



Ricerca di Sistema elettrico

Studio della separazione dei gas componenti il biogas mediante formazione di idrati misti metano/CO₂

Simone Arca, Emilio D'Alessandro

STUDIO DELLA SEPARAZIONE DEI GAS COMPONENTI IL BIOGAS MEDIANTE FORMAZIONE DI IDRATI MISTI METANO/CO₂

Simone Arca, Emilio D'Alessandro (RD Power)

Settembre 2013

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: Energia elettrica da biomasse: sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica 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'incarico di Servizio "Upgrading del biogas mediante la formazione di gas idrati"

Responsabile scientifico ENEA: Vito Pignatelli

Responsabile scientifico RDPower: Simone Arca

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	7
2.1 EXPERIMENTAL DESIGN	7
2.1.1 <i>Scelta condizioni operative</i>	7
2.1.1.1 Range di composizione della miscela gassosa	7
2.1.1.2 Range di Pressione e Temperatura	8
2.1.1.3 Condizionanti	8
2.1.1.4 Sistema Analisi Gas	10
2.1.2 <i>Procedure sperimentali</i>	11
2.1.2.1 Sperimentazione in Pressure Drop	11
2.1.2.2 Formazione e Dissociazione dell'Idrato	13
2.1.2.3 Sperimentazione sugli Effetti Termodinamici.....	14
2.1.2.4 Sperimentazione sugli Effetti Cinetici	15
2.1.2.5 Sperimentazione sulla Composizione dei Gas	16
2.1.2.6 Sperimentazione sulla Self Preservation.....	17
2.2 DATI ED ELABORAZIONI	17
2.2.1.1 Formazioni di Idrato per Diverse Composizioni CH ₄ /CO ₂	17
2.2.1.2 Cicli di Formazione e Dissociazione	28
2.2.1.3 Analisi della miscela gassosa.....	29
2.2.1.4 Esperimenti in Self Preservation	34
2.3 RISULTATI E DISCUSSIONE	36
2.3.1.1 Discussione sugli Effetti Termodinamici	36
2.3.1.2 Discussione sugli Effetti Cinetici	36
2.3.1.3 Discussione sulla Self Preservation	37
2.3.1.4 Discussione sulla Separazione	38
2.3.1.5 Ulteriori Sviluppi	38
3 CONCLUSIONI.....	39
ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	40
BIBLIOGRAFIA	41
BREVE CURRICULA AUTORI.....	42
ALLEGATO 1. PROVE SPERIMENTALI ESEGUITE	43

Sommario

Il presente documento contiene i risultati dei test di laboratorio condotti da RDPower S.r.l. sulla separazione dei componenti di miscele sintetiche di metano e CO₂ mediante la formazione di gas idrati. Nella prima parte del documento vengono descritti gli obiettivi della campagna di esperimenti e successivamente vengono illustrate le modalità operative adottate. Segue una descrizione dettagliata dei risultati ottenuti sia dal punto di vista termodinamico che cinetico.

1 Introduzione

La separazione di miscele gassose mediante formazione di gas idrati è una tecnologia emergente che promette ottime prospettive applicative. Tale tecnologia può essere applicata secondo due possibili approcci:

- il primo prevede la separazione per formazione di idrato, selettiva o preferenziale, di una delle componenti della miscela,
- il secondo per dissociazione, selettiva o preferenziale, di uno dei componenti della miscela da un idrato misto.

Questa tecnologia emergente può risultare vantaggiosa sotto vari aspetti, i principali dei quali sono:

1. Le condizioni operative, meno drastiche di quelle necessarie per il frazionamento criogenico;
2. La capacità degli idrati di concentrare i gas nella loro fase solida anche di 180 volte.

Processi per separare miscele di CO_2/N_2 o miscele CO_2/H_2 mediate formazione di gas idrati sono noti e proposti come processi alternativi e vantaggiosi per la cattura della CO_2 da gas esausti (mix CO_2/N_2) o per la raffinazione del syngas [1] (mix CO_2/H_2). L'Azoto e l'idrogeno mostrano condizioni di formazione di idrato molto lontane da quelle necessarie per la formazione di idrati di CO_2 , per cui la cattura della CO_2 da queste miscele risulta relativamente agevole. L'applicazione della tecnologia dei gas idrati per la purificazione del biogas può essere una promettente strategia per la produzione di biometano. Il biogas inoltre è prodotto ad una temperatura prossima a quella ambiente e si presta maggiormente ad un processo di raffinazione con gas idrati di quanto non sia per le miscele di gas esausti e syngas che invece sono prodotti a temperature dell'ordine dei $200\text{ }^\circ\text{C} - 400\text{ }^\circ\text{C}$.

Tuttavia le condizioni termodinamiche di formazione di idrati di CO_2 e CH_4 , principali costituenti del biogas non sono molto diverse, come nel caso delle miscele CO_2/N_2 e CO_2/H_2 , per cui la separazione di questa miscela risulta più difficile. Non sono molti i dati di letteratura relativi alla formazione di idrati dalla miscela gassosa CH_4/CO_2 , anche se recentemente numerosi studi si sono concentrati sulla possibilità di estrarre CH_4 dai giacimenti di idrato naturale rimpiazzandolo con la CO_2 che forma idrati più stabili. Questa strategia permetterebbe di estrarre il metano senza destabilizzare i fondali oceanici ed inoltre stoccando una equivalente quantità di CO_2 , con un ciclo di sfruttamento del giacimento virtualmente ad emissioni zero [2]. Dai dati di letteratura, relativi alla termodinamica degli idrati della miscela CO_2/CH_4 , si evince che da un punto di vista termodinamico un processo di separazione basato sugli idrati risulterebbe meno selettivo in confronto alla miscela CO_2/N_2 e CO_2/H_2 [3].

Tuttavia la formazione di idrati da miscela CO_2/CH_4 è caratterizzata da numerose anomalie cinetiche che aprono interessanti finestre applicative per un processo di separazione basato su idrati. Si è osservato ad esempio che la formazione di idrati di CO_2 e CH_4 procede con cinetiche nettamente diverse in funzione della pressione parziale dei due gas [4]. È stato inoltre dimostrato che in una miscela di CO_2/CH_4 è il metano ad iniziare il processo di formazione di idrati contrariamente a quanto ci si dovrebbe attendere dai dati termodinamici, essendo il CH_4 il componente che forma idrati più instabili [5].

Una ulteriore anomalia cinetica della miscela CO_2/CH_4 è rilevabile nella fase di dissociazione dell'idrato, infatti è stato osservato come nelle prime fasi di dissociazione viene rilasciata più CO_2 che metano, questo comportamento è anomalo in quanto la CO_2 è il gas che forma idrati più stabili e quindi quello che dovrebbe dissociare più difficilmente del CH_4 [6]. Molto interessante è anche il comportamento degli idrati misti di CO_2/CH_4 rispetto al fenomeno della "Self Preservation", fenomeno per il quale gli idrati di metano risultano particolarmente stabili a pressione ambiente e temperature prossime ai $-5\text{ }^\circ\text{C}$. Dati sperimentali evidenziano come tale fenomeno sembri essere molto marcato per il CH_4 e meno evidente per la CO_2 [7]. Un processo di purificazione del biogas mediante formazione di gas idrati risulta comunque interessante da un punto di vista economico, dato che questo metodo potrebbe risultare energeticamente vantaggioso rispetto ai processi alternativi [8].

Lo scopo del presente studio è quello di verificare preliminarmente la fattibilità della separazione della miscela CO_2/CH_4 mediante formazione di gas idrati analizzando gli aspetti cinetici e termodinamici del processo. Il presente lavoro che serve a gettare la basi per una futura e più ampia caratterizzazione del sistema allo scopo di sviluppare un processo di raffinazione del biogas basato sull'utilizzo di gas idrati. Una serie di test preliminari sono stati eseguiti allo scopo di verificare e confermare i dati di letteratura nonché verificare la fattibilità del processo analizzando l'entità delle separazioni ottenibili.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Experimental Design

La natura della campagna sperimentale del presente progetto di ricerca è stata di carattere esplorativo, come previsto dallo scopo del lavoro, ed ha puntato quindi ad esplorare il più ampio range sperimentale minimizzando il numero di esperimenti richiesti. Per questo approccio un disegno statistico sperimentale saturo risulterebbe inapplicabile, il numero di esperimenti necessari ad esplorare tutte le variabili, una alla volta tenendo fisse le altre, avrebbe portato ad un numero di esperimenti enorme e non conciliabile con la natura e lo scopo del presente progetto di ricerca.

Pertanto sulla base dei dati di letteratura derivanti dall'indagine scientifica e tecnologica eseguita nelle prime fasi del progetto di ricerca, sulla base dell'esperienza pratica maturata dagli autori nel settore dei Gas Idrati ed infine sulla base delle prime evidenze sperimentali ottenute, si è deciso di restringere il campo di indagine al fine di minimizzare il numero di esperimenti a quelli più significativi. Il numero complessivo di esperimenti effettuato è risultato pari a 98 (Allegato 1 al presente documento).

2.1.1 Scelta condizioni operative

2.1.1.1 Range di composizione della miscela gassosa

Come noto il biogas è una miscela naturale principalmente composta da CH_4 e CO_2 con %v (percentuali in volume) tipiche per il metano di 50-75%v e per la CO_2 di 40-20%v oltre a inquinanti gassosi secondari come H_2S , NH_3 , H_2 , O_2 , N_2 , generalmente in concentrazioni inferiori al 1%. La composizione del biogas varia a seconda del tipo di substrato fermentato e dipende ovviamente dal rapporto C:H:N:S. la presenza invece di O_2 ed N_2 deriva da immissioni accidentali di aria. Tutti i gas della miscela, tranne NH_3 sono dei "Clathrate Former", ossia danno origine a gas idrati, anche se a condizioni assai diverse. H_2 , O_2 , N_2 nell'ambito della nostra sperimentazione possono essere considerati dei "Non Clathrate Former" perchè formano idrati a pressioni molto elevate, inoltre la loro concentrazione è praticamente trascurabile ai fini di un effetto misurabile. Metano e CO_2 invece formano gas idrati a condizioni più moderate, in un range di temperature che vanno dai 0 °C ai +7 °C, essi formano idrati a pressioni che vanno dai 10 bar ai 50 bar. Valutazioni particolari sono state fatte per H_2S che è il più incline a formare gas idrati, esso può formare idrati stabili anche a 30 °C, tuttavia la sua concentrazione è molto bassa nella miscela del biogas.

Non disponendo di un sistema per la compressione del biogas fino alle pressioni necessarie allo studio dei gas idrati si è scelto di produrre un biogas artificiale in laboratorio partendo dai componenti puri. Per il CH_4 è stato utilizzato Metano in bombole compresse a 200 bar con grado di purezza 99,5%. Per la CO_2 è stata utilizzata Anidride Carbonica liquida con grado di purezza 99.7% entrambe fornite da RIVOIRA S.p.A.

Al fine quindi di simulare al meglio la composizione CH_4/CO_2 del biogas si è ritenuto utile studiare le seguenti composizioni CH_4/CO_2 : 50/50; 60/40; 70/30; 80/20 (%v/v).

L'utilizzo dell' H_2S in laboratorio pone seri problemi di sicurezza, infatti la sua tossicità per l'uomo è analoga a quella del Cianuro. Dunque per decidere se inserire anche H_2S nelle miscele da studiare è stata eseguita una analisi preliminare basata su modelli termodinamici al fine di stimarne l'effetto sulla formazione di idrati alle concentrazioni tipiche nel biogas. Si è presa in considerazione una concentrazione di H_2S in biogas pari 1000 ppm ed è stato simulato quindi il suo effetto sulle varie composizioni CH_4/CO_2 . Per effettuare le simulazioni, e prevedere le condizioni di formazione dei gas idrati sono stati utilizzati modelli basati sulle equazioni di stato secondo Ng & Robinson [9]. Come si può osservare dal grafico di Figura 1 l'effetto dell' H_2S alle concentrazioni prese in considerazione non avrebbe un effetto significativo sulla termodinamica del sistema. Si è scelto pertanto di operare solamente con miscele costituite da CH_4 e CO_2 a diverse composizioni.

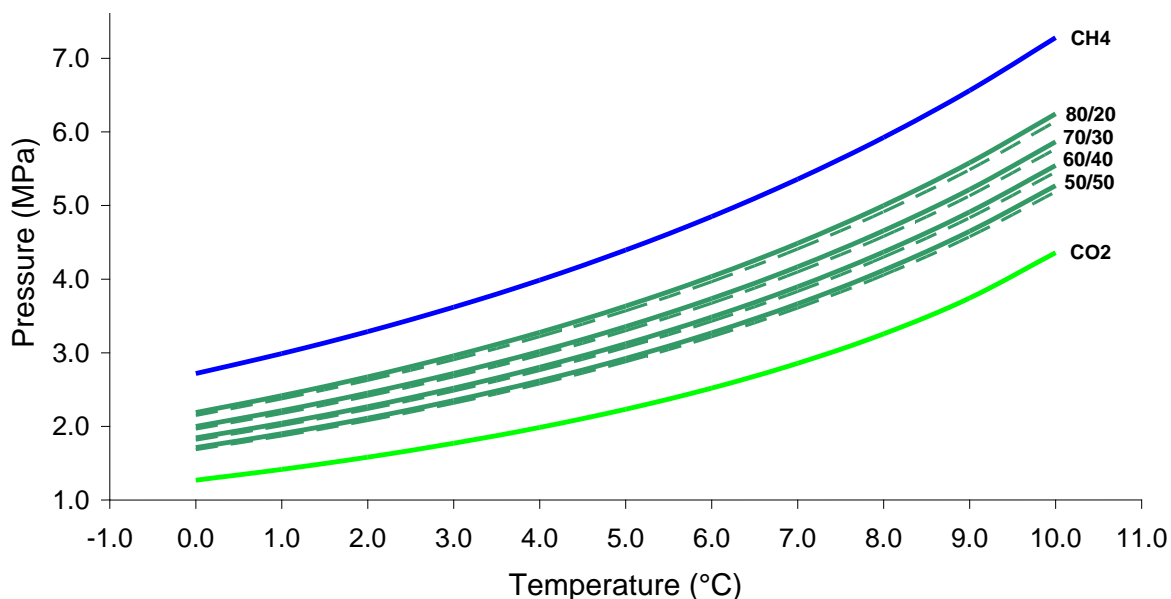


Figura 1. Grafico dei modelli termodinamici calcolati per i componenti puri e per le miscele oggetto di sperimentazione. Le linee tratteggiate riportano i risultati dei modelli calcolati per le stesse composizioni con l'aggiunta di 1000 ppm di H₂S

2.1.1.2 Range di Pressione e Temperatura

L'apparecchiatura messa a punto dalla RDPower per lo sviluppo del presente progetto di ricerca permette di operare in un range di temperature che va -15 °C fino a + 50 °C e in un range di pressioni che va da 0 a 190 bar. Nel caso specifico le temperature e le pressioni di sperimentazione devono essere scelte in modo tale da ricadere nel range di operatività dell'apparecchiatura, garantire la formazione dell'idrato della miscela che si sta analizzando, permettere di indagare sui fenomeni di Self Preservation (descritti nel Report RdS 2013/181 - Apparat e condizioni operative per lo studio degli idrati di miscele metano/anidride carbonica) e permettere pressioni parziali dei singoli componenti che comunque ricadano nel range di formazione di gas idrati. Dall'analisi delle curve di equilibrio riportate in Figura 1 si è potuto scegliere un range di temperature che va da 0 °C a +30 °C per gli esperimenti di formazione e/o dissociazione ed esteso fino a -6 °C per gli esperimenti che analizzano il fenomeno della Self Preservation. Con un range complessivo di operatività che va da -6 °C a +30 °C. Individuato il range di temperatura si sono scelte le pressioni totali di sperimentazione che sono pari a 50 bar, 60 bar, 80 bar.

2.1.1.3 Condizionanti

Come è noto, ed ampiamente descritto in letteratura, la presenza di soluti nell'acqua sottoposta a formazione di gas idrati può influire sia sulla termodinamica che sulla cinetica di formazione degli stessi. La presenza di sali disciolti in acqua inibisce termodinamicamente la formazione di gas idrati spostando la curva di equilibrio P/T verso temperature più basse, come avviene anche per il punto di congelamento dell'acqua. Immaginando che l'acqua utilizzata in un futuro impianto di purificazione del biogas sia normale acqua potabile con concentrazioni saline limitate, si è simulata la formazione di un idrato per la miscela CH₄/CO₂ 60/40. Sul modello termodinamico è stato inserito l'effetto di destabilizzazione termodinamica di un sale disciolto come l'NaCl. E' stato preso in considerazione un TDS (Total Dissolved Solids) dell'acqua pari 368 mg/l equivalente ad una concentrazione di NaCl dello 0,368%. I risultati della simulazione sono riportati

nel grafico di Figura 2 e messi a confronto con una simulazione per la stessa miscela eseguita in acqua deionizzata.

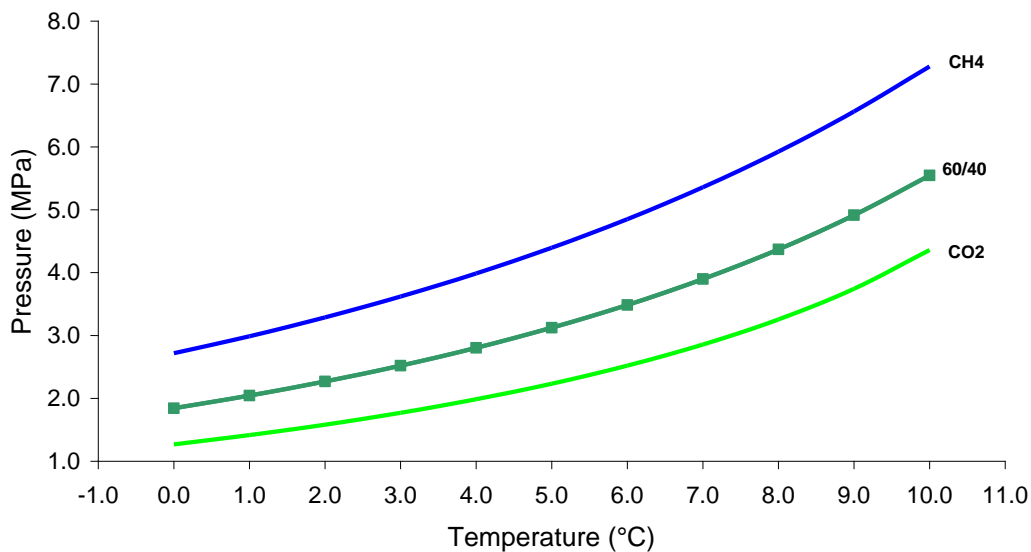


Figura 2. Modelli termodinamici a confronto per la miscela CH₄/CO₂ 60/40, la curva centrale relativa alla miscela è in realtà la sovrapposizione di 2 curve, una relativa alla miscela in acqua deionizzata (curva continua) e una per la stessa in acqua con 368 ppm di NaCl (curva con simboli quadrati)

Come si evince dal grafico, non sono apprezzabili differenze tra l'uso di acqua deionizzata e acqua potabile, pertanto le sperimentazioni in laboratorio sono state eseguite con acqua deionizzata per una maggiore riproducibilità.

La cinetica di formazione dei gas idrati è un processo assai lento se eseguito con semplice acqua, una formazione può richiedere tempi dell'ordine di diversi giorni per giungere a completamento. In letteratura è noto come la presenza di tensioattivi in acqua influenzi considerevolmente la cinetica di formazione riducendo i tempi di formazione a poche decine di minuti. L'uso di tensioattivi, ai quali nel settore spesso ci si riferisce come "Hydrates Promoters", ha solamente un effetto cinetico e quindi non influenza la termodinamica del sistema. Questo rende quindi possibile una veloce sperimentazione e caratterizzazione in laboratorio dei sistemi di gas idrati. Il tensioattivo più noto e più caratterizzato in letteratura è l'SDS (Sodium Dodecyl Sulfate), pertanto nella sperimentazione eseguita si è utilizzato l'SDS per influenzare la cinetica di formazione dei gas idrati da caratterizzare. Si è utilizzata una concentrazione di SDS in acqua pari a 300 ppm, valore noto in letteratura per essere il più efficace.

Il pH può in principio avere un effetto sulla formazione di idrati di CO₂ influenzando l'equilibrio di dissoluzione della CO₂ in acqua. pH basici sicuramente aumentano la solubilità apparente della CO₂ in acqua, ma l'effetto di un pH basico sarebbe solo quello di sottrarre CO₂ al sistema per semplice formazione di carbonati. Più interessante invece è l'effetto di pH acidi che ostacolano la dissoluzione della CO₂ in acqua. Per analizzare l'effetto del pH quindi si è utilizzato quindi anche un tensioattivo acido al posto dell'SDS. Il tensioattivo scelto è stato il LABSA (Linear Alkyl Benzen Sulfonic Acid) che possiede una coda idrocarburica a 12 atomi di carbonio come l'SDS, ma ha anche una funzionalità acida nella testa polare. È stato pertanto determinato il pH delle varie soluzioni testate: quella a base di SDS ha mostrato un valore del pH pari a 6,67, mentre quella a base di LABSA ha mostrato un valore del pH pari a 3,15. Per valutare l'effetto del pH quindi sono state eseguite prove comparate a pH 6,67 e 3,15 utilizzando rispettivamente SDS e LABSA come Hydrates Promoters.

Oltre ai condizionanti cinetici sopra descritti, esistono anche condizionanti termodinamici, ossia sistemi molecolari che stabilizzano o destabilizzano termodinamicamente gli idrati. Tra i più noti troviamo il THF (Tetra-Hydro-Furan), una molecola che a 4,17 °C di temperatura forma idrati di struttura cristallina SII con

l'acqua, mentre CH_4 e CO_2 formano idrati di struttura SI. Il THF va ad occupare solo le cavità grandi della struttura SII dando origine ad un idrato con cavità vuote. In letteratura sono noti idrati detti "binari" costituiti da THF e CH_4 o THF e CO_2 , dove il CH_4 o la CO_2 vanno ad occupare le cavità lasciate vuote dal THF. Il risultato è un idrato binario di THF e CH_4 o THF e CO_2 dove il THF svolge un considerevole effetto di stabilizzazione termodinamica se comparato con l'idrato di CH_4 o CO_2 .

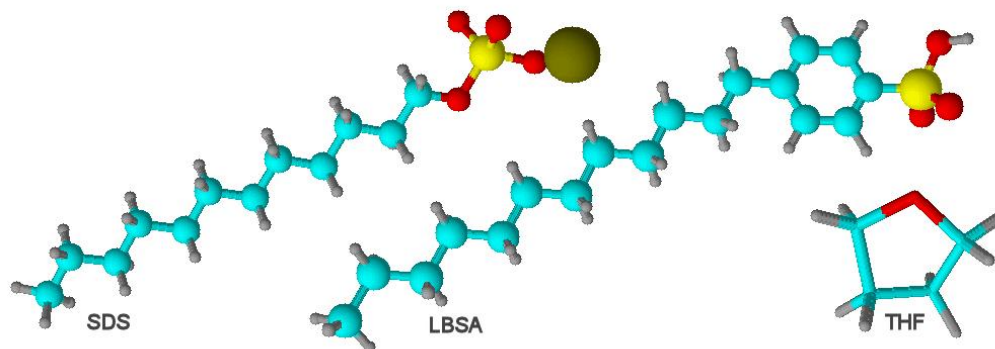


Figura 3. Struttura molecolare dei condizionanti cinetici (SDS e LABSA) e termodinamici (THF) utilizzati nella sperimentazione

2.1.1.4 Sistema Analisi Gas

Lo scopo del presente progetto di ricerca è quello verificare la separabilità del biogas mediante formazione di gas idrati, pertanto a livello sperimentale è indispensabile un sistema agevole per la determinazione della composizione del gas prima e dopo i test. La composizione della miscela CH_4/CO_2 può essere determinata per via Gas Cromatografica utilizzando un rilevatore TCD (Thermal Conductivity Detector) a disposizione della RDPower. Per rendere più veloce e pratica la determinazione della composizione della miscela gassosa la RDPower ha sviluppato un sistema di analisi in linea basato sul principio spettrofotometrico. Sono disponibili sul mercato sensori specifici per CH_4 e CO_2 basati sul principio di assorbimento sullo spettro IR, questi sensori producono un segnale elettrico in Volt proporzionale alla concentrazione di CH_4 o CO_2 del gas analizzato. La RDPower si è dotata di un sensore IR per CH_4 con range di misura 0-100%, risoluzione dello 0,1% e ripetibilità dello 2%, e di un sensore per CO_2 con range di misura 0-100%, risoluzione dello 1% e ripetibilità dello 1%. Questi sensori sono stati inseriti in un dispositivo in grado di digitalizzare in tempo reale i valori e salvarli su file. Il grafico di Figura 4 riporta la calibrazione dei sensori. Grazie a questo dispositivo è stato possibile determinare la composizione del gas spillandoli direttamente dai reattori utilizzati per la caratterizzazione degli idrati.

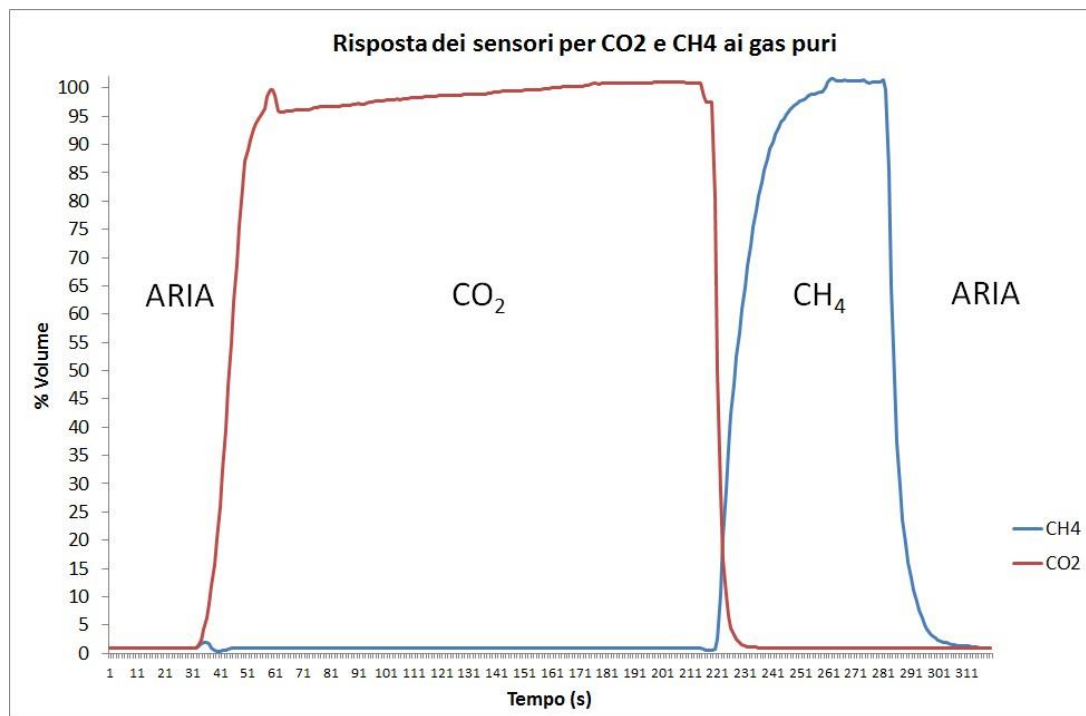


Figura 4. Calibrazione dei sensori di CH₄ e CO₂

2.1.2 Procedure sperimentali

2.1.2.1 Sperimentazione in Pressure Drop

Per caratterizzare la miscela CH₄/CO₂ nella formazione di gas idrati gli esperimenti sono stati eseguiti con la procedura chiamata "Pressure Drop". Questa metodologia prevede che l'autoclave venga caricata con una aliquota di soluzione acquosa, da sottoporre a formazione di gas idrati, pari a 100 ml. Successivamente l'autoclave viene chiusa e caricata in pressione con la miscela gassosa e si procede con il raffreddamento fino alla formazione dell'idrato. Quando inizia la formazione di idrato si osserva un rapido calo di pressione dovuto all'assorbimento della fase gassosa nella fase idrato, da qui il nome Pressure Drop. Grazie alla apparecchiatura messa a punto dalla RDPower, le miscele gassose desiderate sono state preparate direttamente nell'autoclave dove poi avveniva la formazione dell'idrato. Per ottenere una desiderata miscela gassosa all'interno dell'autoclave si caricano le opportune pressioni parziali dei singoli gas. Nel caso ad esempio di una miscela CH₄/CO₂ 60/40 con una pressione finale di 80 bar, si dovranno caricare circa 32 bar di CO₂ e 48 bar di CH₄.

Questa procedura di preparazione della miscele non tiene conto della frazione di CO₂ che si scioglie in acqua né della non idealità dei gas CH₄ e CO₂. Allo scopo quindi di valutare l'effettiva concentrazione molare delle miscele preparate si è proceduto con la determinazione della composizione realmente ottenuta grazie al dispositivo di analisi dei gas con sensori IR sopra descritto. Si è quindi ripetuta la procedura di caricamento per tutte le composizioni oggetto di studio e a fine caricamento se ne è determinata la effettiva composizione degassando l'intero contenuto dell'autoclave in un apposita sacca per campionamento dei gas e procedendo poi all'analisi di quest'ultimo.

La procedura di caricamento dell'autoclave prevede quindi le seguenti fasi:

- Caricamento della soluzione acquosa nell'autoclave
- Chiusura dell'autoclave
- Termostatazione dell'autoclave a 20°C
- Collegamento dell'autoclave alla linea di carico
- Svuotamento dell'autoclave applicando il vuoto a linea + autoclave
- Carico della CO₂ fino alla pressione desiderata
- Chiusura della valvola di carico dell'autoclave
- Avvio dell'agitazione interna

La CO₂ inizia a sciogliersi in acqua e si osserva un brusco abbassamento della pressione, si attende la saturazione della soluzione acquosa con la CO₂.

- Apertura della valvola di carico dell'autoclave
- Ripristino della pressione della CO₂ fino alla pressione desiderata
- Chiusura della valvola di carico dell'autoclave
- Svuotamento della CO₂ dalla linea
- Caricamento del CH₄ nella linea

Quando la pressione di linea supera di poco la pressione della CO₂ all'interno dell'autoclave si apre la valvola di intercettazione dell'autoclave e il CH₄ entra nell'autoclave vincendo la pressione della CO₂.

- Caricamento del CH₄ in autoclave fino alla pressione finale
- Chiusura della valvola di carico dell'autoclave
- Svuotamento del CH₄ dalla linea.

Il grafico di Figura 5 riporta i profili di P e T per un esempio di caricamento di una miscela 60/40 a 80 bar.

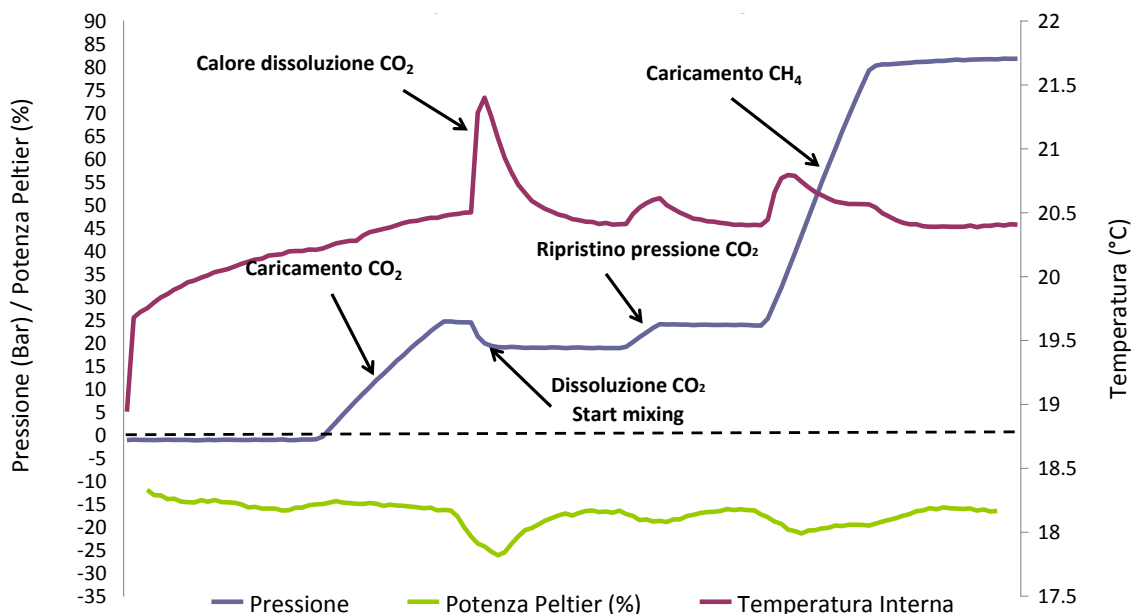


Figura 5. Esempio di caricamento dell'autoclave per l'inizio di un esperimento, le fasi: caricamento della CO₂, dissoluzione della CO₂ con l'inizio dell'agitazione, ripristino della pressione di CO₂, caricamento del CH₄. evidente in concomitanza della dissoluzione della CO₂ un picco di temperatura dovuto al calore di dissoluzione

La Tabella 2 riporta i valori ottenuti dalle misurazioni IR in confronto alle composizioni nominali preparate. L'allegato 1 riporta i vari test delle analisi ottenute direttamente dal dispositivo di analisi dei gas.

2.1.2.2 Formazione e Dissociazione dell'Idrato

La procedura di formazione in Pressure Drop permette non solo di formare gli idrati della miscela gassosa in esame, ma anche di analizzarne il comportamento cinetico e termodinamico. Per indurre la formazione si impone al sistema, tramite controllore di processo, di eseguire una rampa di raffreddamento fino a -6°C . Durante il raffreddamento il sistema entra nella zona di stabilità del gas idrato per quella specifica miscela, ma normalmente a questo punto ancora non si osserva alcuna formazione. Essendo infatti la formazione degli idrati un fenomeno a forte controllo cinetico, è necessario un sensibile grado di sottoraffreddamento rispetto al punto di equilibrio affinché l'idrato inizi a formarsi. Una volta iniziata la formazione il sistema tende a ritornare verso i valori di equilibrio e seguire la curva di equilibrio P/T durante tutta la fase di formazione. Quando l'acqua è stata completamente convertita in idrato la formazione si arresta e il sistema continua a raffreddarsi fino alla temperatura di setpoint di -6°C . Una volta raggiunti i -6°C il controllore esegue una breve stasi e poi inverte l'azione termica ed inizia la rampa di riscaldamento. In questa fase, quando si raggiunge il punto di equilibrio, l'idrato comincia a dissociare e di conseguenza la pressione torna ad aumentare a causa del gas rilasciato. Durante la fase di dissociazione il sistema segue la curva di equilibrio P/T per quella data composizione, fino alla scomparsa della fase idrato per completa dissociazione. Il sistema poi procede con un semplice riscaldamento fino alla temperatura di partenza. Con questo tipo di sperimentazione è possibile ottenere la curva di equilibrio P/T per una data miscela ed anche analizzare fenomeni cinetici come il sotto raffreddamento in fase di formazione che offre interessanti informazioni sul comportamento cinetico del sistema. Il grafico di Figura 7 riporta un esempio di formazione e dissociazione in *pressure drop* per una composizione CH_4/CO_2 60/40. Si deve notare come la diminuzione di pressione è più pronunciata in corrispondenza dei picchi di temperatura, dovuti al calore rilasciato dalla formazione dell'idrato.

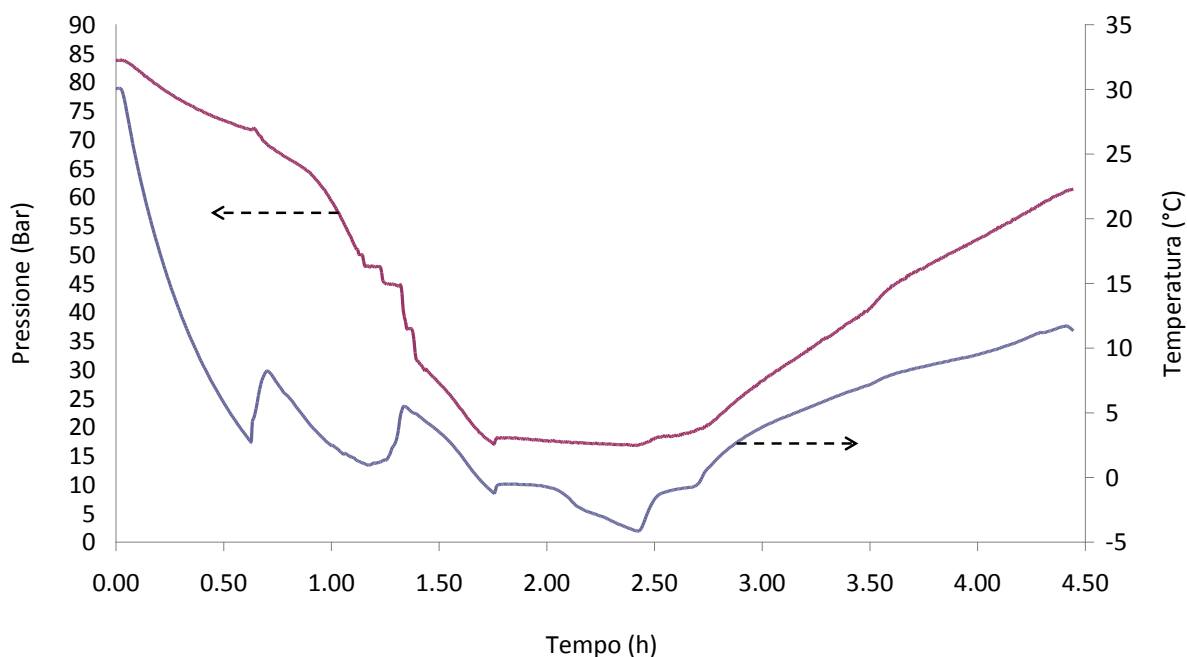


Figura 6. Esempio di formazione e dissociazione di idrato per la miscela CH_4/CO_2 60/40 alla pressione di 80 bar

2.1.2.3 Sperimentazione sugli Effetti Termodinamici.

I gas idrati sono sistemi ancora poco noti in campo scientifico e la loro caratterizzazione da un punto di vista cinetico e termodinamico è ancora carente. Questo vale in particolare per il comportamento delle miscele gassose ed ancor più per la miscela CH₄/CO₂ che, come riportato in letteratura, manifesta diversi comportamenti anomali. Una delle anomalie più importanti osservate è quella che si verifica durante la dissociazione di un idrato misto di CH₄ e CO₂. Si è osservato infatti che la CO₂ dissocia prima del metano, contrariamente a quanto ci si dovrebbe attendere dalle curve di equilibrio.

Per valutare se questa anomalia è dovuta a fenomeni cinetici o a particolari comportamenti termodinamici, si è proceduto alla caratterizzazione termodinamica di tutte le miscele in esame a varie pressioni, eseguendo per ognuna diversi cicli di formazione e dissociazione al fine di ottenere per ognuna la curva di equilibrio P/T.

Se vi è una dissociazione differenziale tra i due gas, questo dovrebbe portare a fenomeni di arricchimento di uno dei due gas nella fase idrato e conseguentemente dell'altro della fase gas. Una variazione della composizione della fase idrato sarebbe evidenziata da uno "shift" delle curve di equilibrio verso temperature più alte (idrato più stabile) se la fase idrato si arricchisce di CO₂ o verso temperature più basse (idrato meno stabile) se la fase idrato si arricchisce di CH₄.

Il confronto delle curve di equilibrio ottenute ad ogni ciclo dovrebbe evidenziare quindi questo fenomeno. Pertanto sulle diverse composizioni gassose sono stati eseguiti cicli di formazione e dissociazione dove la dissociazione non è stata portata a termine per evidenziare eventuali fenomeni di arricchimento.

Nel dettaglio sono stati eseguiti cicli di dissociazione parziale fino alla temperatura massima di 11 °C.

Il grafico di Figura 7 riporta un esempio di cicli di formazione e dissociazione per una miscela CH₄/CO₂ 60/40 alla pressione di 80 Bar. Nel grafico è evidenziata la determinazione del sotto raffreddamento ed il confronto con il modello teorico.

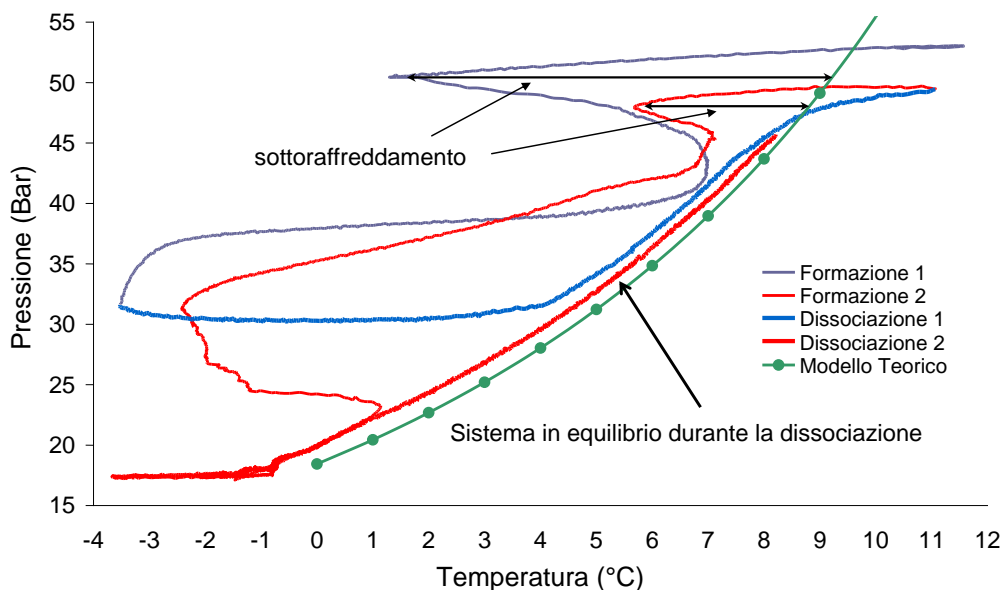


Figura 7. Esempio di ciclo di formazione dissociazione con il metodo *Pressure Drop* riportato in un grafico P/T

Al fine di raccogliere al meglio i dati termodinamici del sistema, la RDPower ha messo a punto un particolare algoritmo di controllo della temperatura delle autoclavi che permette di eseguire rampe di dissociazione e formazione trasferendo alla fase idrato una potenza riscaldante o raffreddante costante. In questo modo non è l'apparecchiatura a condizionare la formazione o la dissociazione dell'idrato, ma l'idrato stesso che scambia con l'ambiente circostante il calore necessario alle sue transizioni di fase. I dati raccolti pertanto sono ripuliti da vari effetti strumentali e le considerazioni sui risultati possono essere meglio attribuiti a comportamenti termodinamici anomali. I grafici di Figura 7 e Figura 8 riportano

rispettivamente un esempio di formazione e di dissociazione eseguiti con lo speciale algoritmo di controllo, in modo che la potenza raffreddante venga applicata in funzione degli stadi di formazione/dissociazione dell'idrato.

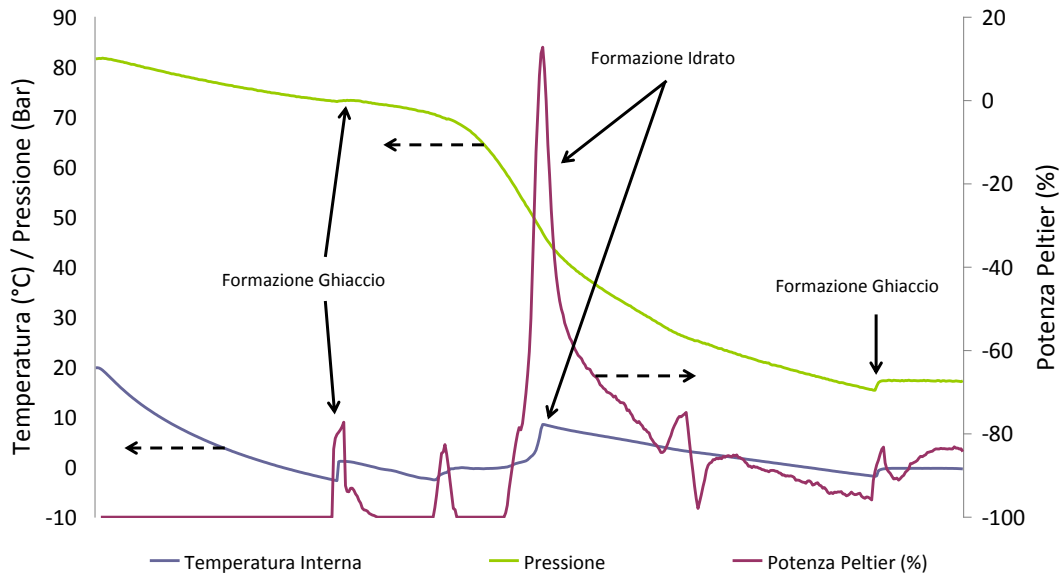


Figura 8. Esempio di formazione di idrato da una miscela CH₄/CO₂ 60/40 a 80 bar

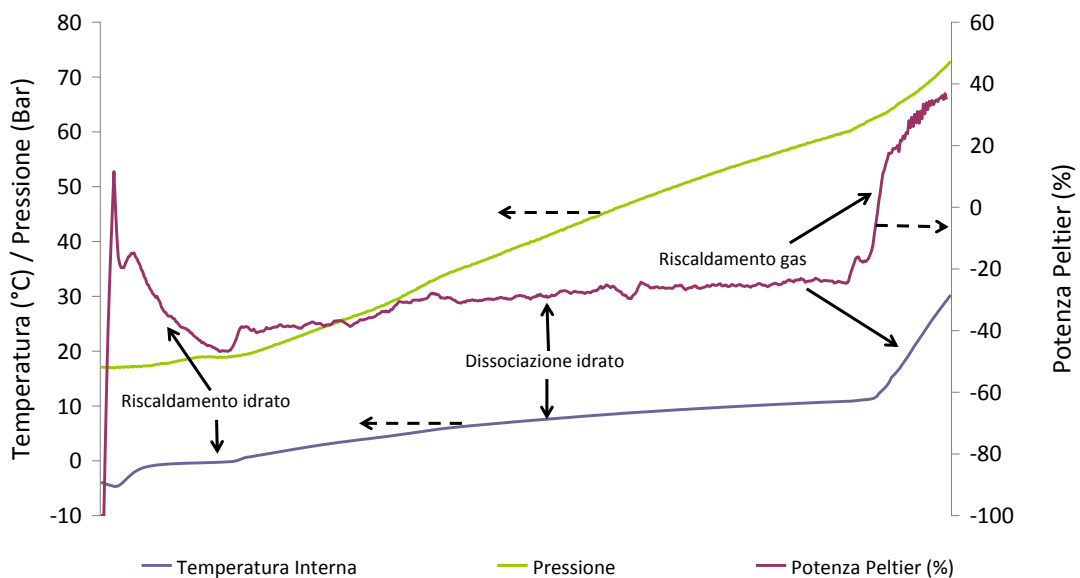


Figura 9. Esempio di dissociazione di idrato da una miscela CH₄/CO₂ 60/40 a 80 bar

2.1.2.4 Sperimentazione sugli Effetti Cinetici

La cinetica di formazione e dissociazione dei gas idrati è uno degli aspetti più complessi del sistema, la cinetica di formazione in particolare è soggetta ad un forte controllo entropico a causa del fatto che 20 molecole di acqua devono organizzarsi intorno ad una molecola di gas per formare i primi nuclei cristallini. Questa prima fase della formazione è nota in letteratura per essere poco riproducibile e si manifesta in

termini di sottoraffreddamento del sistema. In particolare per le miscele gassose sottoposte a formazione di idrato non è semplice determinare quale dei due componenti inneschi il processo di cristallizzazione. Basandosi sui comportamenti termodinamici si potrebbe ipotizzare che sia il gas che forma idrati più stabili quello che innesca il processo di formazione, questo perché si viene a trovare in condizioni di sottoraffreddamento più spinte dell'altro componente della miscela. Tuttavia nel caso specifico della miscela CH_4/CO_2 sembra essere il CH_4 ad iniziare il processo di formazione. Per indagare su questo fenomeno si è proceduto con lo stesso setup sperimentale utilizzato per la raccolta dei dati termodinamici, in questo caso però si è osservato l'andamento dei valori di sottoraffreddamento nei vari esperimenti. A differenza dello studio dei fenomeni termodinamici, per lo studio dei fenomeni cinetici si sono eseguite rampe di dissociazione completa al fine di ripartire sempre dalle stesse condizioni di partenza. Il grafico di Figura 10 riporta un esempio di ripetuti cicli di formazione e dissociazione completa per valutare la ripetibilità del sistema. Notare la buona concordanza con il modello teorico nonostante i cicli fossero effettuati in modalità rapida e quindi con un discreto grado di scostamento dalle condizioni di ripetibilità.

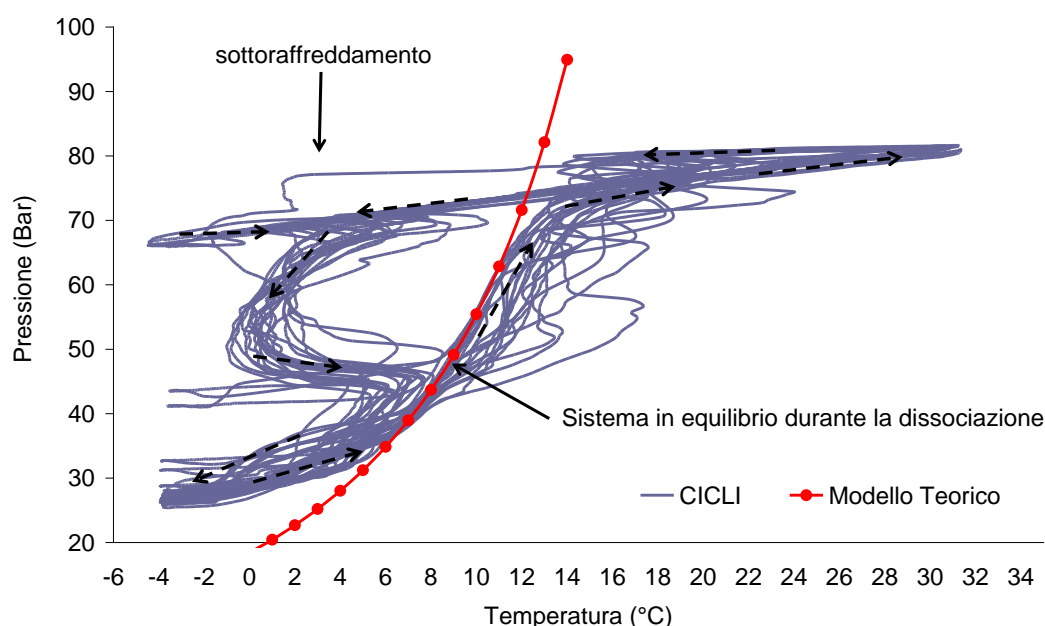


Figura 10. Esempio di cicli multipli di formazione e dissociazione, con modello teorico a confronto

2.1.2.5 Sperimentazione sulla Composizione dei Gas

Una volta eseguite le caratterizzazioni cinetiche e termodinamiche si è passati alla caratterizzazione della composizione del gas, determinata velocemente con il dispositivo IR. A tale scopo viene formato l'idrato fino alla stabilizzazione della pressione al valore finale e viene spillata ed analizzata la fase gas rimasta. Una volta scarica completamente la pressione del reattore si induce la dissociazione dell'idrato innalzando la temperatura. Il gas evoluto dalla dissociazione passa in modo continuo attraverso l'analizzatore che permette la determinazione della composizione durante il processo di dissociazione. In questo modo si ottiene non soltanto la composizione del gas immagazzinato nella fase idrato, ma si possono apprezzare anche eventuali variazioni della stessa durante la dissociazione.

2.1.2.6 Sperimentazione sulla Self Preservation

Indagare sul fenomeno della Self Preservation (descritto nel rapporto RdS/2013/181) è interessante in quanto in letteratura si riportano fenomeni di arricchimento in CH_4 durante la dissociazione in self preservation di un idrato misto di CH_4/CO_2 . Per verificare questo aspetto si procede analogamente a quanto sopra descritto per l'analisi dei gas, ma alla fine della formazione si sottoraffredda il sistema fino a -6°C dove si osserva il fenomeno della self preservation per il CH_4 . Raggiunti i -6°C si scarica il gas rimanente, analizzandolo come sopra descritto, e poi si induce la dissociazione in self preservation riscaldando il sistema fino a 0°C . Alternativamente, una volta scaricata la fase gassosa rimasta dalla formazione, si può lasciare il sistema alla temperatura di -6°C per periodi relativamente lunghi ed analizzare il gas evoluto. Passato il periodo di tempo desiderato si induce la dissociazione e si analizza il gas rimasto nella fase idrato dopo conservazione in regime di self preservation.

2.2 Dati ed Elaborazioni

2.2.1.1 Formazioni di Idrato per Diverse Composizioni CH_4/CO_2

Una prima fase sperimentale è stata necessaria per lo studio del comportamento in formazione e dissociazione di idrato per tutte le miscele scelte a diverse temperature. Si è iniziato con la caratterizzazione della miscela 50/50 alla pressione di 50 bar per poi passare alla composizione 60/40 alla pressione di 60 bar. Si è osservato che le pressioni di lavoro erano troppo basse per una caratterizzazione adeguata e precisa del sistema, spesso infatti, la formazione del ghiaccio compete con la formazione dell'idrato falsando la misura. Si è deciso pertanto di procedere con le successive prove ad una pressione di sperimentazione di 80 bar. A tale pressione si sono eseguite diverse prove di formazione e dissociazione per tutte le composizioni oggetto di sperimentazione e cioè 50/50; 60/40; 70/30; 80/20.

La miscela 60/40, essendo quella che meglio rappresenta il biogas è stata ripetuta numerose volte ed è stata scelta come composizione di riferimento per tutte le prove successive. I grafici di seguito, da Figura 11 a Figura 16, riportano i dati raccolti da tutti i test di formazione e dissociazione. Essi contengono profili di temperatura e pressione durante la formazione e la dissociazione, le frecce indicano gli assi a cui le curve corrispondono. In ogni grafico è possibile evidenziare la formazione dell'idrato associata ad un repentino calo della pressione e corrispondente aumento della temperatura dovuto al rilascio del calore di formazione dell'idrato. Da queste prove è stato possibile ricavare molti dati importanti, con esse infatti si possono costruire i grafici P/T risalendo quindi alla curva di equilibrio per ogni miscela. Un confronto tra le curve di equilibrio ottenute e i modelli teorici permette innanzitutto di validare la bontà del metodo e poi di evidenziare eventuali comportamenti inattesi.

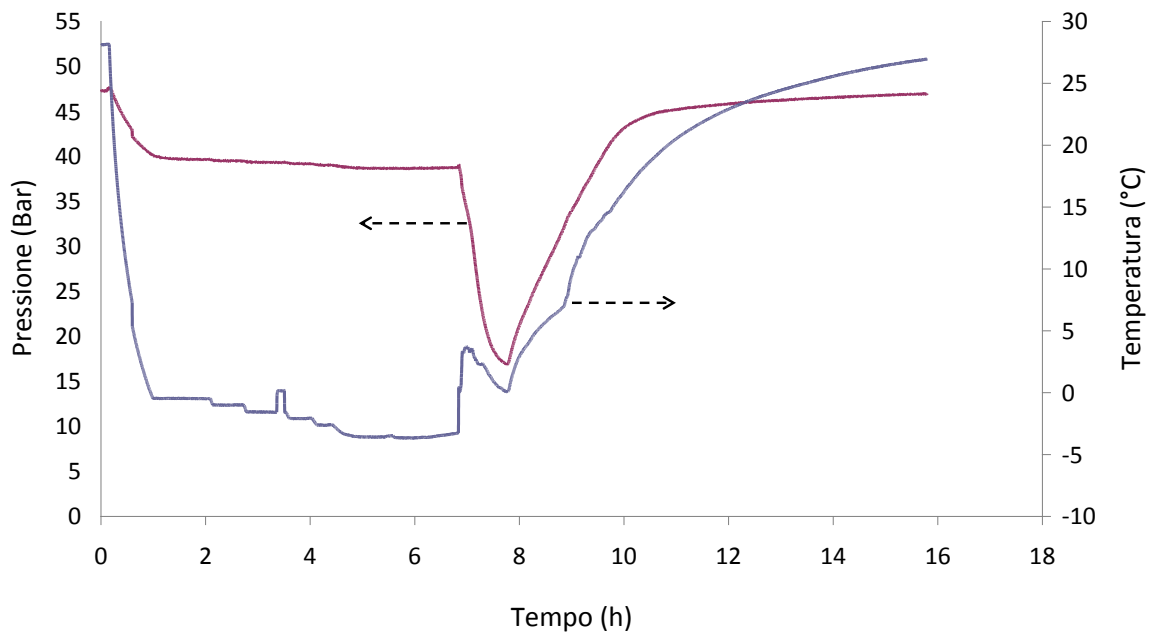


Figura 11. Test di formazione e dissociazione della miscela CH₄/CO₂ 50/50 alla pressione di 50 bar

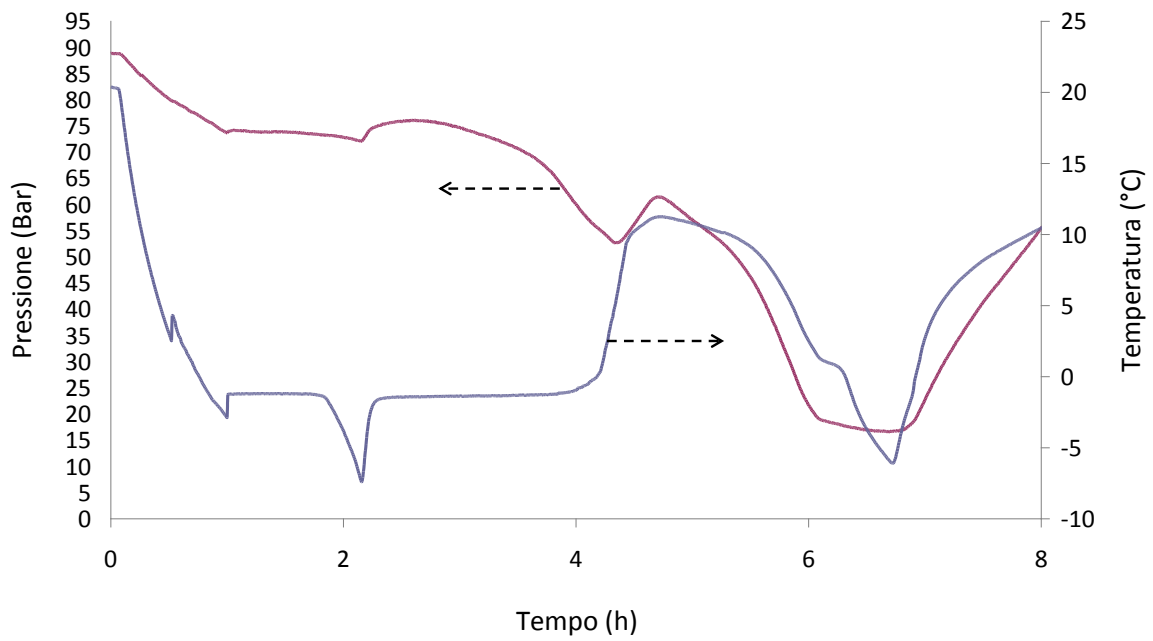


Figura 12. Test di formazione e dissociazione della miscela CH₄/CO₂ 50/50 alla pressione di 80 bar

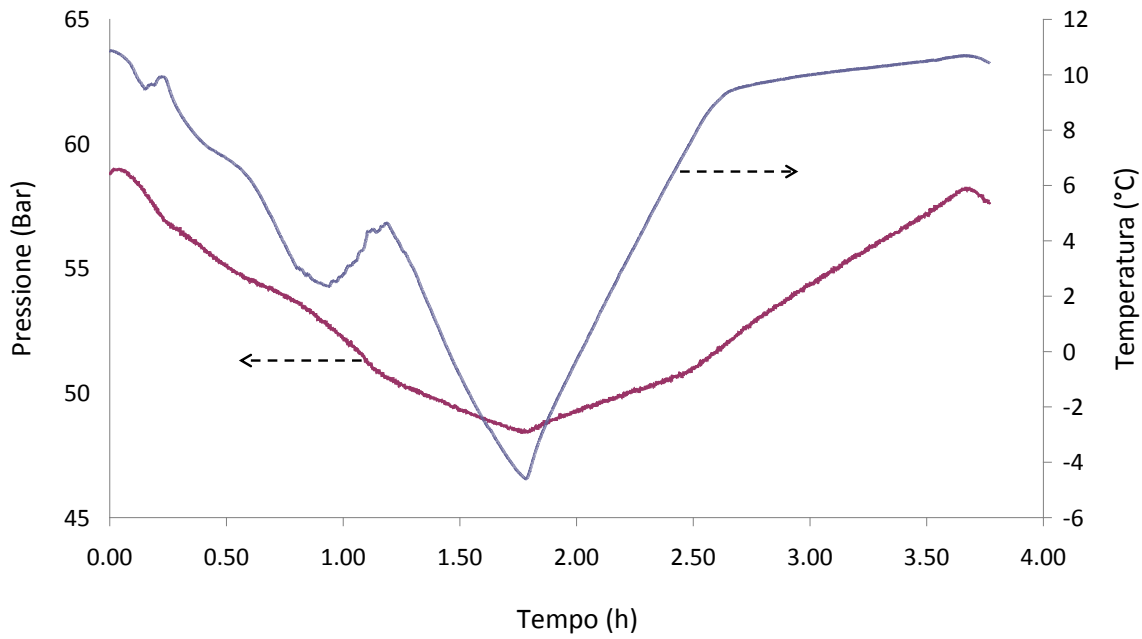


Figura 13. Test di formazione e dissociazione della miscela CH₄/CO₂ 60/40 alla pressione di 60 bar

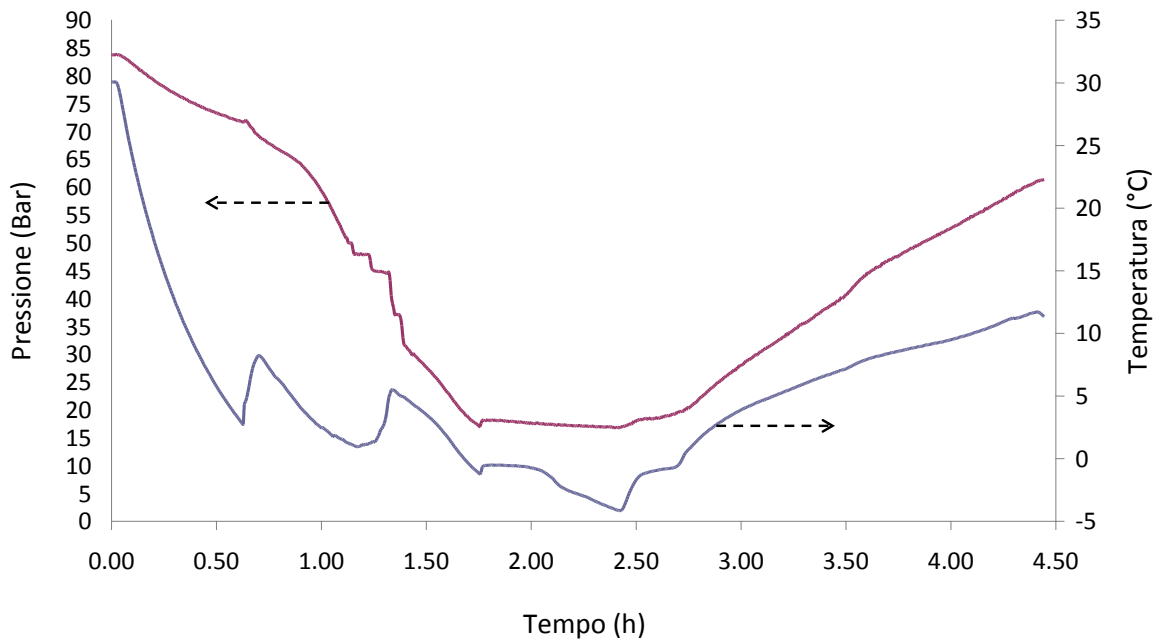


Figura 14. Test di formazione e dissociazione della miscela CH₄/CO₂ 60/40 alla pressione di 80 bar

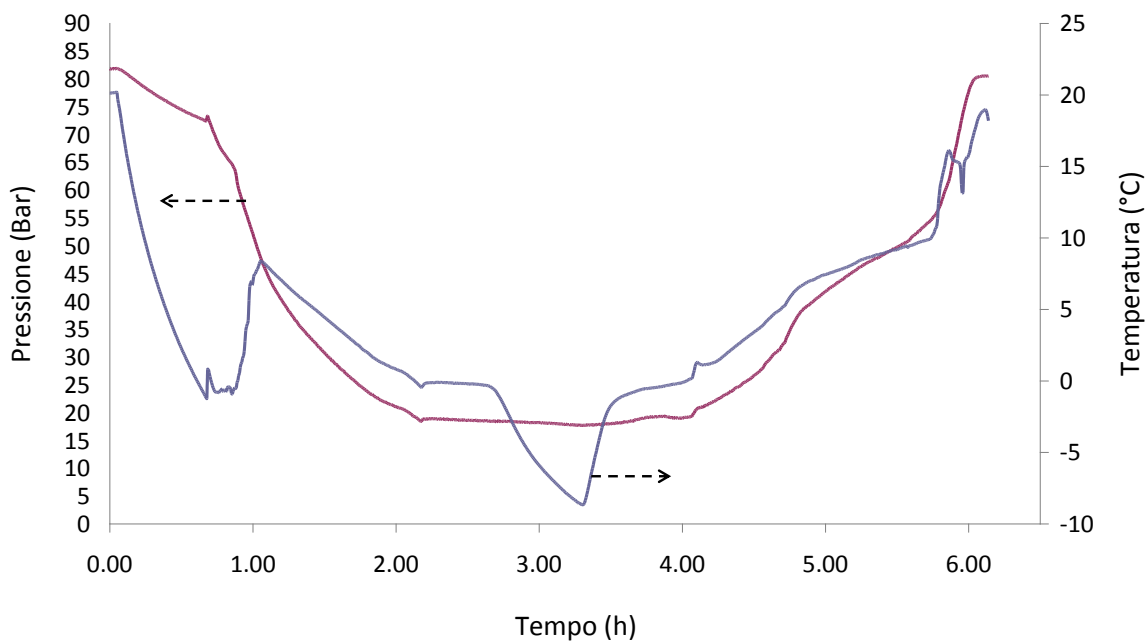


Figura 15. Test di formazione e dissociazione della miscela CH₄/CO₂ 70/30 alla pressione di 80 bar

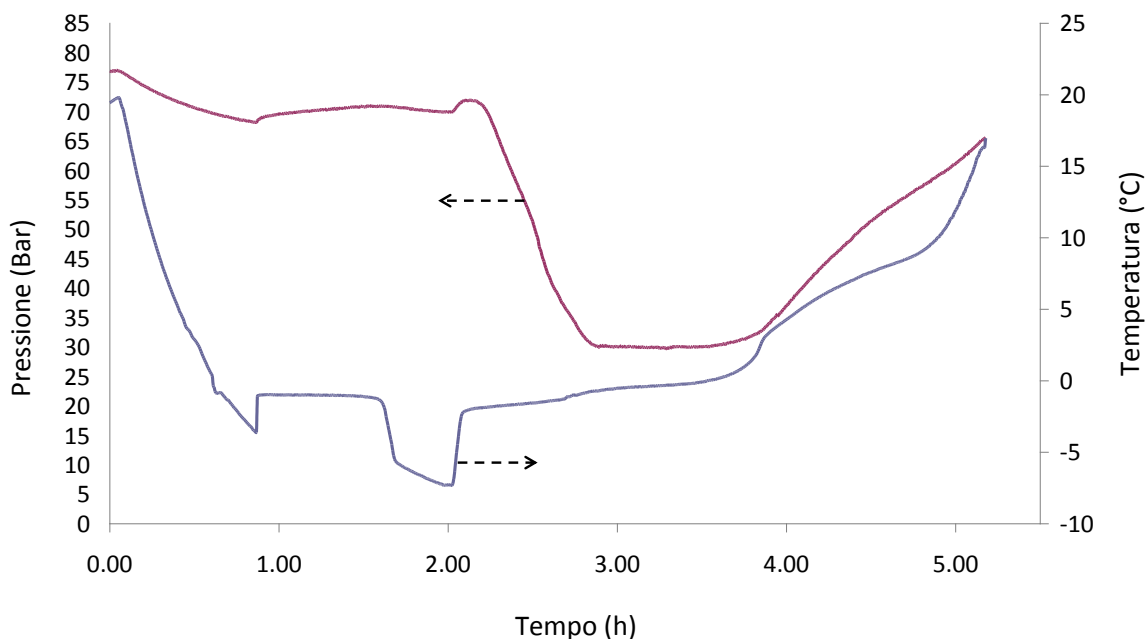


Figura 16. Test di formazione e dissociazione della miscela CH₄/CO₂ 80/20 alla pressione di 80 bar

I grafici da Figura 17 a Figura 20 riportano le curve di equilibrio ricavate dalla sperimentazione eseguita, messe a confronto con i dati del modello teorico per ogni miscela. Durante la sperimentazione è stato osservato che le curve che differiscono maggiormente dal modello teorico sono quelle realizzate con cicli rapidi di formazione e dissociazione, come ad esempio le curve di Figura 17 e Figura 20.

