



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo del processo di produzione di biometano da biogas mediante formazione di gas idrati

Pietro Di Profio, Simone Arca, Emilio D'Alessandro

SVILUPPO DEL PROCESSO DI PRODUZIONE DI BIOMETANO DA BIOGAS MEDIANTE FORMAZIONE DI GAS IDRATI

Pietro Di Profio (Università degli Studi “G. d’Annunzio” di Chieti-Pescara - Dipartimento di Farmacia)
Simone Arca, Emilio D’Alessandro (RDPower S.r.l.)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di Energia Elettrica e protezione dell’ambiente

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

Obiettivo: Sviluppo di sistemi di upgrading di biocombustibili e riduzione dell’impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all’interno dell’Accordo di collaborazione “Studio del processo di separazione della CO₂ dal biogas mediante formazione di idrati”

Responsabile scientifico ENEA: Vincenzo Gerardi

Responsabile scientifico Università di Chieti-Pescara: Pietro Di Profio

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	6
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	8
2.1 DESCRIZIONE ANALITICA DELLE ATTIVITA' SPERIMENTALI E DEI RISULTATI	9
2.1.1 <i>Obiettivo 1 - Validazione dei dati ottenuti nel PAR 2012</i>	10
2.1.1.1 Adeguamento attrezzature.....	10
2.1.1.2 Piano Sperimentale.....	10
2.1.2 <i>Obiettivo 2 – Effetto H₂S</i>	14
2.1.2.1 Adeguamento attrezzature.....	14
2.1.2.2 Piano Sperimentale.....	14
2.1.2.3 Dati ed Elaborazioni	15
2.1.3 <i>Obiettivo 3 – Miglioramento del processo</i>	20
2.1.3.1 Adeguamento Attrezzature	20
2.1.3.2 Piano Sperimentale.....	21
2.1.3.3 Dati ed Elaborazioni	23
2.1.3.4 Sviluppo di promotori della formazione di gas idrati.....	37
2.1.4 <i>Obiettivo 4 - Valutazione preliminare tecnica/economica del processo di Upgrading</i>	43
2.1.4.1 Reattore Idrato	45
2.1.4.2 Sistema di trigenerazione CCHP.....	47
3 CONCLUSIONI.....	49
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	52
BREVE CURRICULUM DEL GRUPPO DI RICERCA.....	53

Sommario

Le attività di ricerca e sviluppo descritte nel presente rapporto si riferiscono all'accordo di collaborazione tra ENEA e Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti riguardante lo sviluppo di un processo per l'upgrading del biogas basato sulla formazione selettiva di idrati dell'anidride carbonica e/o metano. In particolare si vuole studiare le potenzialità offerte dalla formazione dei gas idrati per purificare il biogas, con l'obiettivo di sviluppare una tecnologia innovativa basata sui processi di formazione di fasi cristalline diverse dal ghiaccio, chiamate Clatrati Idrati o più semplicemente gas idrati, che hanno la peculiarità di avere una particolare struttura cristallina che presenta delle cavità abbastanza ampie da poter includere una molecola di gas.

Le attività sperimentali che si intendono effettuare hanno lo scopo di validare, ampliare ed approfondire i risultati parziali ottenuti nella precedente annualità a seguito della collaborazione tra la società RDPower S.r.l. ed ENEA. Infatti, il Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti dispone di una apparecchiatura per lo studio dei gas idrati in grado di eseguire test complementari a quelli effettuati durante il PAR 2012. In particolare l'apparecchiatura presenta un volume circa doppio rispetto a quello dei reattori utilizzati da RDPower, inoltre il sistema permette di eseguire test sia in modalità "pressure drop" che a pressione costante. Per contro, le apparecchiature di RDPower lavorano solo in "pressure drop", ma permettono l'uso di miscele di gas più complesse create ad hoc e di eseguire test multipli in parallelo ed in tempi minori.

L'attività è stata articolata in 4 obiettivi:

- Obiettivo 1 – Validazione dei dati ottenuti nel PAR 2012.
- Obiettivo 2 – Effetto dell'H₂S.
- Obiettivo 3 - Miglioramento di processo.
- Obiettivo 4 - Valutazione preliminare tecnica/economica del processo di upgrading.

Obiettivo 1 – Validazione dei dati ottenuti nel PAR 2012

Presso il Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti si è iniziato con la replica dei risultati della miscela CH₄/CO₂ 60/40 alla pressione di sperimentazione di 80 bar, con lo stesso profilo di temperatura adottato da RDPower. I risultati ottenuti a 80 bar hanno dato conferma dei risultati ottenuti da RDPower, sia in termini di termodinamica del sistema che in termini di separazione della miscela.

Una volta replicato il dato a 80 bar, si è passato alla replica dei dati a 60 bar. Anche in questo caso si è osservato una buona replica, anche se nel caso specifico i dati di RDPower a 60 bar erano poco significativi, a causa di una scarsa formazione di idrato. Dai risultati ottenuti si può affermare che vi è un ottimo accordo tra i dati raccolti da RDPower nelle attività precedenti e quelli replicati dal Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti. Le curve di dissociazione, che ci danno informazioni di natura termodinamica sul sistema, sono replicate perfettamente; lo stesso si può dire per gli aspetti cinetici anche se vi è una certa variabilità sulla cinetica di questi sistemi, soprattutto in riferimento ai sotto raffreddamenti necessari ad indurre la formazione di idrato.

Non si sono osservati sostanziali effetti cinetici relativi alla diversa natura delle apparecchiature, il volume doppio e le superfici intere teflonate dell'apparecchiatura del Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti rispetto a quelle di RDPower non hanno influenzato significativamente il processo.

Obiettivo 2 – Effetto dell'H₂S

Sono state avviate le sperimentazioni da parte di RDPower su miscele contenenti H₂S. I primi test sono sempre partiti dalla pressione di 80 bar per avere un riscontro con i dati dell'anno precedente. I risultati preliminari mostrano come la presenza di H₂S non influisce sulla termodinamica del sistema. Infatti, vi è un ottimo accordo con i dati relativi alle miscele senza H₂S.

Come ci si attendeva dai modelli teorici, è stato confermato che la presenza di H₂S non influenza la termodinamica del sistema. Le curve di dissociazione della miscela CH₄/CO₂ 60/40 senza H₂S e quelle con H₂S sono sovrapponibili a meno di minimi errori strumentali. La presenza di H₂S nel biogas, anche alle elevate concentrazioni di 2000 ppm, non influenza sull'efficienza di separazione del processo, mentre dal confronto

sulle cinetiche di formazione si osserva come l' H_2S giochi un ruolo di promotore, abbassando i sotto raffreddamenti necessari ad indurre la formazione e rendendo più riproducibile il processo.

Obiettivo 3 - Miglioramento di processo

Nell'ambito di questo obiettivo, si sono progettati e sintetizzati nuovi potenziali promotori aventi struttura anfifila anionica, la cui attività di promozione della formazione di idrati può essere prevista in base alle esperienze precedenti e a calcoli di QSAR¹. I nuovi promotori sono stati provati nelle procedure sperimentali consolidate per verificarne l'eventuale capacità di alleviare le condizioni di formazione di idrati, ed eventualmente le proprietà di separazione del sistema.

Nel frattempo, RDPower ha messo a punto un migliorato e raffinato sistema di controllo e di agitazione interna del sistema, riuscendo ad abbassare notevolmente le pressioni necessarie ad indurre l'inizio della formazione. Dagli 80 bar utilizzati nelle attività precedenti si è arrivati ad operare prima a 60 bar poi a 40 bar. Un ulteriore abbassamento fino a 20 bar si è ottenuto con l'azione combinata dell' H_2S .

In altri esperimenti si è determinato il contributo sulla separazione derivate dalla dissoluzione della CO_2 in acqua. I risultati ottenuti hanno evidenziato come il contributo dell'acqua sulla separazione sia importate e come si sommi all'effetto dell'idrato.

Ulteriori esperimenti sono stati eseguiti per verificare come la composizione si modifichi durante la formazione. Potendo operare con 3 autoclavi in parallelo sono stati preparati tre esperimenti uguali partendo da 60 bar di pressione iniziale, eseguendo tre campionamenti di gas, uno per autoclave a 40 bar, 30 bar, e a 20 bar alla fine. I risultati ottenuti hanno evidenziato come la CO_2 sia preferenzialmente assorbita nelle prima fase del processo di formazione di idrato.

Obiettivo 4 - Valutazione preliminare tecnica/economica del processo di upgrading

In base ai risultati ottenuti dal Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti nel presente anno, che sostanzialmente confermano quelli raccolti da RDPower nel corso dell'anno 2013, è stato possibile evidenziare che le variabili impiantistiche influenzano molto poco il comportamento degli idrati delle miscele gassose prese in considerazione. Su miscele ternarie di gas ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$), è stato possibile evidenziare che per tali sistemi le pressioni di esercizio possono essere notevolmente abbassate (fino a 20 bar) conservando una ottima ripetibilità del processo. Anche le temperature necessarie alla formazione degli idrati sono risultate molto prossime a quelle di equilibrio teorico del sistema studiato. È quindi possibile utilizzare, in un ipotetico processo di separazione su scala industriale, impiantistica ordinaria per via delle pressioni e temperature in gioco piuttosto modeste e permettono di stimare costi energetici per il funzionamento dell'impianto (compressione gas, raffreddamenti, riscaldamenti) molto meno gravosi di quelli ipotizzati inizialmente alla luce dei primi esperimenti effettuati a pressioni molto più elevate (80 Bar). La simulazione del processo costituirà la fase finale dell'attuale studio, utilizzando tutti i dati termodinamici e cinetici raccolti. Lo scopo della simulazione sarà quindi la comparazione dell'energia necessaria al processo di purificazione proposto con quella di altre tecnologie già mature e disponibili sul mercato.

1 Introduzione

La presente relazione finale riporta i risultati del lavoro svolto nell'ambito del progetto riportato in oggetto. Più in particolare, il lavoro sperimentale eseguito nell'ambito dell'accordo di collaborazione in essere tra ENEA e il Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti ha riguardato lo sviluppo di un processo per l'*upgrading* del biogas basato sulla formazione selettiva di idrati di CO₂ e/o CH₄, sfruttando tale formazione selettiva per la purificazione di miscele gassose, con l'obiettivo di sviluppare una tecnologia innovativa basata su processi di formazione di fasi cristalline chiamate *Clatrati Idrati* o più semplicemente *Gas Idrati*. La loro particolare struttura cristallina è tale da originare delle cavità abbastanza ampie da poter ospitare una molecola di gas.

La separazione di miscele gassose tramite gas idrati è una tecnologia emergente che potrebbe essere applicata secondo due possibili approcci: (1) separazione per formazione di idrato, selettiva o preferenziale, di una delle componenti della miscela; (2) dissociazione, selettiva o preferenziale, di uno dei componenti della miscela da un idrato misto. Questa tecnologia può risultare vantaggiosa sotto vari aspetti, i principali dei quali sono: (i) condizioni operative meno onerose rispetto al frazionamento criogenico; e (ii) capacità degli idrati di concentrare i gas nella loro fase solida fino a 450 volte in volume. Sono già stati descritti procedimenti per separare miscele di CO₂-N₂ o miscele CO₂-H₂ mediate formazione di gas idrati^[2]. Tuttavia, azoto e idrogeno mostrano condizioni di formazione di idrato molto lontane da quelle necessarie per la formazione di idrati di CO₂, per cui la cattura della CO₂ 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. Un fattore favorevole della separazione del biogas è che questo viene prodotto ad una temperatura prossima a quella ambiente, essendo pertanto più adatto ad un processo di separazione con gas idrati rispetto a miscele di gas esausti e *syngas* che invece vengono prodotte a temperature superiori (200 °C – 400 °C). Tuttavia le condizioni termodinamiche di formazione di idrati di CO₂ e CH₄, principali costituenti del biogas, sono alquanto vicine, a differenza delle miscele di CO₂-N₂ e CO₂-H₂, per cui la loro separazione risulta più complessa. La letteratura relativa alla formazione di idrati dalla miscela gassosa di CO₂ - CH₄ è relativamente scarsa, anche se numerosi studi si sono concentrati sulla tematica affine riguardante la possibilità di estrarre CH₄ dai giacimenti di idrato naturale sostituendolo con CO₂ che forma idrati termodinamicamente più stabili. Questa strategia permetterebbe di estrarre metano senza destabilizzare i fondali oceanici, con il vantaggio aggiuntivo di immagazzinare una quantità equivalente di CO₂, con un ciclo di sfruttamento del giacimento virtualmente ad emissioni zero^[3]. Dai dati termodinamici riportati in letteratura, si comprende che un processo di separazione basato sugli idrati risulterebbe meno selettivo in confronto alle miscele CO₂-N₂ e CO₂-H₂^[4]. Tuttavia la formazione di idrati da miscele di CO₂ - CH₄ è caratterizzata da anomalie cinetiche che consentono di ipotizzare un processo di separazione basato su idrati. Si è osservato, ad esempio, che la formazione di idrati di CO₂ e CH₄ procede con cinetiche molto diverse in funzione della pressione parziale dei due gas^[5]. È stato inoltre dimostrato che in una miscela di CO₂ - CH₄ è il metano ad iniziare il processo di formazione di idrati contrariamente a quanto ci si dovrebbe attendere dai dati termodinamici, essendo il CH₄ il componente che forma idrati più instabili^[6]. Una ulteriore anomalia cinetica della miscela CO₂-CH₄ è rilevabile nella fase di dissociazione dell'idrato. A questo proposito, infatti, è stato osservato che nelle prime fasi di dissociazione la CO₂ viene rilasciata in maniera preferenziale rispetto al metano, e questo comportamento è anomalo dal punto di vista termodinamico^{[7]8}. Inoltre, è interessante il comportamento degli idrati misti di CO₂-CH₄ rispetto al fenomeno della "*Self Preservation*", un fenomeno secondo cui gli idrati di metano risultano particolarmente stabili a pressione ambiente e temperature prossime ai -5°C. Dati sperimentali evidenziano come tale fenomeno sembri essere molto marcato per il CH₄ e meno evidente per la CO₂^[9]. Quindi, un processo di purificazione del biogas mediante formazione di gas idrati risulta interessante da un punto di vista economico, dato che questo metodo potrebbe risultare energeticamente vantaggioso rispetto ai processi alternativi^[10].

Infine, è noto da un decennio che particolari additivi, essenzialmente di struttura tensioattiva, condizionano favorevolmente i parametri operativi, aumentando la selettività del processo, l'efficienza di separazione e influenzando positivamente sui consumi energetici. In questo modo è possibile ipotizzare che la CO₂ venga

catturata principalmente nella fase solida dell'idrato, in modo da avere una fase gassosa residuale arricchita in metano.^[11]

Analisi energetiche effettuate in un progetto affine svolto nella precedente annualità hanno ulteriormente evidenziato come questa tecnologia potrebbe risultare energeticamente vantaggiosa rispetto ad altri approcci disponibili sul mercato.

Le attività sperimentali svolte nel presente progetto hanno lo scopo di validare, ampliare ed approfondire i risultati parziali ottenuti nel progetto pionieristico suddetto, essenzialmente utilizzando apparecchiature di laboratorio specificamente progettate e costruite per lo studio dei gas idrati. Si sono quindi raccolti dati ed elementi utili allo sviluppo di un processo di purificazione del biogas basato sulla formazione di gas idrati.

Il Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti dispone di speciali apparecchiature per lo studio dei gas idrati, capaci di eseguire test complementari a quelli effettuati durante il suddetto progetto PAR 2012. In particolare l'apparecchiatura a disposizione presso il Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti presenta un volume circa doppio rispetto a quello dei reattori utilizzati da RDPower. Per contro, le apparecchiature di RDPower permettono l'uso di miscele di gas più complesse create *ad hoc* e di eseguire test multipli in parallelo ed in tempi minori.

Per quanto illustrato sopra, il Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti si è avvalso della collaborazione tecnica e scientifica di RDPower s.r.l.^[12,13], che ha acquisito un'ampia ed approfondita conoscenza non solo sui processi di formazione degli idrati, ma anche sulle tecnologie e sui sistemi di controllo dei parametri di processo che guidano i fenomeni di formazione degli stessi idrati. Questo supporto di RDPower s.r.l. si è rivelato efficace e strumentale nell'ottenimento di dati sperimentali complementari e nel supporto alle valutazioni dei risultati ottenuti.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

L'attività di ricerca si è articolata secondo i seguenti quattro obiettivi, che hanno fornito un quadro sperimentale più completo del comportamento del biogas nella formazione di gas idrati.

Obiettivo 1 – Validazione dei dati ottenuti nel PAR 2012

Questa attività era volta alla replica degli esperimenti svolti da RDPower nel PAR 2012, ma in scala superiore, in modo da poter confermare e validare i risultati ottenuti e a valutare anche come i sistemi “gas idrati” della miscela CH_4/CO_2 siano influenzati da diverse apparecchiature sperimentali. Più in dettaglio, l'apparecchiatura a disposizione del Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti differisce da quella di RDPower principalmente per due aspetti:

- il maggiore volume di reazione, circa 500 ml invece di 215 ml; questo ha reso i test meno suscettibili ai fattori esterni (ad es., la temperatura ambiente).
- le diverse superfici a contatto con la fase idrato; infatti l'apparecchiatura del Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti ha le pareti interne del reattore rivestite in PTFE, invece che in acciaio AISI 316L lucidato; questo ha consentito di controllare eventuali effetti di fenomeni superficiali.

Per eseguire adeguatamente questi test è stato necessario implementare l'apparecchiatura del Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti (v. più avanti) per consentire l'uso di miscele gassose di CH_4/CO_2 ; questa attività è stata commissionata alla stessa RDPower, che in precedenza ha acquisito il necessario *know-how* nella progettazione e messa a punto delle apparecchiature.

Obiettivo 2 – Effetto di H_2S

I dati rilevati nei test effettuati nella precedente annualità si riferiscono a miscele CH_4/CO_2 di diversa composizione, ma prive di H_2S , che è presente nel biogas reale. Sebbene i modelli termodinamici analizzati indicavano che le piccole quantità di H_2S tipiche del biogas (generalmente inferiori a 500 ppm) non erano in grado di influenzare la termodinamica del sistema, si sono eseguiti alcuni test con miscele ternarie $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ per verificare un eventuale effetto cinetico positivo, noto per formare gas idrati molto facilmente, come promotore del processo di cristallizzazione. Essendo H_2S un gas molto tossico, si è scelto di eseguire i test con le apparecchiature a disposizione di RDPower, che hanno volumi di reazione minori e quindi contribuiscono a minimizzare i rischi.

