enea (2012), Report RdS/2012/301
84. S. Arca, L. Poletti, R. Poletti, E. D'Alessandro, A. Poletti, "Upgrading of biogas technology through the application of gas hydrates", Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011),Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2011.
85. D.R. Wu, R.Z. Wang, "Combined cooling, heating and power: A review", *Progress in Energy and Combust. Sci* , vol. 32 (2006) 459-495
86. Turton R., Bailie R., Whiting W.B., Shaeiwitz J., Bhattacharyya D. "Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes", 4th Edition, Prentice Hall (2012).
87. Ulrich G.D. A "Guide to Chemical Engineering Process Design and Economics". Wiley, 1984.
88. Peters M.S., Timmerhaus K.D. "Plant Design and Economics for Chemical Engineers", 5th Edition, McGraw-Hill, 2002.
89. F.O.Dawodu, A. Maisen, "Identification of products resulting from carbonil sulphide-induced degradation of diethanolamine", *J. Chrom.* 587 (1991), 237-246.
90. J.Reza, A.Trejo, "Degradation of aqueous solution of alkanolamineblends at high temperature, under the pressure of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S", *Chem. Eng. Comm.* 193 (2006), 129-138.
91. R.C. Kindrick, K. Atwood, M.R. Arnold, "The relative resistance to oxidation of commercially available amines", Report n. T2,15-1-30, May 19, 1950.
92. P.C. Rooney, M.S. Dupart, T.R. Bacon, "Oxygen's role in alkanolamine degradation". *Hydrocarbon Processing*, 77 (1998), 109.
93. M. R. M. Abu-Zahra, L. H. J. Schneiders, J. P. M. Niederer, P. H. M. Feron, G. F. Versteeg, "CO<sub>2</sub> capture from power plants: Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine", *Int. J. Greenhouse Gas Control* 1 (2007), 37-46.

94. A. B. Rao, E. S. Rubin, "Technical, A. Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO<sub>2</sub> Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control", *Environ. Sci. Technol.* 36, (2002), 4467–4475.
95. L. Dubois, D. Thomas, "Screening of Aqueous Amine-Based Solvents for Postcombustion CO<sub>2</sub> Capture by Chemical Absorption", *Chem. Eng. Technol.* 35 (2012), 513–524.
96. C. H. Yu, C.H. Huang, C.S. Tan, "A Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption", *Air Qual. Res.* 12 (2012), 745–769.
97. B.P. Mandal, M. Guha, A.K. Biswas, S.S. Bandyopadhyay, "Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: modelling of absorption in aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA solutions", *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001), 6217-6224
98. S. Freeman, G.T. Rochelle, "Carbon dioxide capture with concentrated aqueous piperazine". Proceedings of GHGT-9, Washinton D.C., USA, October 2008.
99. F. Closmann, T. Nguyen, G.T. Rochelle, "MDEA/Piperazine as solvent for CO<sub>2</sub> capture", *Energy Procedia*, 1 (2009), 1351-1357.
100. C. Alie, L. Backham, E. Croiset, P.L. Douglas, "Simulation of CO<sub>2</sub> capture using MEA scrubbing: A flowsheet decomposition method" *Energy Convers. Manage.* 46 (2005), 475–487.
101. D. Singh, E. Croiset, P.L. Douglas, M.A. Douglas, "Technoeconomic study of CO<sub>2</sub> capture from an existing coal-fired power plant: MEA scrubbing vs. O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> recycle combustion", *Energy Convers. Manage.* 44 (2003), 3073–3091.
102. M. R. M.Abu-Zahra, L.H.J. Schneiders, J.P.M. Niederer, P.H.M. Feron, G.F. Versteeg, "CO<sub>2</sub> capture from power plants: Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine" *Int. J. Greenhouse Gas Control* 1 (2007), 37–46.
103. P. Mores, N. Scenna, S. Mussati, "CO<sub>2</sub> capture using monoethanolamine (MEA) aqueous solution: Modeling and optimization of the solvent regeneration and CO<sub>2</sub> desorption process", *Energy* 45 (2012), 1042–1058.
104. Y.S. Yu, Y. Li, Q. Li, J. Jiang, Z.X. Zhang, "An innovative process for simultaneous removal of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> from flue gas of a power plant by energy integration" *Energy Convers. Manage.* 50 (2009), 2885–2892.
105. S.H. Ali, S.Q. Merchant, M.A. Fahim, "Kinetic study of reactive absorption of some primary amines with carbon dioxide in ethanol solution", *Sep. Purif. Technol.* 18 (2000), 163–175.
106. S.W. Park, J.W. Lee, B.S. Choi, "Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide in Monoethanolamine Solutions of Polar Organic Solvents", *J. Ind. Eng. Chem.* 11 (2005), 202–209.
107. G. Astaria, D.W. Savage, A. Bisio, "Gas Treating with Chemical Solvents"; J. Wiley & Sons: New York, 1983.
108. Y.S. Yu, H.F. Lu, T.T. Zhang, Z.X. Zhang, G.X. Wang, V. Rudolph, "Determining the Performance of an Efficient Nonaqueous CO<sub>2</sub> Capture Process at Desorption Temperatures below 373 K", *Ind. Eng.Chem. res.* (2013), doi.org/10.1021/ie400353f.
109. V. Barbarossa, F. Barzagli, F. Mani, S. Lai, P. Stoppioni, G. Vanga, "Efficient CO<sub>2</sub> capture by non-aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and low temperature solvent regeneration" *RSC Adv.* 3, (2013), 12349–12355.
110. G.F. Versteeg, P.M. VanSwaaij, "On the kinetics between CO<sub>2</sub> and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions-II. Tertiary amines", *Chemical engineering science*, 43 (1988), 587-591.
111. G.F. Versteeg, P.M. VanSwaaij "On the kinetics between CO<sub>2</sub> and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions-I. Primary and secondary amines", *Chemical engineering science*, 43(1988), 573-585.