I cicli di formazione e dissociazione realizzati invece con l’algoritmo di variazione della temperatura a potenza costante fittano egregiamente il modello teorico come ad esempio le curve di Figura 18. Il modello teorico è stato calcolato sulla composizione media della fase idrato determinata con il metodo di seguito descritto e riportata in Tabella 2.

Tuttavia per validare al meglio l'apparecchiatura ed il metodo si sono eseguiti test di formazione anche dei singoli componenti della miscela scegliendo come pressioni di riferimento le loro pressioni parziali nella miscela 60/40, quindi 32 bar per la CO₂ e 48 bar per il CH₄. I grafici di Figura 21 e Figura 23 riportano un esempio di formazione e dissociazione rispettivamente per CO₂ e CH₄ mentre i grafici di Figura 22 e Figura 24 riportano rispettivamente le curve di equilibrio ricavate rispettivamente per CO₂ e CH₄ a confronto con i rispettivi modelli teorici.

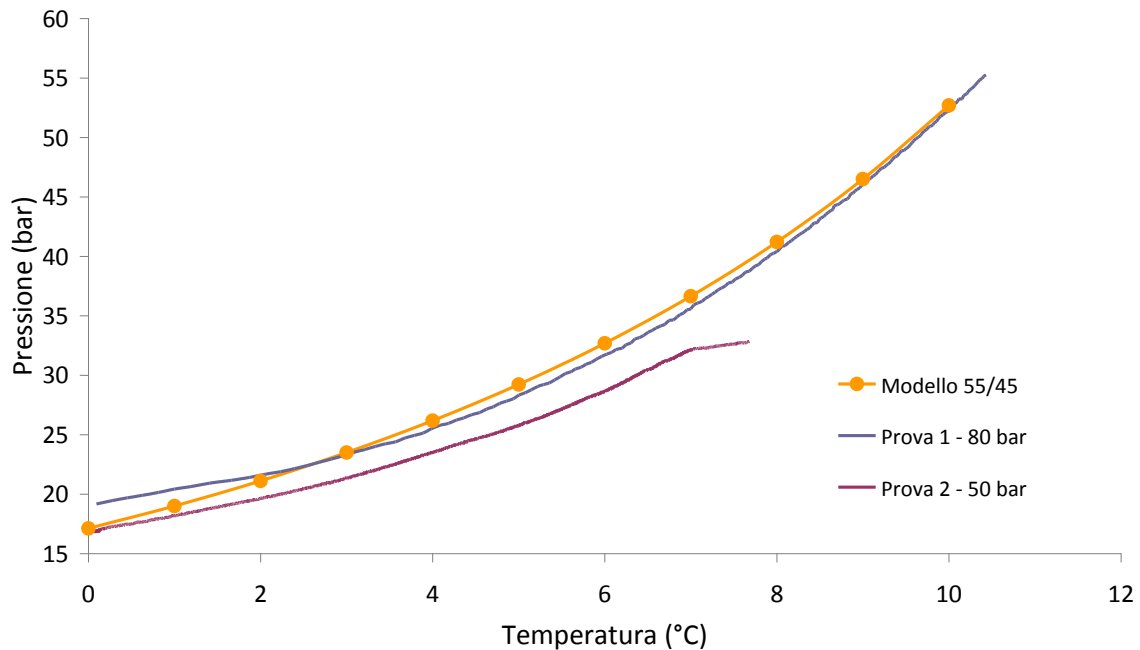


Figura 17. Curve di equilibrio di fase per la miscela CH₄/CO₂ 50/50 messe a confronto con il modello teorico per questa miscela

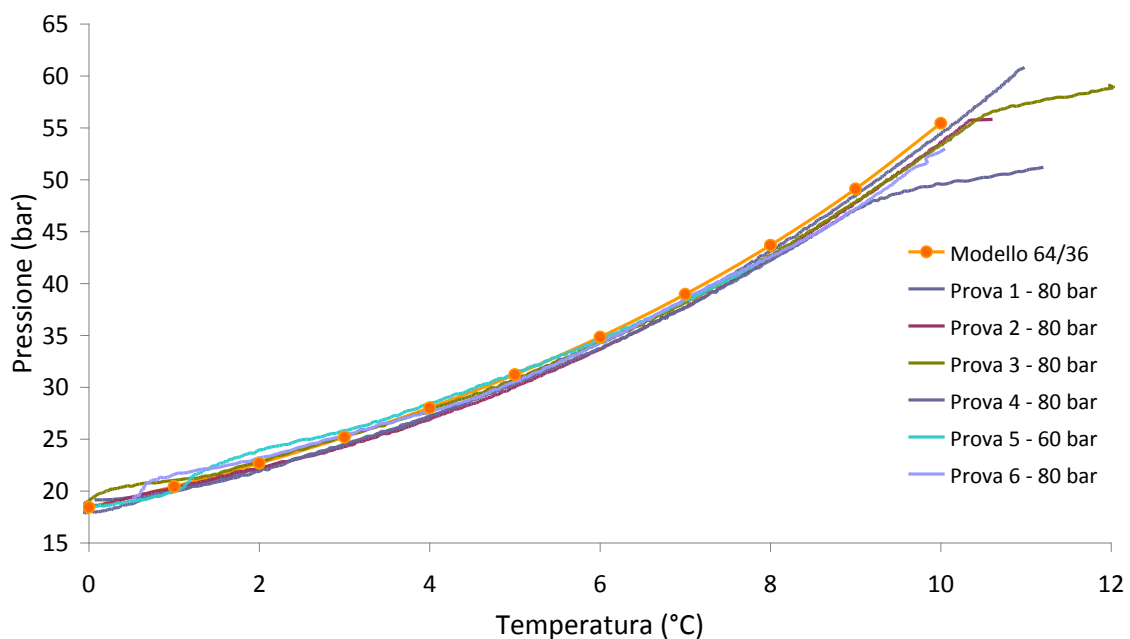


Figura 18 Curve di equilibrio di fase per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 messe a confronto con il modello teorico per questa miscela

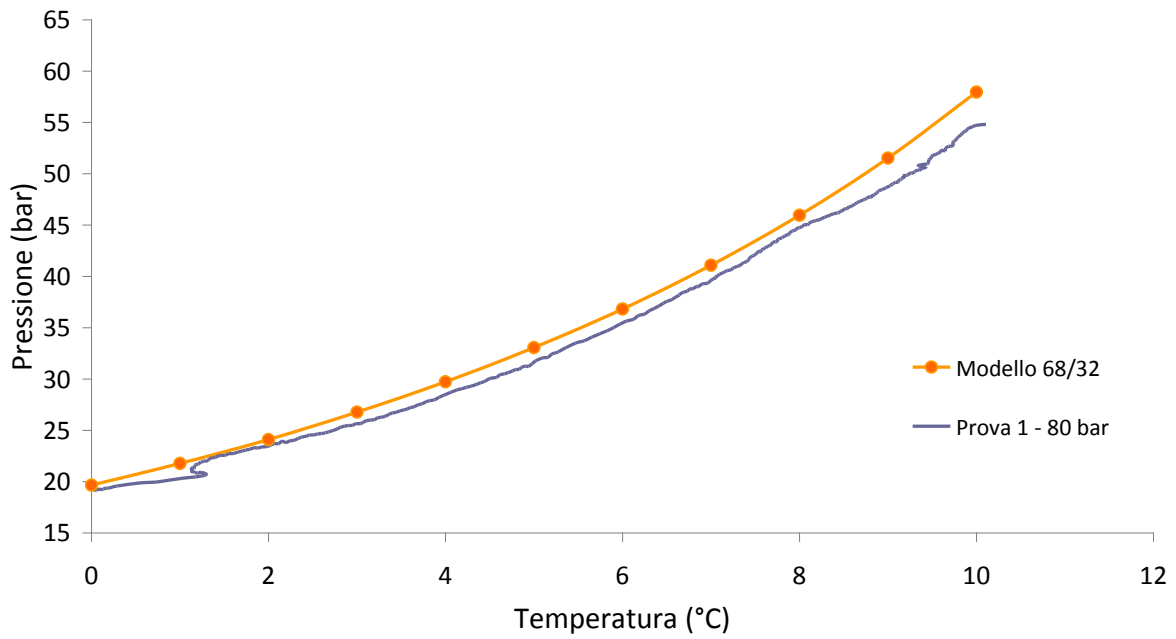


Figura 19. Curve di equilibrio di fase per la miscela CH₄/CO₂ 70/30 messe a confronto con il modello teorico per questa miscela

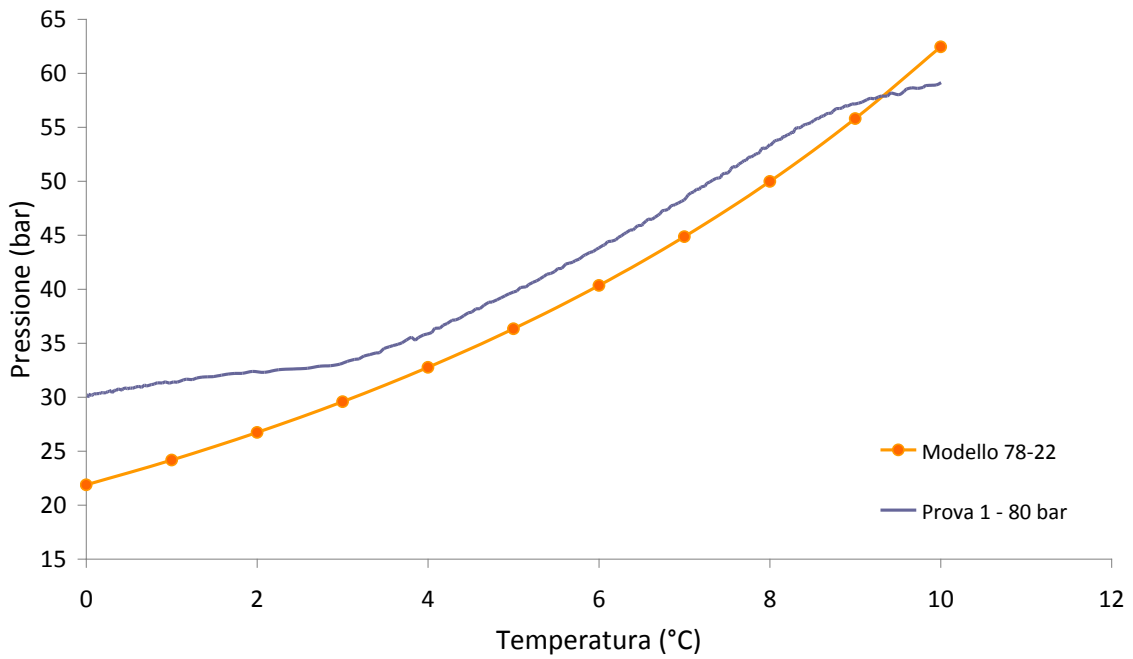


Figura 20. Curve di equilibrio di fase per la miscela CH₄/CO₂ 80/20 messe a confronto con il modello teorico per questa miscela

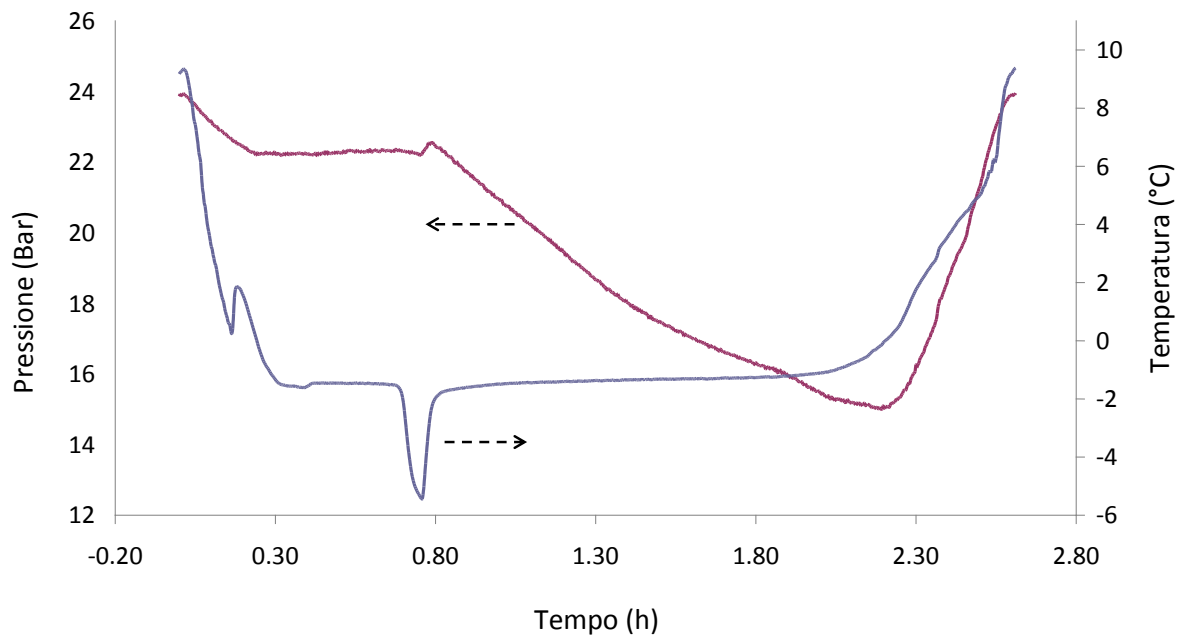


Figura 21. Test di formazione e dissociazione della CO₂ alla pressione 32 bar corrispondente alla pressione parziale della CO₂ nella miscela 60/40.

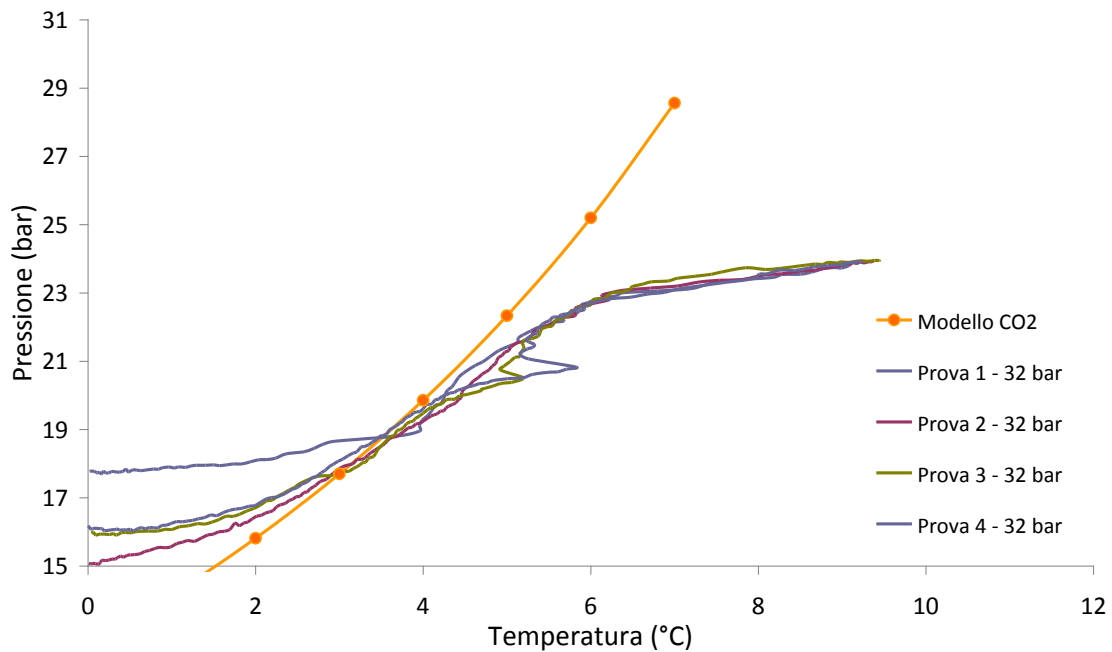


Figura 22. Curve di equilibrio di fase per la CO₂ pura messe a confronto con il modello teorico

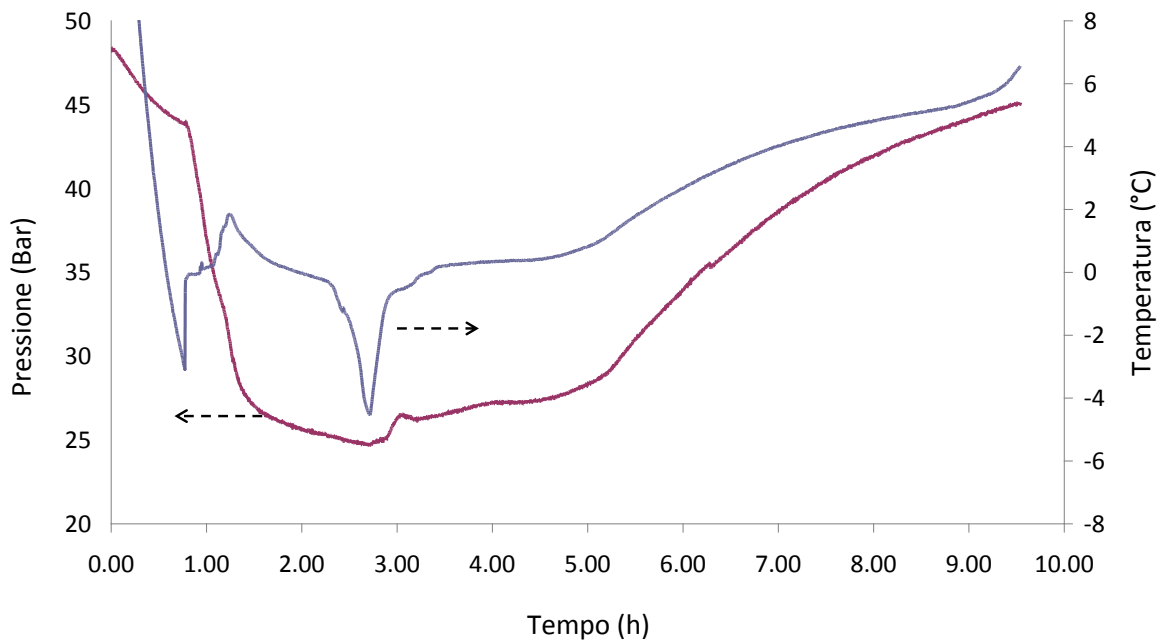


Figura 23. Test di formazione e dissociazione del CH₄ alla pressione 48 bar corrispondente alla pressione parziale del CH₄ nella miscela 60/40

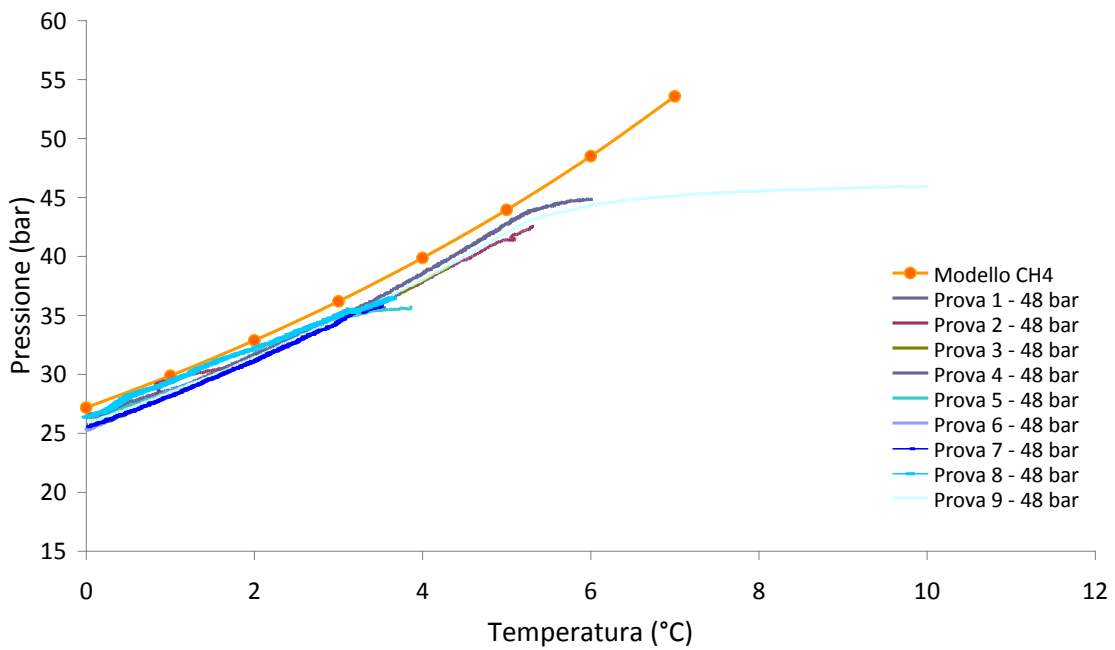


Figura 24. Curve di equilibrio di fase per il CH₄ puro messe a confronto con il modello teorico

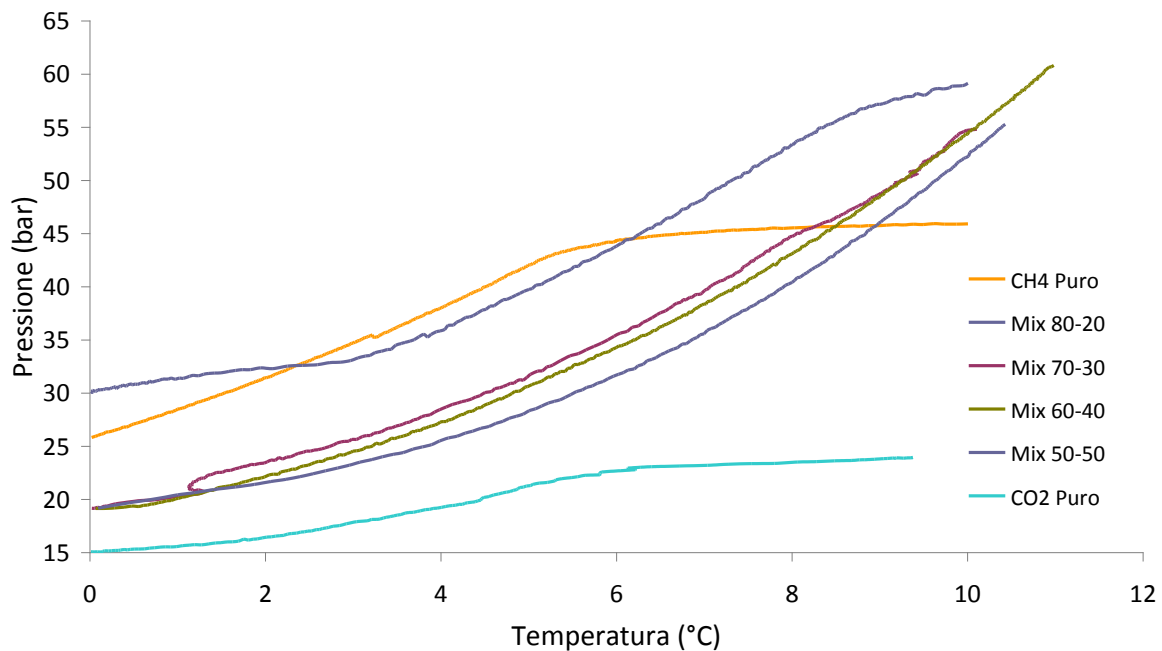


Figura 25. Grafico riassuntivo di tutti gli equilibri di fase ricavati dalle sperimentazioni messi a confronto anche con gli equilibri ricavati per i componenti puri della miscela CH₄/CO₂

Tutti i test di formazione e dissociazione sono stati eseguiti con una soluzione acquosa condizionata con SDS ad una concentrazione di 300ppm. L'effetto dell' SDS riscontrato è quello di una considerevole accelerazione della cinetica di formazione, come ampiamente descritto in letteratura. In parallelo è stato testato anche il LABSA. La struttura molecolare dei due tensioattivi è riportata in Figura 3. I grafici di Figura 14 e Figura 26 riportano un confronto rispettivamente tra la formazione con l'uso del SDS e del LABSA. L'uso dei 2 tensioattivi è anche servito a valutare l'influenza del pH, l' SDS essendo un sale sodico conferisce alla soluzione un pH di 6,67 vicino alla neutralità, mentre il LABSA, avendo una funzionalità acida nel gruppo di testa conferisce alla soluzione acida con un pH di 3,15. Entrambe i condizionanti, essendo comunque specie ioniche in soluzione, potrebbero in principio avere un effetto di inibizione termodinamica della formazione di idrati, come qualsiasi altro sale in soluzione. Tuttavia i condizionanti sono stati utilizzati a concentrazioni di 300 ppm, una concentrazione non sufficiente ad evidenziare apprezzabile effetti termodinamici, come evidenziato dal modello riportato nel grafico di Figura 2 ottenuto per concentrazioni di soluti ionici di 368 ppm.

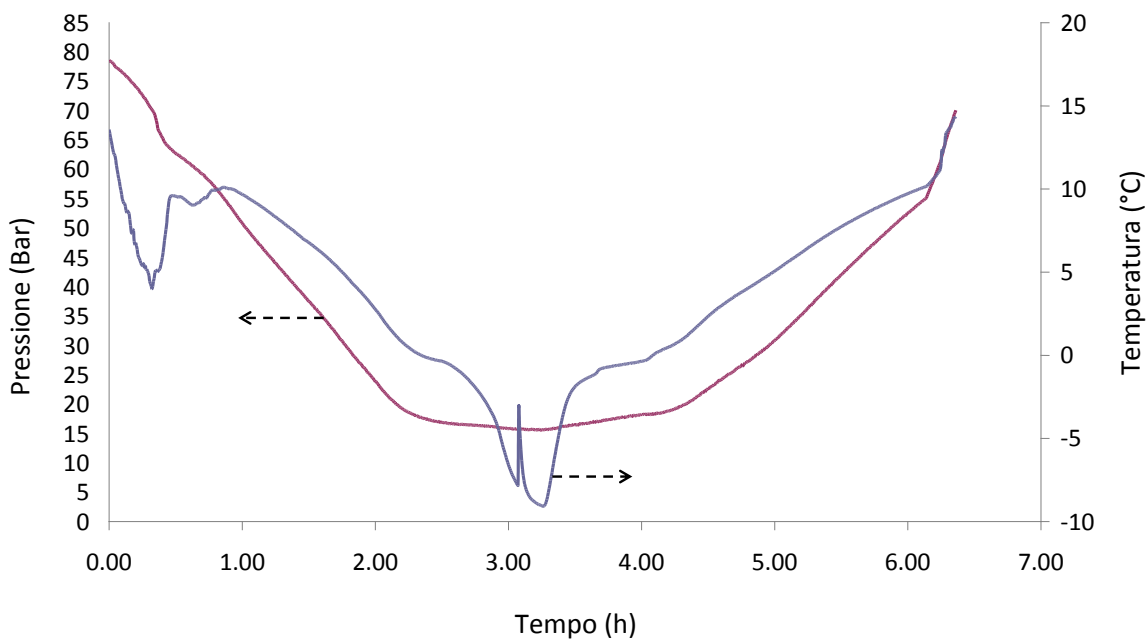


Figura 26. Test di formazione e dissociazione per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 utilizzando il LABSA come condizionante cinetico al posto dell’SDS

Oltre ai condizionanti cinetici come SDS e LABSA è stato anche testato un classico condizionante Termodinamico il THF. Il grafico di Figura 27 riporta un test di formazione e dissociazione di una soluzione acquosa di THF 20%v sottoposta a pressione di una miscela CH₄/CO₂ 60/40 alla pressione di 80bar. L’effetto del THF come condizionante termodinamico è quello di stabilizzare il sistema, quindi di shiftare la curva di equilibrio verso temperature più alte. Il grafico di Figura 28 riporta la curva di equilibrio THF-Mix CH₄/CO₂ 60/40 a confronto con la curva di equilibrio per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 non condizionata.

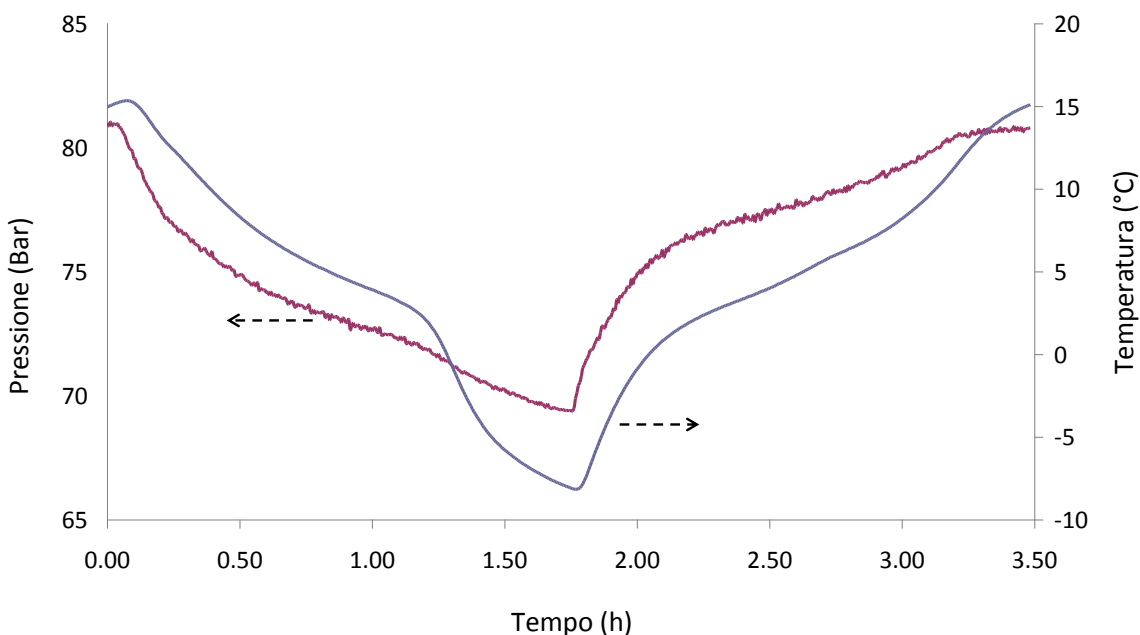


Figura 27. Test di formazione e dissociazione per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 utilizzando il THF come condizionante termodinamico

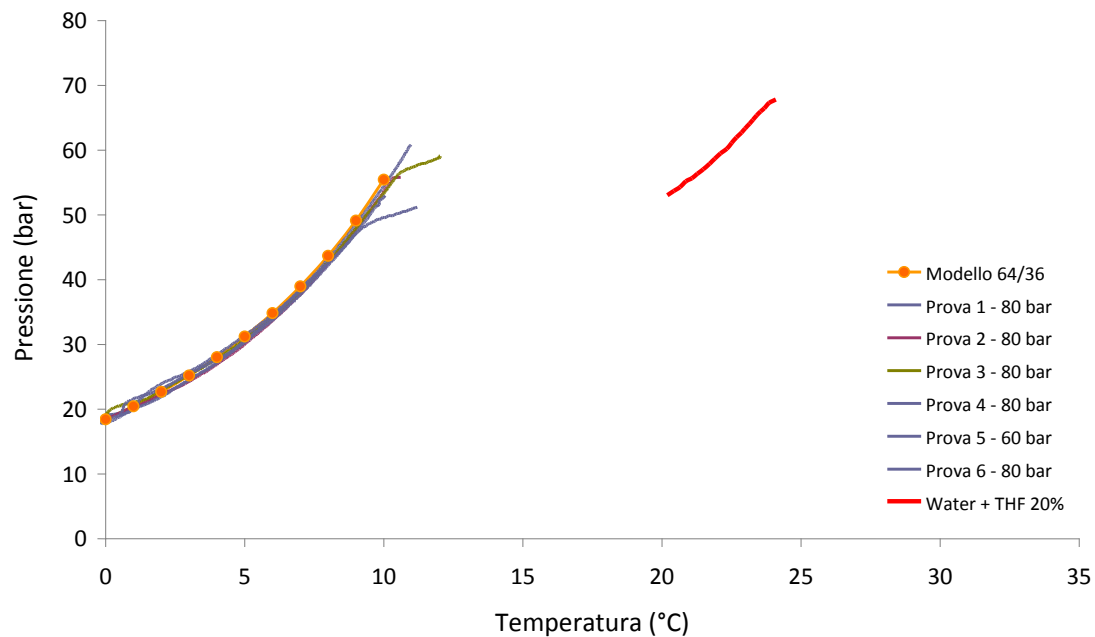


Figura 28. Curva di equilibrio (in rosso) della miscela CH₄/CO₂ 60/40 con THF 20% come condizionante termodinamico, a confronto con le curve di equilibrio per la miscela 60/40 senza THF. Notare come lo shift della curva del sistema con THF verso T più elevate indichi un sensibile effetto stabilizzante del sistema

Uno dei parametri più indicativi della cinetica di formazione dei gas idrati, è il subcooling, ossia il sottoraffreddamento necessario all’inizio della formazione dell’idrato, come riportato nel grafico esplicativo P/T di Figura 7. La

Tabella 1 riporta un confronto tra i vari valori di subcooling registrati sia al variare della composizione che al variare della pressione. Interessante notare come, a parità di pressione, il subcooling diminuisca con l’aumentare della pressione parziale del CH₄ e la conseguente diminuzione della pressione parziale della CO₂. Non si osservano invece particolari andamenti al variare della pressione totale di sperimentazione per la stessa composizione.

Tabella 1. Comparazione tra i valori di subcooling al variare della composizione e della pressione di sperimentazione

Mix	Pressione	Temperatura	Pressione	T Equilibrio	Subcooling
Composizione %	Totale bar	Inizio Formazione °C	Inizio Formazione bar	Inizio Formazione °C	°T
50/50	50	-5	38	7.7	12.7
50/50	80	-2.6	75	13.1	15.7
60/40	60	-4.5	50	9.6	14.1
60/40	80	-2.5	70	12.4	14.9
70/30	80	-1	73	12.4	13.4
80/20	80	-1	69	11.4	12.4

2.2.1.2 Cicli di Formazione e Dissociazione

Al fine di valutare la riproducibilità dei risultati ottenuti dai singoli test di formazione e dissociazione si sono eseguiti per la miscela 60/40 numerosi cicli di formazione e dissociazione. Questo è stato possibile grazie alla versatilità dell'apparecchiatura messa a punto dalla RDPower che permette un ampio livello di automazione e programmazione. Lo scopo dell'esecuzione di cicli multipli è stato duplice, in primo luogo quello di verificare la ripetibilità del sistema eseguendo cicli tra le temperature di -4°C e $+30^{\circ}\text{C}$, questo porta ad una completa dissociazione del sistema idrato per far sì che ogni formazione riparta dalle stesse condizioni iniziali. Il grafico di Figura 29 riporta i dati relativi ai cicli ripetuti per il sistema 60/40 a 80 bar, mentre il grafico di Figura 10 riporta l'elaborazione sul diagramma P/T dove si osserva una buona riproducibilità del sistema.

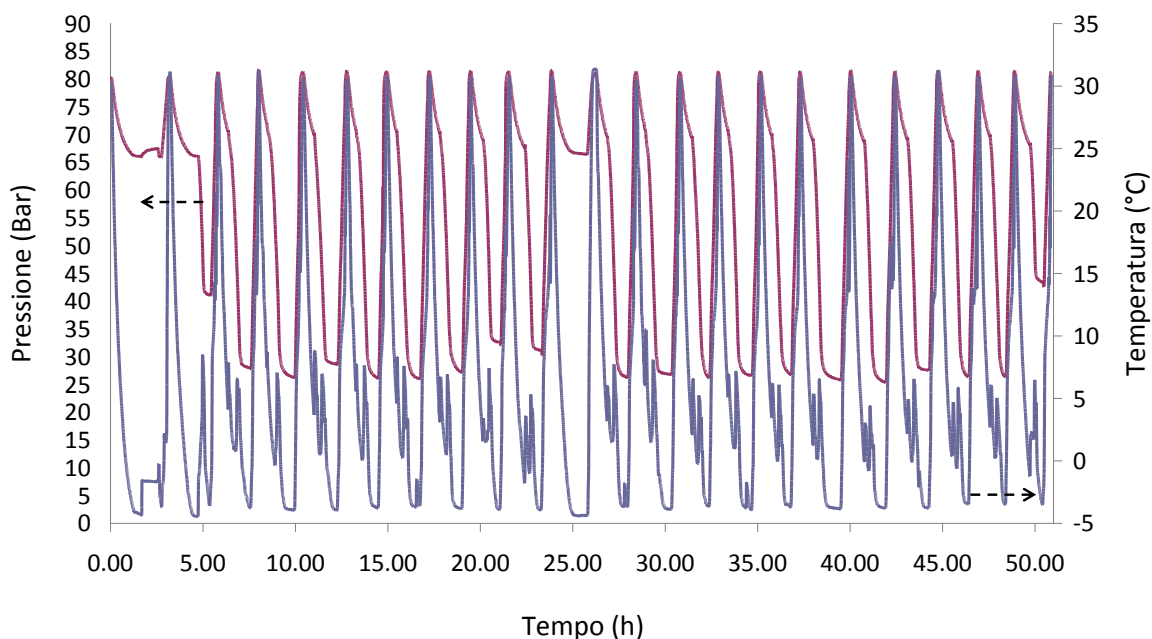


Figura 29. Test di formazioni e dissociazioni multiple tra -5°C e $+30^{\circ}\text{C}$ fino a dissociazione completa dell'idrato

Ulteriori cicli di formazione e dissociazione sono stati invece eseguiti per valutare eventuali fenomeni di arricchimento nella fase idrato di una delle due componenti della miscela. In questo caso si sono eseguiti cicli fino a parziale dissociazione della fase idrato tra -5°C e $+10,5^{\circ}\text{C}$. Il grafico di Figura 30 riporta l'esperimento eseguito con cicli di dissociazione incompleta. Si osserva nei primi 3 cicli un aumento della quantità di gas intrappolato, evidente dalla progressiva discesa di pressione. Nei primi 7 cicli invece si evidenzia la riconversione dell'acqua interstiziale non completamente convertita in idrato. L'evidenza di questa riconversione è nei picchi presenti sulla curva delle temperature che si osservano nella zona bassa delle oscillazioni di temperatura. Questi picchi sono relativi alla presenza di acqua non convertita in idrato mista alla fase solida di idrato, perciò detta acqua interstiziale. Quando la temperatura scende al di sotto dei 0°C questa acqua congela rilasciando il calore di formazione del ghiaccio e dando origine al picco di temperatura che si osserva. La scomparsa di questi picchi nei cicli successivi al 7° è indice del fatto che tutta l'acqua è stata convertita in idrato.

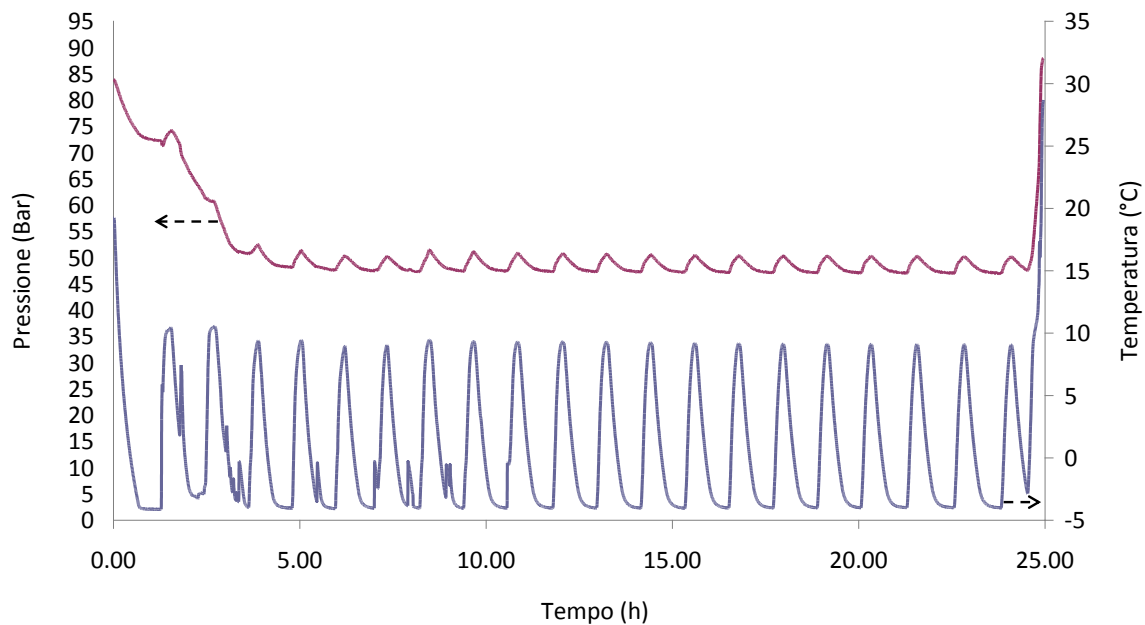


Figura 30. Test di formazione e dissociazione multipla tra -5 °C e 10,5 °C con dissociazione incompleta dell'idrato

2.2.1.3 Analisi della miscela gassosa

Dopo una prima fase di screening sui comportamenti termodinamici e cinetici della miscela gassosa CH₄/CO₂ in formazione di gas idrati, screening che ha permesso di individuare le migliori condizioni operative di sperimentazione, si è passati ad analizzare la composizione gassosa risultante dalla formazione degli idrati della miscela. Per ogni composizione oggetto di esame si è determinata la reale composizione iniziale inserita in autoclave, che come detto poteva differire da quella nominale realizzata con il caricamento basato sul rapporto di pressioni a causa della non idealità del gas e di fenomeni di solubilità degli stessi in acqua. I grafici da

Figura 32 a

Figura 37 riportano la determinazione mediante spettrofotometria IR della composizione delle miscela 50/50; 60/40; 70/30; 80/20. Per tutte le miscele si è indotta la formazione di idrato alla pressione totale di 80bar, a formazione completata rimane una "Fase Gas", ossia il gas rimasto in autoclave non catturato dall'idrato, che avrà una determinata composizione diversa dalla composizione di partenza. Nella "Fase Idrato", invece, sarà stato intrappolato un gas con una composizione diversa sia dal mix di partenza che dalla Fase Gas. Per determinare la composizione della Fase Gas e del gas contenuto nella Fase Idrato, una volta terminata la formazione, si sottoraffredda il sistema fino a -6 °C, si collega il dispositivo di analisi all'autoclave e si spilla il gas della Fase Gas che viene analizzato per primo. Stadio di depressurizzazione riportato in Figura 31. Una volta scaricata tutta la pressione rimanente della Fase Gas, e determinata la sua composizione, si procede ad un graduale riscaldamento della Fase Idrato fino alla temperatura di 0 °C a pressione ambiente. In questo modo l'idrato dissocia rilasciando il gas in esso intrappolato che viene direttamente analizzato con il dispositivo IR. Quando il flusso in uscita si arresta l'idrato è convertito in ghiaccio rilasciando il suo contenuto gassoso, il successivo riscaldamento induce la fusione del ghiaccio. Vedasi Figura 31.

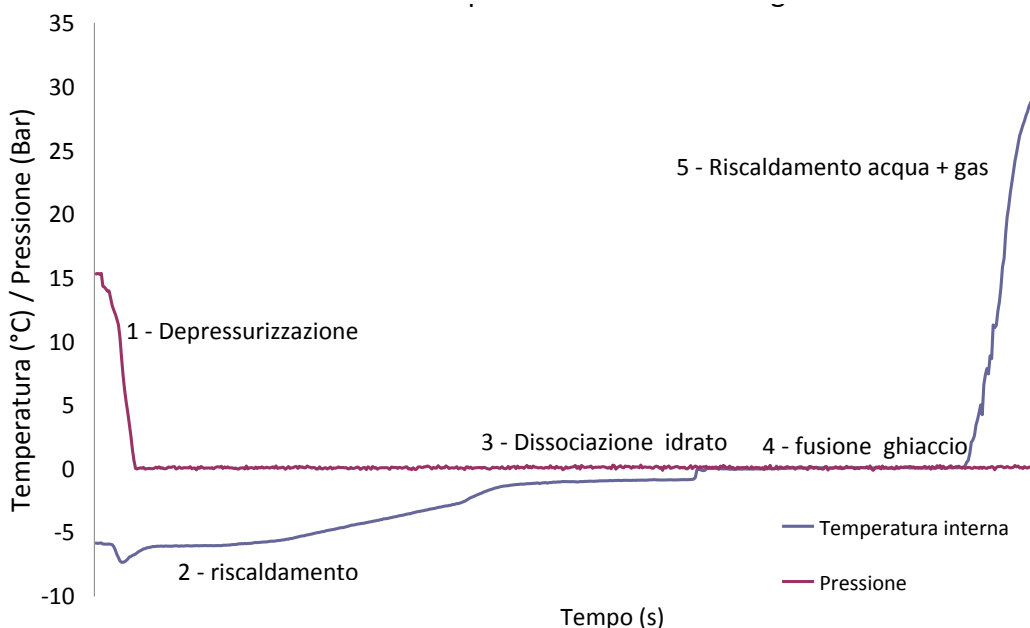


Figura 31. Esempio di procedura per l’analisi della composizione della fase gas e della fase idrato risultante dalla dissociazione

Come descritto, l’analizzatore IR è composto da 2 sensori di cui il primo rileva il CH₄ con range 0-100% ed il secondo rileva la CO₂ con un range 0-100%. Essendo la miscela costituita da solo CH₄ e CO₂ la somma dei valori rilevati dei due sensori deve essere 100%. I grafici da

Figura 32 a

Figura 37 riportano le composizioni delle Fasi Gas e Fasi Idrato per tutti i test eseguiti. In blu la percentuale del CH₄ in rosso quella della CO₂. lo spazio verde rappresenta la differenza tra il valore di %CO₂ e il valore di %CH₄ dovuto a piccole infiltrazioni di aria nelle fasi di flusso carente o assente. I valori di composizione del gas vengono registrati quando la regione verde tende a 0 ossia quando la somma %CO₂ + %CH₄ è circa 100% nei limiti di sensibilità dell’apparecchiatura. I grafici riportano indicati i valori della composizione della Fase Gas e della Fase Idrato, la linea tratteggiata indica la composizione reale del gas di partenza. Il grafico di

Figura 36 riporta l’analisi della sola Fase Gas dei test eseguiti con LABSA sempre per una miscela CH₄/CO₂ 60/40 a pressione di 80 bar, questo test è indicativo per l’effetto del pH sulla composizione. Il grafico di Figura 36 riporta invece l’analisi della sola Fase Gas per il test eseguito con THF come condizionante termodinamico, questo test è indicativo per l’effetto del THF sulla composizione finale della Fase Gas.

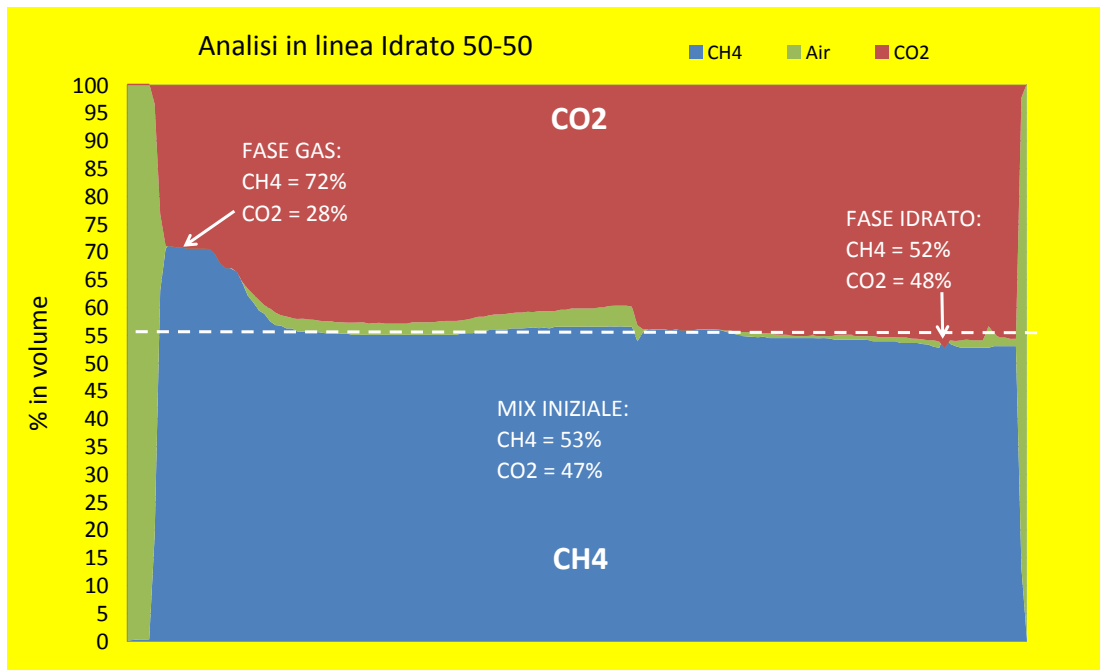


Figura 32. Analisi della composizione gassosa della miscela della fase gas e della fase idrato dopo formazione di idrato dalla miscela CH₄/CO₂ 50/50

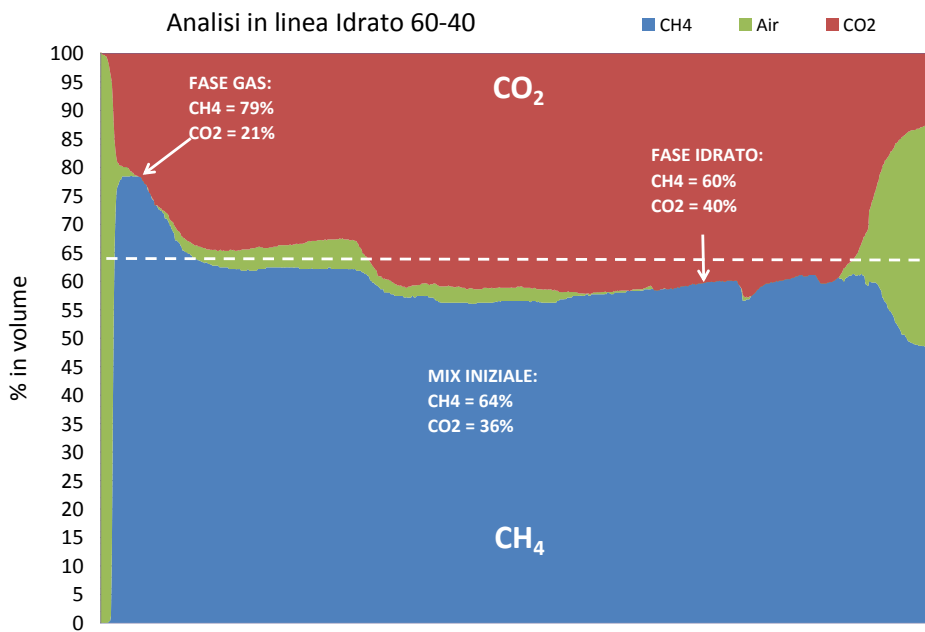


Figura 33. Analisi della composizione gassosa della miscela della fase gas e della fase idrato dopo formazione di idrato dalla miscela CH₄/CO₂ 60/40

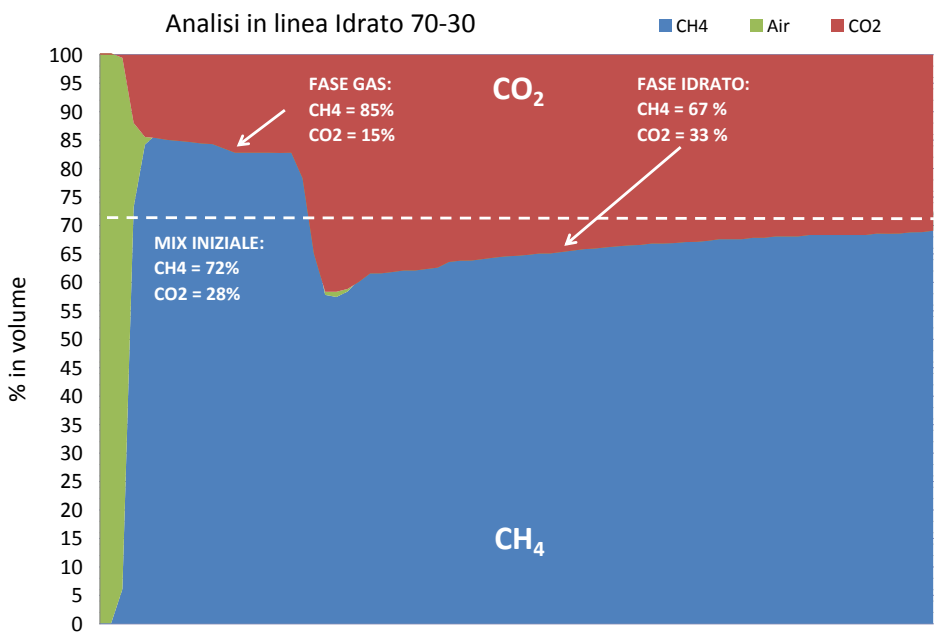


Figura 34. Analisi della composizione gassosa della miscela della fase gas e della fase idrato dopo formazione di idrato dalla miscela CH₄/CO₂ 70/30

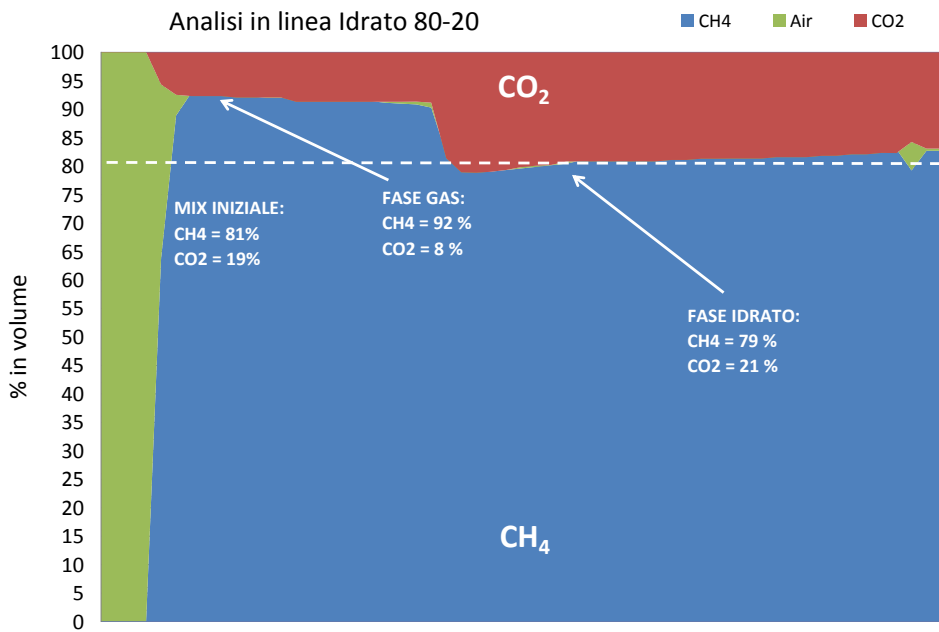


Figura 35. Analisi della composizione gassosa della miscela della fase gas e della fase idrato dopo formazione di idrato dalla miscela CH₄/CO₂ 80/20

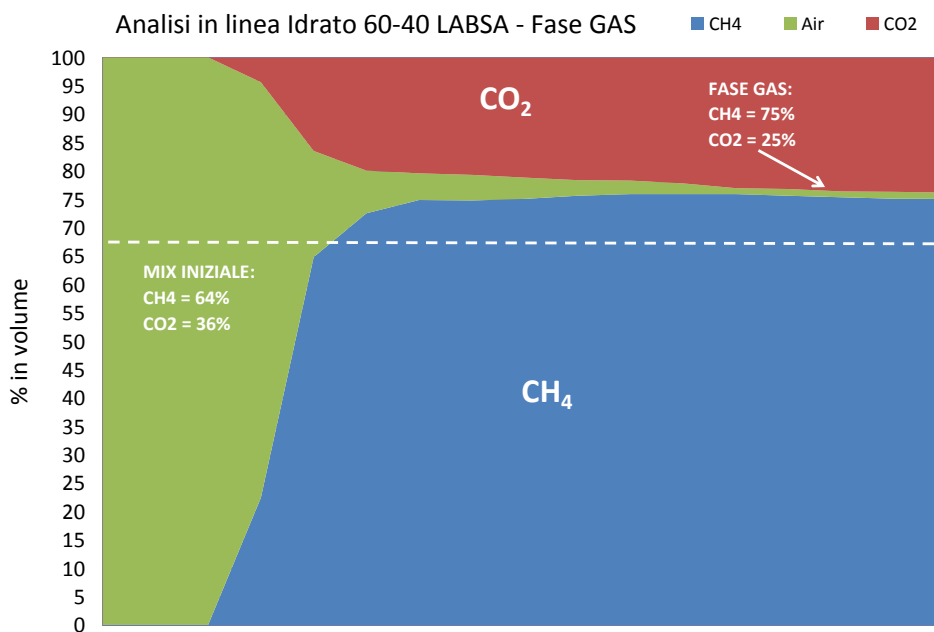


Figura 36. Analisi della composizione gassosa della miscela della fase gas e della fase idrato dopo formazione di idrato dalla miscela CH_4/CO_2 60/40 utilizzando LABSA come condizionante cinetico

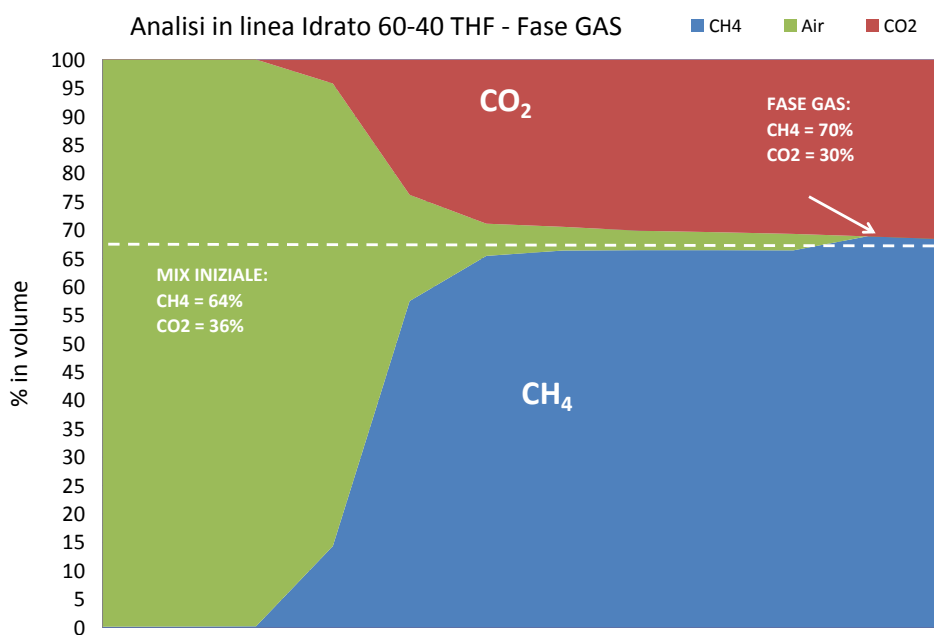


Figura 37. Analisi della composizione gassosa della miscela della fase gas e della fase idrato dopo formazione di idrato dalla miscela CH_4/CO_2 60/40 utilizzando THF come condizionante termodinamico

Tabella 2. Composizioni delle varie miscele gassose prima e dopo formazione di idrato con relative calcoli sull'arricchimento in CH₄ e rimozione di CO₂ sulla Fase Gas rimanente dopo formazione di idrato

Composizione di Partenza				Dopo Formazione Idrato				Risultato Purificazione		
Condizionante	Nominale		Reale		Fase Gas		Fase Idrato		Arricchimento CH ₄	Rimozione CO ₂
	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	%	%
SDS	50	50	53	47	72	28	52	48	136	40
SDS	60	40	64	36	79	21	60	40	123	42
SDS	70	30	72	28	85	15	67	33	118	46
SDS	80	20	81	19	92	8	79	21	114	58
LABSA	60	40	64	36	75	25	-	-	117	31
THF	60	40	64	36	70	30	-	-	109	17
76h @ -27°C; 1bar	60	40	64	36	81	19	58	42	127	47

2.2.1.4 Esperimenti in Self Preservation

Per studiare il fenomeno della self preservation è necessario sottoraffreddare il sistema dopo il completamento della fase di formazione dell'idrato. Come noto in letteratura per il CH₄, già alla temperatura di -5 °C il fenomeno della self preservation si manifesta in maniera marcata. Tutte le dissociazioni per l'analisi dei gas sono state eseguite in regime di self preservation per il CH₄ ed in tutte si riscontra effettivamente che nelle prime fase di dissociazione della Fase Idrato la miscela è più ricca di CO₂ di quanto non sia verso la fine della dissociazione, come evidente dai grafici dalla

Figura 32 alla

Figura 37. È stata anche eseguita una prova di conservazione dell'idrato della miscela sottoraffreddato a pressione ambiente. Un campione di idrato della miscela 60/40 è stato conservato a -27 °C per 76 ore. Dopo conservazione a -27 °C si è indotta la dissociazione e analizzata la miscela di gas risultante. La miscela è risultata meno ricca in CH₄ e più ricca in CO₂ rispetto alla composizione di un idrato della stessa miscela non conservato. I grafici di Figura 38 e Figura 39 riportano i risultati delle analisi del campione conservato a -27 °C, rispettivamente della Fase Gas, determinata prima della conservazione a -27 °C, e della Fase Idrato, dopo conservazione.

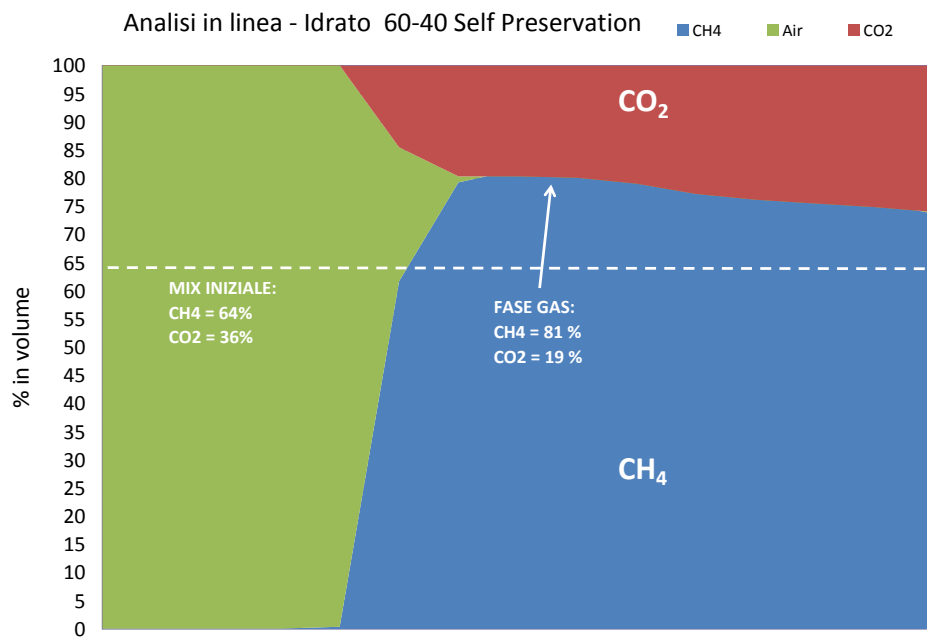


Figura 38. Analisi della Fase Gas del campione di idrato per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 che poi sarà conservato a -27 °C e 1 bar per 76 h. La composizione della Fase Gas replica quanto già osservato per la miscela CH₄/CO₂ 60/40

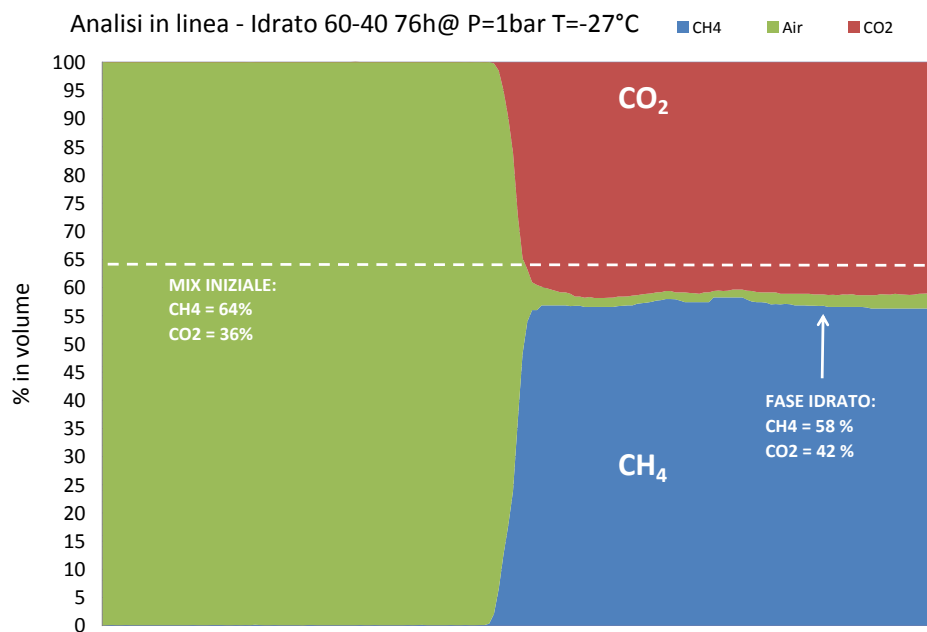


Figura 39. Analisi della composizione della Fase Idrato del campione di idrato della miscela CH₄/CO₂ 60/40 dopo conservazione per 76 h a -27 °C e 1 bar

2.3 Risultati e Discussione

2.3.1.1 Discussione sugli Effetti Termodinamici

Dall'indagine effettuata nel presente lavoro si è potuto caratterizzare, anche se in forma preliminare, il comportamento termodinamico della miscela CH_4/CO_2 sottoposta a formazione di gas idrati. Dai vari test eseguiti si sono ricavate le curve di equilibrio per le composizioni CH_4/CO_2 oggetto di investigazione cioè: 50/50; 60/40; 70/30; 80/20. Il grafico di Figura 25 riassume tutte le curve di equilibrio ricavate comprese quelle per i componenti puri CH_4 e CO_2 , tale grafico va confrontato con quello di Figura 2 che riporta invece tutte le curve di equilibrio predette dal modello termodinamico. In letteratura esistono evidenze che riportano dissociazioni dell'idrato misto di CH_4/CO_2 in maniera non omogenea^[Errore. Il segnalibro non è definito.], la CO_2 tende a liberarsi dalla fase idrato più facilmente del CH_4 .

Tale fenomeno è stato osservato anche nel presente lavoro ed è di seguito discusso. La caratterizzazione termodinamica del sistema CH_4/CO_2 in formazione di idrato è servita anche a verificare se questa anomalia di comportamento in dissociazione degli idrati misti di CH_4/CO_2 fosse dovuta a fenomeni cinetici o termodinamici. Nel caso in cui fosse dovuta a fenomeni termodinamici, la curva di equilibrio avrebbe dovuto mostrare un andamento anomalo, prevedibilmente di tipo sigmoideale, dovuto alla variazione della composizione dell'idrato durante la dissociazione. Tuttavia, nei limiti di accuratezza dei risultati preliminari ottenuti questo andamento non è stato osservato.