Obiettivo 3 – Miglioramento di Processo

In questa linea, per ipotizzare un processo di interesse industriale, si è cercato di intervenire sulla cinetica e sulla termodinamica della cristallizzazione in idrato, per renderle più rapide e/o esaustive. Si sono considerati i seguenti punti:

- Studio del comportamento di tensioattivi che hanno mostrato effetti positivi significativi sulla cinetica di formazione, provandoli su miscele di CH_4/CO_2 o $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ allo scopo di ridurre il valore di sovrappressione e sotto-raffreddamento necessari al processo di formazione degli idrati.
- Esecuzione di una campagna sperimentale mirata ad abbassare le pressioni di formazione ed innalzare le temperature di formazione al fine di poter sviluppare un processo di separazione che operi nelle condizioni più moderate possibili. L'obiettivo era di ridurre le condizioni termodinamiche del processo in modo che la formazione di idrati si inneschi a valori di pressione ordinari di circa 20-25 bar invece degli 80 bar precedenti, decisamente più complessi ed onerosi da gestire a livello impiantistico.
- Esecuzione dei test di separazione con la stessa metodologia adottata da RDPower nella precedente annualità, e determinazione della composizione della miscela prima e dopo la formazione di gas idrati. Tali proprietà di separazione sono state analizzate anche in presenza di nuovi tensioattivi promotori. Mentre con le apparecchiature ed il metodo usato nel PAR precedente era possibile determinare le composizioni solo alla fine del processo di formazione e non durante, nel presente obiettivo si è seguita la variazione della composizione della miscela durante la formazione, per comprendere se il processo di separazione tra CH_4 e CO_2 proceda in maniera graduale e lineare oppure vi siano fenomeni di specificità/preferenzialità.

Obiettivo 4 – Valutazione preliminare tecnica/economica del processo di upgrading

I dati cinetici e termodinamici relativi al processo di purificazione del biogas mediante formazione di gas idrati, ottenuti nel lavoro sperimentale del presente progetto, sono stati utilizzati per ipotizzare un processo industriale e relativo impianto che lo implementi. Nella ipotesi concettuale, sono stati eseguiti bilanci di massa ed energia del processo per stabilire i costi di trattamento e i costi impiantistici.

2.1 DESCRIZIONE ANALITICA DELLE ATTIVITA' SPERIMENTALI E DEI RISULTATI OTTENUTI

Le attività sono state avviate con la modifica, in collaborazione con RDPower, all'apparecchiatura a disposizione del Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti al fine di poter studiare e caratterizzare la formazione e dissociazione di idrati misti della miscela gassosa CH_4/CO_2 . Le migliorie apportate all'apparecchiatura sono state sostanzialmente un controllo della compatibilità di tutti i materiali, ed in particolare delle tenute, con la miscela gassosa oggetto di studio, con particolare attenzione agli aspetti critici derivati dall'uso della CO_2 compressa. Le tenute ritenute critiche e non compatibili sono state sostituite con altre idonee (essenzialmente tenute siliconiche al posto delle tenute in gomma 'o-ring').

Dopo una attenta analisi impiantistica dell'apparecchiatura eseguita in collaborazione con RDPower, che ha già avuto esperienza sulle miscele gassose con CO_2 , si è convenuto che la strategia migliore per replicare e validare gli esperimenti eseguiti lo scorso anno era quella di utilizzare miscele *già pronte*, diversamente dalla procedura messa in atto precedentemente che consisteva nella preparazione della miscela direttamente nel reattore. La RDPower pertanto si è fatta carico di mettere a punto un sistema per ottenere bombole da 5 litri di miscela compressa di CH_4/CO_2 . Nello specifico sono state acquistate 2 bombole da 5 litri per gas compressi fino a 200 bar; la RDPower ha realizzato l'apparecchiatura per il caricamento delle bombole ed ha fornito le bombole con la miscela di partenza CH_4/CO_2 60/40 v/v.

Al fine di poter eseguire gli esperimenti e determinare la capacità di separazione è stato anche necessario dotarsi di una opportuna apparecchiatura per la determinazione della composizione del gas prima e dopo la formazione di gas idrati. Anche in questo caso si è convenuto per l'adozione dello stesso sistema di rilevatori IR utilizzato in precedenza da RDPower (*Dynamet*, UK). La soluzione infatti è rapida ed efficiente e permette di eseguire la determinazione della composizione rapidamente e immediatamente, aspetto molto importante dato che la conservazione e la manipolazione di campioni di gas sono aspetti delicati che spesso influenzano le misurazioni.

In parallelo la RDPower per suo conto, e su manifestazione di commessa da parte del Dipartimento di Farmacia, ha implementato ulteriormente la sua apparecchiatura portando il numero di autoclavi con agitazione interna da 1 a 3 operanti in parallelo e indipendentemente. Questo al fine di raccogliere un più ampio numero di dati per ogni prova. La RDPower ha inoltre raffinato il sistema di misurazione e di controllo della sua apparecchiatura aumentando ulteriormente il grado di precisione e affidabilità raggiungibile nella raccolta dei dati.

La RDPower in parallelo ha anche messo a punto il metodo per la sperimentazione di miscele CH_4/CO_2 contenenti H_2S . In questo caso il problema principale è stata la fornitura dei campioni di H_2S . In un primo momento si è pensato di farsi realizzare direttamente dal fornitore una bombola della miscela CH_4/CO_2 contenente H_2S . Sono stati interpellati i due maggiori fornitori di gas in Italia, Rivoira e Air Liquide, e in entrambi i casi i problemi riscontrati erano gli stessi:

- 1) la pressione massima di caricamento della bombola troppo bassa per la sperimentazione;
- 2) i costi estremamente elevati della miscela realizzata *ad hoc*;
- 3) soprattutto i tempi di consegna generalmente superiori ai 2 mesi, e quindi non compatibili con lo scopo e la tempistica del progetto.

La RDPower ha quindi messo a punto un metodo per la preparazione *in house* di modeste quantità di H_2S compresso comunque sufficienti a realizzare una bombola di CH_4/CO_2 contenente H_2S . Il metodo è stato testato varie volte e poi alla fine ottimizzato.

In questa fase di *setup* sperimentale il Dipartimento di Farmacia ha lavorato in stretta collaborazione con la RDPower che ha messo a disposizione tutti i dati necessari, in termini di procedure, attrezzature e metodiche,

per dare la possibilità al Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti di replicare al meglio i dati raccolti da RDPower nell'anno precedente.

2.1.1 Obiettivo 1 - Validazione dei dati ottenuti nel PAR 2012

2.1.1.1 Adeguamento attrezzature

L'apparecchiatura a disposizione del Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti è un autoclave del volume interno di 500 mL operante fino a 200 bar in un range di temperature compreso tra -15°C e + 50°C. L'apparecchiatura prevede però la connessione ad un'unica bombola dalla quale prelevare il gas da sottoporre a formazione di idrato. Essa non è pertanto predisposta per la sperimentazione con miscele di gas create ad hoc di volta in volta nel reattore prelevando i vari gas da diverse bombole. Pertanto la RDPower ha messo a punto una metodica per la preparazione di miscele CH₄/CO₂ in bombole compresse da 5 L. Sono state fornite tutte le bombole necessarie e suggerite le modifiche da apportare all'apparecchiatura per la corretta connessione emessa in uso delle bombole fornite. Si è inoltre suggerito di adottare la stessa tipologia di rilevatori IR per le analisi della miscela gassosa durante gli esperimenti.

In parallelo la RDPower ha potenziato le proprie apparecchiature portando a 3 il numero di autoclavi capaci di operare in parallelo e con agitazione interna. Questo allo scopo di velocizzare le attività sperimentali raccogliendo un più ampio numero di dati per ogni sessione sperimentale.

2.1.1.2 Piano Sperimentale

La RDPower ha condiviso con il Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti tutti gli aspetti e i dettagli sperimentali necessari alla replica dei dati delle precedenti attività di ricerca. Sono state condivise le metodiche sperimentali al fine di dare la possibilità al Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti di replicare al meglio gli esperimenti eseguiti in precedenza da RDPower. Si è partiti con la replica degli esperimenti eseguiti per la caratterizzazione termodinamica del sistema CH₄/CO₂ 65/35 alla pressione iniziale di 80 bar. In parallelo la RDPower ha replicato di nuovo gli esperimenti eseguiti per una ulteriore confronto di validazione. In tutti i test è stato sempre utilizzato l' SDS come condizionante, sono stati preservati gli stessi rapporti Acqua/Gas e sono stati eseguiti gli stessi profili di temperatura con cicli di formazione/dissociazione da +20 °C a -5 °C.

Presso il Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti si è iniziato con la replica dei risultati della miscela CH₄/CO₂ 60/40 alla pressione di sperimentazione di 80 bar, con lo stesso profilo di temperatura adottato da RDPower. I risultati ottenuti a 80 bar hanno dato piena conferma dei risultati ottenuti da RDPower, sia in termini di termodinamica del sistema che in termini di separazione della miscela.

I grafici di Figura 1 e Figura 2 riportano il confronto tra i dati di RDPower ottenuti nel PAR 2012 e quelli del Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti ottenuti nel PAR 2013.

In Tabella 1 sono riportati a confronto i dati sulle analisi dei gas tra RDPower e Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti. Gli esperimenti sono stati eseguiti con le stesse rampe di raffreddamento. Da notare la corrispondenza dei dati tra le prove del Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti (UniCH 2014) e quelli ottenuti da RDPower nelle attività dell'anno 2013, PAR 2012, (RDPower 2013).

Tabella 1. Confronto dei dati ottenuti dalle analisi dei gas con il metodo IR

	Dati RDPower 2013 Mix 60/40 (IR)		Dati UniCH 2104 Mix 60/40 (IR)	
	%CH ₄	%CO ₂	%CH ₄	%CO ₂
Mix Iniziale	64	36	65	35
Fase Gas	79	21	78	22
Fase Idrato	60	40	65	35

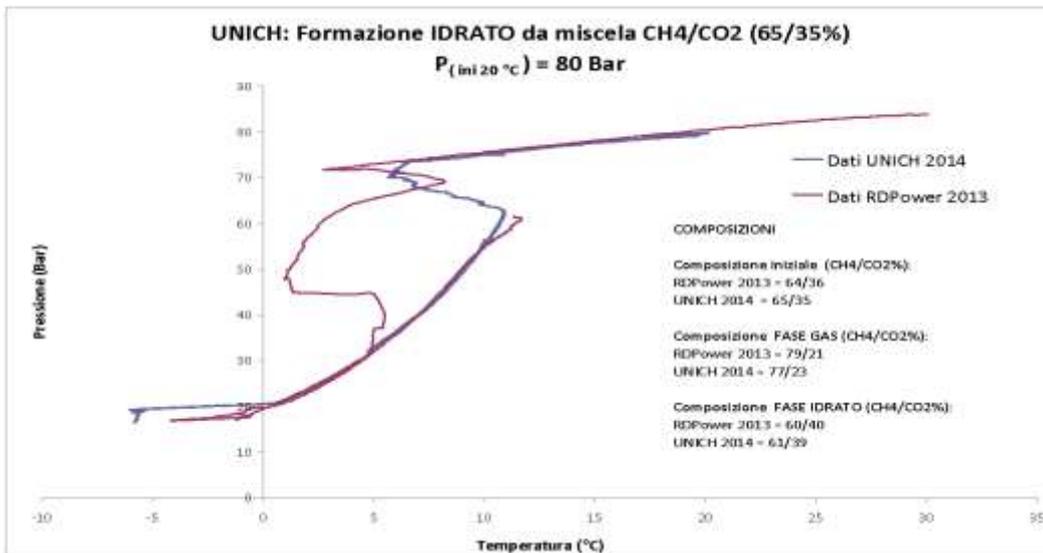


Figura 1. Esempio di replica da parte del Dipartimento di Farmacia dell'Università di Chieti (in blu) dei dati ottenuti da RDPower (in rosso) a 80 bar

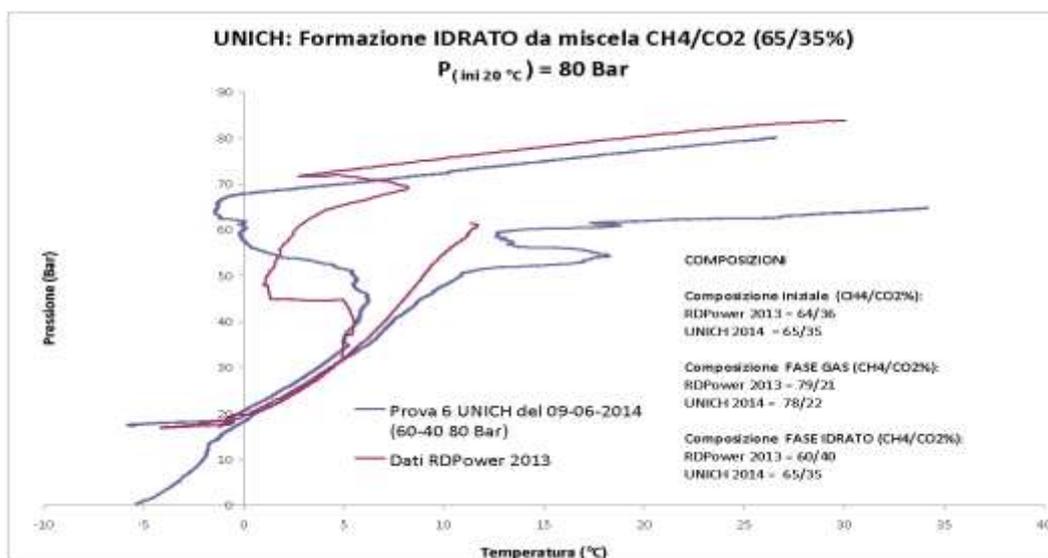


Figura 2. Esempio di replica da parte del Dipartimento di Farmacia dell'Università di Chieti (in blu) dei dati ottenuti da RDPower (in rosso) a 80 bar

Come si può osservare, il comportamento termodinamico del sistema è praticamente sovrapponibile. Anche i risultati della separazione sono in linea con quelli ottenuti da RDPower nel 2013 (il confronto numerico è riportato nel grafico).

Una volta replicato il dato a 80 bar, si è passato alla replica dei dati a 60 bar. In Figura 3 è riportato il grafico comparativo con i dati di RDPower del 2013. Anche in questo caso si osserva una buona replica, anche se nel caso specifico, i dati di RDPower a 60 bar erano poco significativi, a causa di una scarsa formazione di idrato come evidente dal grafico.

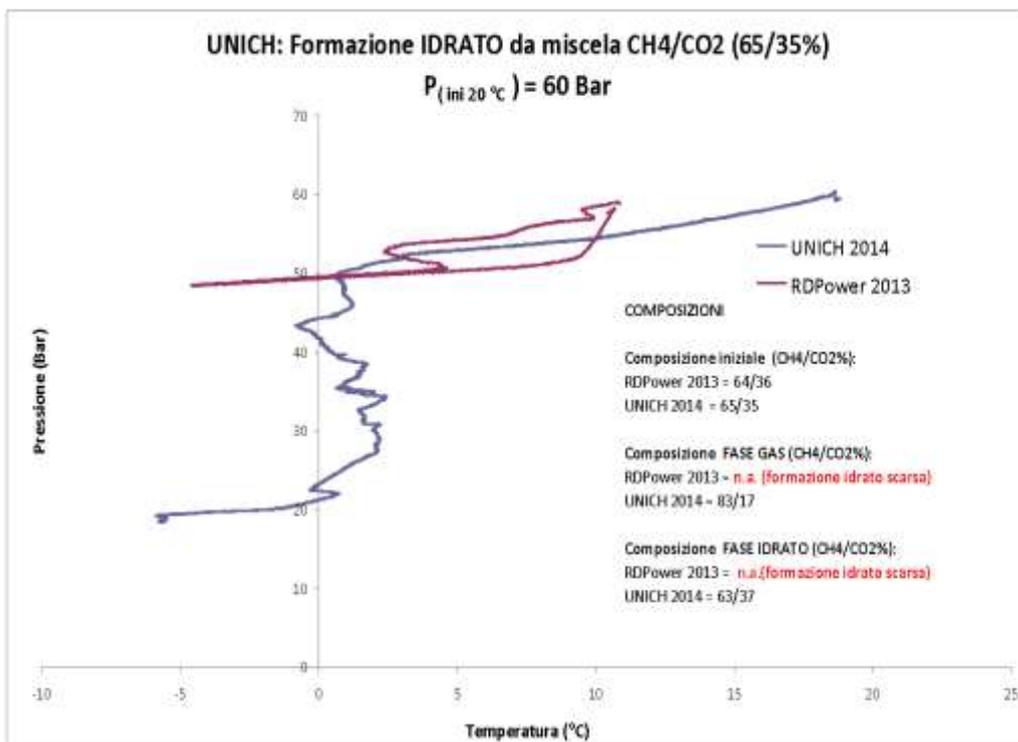


Figura 3. Esempio di replica da parte del Dipartimento di Farmacia dell’Università di Chieti (in blu) dei dati ottenuti da RDPower (in rosso) a 60 bar

In questo caso, mentre RDPower non aveva eseguito test di separazione a 60 bar, il Dipartimento di Farmacia dell’Università degli Studi di Chieti ha caratterizzato la miscela risultate dopo formazione e dopo dissociazione. I dati sono riportati nel grafico. Da questi dati preliminari emerge un elemento interessante, cioè che anche ad una pressione ridotta di 20 bar la capacità di separazione del sistema sembra essere conservata.

Si è poi proceduto con un test a 40 bar, un intervallo di pressione non esplorato nel progetto PAR 2012, i cui test furono eseguiti ad una pressione minima di 50 bar. Inizialmente, non si è ottenuta alcuna formazione di idrato, ma di solo ghiaccio. I risultati della prima prova a 40 bar sono riportati in Figura 4 dove è evidente la mancata formazione di idrato.

Da quanto è noto in letteratura e secondo la nostra esperienza, abbiamo ritenuto che la pressione di 40 bar fosse più che sufficiente alla formazione di idrati, e abbiamo quindi eseguito di nuovo il test. Si è così verificato che, in presenza del promotore sodio dodecilsolfato (SDS), la formazione di idrato avviene con rese pari a quelle osservate alle pressioni superiori, ed anche in tempi rapidi, come mostrato nella Figura 5, in cui si osserva anche che le proprietà di separazione dei due gas rimangono inalterate.