112. S. Lai, F. Mani, M. Passaponti, P. Stoppioni, "Studio dei processi chimico-fisici di upgrading del biogas a biometano con separazione di CO<sub>2</sub> mediante assorbimento con soluzioni amminiche in solvente organico" 2013, ENEA Report RdS/2013
113. M.B. Shiflett, D.J. Kasprzak, C.P. Junk, A. Yokozeki, "A. Phase behaviour of carbon dioxide + [Bmim][Ac] mixtures" *J Chem. Thermodyn.* 40 (2008), 25-31.
114. A. Yokozeki, .M.B. Shiflett, C.P. Junk, L.M. Grieco, T. Foo, "Physical and chemical absorption of carbon dioxide in room temperature ionic liquids", *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008), 16654-16663.
115. M.B. Shiflett, D.W. Drew, R.A. Cantini, A. Yokozeki, "Carbon dioxide capture using ionic liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate" *Energy Fuels.* 24 (2010), 5781-5789.
116. D.J. Heldebrant, P.K. Koech, J.E. Rainbolt, F. Zheng, "CO<sub>2</sub>-Binding Organic Liquids, an Integrated Acid Gas Capture System", *Energy Procedia* 4 (2011), 216–223.
117. P.K. Koech, J. Zhang, I.V. Kutnyakov, L. Cosimbescu, Lee Suh-Jane, M.E. Bowden, T.D. Smurthwaite, D.J. Heldebrant, *RSC Adv.*, 3 (2013), 566–572.

## APPENDICE A - Bilanci di materia e di energia del processo nelle diverse condizioni di esercizio

### Biogas al 50% CH<sub>4</sub> - biometano al 97% CH<sub>4</sub> - off-gas al 10% CH<sub>4</sub>

SPECIFICHE		COLONNA		CONDIZIONI LIMITE	
RECUPERO CH4	0,892	Pressione, atm	27,6	H/G'	0,75
metano nel gas di testa	0,97	Selettività	1,90	E	3,05
Temperatura di testa, K	274,2	N_min	8,85	H/F	1,40
				Lw/F	8,61
				G'/F	1,86
				G''/F	0,86

Prodotto di testa	fraz metano	0,970	GT/F	0,46	T,K	274,2
	fase liquida	fase gas	fase idrato			
Methane	0,001	0,970	0,128			
Carbon Dioxide	0,001	0,030	0,010			
Water	0,998	0,000	0,863			

Alimentazione	fraz metano	0,500			T,K	278,2
	fase liquida	fase gas	fase idrato			
Methane	0,000	0,500	0,047			
Carbon Dioxide	0,012	0,500	0,090			
Water	0,988	0,000	0,863			

Prodotto di fondo	fraz metano	0,100	GB/F	0,54	T,K	279,6
	fase liquida	fase gas	fase idrato			
Methane	0,000	0,100	0,010			
Carbon Dioxide	0,020	0,900	0,126			
Water	0,979	0,000	0,865			

ALIMENTAZIONE			CONDIZIONI DI PROGETTO			DUTY SCAMBIATORI		
F	kmol/h	24,54	N		13,27	H_formaz	kJ/moli_gas_idrato	56,75
	m <sup>3</sup> /h	18,60						
zF_CH4		0,50	E		4,70	E1	kcal/s	1,80
zF_CO2		0,50	H/F		2,16	E2	kcal/s	199,69
cp_CH4	kcal/kmolK	8,64	Lw/F		13,27	E3	kcal/s	53,80
cp_CO2	kcal/kmolK	9,02	G'/F		2,62	E4	kcal/s	199,69
cp_miscela	kcal/kmolK	8,83	G''/F		1,62			
T	K	308,15	H	kmol/h	53,03	<b>POTENZA COMPRESSORE</b>		
			Lw	kmol/h	325,73	C	kW	95,70
			L	kmol/h	325,73			
			G'	kmol/h	64,31			
				m <sup>3</sup> /h	48,40	<b>DIMENSIONAMENTO VESSEL</b>		
			G''	kmol/h	39,77	Tempo permanenza gas	min	1,00
				m <sup>3</sup> /h	30,22		h	0,02
			L+Lw	kmol/h	651,45	Grado di riempimento		0,50
			GT	kmol/h	11,28	V vessel di testa	m <sup>3</sup>	1,61
				m <sup>3</sup> /h	8,43	V vessel di fondo	m <sup>3</sup>	1,01
			GB	kmol/h	13,26			
				m <sup>3</sup> /h	10,10	D vessel di testa	m	0,88
			Volume molare idrato	cm <sup>3</sup> /moli_acqua	22,60	H vessel di testa	m	2,64
			Portata idrato	m <sup>3</sup> /h	7,36			
			Portata acqua libera	m <sup>3</sup> /h	5,86	D vessel di fondo	m	0,75
			Portata slurry	m <sup>3</sup> /h	13,22	H vessel di fondo	m	2,26

**Biogas al 50% CH<sub>4</sub> - biometano al 85% CH<sub>4</sub> - off-gas al 10% CH<sub>4</sub>**

SPECIFICHE		COLONNA		CONDIZIONI LIMITE	
RECUPERO CH <sub>4</sub>	0,907	Pressione, atm	23,8	H/G'	0,69
metano nel gas di testa	0,85	Selettività	1,89	E	2,22
Temperatura di testa, K	274,2	N_min	6,19	H/F	1,18
				Lw/F	7,28
				G'/F	1,72
				G''/F	0,72

Prodotto di testa	fraz metano	0,850	GT/F	0,53	T,K	274,2
	fase liquida	fase gas	fase idrato			
Methane	0,001	0,850	0,097			
Carbon Dioxide	0,004	0,150	0,040			
Water	0,995	0,000	0,863			

Alimentazione	fraz metano	0,500		T,K	276,9
	fase liquida	fase gas	fase idrato		
Methane	0,000	0,500	0,047		
Carbon Dioxide	0,011	0,500	0,090		
Water	0,988	0,000	0,863		

Prodotto di fondo	fraz metano	0,100	GB/F	0,47	T,K	278,4
	fase liquida	fase gas	fase idrato			
Methane	0,000	0,100	0,009			
Carbon Dioxide	0,019	0,900	0,125			
Water	0,981	0,000	0,866			