Lo studio è servito anche a valutare alcuni parametri importanti legati alla potenziale applicazione della tecnologia idrato per la purificazione del biogas. In primo luogo si è verificato che lo studio della miscela CH_4/CO_2 è un buon candidato per caratterizzare il comportamento della miscela del biogas, in quanto gli inquinanti gassosi in esso contenuti non influenzano il processo significativamente. In particolare la presenza dell' H_2S , che poteva svolgere un effetto di stabilizzazione termodinamica, non è tale da avere effetti significativi.

Dai modelli termodinamici, applicati alla miscela $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ con concentrazioni di H_2S di 1000 ppm, emerge che l' H_2S influenza in maniera non apprezzabile la termodinamica del sistema. Per avere effetti più apprezzabili dell' H_2S sarebbero necessarie concentrazioni dell'ordine dei 10000 ppm. Analogamente si è osservato che l'uso di acqua potabile per la formazione di idrato non influenza il sistema significativamente, la presenza di specie ioniche in soluzione fino a 368 ppm non influenza termodinamicamente il sistema, anche in questo caso sarebbero necessarie concentrazioni sensibilmente maggiori per evidenziare un effetto apprezzabile. L'effetto del pH è stato valutato mediante l'uso di condizionanti neutri o acidi, e sono stati eseguiti test a pH 6,67 e 3,15. Un pH acido avrebbe dovuto interferire sul sistema ostacolando il processo di solubilizzazione della CO_2 in acqua, tuttavia dai risultati ottenuti non si evidenziano variazioni del comportamento termodinamico del sistema al variare del pH nei range investigati.

In ultimo si è valutato l'effetto di un classico condizionante termodinamico come il THF noto per agire da stabilizzante nella formazione di idrati shiftando le curve di equilibrio verso temperature più alte. L'uso di THF in soluzione acquosa al 20% in volume ha confermato questo effetto, i risultati riportati in Figura 28 evidenziano come il THF effettivamente stabilizzi l'idrato della miscela CH_4/CO_2 60/40 con un aumento della temperatura di equilibrio di circa 20°C alla pressione di 50 bar.

2.3.1.2 Discussione sugli Effetti Cinetici

Come noto in letteratura la formazione di idrati della miscela CH_4/CO_2 è un processo con un forte controllo cinetico e dove la cinetica può effettivamente influenzare il processo in maniera molto pesante. Gli esperimenti eseguiti nel presente lavoro sono stati tutti eseguiti con soluzioni acquose condizionate da SDS, e i risultati ottenuti confermano la sua efficacia nell'accelerare significativamente i tempi di formazione. Questo ha reso possibile la raccolta di molti dati in un lasso di tempo relativamente breve per la sperimentazione. Va detto che la formazione di un idrato da acqua pura può impiegare anche diversi giorni per essere completata. Il dato più evidente delle anomalie dettate dalla cinetica del sistema è stato quello

del sottoraffreddamento o subcooling. È noto infatti che per iniziare la formazione di idrato è necessario forzare il sistema in una condizione metastabile con un certo grado di sottoraffreddamento rispetto alla temperatura di equilibrio per la quale ci si aspetta la formazione. Tuttavia mentre per il CH₄, come composto puro, può essere sufficiente un sottoraffreddamento di 2 o 3 °C, nel caso della miscela CH₄/CO₂ sono stati necessari sottoraffreddamenti molto importanti dell'ordine di 12 o 15 °C. Questo è evidenza del fatto di come il sistema CH₄/CO₂, nonostante la presenza dell'SDS sia soggetto ad una marcata azione di inibizione cinetica derivante da altri fattori. Approfondendo lo studio dell'andamento del subcooling al variare di alcuni parametri di processo come composizione e pressione, si veda

Tabella 1, è emerso come l'aumento della pressione di sperimentazione in realtà peggiori la situazione e come invece l'aumento della frazione molare di CH₄ nella miscela gassosa porti ad una diminuzione del subcooling facilitando la formazione. Questi due andamenti sono entrambi inattesi in quanto un aumento di pressione dovrebbe spingere il sistema in una condizione metastabile più estrema, mentre un aumento della frazione molare di CH₄ dovrebbe inibire la formazione essendo il CH₄ il componente della miscela che da origine ad idrati più instabili. Questi fenomeni lasciano spazio a 2 alle seguenti ipotesi. In primo luogo sembra essere il CH₄ il gas che nella miscela CH₄/CO₂ da inizio al processo di formazione dell'idrato (ipotesi avanzata anche la letteratura^[Errore. Il segnalibro non è definito.]). In secondo luogo, si può osservare che in base all'andamento del subcooling con la pressione e con la variazione della frazione molare, un aumento della pressione parziale della CO₂ porta ad un aumento del subcooling con conseguente inibizione del sistema.

Questo potrebbe essere connesso ad un qualche ruolo svolto dalla CO₂ disciolta in acqua, la cui quantità aumenta con l'aumentare della pressione parziale della CO₂ nel sistema. Tuttavia il test eseguito con LABSA ad un pH acido che avrebbe dovuto diminuire la solubilità della CO₂ in acqua ha dato gli stessi livelli di subcooling riscontrati per l'SDS sul sistema CH₄/CO₂ 60/40 a 80 bar. È bene comunque precisare che per una valutazione esatta del comportamento cinetico in formazione di idrati della miscela CH₄/CO₂ sono necessari un numero di test di gran lunga superiore a quelli eseguiti nel presente lavoro. Una più dettagliata caratterizzazione potrebbe quindi portare a conclusioni diverse da quelle qui riportate. Come anticipato non si sono riscontrati comportamenti cinetici distinti tra l' SDS ed il LABSA e quindi neanche al variare del pH da 6.67 a 3.15. Interessante invece l'andamento cinetico del test eseguito con THF, che pur stabilizzando termodinamicamente il sistema in modo significativo, mostra una cinetica di formazione abbastanza lenta.

2.3.1.3 Discussione sulla Self Preservation

Il sistema CH₄/CO₂ mostra delle anomalie anche nelle cinetiche di dissociazione, tutte le dissociazioni effettuate per eseguire l'analisi dei gas sono state eseguite a P=1 bar e T=-6°C ossia in condizioni di self preservation per il CH₄ in tutti i casi si è osservato che nella prime fasi di dissociazione la composizione del gas risulta più ricca in CO₂ piuttosto che in metano che invece dovrebbe essere il componente più instabile e quindi più facilmente rilasciato. Questo comportamento è stato anche osservato in letteratura^[Errore. Il segnalibro non è definito.]. Tuttavia, mentre in letteratura è riportato che un campione di idrato misto CH₄/CO₂ conservato in regime di self preservation perde principalmente la CO₂, nel test eseguito, di conservazione del campione per 76h a -27°C e 1bar, si è osservato un impoverimento di CH₄ nella fase idrato, come previsto dal comportamento termodinamico del sistema CH₄/CO₂. Dai risultati ottenuti quindi si può concludere che la CO₂ viene effettivamente rilasciata preferenzialmente al CH₄ nelle prime fasi del processo di dissociazione in self preservation, e questo potrebbe trovare spiegazione in un diverso comportamento tra CH₄ e CO₂ in riferimento al fenomeno della self preservation. Ad ogni modo, anche per investigare su questi aspetti cinetici sono necessari un numero di test maggiore.

2.3.1.4 Discussione sulla Separazione

In riferimento alla capacità di separazione della miscela CH_4/CO_2 lo studio effettuato ha dato ottimi risultati. I risultati riportati in Tabella 2 dimostrano come il grado di separazione sia significativo. Partendo dalla miscela CH_4/CO_2 60/40 con un solo stadio di separazione si arriva alla miscela 80/20 con un ulteriore stadio di formazione si riesce ad ottenere una miscela 92/8 che può già essere considerata un Biometano. Va detto che, per gli esperimenti eseguiti, la quantità di gas purificato è ancora relativamente bassa in relazione alla quantità di gas di partenza, si può dire che la frazione di gas purificato sia circa $\frac{1}{4}$ della quantità di gas di partenza. Tuttavia i risultati ottenuti sono molto interessanti. Per quanto riguarda l'effetto del pH e dei diversi condizionanti cinetici sulla separazione non si evidenziano sostanziali differenze, mentre l'uso del THF, pur stabilizzando il sistema termodinamicamente mostra capacità di separazione inferiori. Per quanto riguarda il THF va detto che in presenza dello stesso, la struttura cristallina dell'idrato misto passa dalla SI alla SII, con tipologia e dimensione delle cavità cristalline distinte. Quindi mentre nella SI ci sono delle cavità più larghe che possono essere occupate principalmente dalla CO_2 , nell'idrato di THF lo stesso occupa tutte le cavità più grandi lasciando libere solo le piccole e dove la competitività per l'occupazione tra CH_4 e CO_2 è sicuramente maggiore.

2.3.1.5 Ulteriori Sviluppi

Dallo screening sperimentale eseguito emerge come la purificazione del biogas mediante formazione di gas idrati sia una via percorribile. Dai risultati ottenuti emerge come con soli 2 stadi di separazione si possa ottenere una frazione del gas iniziale con una concentrazione CH_4/CO_2 92/8 partendo da una composizione iniziale di 60/40. Va precisato che il numero di test eseguiti, contenuto per motivi pratici di tempi, è sufficiente solo per una caratterizzazione preliminare del sistema. Ulteriori test sono necessari per confermare e raffinare i risultati ottenuti, in particolare è importante analizzare meglio la cinetica di formazione e dissociazione degli idrati di CH_4/CO_2 per verificare se è possibile migliorare ulteriormente la capacità di separazione sfruttando le anomalie cinetiche riscontrate. Per meglio caratterizzare il sistema può essere interessante sviluppare uno speciale sensore IR capace di lavorare in pressione al fine di determinare la composizione del gas direttamente nell'autoclave proprio mentre l'idrato si forma e di dissocia in condizioni di P e T di equilibrio. Un più ampio screening di condizionati cinetici e termodinamici possono essere testati al fine di migliorare le condizioni operative del sistema allo scopo di ridurre pertanto le pressioni necessarie alla formazione e/o aumentare le temperature di formazione. Una volta completata questa caratterizzazione cinetica e termodinamica potrà esser opportuno passare all'esecuzione di test direttamente sul biogas per valutare l'applicazione del processo al caso reale. Per eseguire test sul biogas è opportuno realizzare una speciale attrezzatura per il campionamento e compressione del stesso.

3 Conclusioni

Lo scopo del presente lavoro di ricerca e sviluppo è stato la realizzazione di uno screening sperimentale al fine di ottenere una caratterizzazione preliminare dei gas idrati della miscela CH_4/CO_2 con lo scopo di valutare l'applicabilità dei gas idrati come processo di purificazione del biogas.

I test eseguiti sono serviti a caratterizzare termodinamicamente e cineticamente i gas idrati della miscela CH_4/CO_2 con interessanti risultati che confermano i dati di letteratura sia per quanto riguarda gli aspetti termodinamici che per quanto riguarda alcune anomalie cinetiche riportate in letteratura. Con il presente studio si è caratterizzato il comportamento termodinamico e cinetico delle miscele CH_4/CO_2 con composizione 50/50; 60/40; 70/30; 80/20. Si sono inoltre valutati gli aspetti termodinamici e cinetici relativi alla composizione della miscela, all'effetto di condizionanti cinetici e termodinamici, all'effetto del pH e all'effetto della presenza di specie ioniche in soluzione. Tutti questi aspetti sono stati anche valutati in riferimento alla capacità di separazione ottenuta. Dai risultati ottenuti emerge come con soli 2 stadi di separazione si possa ottenere una frazione del gas iniziale con una concentrazione percentuale CH_4/CO_2 92/8 partendo da una composizione iniziale di 60/40. Ulteriori test sono necessari per confermare e raffinare i dati ottenuti e migliorare i risultati in termini di separazione e di miglioramento delle condizioni operative di un eventuale processo basato sulla formazione di gas idrati di biogas.

Abbreviazioni ed acronimi

SDS: Sodium Dodecyl Sulfate

LABSA: Linear Alkyl Benzene Sulfonic Acid

THF: Tetrahydrofuran

Bibliografia

- [1] NETL, "Simteche Hydrate CO₂ Capture Process, 2006 Engineering Analysis Tasks of Contract Mod 017 - Final Report", <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/03/carbon-seq/PDFs/210.pdf>
- [2] E. Dendy Sloan Jr. "Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition". CRC Press 2007.
- [3] Herri, J.-M., Bouchemoua, A., Kwaterski, M., Fezoua, A., Ouabbas, Y., Cameirao, A. "Gas hydrate equilibria for CO₂-N₂ and CO₂-CH₄ gas mixtures—Experimental studies and thermodynamic modelling", Fluid Phase Equilibria, 301, 171–190.
- [4] M. Golombok et al. "Resolving CO₂ and methane hydrate formation kinetics." Environ Chem Lett (2009) 7:325–330.
- [5] T. Uchida et al. "Kinetics and Stability of CH₄-CO₂ Mixed Gas Hydrates during Formation and Long-Term Storage" ChemPhysChem 2005, 6, 646 – 654.
- [6] Laura J. Rovetto et al. "NMR studies on CH₄+CO₂ binary gas hydrates dissociation behavior". in: Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), Vancouver, British Columbia, Canada, July 6-10, 2008.
- [7] Giavarini C. et al. "Formation and dissociation of CO₂ and CO₂ – THF hydrates compared to CH₄ and CH₄ - THF hydrates". 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), Vancouver, British Columbia, CANADA, July 6-10, 2008.
- [8] Arca S. et al. "Upgrading of Biogas Technology through the application of Gas Hydrates". 7th International Conference On Gas Hydrates ICGH7, Edinburgh, 17 – 21 July 2011 Scotland.
- [9] Ng H.-J. and Robinson D. B. (1977) "The prediction of hydrate formation in condensed systems." AIChE J. 23, 477– 482.

Breve Curricula autori

RDPower s.r.l. nasce dalla volontà di mettere a frutto l'esperienza dei soci maturata in oltre 7 anni di ricerca industriale e accademica in una realtà che offra servizi di Consulenza Scientifica e Tecnologica altamente specializzata e di Ricerca e Sviluppo Industriale.

Simone Arca

Laurea in Chimica, Dottorato in Chimica, 8 anni di Ricerca Accademica Applicata nei settori: Gas Idrati, Fluidi Supercritici, Nanotecnologie, Caratterizzazione di Tensioattivi Cationici Anionici e Non-Ionici, Emulsioni W/O, O/W Nanoemulsioni.

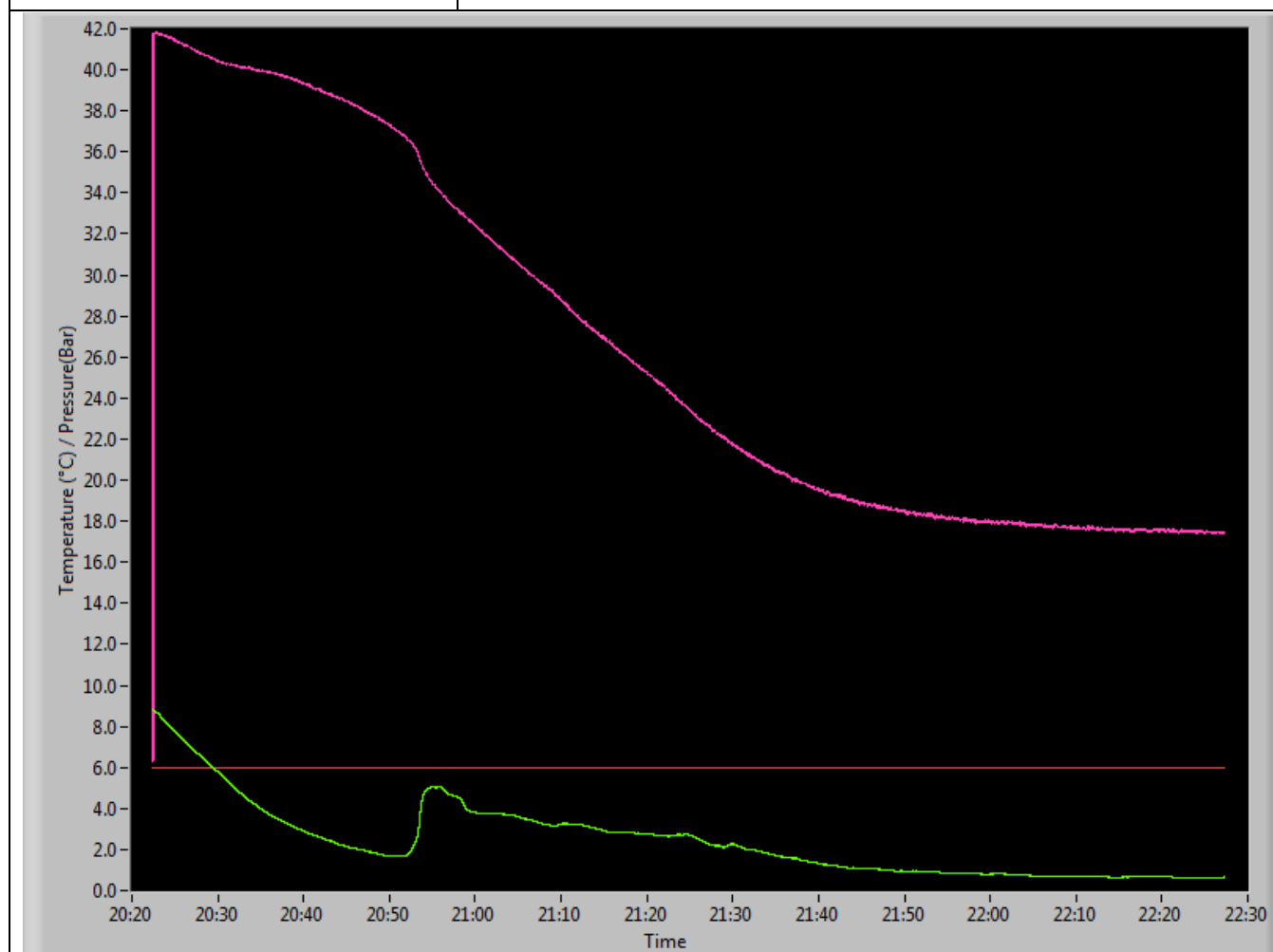
Emilio D'Alessandro

Laurea in Chimica, 8 anni di Ricerca Industriale Applicata nei settori: Cemento e leganti idraulici, Materie Prime e combustibili per l'industria cementiera, automatismi industriali presso la società Cementir Holding S.p.A.

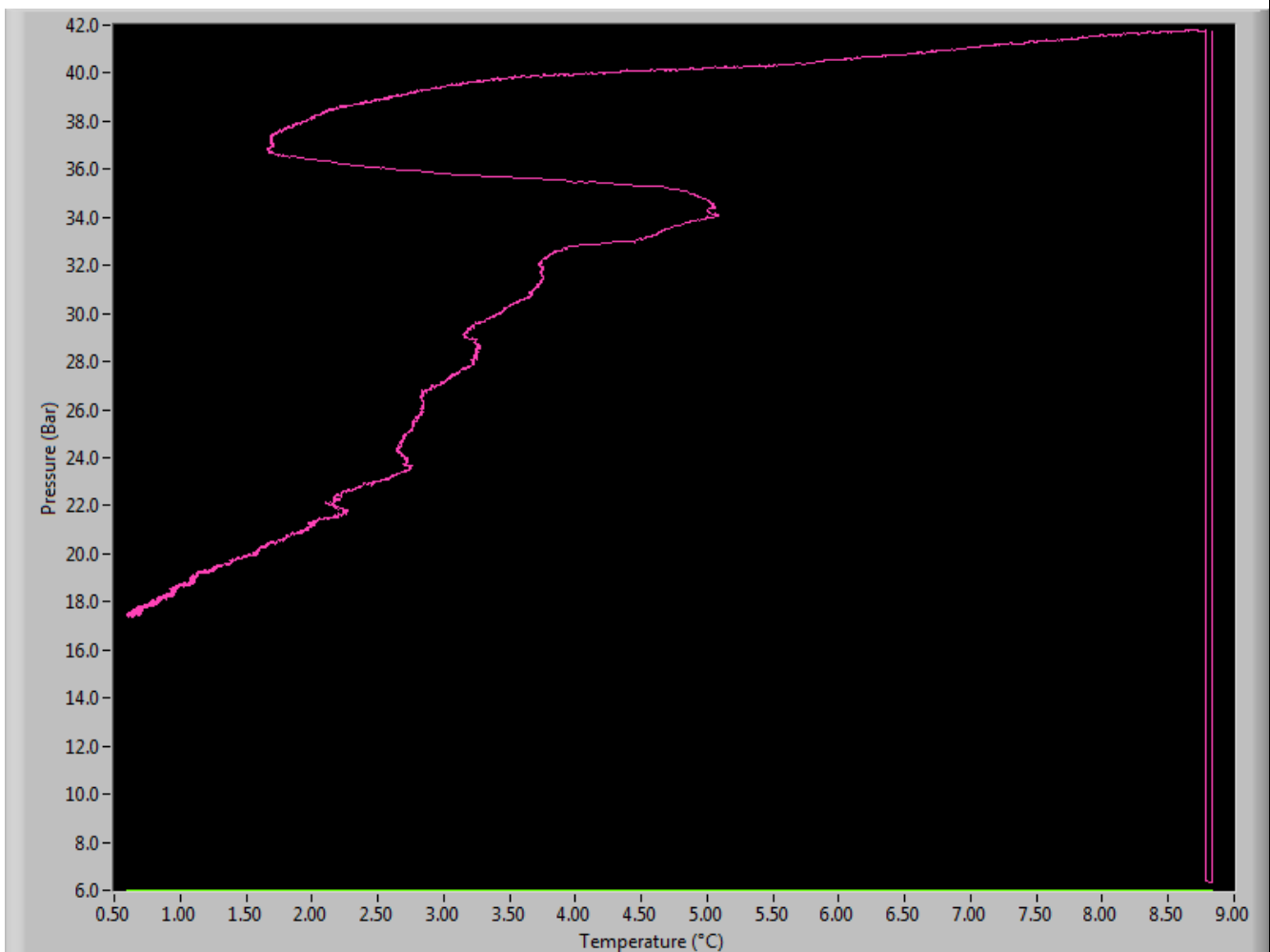
Data l'esperienza maturata dai componenti del team in ricerca ed innovazione, RDPower è in grado di offrire servizi altamente specializzati in settori strategici in cui sono state sviluppate specifiche competenze come nei processi con fluidi supercritici e nella formazione di gas idrati. In particolare per questi ultimi, gli autori hanno sviluppato competenze avanzate sulla caratterizzazione dell'effetto di tensioattivi nella promozione ed inibizione della formazione di Gas Idrati, caratterizzazione calorimetria di Gas Idrati, caratterizzazione e modellazione QSAR dell'effetto di inibitori e promotori di formazione di gas idrati, tecnologie avanzate basate sull'applicazione di Gas Idrati per la Purificazione di Miscele di Gas.

Allegato 1. Prove sperimentali eseguite

Numero prova	RDP002
Nome File	RDP002-HM2 Prova del 06-08-2013 (Pomeriggio).csv
Scopo della prova	Formazione idrato
Composizione Vol. (CH4/CO2)	50/50
Pressione Totale (Bar)	42
Range Temperatura (°C)	0/10
Cicli Formazione / Dissociazione	1
Durata prova	2 h
Note	Curva verde (T), Viola (P)

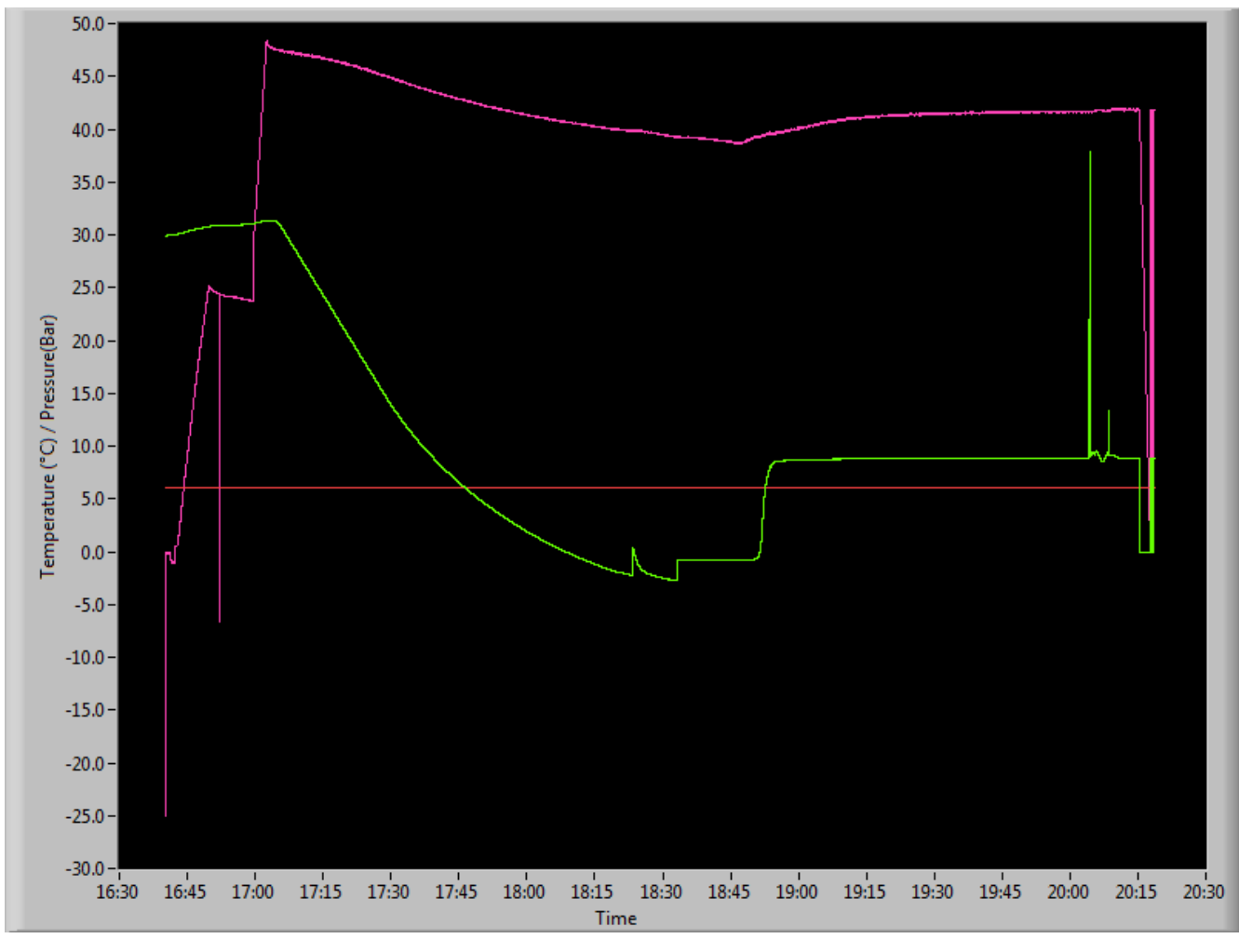


Numero prova	RDP002
Nome File	RDP002-HM2 Prova del 06-08-2013 (Pomeriggio).csv
Scopo della prova	Grafico curva di equilibrio P/T
Composizione Vol. (CH₄/CO₂)	50/50
Pressione Totale (Bar)	42
Range Temperatura (°C)	0/10
Cicli Formazione / Dissociazione	1
Durata prova	2 h
Note	-

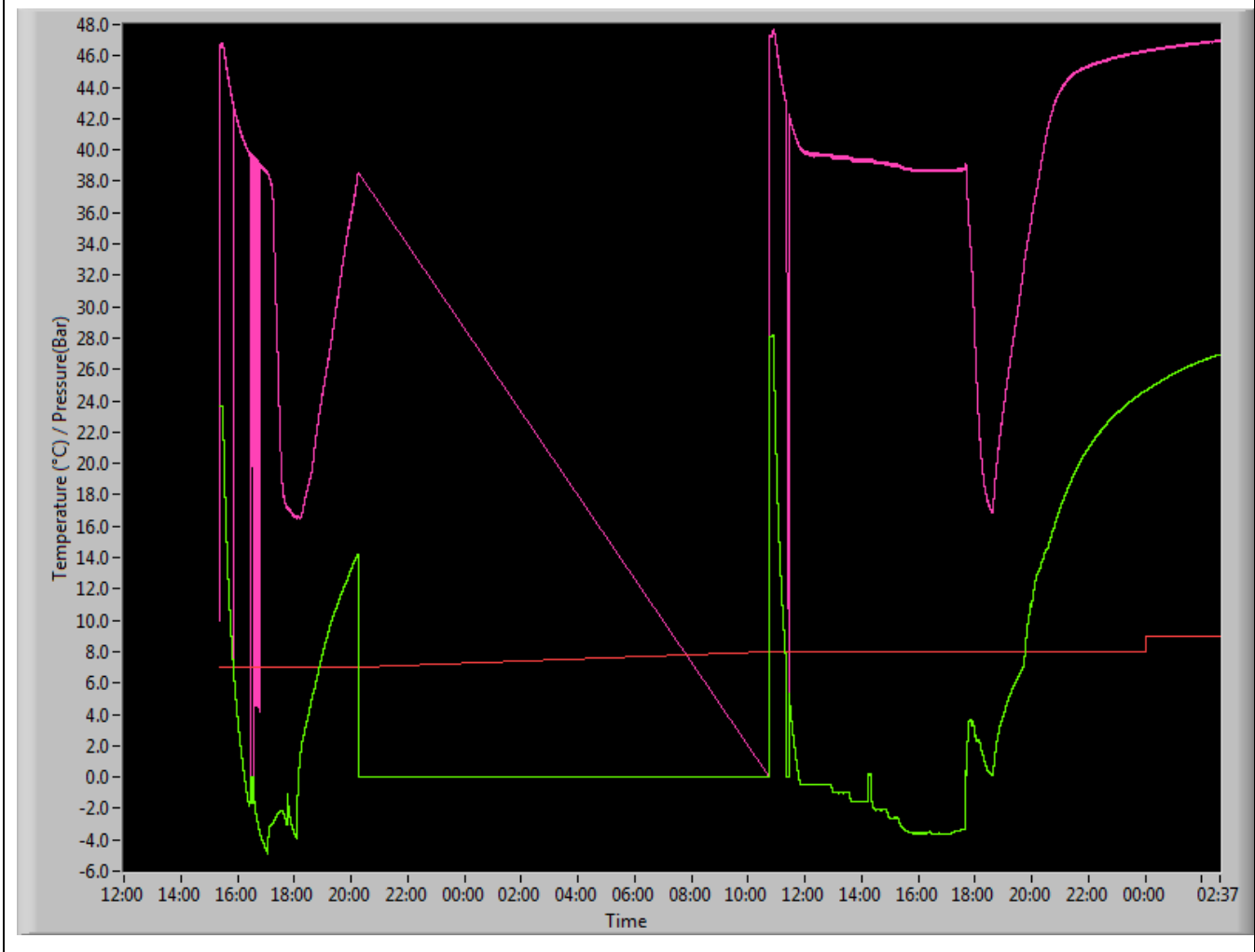


Numero prova	RDP003
---------------------	---------------

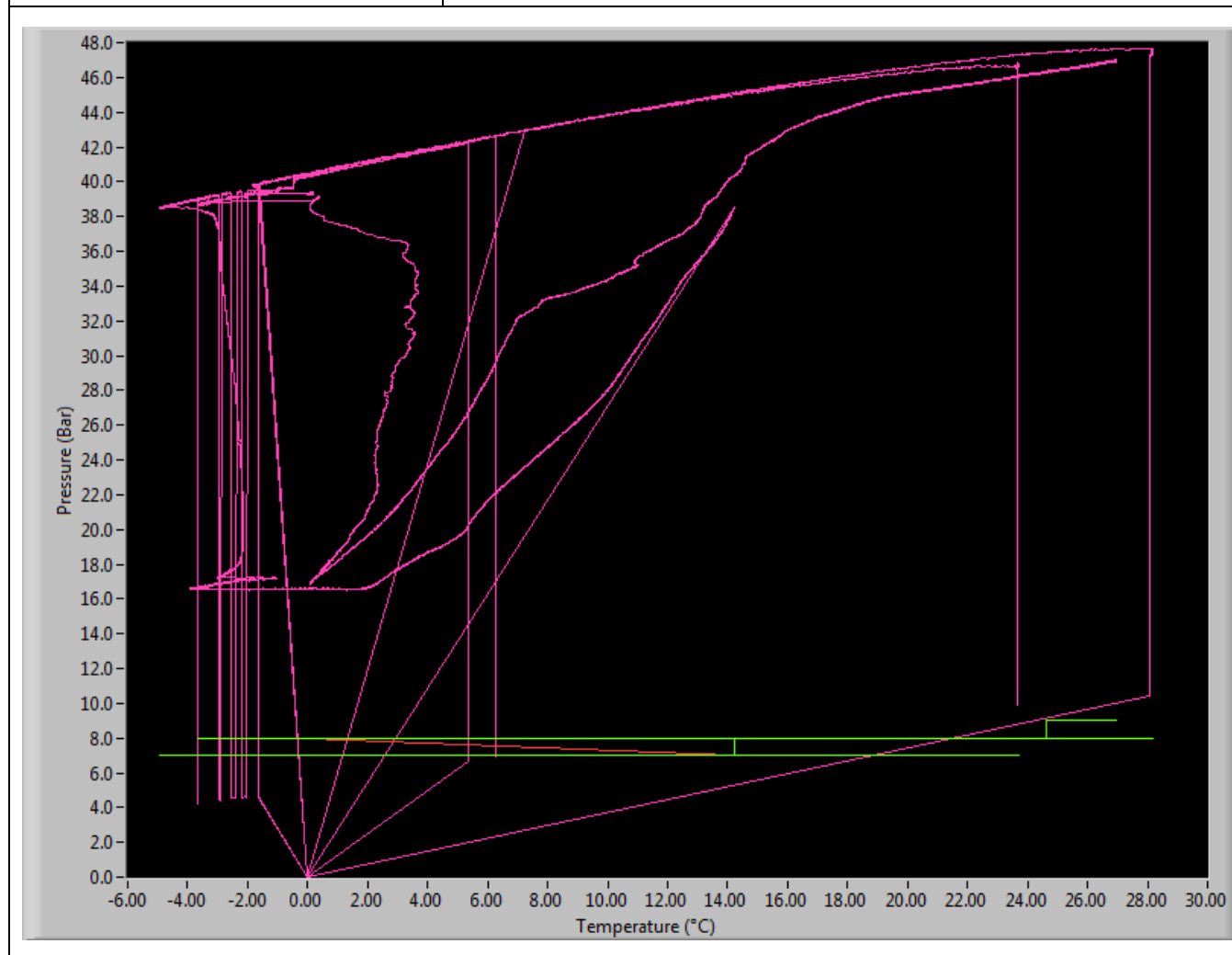
Nome File	RDP003-HM2 Prova del 06-08-2013.csv
Scopo della prova	Formazione idrato
Composizione Vol. (CH4/CO2)	50/50
Pressione Totale (Bar)	47
Range Temperatura (°C)	-4/30
Cicli Formazione / Dissociazione	1
Durata prova	2 h
Note	Verde (T), Viola (P)



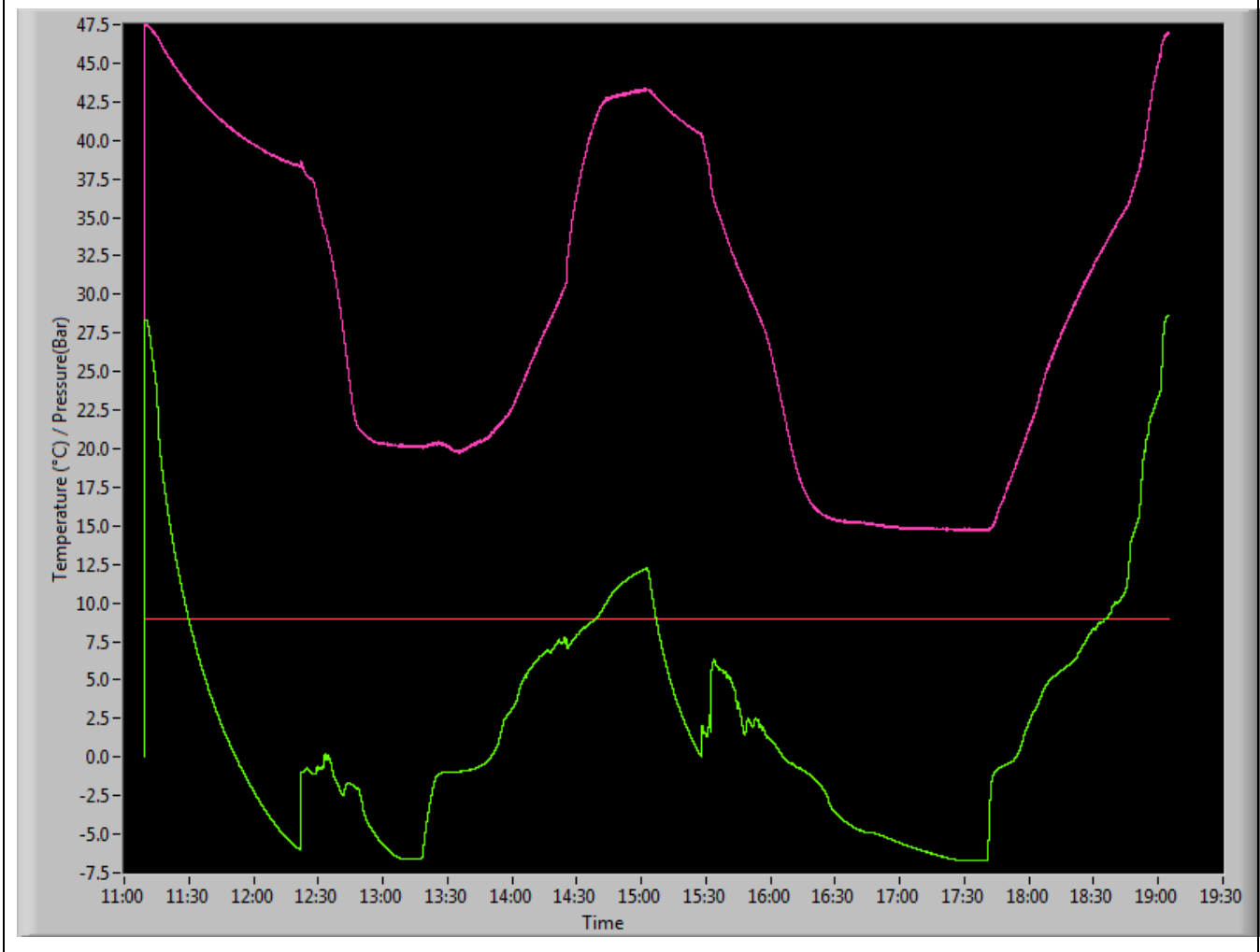
Numero prova	RDP004
Nome File	RDP004-HM2-Prova del 07_08-08-2013 (2 prove 50-50 rampa 90s-grado).csv
Scopo della prova	Formazione multipla idrato
Composizione Vol. (CH4/CO2)	50/50
Pressione Totale (Bar)	47
Range Temperatura (°C)	-5/30
Cicli Formazione / Dissociazione	2
Durata prova	34 h
Note	Verde (T), Viola (P)



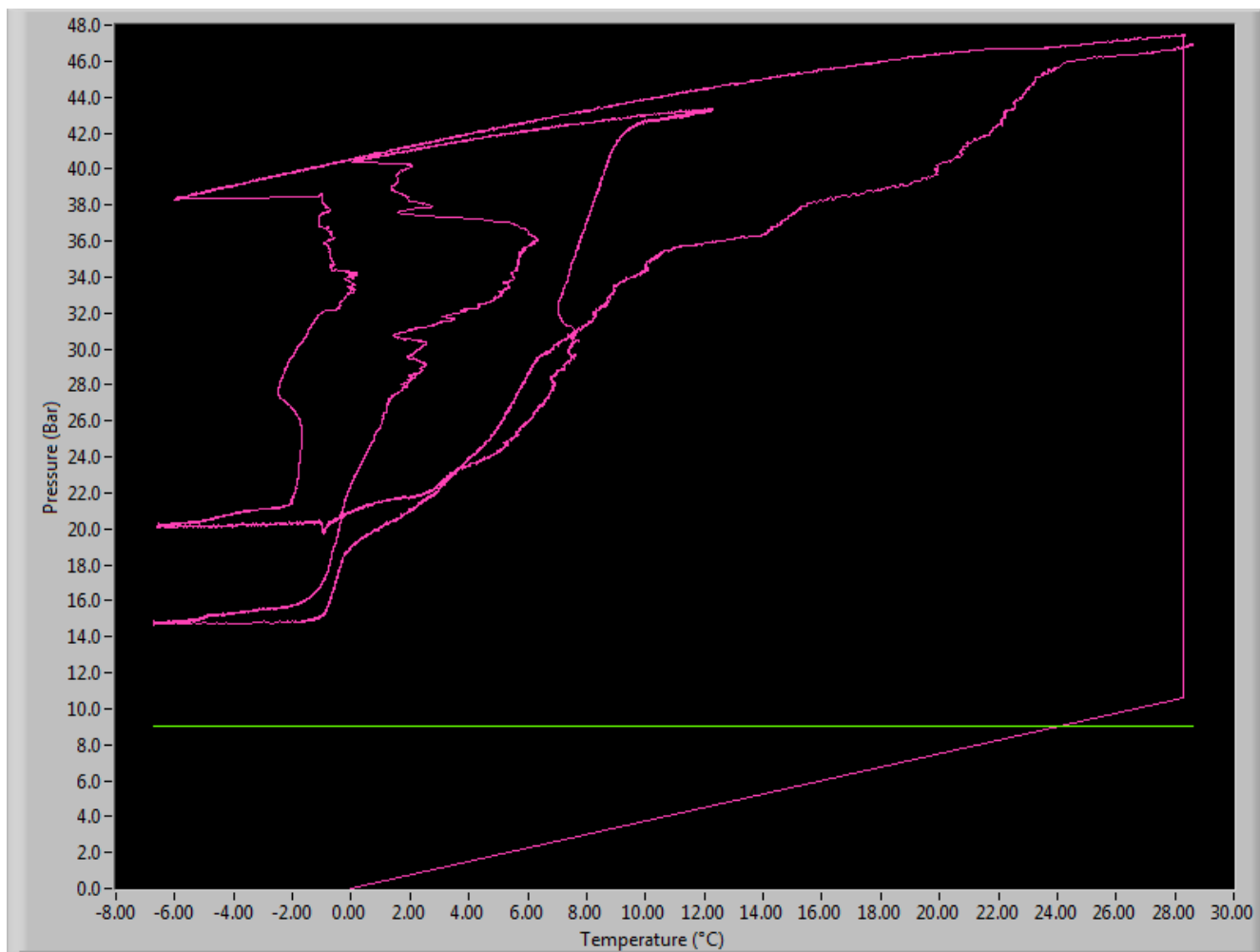
Numero prova	RDP004
Nome File	RDP004-HM2-Prova del 07_08-08-2013 (2 prove 50-50 rampa 90s-grado).csv
Scopo della prova	Equilibrio P/T
Composizione Vol. (CH4/CO2)	50/50
Pressione Totale (Bar)	47
Range Temperatura (°C)	-5/30
Cicli Formazione / Dissociazione	2
Durata prova	34 h
Note	-



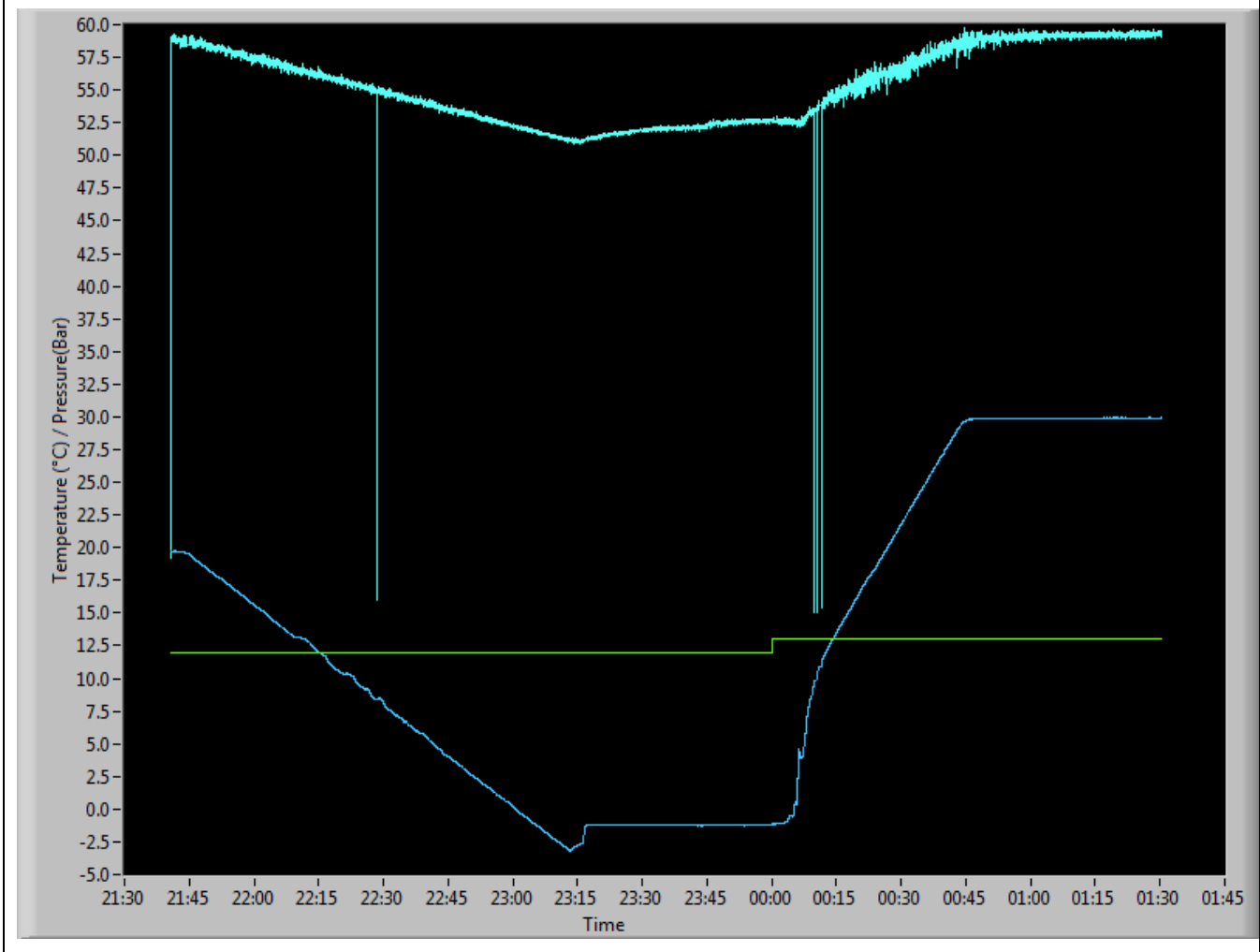
Numero prova	RDP005
Nome File	RDP005-HM2-Prova del 09-08-2013 (prima prova due cicli dissociazione).csv
Scopo della prova	Formazione idrato
Composizione Vol. (CH4/CO2)	50/50
Pressione Totale (Bar)	47
Range Temperatura (°C)	-7/30
Cicli Formazione / Dissociazione	2
Durata prova	8 h
Note	Verde (T), Viola (P)



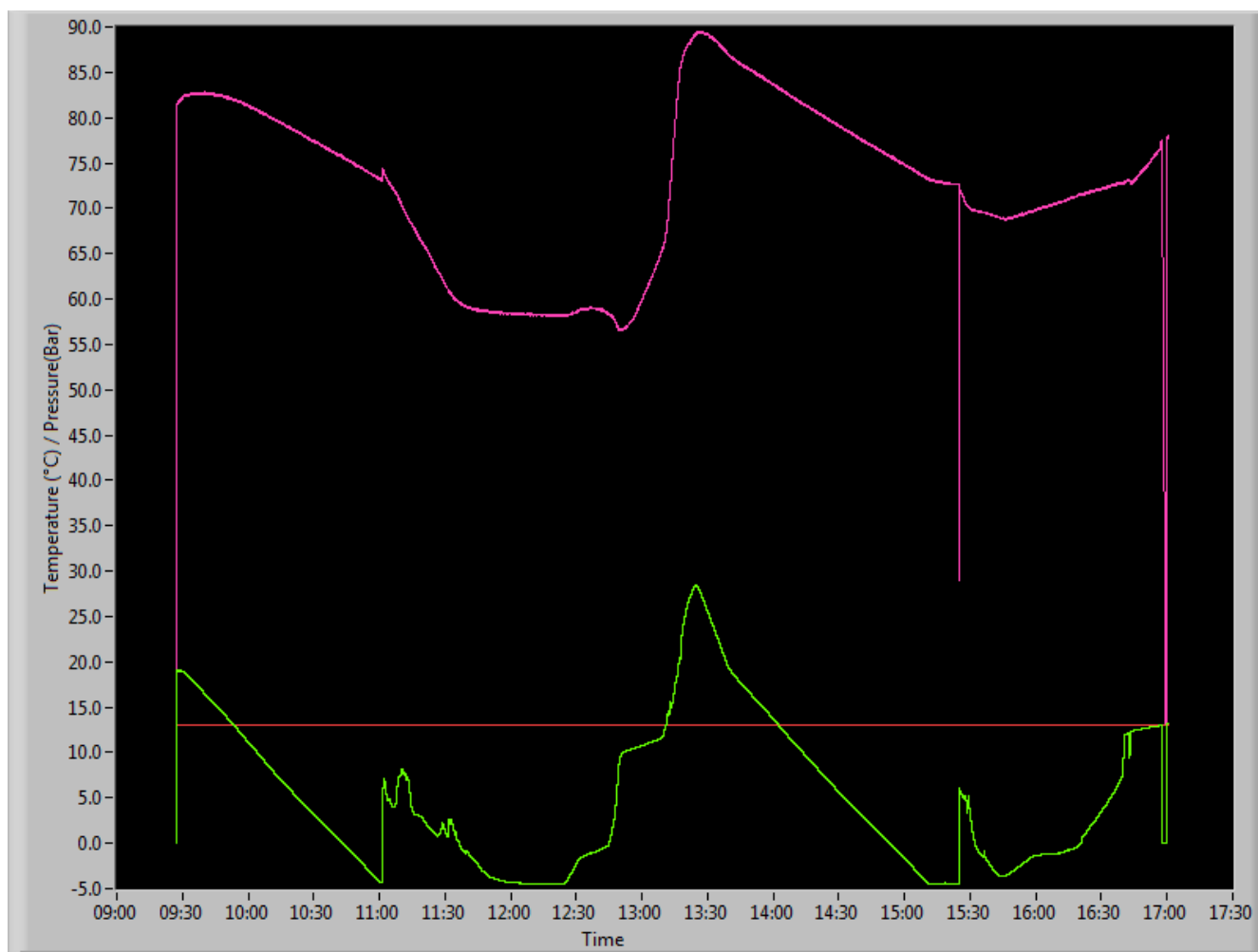
Numero prova	RDP005
Nome File	RDP005-HM2-Prova del 09-08-2013 (prima prova due cicli dissociazione).csv
Scopo della prova	Equilibrio P/T
Composizione Vol. (CH4/CO2)	50/50
Pressione Totale (Bar)	47
Range Temperatura (°C)	-7/30
Cicli Formazione / Dissociazione	2
Durata prova	8 h
Note	-



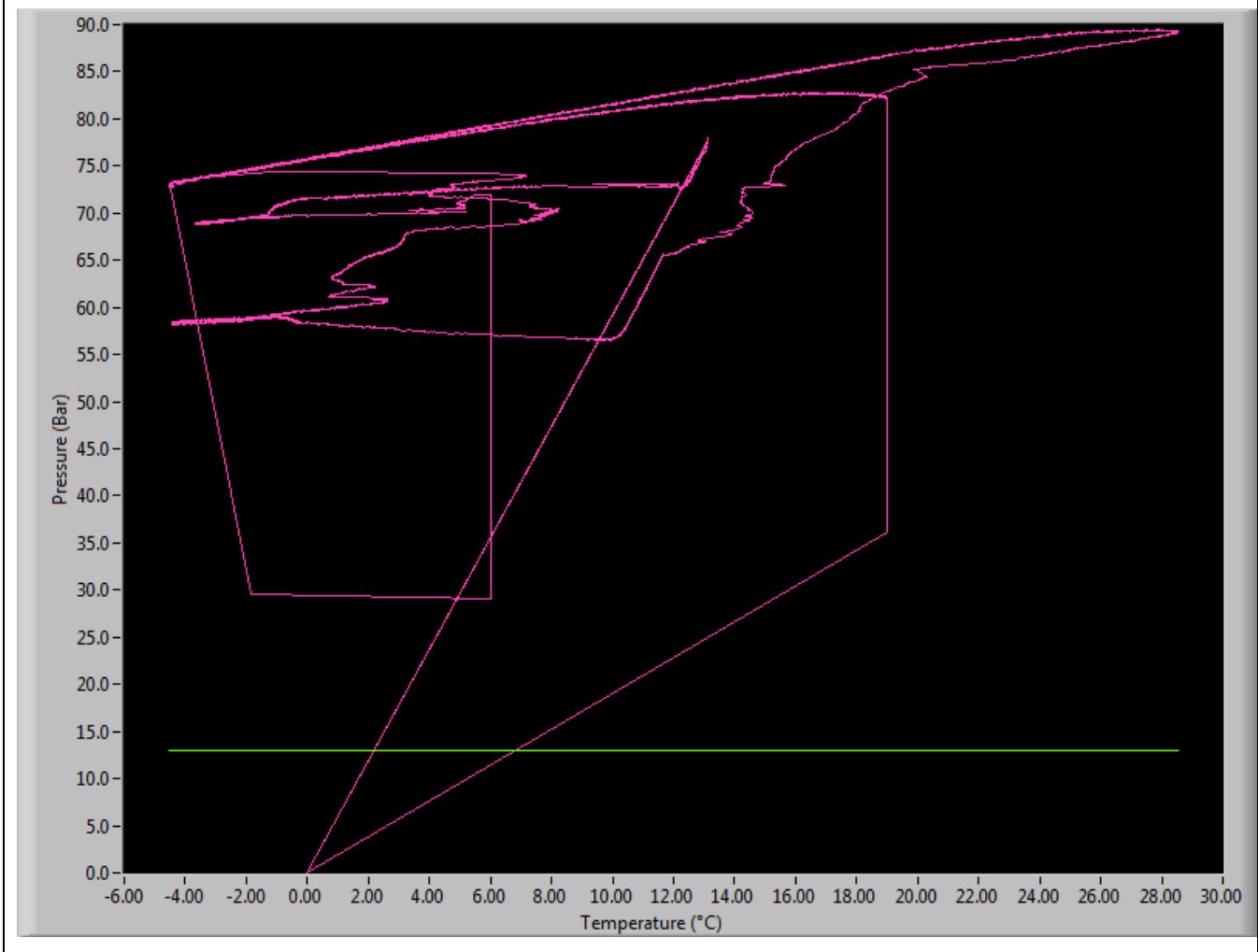
Numero prova	RDP006
Nome File	RDP006-HM2-Prova del 12-08-2013.csv
Scopo della prova	Formazione idrato
Composizione Vol. (CH4/CO2)	50/50
Pressione Totale (Bar)	60
Range Temperatura (°C)	-5/30
Cicli Formazione / Dissociazione	1
Durata prova	5 h
Note	Formazione mancata, blu (T), celeste (P)



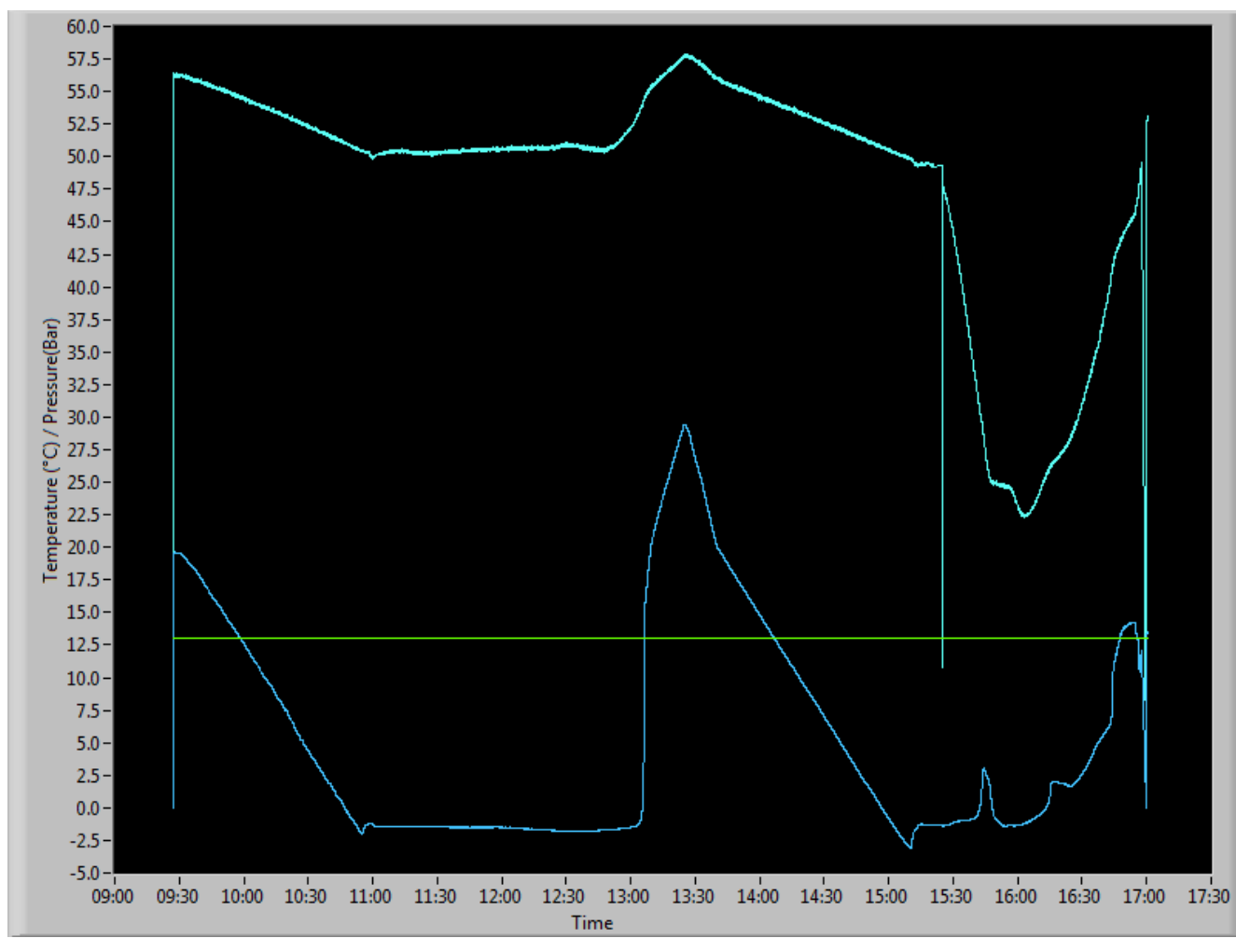
Numero prova	RDP007
Nome File	RDP007-HM2-Prova del 13-08-2013 (auto1_60-40 auto2_CH4 due cicli).csv
Scopo della prova	Formazione idrato
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	83
Range Temperatura (°C)	-5/30
Cicli Formazione / Dissociazione	2
Durata prova	8 h
Note	Formazione parziale , verde (T), viola(P)



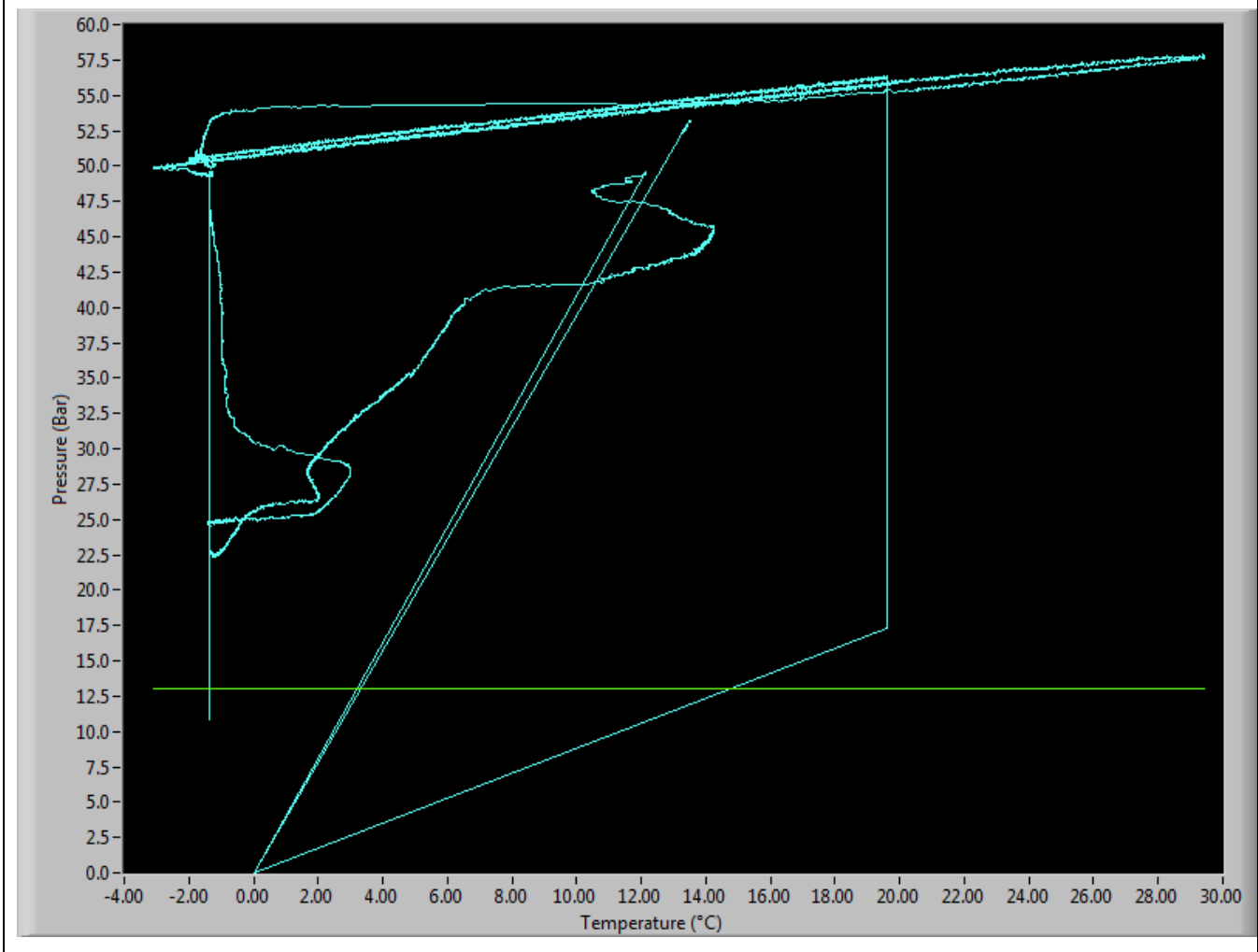
Numero prova	RDP007
Nome File	RDP007-HM2-Prova del 13-08-2013 (auto1_60-40 auto2_CH4 due cicli).csv
Scopo della prova	Curva P/T
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	83
Range Temperatura (°C)	-5/30
Cicli Formazione / Dissociazione	2
Durata prova	8 h
Note	-



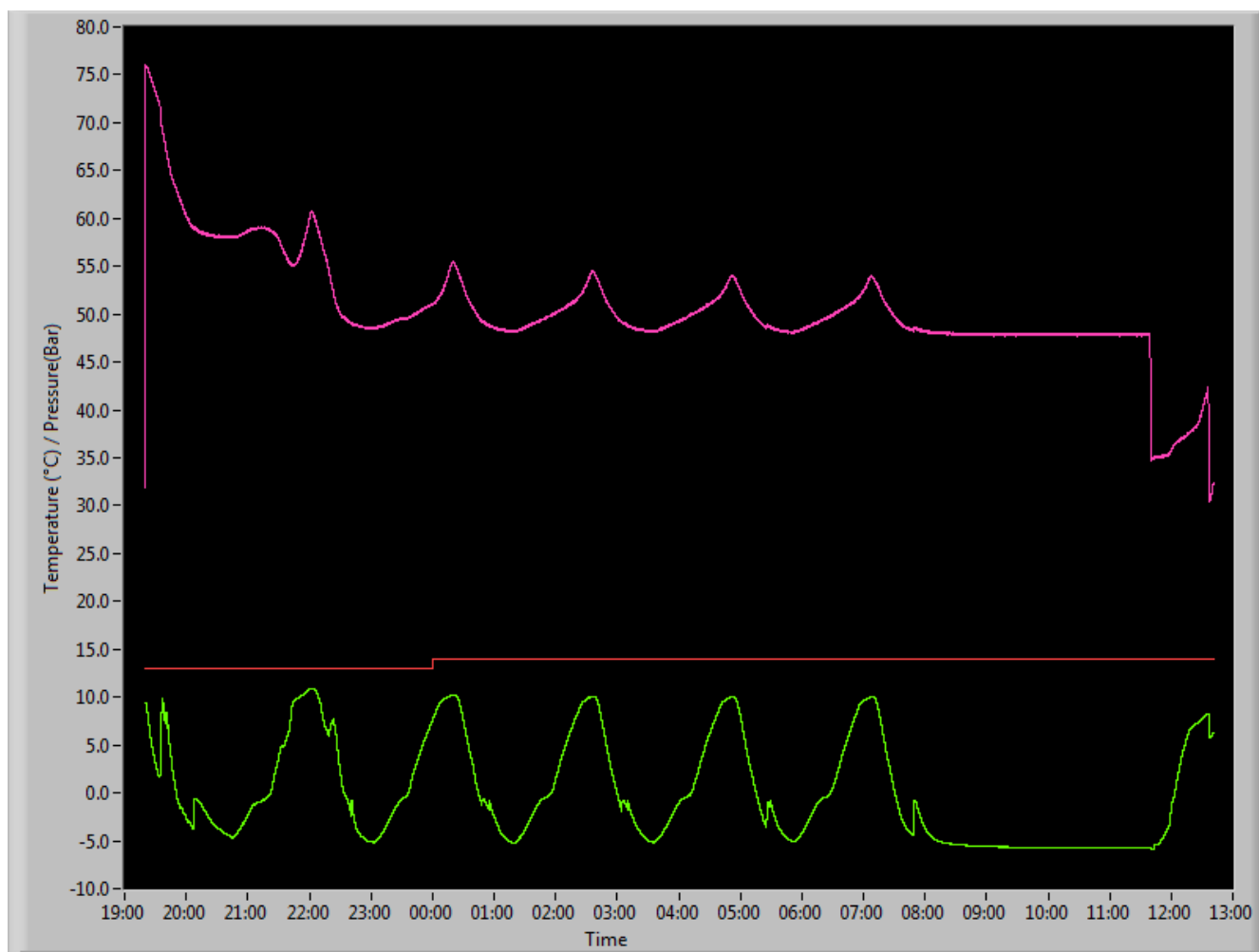
Numero prova	RDP007
Nome File	RDP007-HM2-Prova del 13-08-2013 (auto1_60-40 auto2_CH4 due cicli).csv
Scopo della prova	Formazione metano
Composizione Vol. (CH4/CO2)	metano
Pressione Totale (Bar)	60
Range Temperatura (°C)	-5/30
Cicli Formazione / Dissociazione	2
Durata prova	8 h
Note	1° ciclo senza formazione, secondo con formazione.