In conclusione, si può affermare come dai risultati ottenuti vi sia un ottimo accordo tra i dati raccolti da RDPower nelle attività precedenti e quelli replicati dal Dipartimento di Farmacia dell’Università degli Studi di Chieti nella presente attività. Le curve di dissociazione, che ci danno informazioni di natura termodinamica sul sistema, sono replicate perfettamente; lo stesso si può dire per gli aspetti cinetici anche se, come già osservato da RDPower, vi è una certa variabilità sulla cinetica di questi sistemi soprattutto in riferimento ai sotto raffreddamenti necessari ad indurre la formazione di idrato. Non si sono osservati sostanziali effetti cinetici relativi alla diversa natura delle apparecchiature, il volume doppio e le superfici intere teflonate dell’apparecchiatura del Dipartimento di Farmacia dell’Università degli Studi di Chieti rispetto a quelle di RDPower non influenza significativamente il sistema.

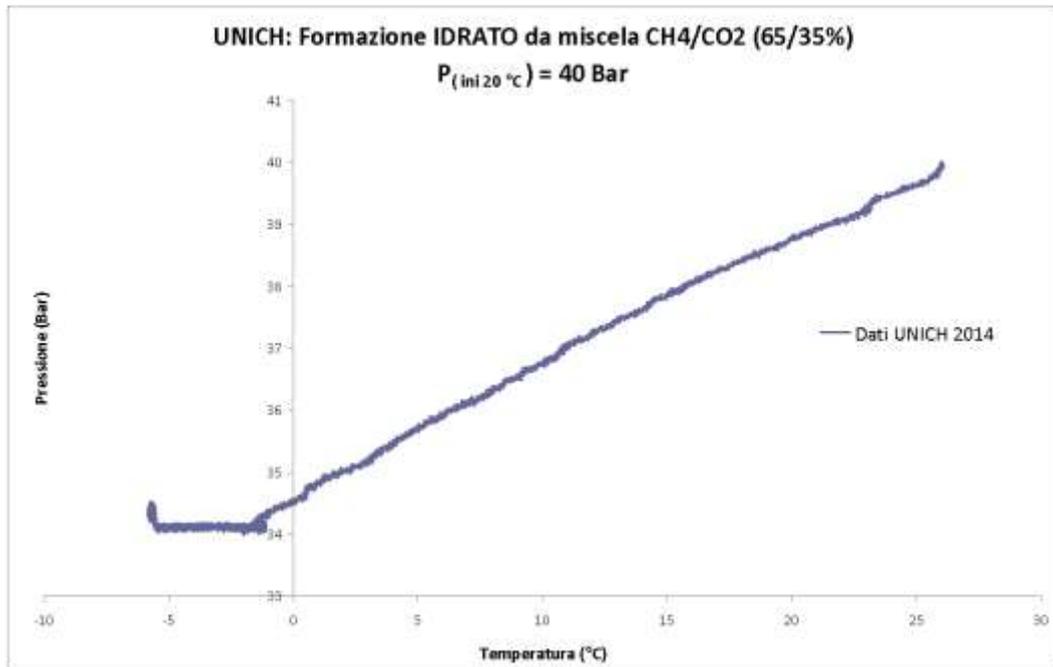


Figura 4. Andamento della temperatura e della pressione con miscela gassosa alla pressione iniziale di 40 bar e assenza di formazione dei gas idrati

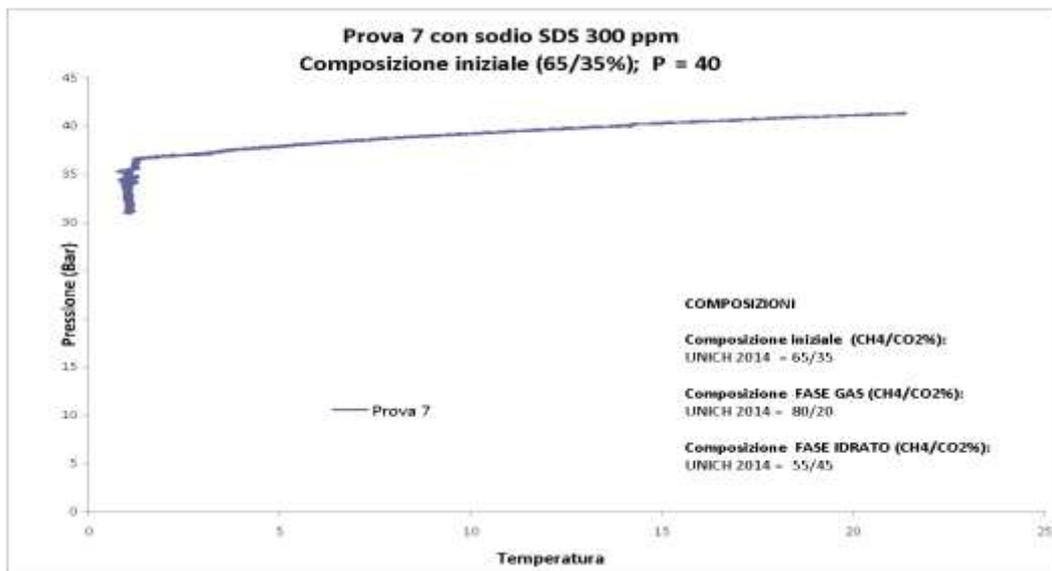


Figura 5. Andamento della temperatura e della pressione con miscela gassosa alla pressione iniziale di 40 bar con formazione dei gas idrati

2.1.2 Obiettivo 2 – Effetto H₂S

2.1.2.1 Adeguamento attrezzature

L'utilizzo di H₂S gassoso pone seri problemi di sicurezza, infatti l'H₂S è un gas molto tossico, può essere percepito dall'olfatto umano a concentrazioni di 0,0047 ppm, 10 ppm è la soglia massima di esposizione stabilita dall' EU-OSHA (EU Agency for Occupational Safety and Health Administration), a 100–150 ppm i nervi olfattivi sono anestetizzati e non si riesce più a percepire il caratteristico odore di uova marce, a 320–530 ppm si incorre in edema polmonare, a 1000 ppm un singolo respiro risulta fatale per immediato collasso. Lo studio quindi di miscele gassose contenenti H₂S anche in modeste quantità richiede particolare cautele e l'adozione di adeguate precauzioni per un uso in sicurezza.

Data la pericolosità dell'H₂S il suo approvvigionamento è risultato assai complesso, i principali fornitori di gas tecnici non dispongono di miscele pronte o del prodotto puro ed i tempi di consegna sono spesso superiori ai 2 mesi, tempi non conciliabili con le tempistiche previste per il programma di ricerca. Inoltre per le miscele contenenti H₂S la pressione di carica delle bombole commerciali è troppo bassa per gli scopi sperimentali del progetto. In RDPower si è pertanto sviluppata una metodica alternativa per la preparazione di piccole quantità di miscele contenenti H₂S, in questo modo si riducono i rischi per le modeste quantità di H₂S in gioco.

Modeste quantità di solfuro di ferro sono state preparate in autoclave facendo reagire ad alta temperatura della limatura di ferro e dello zolfo. Una volta ottenuto il solfuro di ferro si è caricata in una piccola autoclave e acidificato in pressione con una soluzione di acido solforico.

L'acido solforico libera l'H₂S dal solfuro di ferro formando solfato ferrico. L'H₂S liberato rimane pressurizzato nell'autoclave. Si sono ottenute pressioni di 12 bar di H₂S in autoclave da 50 mL. Ad una bombola da 5 L è stato applicato il vuoto e poi carica con 0,25 bar di H₂S spillato dall'autoclave da 50 mL. Successivamente è stata caricata la bombola con metano ed anidride carbonica nelle proporzioni opportune per ottenere la miscela CH₄/CO₂ 60/40. La miscela così ottenuta contiene H₂S a circa 2000 ppm. La concentrazione di H₂S è stata determinata con il metodo colorimetrico mediante dei tubi Dräger, una aliquota di 2 ml di gas è stata testata in un tubo Dräger con fondo scala di 5 ppm, come evidente dai risultati riportati in Figura 9, il test ha dato un quantitativo di H₂S di 4 ppm su 2 ml, il che riportato ad 1 L significa una concentrazione di 2000 ppm. Data l'aggressività dell'H₂S come acido, tutte le parti interne delle autoclavi della RDPower non in inox sono state sostituite con parti in inox al fine di evitare corrosioni. Con questa metodica la quantità di H₂S in gioco è stata limitata strettamente a quella necessaria ad ogni prova, limitando stoccaggi di miscele tossiche e pericolose.

2.1.2.2 Piano Sperimentale

Gli esperimenti con H₂S sono sostanzialmente mirati a valutare l'effetto dello stesso sulla separazione dei componenti della miscela e sulla cinetica di formazione dei gas idrati.

Per valutare gli effetti sulla separazione si sono effettuati esperimenti in parallelo con e senza H₂S per una miscela CH₄/CO₂ 60/40 partendo da una pressione iniziale di 80 bar. La concentrazione di H₂S utilizzata è stata di 2000 ppm, di molto superiore ai valori tipici riscontrabili nel biogas, questo per evidenziare al meglio eventuali effetti. La miscela CH₄/CO₂ 60/40 senza H₂S è stata analizzata prima e dopo formazione di idrato con il classico metodo IR messo a punto da RDPower. Per la miscela contenente H₂S invece è stata utilizzata la tecnica gascromatografica con rilevatore HWD. Appositi cilindri di campionamento per gas, del volume di 800 ml e pressione massima di caricamento di 160 bar, sono stati realizzati per prelevare campioni dall'apparecchiatura per lo studio dei gas idrati al fine di trasferirli poi al gascromatografo.

Successivamente, per valutare invece gli effetti cinetici, la concentrazione di H₂S è stata portata al valore dieci volte inferiore di 200 ppm, valore più in linea con le composizioni tipiche del biogas. Anche in questo caso sono state eseguite prove comparative sempre con miscela CH₄/CO₂ 60/40 con rampe di raffreddamento a 0.5 °C/min e si sono registrati i sotto raffreddamenti.

2.1.2.3 Dati ed Elaborazioni

Le sperimentazioni nella sede di RDPower hanno previsto l'esecuzione di test su miscele contenenti H₂S. I primi test sono sempre partiti dalla pressione di 80 bar per avere un riscontro con i dati dell'anno precedente. Sono stati quindi applicati gli stessi profili di temperatura. I dati ottenuti sono riportati in Figure 6-8.

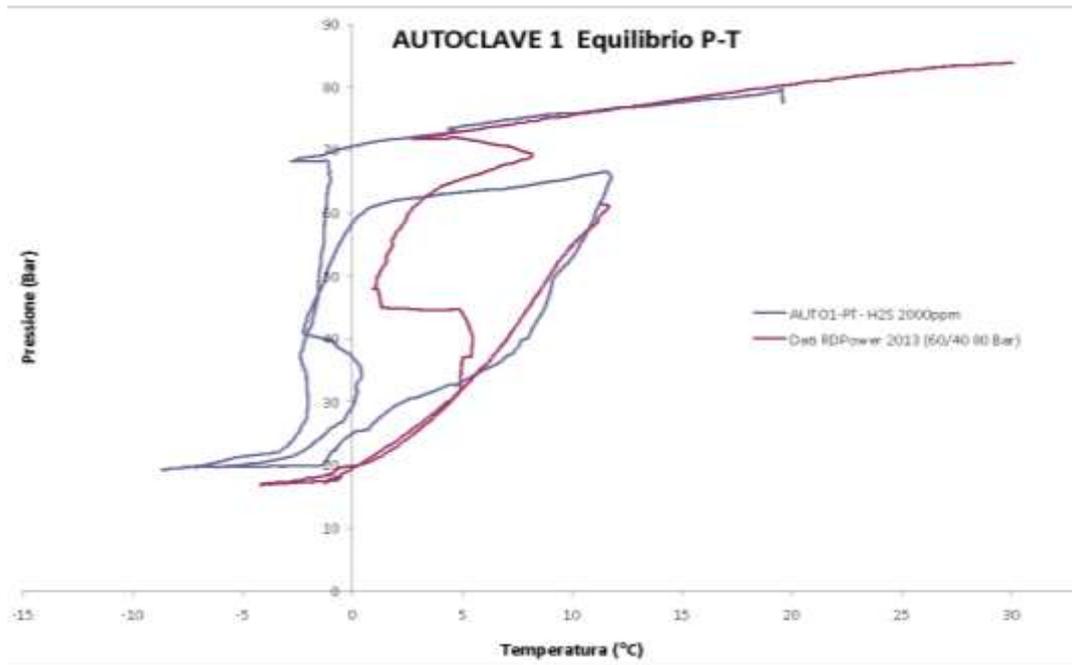


Figura 6. Profilo P/T per vari cicli di formazione per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 con H₂S a 2000 ppm a 80 bar in autoclave 1

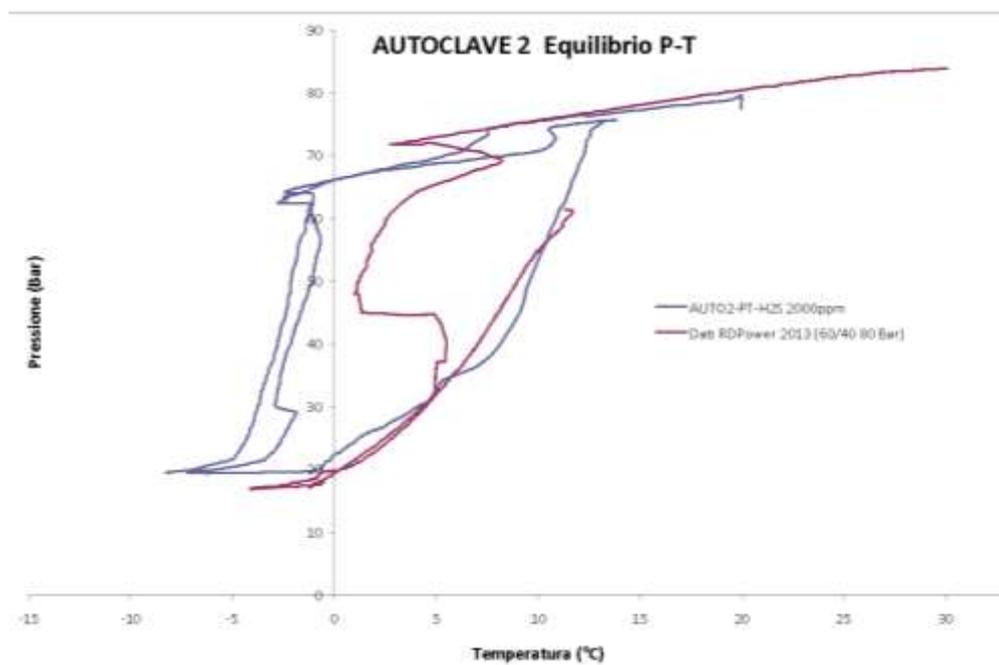


Figura 7. Profilo P/T per vari cicli di formazione per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 con H₂S a 2000 ppm a 80 bar in autoclave 2

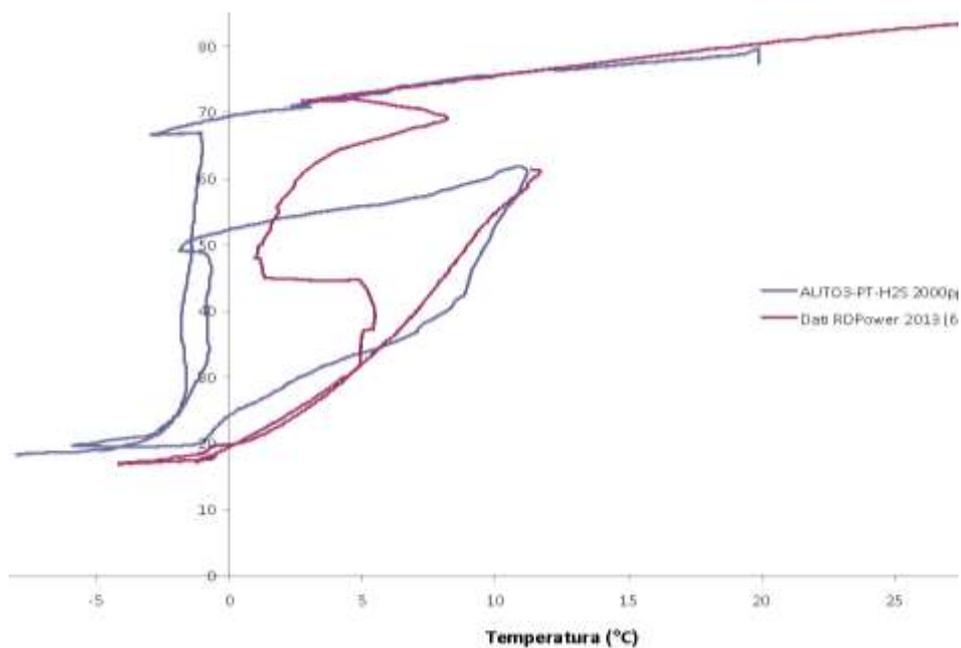


Figura 8. Profilo P/T per vari cicli di formazione per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 con H₂S a 2000 ppm a 80 bar in autoclave 3

La determinazione dell'H₂S nella miscela è stata preliminarmente eseguita con metodo dei tubi colorimetrici Drager. Il risultato ottenuto è stato di 2000 ppm di H₂S nella miscela CH₄/CO₂ 60/40. La Figura 9 riporta il test eseguito su 2 ml di campione gassoso, che rapportato ad un litro fornisce il valore di 2000 ppm.

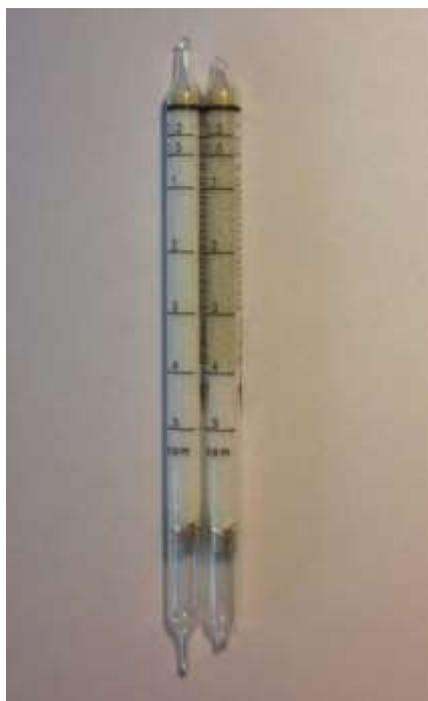


Figura 9. Test con tubi Drager per la determinazione del contenuto di H₂S nella miscela CH₄/CO₂ 60/40. Il valore ottenuto di 4 ppm su 2 mL di campione equivalenti ad una concentrazione di 2000 ppm

I grafici di Figura 10, Figura 11 e Figura 12 riportano i test di formazione della miscela CH₄/CO₂ 60/40 con 200 ppm di H₂S, in cui si deve notare la riproducibilità della formazione nei vari cicli.