ALIMENTAZIONE		CONDIZIONI DI PROGETTO			DUTY SCAMBIATORI		
F	kmol/h	24,54	N	9,29	H_formaz	kJ/moli_gas_idrato	56,75
	m <sup>3</sup> /h	21,47					
zF_CH4		0,50	E	3,50	E1	kcal/s	1,88
zF_CO2		0,50	H/F	1,87	E2	kcal/s	172,49
cp_CH4	kcal/kmolK	8,64	Lw/F	11,47	E3	kcal/s	36,27
cp_CO2	kcal/kmolK	9,02	G'/F	2,40	E4	kcal/s	172,49
cp_miscela	kcal/kmolK	8,83	G''/F	1,40			
T	K	308,15	H	45,80	<b>POTENZA COMPRESSORE</b>		
			Lw	281,37	C	kW	91,30
			L	281,37			
			G'	58,89	<b>DIMENSIONAMENTO VESSEL</b>		
				51,28	Tempo permanenza gas	min	1,00
			G''	34,35		h	0,02
				30,14	Grado di riempimento		0,50
			L+Lw	562,74	V vessel di testa	m <sup>3</sup>	1,71
			GT	13,09	V vessel di fondo	m <sup>3</sup>	1,00
				11,34			
			GB	11,45	D vessel di testa	m	0,90
				10,07	H vessel di testa	m	2,70
			Volume molare idrato	22,60			
			Portata idrato	6,36	D vessel di fondo	m	0,75
			Portata acqua libera	5,06	H vessel di fondo	m	2,26
			Portata slurry	11,42			

**Biogas al 65% CH<sub>4</sub> - biometano al 97% CH<sub>4</sub> - off-gas al 10% CH<sub>4</sub>**

SPECIFICHE		COLONNA		CONDIZIONI LIMITE	
RECUPERO CH <sub>4</sub>	0,943	Pressione, atm	27,6	H/G'	0,65
metano nel gas di testa	0,97	Selettività	1,90	E	1,82
Temperatura di testa, K	274,2	N <sub>min</sub>	8,85	H/F	1,15
				Lw/F	7,09
				G'/F	1,79
				G''/F	0,79

Prodotto di testa	fraz metano	0,970	GT/F	0,63	T,K	274,2
	fase liquida	fase gas	fase idrato			
Methane	0,001	0,970	0,128			
Carbon Dioxide	0,001	0,030	0,010			
Water	0,998	0,000	0,863			

Alimentazione	fraz metano	0,650		T,K	277,3
	fase liquida	fase gas	fase idrato		
Methane	0,001	0,650	0,065		
Carbon Dioxide	0,009	0,350	0,072		
Water	0,991	0,000	0,863		

Prodotto di fondo	fraz metano	0,100	GB/F	0,37	T,K	279,6
	fase liquida	fase gas	fase idrato			
Methane	0,000	0,100	0,010			
Carbon Dioxide	0,020	0,900	0,126			
Water	0,979	0,000	0,865			

ALIMENTAZIONE		CONDIZIONI DI PROGETTO			DUTY SCAMBIATORI		
F	kmol/h	24,54	N	13,27	H_formaz	kJ/moli_gas_idrato	56,75
	m <sup>3</sup> /h	18,54					
zF_CH4		0,65	E	3,00	E1	kcal/s	1,85
zF_CO2		0,35	H/F	1,90	E2	kcal/s	175,26
cp_CH4	kcal/kmolK	8,64	Lw/F	11,65	E3	kcal/s	47,21
cp_CO2	kcal/kmolK	9,02	G'/F	2,53	E4	kcal/s	175,26
cp_miscela	kcal/kmolK	8,77	G''/F	1,53			
T	K	308,15	H	kmol/h	POTENZA COMPRESSORE		
			Lw	kmol/h	C	kW	95,70
			L	kmol/h			
			G'	kmol/h			
				m <sup>3</sup> /h			
			G''	kmol/h	DIMENSIONAMENTO VESSEL		
				m <sup>3</sup> /h	Tempo permanenza gas	min	1,00
			L+Lw	kmol/h		h	0,02
			GT	kmol/h	Grado di riempimento		0,50
				m <sup>3</sup> /h	V vessel di testa	m <sup>3</sup>	1,55
			GB	kmol/h	V vessel di fondo	m <sup>3</sup>	0,95
				m <sup>3</sup> /h	D vessel di testa	m	0,87
			Volume molare idrato	cm <sup>3</sup> /moli_acqua	H vessel di testa	m	2,61
			Portata idrato	m <sup>3</sup> /h	D vessel di fondo	m	0,74
			Portata acqua libera	m <sup>3</sup> /h	H vessel di fondo	m	2,22
			Portata slurry	m <sup>3</sup> /h			

## APPENDICE B - Valutazione dei costi

Biogas al 50% CH<sub>4</sub> - biometano al 97% CH<sub>4</sub> - off-gas al 10% CH<sub>4</sub>. tempo permanenza 1 min

<u>Add Equipment</u>	<u>Unit Number</u> 100
<u>Edit Equipment</u>	
<u>Remove All Equipment</u>	<u>CEPCI</u> 600