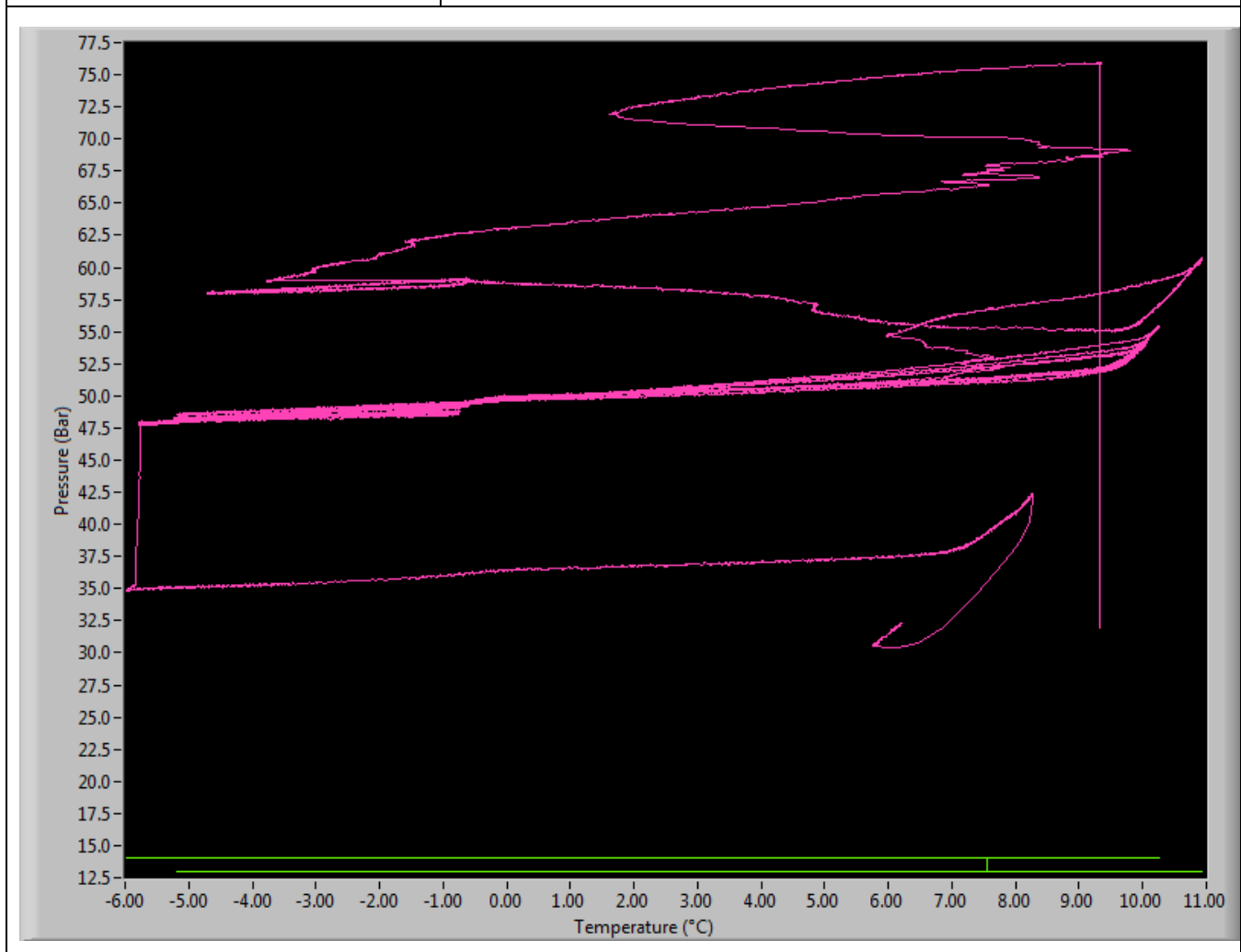
Numero prova	RDP007
Nome File	RDP007-HM2-Prova del 13-08-2013 (auto1_60-40 auto2_CH4 due cicli).csv
Scopo della prova	Equilibrio Metano P/T
Composizione Vol. (CH4/CO2)	metano
Pressione Totale (Bar)	60
Range Temperatura (°C)	-5/30
Cicli Formazione / Dissociazione	2
Durata prova	8 h
Note	-



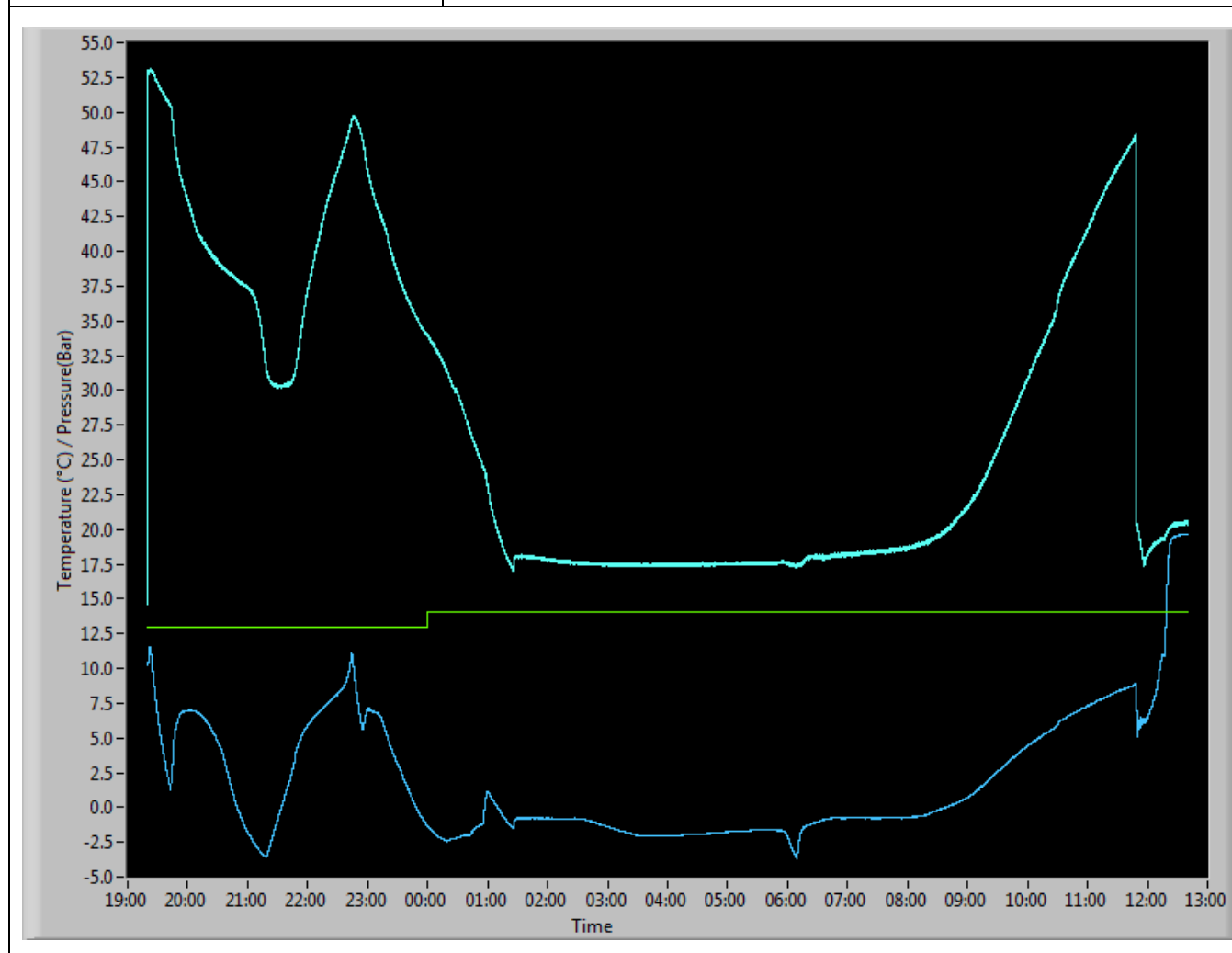
Numero prova	RDP008
Nome File	RDP008-HM2-prova del 14-08-2013 (auto1_60-40 auto2_CH4 più cicli).csv
Scopo della prova	Cicli di formazione consecutivi con dissociazione parziale
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/10
Cicli Formazione / Dissociazione	5
Durata prova	18 h
Note	Nessuna formazione, rampe Temperatura troppo veloci



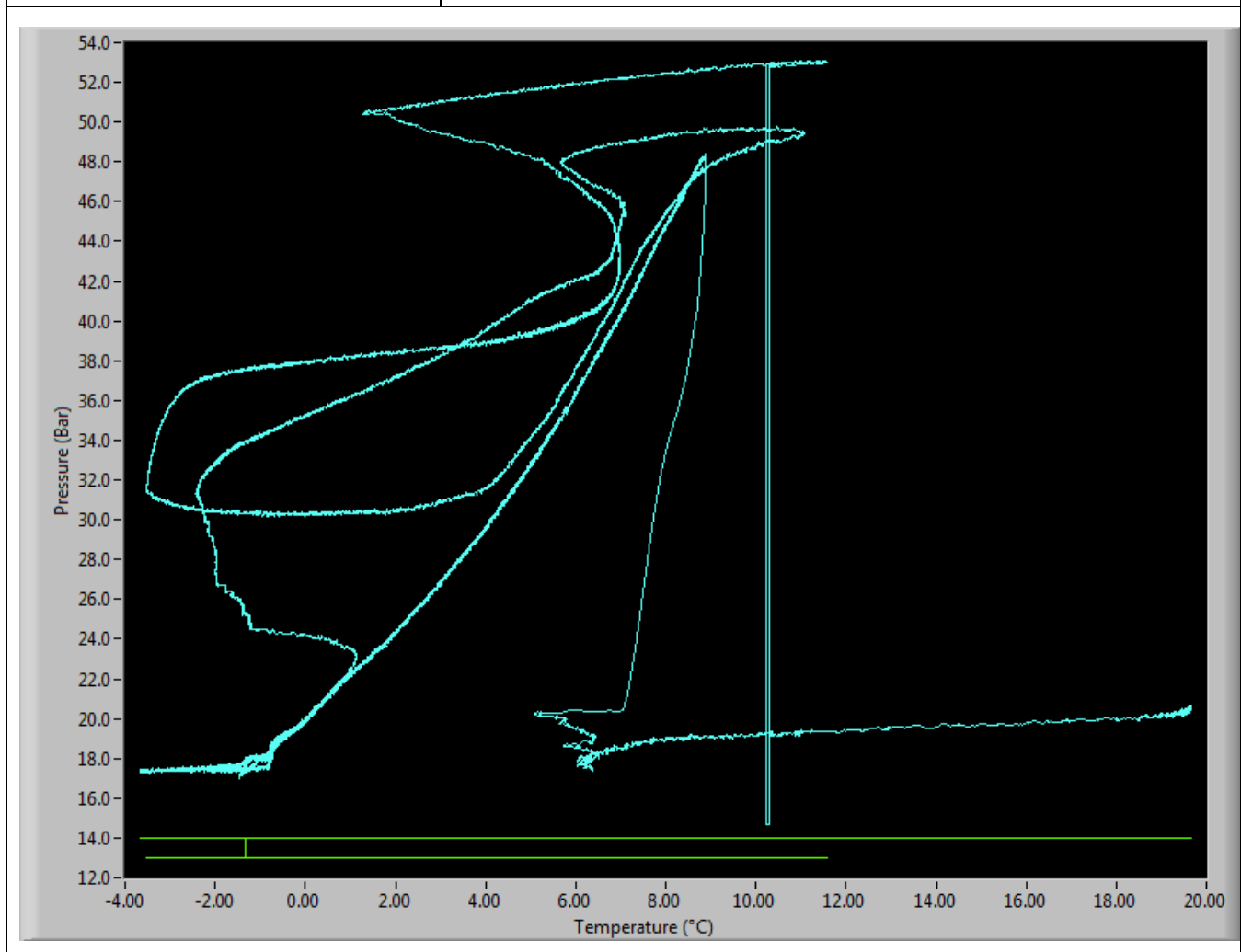
Numero prova	RDP008
Nome File	RDP008-HM2-prova del 14-08-2013 (auto1_60-40 auto2_CH4 più cicli).csv
Scopo della prova	Equilibrio P/T
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/10
Cicli Formazione / Dissociazione	5
Durata prova	18 h
Note	Nessuna formazione, rampe Temperatura troppo veloci



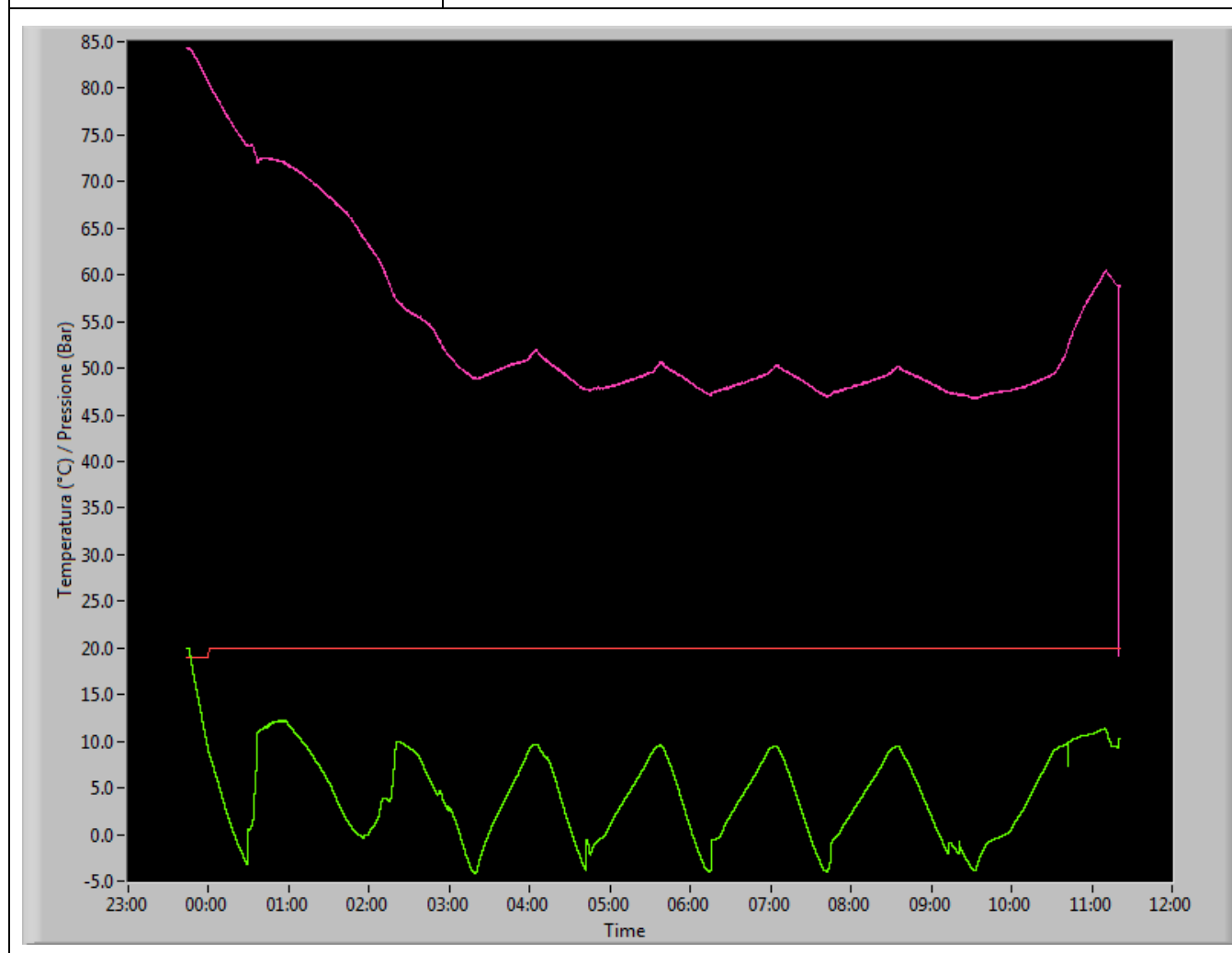
Numero prova	RDP008
Nome File	RDP008-HM2-prova del 14-08-2013 (auto1_60-40 auto2_CH4 più cicli).csv
Scopo della prova	Formazione metano
Composizione Vol. (CH4/CO2)	metano
Pressione Totale (Bar)	50
Range Temperatura (°C)	-5/10
Cicli Formazione / Dissociazione	2
Durata prova	18 h
Note	Blu (T), celeste (P)



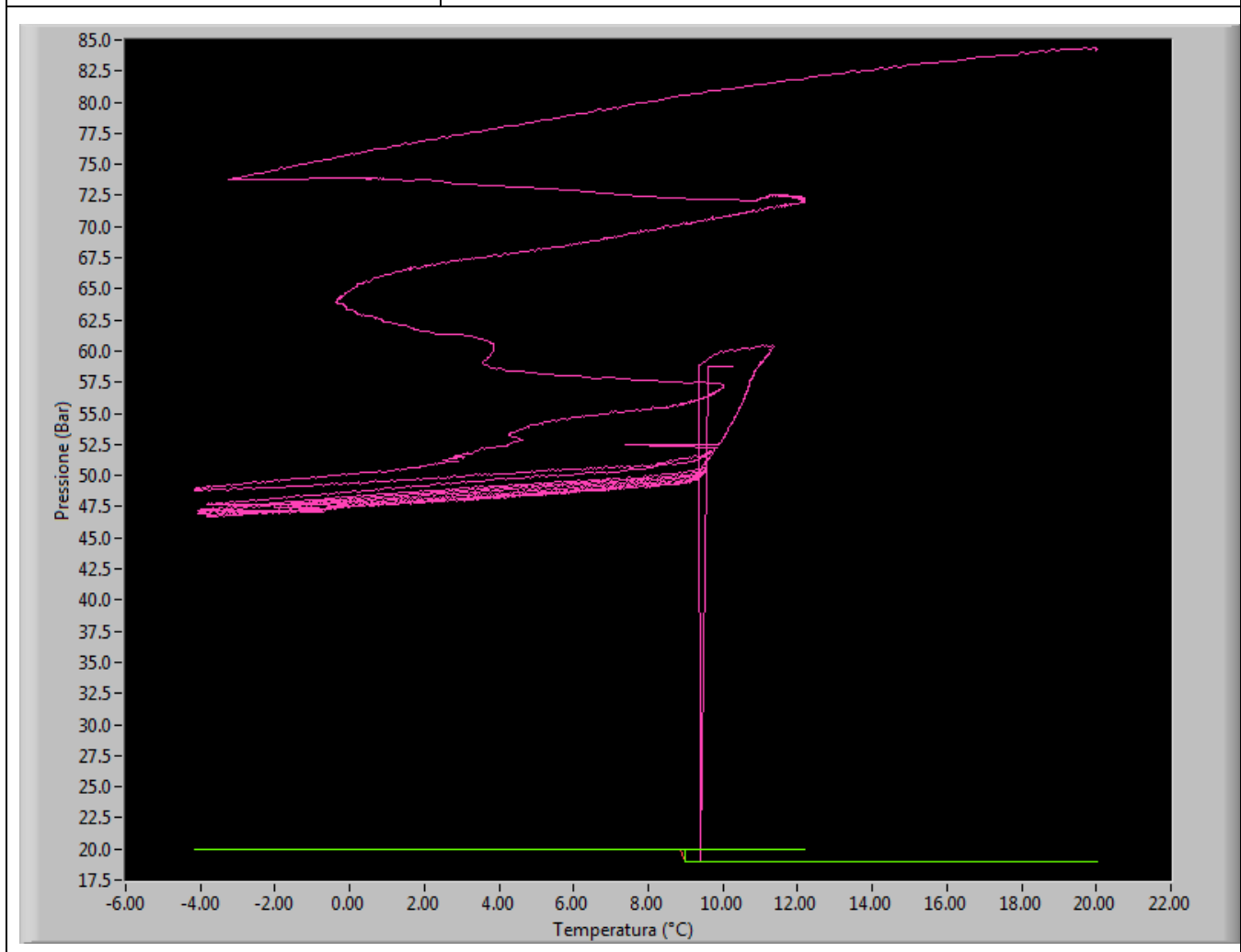
Numero prova	RDP008
Nome File	RDP008-HM2-prova del 14-08-2013 (auto1_60-40 auto2_CH4 più cicli).csv
Scopo della prova	Equilibrio metano P/T
Composizione Vol. (CH4/CO2)	metano
Pressione Totale (Bar)	50
Range Temperatura (°C)	-5/10
Cicli Formazione / Dissociazione	2
Durata prova	18 h
Note	-



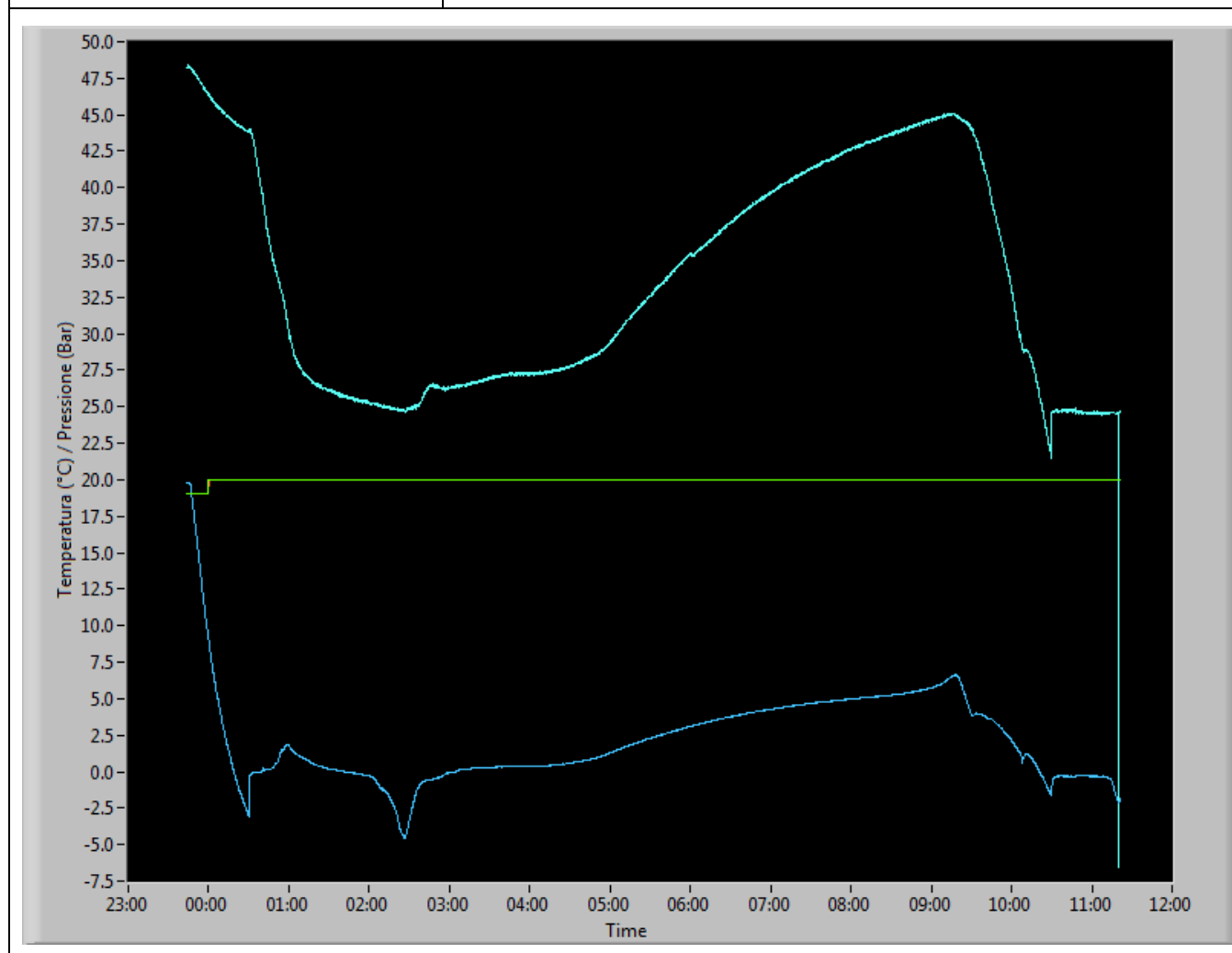
Numero prova	RDP009
Nome File	RDP009-HM2-Prova del 19_20-08-2013 (auto1_60-40 auto2_CH4 più cicli controllo dT 1c).csv
Scopo della prova	Cicli multipli MIX 60-40
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/10
Cicli Formazione / Dissociazione	7
Durata prova	12 h
Note	Visibile arricchimento idrato



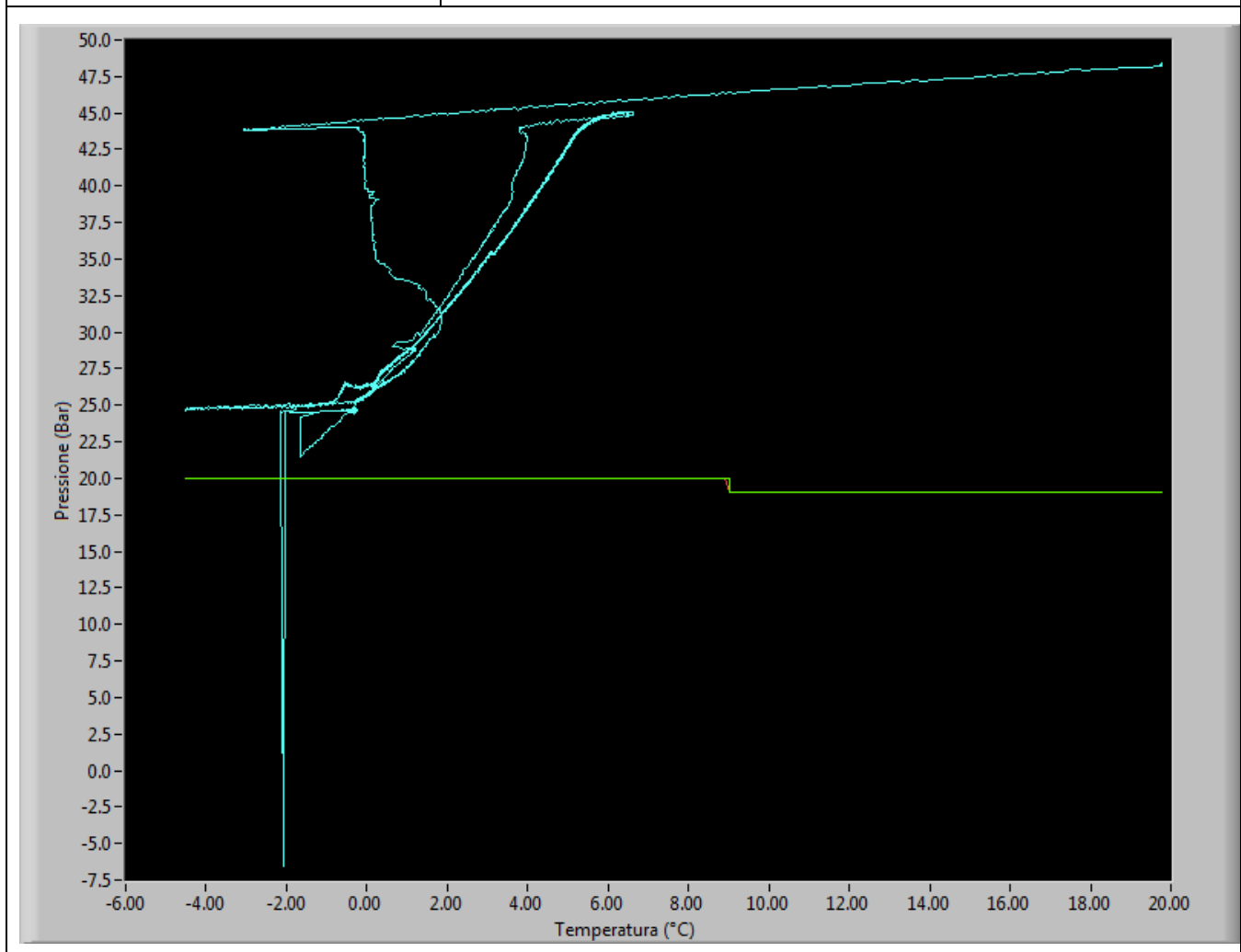
Numero prova	RDP009
Nome File	RDP009-HM2-Prova del 19_20-08-2013 (auto1_60-40 auto2_CH4 più cicli controllo dT 1c).csv
Scopo della prova	Equilibrio PT
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/10
Cicli Formazione / Dissociazione	7
Durata prova	12 h
Note	-



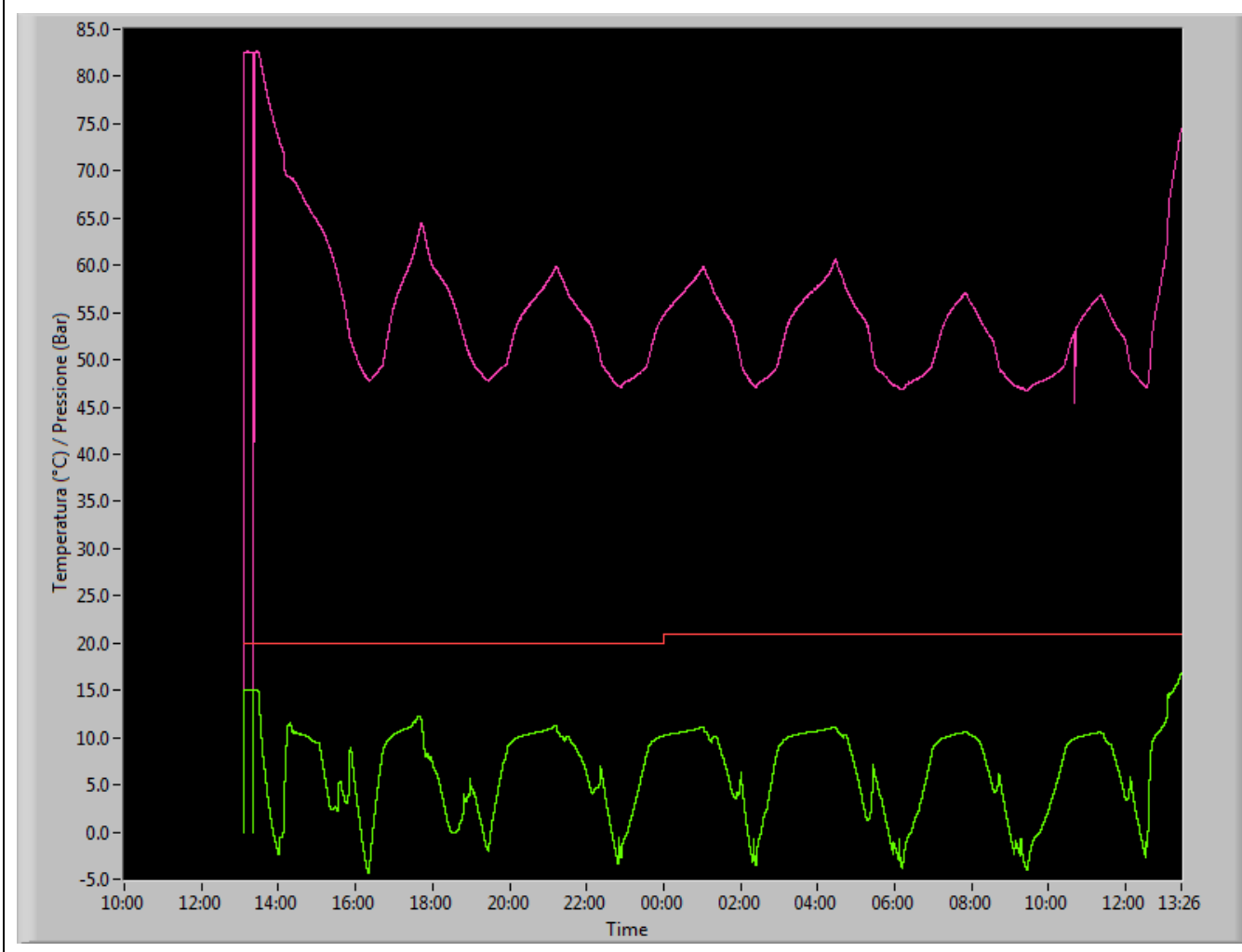
Numero prova	RDP009
Nome File	RDP009-HM2-Prova del 19_20-08-2013 (auto1_60-40 auto2_CH4 più cicli controllo dT 1c).csv
Scopo della prova	Formazione metano
Composizione Vol. (CH4/CO2)	metano
Pressione Totale (Bar)	50
Range Temperatura (°C)	-5/20
Cicli Formazione / Dissociazione	1
Durata prova	11 h
Note	-



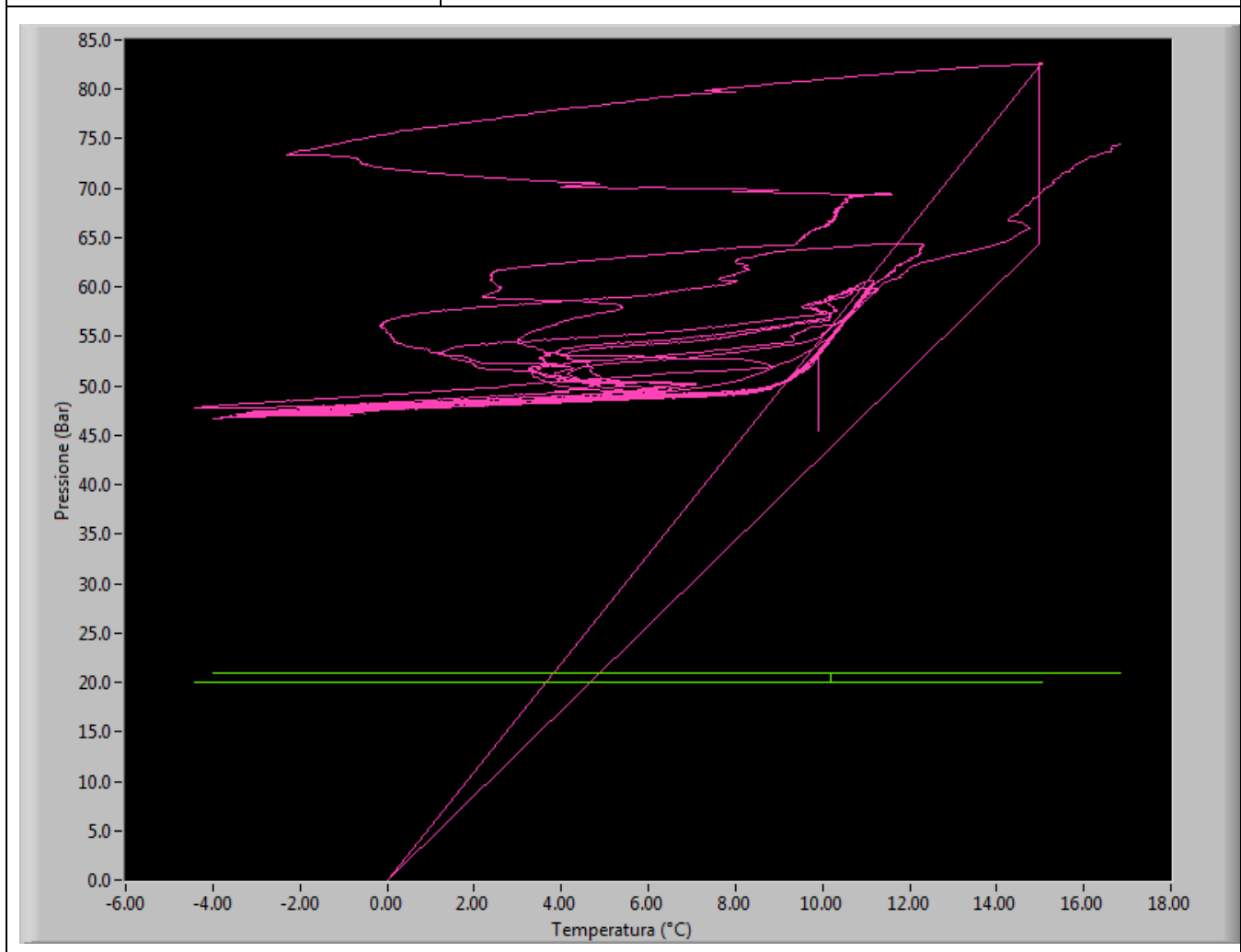
Numero prova	RDP009
Nome File	RDP009-HM2-Prova del 19_20-08-2013 (auto1_60-40 auto2_CH4 più cicli controllo dT 1c).csv
Scopo della prova	Equilibrio PT metano
Composizione Vol. (CH4/CO2)	metano
Pressione Totale (Bar)	50
Range Temperatura (°C)	-5/20
Cicli Formazione / Dissociazione	1
Durata prova	11 h
Note	-



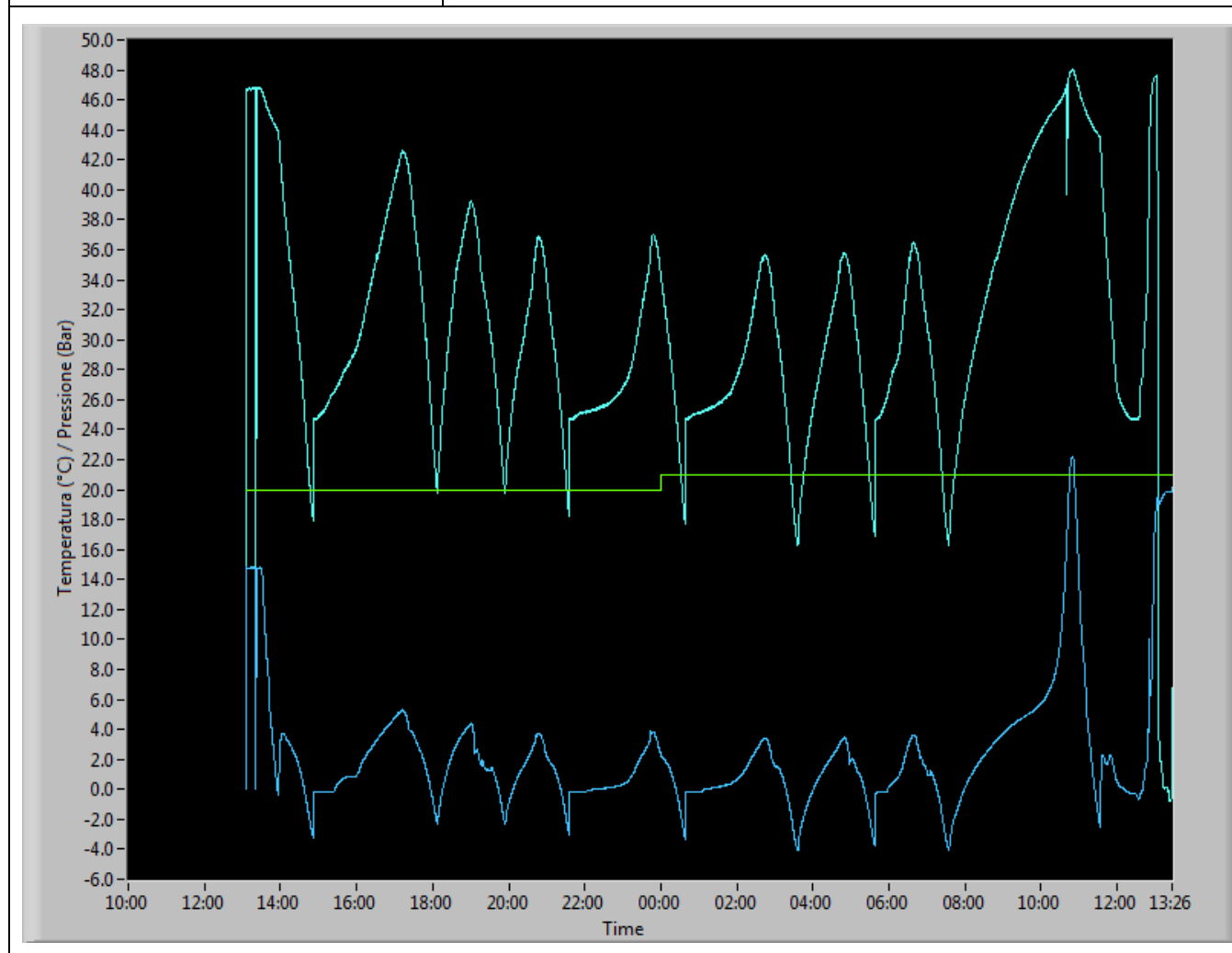
Numero prova	RDP0011
Nome File	RDP0011-HM2-2604 Prova del 20-08-13 Metano + Misclea(mediato).csv
Scopo della prova	Cicli di formazione multipli
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/10.5
Cicli Formazione / Dissociazione	7
Durata prova	24 h
Note	Arricchimento idrato di metano



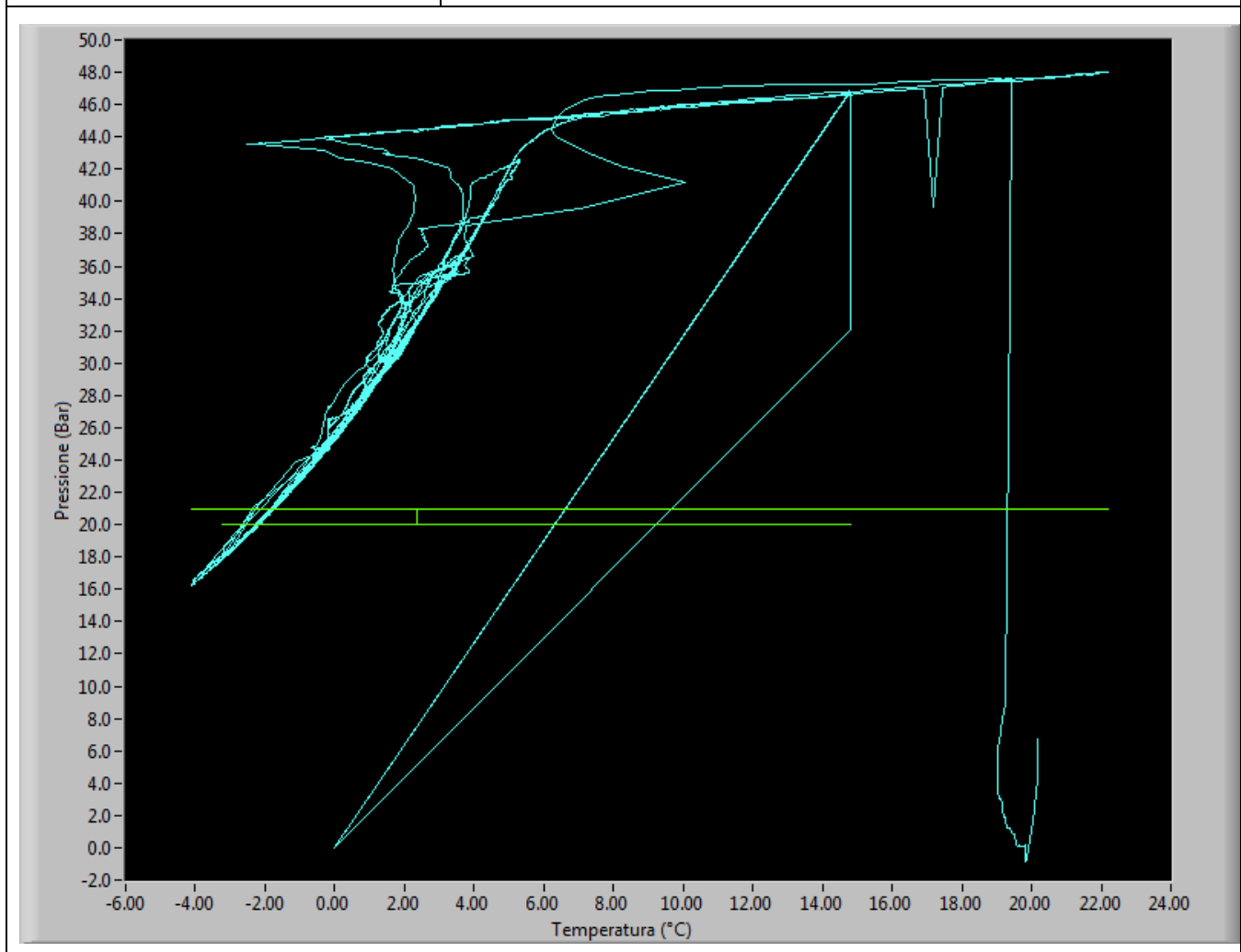
Numero prova	RDP0011
Nome File	RDP0011-HM2-2604 Prova del 20-08-13 Metano + Misclea(mediato).csv
Scopo della prova	Equilibri multipli P/T
Composizione Vol. (CH₄/CO₂)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/10.5
Cicli Formazione / Dissociazione	7
Durata prova	24 h
Note	-



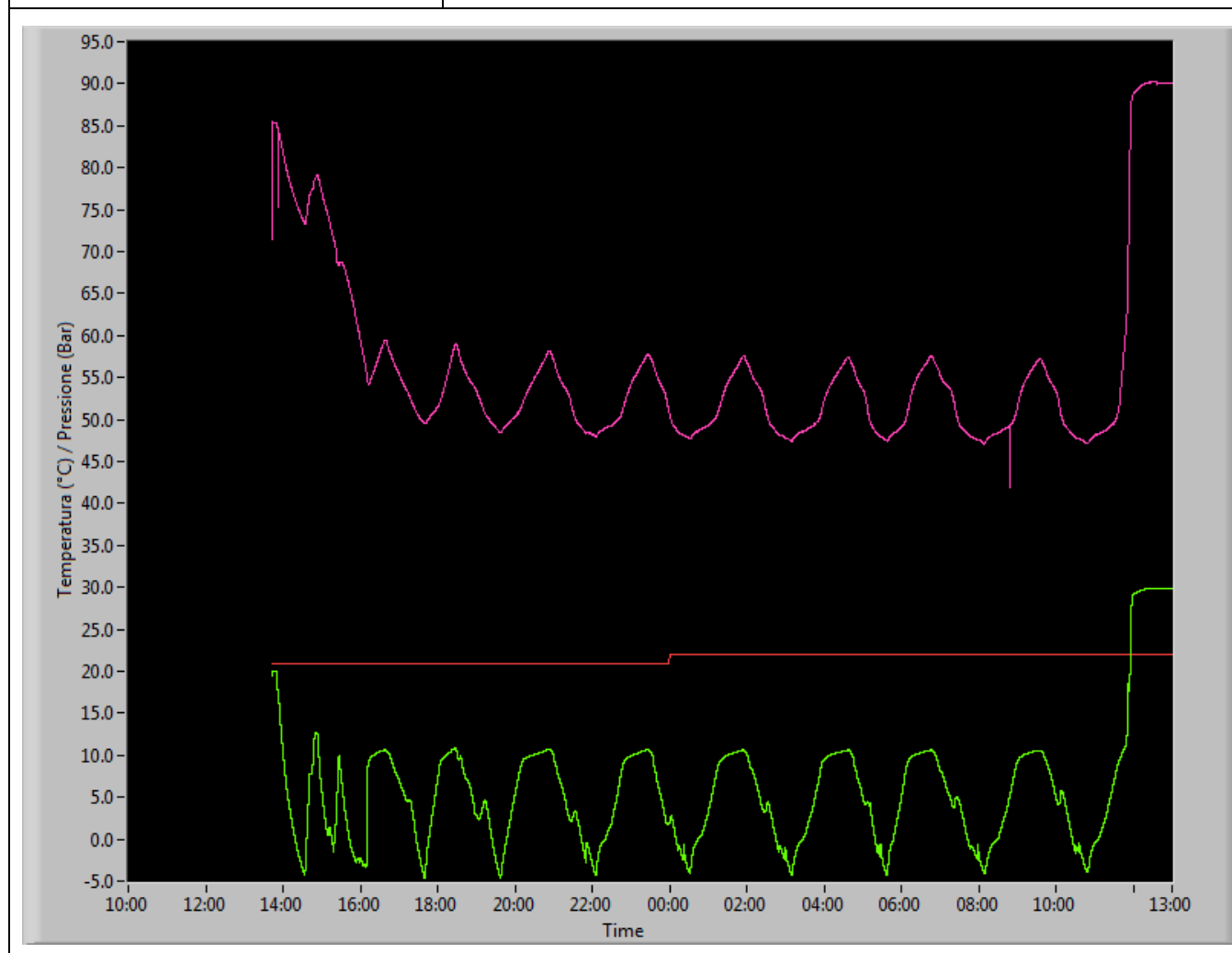
Numero prova	RDP0011
Nome File	RDP0011-HM2-2604 Prova del 20-08-13 Metano + Misclea(mediato).csv
Scopo della prova	Cicli formazione multipli metano
Composizione Vol. (CH4/CO2)	metano
Pressione Totale (Bar)	50
Range Temperatura (°C)	-5/8 , -5/20
Cicli Formazione / Dissociazione	10
Durata prova	26 h
Note	-



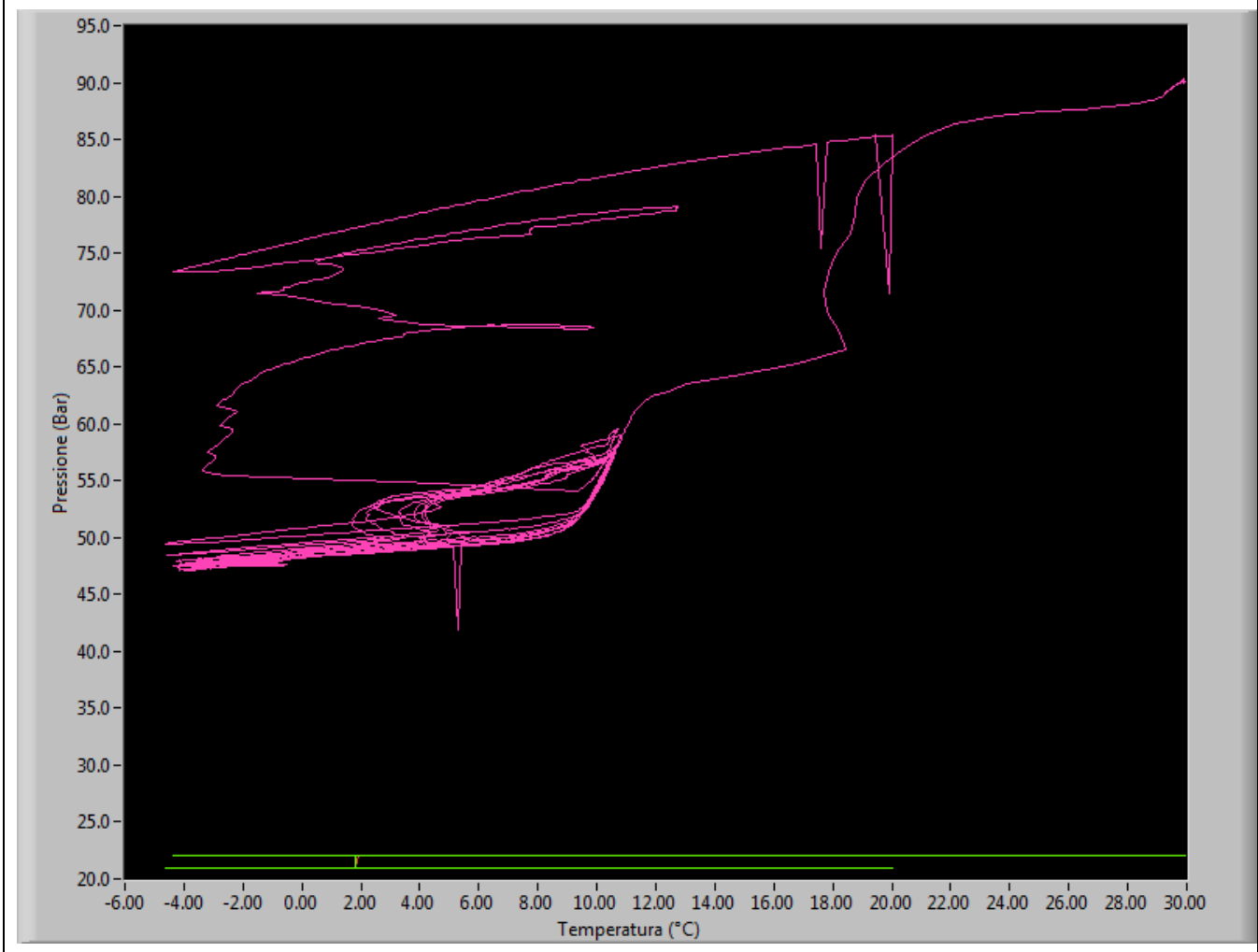
Numero prova	RDP0011
Nome File	RDP0011-HM2-2604 Prova del 20-08-13 Metano + Misclea(mediato).csv
Scopo della prova	Equilibri P/T multipli metano
Composizione Vol. (CH₄/CO₂)	metano
Pressione Totale (Bar)	50
Range Temperatura (°C)	-5/8 , -5/20
Cicli Formazione / Dissociazione	10
Durata prova	26 h
Note	-



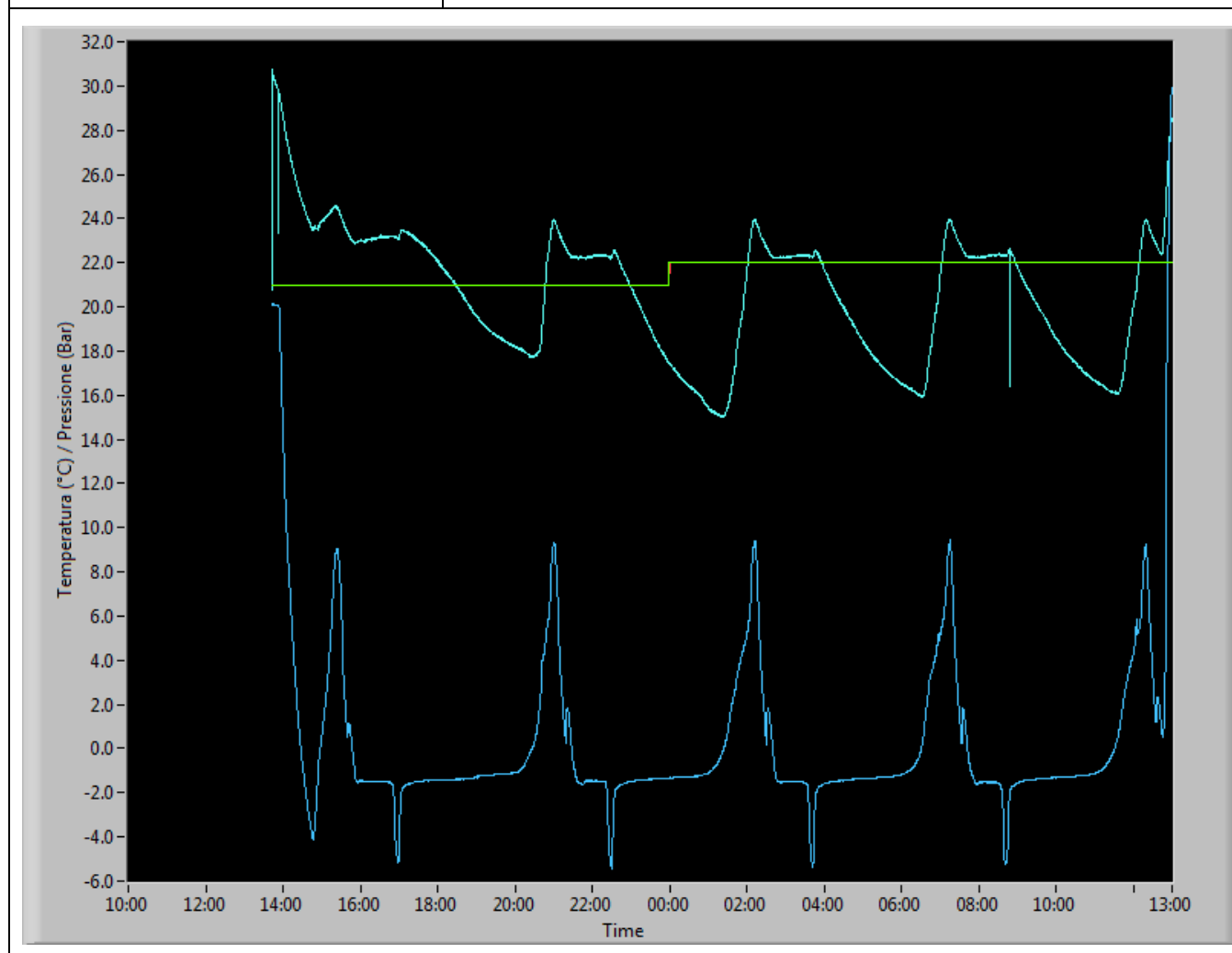
Numero prova	RDP0014
Nome File	RDP0014-HM2-2604 Prova del 21-08-13 Auto2_CO2 + Auto1_Misclea dT 3.csv
Scopo della prova	Cicli di formazione multipli
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/10.5 , -5/20
Cicli Formazione / Dissociazione	10
Durata prova	24 h
Note	Arricchimento idrato



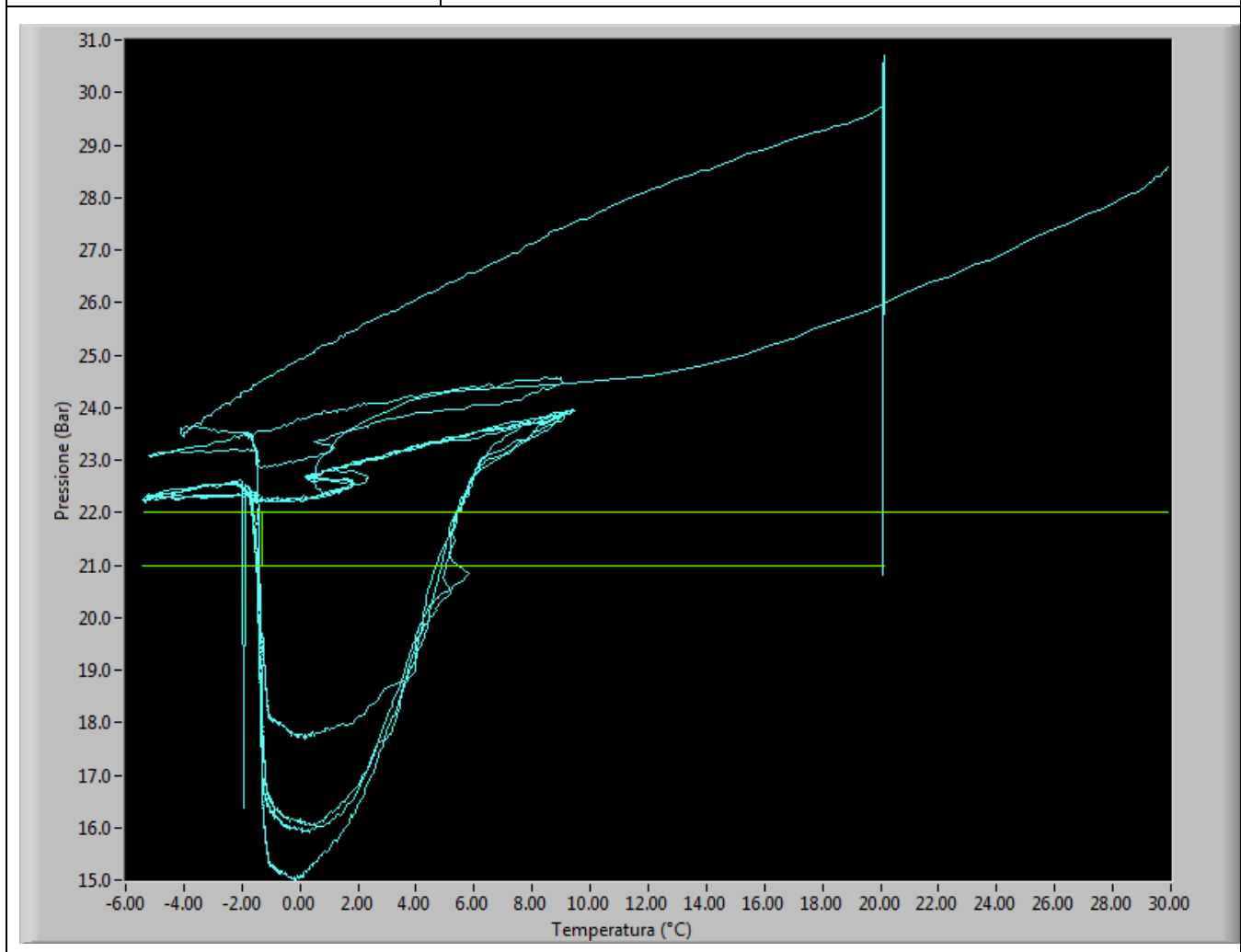
Numero prova	RDP0014
Nome File	RDP0014-HM2-2604 Prova del 21-08-13 Auto2_CO2 + Auto1_Misclea dT 3.csv
Scopo della prova	Equilibri P/T multipli
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/10.5 , -5/20
Cicli Formazione / Dissociazione	10
Durata prova	24 h
Note	Arricchimento idrato



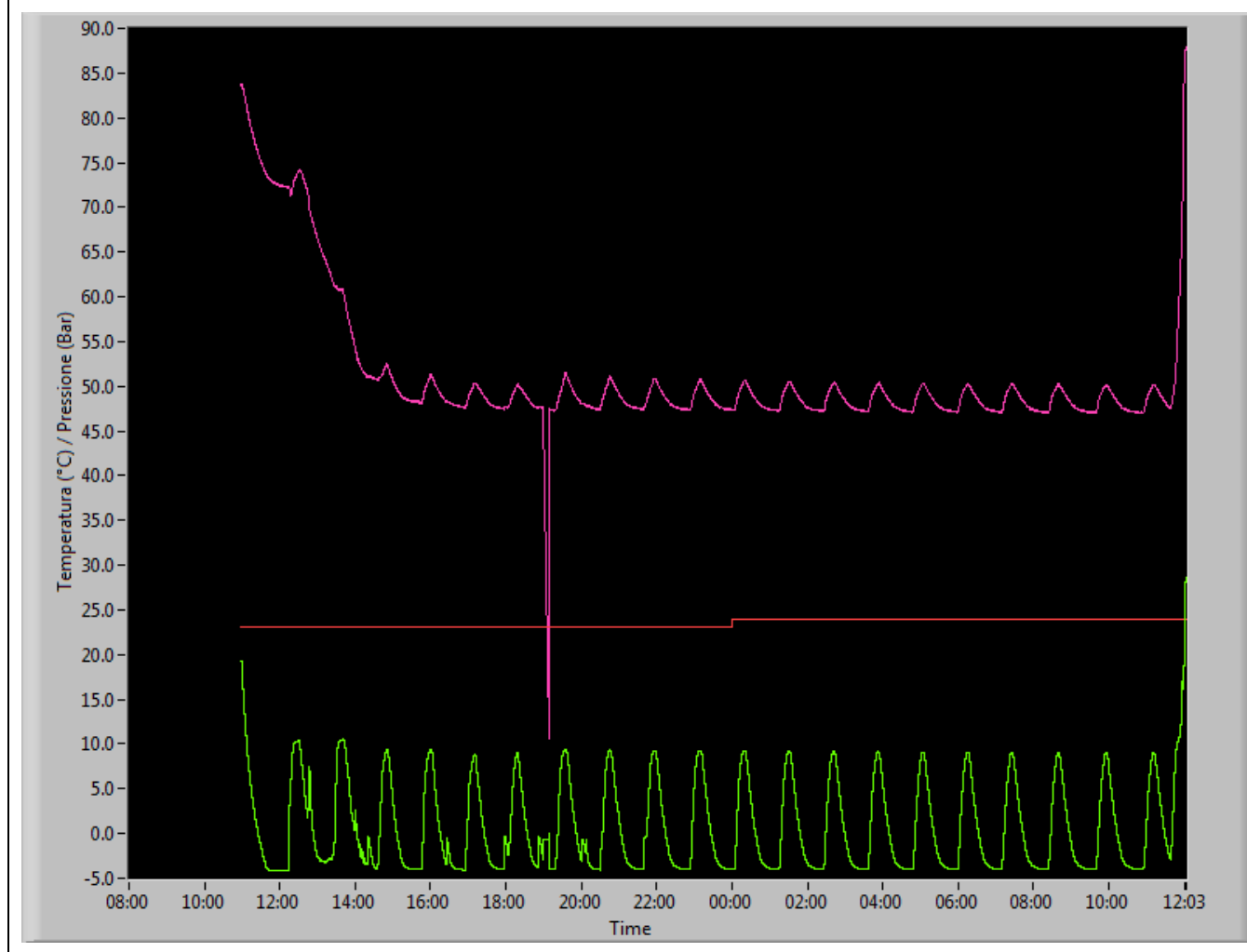
Numero prova	RDP0014
Nome File	RDP0014-HM2-2604 Prova del 21-08-13 Auto2_CO2 + Auto1_Misclea dT 3.csv
Scopo della prova	Cicli di formazione idrato di CO2
Composizione Vol. (CH4/CO2)	CO2
Pressione Totale (Bar)	32
Range Temperatura (°C)	-5/10.5
Cicli Formazione / Dissociazione	5
Durata prova	24 h
Note	<u>Formazione durante RISCALDAMENTO</u>



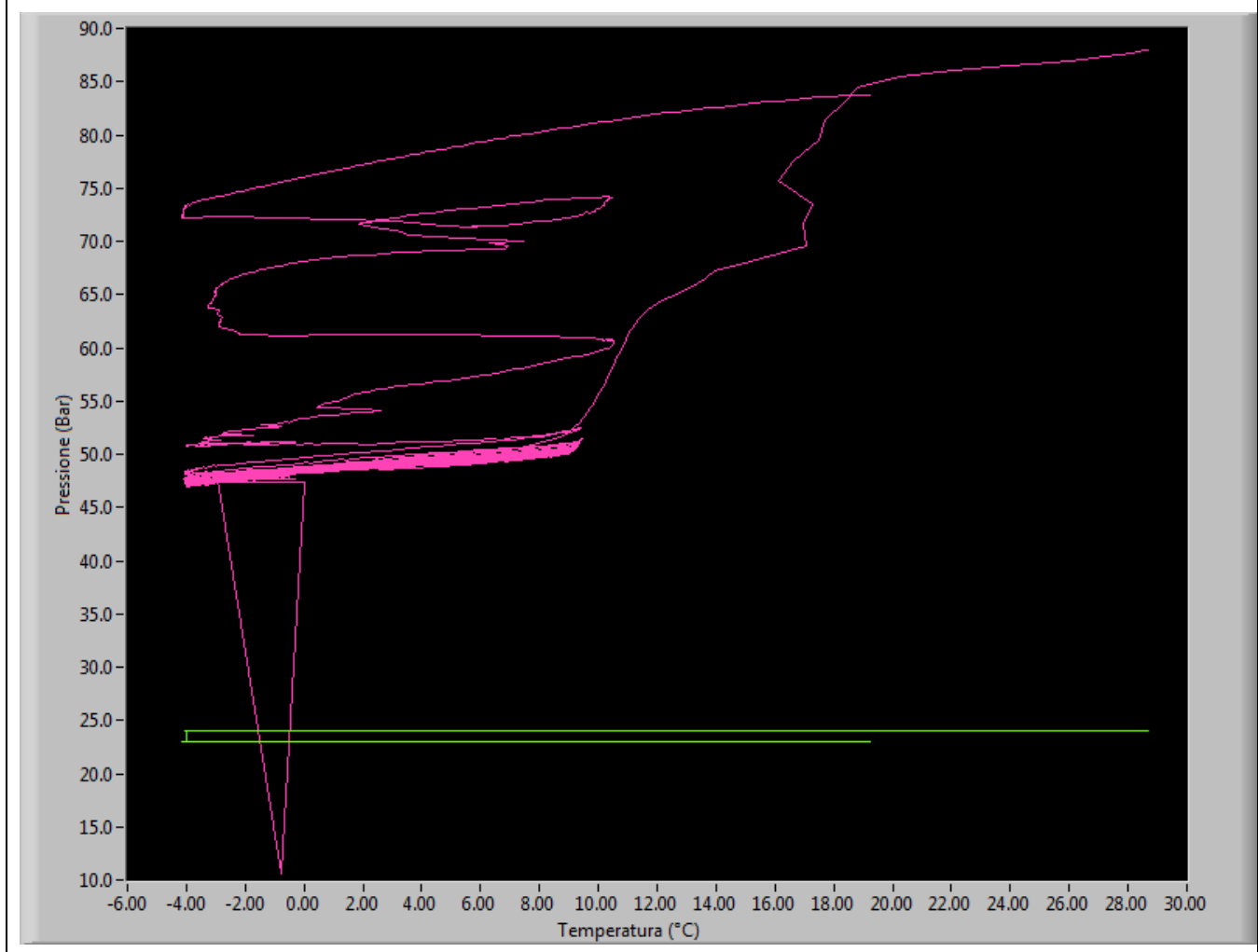
Numero prova	RDP0014
Nome File	RDP0014-HM2-2604 Prova del 21-08-13 Auto2_CO2 + Auto1_Misclea dT 3.csv
Scopo della prova	Equilibri P/T CO2
Composizione Vol. (CH4/CO2)	CO2
Pressione Totale (Bar)	32
Range Temperatura (°C)	-5/10.5
Cicli Formazione / Dissociazione	5
Durata prova	24 h
Note	-



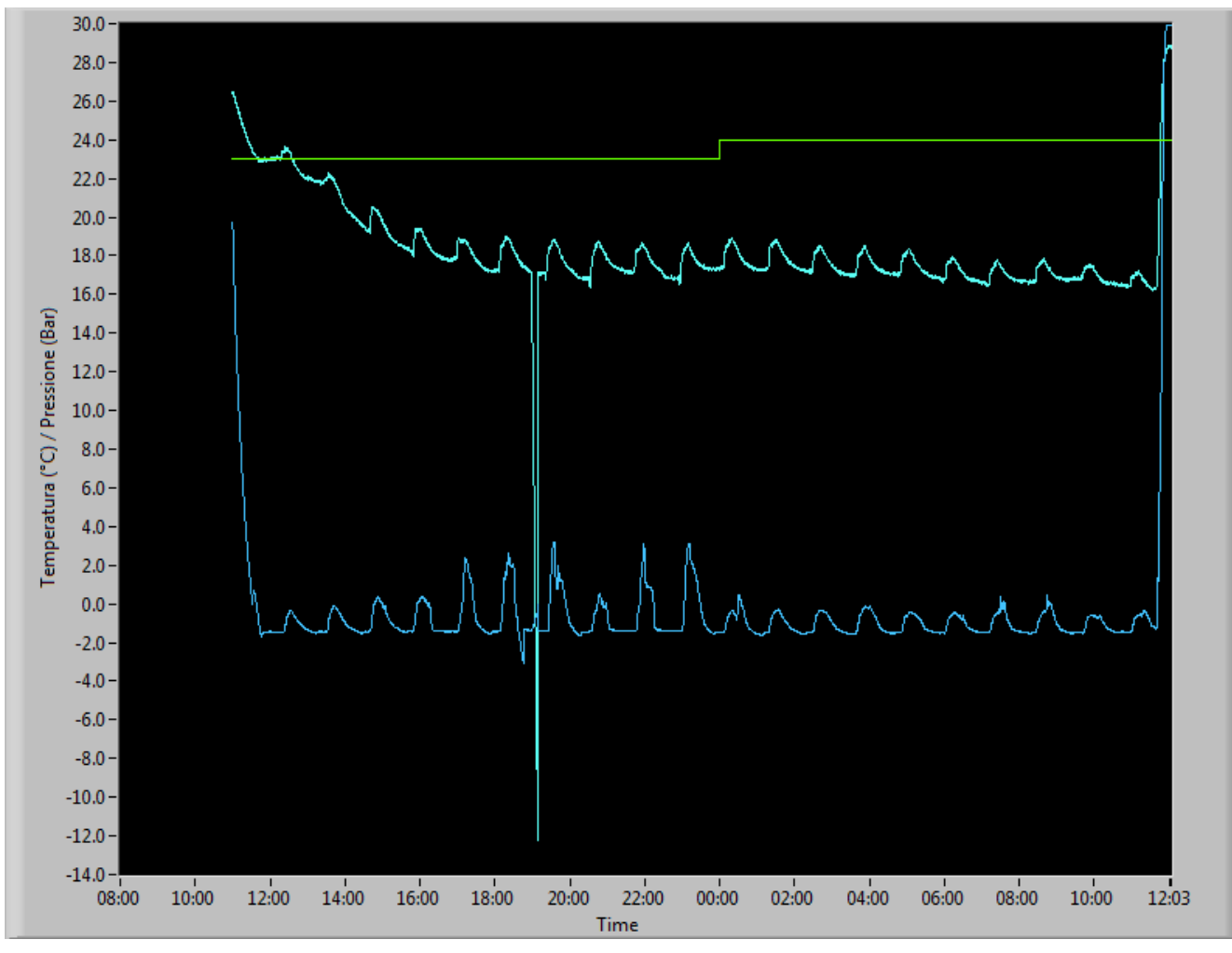
Numero prova	RDP0017
Nome File	RDP0017-HM2-2604 Prova 24-08-13 CO2 + Miscela (recuperabile esempio arricchimento 60-40).csv
Scopo della prova	Cicli di Formazione, rampe di temperatura ad alti valori di °C/min
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/10.5
Cicli Formazione / Dissociazione	21
Durata prova	26 h
Note	Velocità del ciclo superiore alla cinetica del sistema, formazione limitata di idrato.