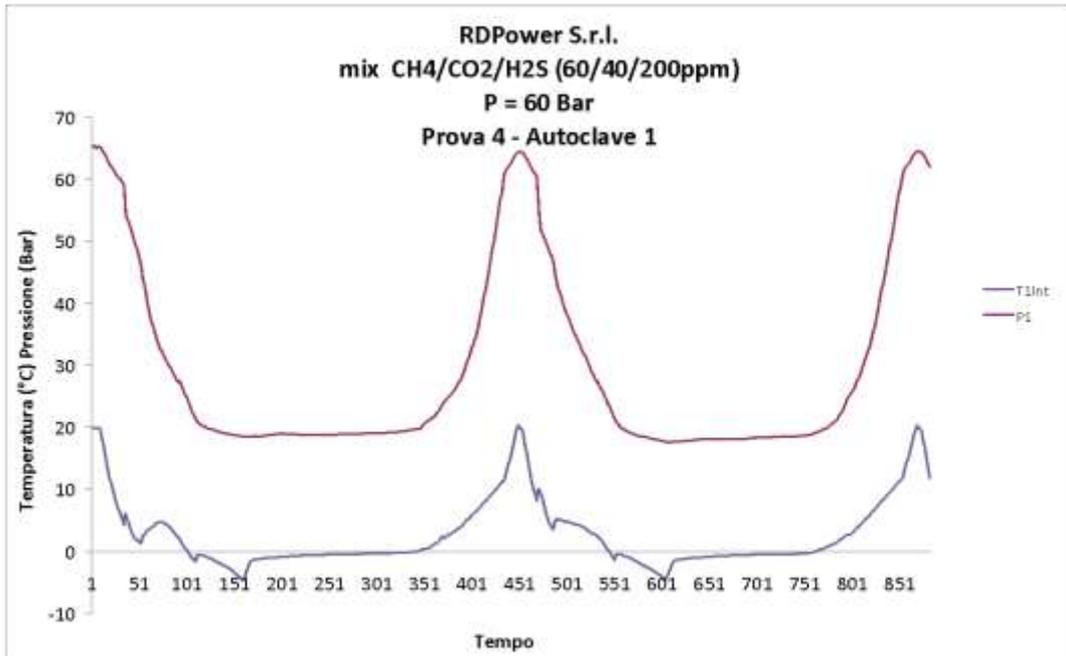


Figura 10. Esempio di formazione di idrato dalla miscela CH₄/CO₂ 60/40, con H₂S a 200 ppm. Profilo di pressione in rosso, profilo di temperatura in blu

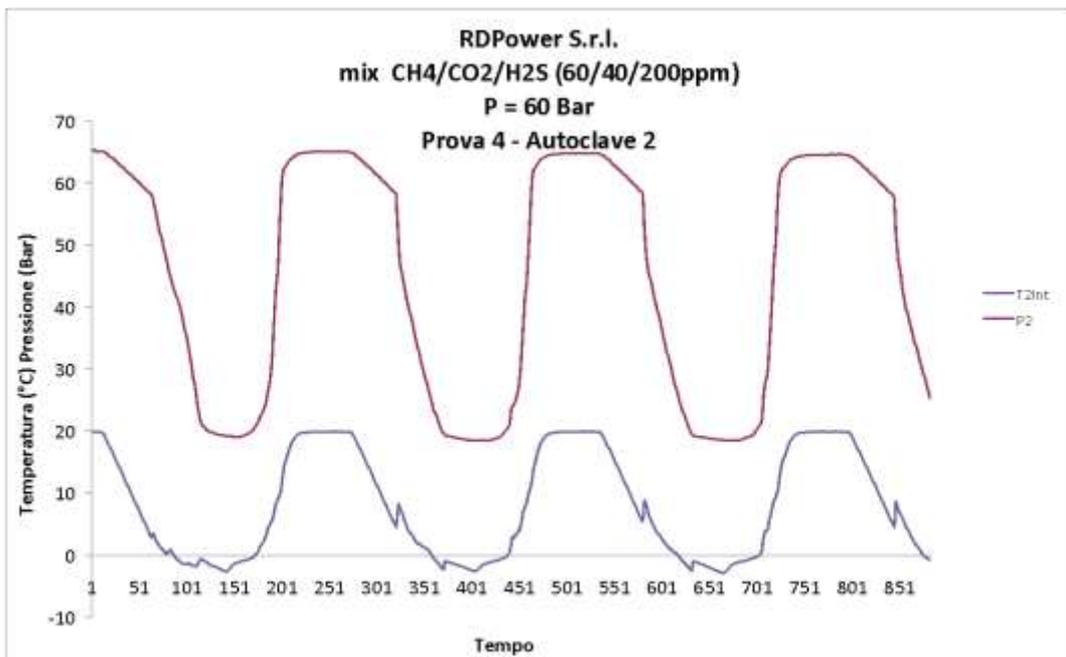


Figura 11. Esempio di formazione di idrato dalla miscela CH₄/CO₂ 60/40, con H₂S a 200 ppm. Profilo di pressione in rosso, profilo di temperatura in blu

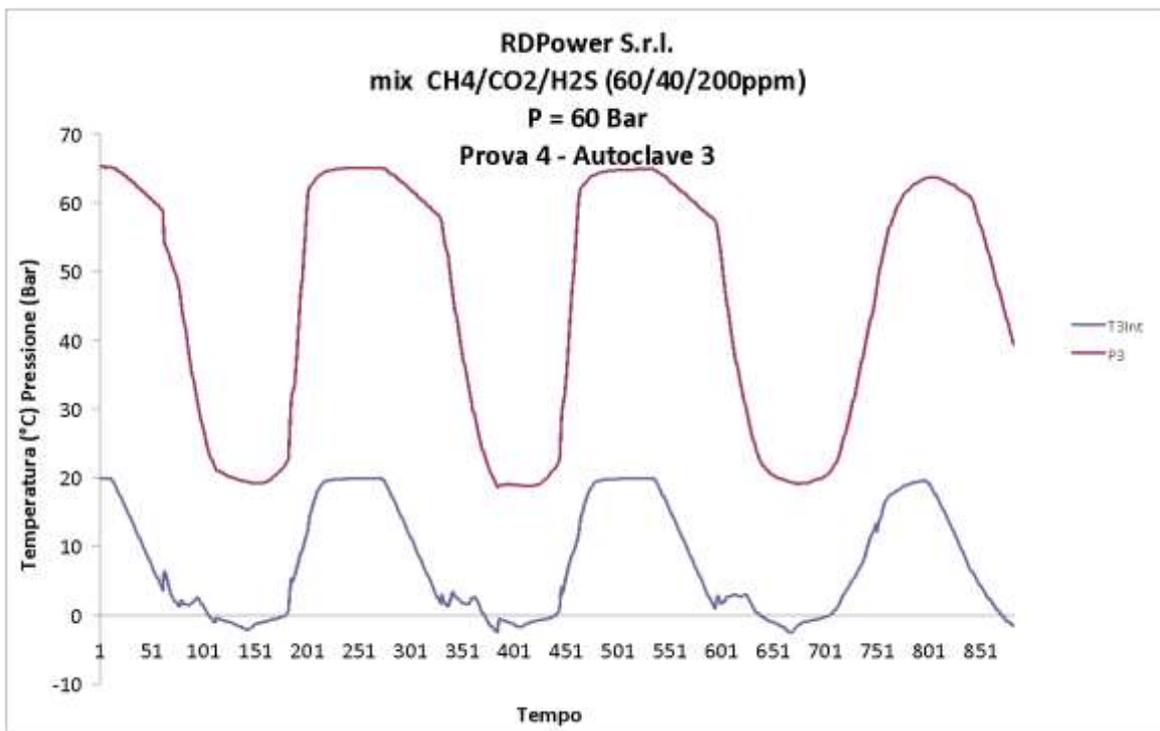


Figura 12. Esempio di formazione di idrato dalla miscela CH₄/CO₂ 60/40, con H₂S a 200ppm. Profilo di pressione in rosso, profilo di temperatura in blu

I grafici di Figura 13 e Figura 14 riportano un confronto tra le curve P/T tra la miscela CH₄/CO₂/H₂S 60/40 200 ppm e la miscela CH₄/CO₂ 60/40 con H₂S e senza H₂S dai quali si ricavano i sotto raffreddamenti per confronto con la curva P/T teorica; da notare anche una sensibile riduzione dei sotto raffreddamenti.

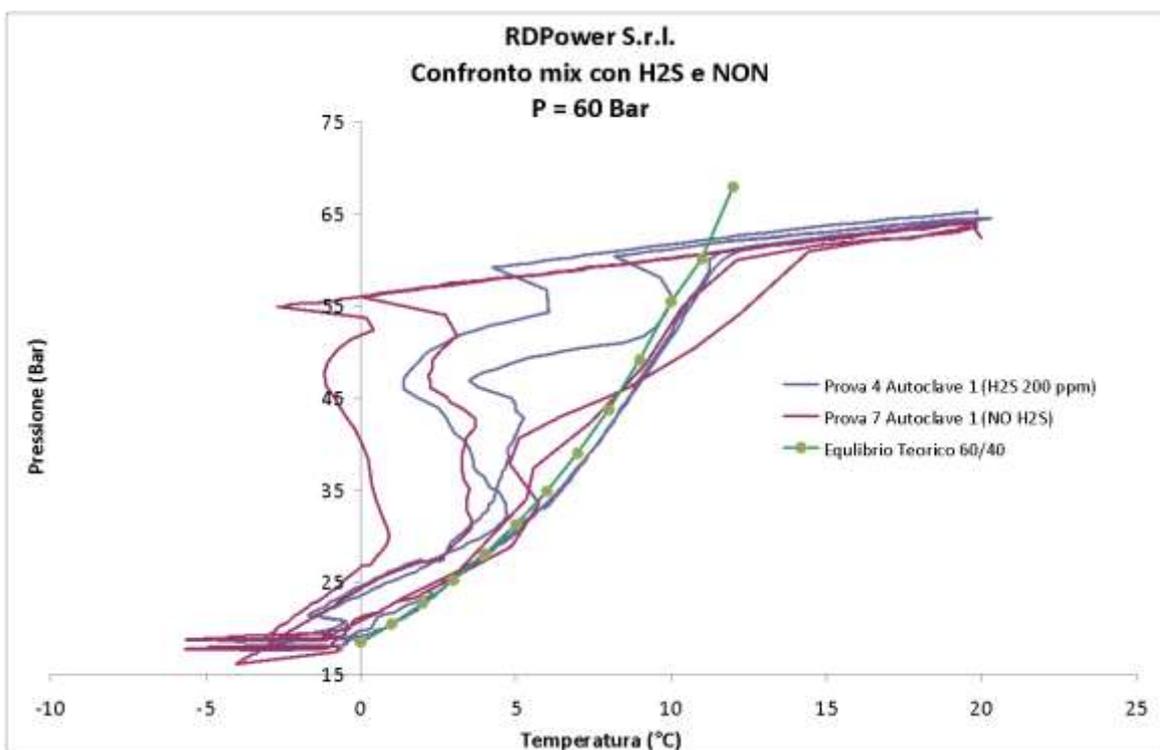


Figura 13. Confronto tra curve P/T per dalla miscela CH₄/CO₂ 60/40 con H₂S a 200ppm (blu) e le stesse curve per la miscela dalla miscela CH₄/CO₂ 60/40 senza H₂S (rosso)

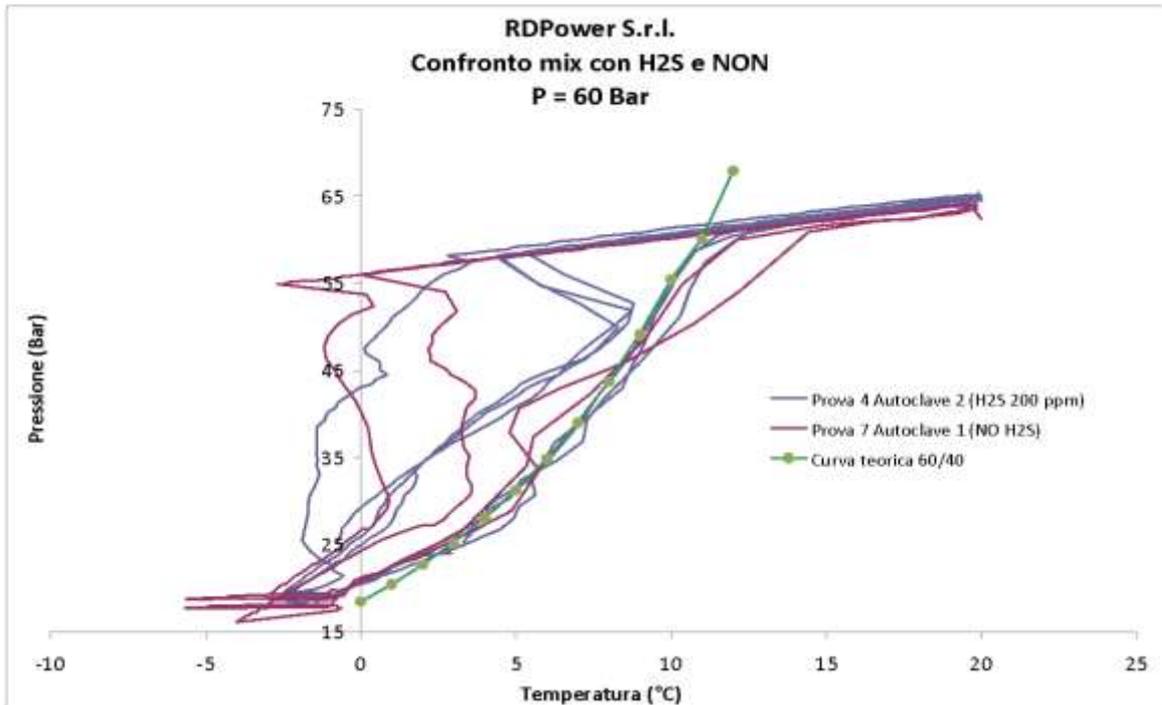


Figura 14. Confronto tra curve P/T per dalla miscela CH₄/CO₂ 60/40 con H₂S a 200ppm (blu) e le stesse curve per la miscela dalla miscela CH₄/CO₂ 60/40 senza H₂S (rosso)

La Tabella 2 riporta un confronto dei valori di sotto raffreddamento (Sub) tra i vari esperimenti con e senza H₂S, il sotto raffreddamento è stato calcolato individuando la pressione di inizio formazione (Pf) e la temperatura di inizio formazione (Tf), in base alla Pf si calcola la temperatura teorica di formazione da modello matematico (Tteo), il sotto raffreddamento (Sub) è calcolato sottraendo alla temperatura teorica la reale temperatura di formazione. L'entità del sotto raffreddamento, a parità di condizioni, da una indicazione di quanto il sistema è inibito o favorito a formare idrati.

Tabella 2. Confronto tra i valori di sottoraffreddamento tra il sistema Mix CH₄/CO₂ 60/40 senza H₂S e quello con H₂S a 2000ppm

	Mix CH ₄ /CO ₂ 60/40, No H ₂ S				Mix CH ₄ /CO ₂ 60/40, H ₂ S 200 ppm			
	Pf	Tf	Tteo	Sub	Pf	Tf	Tteo	Sub
1° Formazione	54,9	-2,7	10,4	13,1	59,1	4,3	11,0	6,7
2° Formazione	55,9	0,0	10,6	10,6	60,3	8,2	11,2	3,0
1° Formazione	-	-	-	-	58,1	2,8	10,9	8,1
2° Formazione	-	-	-	-	57,8	4,4	10,8	6,4

In conclusione, come si osserva dai grafici in Figura 13 e Figura 14, e come ci si attendeva dai modelli teorici, la presenza di H₂S non influenza la termodinamica del sistema. Le curve di dissociazione della miscela CH₄/CO₂ 60/40 senza H₂S e quelle con H₂S sono sovrapponibili a meno di minimi errori strumentali. Inoltre dalla Tabella 3 si evince che la presenza di H₂S nel biogas, anche alle elevate concentrazioni di 2000 ppm, non influenza sull'efficienza di separazione del processo, i dati ottenuti sono in ottimo accordo con quelli ottenuti in precedenza per le miscele senza H₂S. Infatti confrontando i gascromatogrammi di Figura 15 con i dati IR riportati in Tabella 3 si osserva che la capacità di separazione del processo risulta invariata. I dati per la miscela con H₂S sono stati ottenuti con gascromatografo a rivelatore HWD, mentre i dati per la miscela senza H₂S sono stati ottenuti con il rivelatore IR sviluppato da RDPower.

Dal confronto invece sulle cinetiche di formazione si osserva come l'H₂S giochi un ruolo di promotore abbassando i sotto raffreddamenti necessari ad indurre la formazione e rendendo più riproducibile il processo.