### User Added Equipment

Compressor	Compressor Type	Power (kilowatts)	# Spares	MOC	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost		
C-101	Rotary	100	0	Carbon Steel	\$ 82.300	\$ 198.000		
Drives	Drive Type	Power (kilowatts)	# Spares		Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost		
D-101	Electric - Explosion Proof	100	0		\$ 57.400	\$ 85.100		
Exchangers	Exchanger Type	Shell Pressure (barg)	Tube Pressure (barg)	MOC	Area (square meters)	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost	
E-101	Double Pipe		30	Carbon Steel / Carbon Steel	1,5	\$ 3.720	\$ 12.200	
E-102	Multiple Pipe		30	Carbon Steel / Carbon Steel	60	\$ 30.700	\$ 101.000	
E-103	Bayonet	3	30	Carbon Steel / Carbon Steel	14	\$ 38.700	\$ 130.000	
E-104	Multiple Pipe		30	Carbon Steel / Carbon Steel	51	\$ 26.100	\$ 85.800	
Vessels	Orientation	Length/Height (meters)	Diameter (meters)	MOC	Demister MOC	Pressure (barg)	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost
V-101	Vertical	2,64	0,88	Carbon Steel		30	\$ 5.940	\$ 46.900
V-102	Vertical	2,64	0,88	Carbon Steel		30	\$ 5.940	\$ 46.900
V-103	Vertical	2,64	0,88	Carbon Steel		30	\$ 5.940	\$ 46.900
V-104	Vertical	2,64	0,88	Carbon Steel		30	\$ 5.940	\$ 46.900
V-105	Vertical	2,64	0,88	Carbon Steel		30	\$ 5.940	\$ 46.900
V-106	Vertical	2,64	0,88	Carbon Steel		30	\$ 5.940	\$ 46.900
V-107	Vertical	2,64	0,88	Carbon Steel		30	\$ 5.940	\$ 46.900
V-108	Vertical	2,26	0,75	Carbon Steel		30	\$ 4.750	\$ 34.200
V-109	Vertical	2,26	0,75	Carbon Steel		30	\$ 4.750	\$ 34.200
V-110	Vertical	2,26	0,75	Carbon Steel		30	\$ 4.750	\$ 34.200
V-111	Vertical	2,26	0,75	Carbon Steel		30	\$ 4.750	\$ 34.200
V-112	Vertical	2,26	0,75	Carbon Steel		30	\$ 4.750	\$ 34.200
V-113	Vertical	2,26	0,75	Carbon Steel		30	\$ 4.750	\$ 34.200
<b>Total Bare Module Cost</b>							<b>\$ 1.146.600</b>	

Name	Total Module Cost	Grass Roots Cost	Utility Used	Efficiency	Actual Usage	Annual Utility Cost
C-101	\$ 234.000	\$ 333.000	NA			
D-101	\$ 102.000	\$ 145.000	Electricity	0,9	111 kilowatts	\$ 246.600
E-101	\$ 14.000	\$ 20.600	Refrigeration (-20°C)		35,6 MJ/h	\$ 2.338
E-102	\$ 119.100	\$ 170.000	Cooling Water		3010 MJ/h	\$ 8.900
E-103	\$ 153.000	\$ 217.000	Refrigeration (-20°C)		812 MJ/h	\$ 53.320
E-104	\$ 101.000	\$ 144.000	Refrigeration (-20°C)		3010 MJ/h	\$ 197.900
V-101	\$ 55.300	\$ 67.000	NA			
V-102	\$ 55.300	\$ 67.000	NA			
V-103	\$ 55.300	\$ 67.000	NA			
V-104	\$ 55.300	\$ 67.000	NA			
V-105	\$ 55.300	\$ 67.000	NA			
V-106	\$ 55.300	\$ 67.000	NA			
V-107	\$ 55.300	\$ 67.000	NA			
V-108	\$ 40.300	\$ 50.000	NA			
V-109	\$ 40.300	\$ 50.000	NA			
V-110	\$ 40.300	\$ 50.000	NA			
V-111	\$ 40.300	\$ 50.000	NA			
V-112	\$ 40.300	\$ 50.000	NA			
V-113	\$ 40.300	\$ 50.000	NA			
<b>Totals</b>	<b>\$ 1.350.000</b>	<b>\$ 1.800.000</b>				<b>\$ 509.100</b>

**Biogas al 50% CH<sub>4</sub> - biometano al 97% CH<sub>4</sub> - off-gas al 10% CH<sub>4</sub> -tempo permanenza 2 min**

Add Equipment	Unit Number	100
Edit Equipment	CEPCI	600
Remove All Equipment		

**User Added Equipment**

Compressors	Compressor Type	Power (kilowatts)	# Spares	MOC	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost		
C-101	Rotary	100	0	Carbon Steel	\$ 82,300	\$ 198,000		
Drives	Drive Type	Power (kilowatts)	# Spares		Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost		
D-101	Electric - Explosion Proof	100	0		\$ 57,400	\$ 86,100		
Exchangers	Exchanger Type	Shell Pressure (barg)	Tube Pressure (barg)	MOC	Area (square meters)	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost	
E-101	Double Pipe		30	Carbon Steel / Carbon Steel	1,5	\$ 3,720	\$ 12,200	
E-102	Multiple Pipe		30	Carbon Steel / Carbon Steel	60	\$ 30,700	\$ 101,000	
E-103	Bayonet	3	30	Carbon Steel / Carbon Steel	14	\$ 38,700	\$ 130,000	
E-104	Multiple Pipe		30	Carbon Steel / Carbon Steel	51	\$ 26,100	\$ 85,800	
Vessels	Orientation	Length/Height (meters)	Diameter (meters)	MOC	Diameter MOC	Pressure (barg)	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost
V-101	Vertical	3,33	1,11	Carbon Steel		30	\$ 8,560	\$ 78,200
V-102	Vertical	3,33	1,11	Carbon Steel		30	\$ 8,560	\$ 78,200
V-103	Vertical	3,33	1,11	Carbon Steel		30	\$ 8,560	\$ 78,200
V-104	Vertical	3,33	1,11	Carbon Steel		30	\$ 8,560	\$ 78,200
V-105	Vertical	3,33	1,11	Carbon Steel		30	\$ 8,560	\$ 78,200
V-106	Vertical	3,33	1,11	Carbon Steel		30	\$ 8,560	\$ 78,200
V-107	Vertical	3,33	1,11	Carbon Steel		30	\$ 8,560	\$ 78,200
V-108	Vertical	2,85	0,95	Carbon Steel		30	\$ 6,660	\$ 55,200
V-109	Vertical	2,85	0,95	Carbon Steel		30	\$ 6,660	\$ 55,200
V-110	Vertical	2,85	0,95	Carbon Steel		30	\$ 6,660	\$ 55,200
V-111	Vertical	2,85	0,95	Carbon Steel		30	\$ 6,660	\$ 55,200
V-112	Vertical	2,85	0,95	Carbon Steel		30	\$ 6,660	\$ 55,200
V-113	Vertical	2,85	0,95	Carbon Steel		30	\$ 6,660	\$ 55,200
<b>Total Bare Module Cost</b>							<b>\$ 1,491,700</b>	