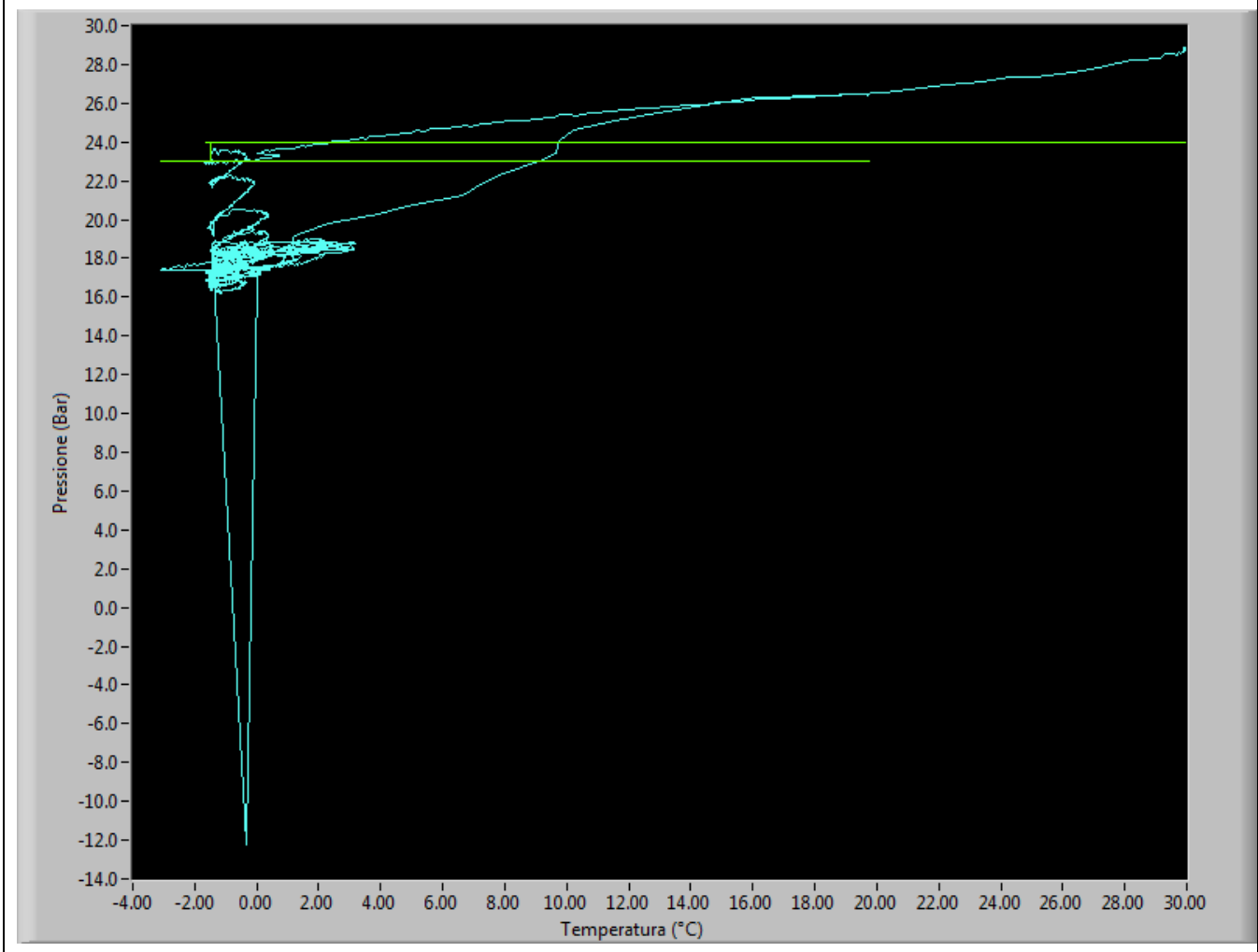
Numero prova	RDP0017
Nome File	RDP0017-HM2-2604 Prova 24-08-13 CO2 + Miscela (recuperabile esempio arricchimento 60-40).csv
Scopo della prova	Equilibri P/T, rampe di temperatura ad alti valori di °C/min
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/10.5
Cicli Formazione / Dissociazione	21
Durata prova	26 h
Note	Velocità del ciclo superiore alla cinetica del sistema, formazione limitata di idrato.



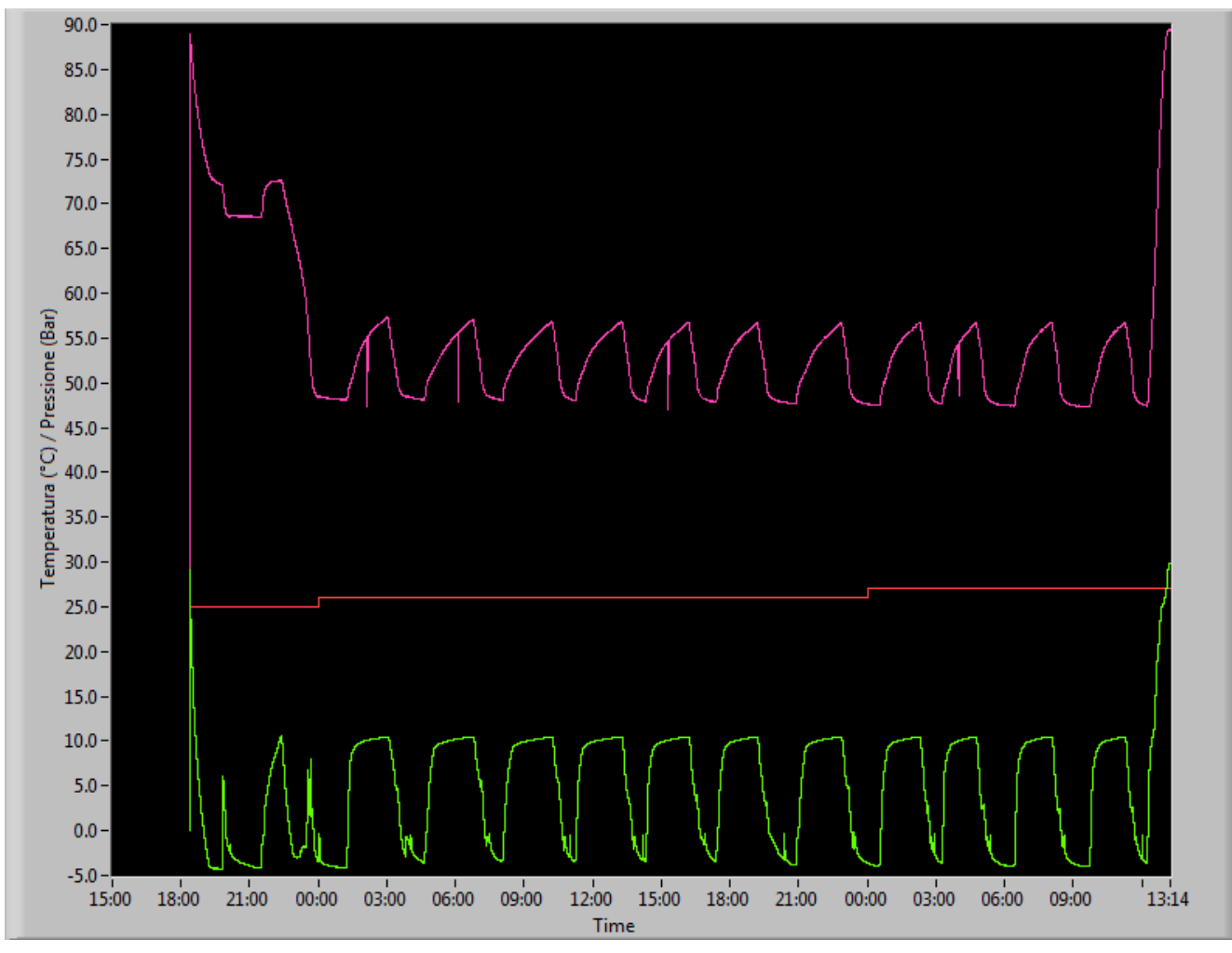
Numero prova	RDP0017
Nome File	RDP0017-HM2-2604 Prova 24-08-13 CO2 + Miscela (recuperabile esempio arricchimento 60-40).csv
Scopo della prova	Formazioni CO2, rampe di temperatura ad alti valori di °C/min
Composizione Vol. (CH4/CO2)	CO2
Pressione Totale (Bar)	32
Range Temperatura (°C)	-3/3
Cicli Formazione / Dissociazione	20
Durata prova	26 h
Note	Arricchimento ad ogni ciclo fino a saturazione



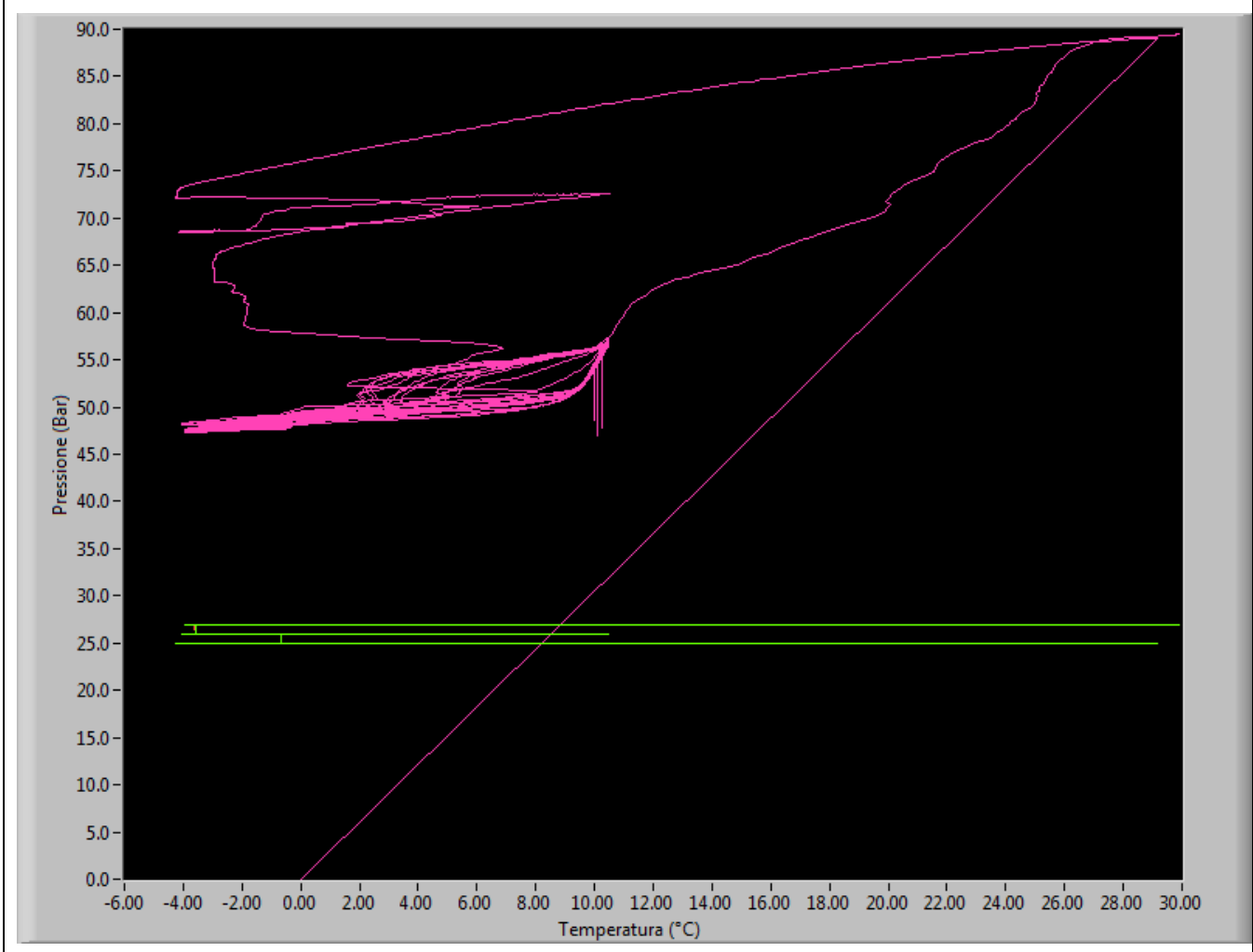
Numero prova	RDP0017
Nome File	RDP0017-HM2-2604 Prova 24-08-13 CO2 + Miscela (recuperabile esempio arricchimento 60-40).csv
Scopo della prova	Equilibri P/T CO2, rampe di temperatura ad alti valori di °C/min
Composizione Vol. (CH4/CO2)	CO2
Pressione Totale (Bar)	32
Range Temperatura (°C)	-3/3
Cicli Formazione / Dissociazione	20
Durata prova	26 h
Note	Arricchimento ad ogni ciclo fino a saturazione



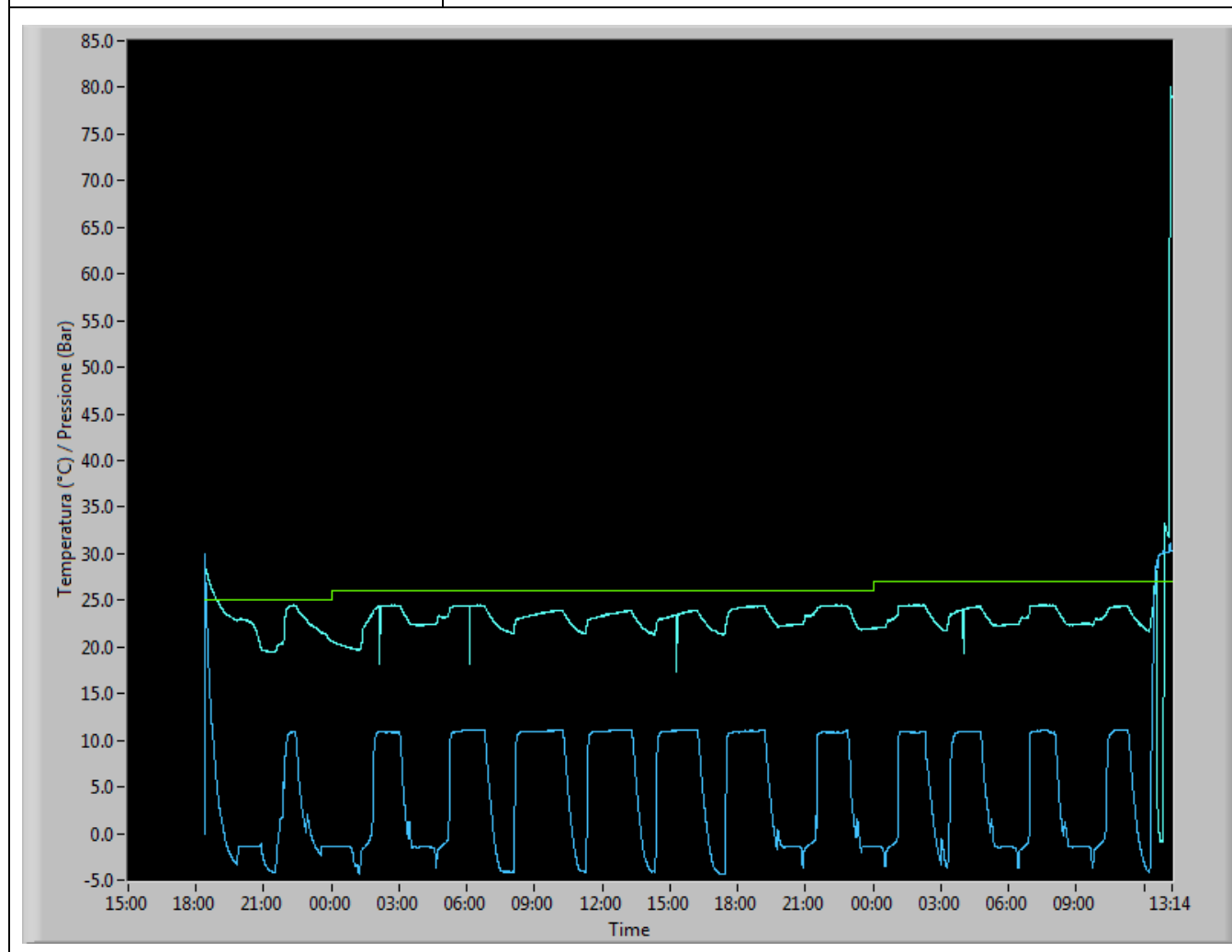
Numero prova	RDP0020
Nome File	RDP0020-HM2-2604 Prova 27-08-13 CO2 + Miscela 60-40.csv
Scopo della prova	Formazione 60-40, rampe di temperatura ad alti valori di °C/min
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/10.5
Cicli Formazione / Dissociazione	13
Durata prova	42 h
Note	Velocità ciclo superiore alla cinetica di formazione dell'idrato



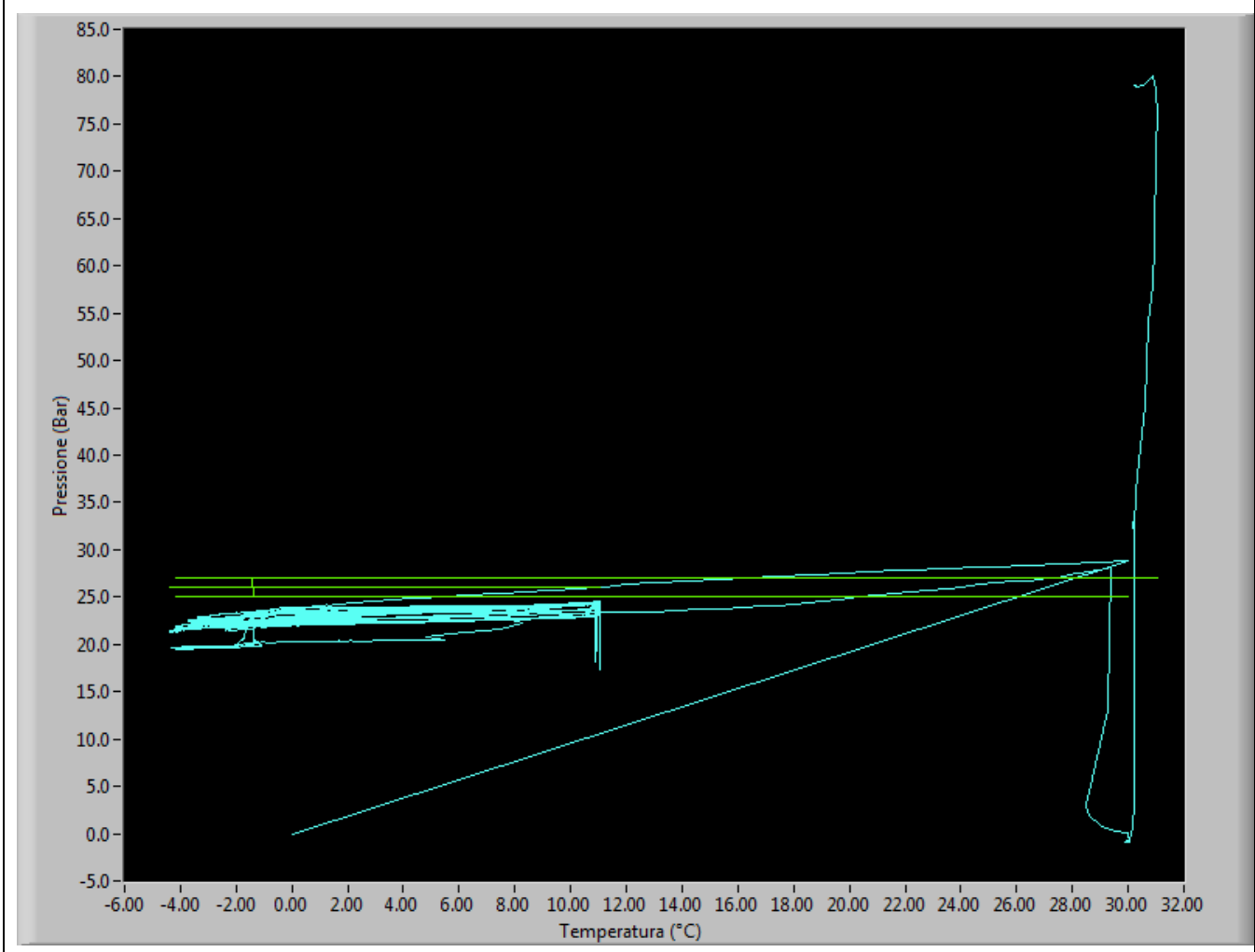
Numero prova	RDP0020
Nome File	RDP0020-HM2-2604 Prova 27-08-13 CO2 + Miscela 60-40.csv
Scopo della prova	Equilibri P/T 60-40, rampe di temperatura ad alti valori di °C/min
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/10.5
Cicli Formazione / Dissociazione	13
Durata prova	42 h
Note	Velocità ciclo superiore alla cinetica di formazione dell'idrato



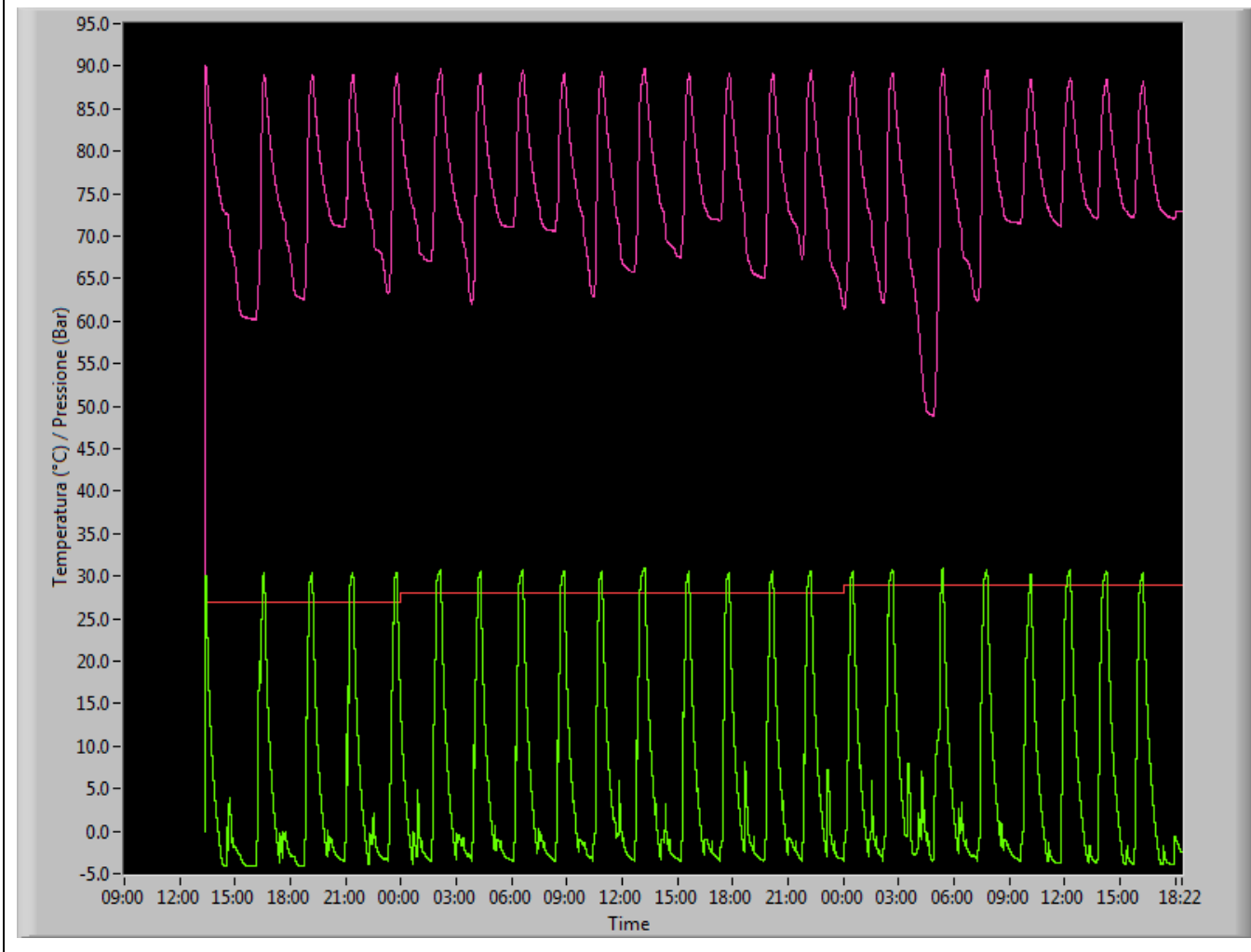
Numero prova	RDP0020
Nome File	RDP0020-HM2-2604 Prova 27-08-13 CO2 + Miscela 60-40.csv
Scopo della prova	Formazione CO2, rampe di temperatura ad alti valori di °C/min
Composizione Vol. (CH4/CO2)	CO2
Pressione Totale (Bar)	32
Range Temperatura (°C)	-5/10.5
Cicli Formazione / Dissociazione	13
Durata prova	42 h
Note	Velocità ciclo superiore alla cinetica di formazione dell'idrato



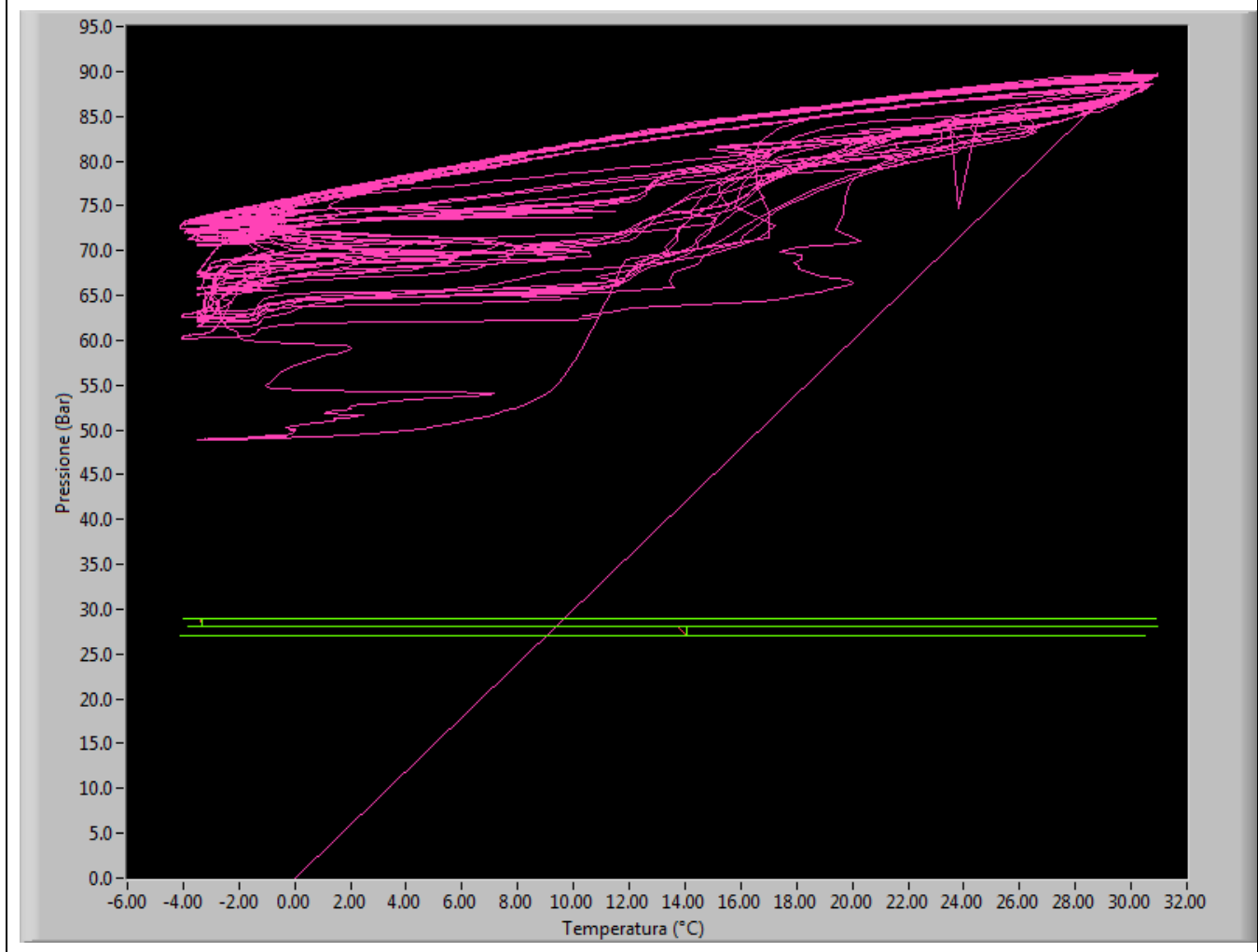
Numero prova	RDP0020
Nome File	RDP0020-HM2-2604 Prova 27-08-13 CO2 + Miscela 60-40.csv
Scopo della prova	Equilibri P/T CO2, rampe di temperatura ad alti valori di °C/min
Composizione Vol. (CH4/CO2)	CO2
Pressione Totale (Bar)	32
Range Temperatura (°C)	-5/10.5
Cicli Formazione / Dissociazione	13
Durata prova	42 h
Note	Velocità ciclo superiore alla cinetica di formazione dell'idrato



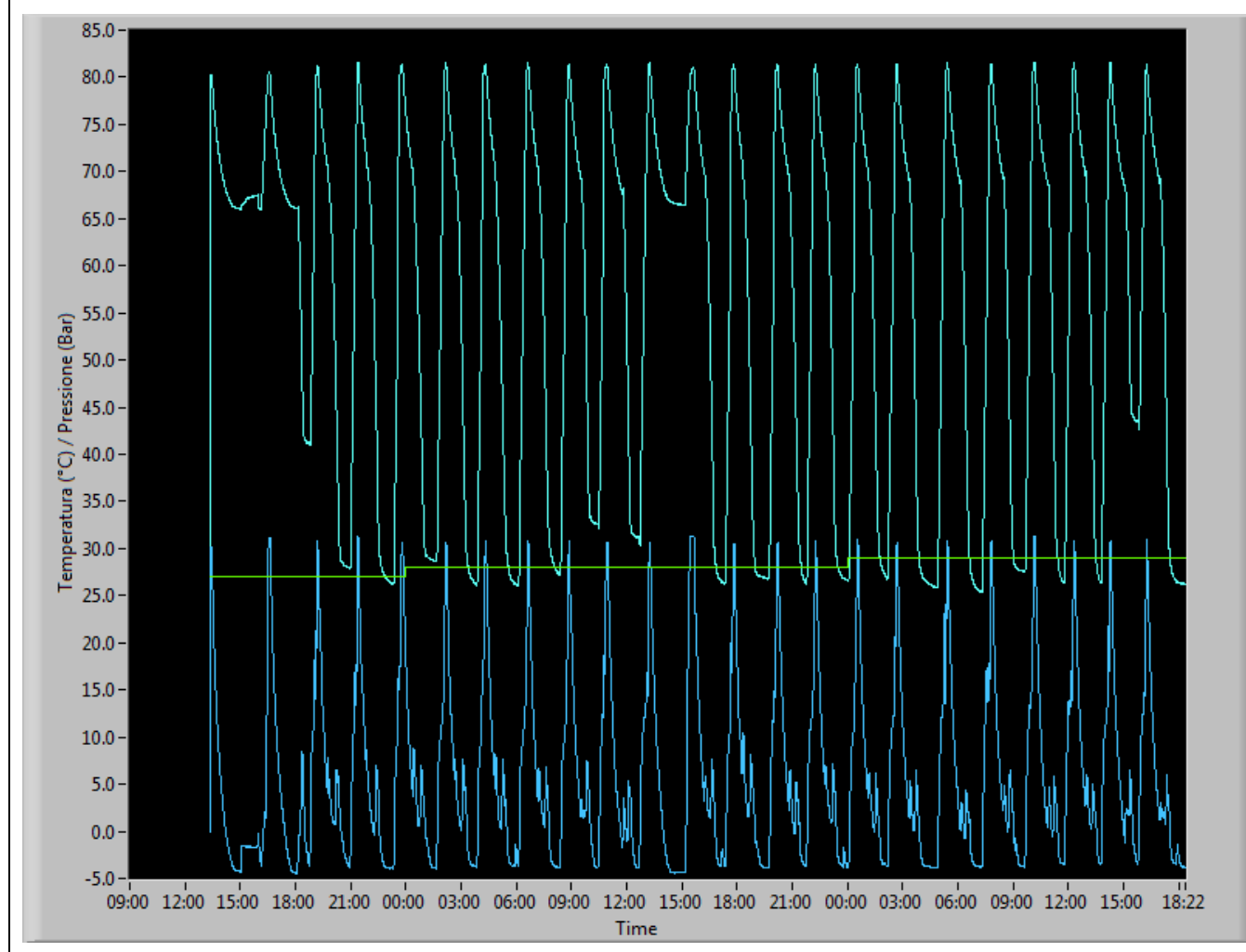
Numero prova	RDP0022
Nome File	RDP0022-HM2-2604 prova del 28-08-2013 (2) nuova miscela gas 60-40.csv
Scopo della prova	Cicli di formazione 60-40 fino a 30 °C, rampe di temperatura ad alti valori di °C/min
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/30
Cicli Formazione / Dissociazione	24
Durata prova	54 h
Note	Velocità ciclo superiore alla cinetica di formazione dell'idrato



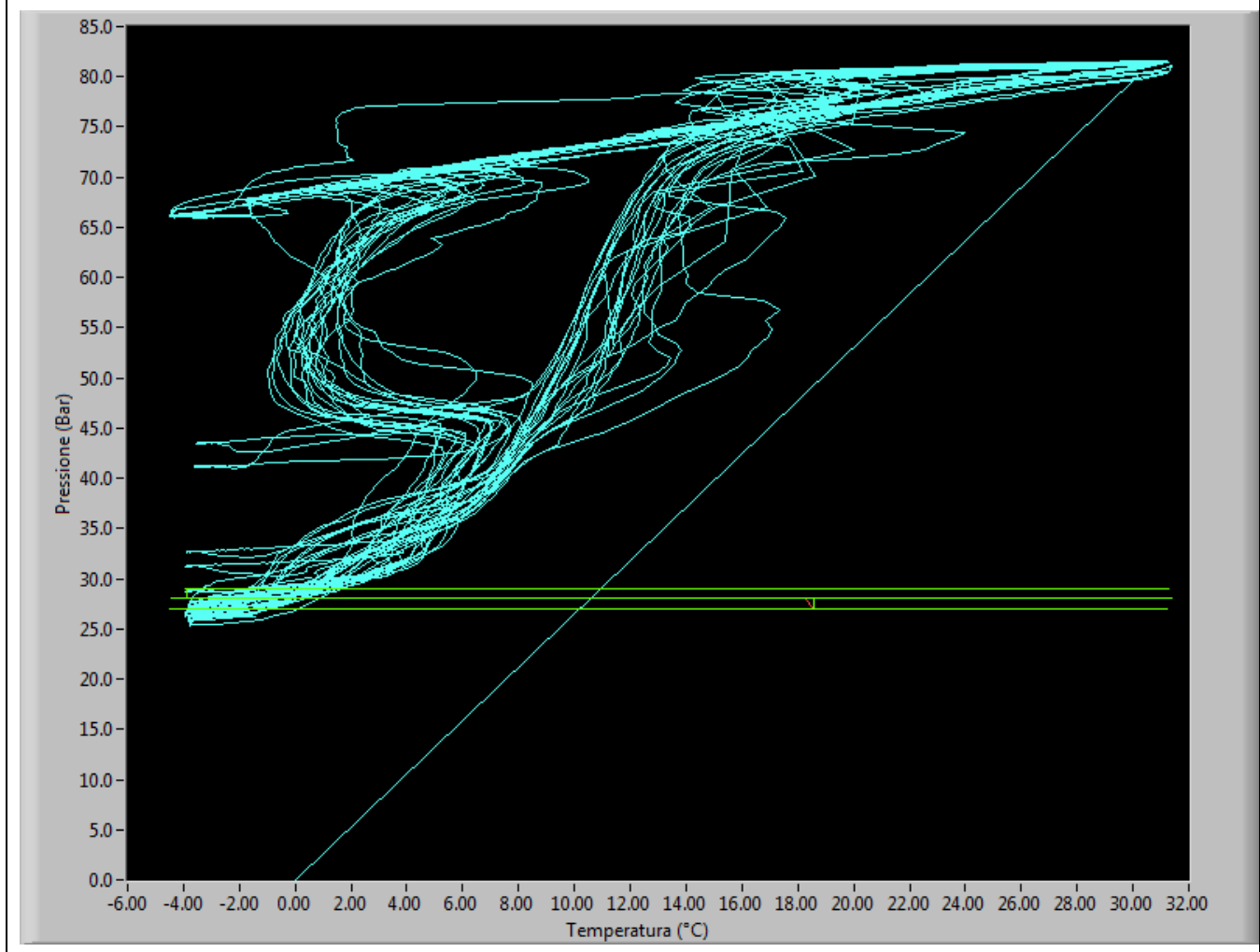
Numero prova	RDP0022
Nome File	RDP0022-HM2-2604 prova del 28-08-2013 (2) nuova miscela gas 60-40.csv
Scopo della prova	Equilibri P/T 60-40 fino a 30 °C, rampe di temperatura ad alti valori di °C/min
Composizione Vol. (CH₄/CO₂)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/30
Cicli Formazione / Dissociazione	24
Durata prova	54 h
Note	Velocità ciclo superiore alla cinetica di formazione dell'idrato



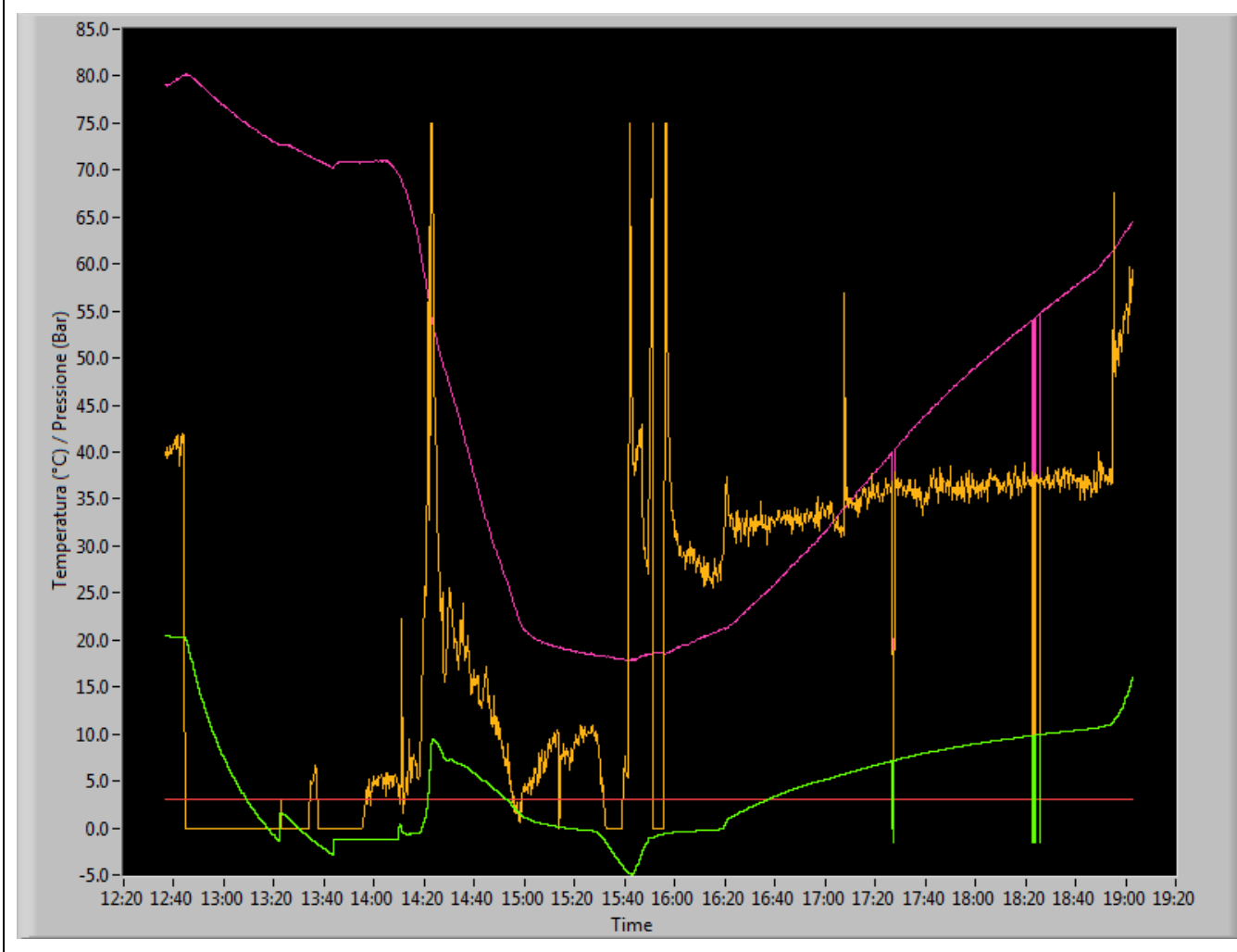
Numero prova	RDP0022
Nome File	RDP0022-HM2-2604 prova del 28-08-2013 (2) nuova miscela gas 60-40.csv
Scopo della prova	Cicli di Formazione 60/40 fino a 30 °C, rampe di temperatura ad alti valori di °C/min
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/30
Cicli Formazione / Dissociazione	24
Durata prova	54 h
Note	Velocità ciclo superiore alla cinetica di formazione dell'idrato



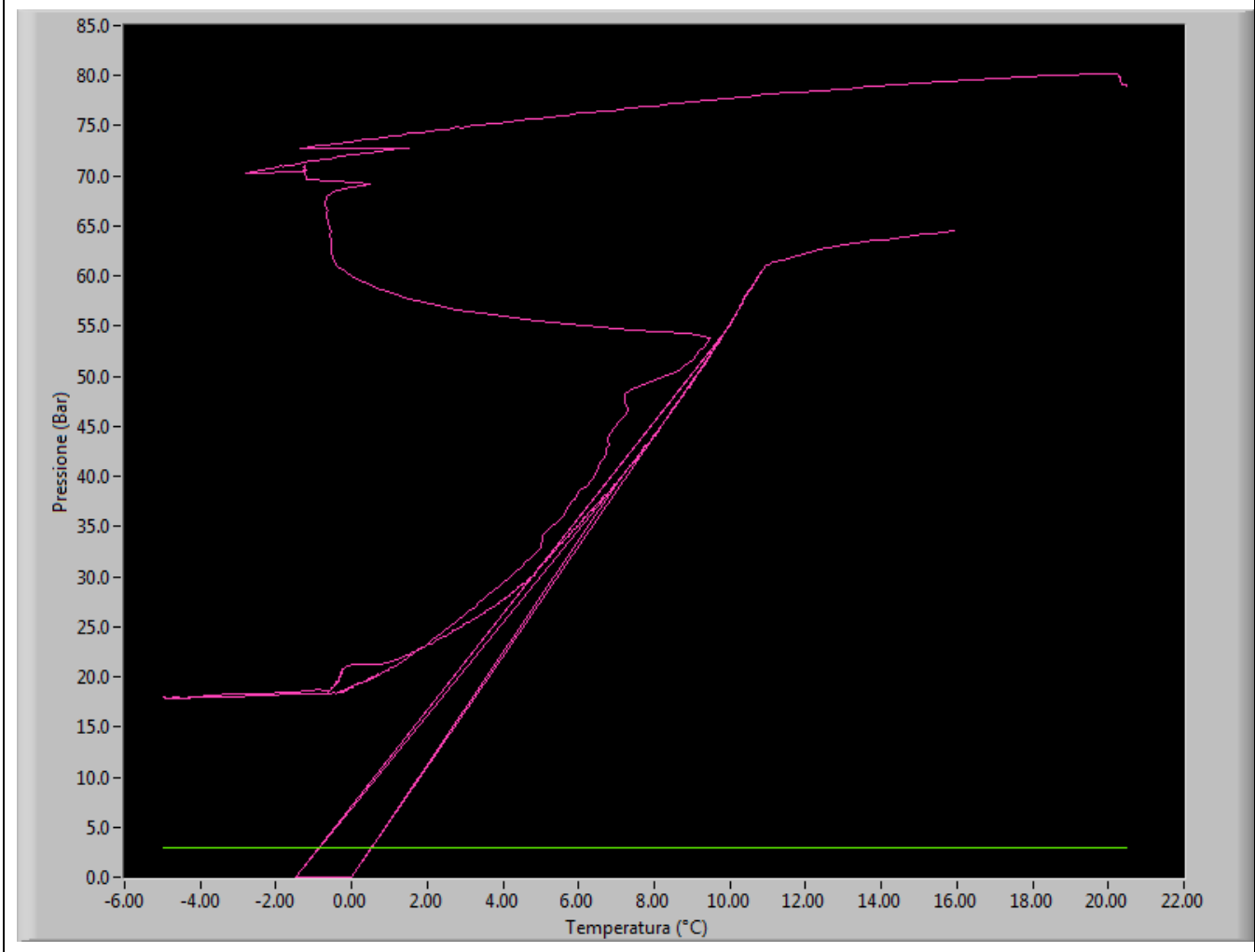
Numero prova	RDP0022
Nome File	RDP0022-HM2-2604 prova del 28-08-2013 (2) nuova miscela gas 60-40.csv
Scopo della prova	Equilibri P/T 60/40 fino a 30 °C, rampe di temperatura ad alti valori di °C/min
Composizione Vol. (CH₄/CO₂)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/30
Cicli Formazione / Dissociazione	24
Durata prova	54 h
Note	Ripetibilità nelle formazioni



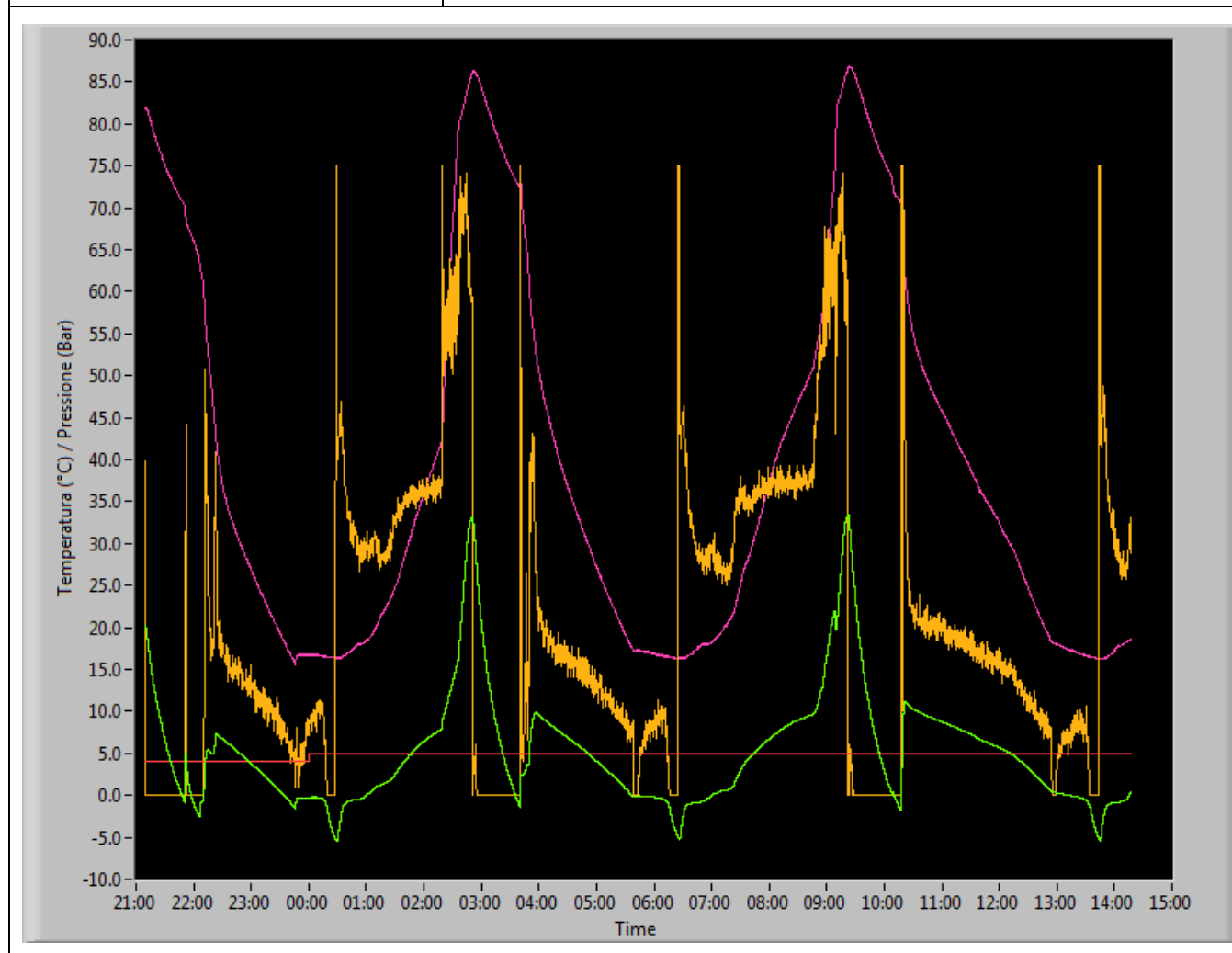
Numero prova	RDP0023
Nome File	RDP0023-HM2 prova del 03-09-2013 (AUTO1 60-40).csv
Scopo della prova	Formazione 60/40 con misura potenza termica
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/20
Cicli Formazione / Dissociazione	1
Durata prova	7 h
Note	Misura potenza termica, Giallo (cool Power)



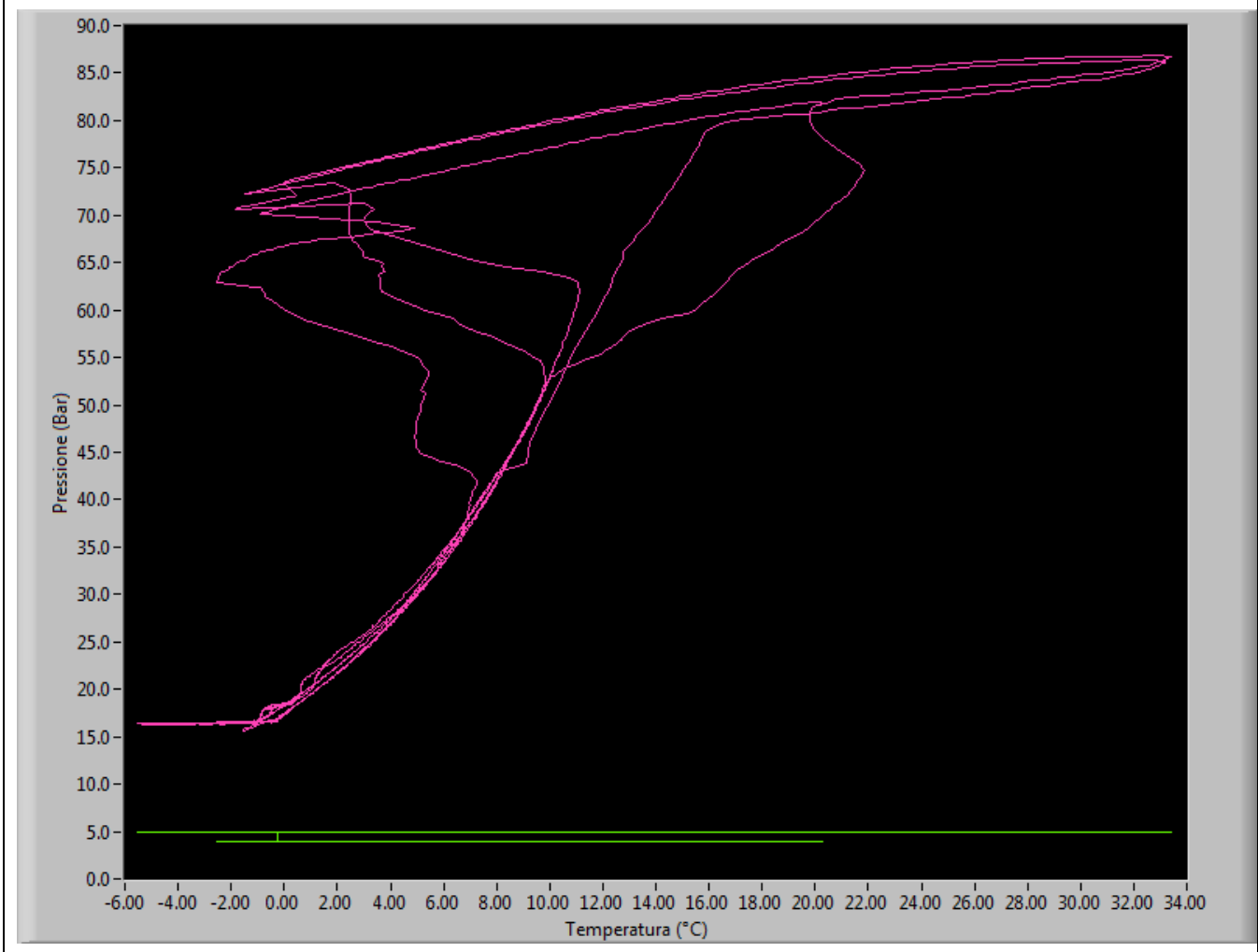
Numero prova	RDP0023
Nome File	RDP0023-HM2 prova del 03-09-2013 (AUTO1 60-40).csv
Scopo della prova	Equilibrio P/T
Composizione Vol. (CH₄/CO₂)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/20
Cicli Formazione / Dissociazione	1
Durata prova	7 h
Note	-



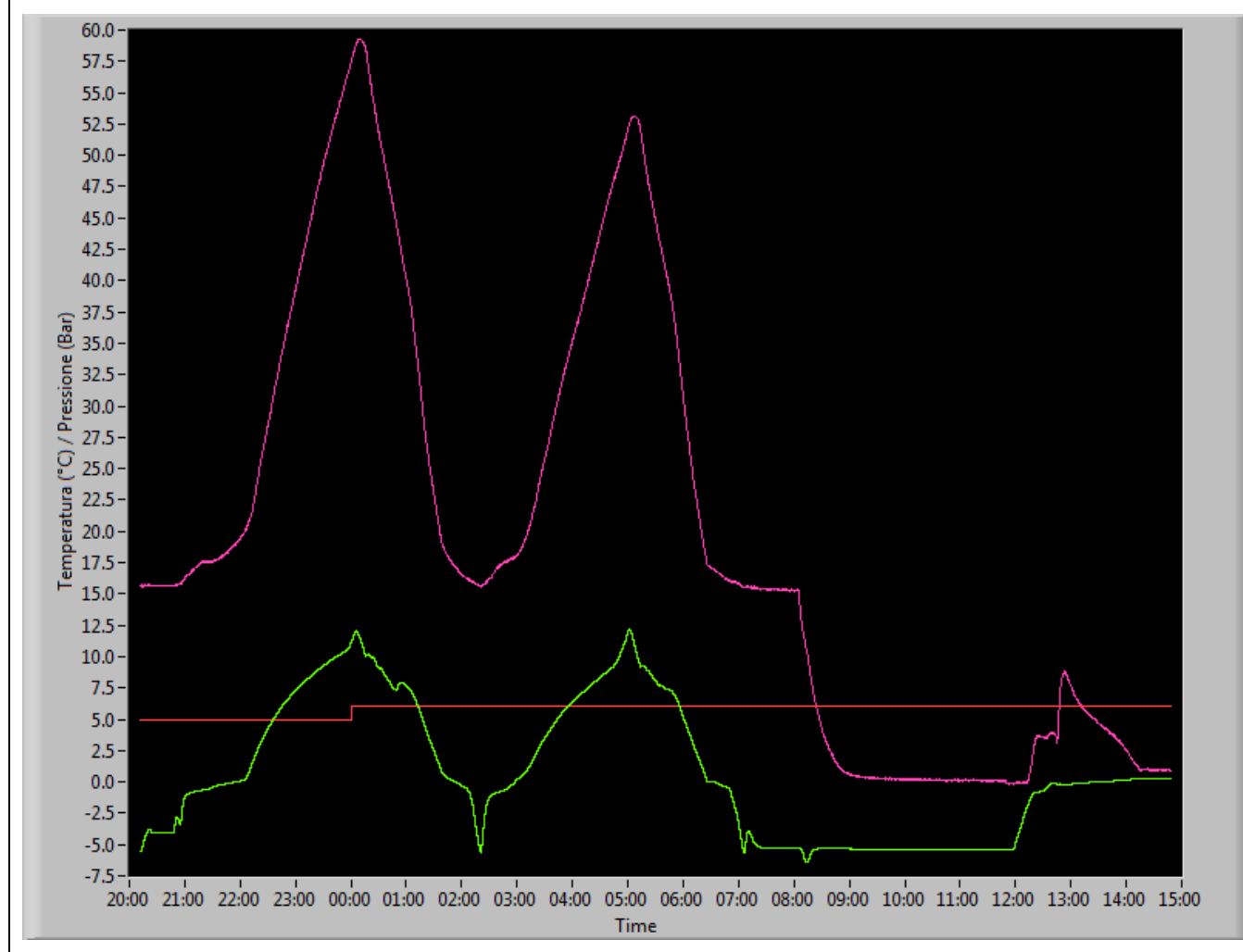
Numero prova	RDP0025
Nome File	RDP0025-HM2 Prova del 04-09-2013 (AUTO1 mix 60-40) 2 cicli (questa è stata fatta dopo aver prima preparato ed analizzato il gas introdotto (escluso eq. CO2)).csv
Scopo della prova	Cicli di formazione 60/40, con misura potenza
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/30
Cicli Formazione / Dissociazione	3
Durata prova	18 h
Note	-



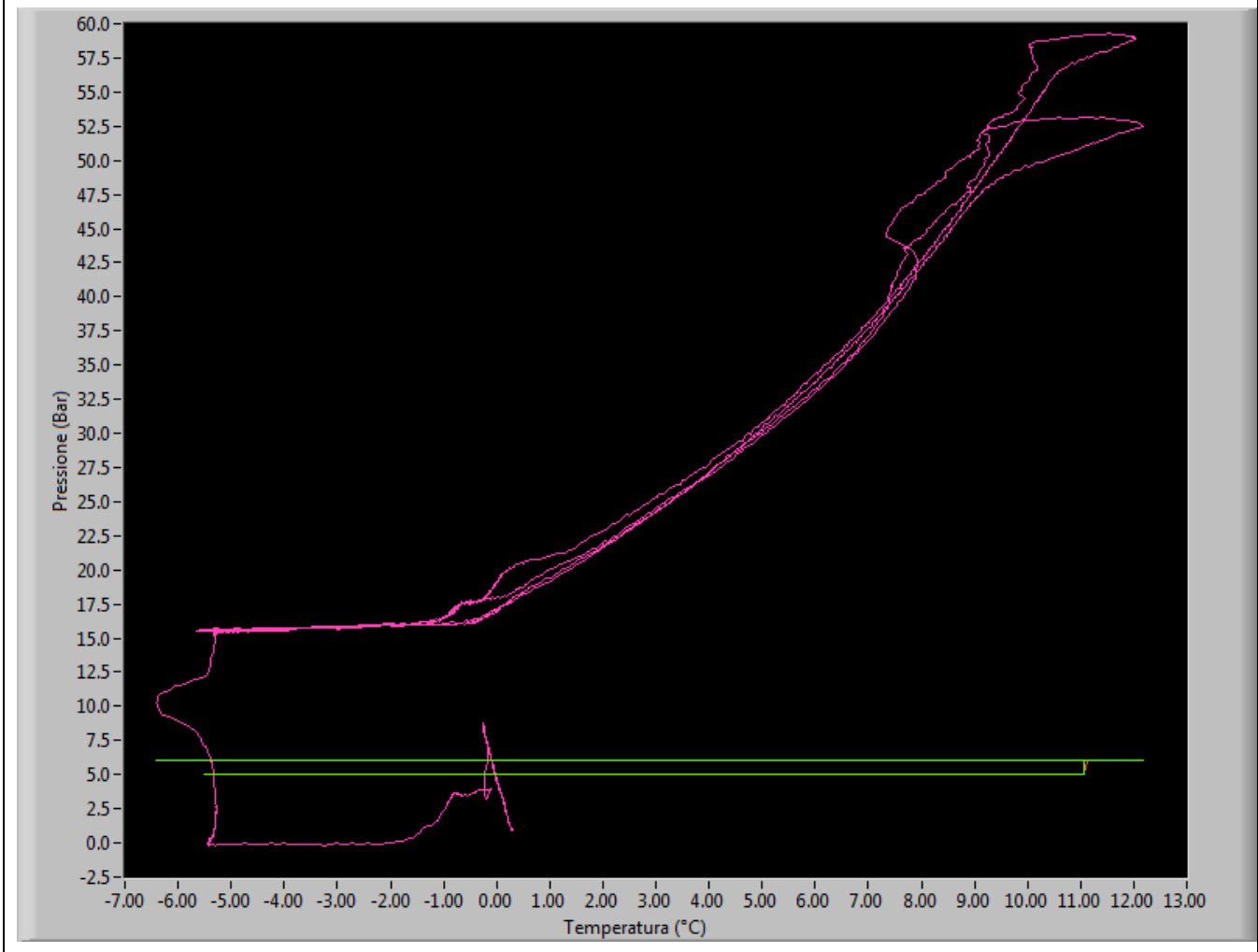
Numero prova	RDP0025
Nome File	RDP0025-HM2 Prova del 04-09-2013 (AUTO1 mix 60-40) 2 cicli (questa è stata fatta dopo aver prima preparato ed analizzato il gas introdotto (escluso eq. CO2)).csv
Scopo della prova	Equilibri 60/40
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/30
Cicli Formazione / Dissociazione	3
Durata prova	18 h
Note	-



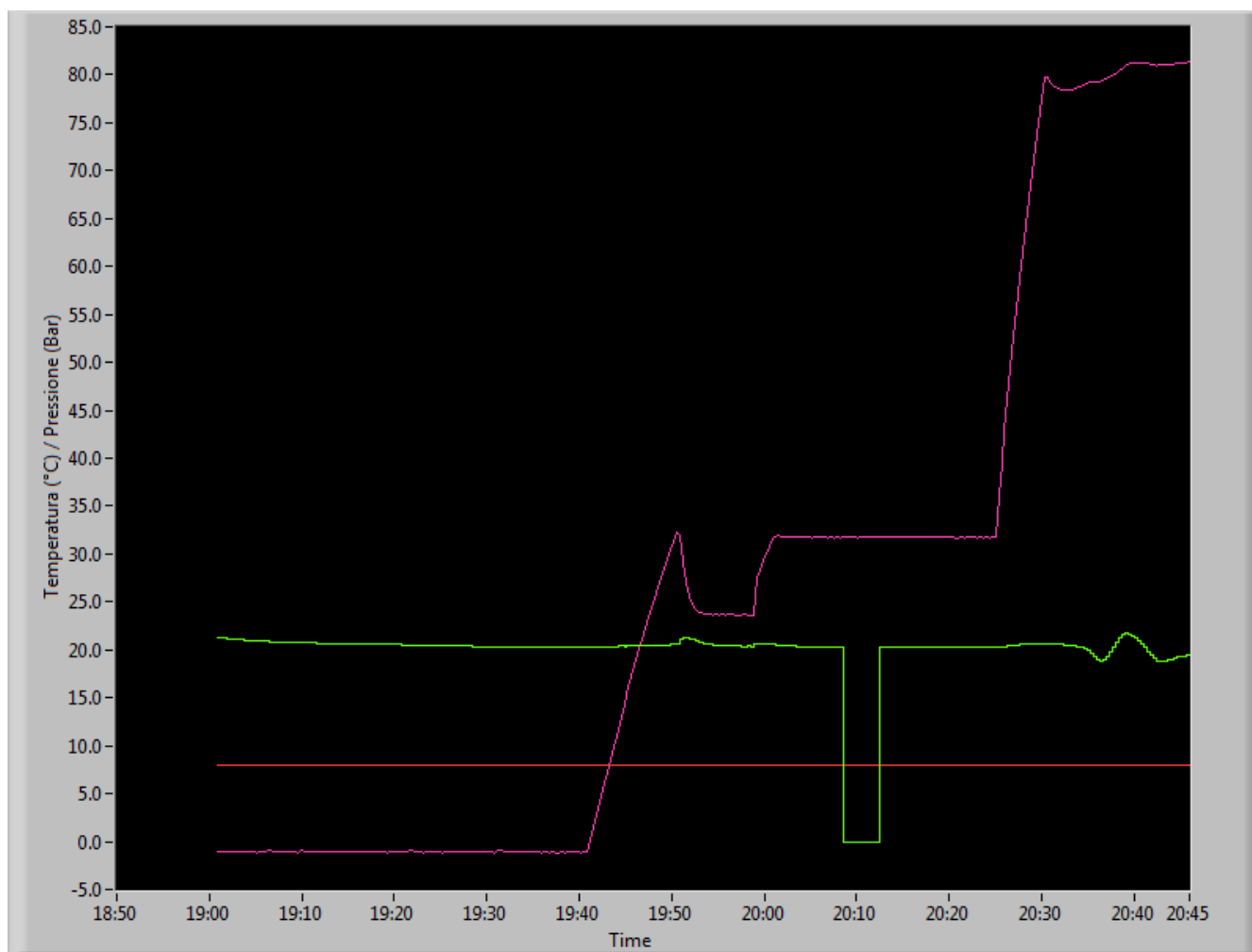
Numero prova	RDP0027
Nome File	RDP0027-Elaborazione analisi gas 06-09-2013.csv
Scopo della prova	Formazioni 60/40
Composizione Vol. (CH₄/CO₂)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/10.5
Cicli Formazione / Dissociazione	2
Durata prova	18 h
Note	Scarico finale per <u>ANALISI GAS</u>