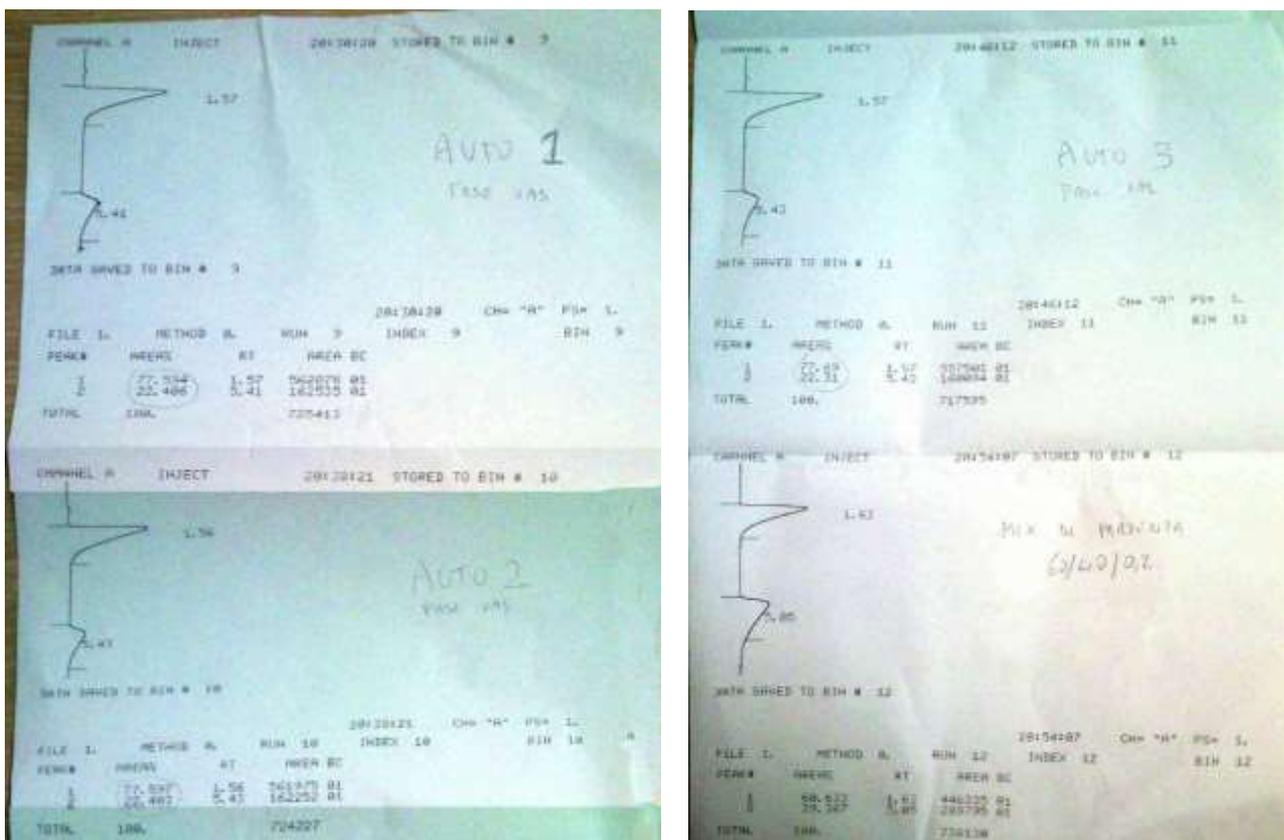


Figura 15. Esempio di gascomatogrammi ottenuti per le miscele CH₄/CO₂ 60/40 contenenti H₂S a 2000ppm, ottenute con gascomatografo a rilevatore HWD. Formazione di gas idrato 80 bar di partenza

Tabella 3. Confronto tra l'efficienza di separazione della miscela con H₂S a 2000 ppm e senza H₂S. Formazione di gas idrato 80 bar di partenza

	H ₂ S 2000 ppm (GC)		No H ₂ S (IR)	
	%CH ₄	%CO ₂	%CH ₄	%CO ₂
Mix Iniziale	60	40	60	40
Fase Gas	77	22	80	20

2.1.3 Obiettivo 3 – Miglioramento del processo

Lo scopo delle attività sperimentali del presente obiettivo è quello di migliorare i parametri di processo, abbassando le pressioni necessarie all'avvio della formazione di idrato, riducendo i sottoraffreddamenti, tutto ciò conservando possibilmente la capacità di separazione del processo. Nelle attività del PAR 2012 la pressione esplorata era di 80 bar e si riscontravano sottoraffreddamenti dell'ordine dei 12-14°C che portavano le temperatura necessarie all'avvio del processo al di sotto dei 0°C. Un miglioramento di questi parametri con condizioni operative più moderate è la base di partenza per eseguire una progettazione concettuale del processo sulla base della quale sarà possibile ipotizzare l'industrializzazione dello stesso.

2.1.3.1 Adeguamento Attrezzature

Al fine di rendere i più riproducibili possibili i test, sono state realizzate 3 autoclavi identiche, capaci di lavorare in parallelo e quindi raccogliere velocemente un più ampio numero di dati. Le autoclavi sono state dotate di una speciale turbina di agitazione che massimizza la miscelazione tra gas e acqua. Inoltre è stato sviluppato uno speciale software di controllo e monitoraggio delle apparecchiature capace di rendere il più preciso possibile il controllo del processo e di raccogliere un più ampio numero di dati in tempo reale. Quindi è stato

opportunamente modificato il sistema IR di misura della composizione delle miscela CH_4/CO_2 al fine di ridurre al massimo i volumi morti ed effettuare misurazioni accurate anche con piccolissime aliquote di gas. In Figura16 è riportata una immagine della nuova apparecchiatura, in Figura 17 il dettaglio delle turbine di agitazione.



Figura16. Immagine delle nuove apparecchiature

2.1.3.2 Piano Sperimentale

Si sono effettuati esperimenti a pressioni variabili inferiori agli 80 bar tipici delle relative al PAR 2012 e si è preso come miscela di riferimento la miscela CH_4/CO_2 60/40. Le rampe di raffreddamento utilizzate sono state tutte a $0,5\text{ }^\circ\text{C}$ nella zona di temperature di interesse per la formazione e dissociazione. L'agitazione è stata fissata per tutte le autoclavi al 50% della potenza massima dei motori e quindi a circa 1500 rpm. Il volume di soluzione acquosa sottoposta a formazione di idrato è stato generalmente di 100 mL (salvo diverse sperimentazioni), su un volume utile di reattore di 230 mL. Le soluzioni utilizzate sono state sempre di SDS a 300 ppm.

Dati i risultati interessanti ottenuti nell'obiettivo 2 sull'effetto promotore dell' H_2S si è ritenuto opportuno effettuare prove comparate con miscele contenenti H_2S a 200 ppm.

Si è anche inoltre esplorato l'effetto del rapporto acqua/gas, si sono pertanto eseguiti esperimenti con diverse quantità di soluzione rispetto ai 100 mL standard. Questi esperimenti hanno lo scopo di valutare il miglior rapporto acqua/gas, parametro che sarà poi importante nelle valutazioni impiantistiche dell'obiettivo 4.

Un ulteriore importante aspetto riguarda la variazione di composizione della miscela sottoposta a formazione di idrato proprio durante la fase di formazione. Il dispositivo IR per la determinazione rapida della composizione di una miscela CH_4/CO_2 infatti non può lavorare in pressione, quindi si possono analizzare solo i gas che vengono rilasciati durante la fase di dissociazione. Queste misurazioni nelle attività relative al PAR 2012 avevano evidenziato come nelle prime fase di dissociazione dell'idrato venisse rilasciata più CO_2 di quella attesa. Da ciò l'interesse a valutare anche come varia la composizione della miscela anche durante la formazione, è stata messa a punto una metodica per la determinazione di questi dati, si sono eseguiti esperimenti campionando piccole aliquote di gas durante la formazione e determinandone la composizione a pressione ambiente con l'analizzatore IR. La quantità di gas prelevato durante la formazione è stata minima e tale da non turbare il sistema.

Ulteriori esperimenti si sono orientati sull'abbassamento delle pressioni necessarie ad indurre la formazione, eseguendo esperimenti a varie pressioni 50, 40, 30, 25 e 20. Per i risultati più rilevanti si è determinata la composizione della fase gas dopo formazione e della fase idrato dopo dissociazione.

Inoltre sono stati eseguiti esperimenti per valutare l'effetto di particelle inerti presenti in acqua: è infatti noto che particelle in sospensione in acqua fungano da germe di nucleazione per la formazione del ghiaccio. Si è voluto analizzare se un effetto analogo era ipotizzabile anche per l'idrato. Nei test eseguiti è stata utilizzata una miscela CH_4/CO_2 60/40 con 100 mL di soluzione di SDS a 300 ppm e 1000 ppm di particolato. In una

autoclave è stato inserita bentonite micronizzata come particolato, in un'altra zeolite micronizzata, e nella terza polvere di carbone attivo.

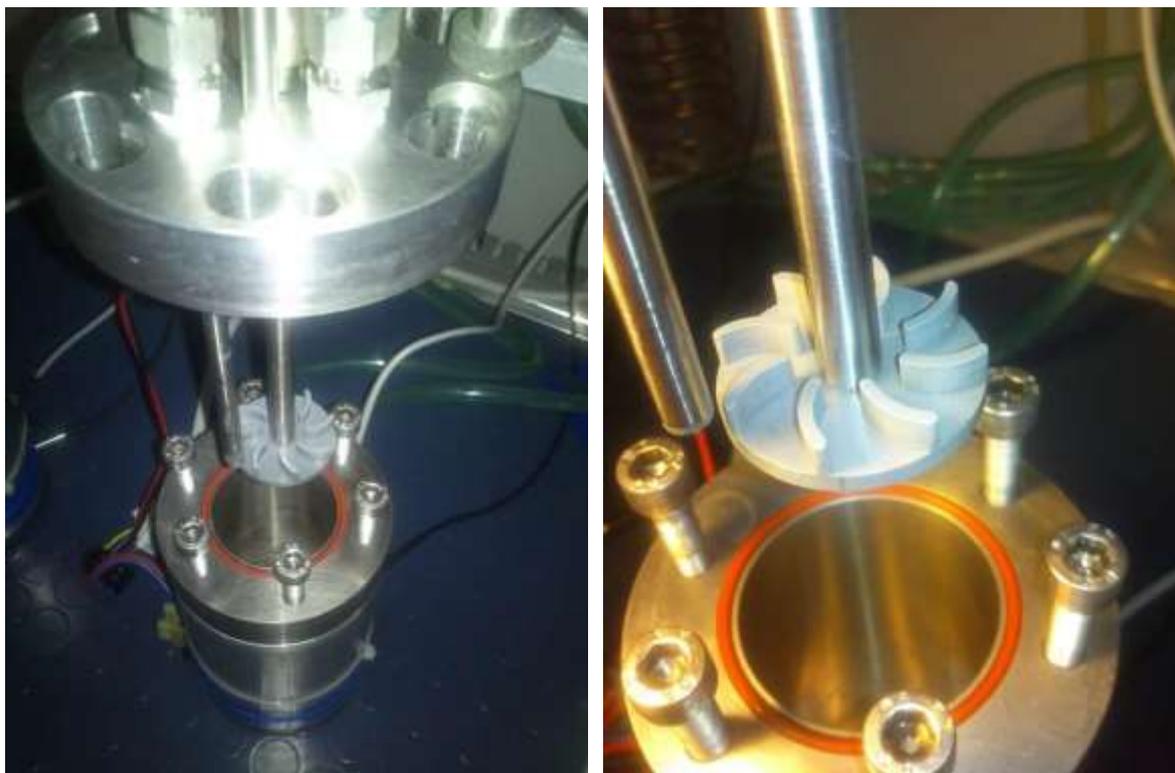


Figura 17. Dettaglio delle turbine di agitazione

Si sono inoltre effettuati esperimenti aumentando la velocità dei motori al 100% ossia 3000 rpm per valutare un ulteriore parametro importante per l'industrializzazione come l'efficienza di miscelazione tra gas e acqua. Si sono inoltre eseguiti esperimenti in più cicli di formazione e dissociazione dove si è eseguita una dissociazione incompleta dell'idrato formato al ciclo precedente. Questo al fine di valutare l'effetto promotore sulle cinetiche di formazione di germi di nucleazione di idrato risultati dalla dissociazione incompleta.

Si sono anche effettuati esperimenti per valutare il contributo della solubilità della CO_2 in acqua sulla capacità globale del sistema di separare la miscela CH_4/CO_2 . In questo ultimo caso la miscela CH_4/CO_2 60/40 non è stata preparata saturando la soluzione a 20 °C come per normale procedura, ma saturando ad 1°C, ossia in una zona metastabile di formazione di idrato. In questo modo il contributo della solubilità della CO_2 in acqua è massimo. Si è quindi indotta la formazione e determinate le composizioni a fine formazione. Ulteriori esperimenti invece sono stati eseguiti sempre preparando nel reattore la miscela CH_4/CO_2 60/40 saturando a 20 °C, e si è poi raffreddato il sistema fino ad 1 °C con rampe lente di raffreddamento di 0,25 °C/min sotto agitazione a 3000 rpm per favorire al massimo la dissoluzione della CO_2 . Piccole aliquote di gas sono state prelevate a 10 °C e ad 1 °C e ne è stata determinata la composizione. Il grafico di Figura 18 riporta un esempio di caricamento dei reattori con 3 diverse miscele con composizioni CH_4/CO_2 di 60/40, 70/30, 80/20 ed alla pressione finale di 60 bar, in cui viene effettuato prima il caricamento e saturazione della CO_2 e poi il caricamento del CH_4 fino alla P finale. Si osserva un tipico fenomeno di deriva delle pressioni a fine caricamento dettagliato nel grafico di Figura 19, in cui viene ingrandita la fase finale di caricamento illustrato in Figura 18, in cui si osserva un fenomeno di deriva delle pressioni tanto più marcato quanto maggiore è la percentuale di CO_2 .

Tale fenomeno, chiamato in gergo "squeezing", può essere spiegato ipotizzando che la pressione di metano esercitata sulla soluzione satura di CO_2 in qualche modo induca il rilascio della stessa che va ad aumentare leggermente a pressione finale. Il processo è stato osservato sempre e, come si osserva dal grafico di Figura 19, è tanto più marcato quanto maggiore è la frazione di CO_2 nella miscela, evidenza che avvalorava l'ipotesi precedente.

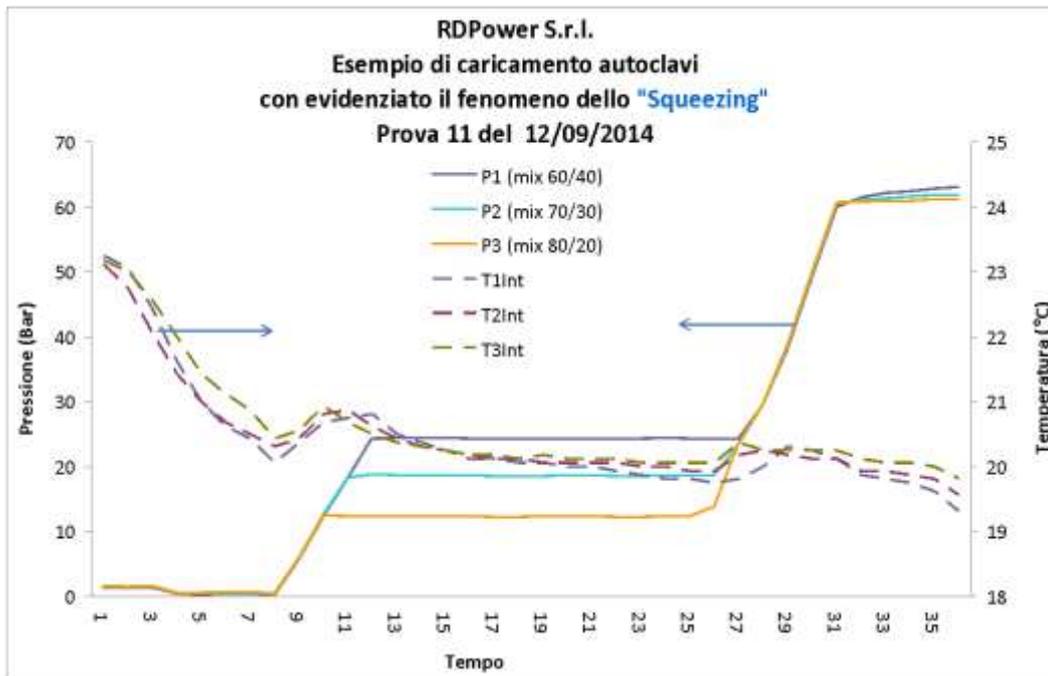


Figura 18. Esempio di caricamento delle 3 autoclavi a 3 diverse composizioni CH₄/CO₂ 60/40, 70/30, 80/20 ed alla stessa pressione finale

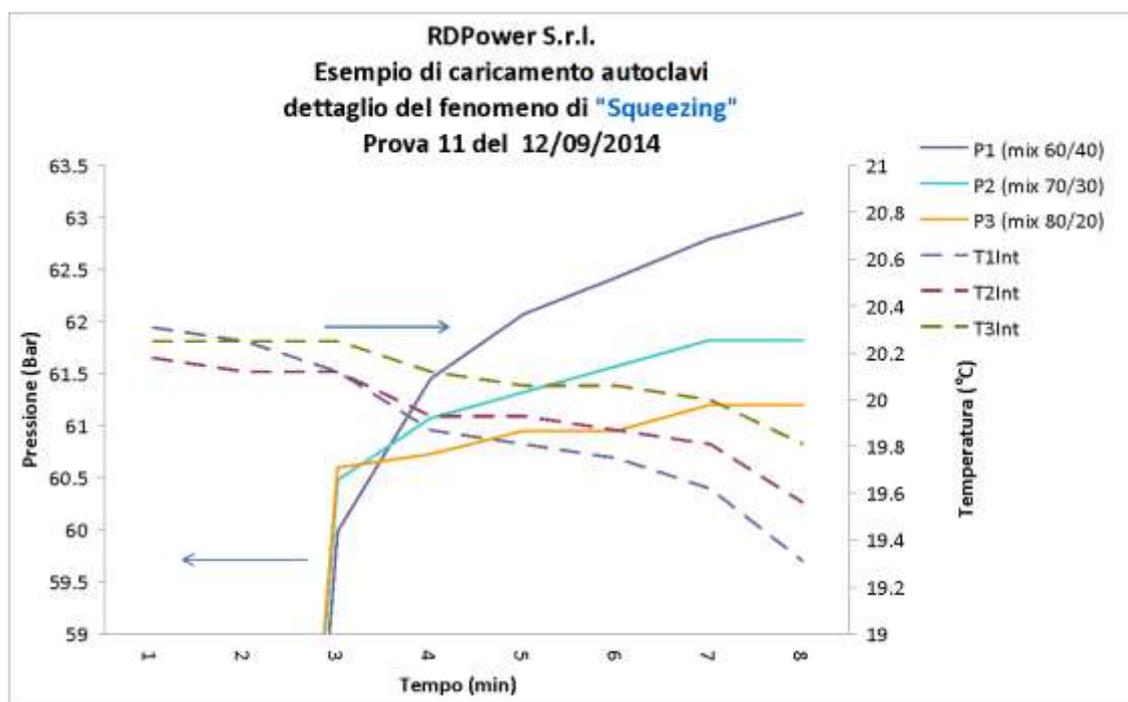


Figura 19. Zoom della fase finale di caricamento del grafico precedente, in cui si osserva il fenomeno detto dello "squeezing"

2.1.3.3 Dati ed Elaborazioni

Il grafico di Figura 20 riporta le formazioni e dissociazioni per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 alle pressioni di 80, 60 e 30 bar, in cui è evidente come i dati siano in ottimo accordo con il modello teorico.

Il grafico di Figura 21 riporta invece le curve di equilibrio a confronto per tutte le pressioni sperimentate di 80, 60, 50, 40, 30, 25, 20 bar per la stessa miscela CH₄/CO₂ 60/40 contenenti 200 ppm di H₂S. Anche in questo caso I dati sono in ottimo accordo con il modello teorico e come la presenza di H₂S permette la formazione anche a pressioni molto basse.