Name	Total Module Cost	Grass Roots Cost	Utility Used	Efficiency	Actual Usage	Annual Utility Cost
C-101	\$ 234.000	\$ 333.000	NA			
D-101	\$ 102.000	\$ 145.000	Electricity	0,9	111 kilowatts	\$ 246.600
E-101	\$ 14.446	\$ 20.600	Refrigeration (5°C)		35,6 MJ/h	\$ 1.312
E-102	\$ 119.141	\$ 170.000	Cooling Water		3010 MJ/h	\$ 8.900
E-103	\$ 153.000	\$ 217.000	Refrigeration (-20°C)		812 MJ/h	\$ 53.320
E-104	\$ 101.000	\$ 144.000	Refrigeration (-20°C)		3010 MJ/h	\$ 197.600
V-101	\$ 92.000	\$ 110.000	NA			
V-102	\$ 92.000	\$ 110.000	NA			
V-103	\$ 92.000	\$ 110.000	NA			
V-104	\$ 92.000	\$ 110.000	NA			
V-105	\$ 92.000	\$ 110.000	NA			
V-106	\$ 92.000	\$ 110.000	NA			
V-107	\$ 92.000	\$ 110.000	NA			
V-108	\$ 65.100	\$ 79.000	NA			
V-109	\$ 65.100	\$ 79.000	NA			
V-110	\$ 65.100	\$ 79.000	NA			
V-111	\$ 65.100	\$ 79.000	NA			
V-112	\$ 65.100	\$ 79.000	NA			
V-113	\$ 65.100	\$ 79.000	NA			
<b>Totals</b>	<b>\$ 1.760.000</b>	<b>\$ 2.270.000</b>				<b>\$ 507.700</b>

**Biogas al 50% CH<sub>4</sub> - biometano al 85% CH<sub>4</sub> - off-gas al 10% CH<sub>4</sub> - tempo permanenza 1 min**

Add Equipment	Unit Number	100
Edit Equipment	CEPCI	600
Remove All Equipment		

**User Added Equipment**

Compressors	Compressor Type	Power (kilowatts)	# Spares	MOC		Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost	
C-101	Rotary	100	0	Carbon Steel		\$ 82.300	\$ 198.000	
Drives	Drive Type	Power (kilowatts)	# Spares			Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost	
D-101	Electric - Explosion Proof	100	0			\$ 57.400	\$ 86.100	
Exchangers	Exchanger Type	Shell Pressure (barg)	Tube Pressure (barg)	MOC	Area (square meters)	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost	
E-101	Double Pipe		27	Carbon Steel / Carbon Steel	1,5	\$ 3.720	\$ 12.200	
E-102	Multiple Pipe		27	Carbon Steel / Carbon Steel	60	\$ 30.700	\$ 101.000	
E-103	Bayonet	3	27	Carbon Steel / Carbon Steel	14	\$ 38.700	\$ 129.000	
E-104	Multiple Pipe		27	Carbon Steel / Carbon Steel	51	\$ 26.100	\$ 85.800	
Vessels	Orientation	Length/Height (meters)	Diameter (meters)	MOC	Demister MOC	Pressure (barg)	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost
V-101	Vertical	2,7	0,9	Carbon Steel		27	\$ 6.140	\$ 46.200
V-102	Vertical	2,7	0,9	Carbon Steel		27	\$ 6.140	\$ 46.200
V-103	Vertical	2,7	0,9	Carbon Steel		27	\$ 6.140	\$ 46.200
V-104	Vertical	2,7	0,9	Carbon Steel		27	\$ 6.140	\$ 46.200
V-105	Vertical	2,7	0,9	Carbon Steel		27	\$ 6.140	\$ 46.200
V-106	Vertical	2,26	0,75	Carbon Steel		27	\$ 4.750	\$ 32.300
V-107	Vertical	2,26	0,75	Carbon Steel		27	\$ 4.750	\$ 32.300
V-108	Vertical	2,26	0,75	Carbon Steel		27	\$ 4.750	\$ 32.300
V-109	Vertical	2,26	0,75	Carbon Steel		27	\$ 4.750	\$ 32.300
<b>Total Bare Module Cost</b>							\$	972.300

Name	Total Module Cost	Grass Roots Cost	Utility Used	Efficiency	Actual Usage	Annual Utility Cost
C-101	\$ 234.000	\$ 333.000	NA			
D-101	\$ 102.000	\$ 145.000	Electricity	0,9	111 kilowatts	\$ 246.600
E-101	\$ 14.446	\$ 20.600	Refrigeration (-20°C)		35,6 MJ/h	\$ 2.338
E-102	\$ 119.100	\$ 170.000	Cooling Water		3010 MJ/h	\$ 8.900
E-103	\$ 153.000	\$ 216.000	Refrigeration (-20°C)		812 MJ/h	\$ 53.320
E-104	\$ 101.000	\$ 144.000	Refrigeration (-20°C)		3010 MJ/h	\$ 197.900
V-101	\$ 54.500	\$ 67.000	NA			
V-102	\$ 54.500	\$ 67.000	NA			
V-103	\$ 54.500	\$ 67.000	NA			
V-104	\$ 54.500	\$ 67.000	NA			
V-105	\$ 54.500	\$ 67.000	NA			
V-106	\$ 38.100	\$ 47.800	NA			
V-107	\$ 38.100	\$ 47.800	NA			
V-108	\$ 38.100	\$ 47.800	NA			
V-109	\$ 38.100	\$ 47.800	NA			
<b>Totals</b>	<b>\$ 1.150.000</b>	<b>\$ 1.550.000</b>				<b>\$ 509.000</b>

**Biogas al 50% CH<sub>4</sub> - biometano al 85% CH<sub>4</sub> - off-gas al 10% CH<sub>4</sub> -tempo permanenza 2 min**