Numero prova	RDP0027
Nome File	RDP0027-Elaborazione analisi gas 06-09-2013.csv
Scopo della prova	Equilibri P/T 60/40
Composizione Vol. (CH₄/CO₂)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/10.5
Cicli Formazione / Dissociazione	2
Durata prova	18 h
Note	Scarico finale per <u>ANALISI GAS</u>

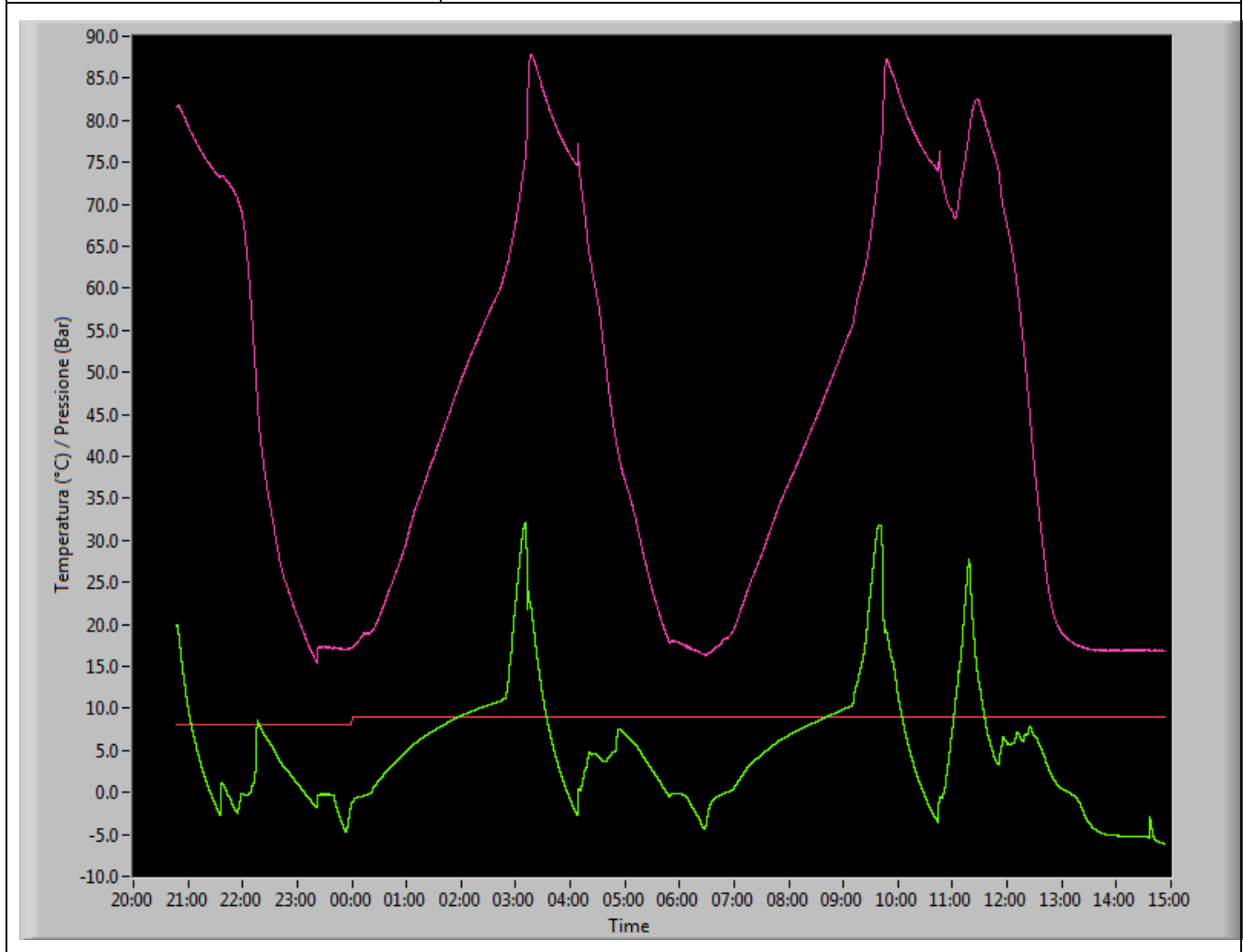


Numero prova	RDP0030
Nome File	RDP0030-HM2 08-09-13 caricamento.csv
Scopo della prova	Esempio di caricamento autoclave
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	20
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	0.5 h
Note	Visualizzazione della sequenza di caricamento gas, verde (T), viola (P)

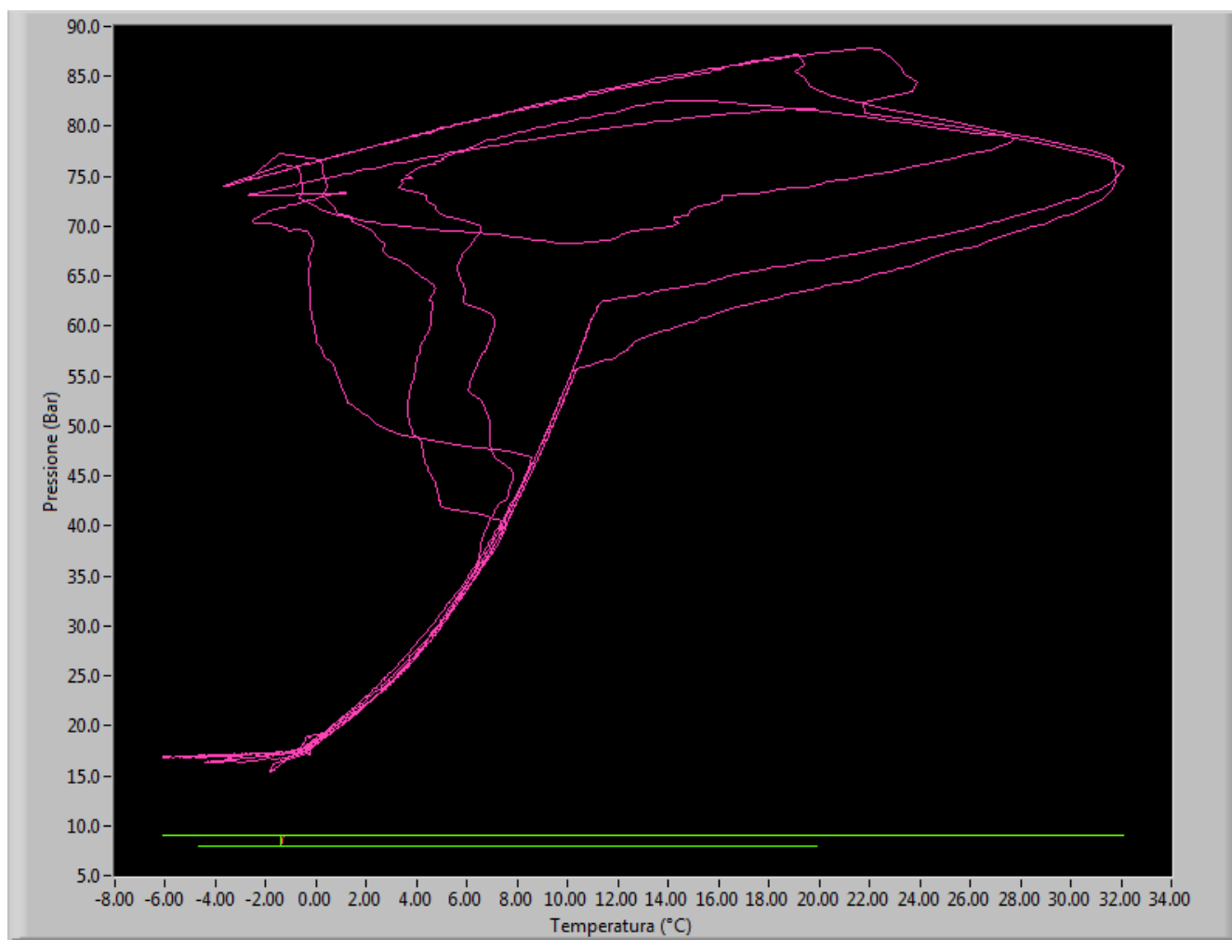


Numero prova	RDP0031
---------------------	----------------

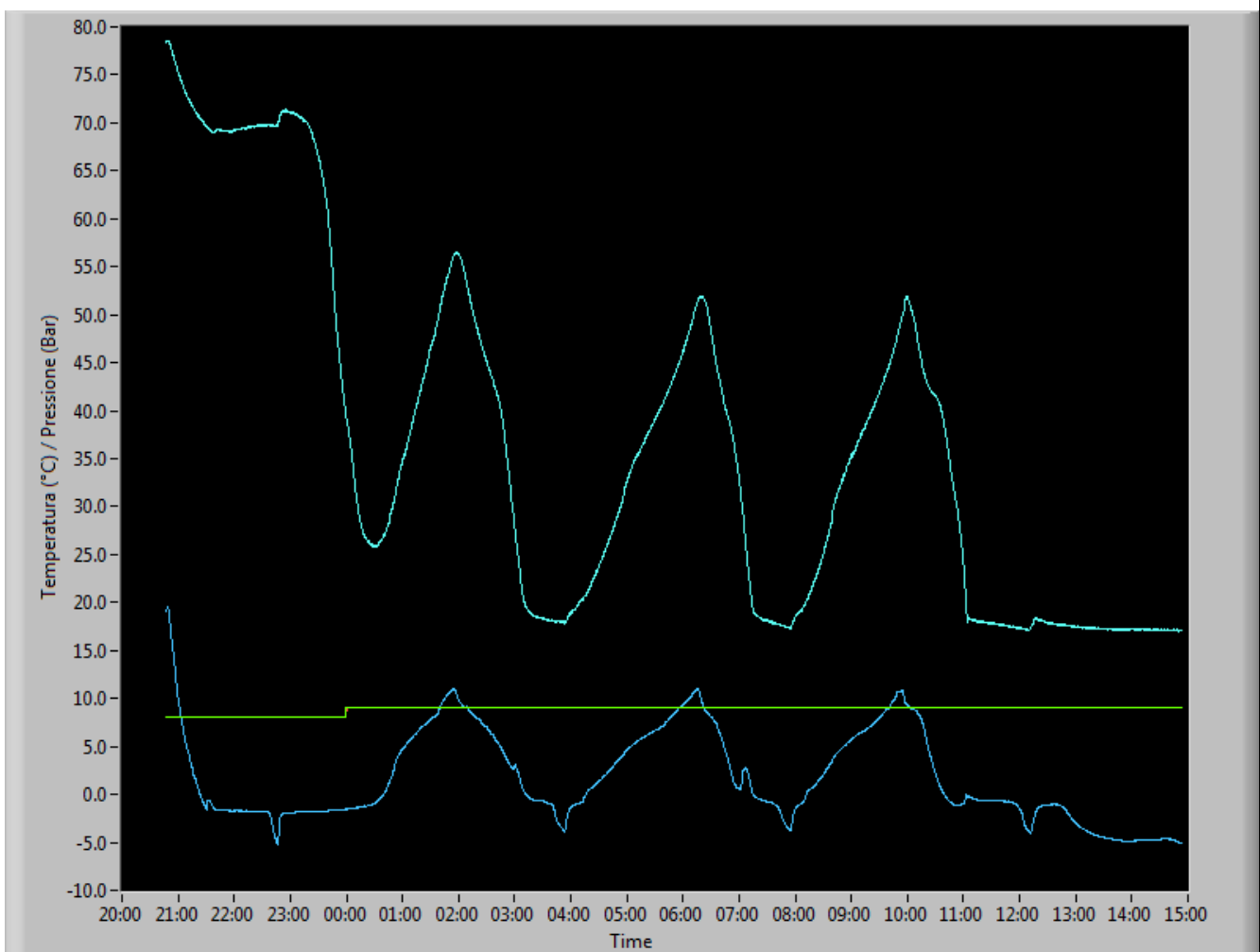
Nome File	RDP0031-HM2 prova del 09-09-2013 (Formazione AUTO1 60-40 AUTO2 60-40 per ANALISI) (2).csv
Scopo della prova	3 formazioni 60/40 per esecuzione analisi chimica in linea dei gas, cicli fino a 30 °C
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/30
Cicli Formazione / Dissociazione	3
Durata prova	19 h
Note	-



Numero prova	RDP0031
Nome File	RDP0031-HM2 prova del 09-09-2013 (Formazione AUTO1 60-40 AUTO2 60-40 per ANALISI) (2).csv
Scopo della prova	Equilibri P/T 60/40 fino a 30 °C
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/30
Cicli Formazione / Dissociazione	3
Durata prova	19 h
Note	-

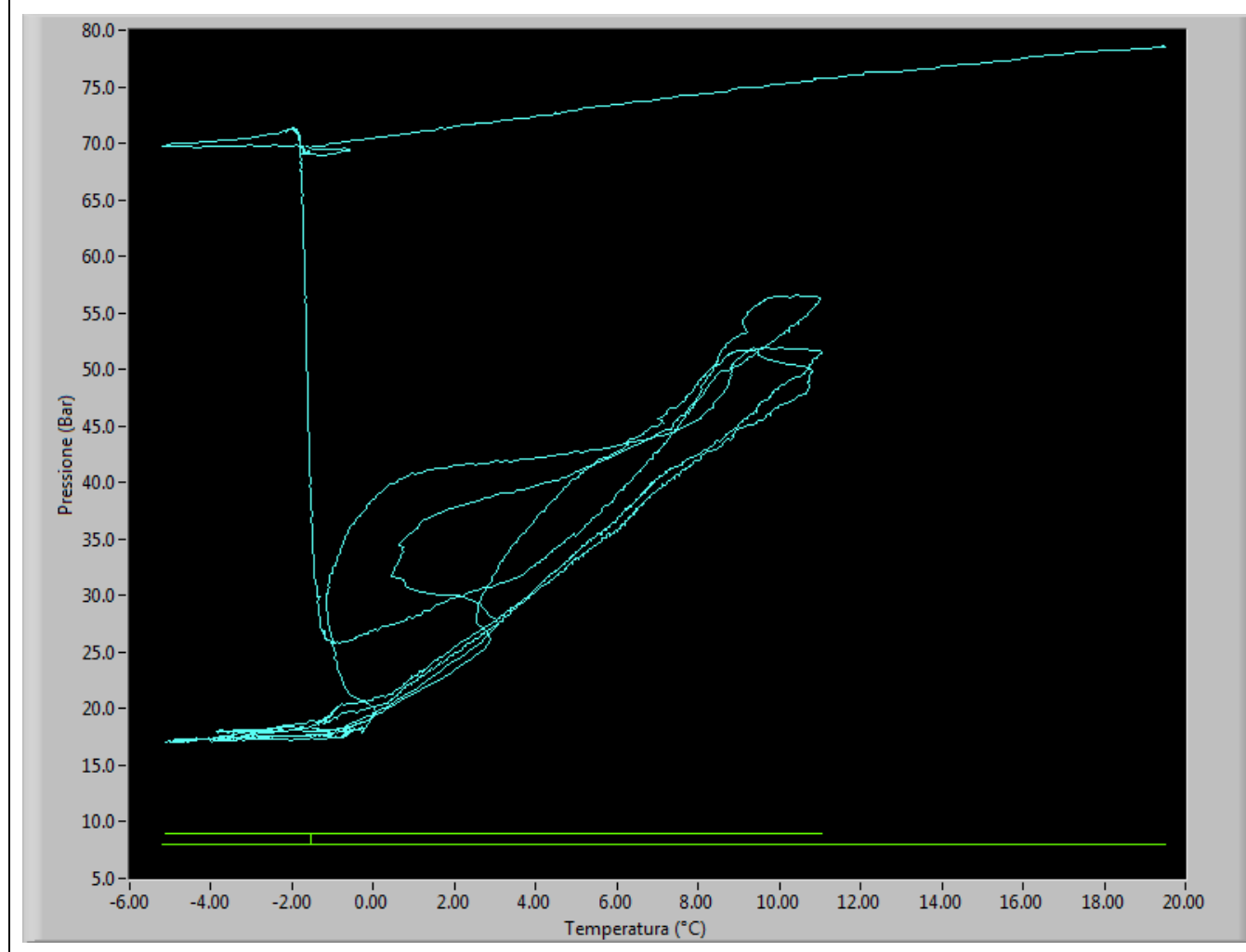


Numero prova	RDP0031
Nome File	RDP0031-HM2 prova del 09-09-2013 (Formazione AUTO1 60-40 AUTO2 60-40 per ANALISI) (2).csv
Scopo della prova	3 formazioni 60/40 per esecuzione analisi chimica in linea dei gas, cicli fino a 10.5 °C
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/10.5
Cicli Formazione / Dissociazione	3
Durata prova	19 h
Note	Arricchimento progressivo idrato

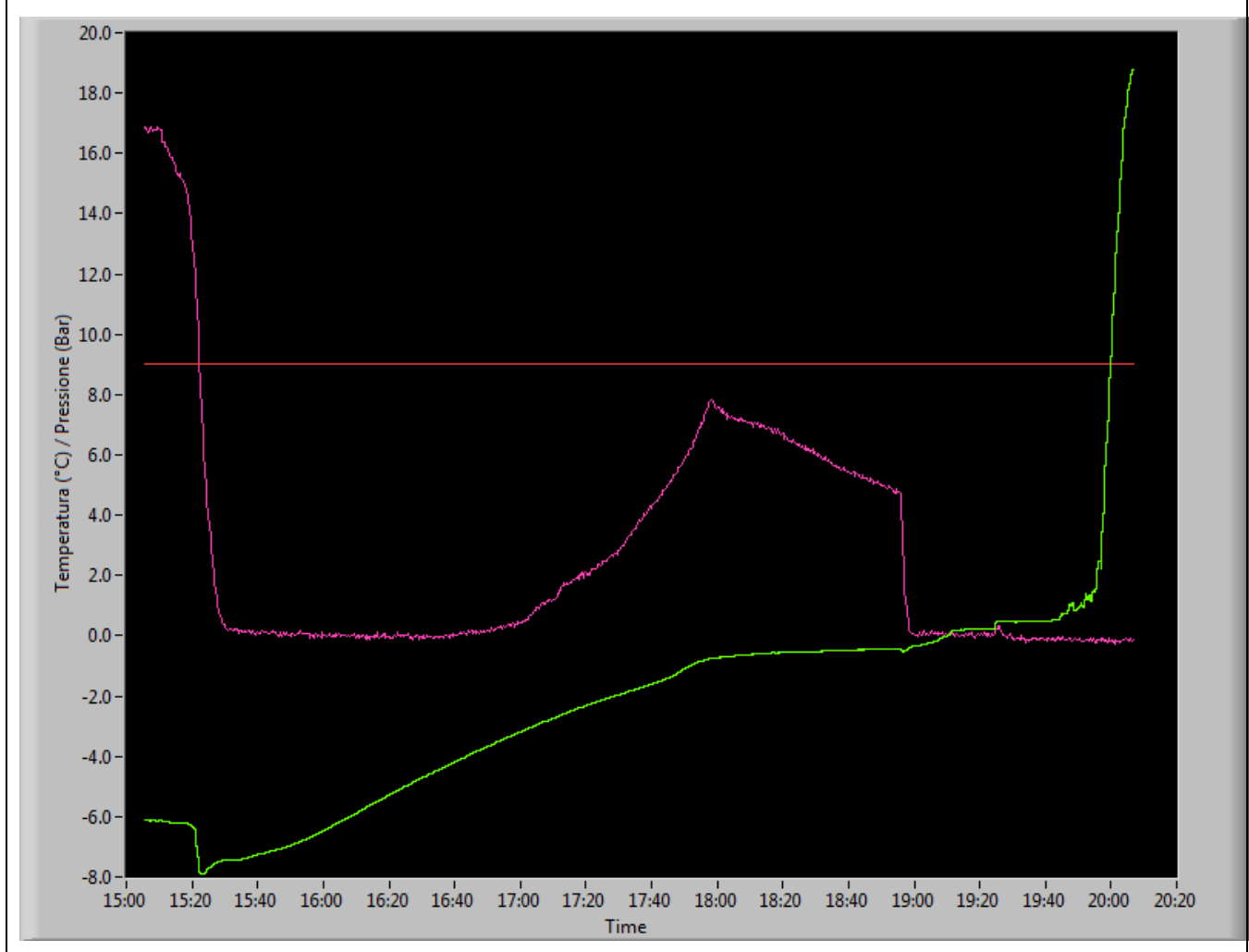


Numero prova	RDP0031
---------------------	----------------

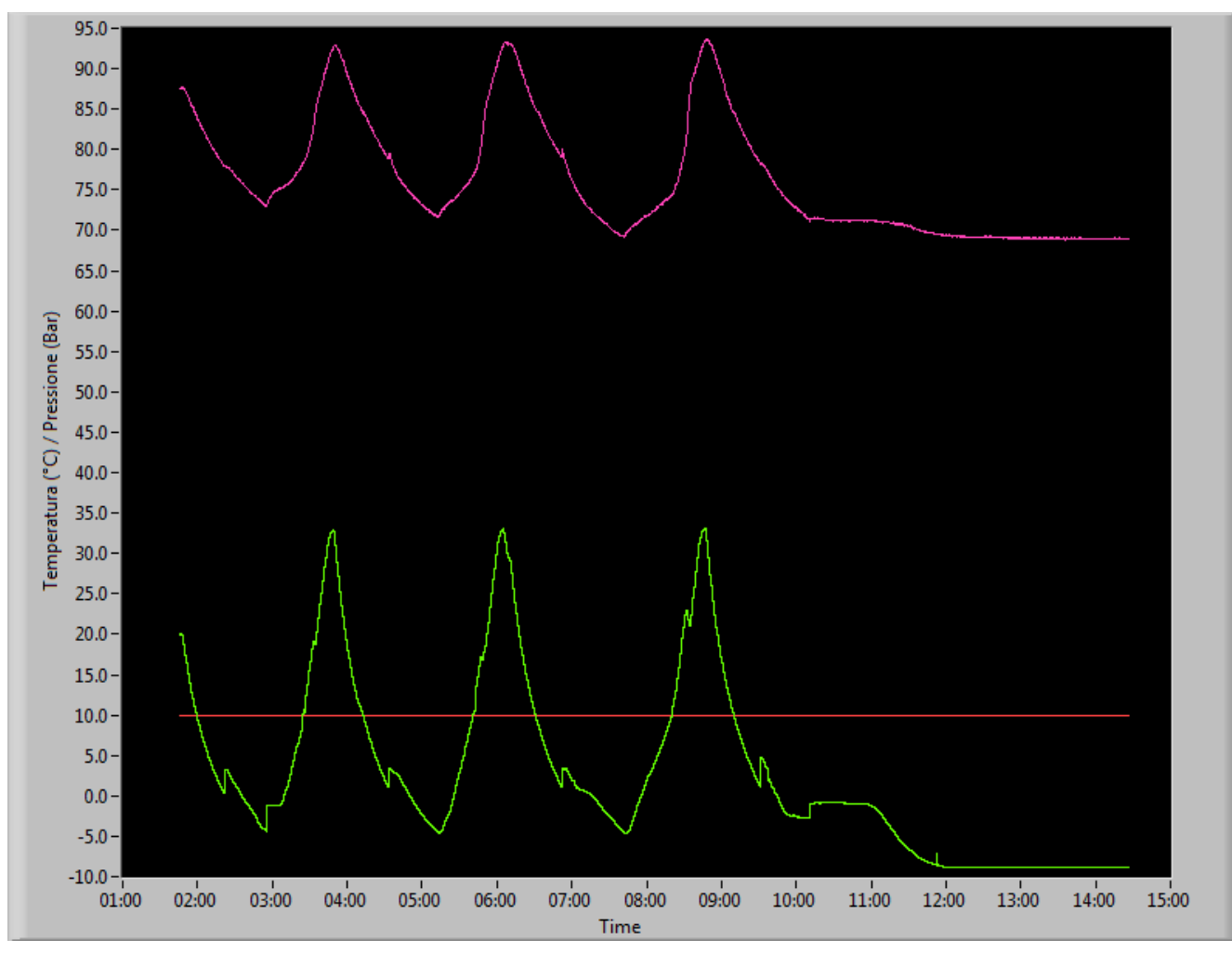
Nome File	RDP0031-HM2 prova del 09-09-2013 (Formazione AUTO1 60-40 AUTO2 60-40 per ANALISI) (2).csv
Scopo della prova	Equilibri 60/40 per esecuzione analisi chimica in linea dei gas, cicli fino a 10.5 °C
Composizione Vol. (CH₄/CO₂)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/10.5
Cicli Formazione / Dissociazione	3
Durata prova	19 h
Note	Arricchimento progressivo idrato



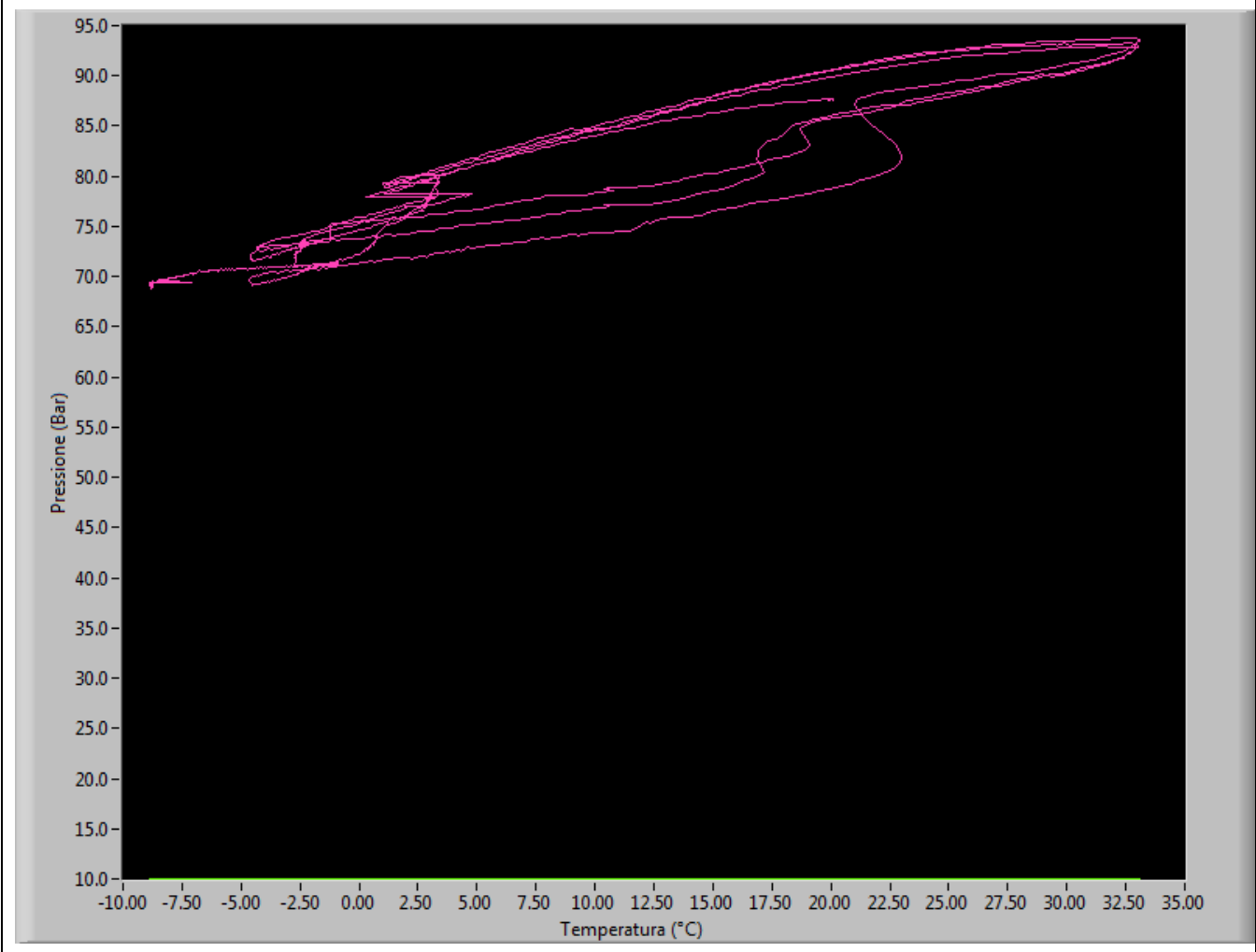
Numero prova	RDP0033
Nome File	RDP0033-HM2 prova del 09-09-2013 (AUTO1 dissociazione 60-40 con analisi gas, dT=0.2 °C).csv
Scopo della prova	Degassaggio fase gas e successiva dissociazione idrato per esecuzione analisi chimica in linea
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1 h
Note	Verde (T), viola (P)



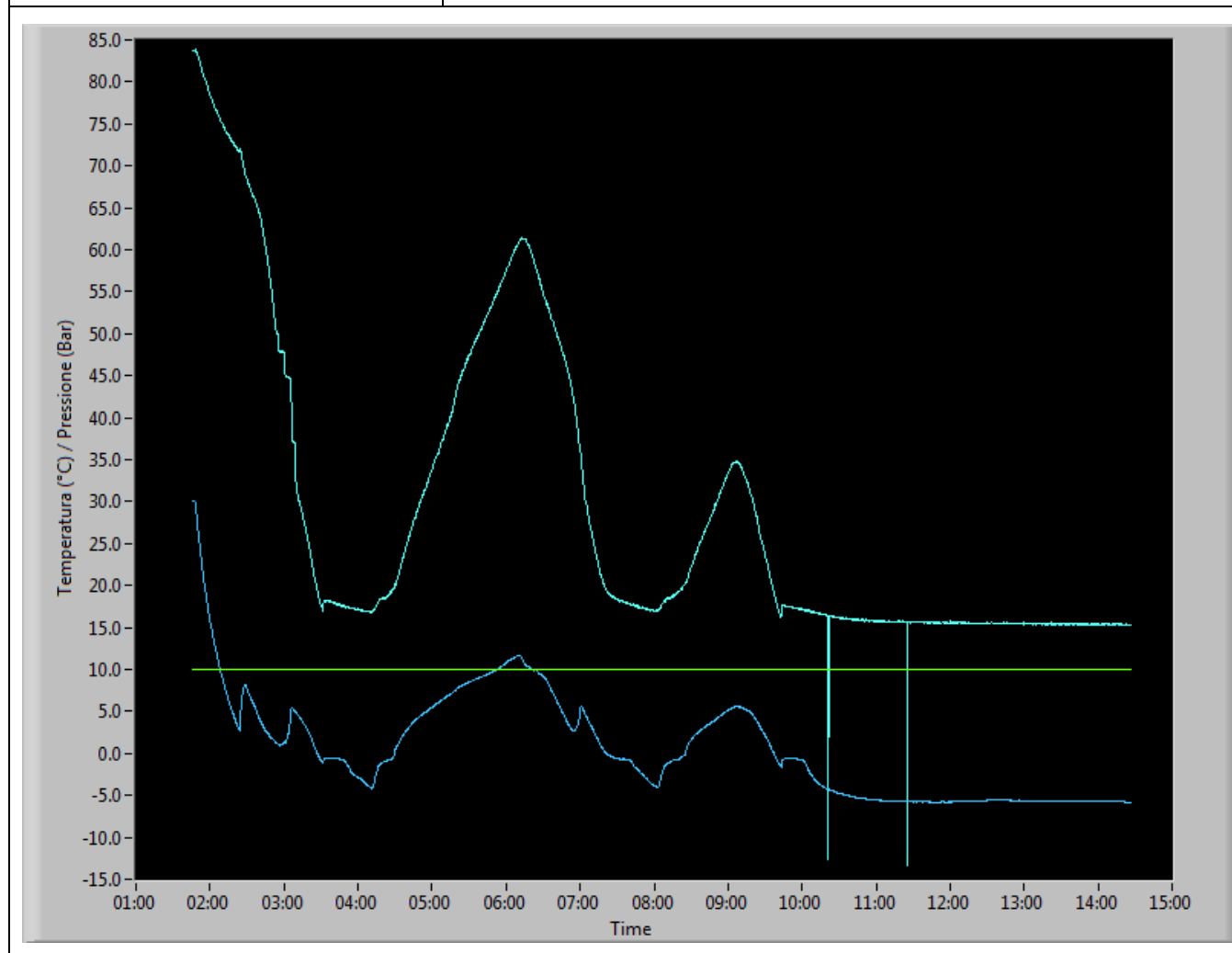
Numero prova	RDP0034
Nome File	RDP0034-HM2 prova del 10-09-2013 (formazione AUTO1 50-50 AUTO2 60-40 per ANALISI).csv
Scopo della prova	Formazioni 50/50 rapide
Composizione Vol. (CH4/CO2)	50/50
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/30
Cicli Formazione / Dissociazione	4
Durata prova	13 h
Note	Formazione limitata a causa di eccessiva velocità rampa °C/min



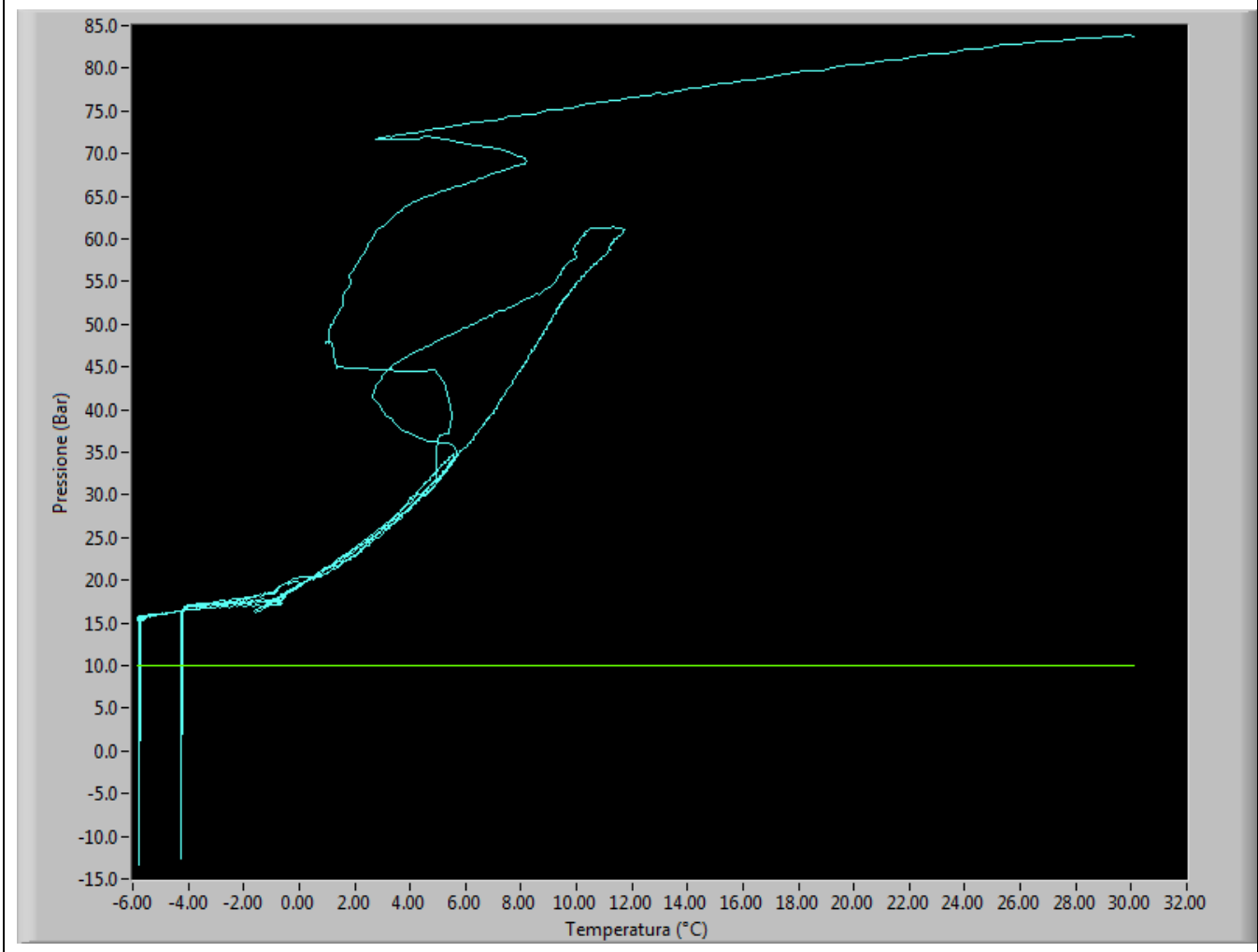
Numero prova	RDP0034
Nome File	RDP0034-HM2 prova del 10-09-2013 (formazione AUTO1 50-50 AUTO2 60-40 per ANALISI).csv
Scopo della prova	Equilibri 50/50 rapidi
Composizione Vol. (CH₄/CO₂)	50/50
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/30
Cicli Formazione / Dissociazione	4
Durata prova	13 h
Note	Formazione limitata a causa di eccessiva velocità rampa °C/min



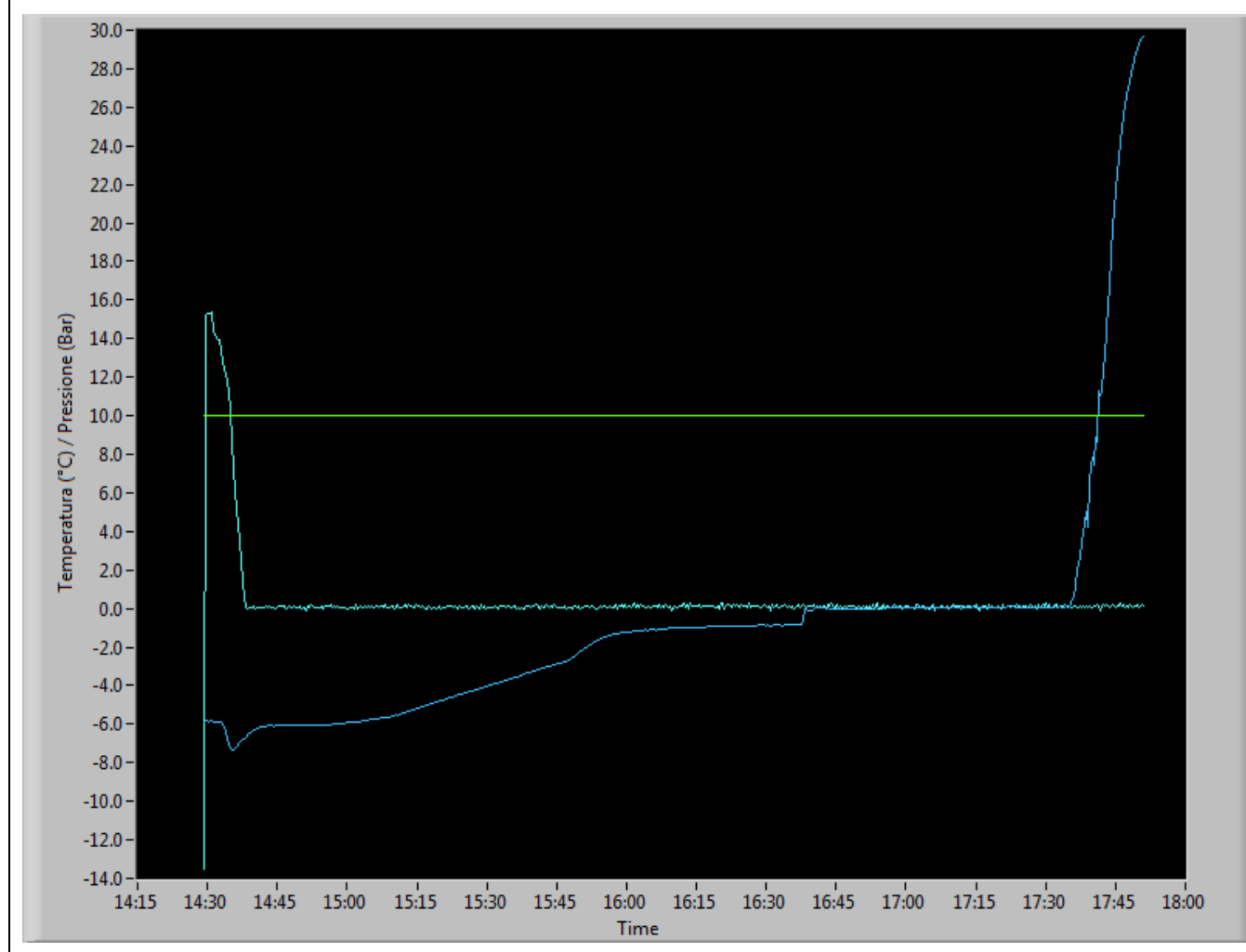
Numero prova	RDP0034
Nome File	RDP0034-HM2 prova del 10-09-2013 (formazione AUTO1 50-50 AUTO2 60-40 per ANALISI).csv
Scopo della prova	Formazioni 60/40 per analisi gas
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/10.5
Cicli Formazione / Dissociazione	3
Durata prova	12 h
Note	Arricchimento idrato



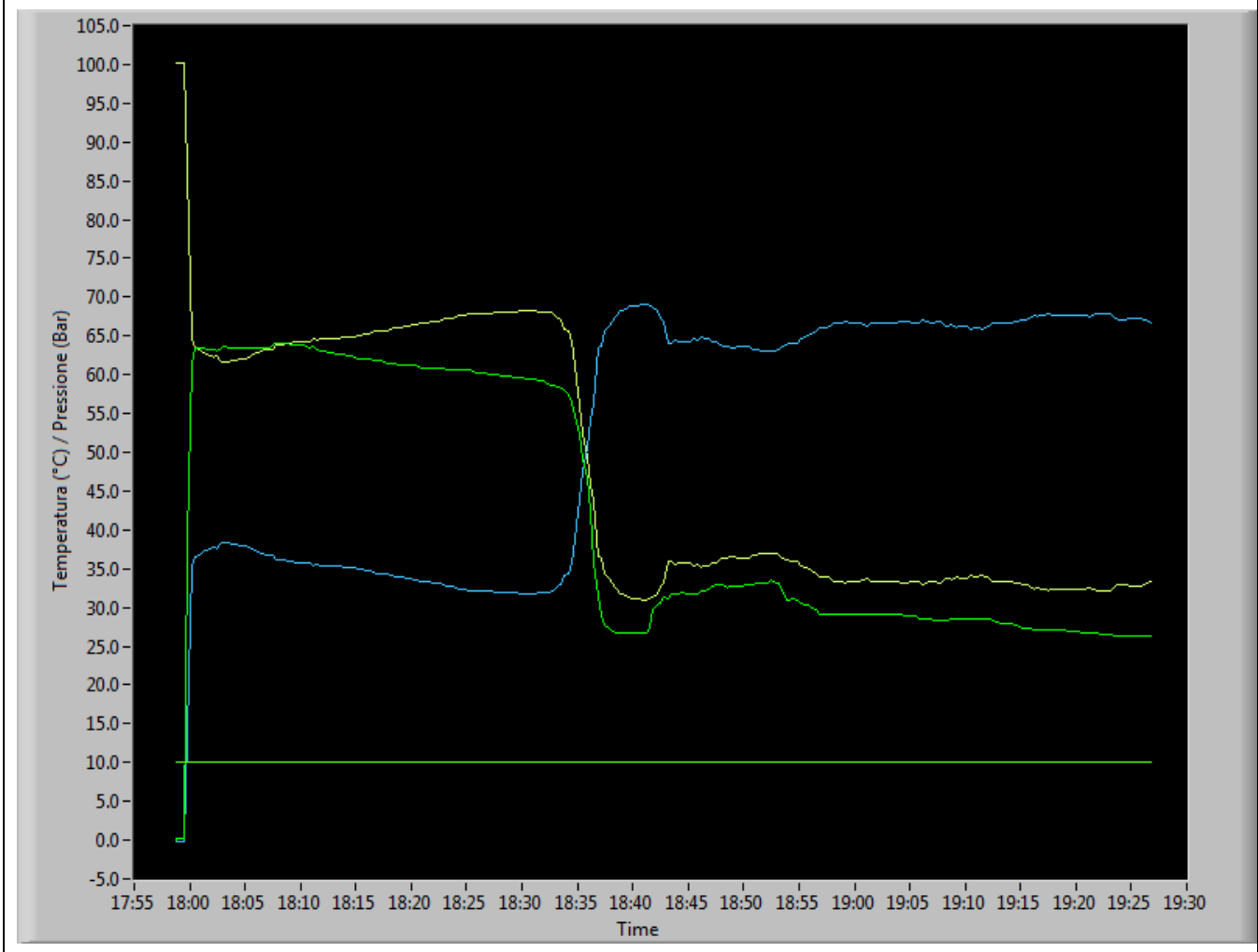
Numero prova	RDP0034
Nome File	RDP0034-HM2 prova del 10-09-2013 (formazione AUTO1 50-50 AUTO2 60-40 per ANALISI).csv
Scopo della prova	Equilibri P/T 60/40
Composizione Vol. (CH₄/CO₂)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/10.5
Cicli Formazione / Dissociazione	3
Durata prova	12 h
Note	-



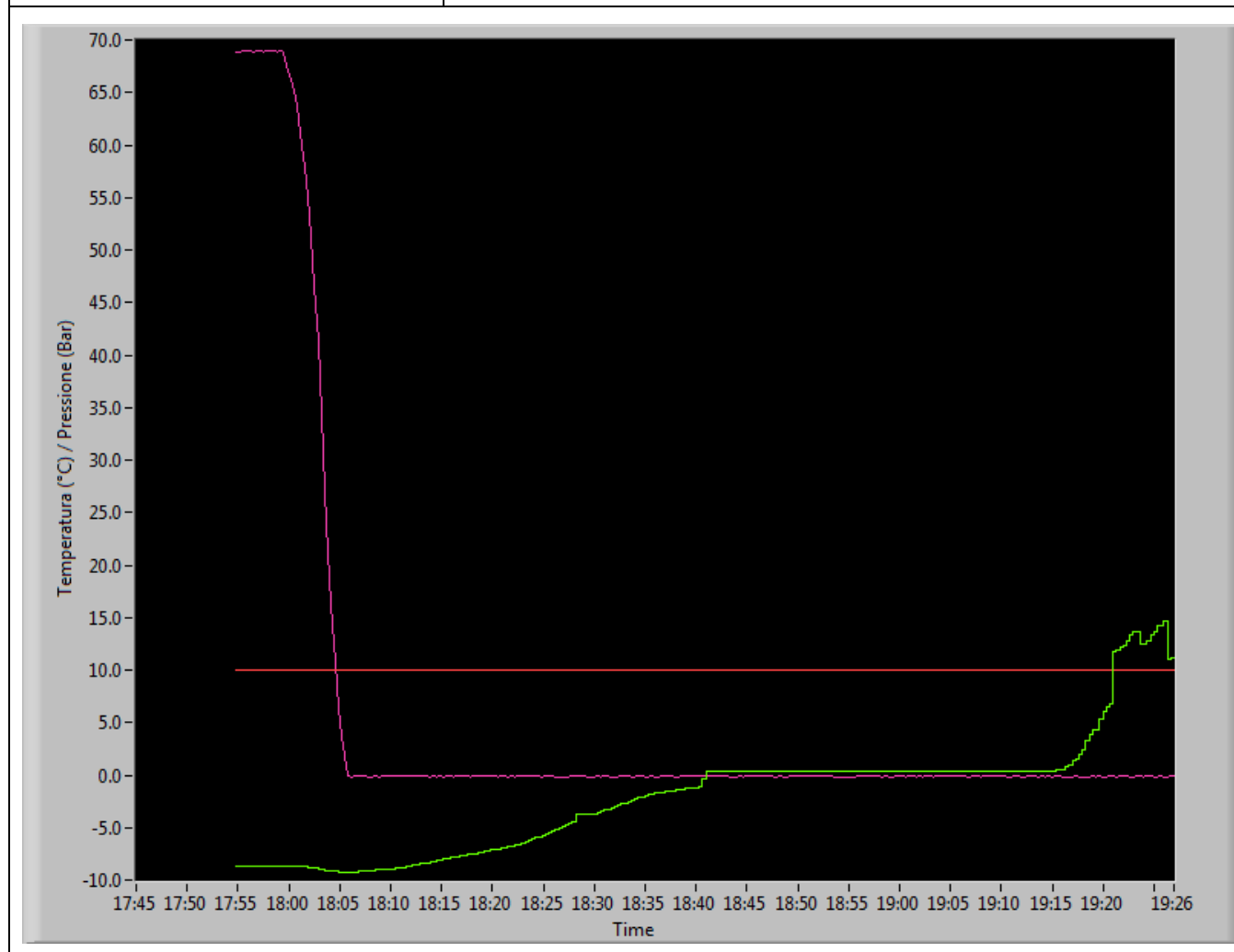
Numero prova	RDP0035
Nome File	RDP0035-HM2 prova del 10-09-2013 (AUTO2 dissociazione 60-40 con analisi gas, dT=0.5 °C).csv
Scopo della prova	Degassaggio fase gas e successiva dissociazione per analisi in linea gas
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	3 h
Note	Blu (T), celeste (P)



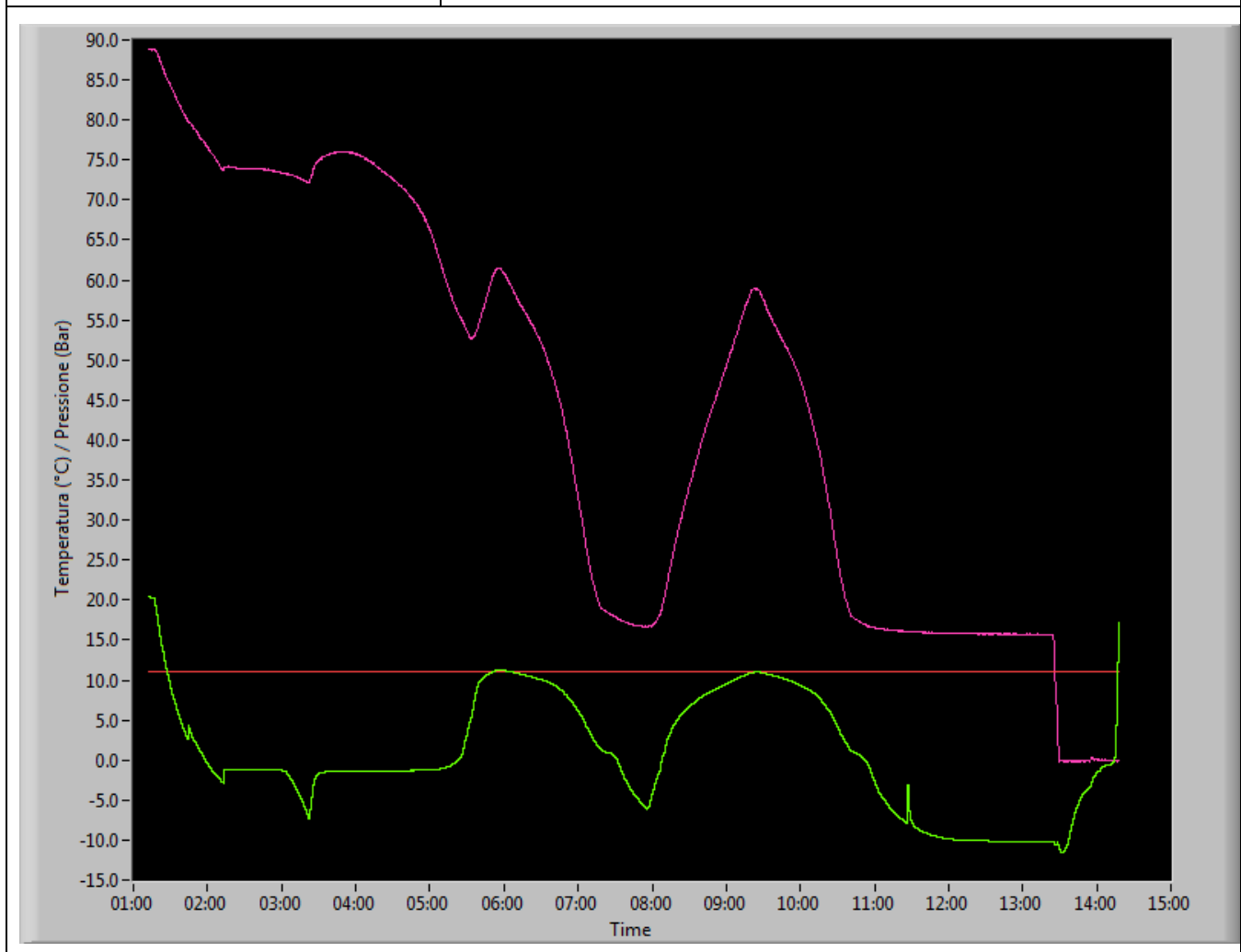
Numero prova	RDP0036
Nome File	RDP0036-ANALISI GAS del 10-09-2013 (ANALISI AUTO 1 mix 50-50 non ha formato idrato !!).csv
Scopo della prova	ANALISI fase gas ed idrato derivante da MIX 60/40
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	-
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1.5 h
Note	Giallo (CH4), blu(CO2), verde (100-CO2)



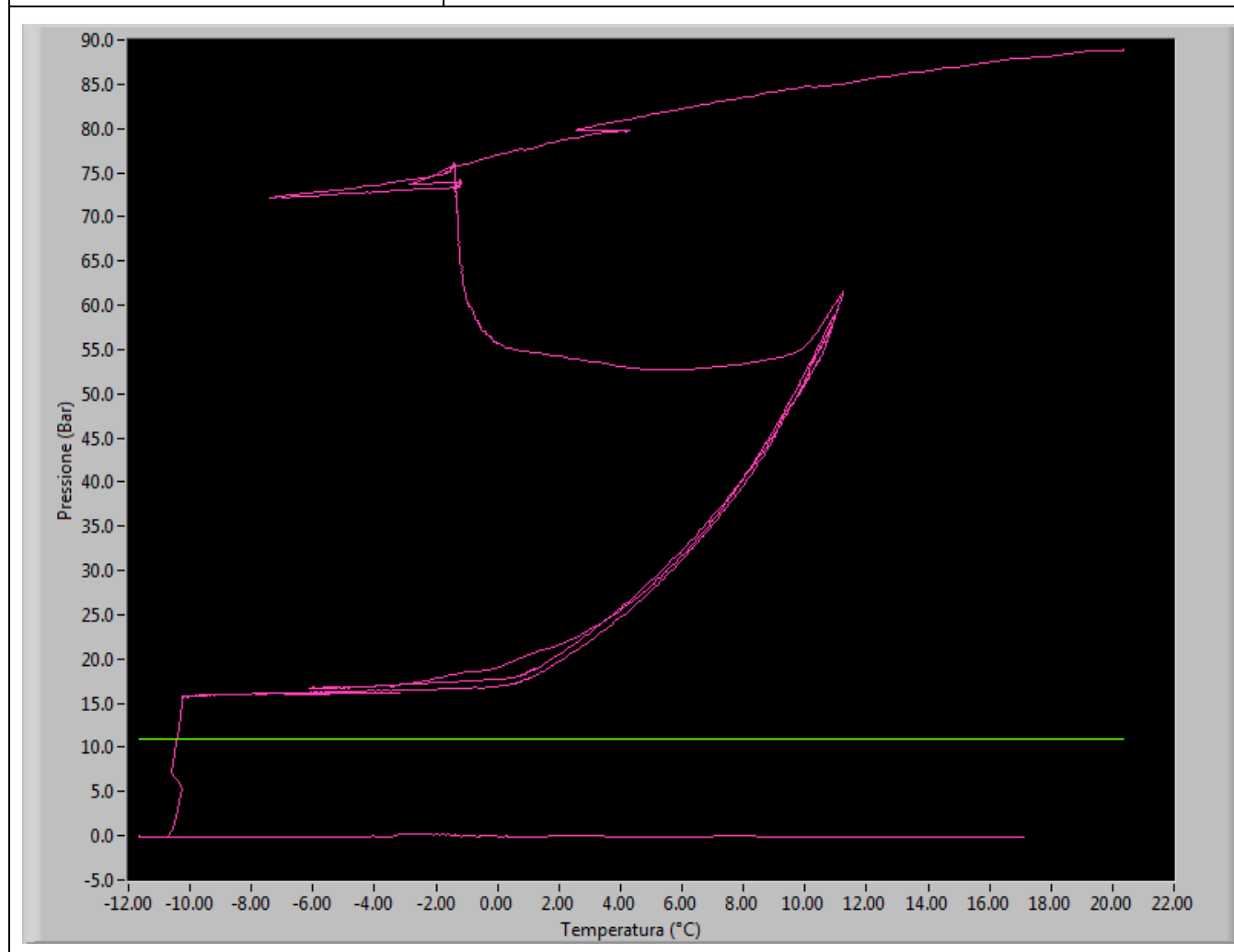
Numero prova	RDP0037
Nome File	RDP0037-HM2 prova del 10-09-2013 (AUTO1 dissociazione 50-50 con analisi gas, dT=0.5 °C).csv
Scopo della prova	Degassaggio ed analisi 50-50
Composizione Vol. (CH4/CO2)	50-50
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1.5 h
Note	-



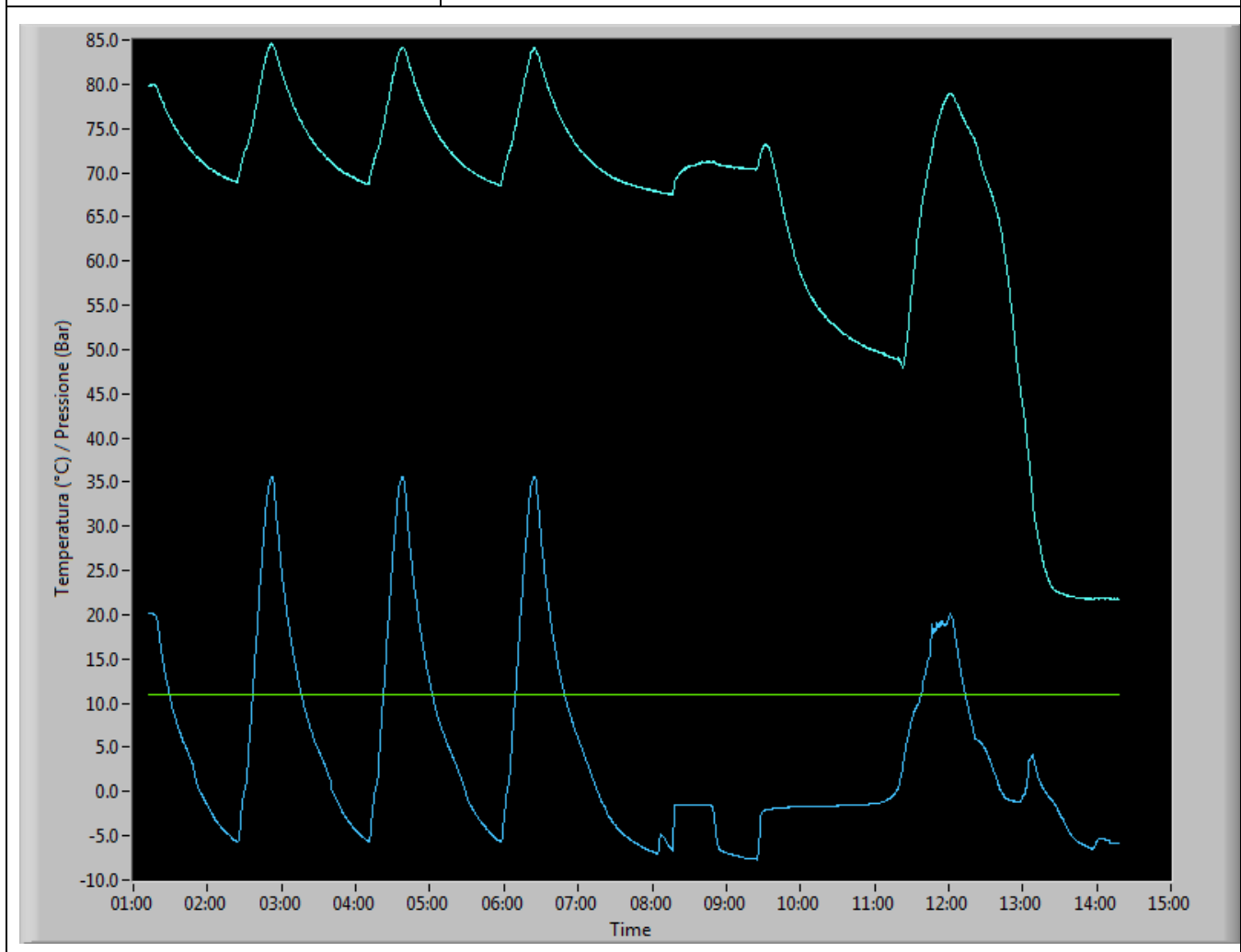
Numero prova	RDP0038
Nome File	RDP0038-HM2 prova del 11-09-2013 (formazioni AUTO1 50-50, AUTO2 70-30 per ANALISI).csv
Scopo della prova	Formazione idrato 50-50
Composizione Vol. (CH4/CO2)	50-50
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/20
Cicli Formazione / Dissociazione	2
Durata prova	13 h
Note	-



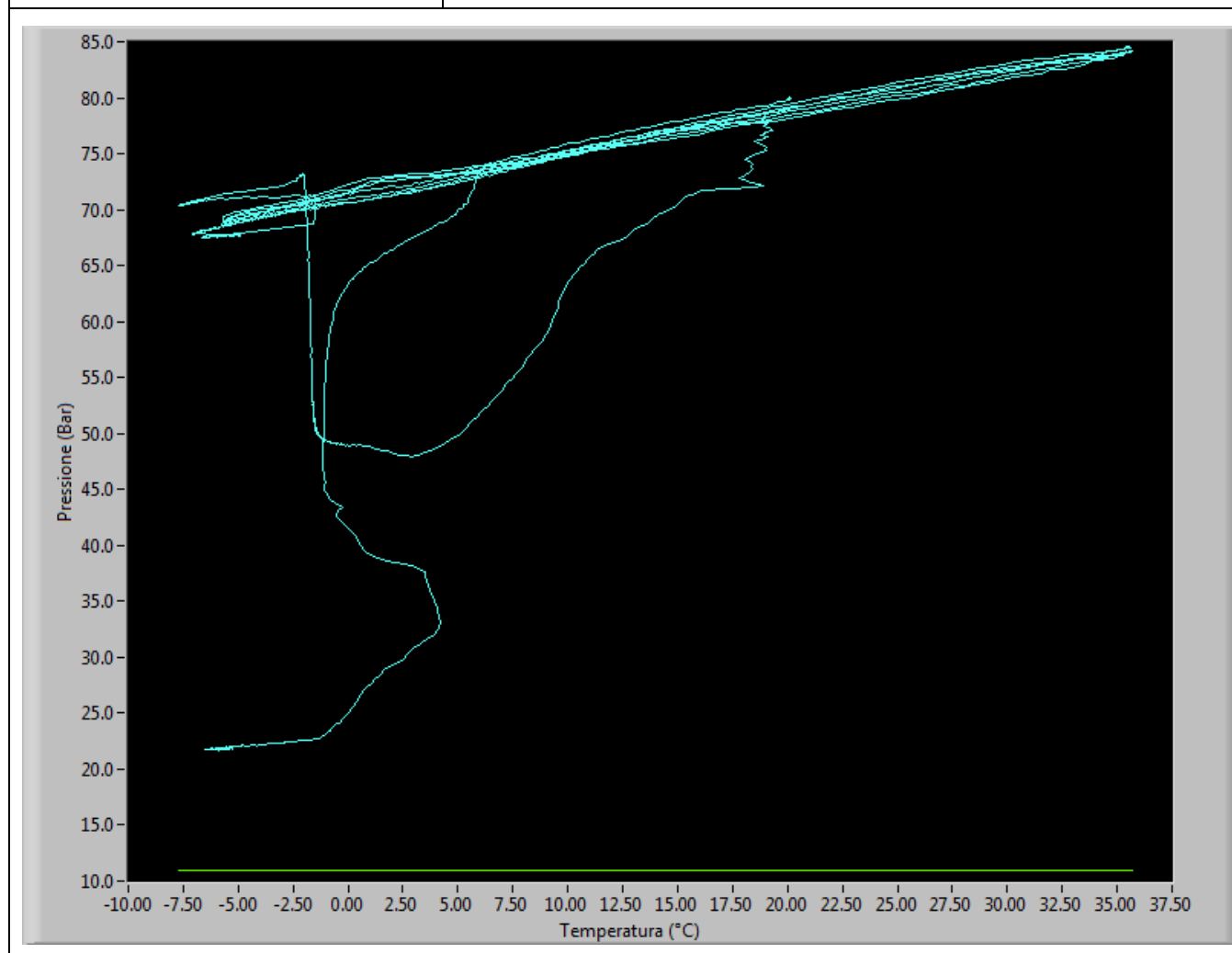
Numero prova	RDP0038
Nome File	RDP0038-HM2 prova del 11-09-2013 (formazioni AUTO1 50-50, AUTO2 70-30 per ANALISI).csv
Scopo della prova	Equilibrio P/T idrato 50-50
Composizione Vol. (CH4/CO2)	50-50
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/20
Cicli Formazione / Dissociazione	2
Durata prova	13 h
Note	-