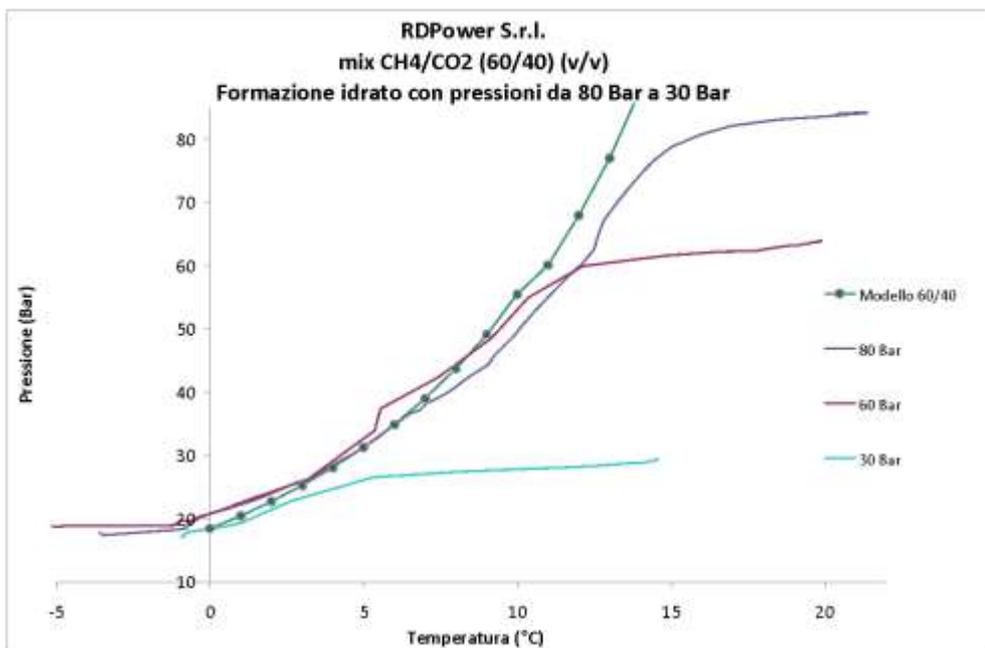


Figura 20. Profili di dissociazione alle pressioni di 80, 60, 30 bar per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 a confronto con il modello teorico

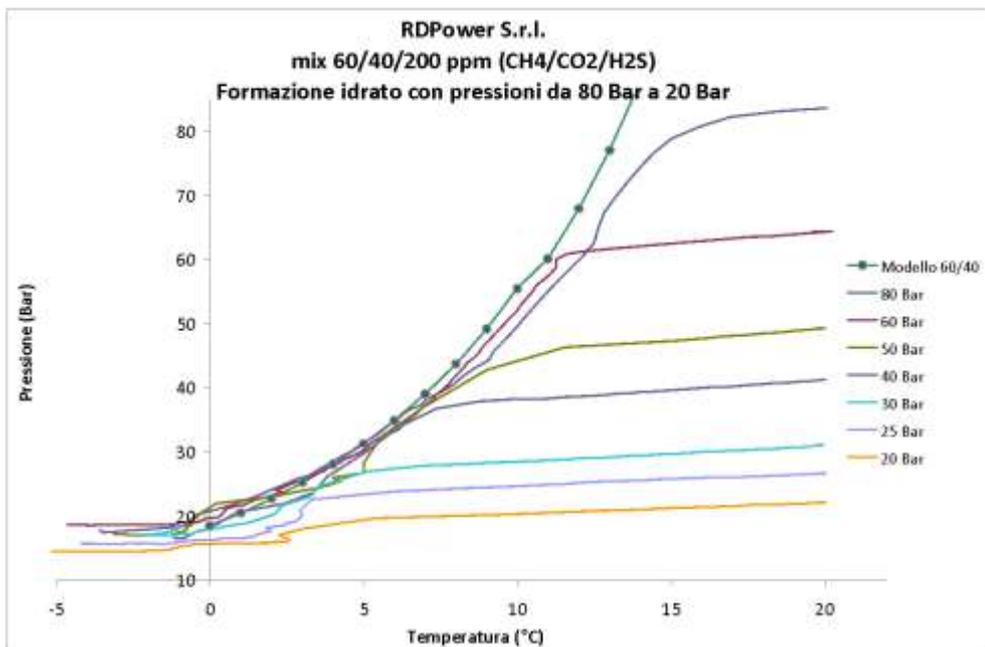


Figura 21. Profili di dissociazione alle pressioni di 80, 60, 50, 40, 30, 25, 20 bar per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 con 200 ppm di H₂S a confronto con il modello teorico

Dal confronto tra i grafici di Figura 20 e Figura 21 si osserva una ulteriore conferma dell'effetto dell'H₂S come promotore anche a bassi concentrazioni come i 200 ppm. Infatti si osserva come per la miscela contenente H₂S sia possibile indurre la formazione anche a pressioni molto basse come 25, e 20 bar.

Sono stati poi investigati tutta una serie di parametri utili per la progettazione concettuale di un impianto che implementi il processo di upgrading del biogas mediante i gas idrati.

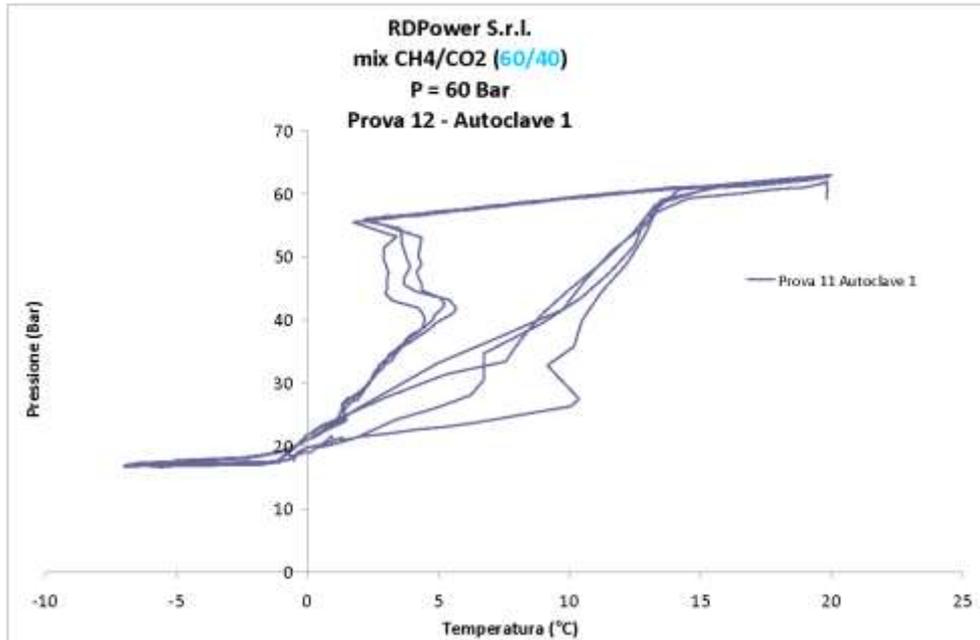


Figura 22. Profilo P/T per vari cicli di formazione per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 a 60 bar

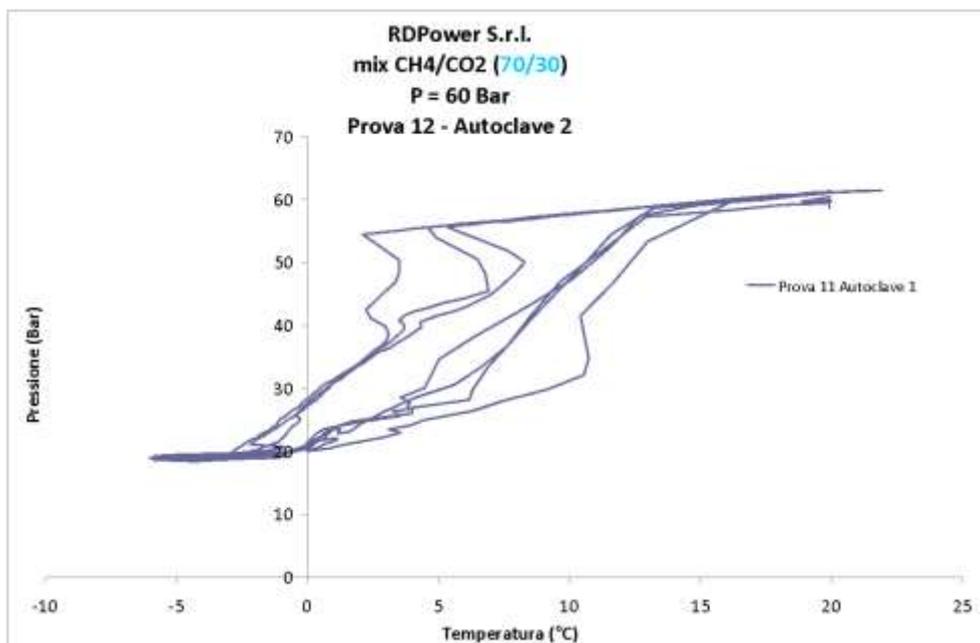


Figura 23. Profilo P/T per vari cicli di formazione per la miscela CH₄/CO₂ 70/30 a 60 bar

Il grafici di Figura 22, 23 e 24 riportano una serie di test a diverse composizioni CH₄/CO₂ alla pressione di 60 bar, le composizioni studiate sono CH₄/CO₂ 60/40, 70/30, 80/20. Mentre i grafici di Figura 25, 26 e 27 riportano lo stesso esperimento, alla stessa pressione di partenza, eseguito con una dissociazione incompleta per evidenziare l'effetto promotore sulla formazione della presenza di micro cristalli di idrato residui. L'effetto di una dissociazione non completa, confrontando i grafici di Figura 22,23 e 24, con i grafici di Figura 25, 26 e 27, si osserva come una dissociazione non completa con dei micro cristalli di idrato ancora esistenti tenda a ridurre i sottoraffreddamenti e quindi migliorare la cinetica del processo. Questo implicherebbe pressioni minori e temperature maggiori per la formazione con un netto risparmi energetico. Inoltre la dissociazione non totale permetterebbe di utilizzare temperature massime di dissociazione più moderate con un ulteriore risparmio energetico.

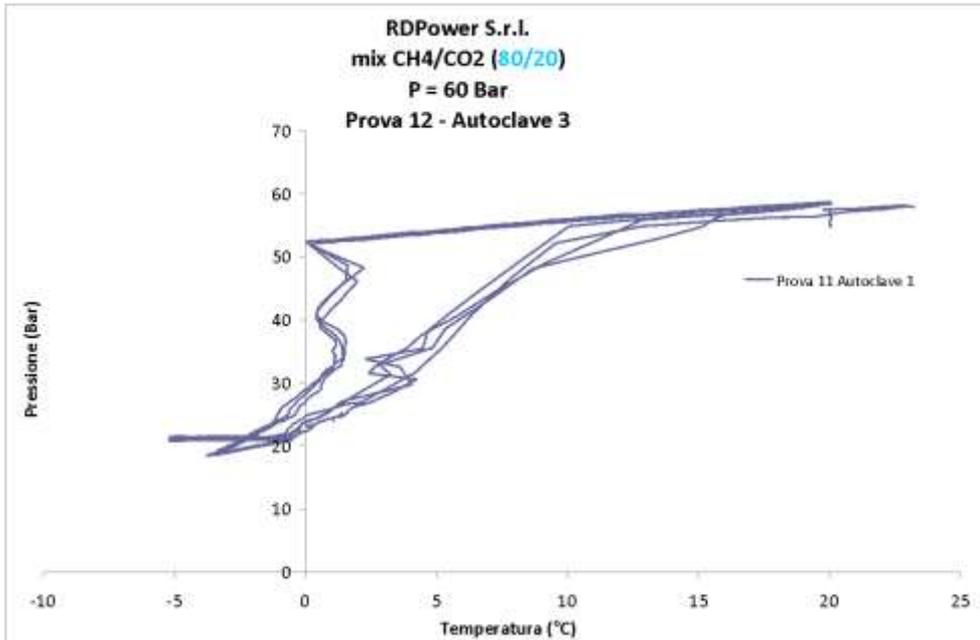


Figura 24. Profilo P/T per vari cicli di formazione per la miscela CH₄/CO₂ 80/20 a 60 bar

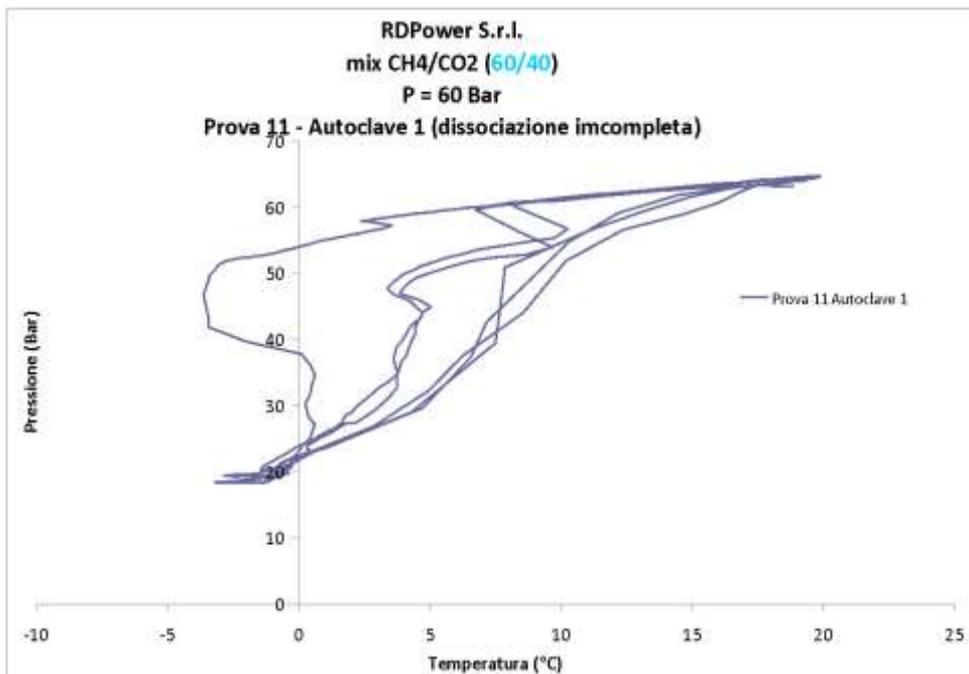


Figura 25. Profilo P/T per vari cicli di formazione per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 a 60 bar con cicli a dissociazione incompleta

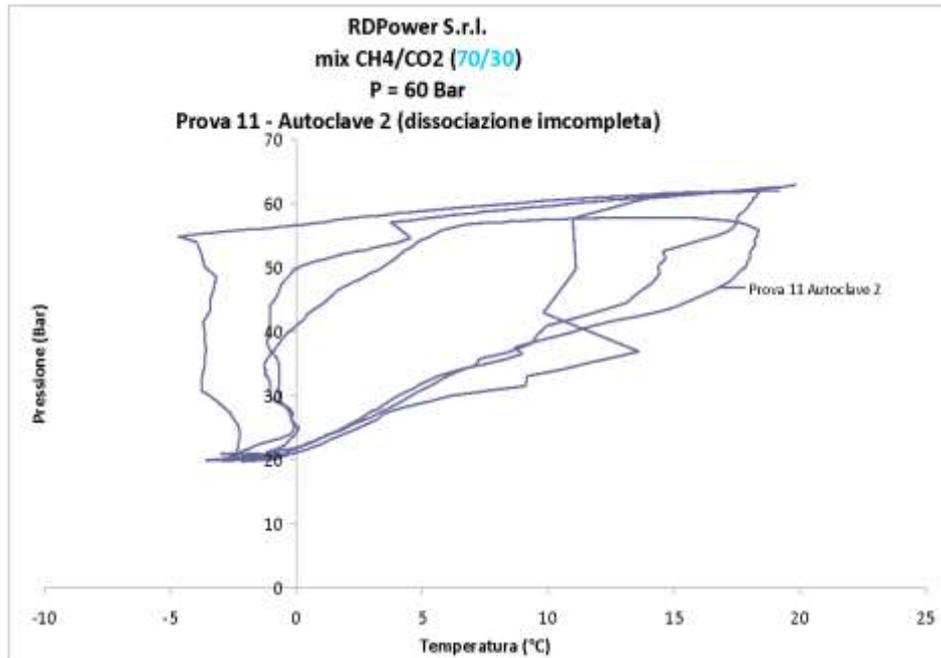


Figura 26. Profilo P/T per vari cicli di formazione per la miscela CH₄/CO₂ 70/30 a 60 bar con cicli a dissociazione incompleta

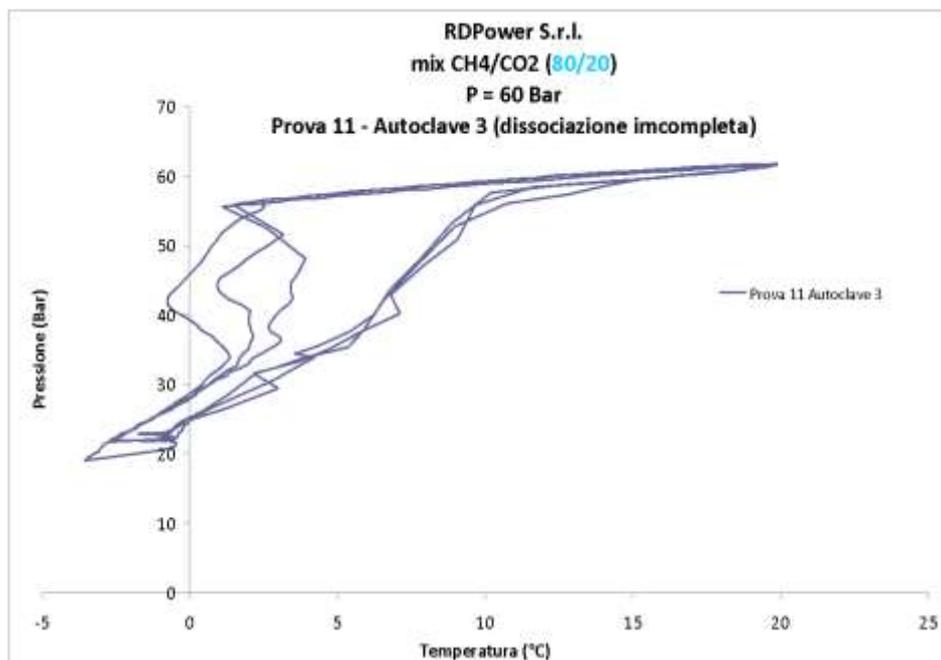


Figura 27. Profilo P/T per vari cicli di formazione per la miscela CH₄/CO₂ 80/20 a 60 bar con cicli a dissociazione incompleta

Sempre per le stesse 3 composizioni alla stessa pressione di partenza è stato studiato l'effetto dell'agitazione portando i motori degli agitatori magnetici al 100% ossia a 3000 rpm, i risultati sono riportati nei grafici di Figura 28, 29 e 30.