Add Equipment	Unit Number	100
Edit Equipment	C/EPCI	600
Remove All Equipment		

**User Added Equipment**

Compressors	Compressor Type	Power (kilowatts)	# Spares	MOC	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost		
C-101	Rotary	100	0	Carbon Steel	\$ 82.300	\$ 198.000		
Drives	Drive Type	Power (kilowatts)	# Spares		Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost		
D-101	Electric - Explosion Proof	100	0		\$ 57.400	\$ 86.100		
Exchangers	Exchanger Type	Shell Pressure (barg)	Tube Pressure (barg)	MOC	Area (square meters)	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost	
E-101	Double Pipe		27	Carbon Steel / Carbon Steel	1,5	\$ 3.720	\$ 12.200	
E-102	Multiple Pipe		27	Carbon Steel / Carbon Steel	60	\$ 30.700	\$ 101.000	
E-103	Bayonet	3	27	Carbon Steel / Carbon Steel	14	\$ 38.700	\$ 129.000	
E-104	Multiple Pipe		27	Carbon Steel / Carbon Steel	51	\$ 26.100	\$ 85.800	
Vessels	Orientation	Length/Height (meters)	Diameter (meters)	MOC	Demister MOC	Pressure (barg)	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost
V-101	Vertical	3,4	1,13	Carbon Steel		27	\$ 8.830	\$ 76.400
V-102	Vertical	3,4	1,13	Carbon Steel		27	\$ 8.830	\$ 76.400
V-103	Vertical	3,4	1,13	Carbon Steel		27	\$ 8.830	\$ 76.400
V-104	Vertical	3,4	1,13	Carbon Steel		27	\$ 8.830	\$ 76.400
V-105	Vertical	3,4	1,13	Carbon Steel		27	\$ 8.830	\$ 76.400
V-106	Vertical	2,85	0,95	Carbon Steel		27	\$ 6.660	\$ 51.800
V-107	Vertical	2,85	0,95	Carbon Steel		27	\$ 6.660	\$ 51.800
V-108	Vertical	2,85	0,95	Carbon Steel		27	\$ 6.660	\$ 51.800
V-109	Vertical	2,85	0,95	Carbon Steel		27	\$ 6.660	\$ 51.800
<b>Total Bare Module Cost</b>							<b>\$ 1.201.300</b>	

Name	Total Module Cost	Grass Roots Cost	Utility Used	Efficiency	Actual Usage	Annual Utility Cost
C-101	\$ 234.000	\$ 333.000	NA			
D-101	\$ 102.000	\$ 145.000	Electricity	0,9	111 kilowatts	\$ 246.600
E-101	\$ 14.446	\$ 20.600	Refrigeration (-20°C)		35,6 MJ/h	\$ 2.338
E-102	\$ 119.100	\$ 170.000	Cooling Water		3010 MJ/h	\$ 8.900
E-103	\$ 153.000	\$ 216.000	Refrigeration (-20°C)		812 MJ/h	\$ 53.320
E-104	\$ 101.000	\$ 144.000	Refrigeration (-20°C)		3010 MJ/h	\$ 197.900
V-101	\$ 90.000	\$ 108.000	NA			
V-102	\$ 90.000	\$ 108.000	NA			
V-103	\$ 90.000	\$ 108.000	NA			
V-104	\$ 90.000	\$ 108.000	NA			
V-105	\$ 90.000	\$ 108.000	NA			
V-106	\$ 61.100	\$ 75.000	NA			
V-107	\$ 61.100	\$ 75.000	NA			
V-108	\$ 61.100	\$ 75.000	NA			
V-109	\$ 61.100	\$ 75.000	NA			
<b>Totals</b>	<b>\$ 1.420.000</b>	<b>\$ 1.870.000</b>				<b>\$ 509.000</b>

**Biogas al 65% CH<sub>4</sub> - biometano al 97% CH<sub>4</sub> - off-gas al 10% CH<sub>4</sub> - tempo permanenza 1 min**

Add Equipment	Unit Number	100
Edit Equipment	CEPCI	600
Remove All Equipment		

**User Added Equipment**

Compressors	Compressor Type	Power (kilowatts)	# Spares	MOC		Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost	
C-101	Rotary	100	0	Carbon Steel		\$ 82.300	\$ 198.000	
Drives	Drive Type	Power (kilowatts)	# Spares			Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost	
D-101	Electric - Explosion Proof	100	0			\$ 57.400	\$ 86.100	
Exchangers	Exchanger Type	Shell Pressure (barg)	Tube Pressure (barg)	MOC	Area (square meters)	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost	
E-101	Double Pipe		30	Carbon Steel / Carbon Steel	1,5	\$ 3.720	\$ 12.200	
E-102	Multiple Pipe		30	Carbon Steel / Carbon Steel	60	\$ 30.700	\$ 101.000	
E-103	Bayonet	3	30	Carbon Steel / Carbon Steel	14	\$ 38.700	\$ 130.000	
E-104	Multiple Pipe		30	Carbon Steel / Carbon Steel	51	\$ 26.100	\$ 85.800	
Vessels	Orientation	Length/Height (meters)	Diameter (meters)	MOC	Demister MOC	Pressure (barg)	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost
V-101	Vertical	2,61	0,87	Carbon Steel		30	\$ 5.840	\$ 45.800
V-102	Vertical	2,61	0,87	Carbon Steel		30	\$ 5.840	\$ 45.800
V-103	Vertical	2,61	0,87	Carbon Steel		30	\$ 5.840	\$ 45.800
V-104	Vertical	2,61	0,87	Carbon Steel		30	\$ 5.840	\$ 45.800
V-105	Vertical	2,61	0,87	Carbon Steel		30	\$ 5.840	\$ 45.800
V-106	Vertical	2,61	0,87	Carbon Steel		30	\$ 5.840	\$ 45.800
V-107	Vertical	2,61	0,87	Carbon Steel		30	\$ 5.840	\$ 45.800
V-108	Vertical	2,22	0,74	Carbon Steel		30	\$ 4.650	\$ 33.300
V-109	Vertical	2,22	0,74	Carbon Steel		30	\$ 4.650	\$ 33.300
V-110	Vertical	2,22	0,74	Carbon Steel		30	\$ 4.650	\$ 33.300
V-111	Vertical	2,22	0,74	Carbon Steel		30	\$ 4.650	\$ 33.300
V-112	Vertical	2,22	0,74	Carbon Steel		30	\$ 4.650	\$ 33.300
V-113	Vertical	2,22	0,74	Carbon Steel		30	\$ 4.650	\$ 33.300
<b>Total Bare Module Cost</b>							\$	<b>1.133.500</b>