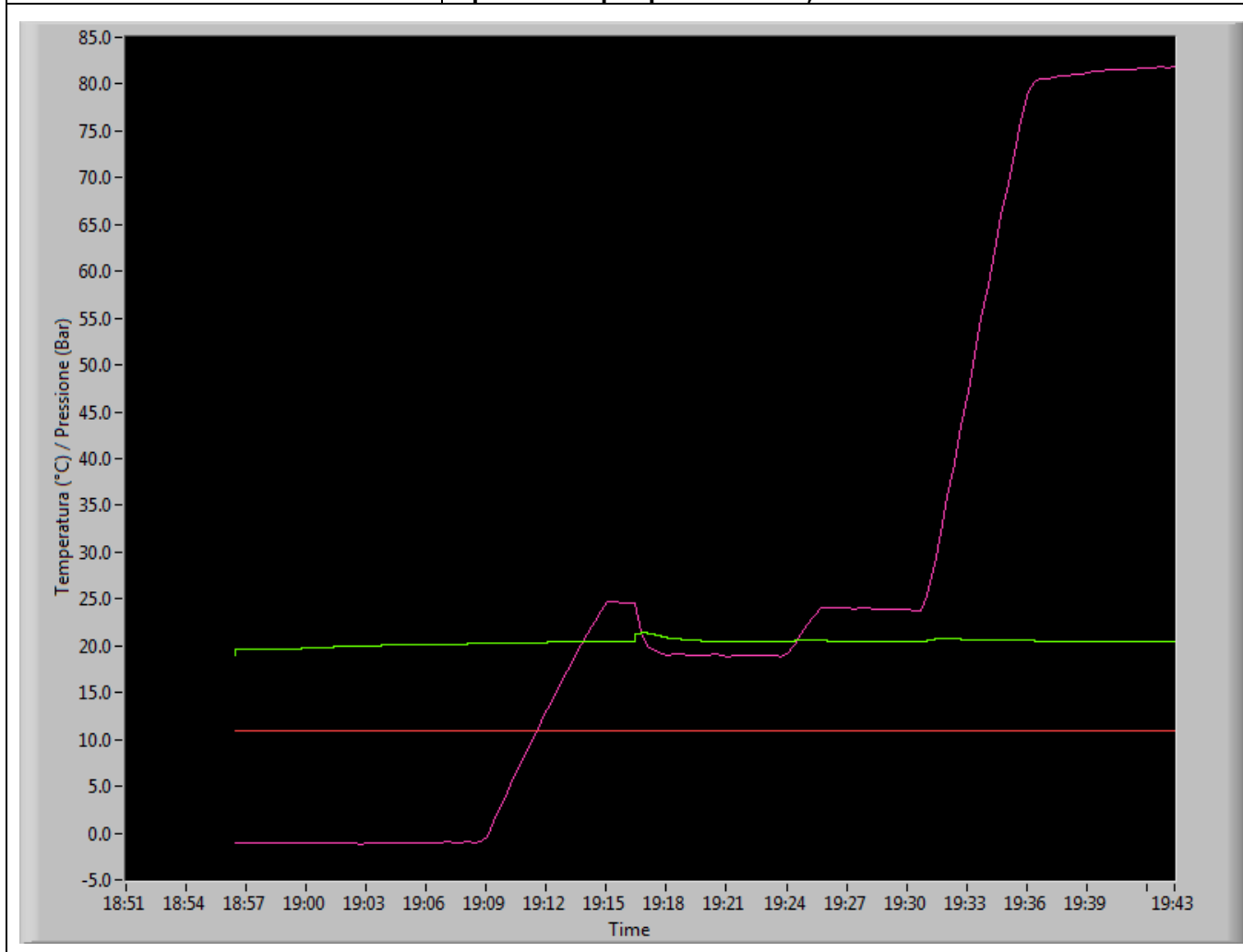
Numero prova	RDP0038
Nome File	RDP0038-HM2 prova del 11-09-2013 (formazioni AUTO1 50-50, AUTO2 70-30 per ANALISI).csv
Scopo della prova	Formazione idrato 70-30
Composizione Vol. (CH4/CO2)	70-30
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/30
Cicli Formazione / Dissociazione	5
Durata prova	13 h
Note	Difficoltà iniziale nella formazione



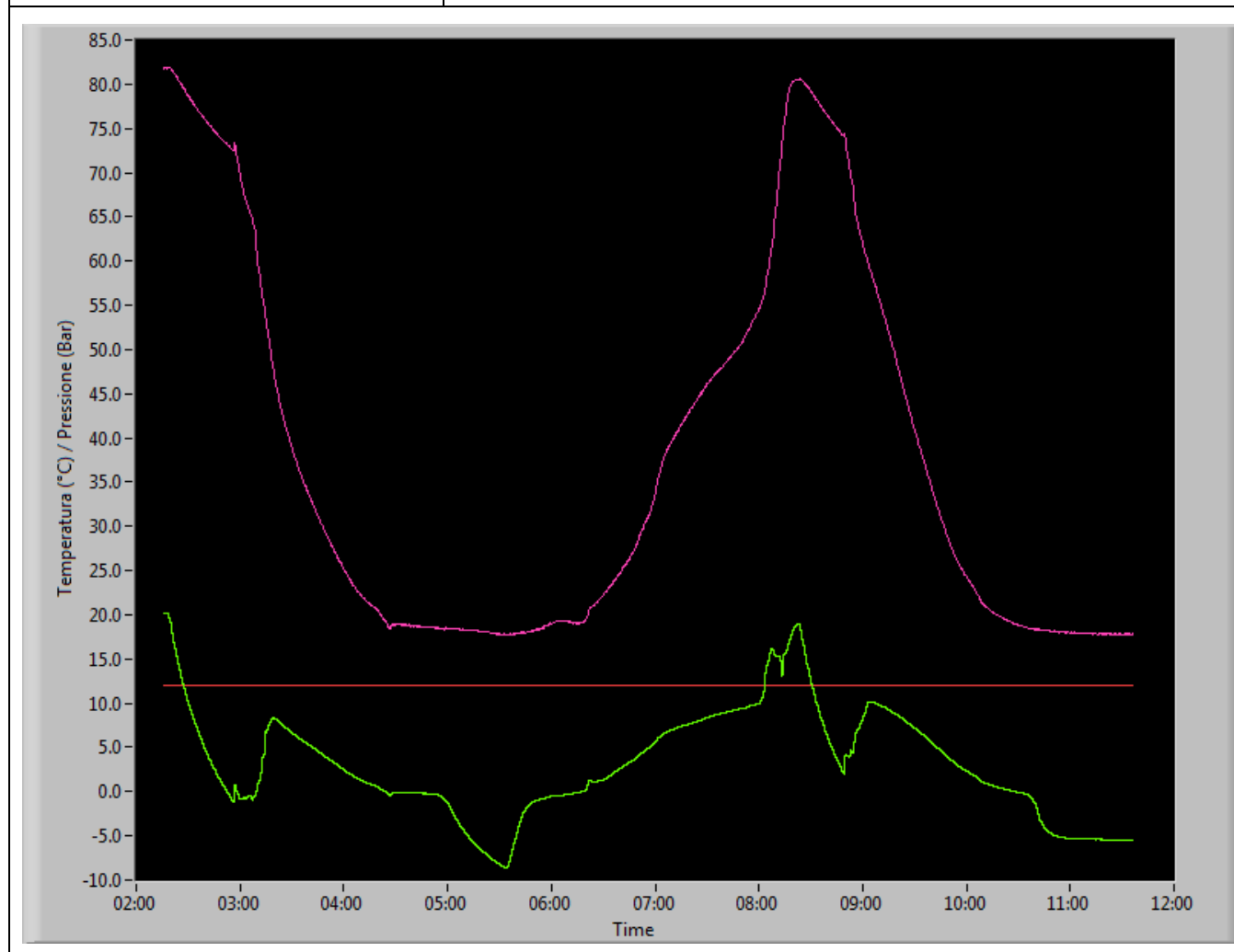
Numero prova	RDP0038
Nome File	RDP0038-HM2 prova del 11-09-2013 (formazioni AUTO1 50-50, AUTO2 70-30 per ANALISI).csv
Scopo della prova	Equilibrio P/T 70-30
Composizione Vol. (CH4/CO2)	70-30
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-5/30
Cicli Formazione / Dissociazione	5
Durata prova	13 h
Note	-



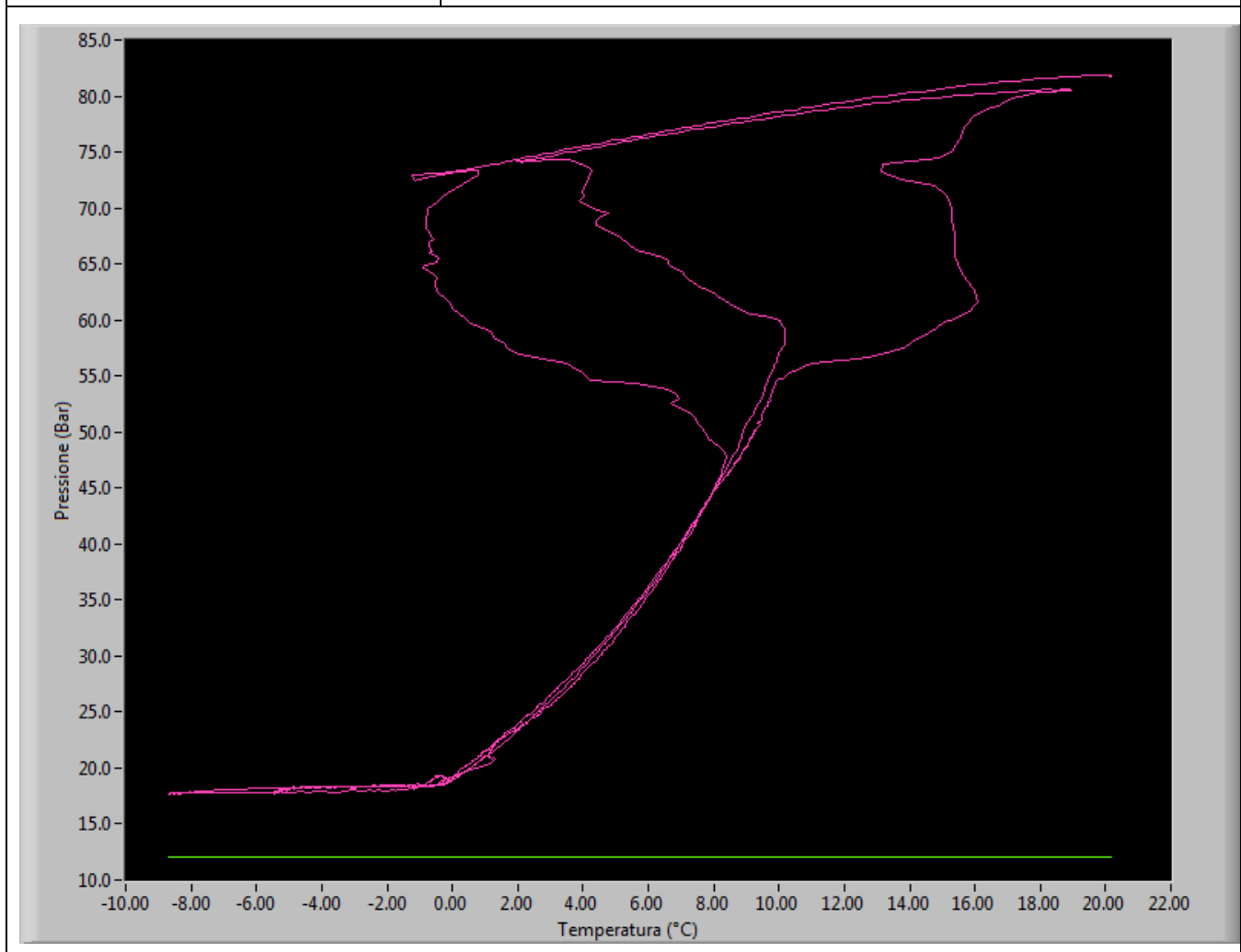
Numero prova	RDP0039
Nome File	RDP0039-HM2 ESEMPIO DI CARICAMENTO 70-30.csv
Scopo della prova	Esempio caricamento 70-30
Composizione Vol. (CH₄/CO₂)	70-30
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-20
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1 h
Note	Caricamento della CO₂, avvio agitatore con dissoluzione CO₂, ripristino drop di pressione CO₂, caricamento CH₄



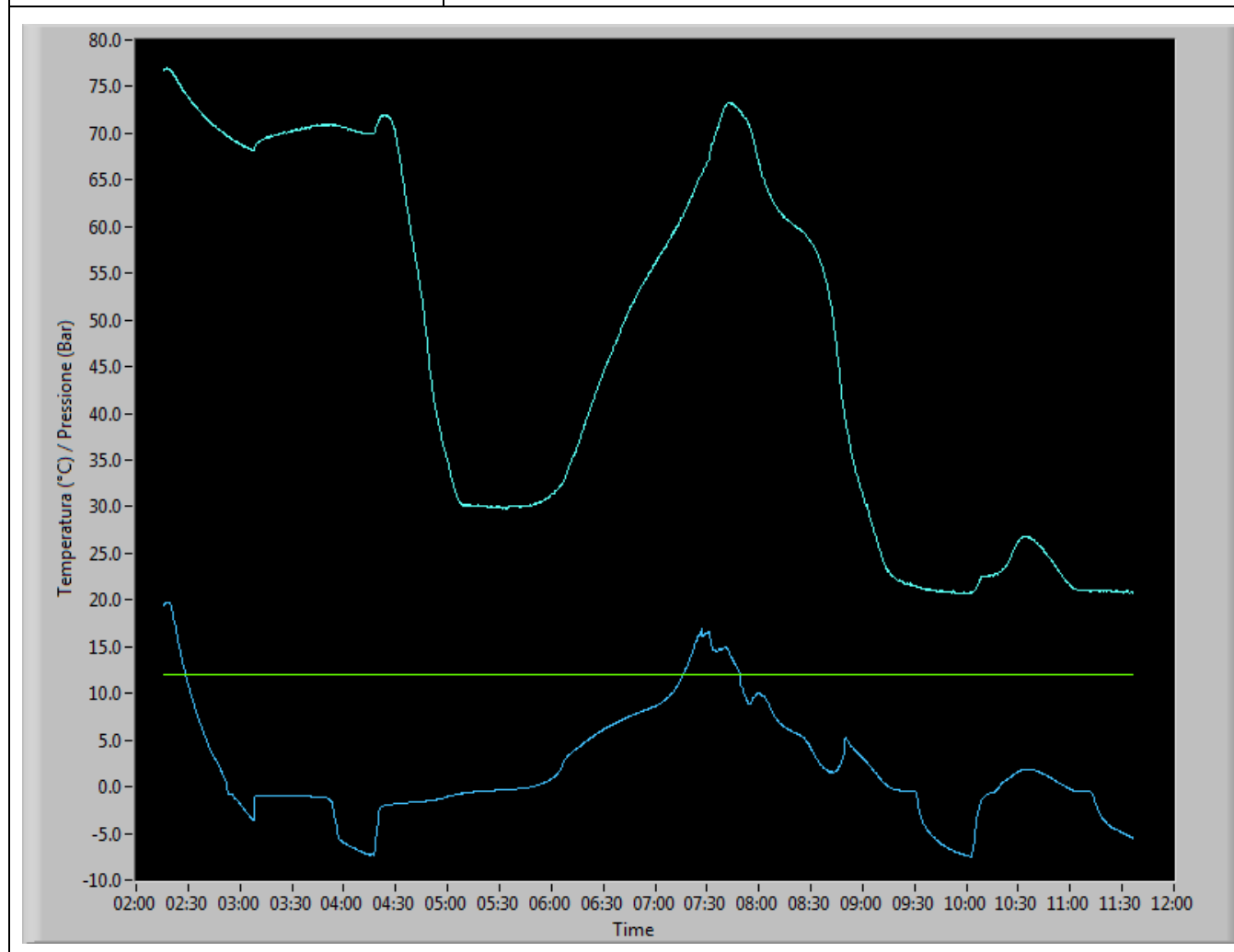
Numero prova	RDP0040
Nome File	RDP0040-HM2 prova del 12-09-2013 (formazioni AUTO1 70-30, AUTO2 80-20 per ANALISI) .csv
Scopo della prova	Formazione idrato 70/30
Composizione Vol. (CH4/CO2)	70-30
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-10/20
Cicli Formazione / Dissociazione	2
Durata prova	10 h
Note	-



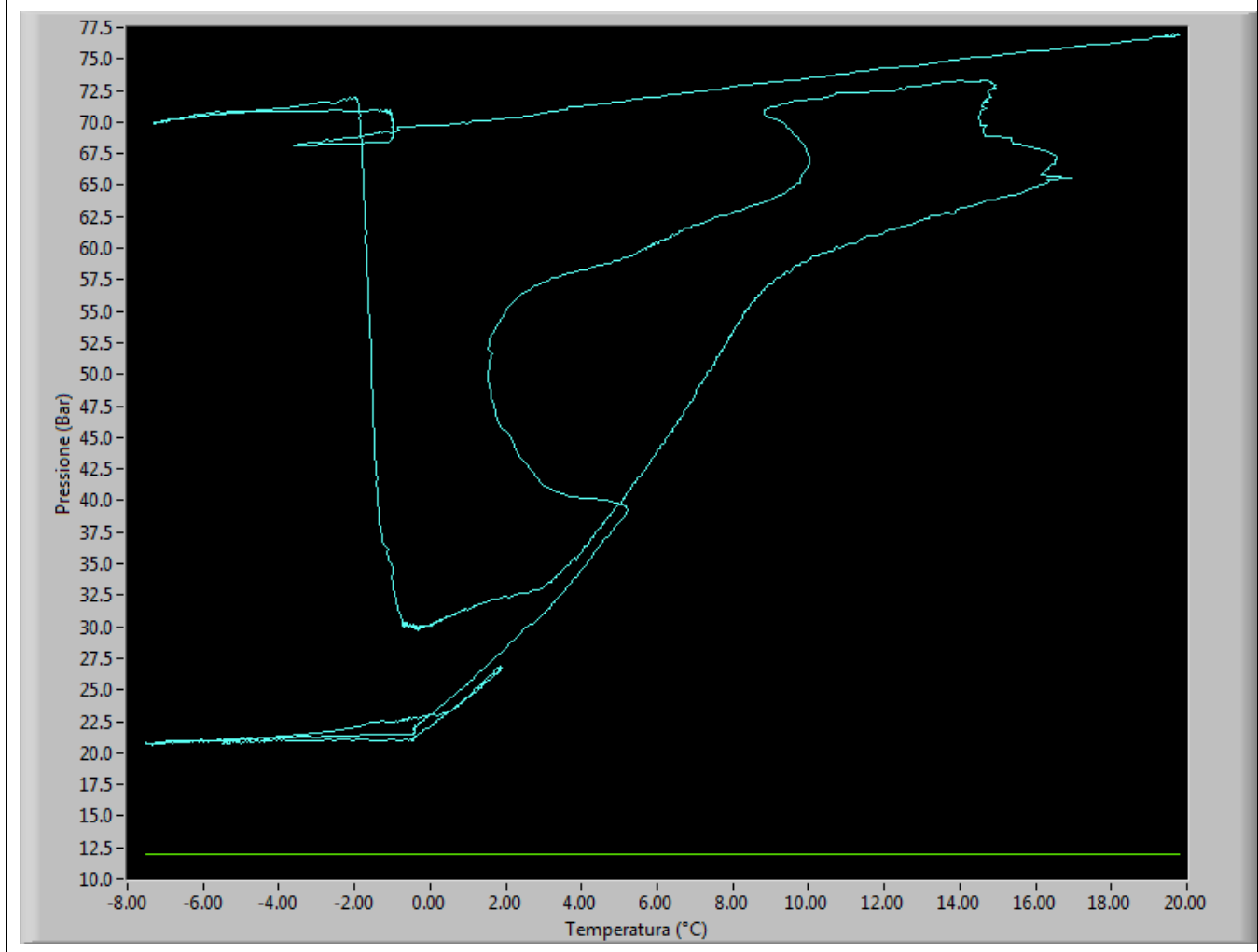
Numero prova	RDP0040
Nome File	RDP0040-HM2 prova del 12-09-2013 (formazioni AUTO1 70-30, AUTO2 80-20 per ANALISI) .csv
Scopo della prova	Equilibrio P/T idrato 70/30
Composizione Vol. (CH₄/CO₂)	70-30
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-10/20
Cicli Formazione / Dissociazione	2
Durata prova	10 h
Note	-



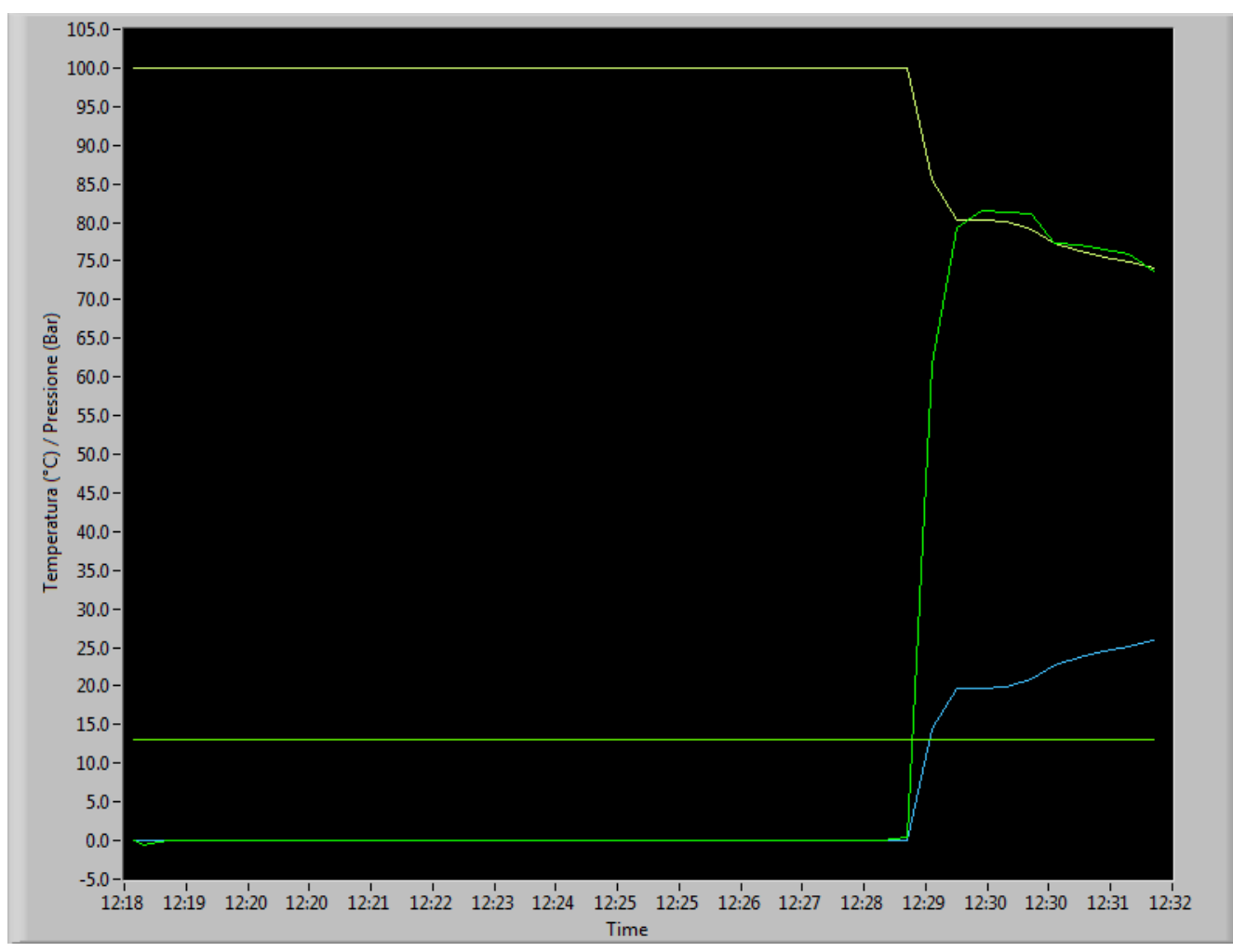
Numero prova	RDP0040
Nome File	RDP0040-HM2 prova del 12-09-2013 (formazioni AUTO1 70-30, AUTO2 80-20 per ANALISI) .csv
Scopo della prova	Formazione idrato 80-20
Composizione Vol. (CH4/CO2)	80-20
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-10/20
Cicli Formazione / Dissociazione	2
Durata prova	10 h
Note	Arricchimento progressivo idrato



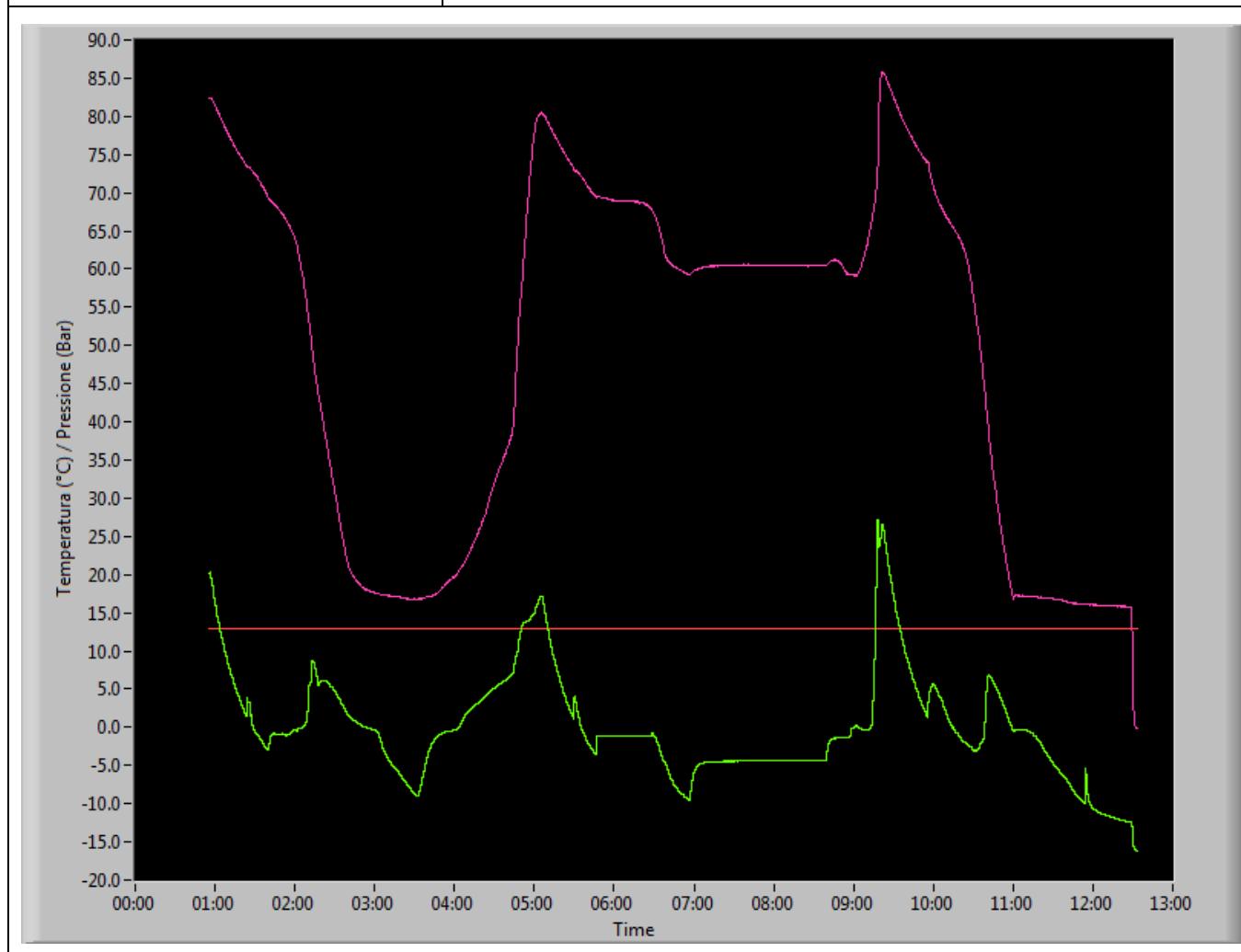
Numero prova	RDP0040
Nome File	RDP0040-HM2 prova del 12-09-2013 (formazioni AUTO1 70-30, AUTO2 80-20 per ANALISI) .csv
Scopo della prova	Equilibrio P/T idrato 80-20
Composizione Vol. (CH₄/CO₂)	80-20
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-10/20
Cicli Formazione / Dissociazione	2
Durata prova	10 h
Note	Arricchimento progressivo idrato



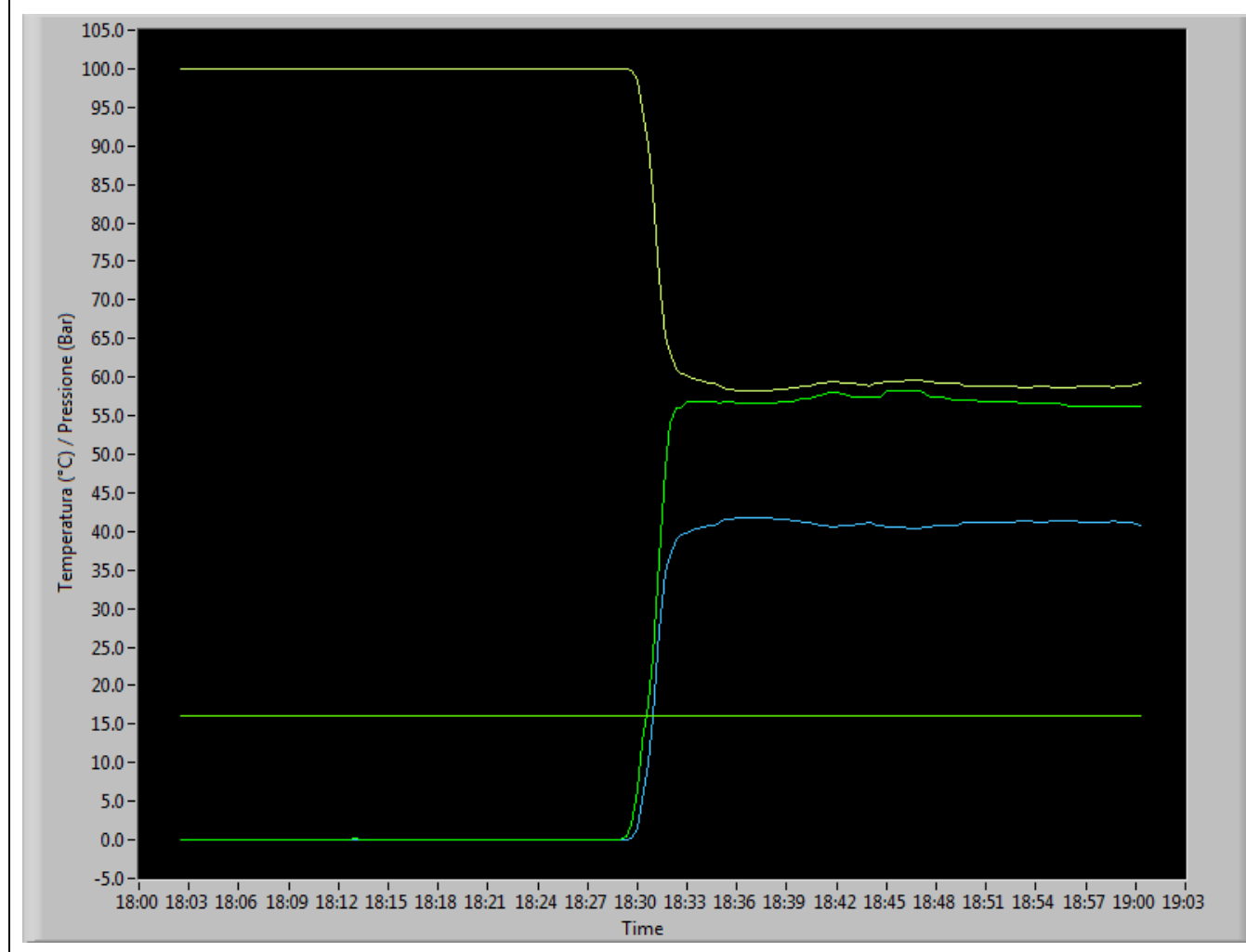
Numero prova	RDP0041
Nome File	RDP0041-ANALISI GAS frazione di testa 60-40 messo in frigo.csv
Scopo della prova	ANALISI GAS idrato 60-40 fase gas
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60-40
Pressione Totale (Bar)	-
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1/2 h
Note	Analisi fase gas = 80/20, giallo (CH4), blu(CO2), verde (100-CO2)



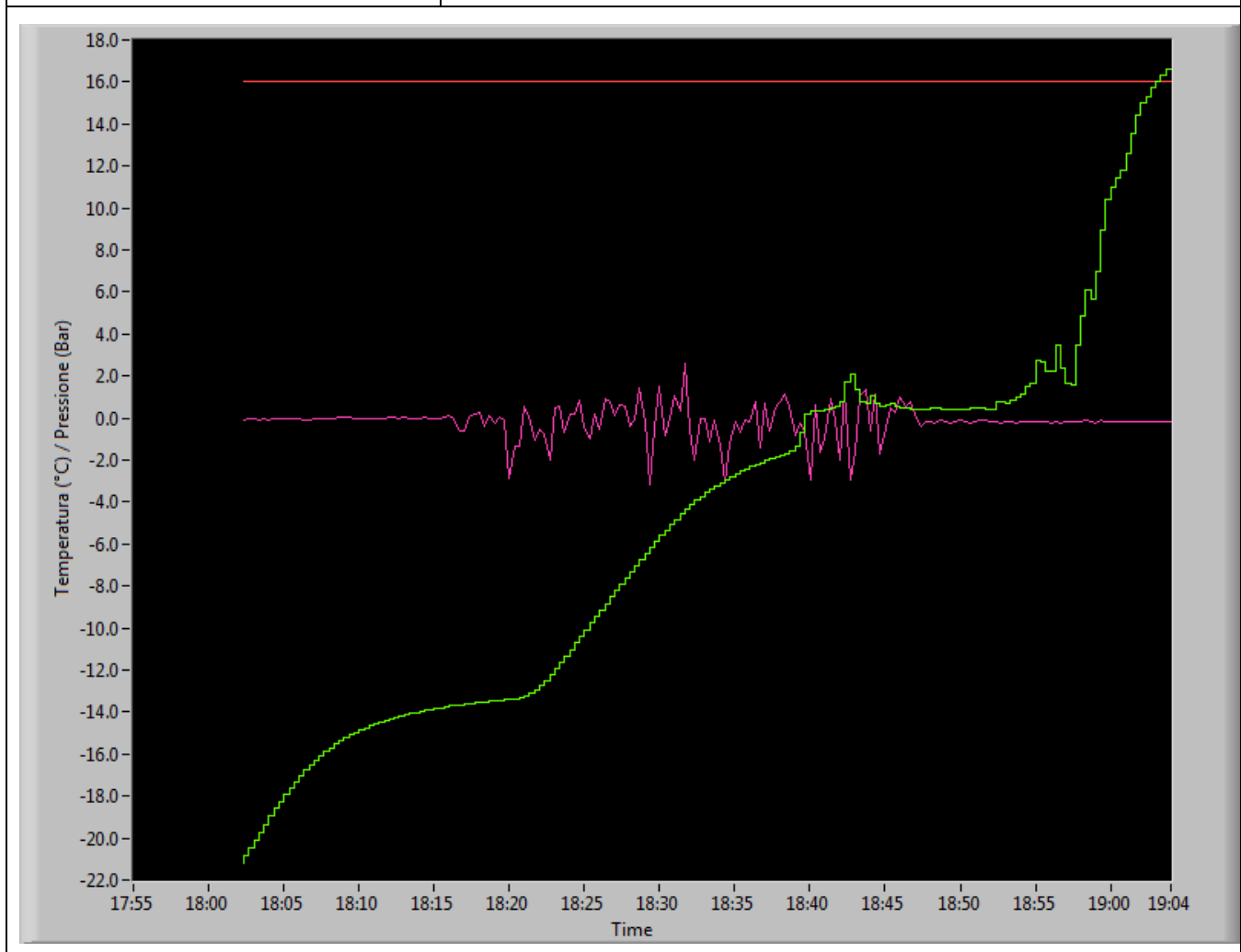
Numero prova	RDP0042
Nome File	RDP0042-HM2 Formazione AUTO1 mix 60-40 per A. PRESERVATION.csv
Scopo della prova	Formazione idrato 60/40 per studio A. Preservation
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60-40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-10/20
Cicli Formazione / Dissociazione	2
Durata prova	12 h
Note	-



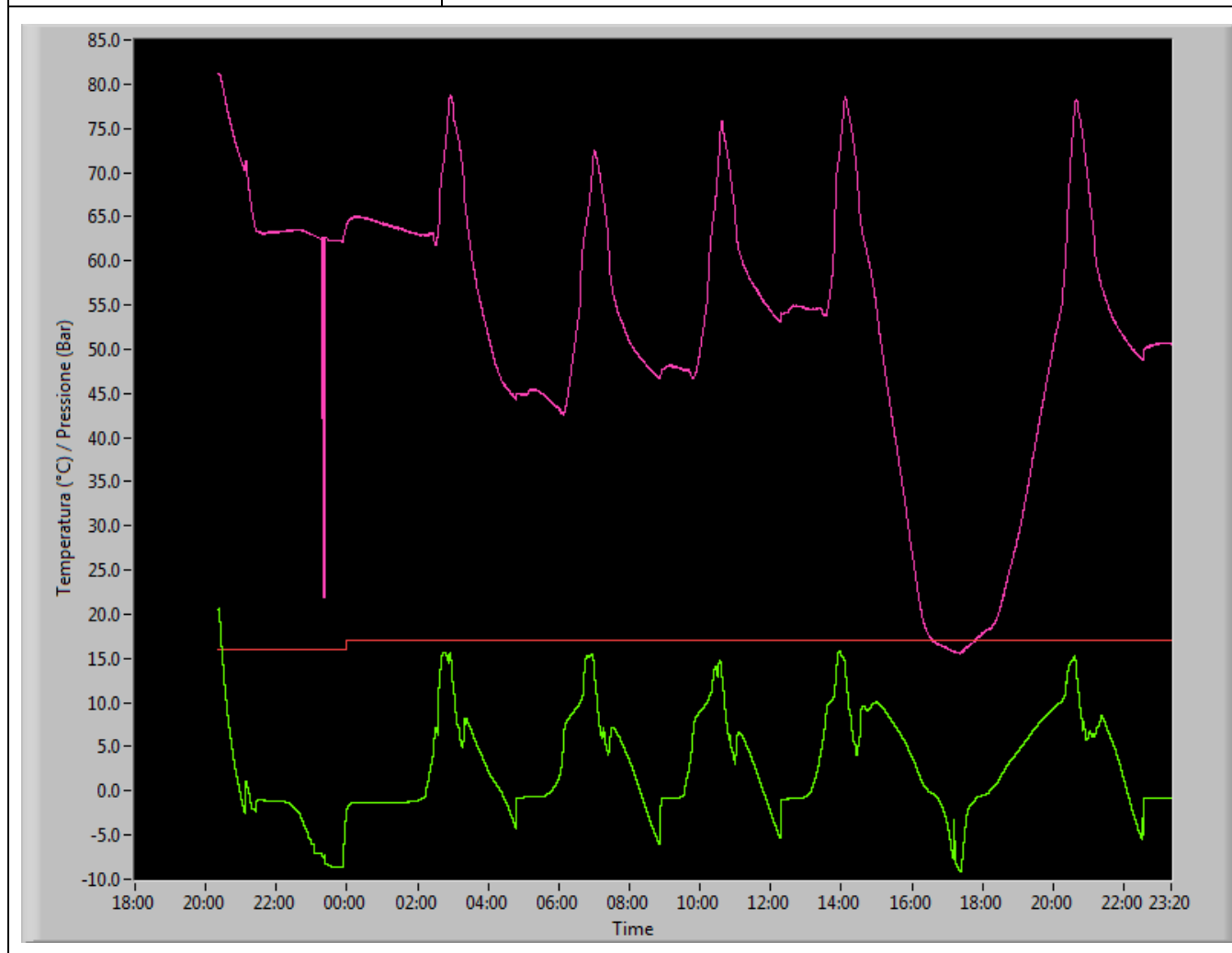
Numero prova	RDP0043
Nome File	RDP0043-ANALISI GAS analisi 16-09-2013 dissociazione idrato 60-40 tenuto in congelatore 3 giorni a P=0.csv
Scopo della prova	ANALISI GAS fase idrato 60/40 tenuta in congelatore a P=0 Bar, T=-27 °C per 3 giorni
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60-40
Pressione Totale (Bar)	-
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1 h
Note	Analisi fase idrato = 58/42



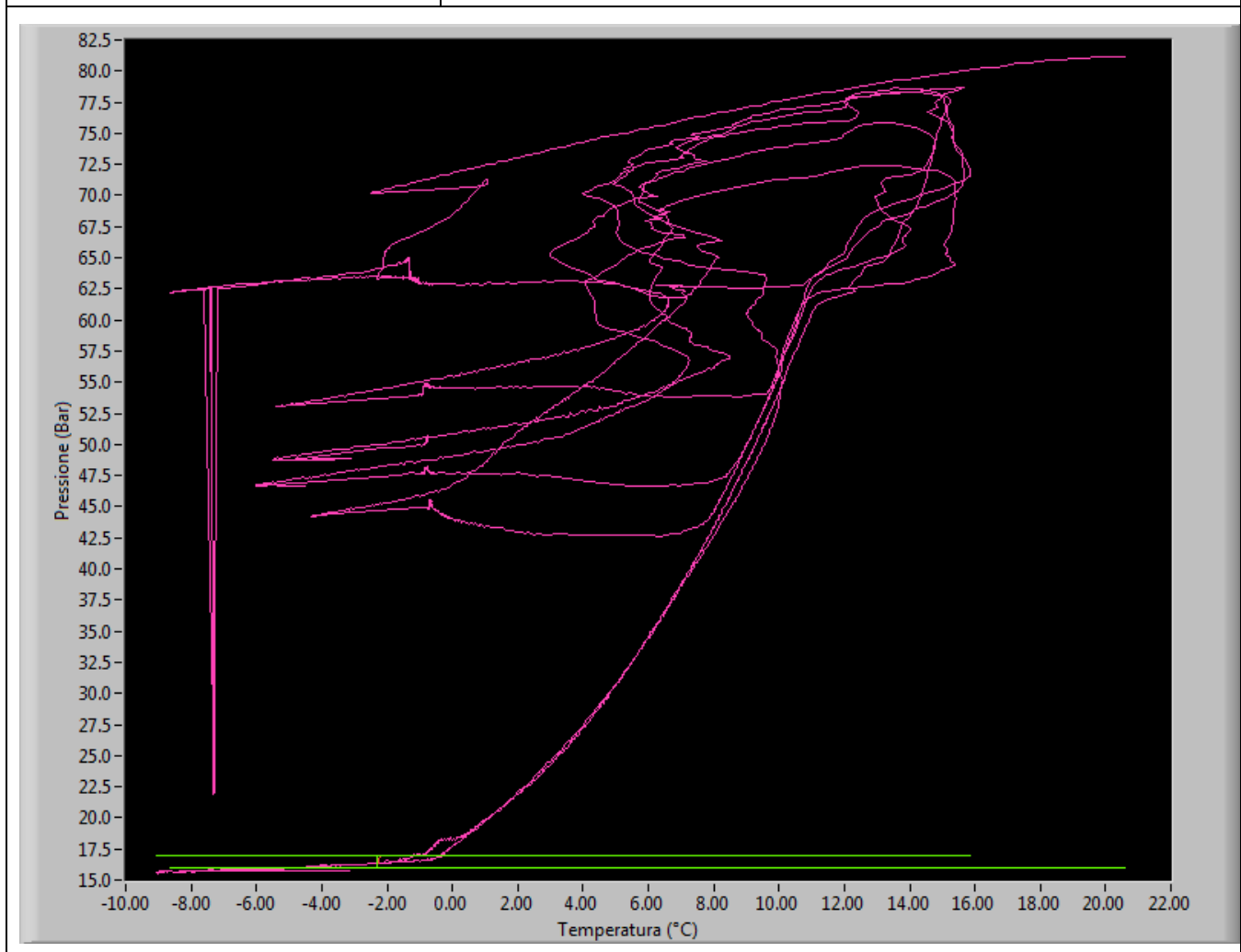
Numero prova	RDP0044
Nome File	RDP0044-HM2 16-09-2013 dissociazione idrato 60-40 tenuto in congelatore 3 giorni a P=0.csv.csv
Scopo della prova	Dissociazione 60-40 dopo frigo a -27 °C per 3 giorni
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60-40
Pressione Totale (Bar)	-
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1 h
Note	-



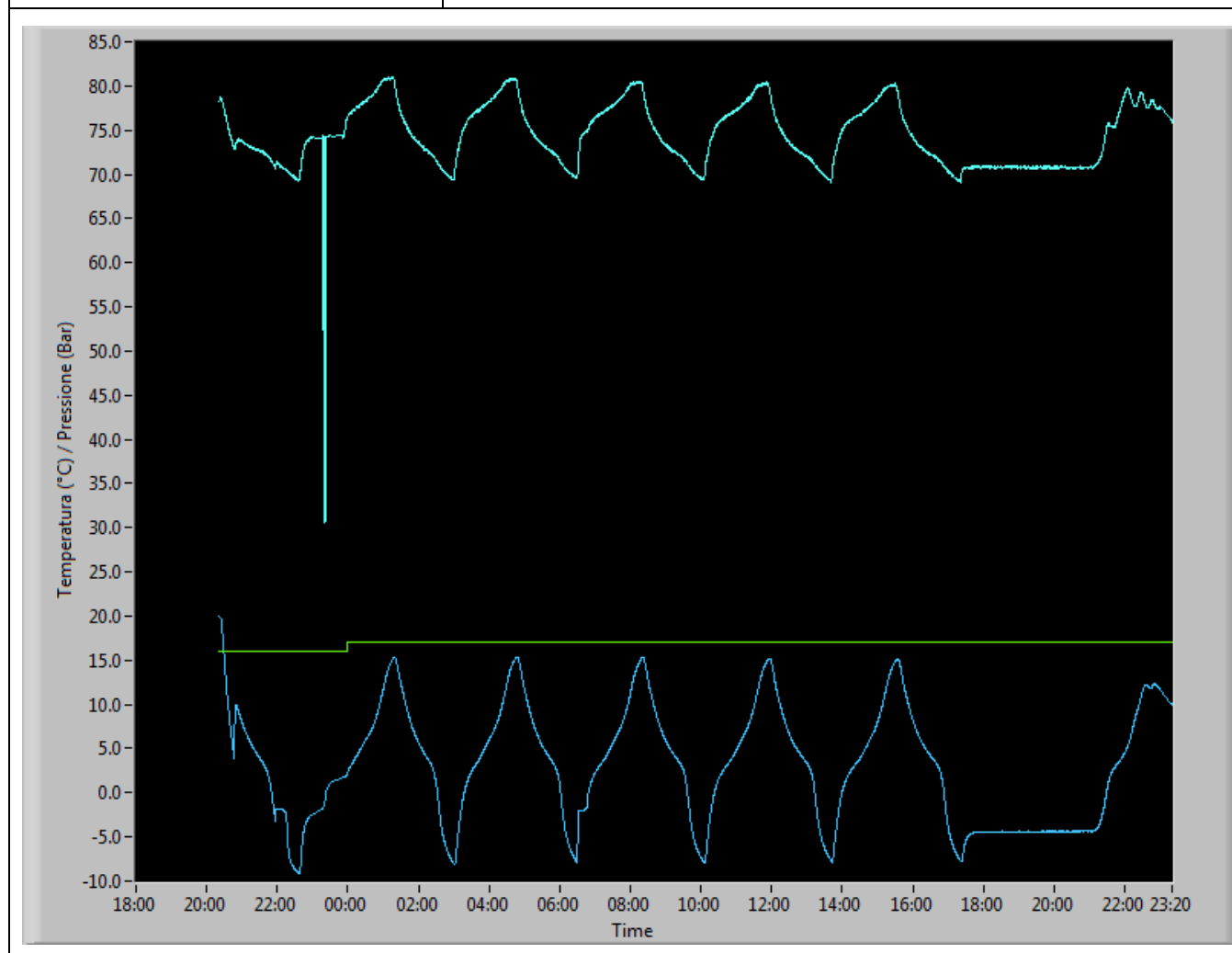
Numero prova	RDP0045
Nome File	RDP0045-HM2 prova del 17-09-2013 (AUTO1 labsa 300 ppm, AUTO2 THF 20% 80 bar).csv
Scopo della prova	Formazione 60/40 con LABSA
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60-40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-10/20
Cicli Formazione / Dissociazione	6
Durata prova	30 h
Note	-



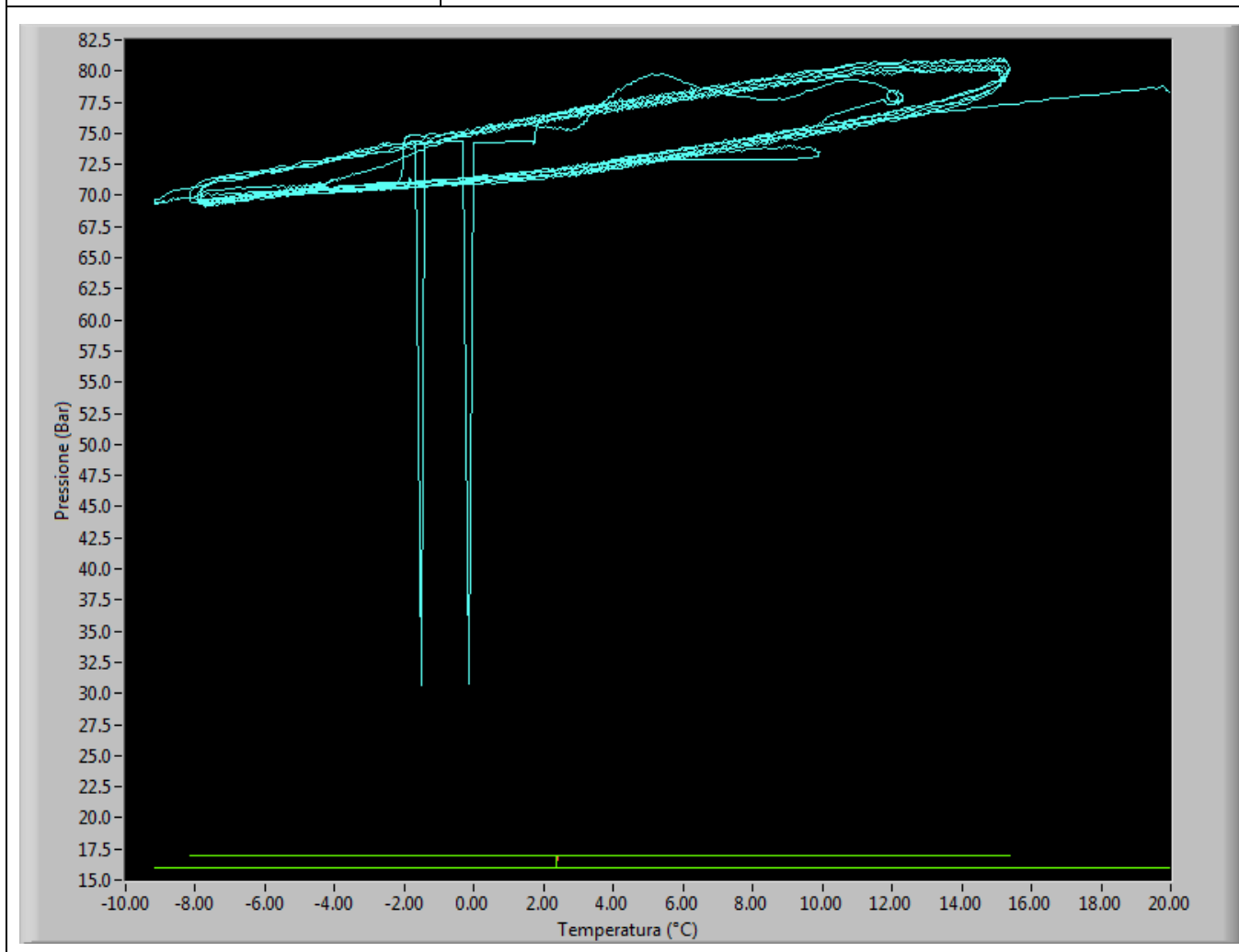
Numero prova	RDP0045
Nome File	RDP0045-HM2 prova del 17-09-2013 (AUTO1 labsa 300 ppm, AUTO2 THF 20% 80 bar).csv
Scopo della prova	Equilibri P/T 60/40 con LABSA
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60-40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-10/20
Cicli Formazione / Dissociazione	6
Durata prova	30 h
Note	-



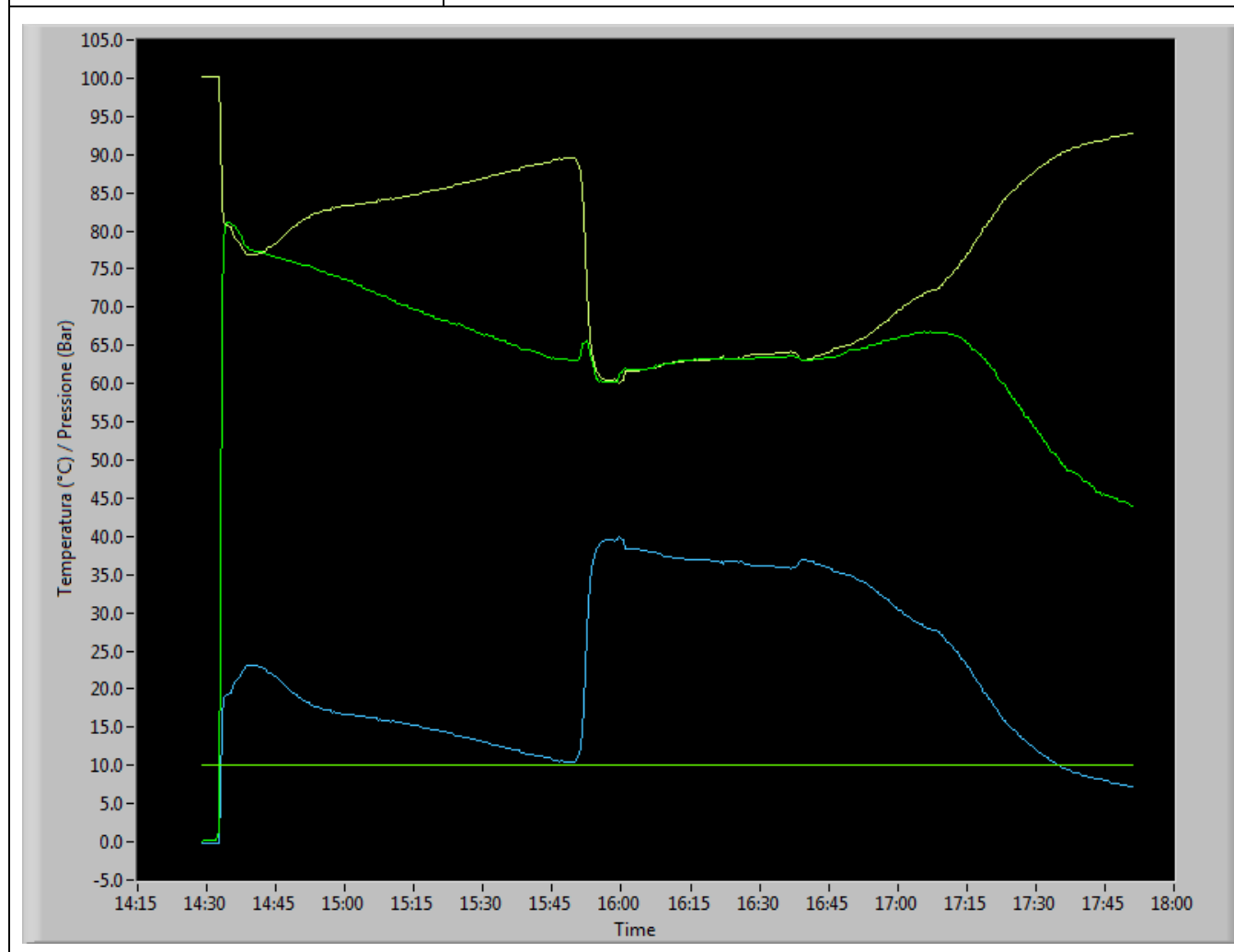
Numero prova	RDP0045
Nome File	RDP0045-HM2 prova del 17-09-2013 (AUTO1 labsa 300 ppm, AUTO2 THF 20% 80 bar).csv
Scopo della prova	Formazione idrato 60/40 con THF
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60-40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-10/20
Cicli Formazione / Dissociazione	7
Durata prova	28 h
Note	Formazione idrato molto limitata



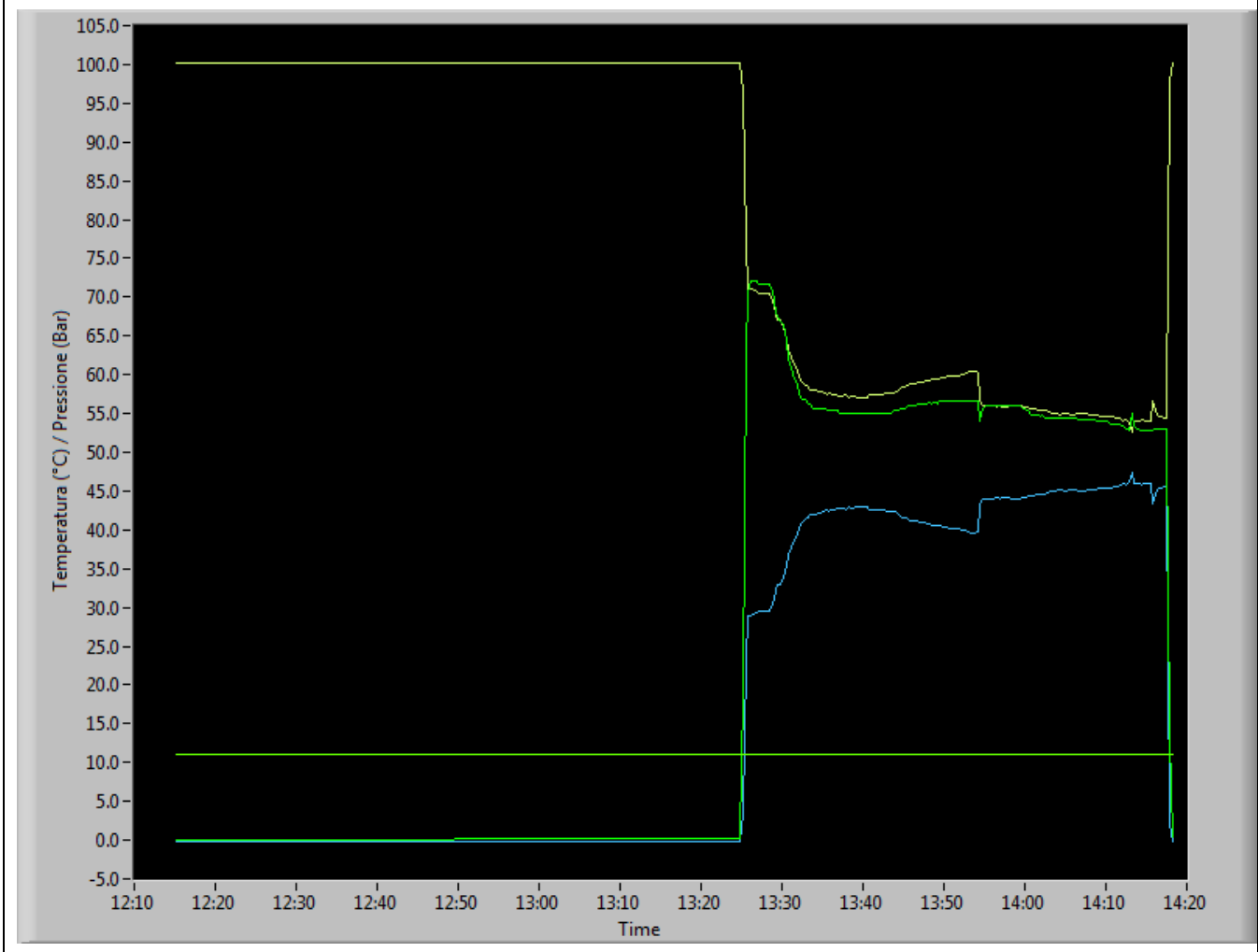
Numero prova	RDP0045
Nome File	RDP0045-HM2 prova del 17-09-2013 (AUTO1 labsa 300 ppm, AUTO2 THF 20% 80 bar).csv
Scopo della prova	Equilibrio P/T idrato 60/40 con THF
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60-40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-10/20
Cicli Formazione / Dissociazione	7
Durata prova	28 h
Note	Formazione idrato molto limitata



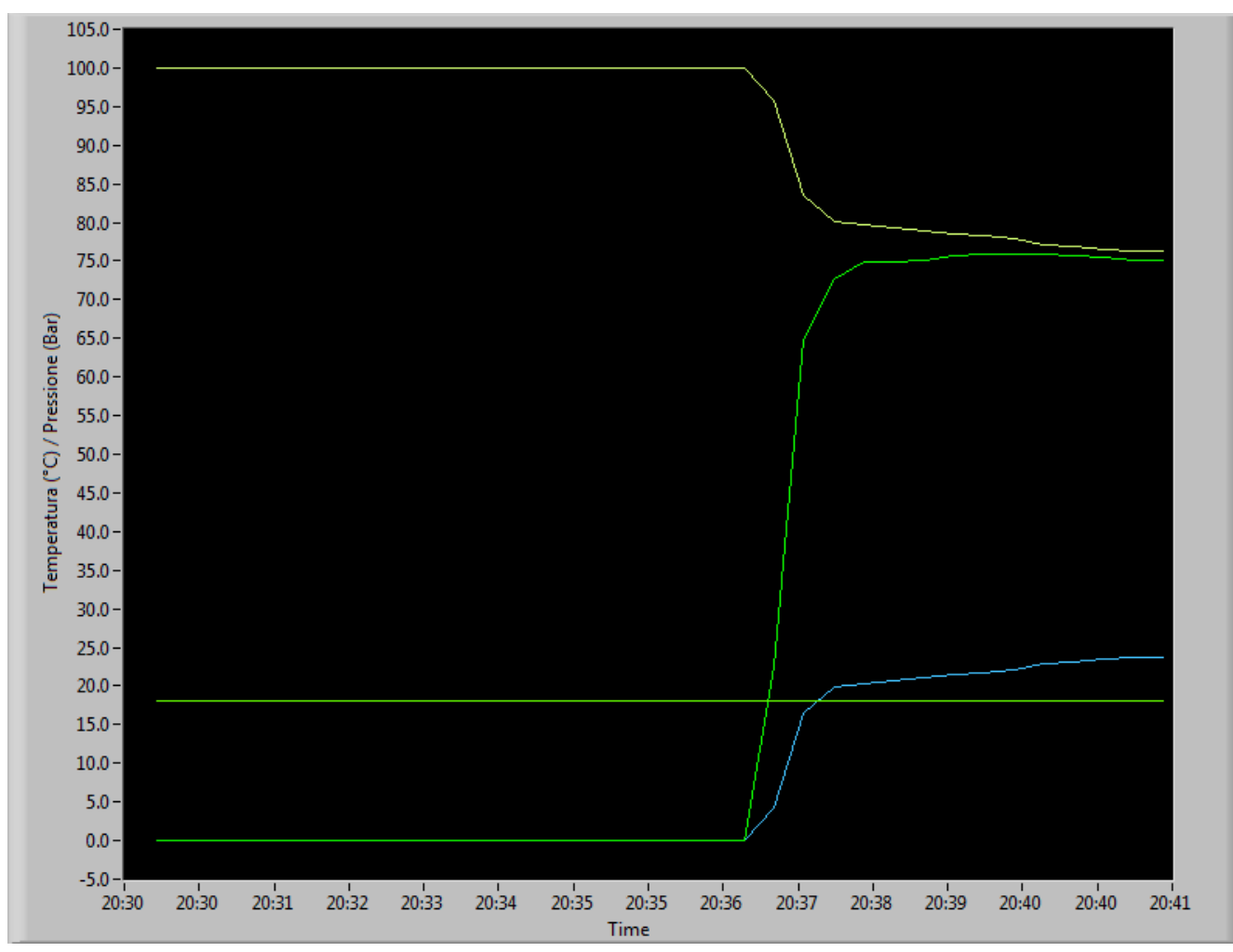
Numero prova	RDP0046
Nome File	RDP0046-ANALISI GAS del 10-09-2013 (ANALISI AUTO2 mix 60-40).csv
Scopo della prova	ANALISI GAS 60-40 dopo formazione
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60-40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1 h
Note	Fase gas (82/18) fase idrato (60/40...63/37)



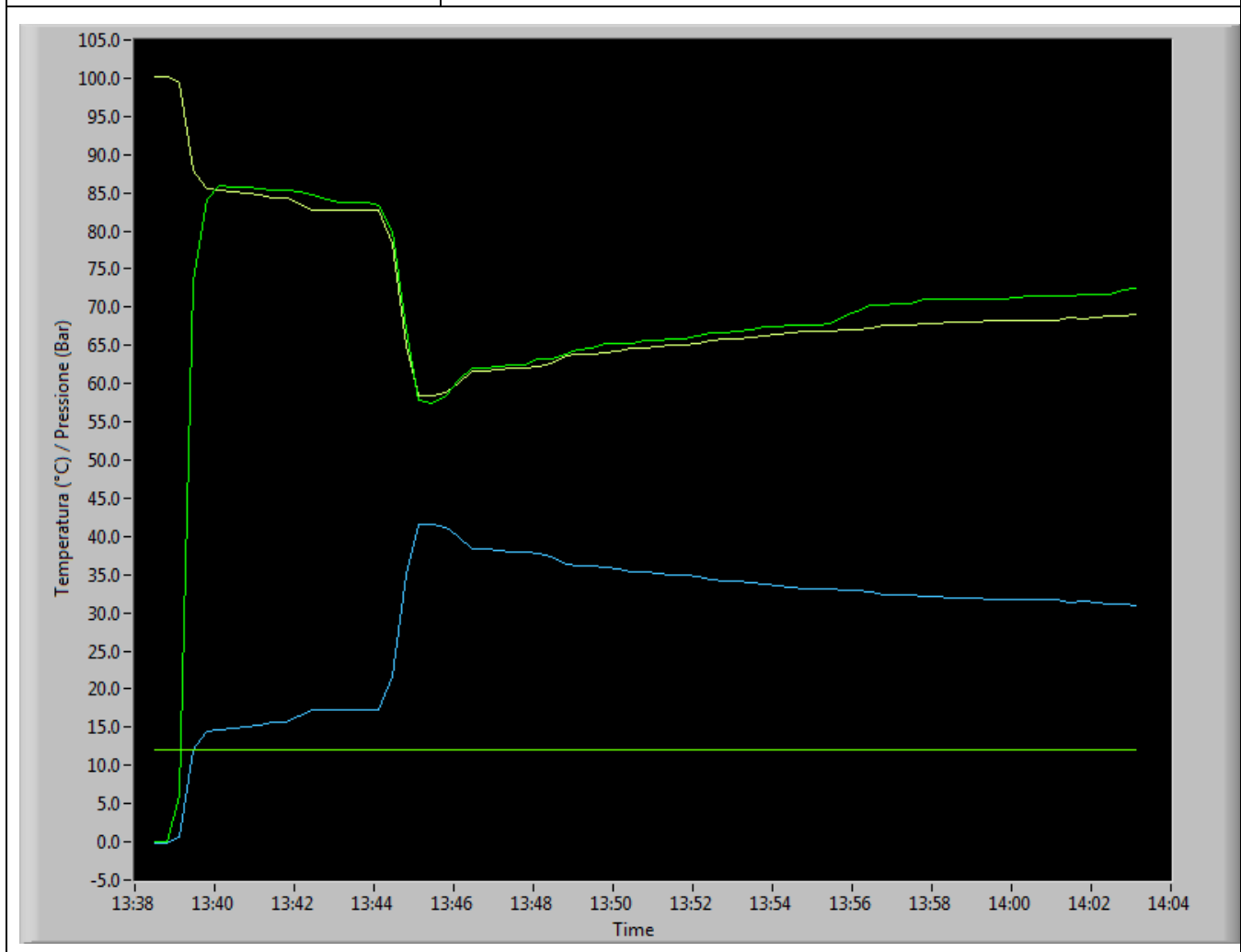
Numero prova	RDP0047
Nome File	RDP0047-ANALISI GAS del 11-09-2013 (ANALISI AUTO1 mix 50-50).csv
Scopo della prova	ANALISI GAS 50-50 dopo formazione
Composizione Vol. (CH4/CO2)	50-50
Pressione Totale (Bar)	-
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1 h
Note	Fase gas (71/29) fase idrato (55/45)