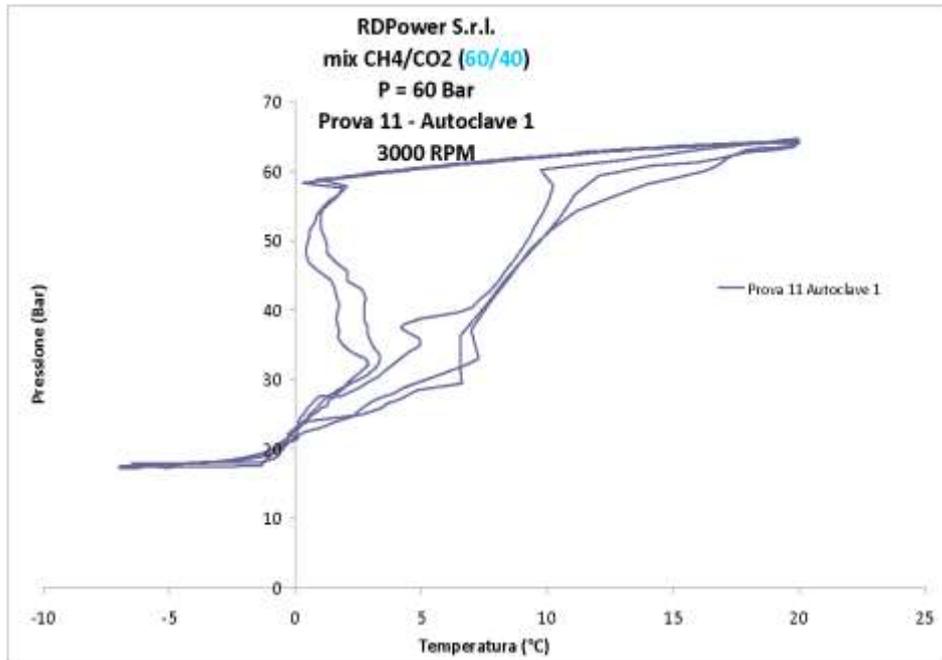


Figura 28. Profilo P/T per vari cicli di formazione per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 a 60 bar con agitazione a 3000 rpm

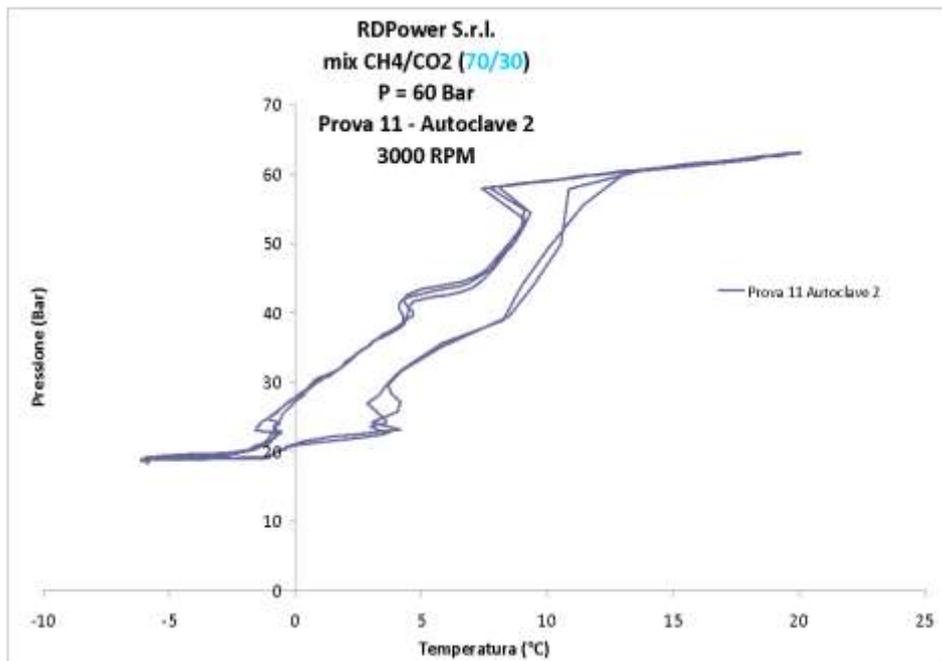


Figura 29. Profilo P/T per vari cicli di formazione per la miscela CH₄/CO₂ 70/30 a 60 bar con agitazione a 3000 rpm

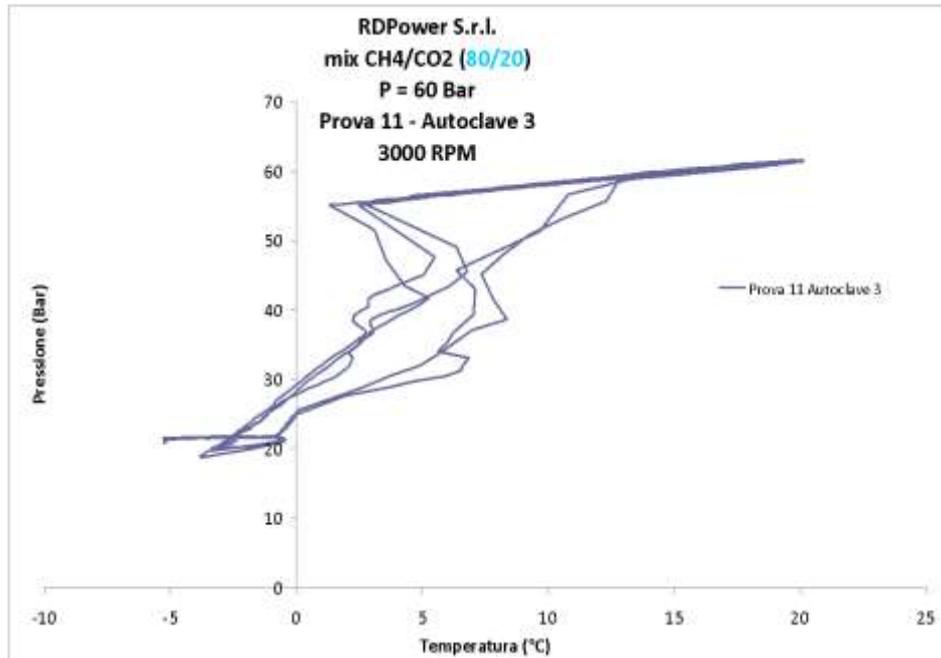


Figura 30. Profilo P/T per vari cicli di formazione per la miscela CH₄/CO₂ 80/20 a 60 bar con agitazione a 3000 rpm

Confrontando invece i grafici di Figura 22, 23 e 24 con i grafici di Figura 28, 29 e 30 si osserva l'effetto positivo di una più efficiente agitazione sulla formazione. In questi test l'agitazione è stata portata da 1500 a 3000 rpm e questo influenza positivamente la formazione riducendo ulteriormente i sottoraffreddamenti e rendendo più riproducibili i cicli di formazione e dissociazione. Le considerazioni di cui sopra sono state eseguite per tutte le composizioni CH₄/CO₂ tipicamente studiate è cioè 60/40, 70/30, 80/20.

Sempre le stesse 3 composizioni sono state sottoposte a formazione alla pressione di 30 bar invece che di 60 bar, per valutare se la formazione a bassa pressione poteva essere agevolmente indotta. I grafici di Figura 31, 32 e 33 evidenziano una formazione di idrato completa anche a questa pressione per tutte e 3 le composizioni. Si è potuto osservare che con il solo effetto promotore dell'SDS è possibile avere la formazione per tutte le composizioni, anche se la presenza crescente di metano tende a spostare la curva di equilibrio dell'idrato a pressioni più alte e temperature più basse, sfavorendo quindi la formazione.

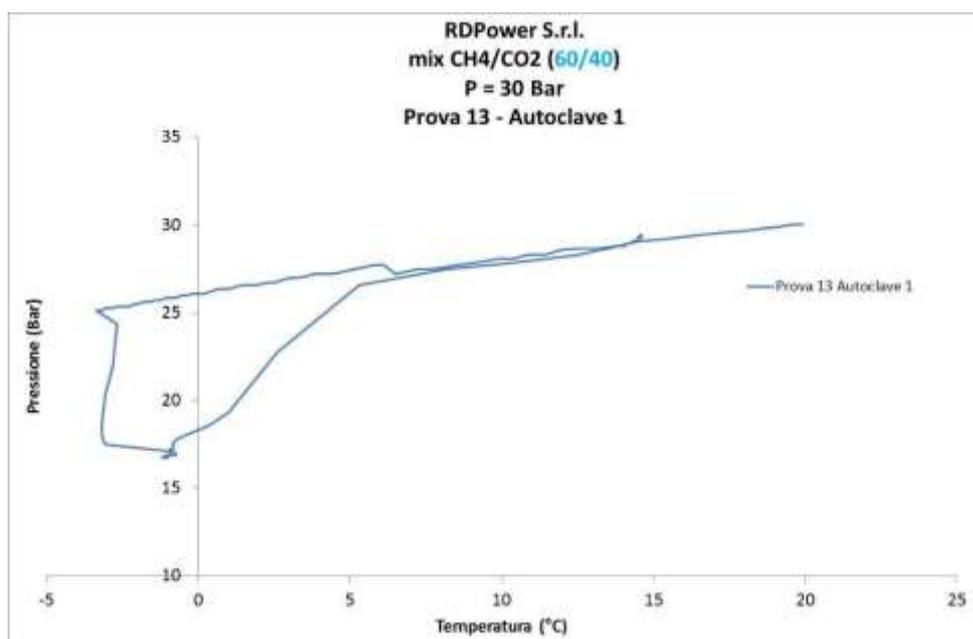


Figura 31. Profilo P/T per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 a 30 bar

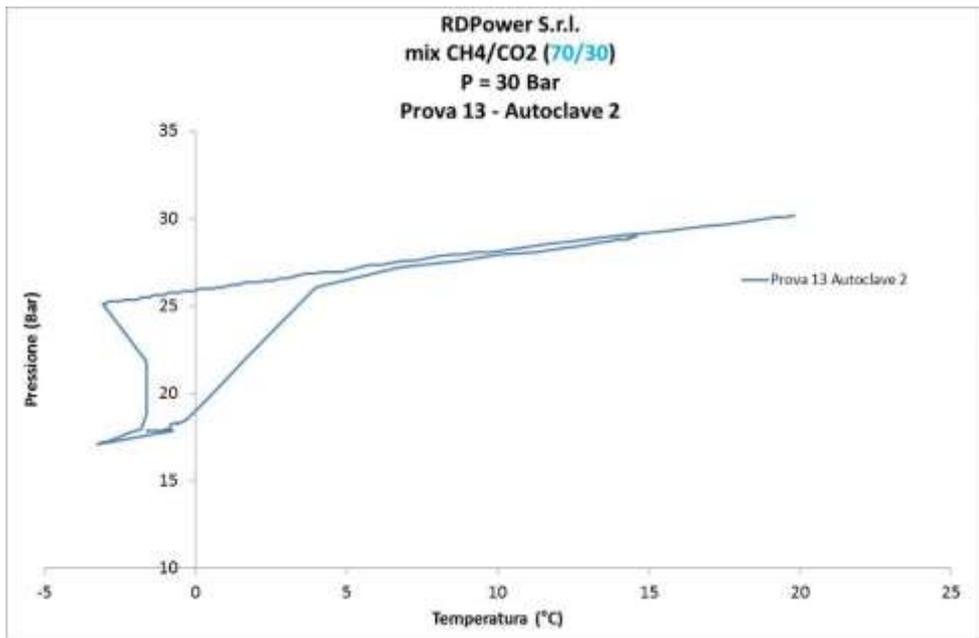


Figura 32. Profilo P/T per la miscela CH₄/CO₂ 70/30 a 30 bar

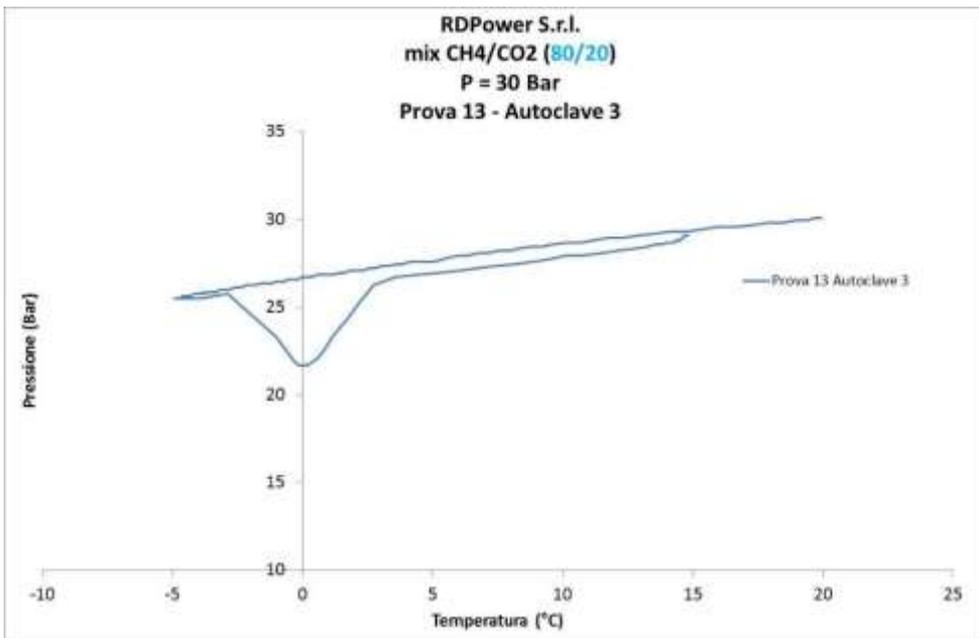


Figura 33. Profilo P/T per la miscela CH₄/CO₂ 80/20 a 30 bar

Successivi test sono stati eseguiti per avere una idea della qualità dell’acqua che deve essere utilizzata per la formazione di gas idrati in un ipotetico impianto industriale. Si sono inserite nell’acqua diverse tipologie di inquinanti come particolati inerti quali Bentonite micronizzata, Zeolite micronizzata, Carbone Attivo micronizzato, tutti in aggiunta all’SDS e in ragione di 1000ppm. I test sono stati eseguiti sulla tipica miscela CH₄/CO₂ 60/40 alla pressione di partenza di 60 bar. I risultati ottenuti sono riportati nei grafici di Figura 34, 35 e 36 che vanno confrontati con i grafici di Figura 22, 23 e 24 per la stessa miscela alla stessa pressione, ma senza particolato. Come è evidente la presenza di particolato non ha un sensibile effetto di promozione della formazione in termini di riduzione del sotto raffreddamento, ma ha un marcato effetto di riproducibilità dei cicli, parametro altrettanto importante nell’industrializzazione del processo. Lo stesso esperimento con risultati analoghi è stato eseguito per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 con H₂S a 200 ppm, i cui risultati sono riportati nei grafici di Figura 37, 38 e 39.

Il grafici di Figura 34, 35 e 36 riportano l'effetto del particolato nella soluzione sottoposta a formazione di idrato, le tre curve rappresentano le prove in presenza di Bentonite micronizzata, Zeolite micronizzata, Carbone Attivo eseguite ad una pressione di partenza di 30 bar per la tipica miscela CH₄/CO₂ 60/40. La stessa prova è stata ripetuta per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 con 200 ppm di H₂S per valutare l'effetto combinato di particolato e H₂S, i risultati sono riportati nei grafici di Figura 37, Figura 38 e Figura 39.