Name	Total Module Cost	Grass Roots Cost	Utility Used	Efficiency	Actual Usage	Annual Utility Cost
C-101	\$ 234.000	\$ 333.000	NA			
D-101	\$ 102.000	\$ 145.000	Electricity	0,9	111 kilowatts	\$ 246.600
E-101	\$ 14.000	\$ 20.600	Refrigeration (-20°C)		35,6 MJ/h	\$ 2.338
E-102	\$ 119.100	\$ 170.000	Cooling Water		3010 MJ/h	\$ 8.900
E-103	\$ 153.000	\$ 217.000	Refrigeration (-20°C)		812 MJ/h	\$ 53.320
E-104	\$ 101.000	\$ 144.000	Refrigeration (-20°C)		3010 MJ/h	\$ 197.900
V-101	\$ 54.000	\$ 65.900	NA			
V-102	\$ 54.000	\$ 65.900	NA			
V-103	\$ 54.000	\$ 65.900	NA			
V-104	\$ 54.000	\$ 65.900	NA			
V-105	\$ 54.000	\$ 65.900	NA			
V-106	\$ 54.000	\$ 65.900	NA			
V-107	\$ 54.000	\$ 65.900	NA			
V-108	\$ 39.200	\$ 48.700	NA			
V-109	\$ 39.200	\$ 48.700	NA			
V-110	\$ 39.200	\$ 48.700	NA			
V-111	\$ 39.200	\$ 48.700	NA			
V-112	\$ 39.200	\$ 48.700	NA			
V-113	\$ 39.200	\$ 48.700	NA			
<b>Totals</b>	<b>\$ 1.340.000</b>	<b>\$ 1.780.000</b>				<b>\$ 509.000</b>

Biogas al 65% CH<sub>4</sub> - biometano al 97% CH<sub>4</sub> - off-gas al 10% CH<sub>4</sub> tempo permanenza 2 min

Add Equipment	Unit Number	100
Edit Equipment	CERCI	600
Remove All Equipment		

User Added Equipment

Compressor	Compressor Type	Power (kilowatts)	# Spares	MOC	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost		
C-101	Rotary	100	0	Carbon Steel	\$ 82.300	\$ 198.000		
Drives	Drive Type	Power (kilowatts)	# Spares		Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost		
D-101	Electric - Explosion Proof	100	0		\$ 57.400	\$ 86.100		
Exchangers	Exchanger Type	Shell Pressure (barg)	Tube Pressure (barg)	MOC	Area (square meters)	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost	
E-101	Double Pipe		30	Carbon Steel / Carbon Steel	1,5	\$ 3.720	\$ 12.200	
E-102	Multiple Pipe		30	Carbon Steel / Carbon Steel	60	\$ 30.700	\$ 101.000	
E-103	Bayonet	3	30	Carbon Steel / Carbon Steel	14	\$ 38.700	\$ 130.000	
E-104	Multiple Pipe		30	Carbon Steel / Carbon Steel	51	\$ 26.100	\$ 86.800	
Vessels	Orientation	Length/Height (meters)	Diameter (meters)	MOC	Diameter MOC	Pressure (barg)	Purchased Equipment Cost	Bare Module Cost
V-101	Vertical	3,3	1,1	Carbon Steel		30	\$ 8.430	\$ 76.600
V-102	Vertical	3,3	1,1	Carbon Steel		30	\$ 8.430	\$ 76.600
V-103	Vertical	3,3	1,1	Carbon Steel		30	\$ 8.430	\$ 76.600
V-104	Vertical	3,3	1,1	Carbon Steel		30	\$ 8.430	\$ 76.600
V-105	Vertical	3,3	1,1	Carbon Steel		30	\$ 8.430	\$ 76.600
V-106	Vertical	3,3	1,1	Carbon Steel		30	\$ 8.430	\$ 76.600
V-107	Vertical	3,3	1,1	Carbon Steel		30	\$ 8.430	\$ 76.600
V-108	Vertical	2,79	0,93	Carbon Steel		30	\$ 6.450	\$ 52.700
V-109	Vertical	2,79	0,93	Carbon Steel		30	\$ 6.450	\$ 52.700
V-110	Vertical	2,79	0,93	Carbon Steel		30	\$ 6.450	\$ 52.700
V-111	Vertical	2,79	0,93	Carbon Steel		30	\$ 6.450	\$ 52.700
V-112	Vertical	2,79	0,93	Carbon Steel		30	\$ 6.450	\$ 52.700
V-113	Vertical	2,79	0,93	Carbon Steel		30	\$ 6.450	\$ 52.700
Total Bare Module Cost							\$ 1.465.500	

Name	Total Module Cost	Grass Roots Cost	Utility Used	Efficiency	Actual Usage	Annual Utility Cost
C-101	\$ 234.000	\$ 333.000	NA			
D-101	\$ 102.000	\$ 145.000	Electricity	0,9	111 kilowatts	\$ 246.600
E-101	\$ 14.000	\$ 20.600	Refrigeration (-20°C)		35,6 MJ/h	\$ 2.338
E-102	\$ 119.100	\$ 170.000	Cooling Water		3010 MJ/h	\$ 8.900
E-103	\$ 153.000	\$ 217.000	Refrigeration (-20°C)		812 MJ/h	\$ 53.320
E-104	\$ 101.000	\$ 144.000	Refrigeration (-20°C)		3010 MJ/h	\$ 197.900
V-101	\$ 90.000	\$ 108.000	NA			
V-102	\$ 90.000	\$ 108.000	NA			
V-103	\$ 90.000	\$ 108.000	NA			
V-104	\$ 90.000	\$ 108.000	NA			
V-105	\$ 90.000	\$ 108.000	NA			
V-106	\$ 90.000	\$ 108.000	NA			
V-107	\$ 90.000	\$ 108.000	NA			
V-108	\$ 62.200	\$ 75.000	NA			
V-109	\$ 62.200	\$ 75.000	NA			
V-110	\$ 62.200	\$ 75.000	NA			
V-111	\$ 62.200	\$ 75.000	NA			
V-112	\$ 62.200	\$ 75.000	NA			
V-113	\$ 62.200	\$ 75.000	NA			
Totals	\$ 1.730.000	\$ 2.240.000				\$ 509.000