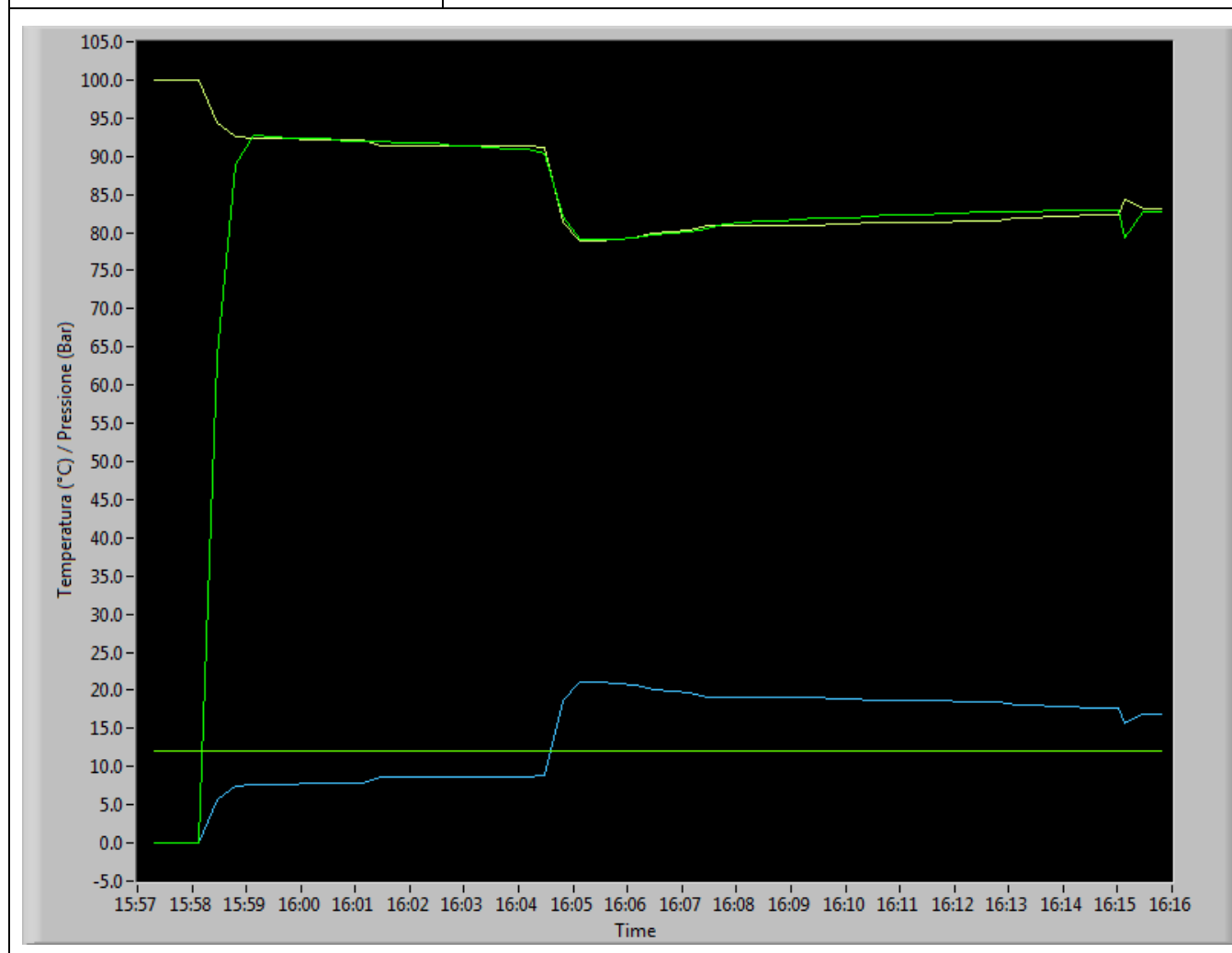
Numero prova	RDP0048
Nome File	RDP0048-ANALISI GAS 60-40 Auto1 LABSA.csv
Scopo della prova	ANALISI GAS 60-40 con LABSA dopo formazione
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60-40
Pressione Totale (Bar)	-
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1 h
Note	Fase gas (75/25)



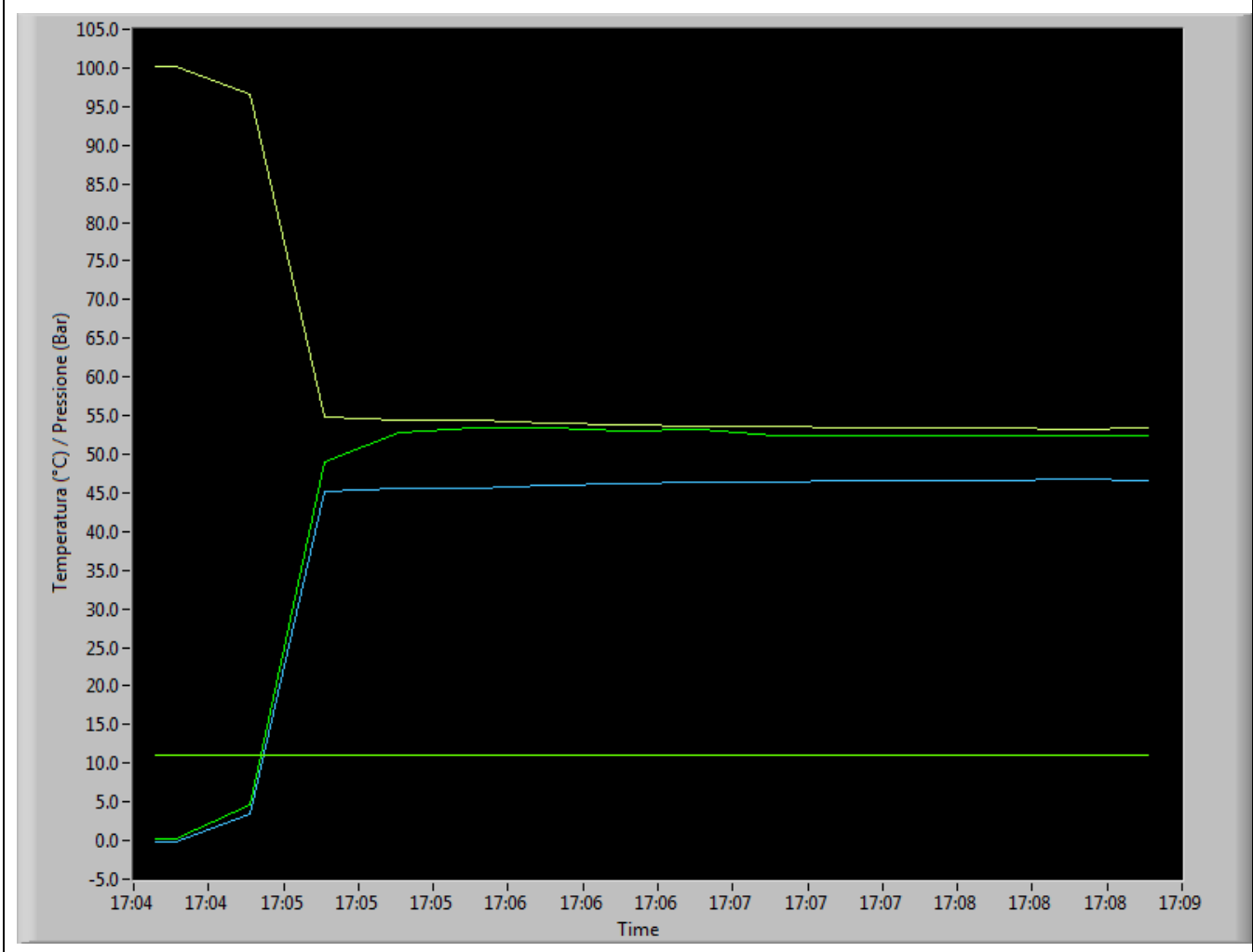
Numero prova	RDP0049
Nome File	RDP0049-ANALISI GAS del 12-09-2013 (ANALISI AUTO1 mix 70-30).csv
Scopo della prova	ANALISI GAS 70-30 dopo formazione
Composizione Vol. (CH4/CO2)	70-30
Pressione Totale (Bar)	-
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1 h
Note	Fase gas (83/17) idrato (58/42...66/34)



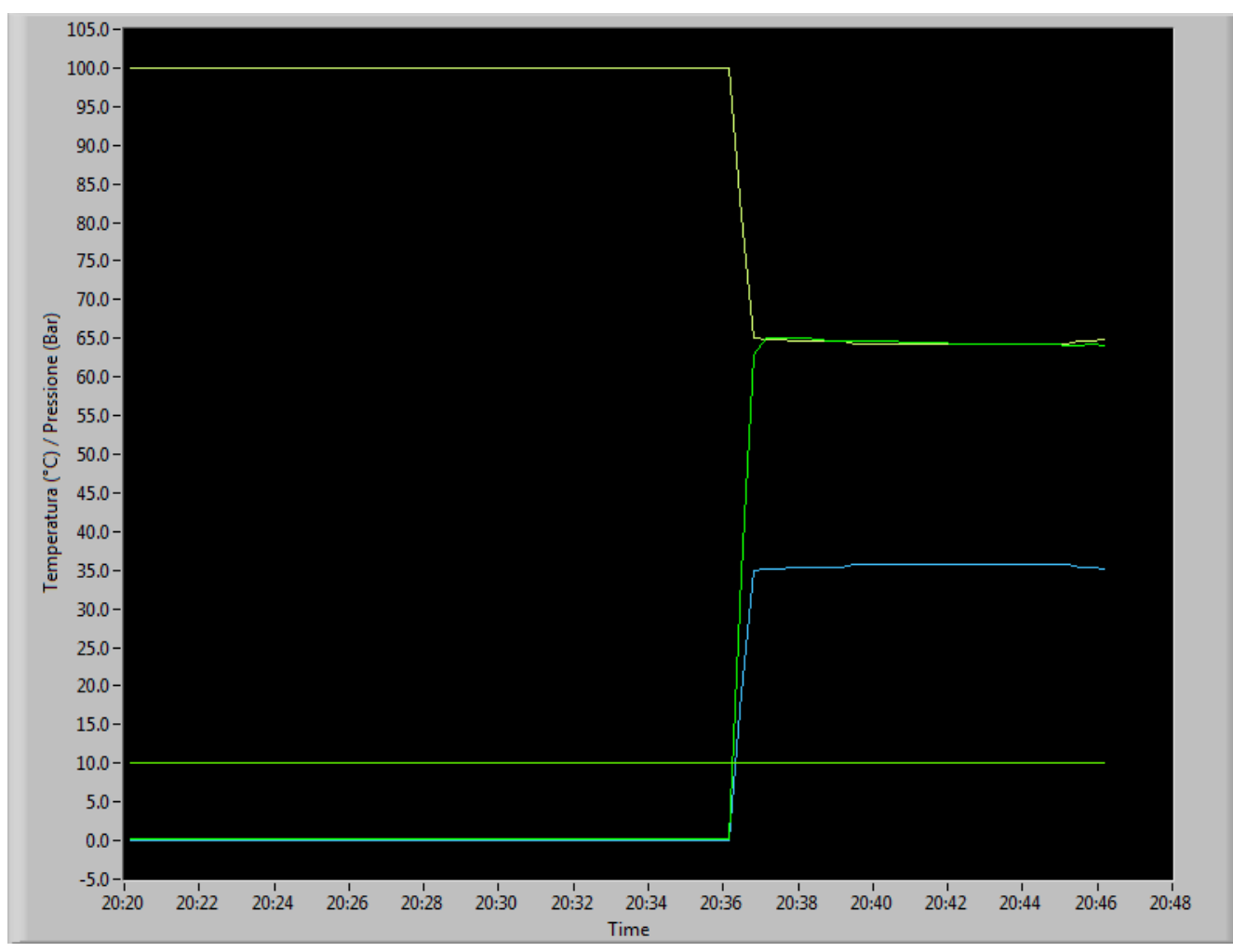
Numero prova	RDP0050
Nome File	RDP0050-ANALISI GAS del 12-09-2013 (ANALISI AUTO2 mix 80-20).csv
Scopo della prova	ANALISI GAS 80-20 dopo formazione
Composizione Vol. (CH4/CO2)	80-20
Pressione Totale (Bar)	-
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1 h
Note	Fase gas (92/8) idrato (78/22...82/18)



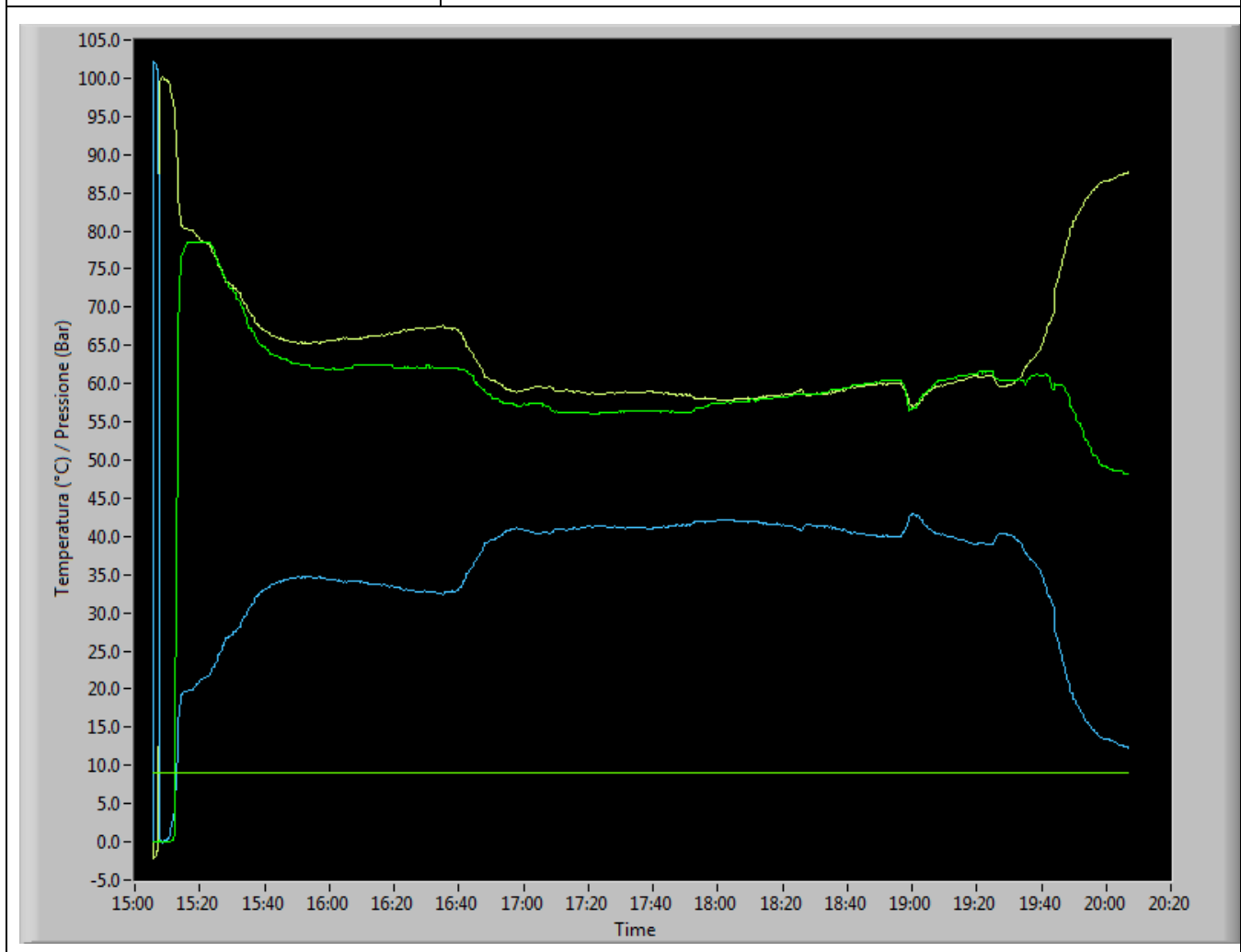
Numero prova	RDP0051
Nome File	RDP0051-ANALISI GAS (ANALISI del MIX di partenza 50-50).csv
Scopo della prova	ANALISI GAS di PARTENZA 50/50
Composizione Vol. (CH4/CO2)	50/50
Pressione Totale (Bar)	-
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1 h
Note	Analisi gas iniziale (50/50) = 53/47



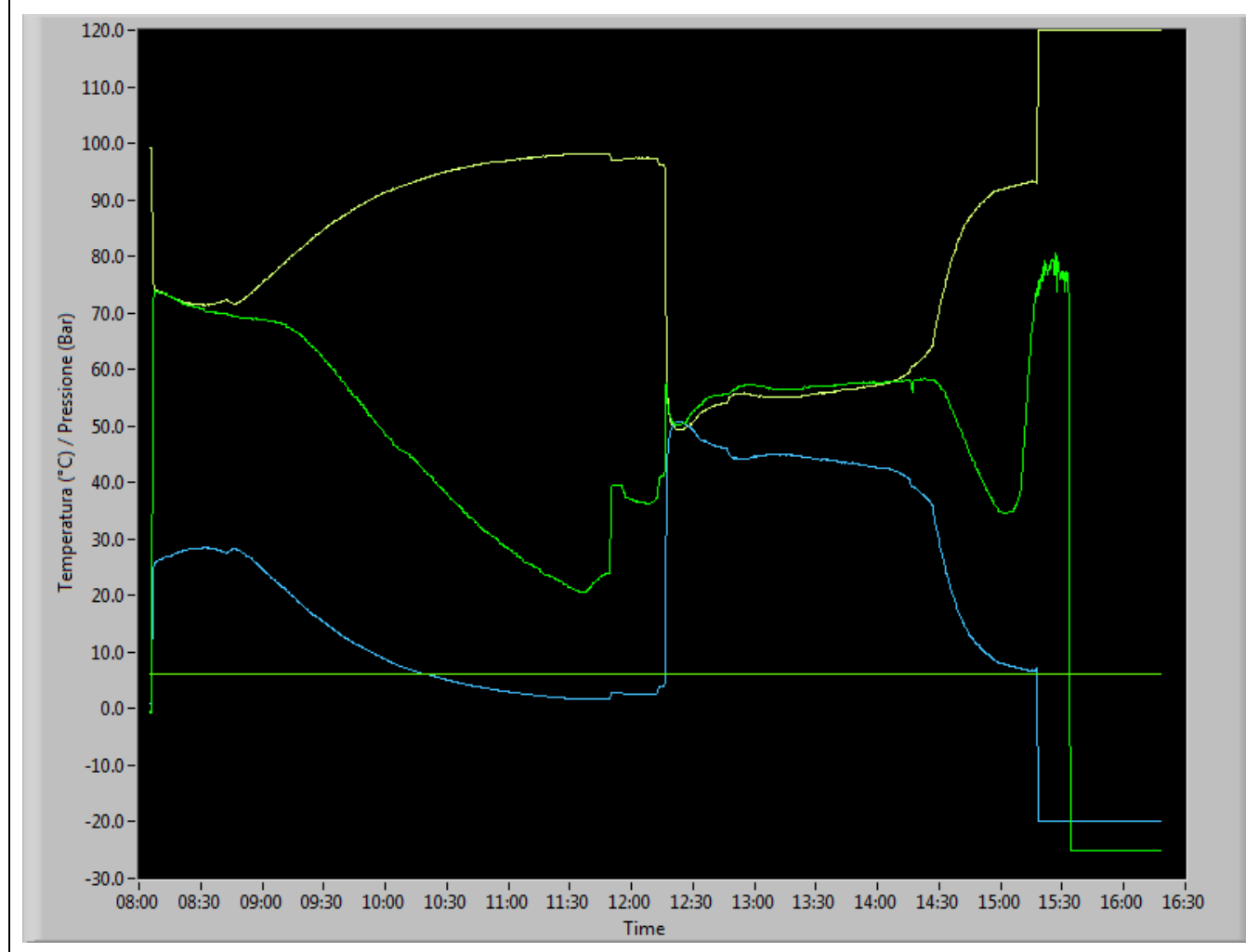
Numero prova	RDP0052
Nome File	RDP0052-ANALISI GAS (ANALISI del MIX di partenza 60-40).csv
Scopo della prova	ANALISI GAS di PARTENZA 60/40
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	-
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1 h
Note	Analisi gas iniziale (60/40) = 63/37



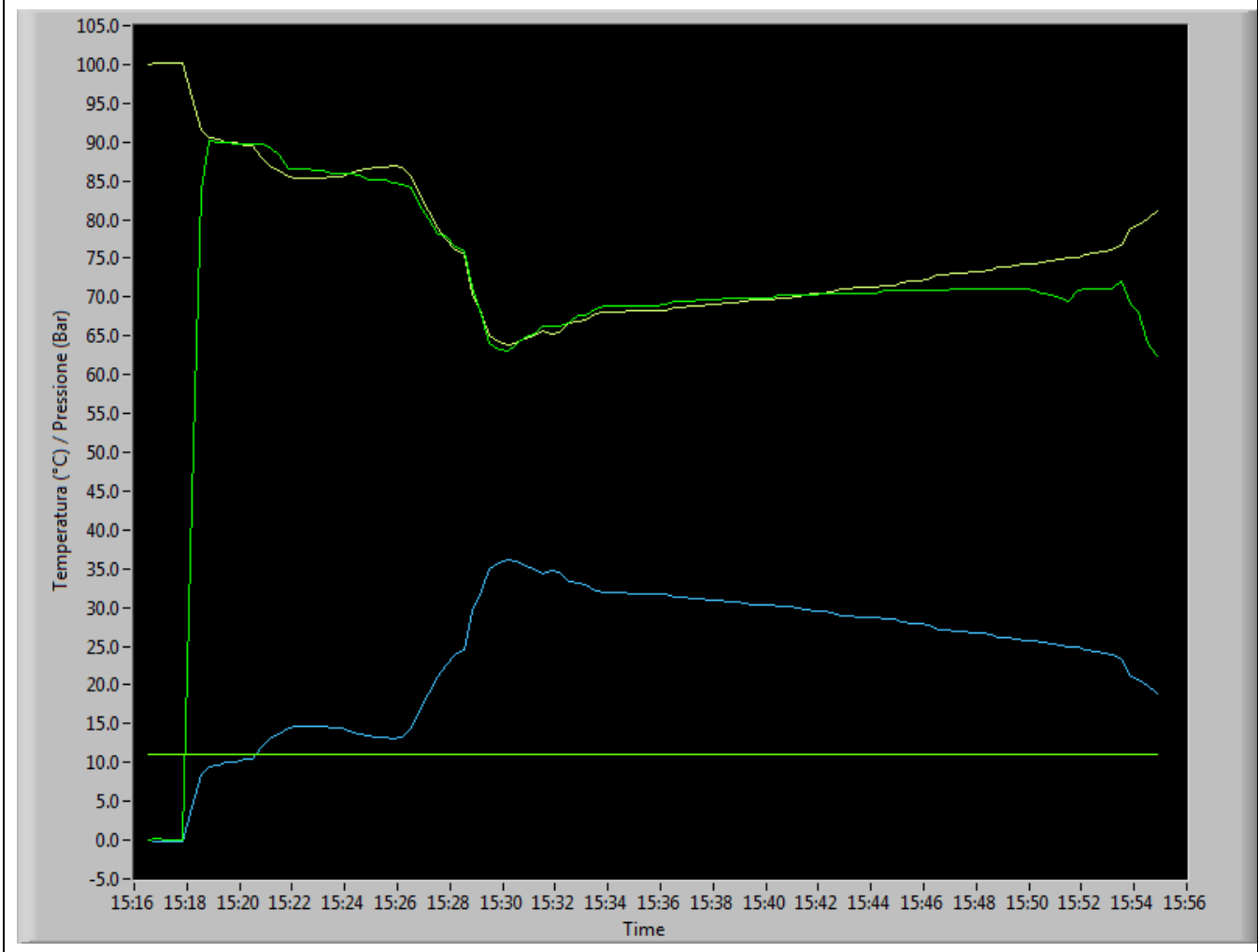
Numero prova	RDP0053
Nome File	RDP0053-ANALISI GAS del 09-09-2013 (ANALISI AUTO2 mix 60-40).csv
Scopo della prova	ANALISI GAS da idrato 60/40
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	-
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1 h
Note	Analisi fase gas (78/22) idrato(56/44)



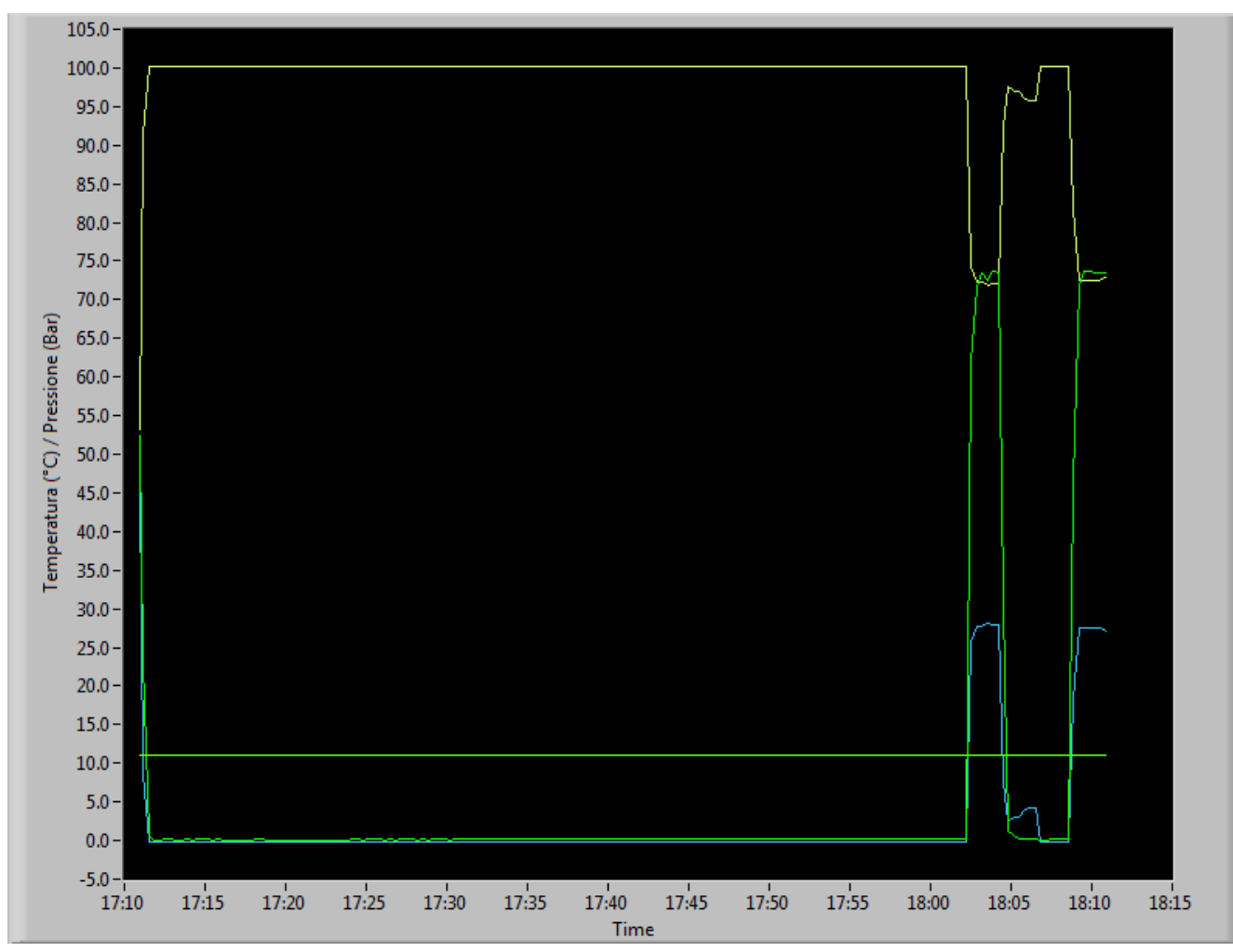
Numero prova	RDP0054
Nome File	RDP0054-ANALISI GAS del 06-09-2013 (ANALISI AUTO1 mix 60-40 quella con filtro CaCl2 che falsava..).csv
Scopo della prova	ANALISI GAS da idrato 60/40 con errore dovuto a parziale assorbimento della CO2 da parte di un filtro a CaCl2 utilizzato
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	-
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1 h
Note	Analisi fase gas (75/15) idrato(51/49)



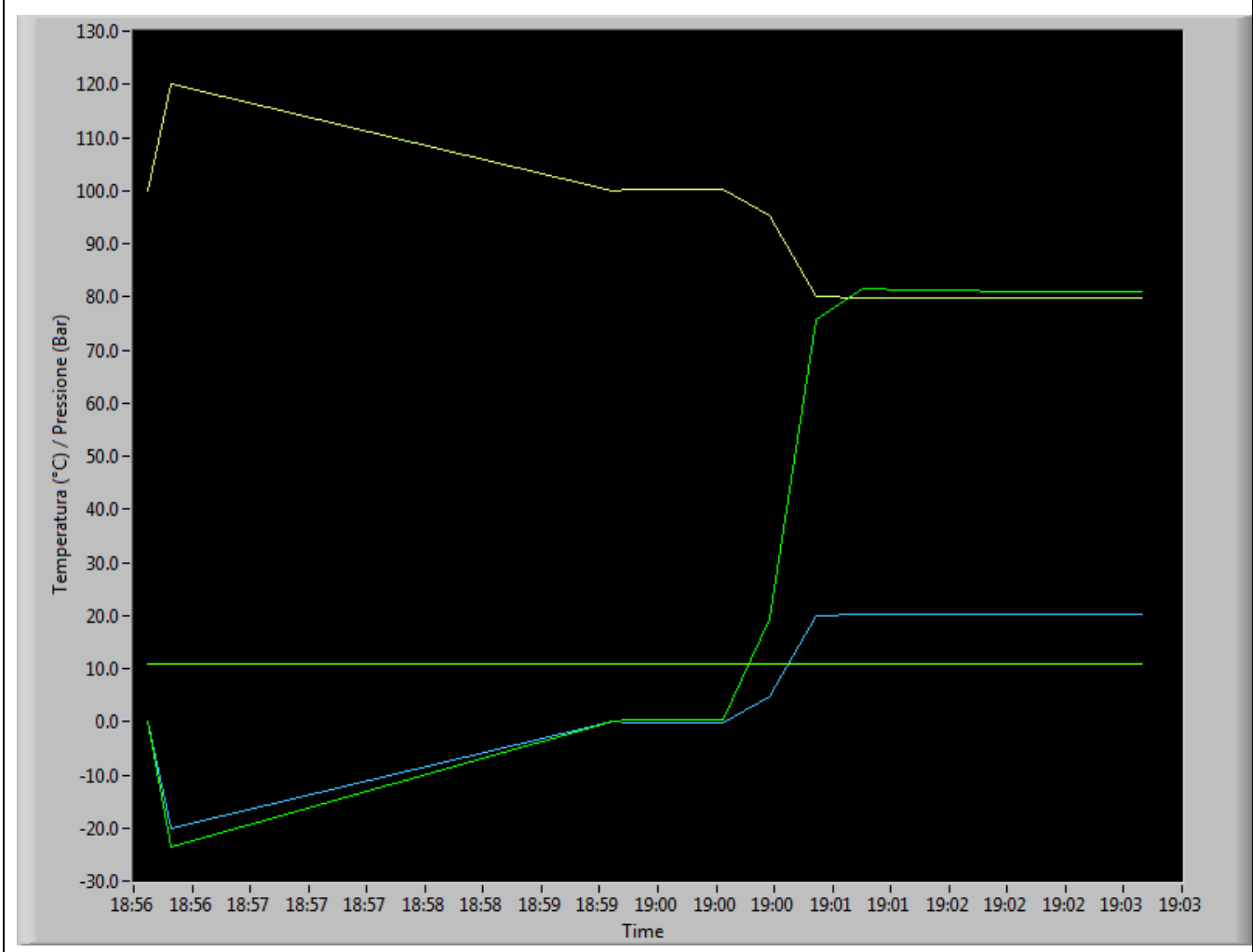
Numero prova	RDP0055
Nome File	RDP0055-ANALISI GAS del 11-09-2013 (ANALISI AUTO2 mix 70-30) .csv
Scopo della prova	ANALISI GAS da idrato 70/30
Composizione Vol. (CH4/CO2)	70/30
Pressione Totale (Bar)	-
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1 h
Note	Analisi fase gas (90/10) idrato(65/35)



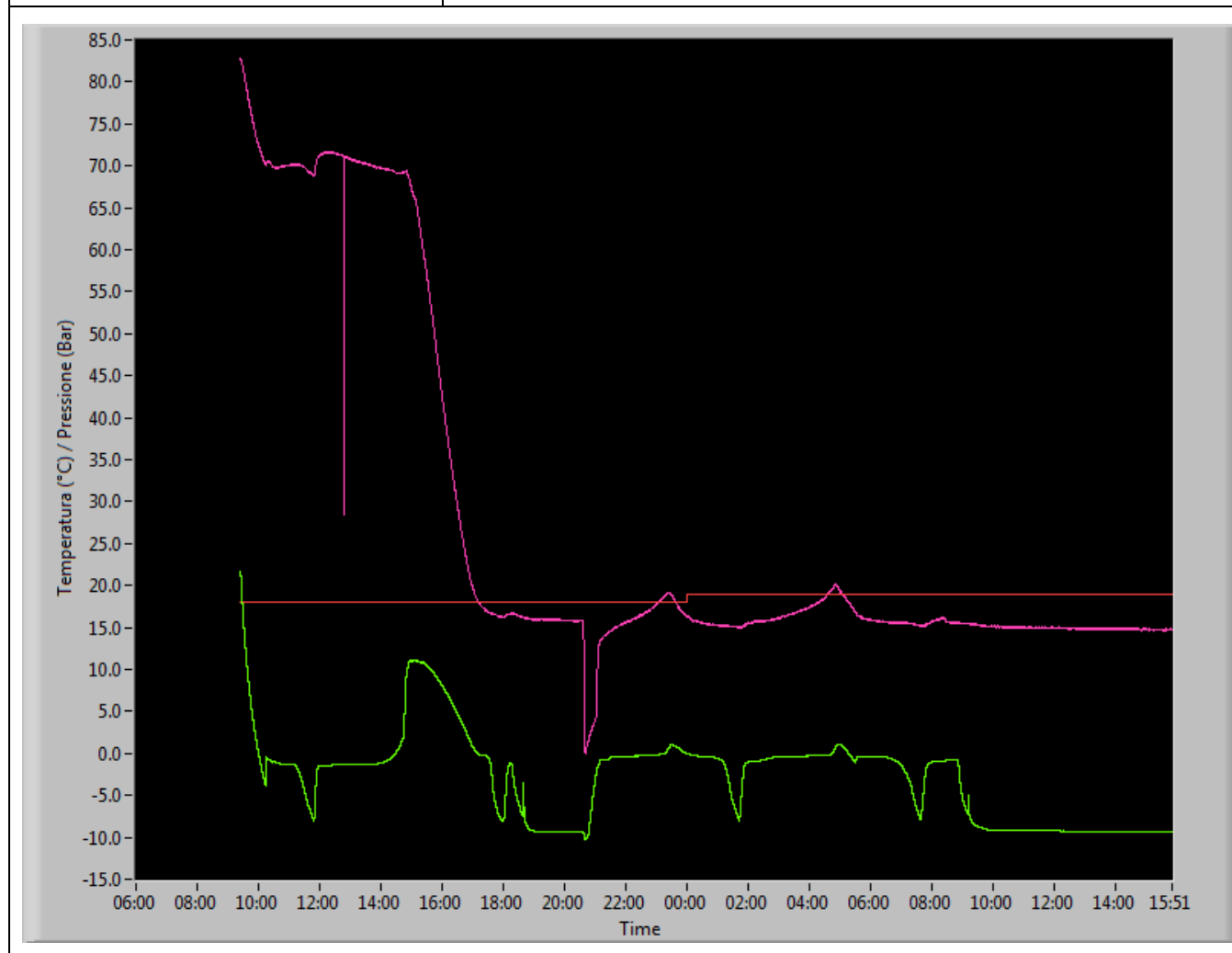
Numero prova	RDP0056
Nome File	RDP0056-ANALISI GAS (ANALISI del MIX di partenza 70-30).csv
Scopo della prova	ANALISI GAS di PARTENZA 70/30
Composizione Vol. (CH4/CO2)	70/30
Pressione Totale (Bar)	-
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1 h
Note	Analisi gas iniziale (73/27)



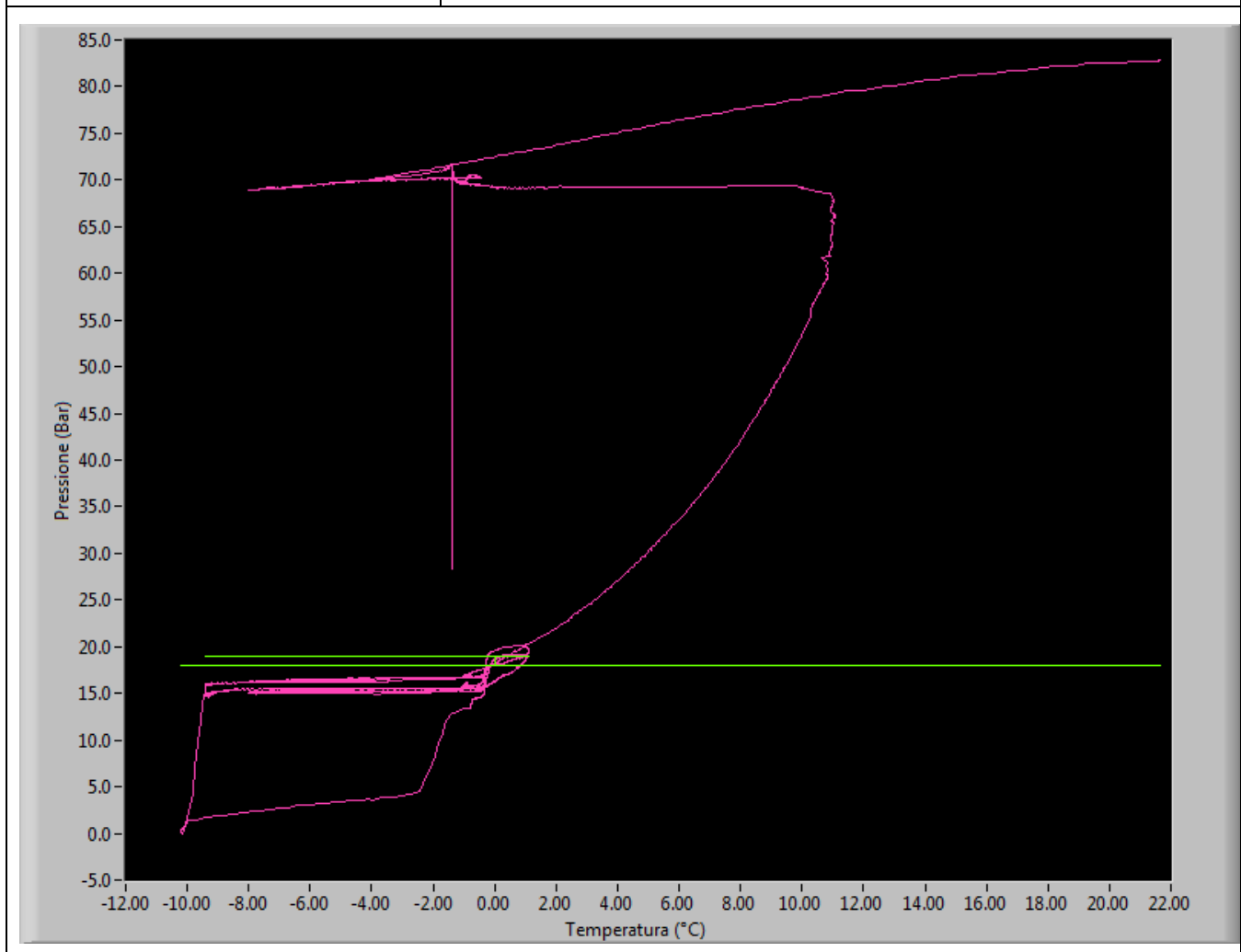
Numero prova	RDP0057
Nome File	RDP0057-ANALISI GAS (ANALISI del MIX di partenza 80-20).csv
Scopo della prova	ANALISI GAS di PARTENZA 80/20
Composizione Vol. (CH4/CO2)	80/20
Pressione Totale (Bar)	-
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1 h
Note	Analisi gas iniziale (80.5/19.5)



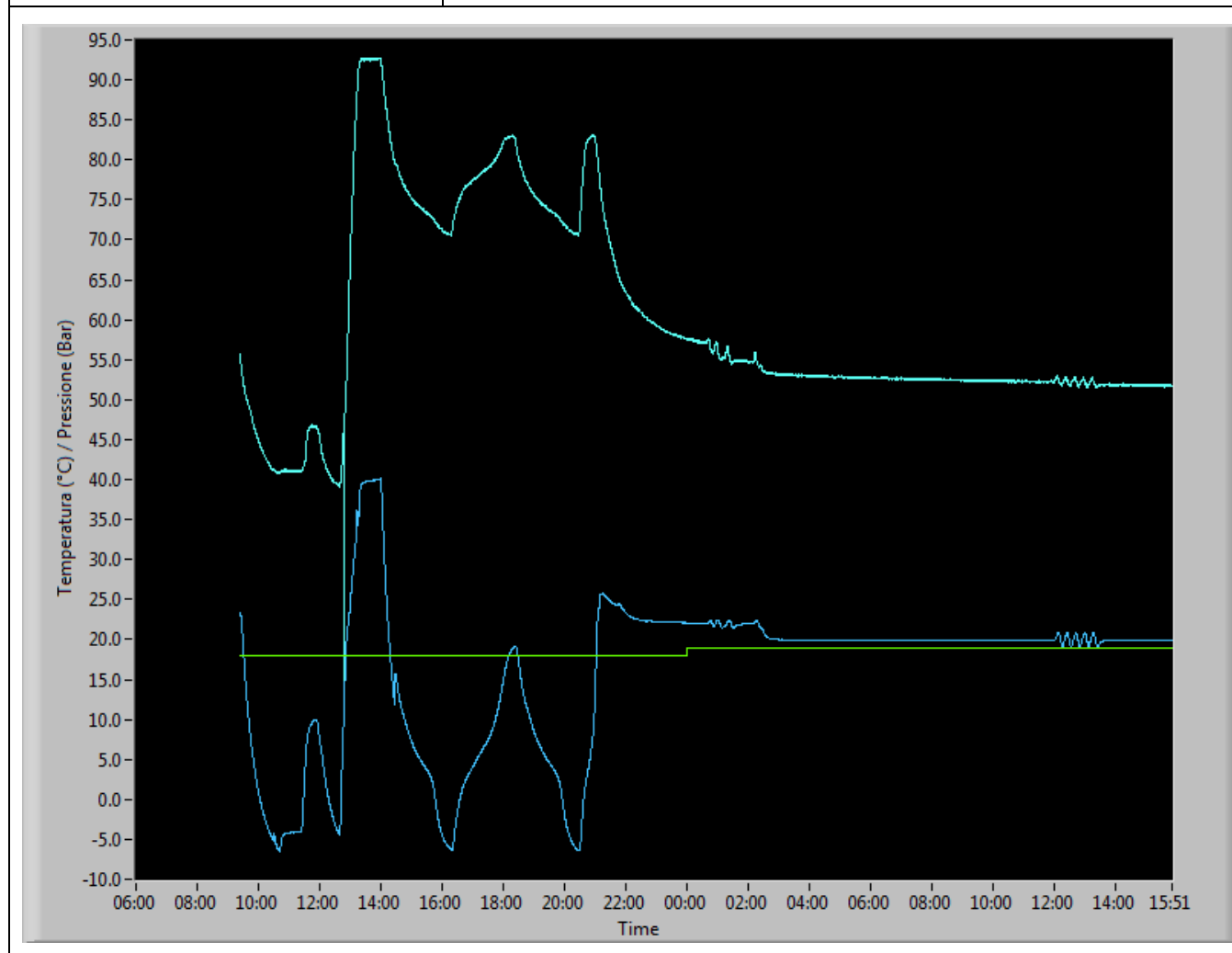
Numero prova	RDP0058
Nome File	RDP0058-prova del 19-09-2013 (formazione AUTO1 labsa, AUTO2 THF)HM2.csv
Scopo della prova	Formazione 60/40 con LABSA
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-10/20
Cicli Formazione / Dissociazione	1
Durata prova	30 h
Note	-



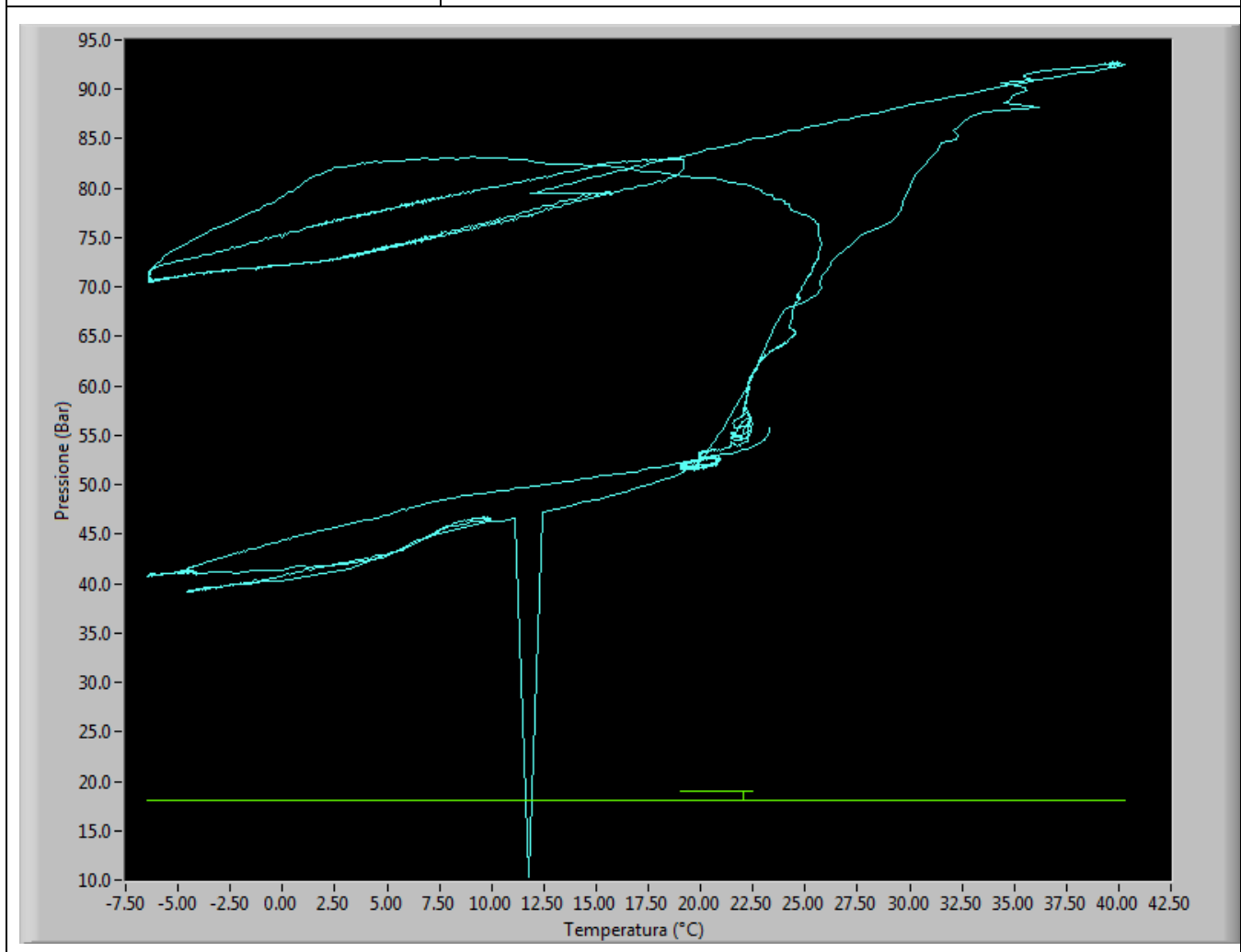
Numero prova	RDP0058
Nome File	RDP0058-prova del 19-09-2013 (formazione AUTO1 labsa, AUTO2 THF)HM2.csv
Scopo della prova	Equilibri P/T 60/40 con LABSA
Composizione Vol. (CH₄/CO₂)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-10/20
Cicli Formazione / Dissociazione	1
Durata prova	30 h
Note	-



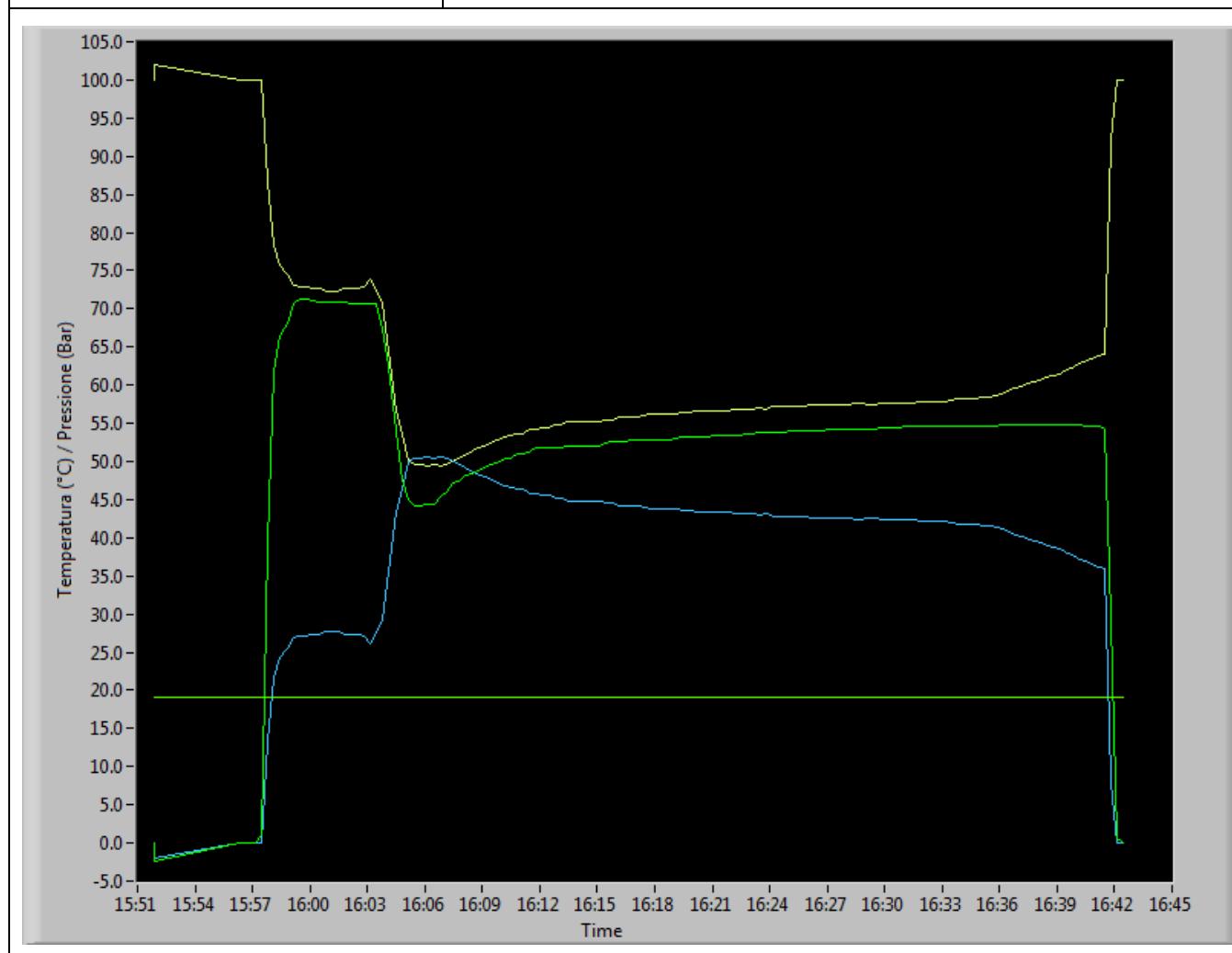
Numero prova	RDP0058
Nome File	RDP0058-prova del 19-09-2013 (formazione AUTO1 labsa, AUTO2 THF)HM2.csv
Scopo della prova	Formazione 60/40 con THF
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-10/20
Cicli Formazione / Dissociazione	1
Durata prova	30 h
Note	-



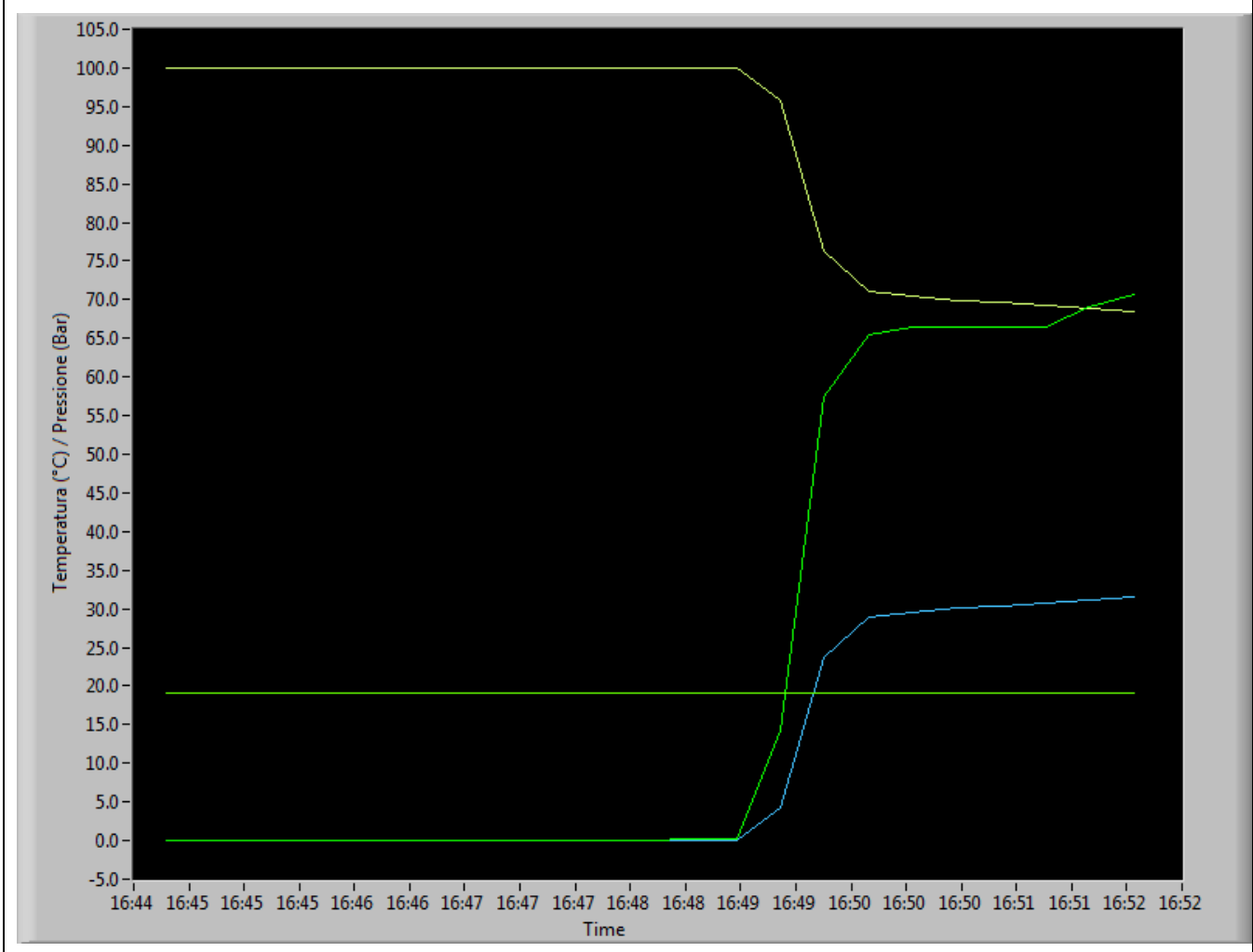
Numero prova	RDP0058
Nome File	RDP0058-prova del 19-09-2013 (formazione AUTO1 labsa, AUTO2 THF)HM2.csv
Scopo della prova	Equilibri P/T 60/40 con THF
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	-10/20
Cicli Formazione / Dissociazione	1
Durata prova	30 h
Note	-



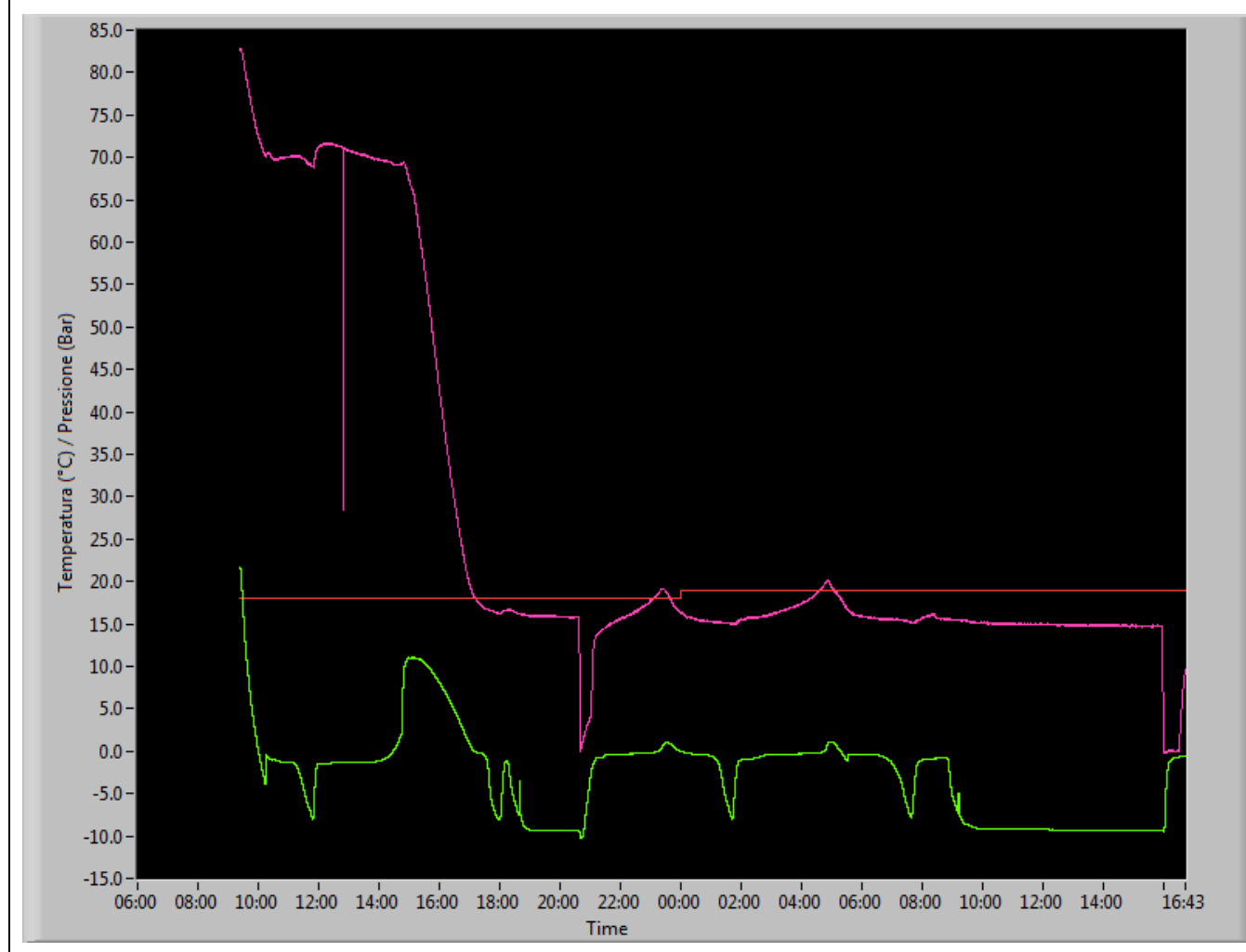
Numero prova	RDP0059
Nome File	RDP0059-ANALISI GAS analisi gas LABSA dopo cicli in self preservation 60-40 auto1.csv
Scopo della prova	ANALISI GAS 60/40 in LABSA
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	-
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1 h
Note	Fase gas (72/28) idrato (56/44)



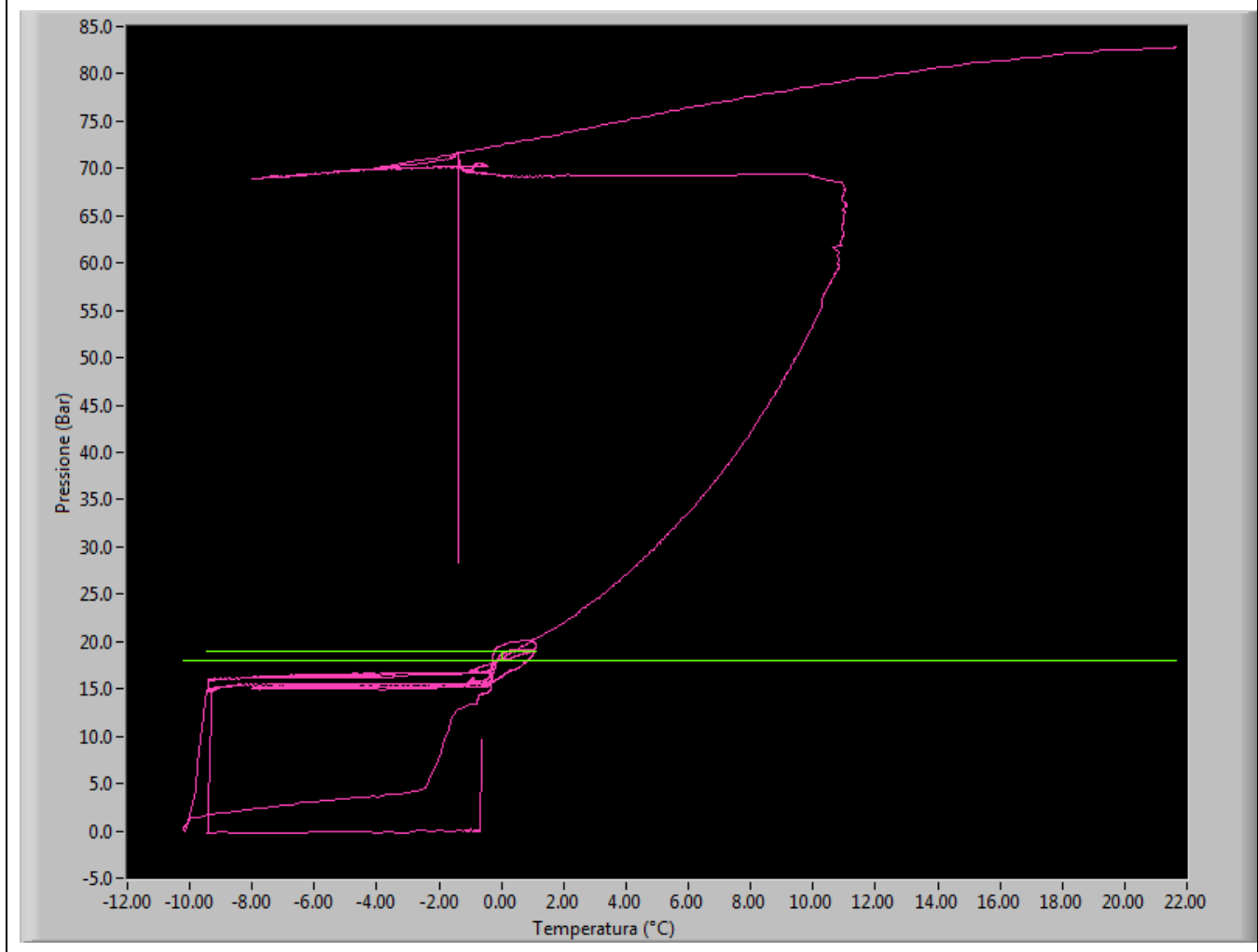
Numero prova	RDP0060
Nome File	RDP0060-ANALISI GAS analisi gas THF.csv
Scopo della prova	ANALISI sola fase GAS 60/40 in THF
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	-
Range Temperatura (°C)	-
Cicli Formazione / Dissociazione	-
Durata prova	1 h
Note	Fase gas (68/32)



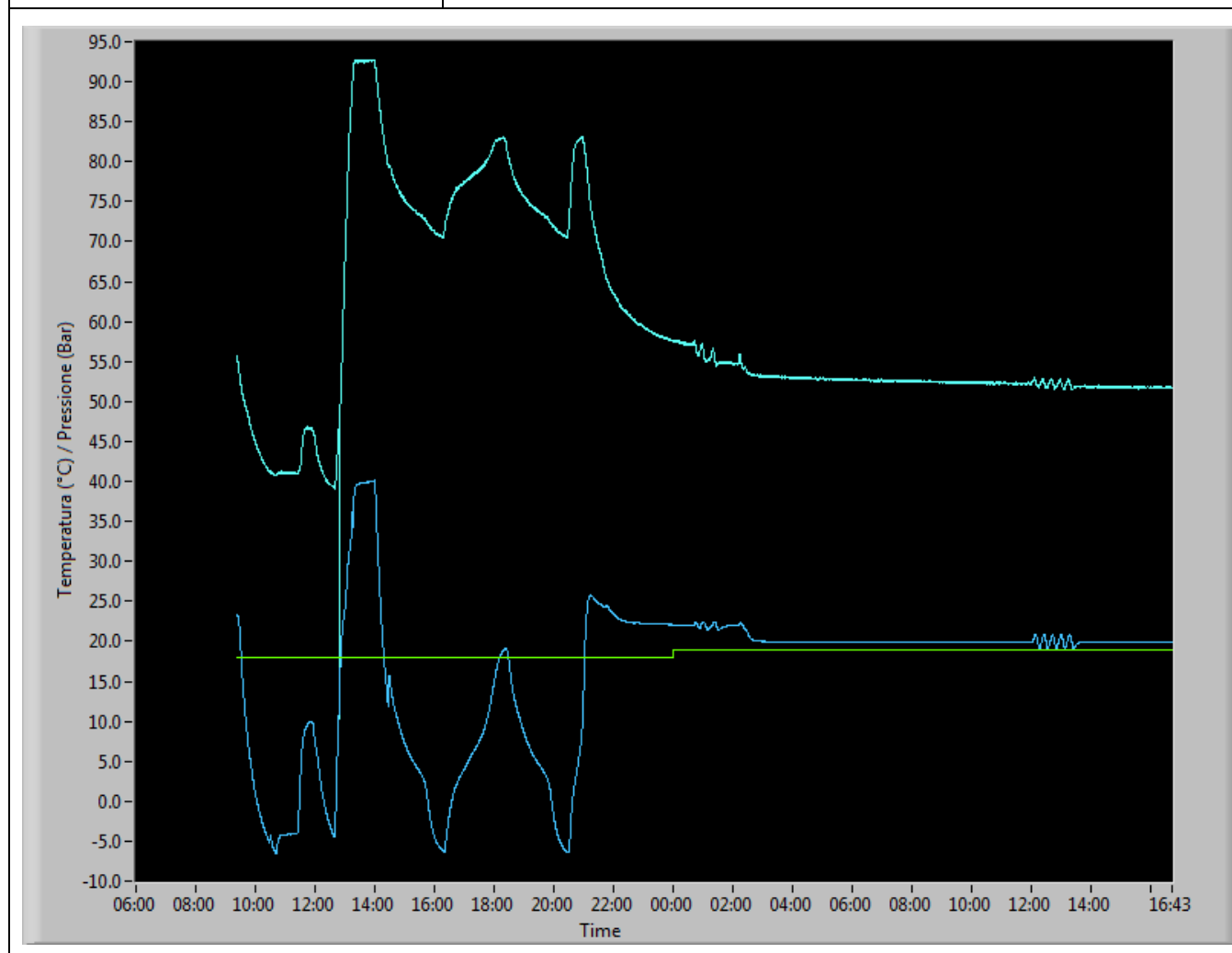
Numero prova	RDP0061
Nome File	RDP0061-HM2 prova LABSA Auto1 60 40 con cicli in self preservation.csv
Scopo della prova	Formazione da 60/40 degassato a P=0 Bar e poi ulteriormente dissociato e riformato a P=20 Bar
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	20
Range Temperatura (°C)	-10/10.5
Cicli Formazione / Dissociazione	1
Durata prova	34 h
Note	Verifica nuovo equilibrio



Numero prova	RDP0061
Nome File	RDP0061-HM2 prova LABSA Auto1 60 40 con cicli in self preservation.csv
Scopo della prova	Equilibrio P/T da 60/40 degassato a P=0 Bar e poi ulteriormente dissociato e riformato a P=20 Bar
Composizione Vol. (CH₄/CO₂)	60/40
Pressione Totale (Bar)	20
Range Temperatura (°C)	-10/10.5
Cicli Formazione / Dissociazione	1
Durata prova	34 h
Note	Verifica nuovo equilibrio



Numero prova	RDP0061
Nome File	RDP0061-HM2 prova LABSA Auto1 60 40 con cicli in self preservation.csv
Scopo della prova	Formazione 60/40 in THF a 20 °C
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	20
Cicli Formazione / Dissociazione	1
Durata prova	34 h
Note	Formazione in THF a 20 °C



Numero prova	RDP0061
Nome File	RDP0061-HM2 prova LABSA Auto1 60 40 con cicli in self preservation.csv
Scopo della prova	Formazione 60/40 in THF a 20 °C
Composizione Vol. (CH4/CO2)	60/40
Pressione Totale (Bar)	80
Range Temperatura (°C)	20
Cicli Formazione / Dissociazione	1
Durata prova	34 h
Note	Formazione in THF a 20 °C