## Breve curriculum del gruppo di ricerca

*Maria Cristina Annesini*, responsabile dell'Accordo di Collaborazione, è professore ordinario del settore disciplinare Principi di Ingegneria Chimica all'Università degli Studi di Roma "La Sapienza", dove attualmente tiene i corsi di Fenomeni di Trasporto e di Reattori Chimici. La sua attività di ricerca, documentata da oltre 100 pubblicazioni e comunicazioni a congressi, riguarda la termodinamica degli equilibri di fase (con particolare riferimento alle applicazioni a processi di separazione non convenzionali e, tra questi, all'adsorbimento), la cinetica e la reattoristica chimica e biochimica, i processi biologici di trattamento degli effluenti liquidi. Recentemente ha partecipato a due progetti FISR per la produzione di idrogeno rispettivamente mediante steam reforming del metano in reattori a membrana e mediante cicli termochimici; attualmente partecipa al progetto Metisol per la realizzazione di un prototipo tecnologico-innovativo per la produzione di miscele metano-idrogeno (idrometano), alimentato da energia solare ed è responsabile del gruppo di lavoro dell'Università di Roma "La Sapienza" del progetto CoMETHy per lo sviluppo di un reformer alimentato a energia solare per produzione di idrogeno da diversi combustibili riformabili.

*Paolo de Filippis* ha conseguito la Laurea con lode in Ingegneria Chimica presso l'Università di Roma "La Sapienza" nel 1988. Dal 1991 al 2000 è stato ricercatore universitario presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma "La Sapienza" afferendo al dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente dal 2000 professore associato di Ingegneria Chimica (SSD ING-IND/27).

L'attività di ricerca, svolta in parte presso istituti di ricerca internazionali (IFP, University of Wyoming, Western Research Institute) ha riguardato lo studio dei processi per la produzione di gas di sintesi ed idrogeno attraverso gassificazione con ossigeno/aria e vapore, processi di pirolisi e reforming con vapore di carbone, biomasse e rifiuti sia urbani che di natura industriale. Altre tematiche di ricerca sviluppate hanno riguardato problematiche connesse con l'utilizzo di residui pesanti petroliferi, processi di ossidazione con acqua ossigenata.

Nell'ambito della sua attività lavorativa ha svolto numerose collaborazioni e consulenze per società petrolifere, istituti di ricerca nazionali e internazionali e società di ingegneria.

Gli aspetti più applicativi dell'attività scientifica e di ricerca, spesso sviluppati in collaborazione con istituti di ricerca e gruppi industriali nazionali e internazionali sono testimoniati dagli oltre 10 brevetti sia nazionali che internazionali la maggioranza dei quali sviluppati in collaborazione con aziende pubbliche o private.

E' autore di oltre 100 pubblicazioni molte delle quali su riviste internazionali.

*Maria Laura Santarelli*, Chimico, PhD in Ingegneria dei Materiali, delle Materie Prime e Metallurgia, aderisce al Centro di Ricerca in Scienza e Tecnica per la Conservazione del Patrimonio Storico-Architettonico (CISTeC) e al Centro di Nanotecnologie Applicate all'Ingegneria (CNIS) dell'Università di Roma la Sapienza.

E' docente presso il Corso di laurea in Ingegneria Chimica con il corso di Processi di Polimerizzazione e presso il corso di Laurea in Scienze e Tecnologie per la Conservazione dei Beni Culturali con il corso Degrado e Conservazione dei Materiali non Metallici. Inoltre tiene lezioni presso il Master in Ingegneria della Polimerizzazione e dei Materiali Polimerici.

Da più di 20 anni svolge attività accademica e ricerca scientifica nei settori della scienza dei polimeri, dei derivati del petrolio, degli idrati degli idrocarburi e altri gas, dei materiali da costruzione e delle tecnologie per la conservazione dei beni culturali. Recentemente, ha acquisito esperienze nello studio dei materiali per optoelettronica e grafeni.

La sua attività scientifica è documentata da numerosi diversi articoli internazionali e nazionali.

*Nicola Verdone* si è laureato con lode in Ingegneria Chimica presso l'Università di Roma "La Sapienza" nel 1984. Dal 1985 al 1992 ha prestato servizio presso diverse aziende attive nel campo dell'industria della raffinazione e della produzione di energia, con responsabilità di controllo e ottimizzazione delle unità di

processo di raffinaria (Raffineria di Roma SpA), di definizione delle specifiche tecniche degli impianti di trattamento dei fumi di combustione (Enel) e di gestione e controllo strategico del settore energia (ENI).

Nel 1992 è entrato nel ruolo dei ricercatori universitari presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma "La Sapienza" afferendo al dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente e dal 2006 è professore associato di Ingegneria Chimica (SSD ING-IND/25).

È autore di più di 60 pubblicazioni e brevetti nei settori della ricerca riguardanti principalmente la termovalorizzazione dei rifiuti solidi (meccanismi cinetici di formazione di diossine e furani, ottimizzazione del recupero di energia e sviluppo di processi innovativi per il trattamento degli effluenti gassosi) e, negli ultimi anni, la produzione di idrogeno e syngas mediante pirolisi, gassificazione e processi di reforming.

*Rosaria Augelletti* è laureata in Ingegneria Chimica presso l'Università degli Studi di Roma "La Sapienza". Attualmente titolare di un assegno di ricerca presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente della Facoltà di Ingegneria.