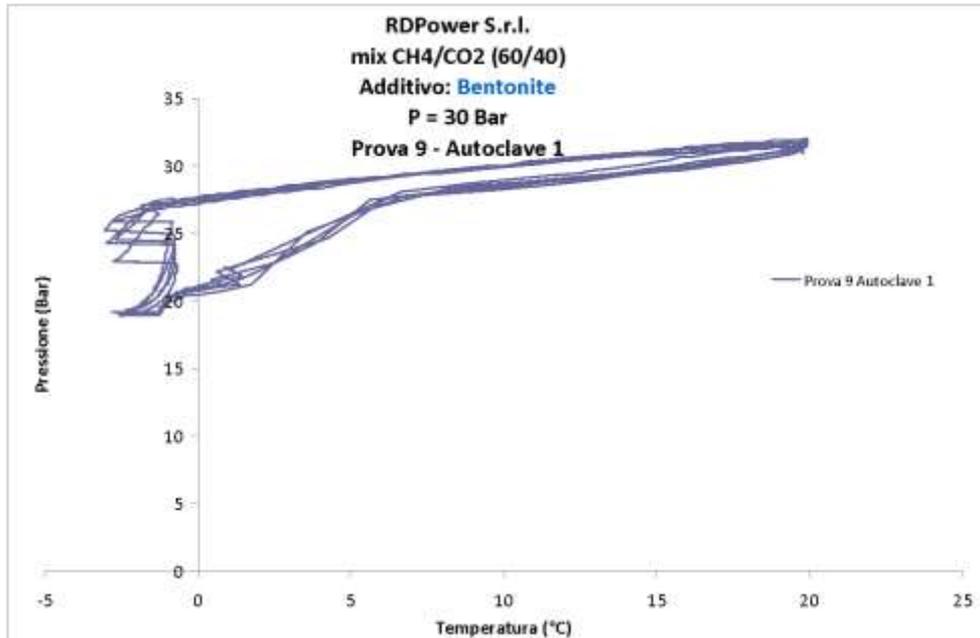


Figura 34. Profilo P/T per vari cicli di formazione per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 a 30 bar con Bentonite

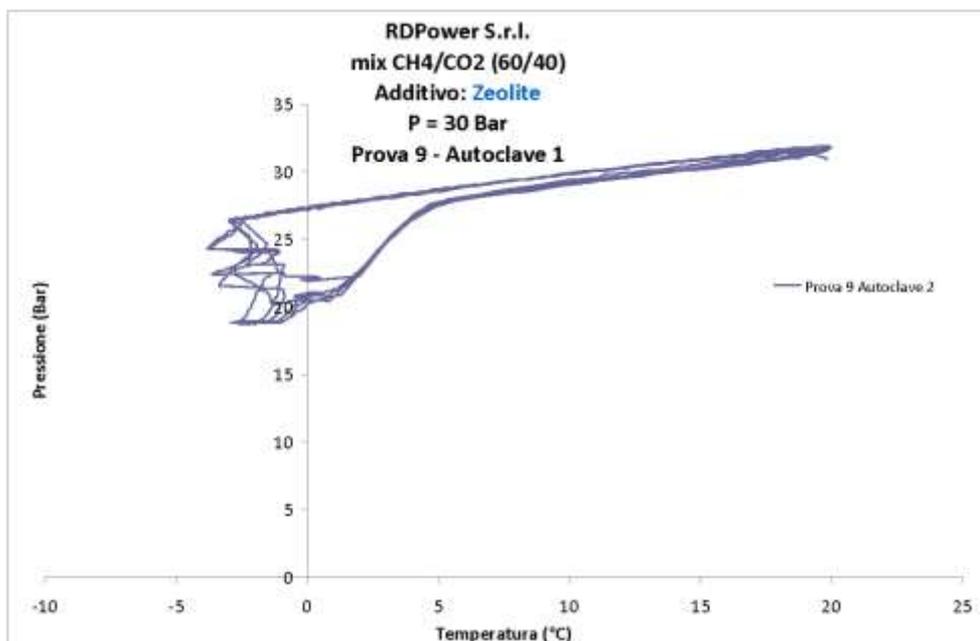


Figura 35. Profilo P/T per vari cicli di formazione per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 a 30 bar con Zeolite

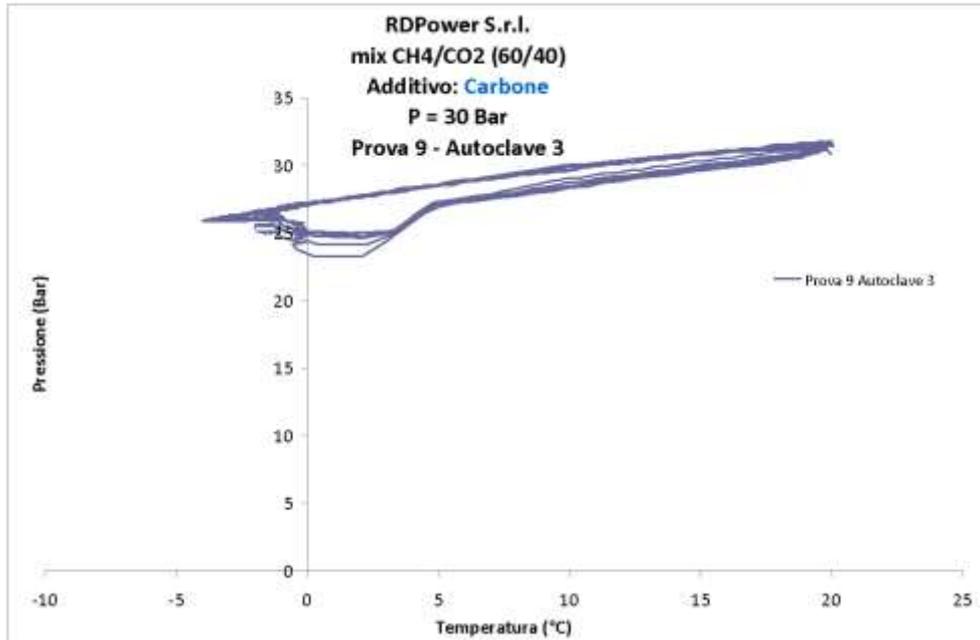


Figura 36. Profilo P/T per vari cicli di formazione per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 a 30 bar con Carbone Attivo

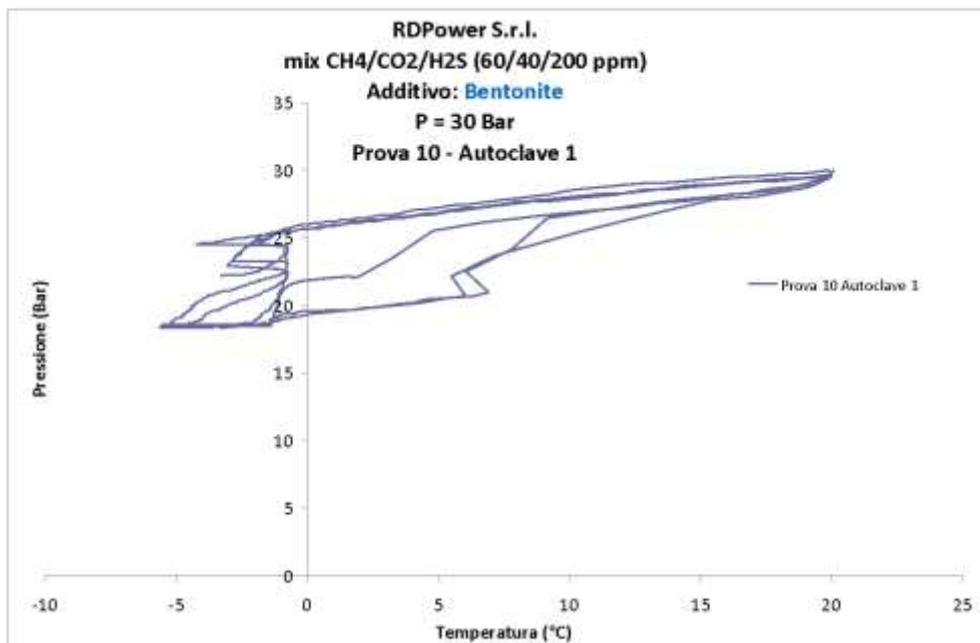


Figura 37. Profilo P/T per vari cicli di formazione per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 con H₂S a 200ppm a 30 bar con Bentonite

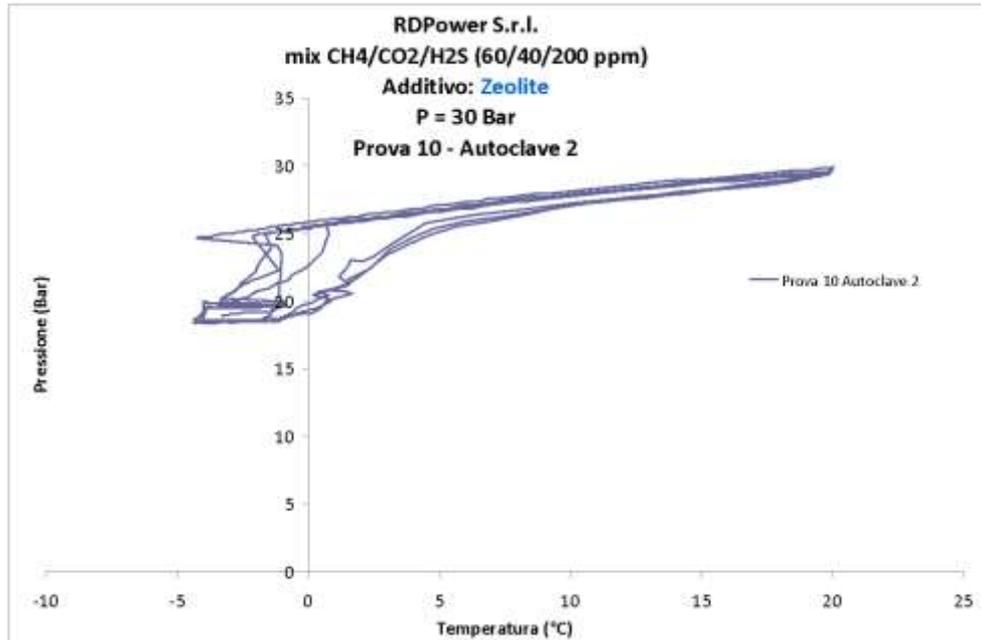


Figura 38. Profilo P/T per vari cicli di formazione per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 con H₂S a 200 ppm a 30 bar con Zeolite

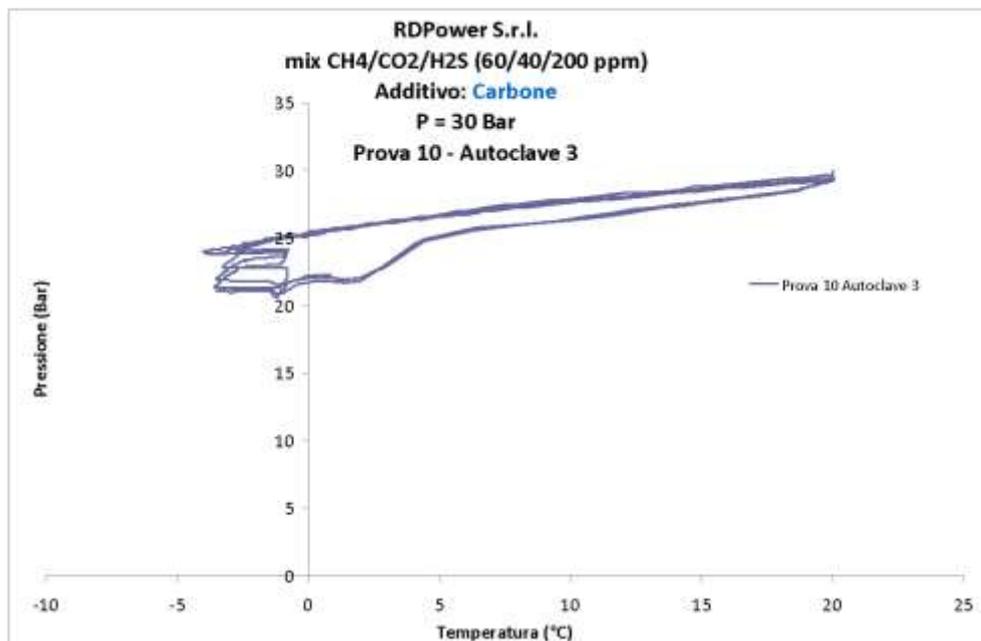


Figura 39. Profilo P/T per vari cicli di formazione per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 con H₂S a 200ppm a 30 bar con Carbone Attivo

Ulteriori indagini sperimentali sono state eseguite per valutare il contributo della solubilità della CO₂ nell'acqua rispetto all'effetto separatore dell'idrato. Partendo da una soluzione saturata con CO₂ a 20 °C si è indotta la formazione di idrato monitorando l'andamento della composizione della fase gas durante il raffreddamento e durante la formazione di idrato. Per fare ciò, piccole aliquote di gas sono state prelevate durante l'esperimento, in quantità tali da non turbare la termodinamica e la cinetica del sistema. Il test è stato eseguito per le miscele CH₄/CO₂ 67/33, 75/25, 83/17. Gli andamenti delle composizioni sono riportati nei grafici di Figura 40, 41 e 42. Come si osserva da questi risultati, fino ad inizio formazione di idrato la composizione rimane pressoché invariata, per iniziare a cambiare durante la formazione di idrato. La variazione osservata è costante e graduale durante tutta la formazione di idrato.

Il grafici di Figura 40, 41 e 42 riportano una serie di test eseguiti per studiare la variazione di composizione del gas durante la formazione di idrato. Durante la fase di raffreddamento formazione di idrato piccole aliquote di gas sono state prelevate senza turbare il sistema ed analizzate con il metodo IR. La prova è stata eseguita a 60 bar di partenza per le miscele CH₄/CO₂ 67/33, 75/25, 83/17, saturando la soluzione acquosa con CO₂ a 20 °C. I grafici di Figura 43 e 44 riportano invece l'andamento della composizione della miscela CH₄/CO₂ 65/35 durante il raffreddamento e durante la formazione di idrato senza aver saturato con CO₂ a 20 °C.

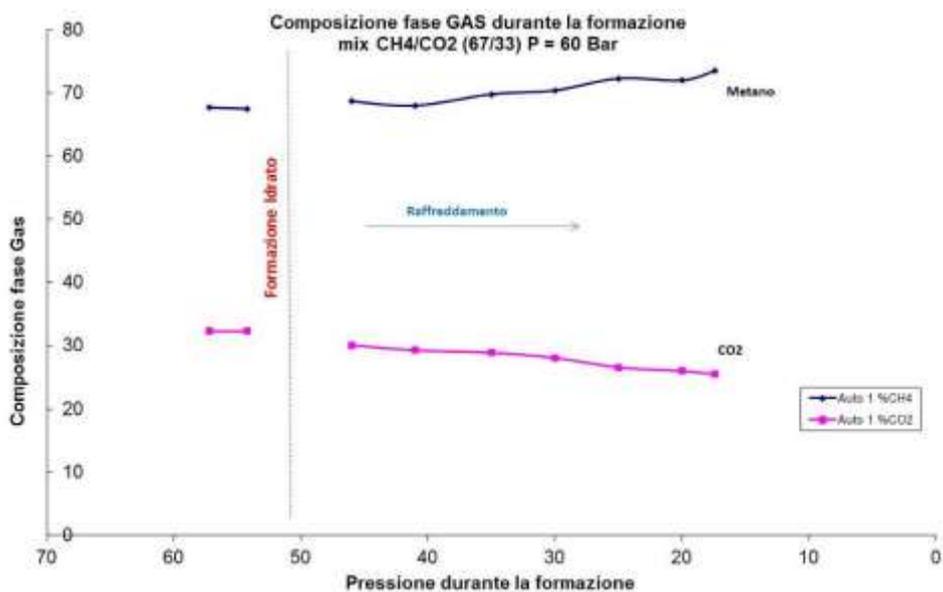


Figura 40. Andamento della composizione della fase gas durante il processo di formazione di idrato al variare della pressione prima e dopo formazione di idrato. Mix CH₄/CO₂ 67/33. Saturazione CO₂ a 20°C. Analisi IR

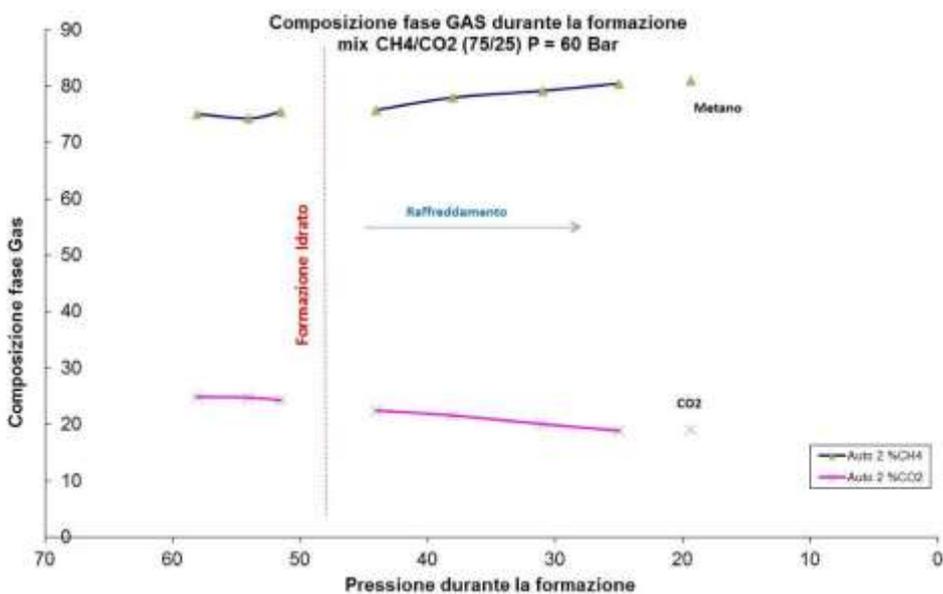


Figura 41. Andamento della composizione della fase gas durante il processo di formazione di idrato al variare della pressione prima e dopo formazione di idrato. Mix CH₄/CO₂ 75/25. Saturazione CO₂ a 20°C. Analisi IR

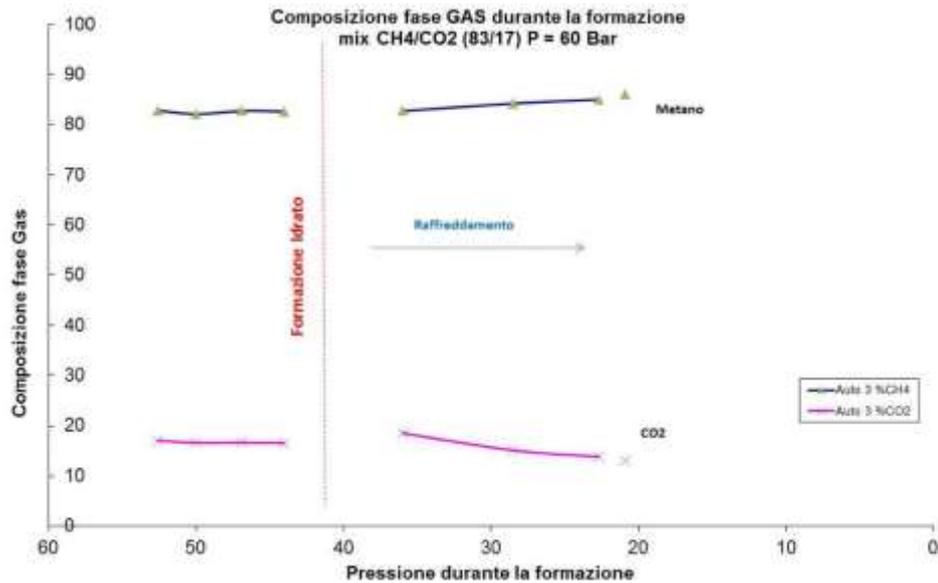


Figura 42. Andamento della composizione della fase gas durante il processo di formazione di idrato al variare della pressione prima e dopo formazione di idrato. Mix CH₄/CO₂ 83/17. Saturazione CO₂ a 20°C. Analisi IR

In parallelo è stato eseguito un test analogo per la miscela CH₄/CO₂ 65/35 senza saturazione a 20 °C. La miscela è stata preparata in una bombola da 5 L e poi collegata all'apparecchiatura per lo studio di idrati. In questo modo la quantità di CO₂ che si scioglie in acqua viene sottratta alla miscela, mentre con il metodo precedente la composizione finale della miscela non tiene conto della quantità di CO₂ necessaria a saturare la soluzione a 20°C. I risultati di questo test sono stati riportati nei grafici di Figura 43 e 44. Il grafico di Figura 43 evidenzia come l'assorbimento di CO₂ in acqua alle varie temperature contribuisca alla separazione finale del processo per circa un 30%, il restante 70% dell'effetto di separazione è a carico della formazione di idrato come si evince dal grafico di Figura 44.

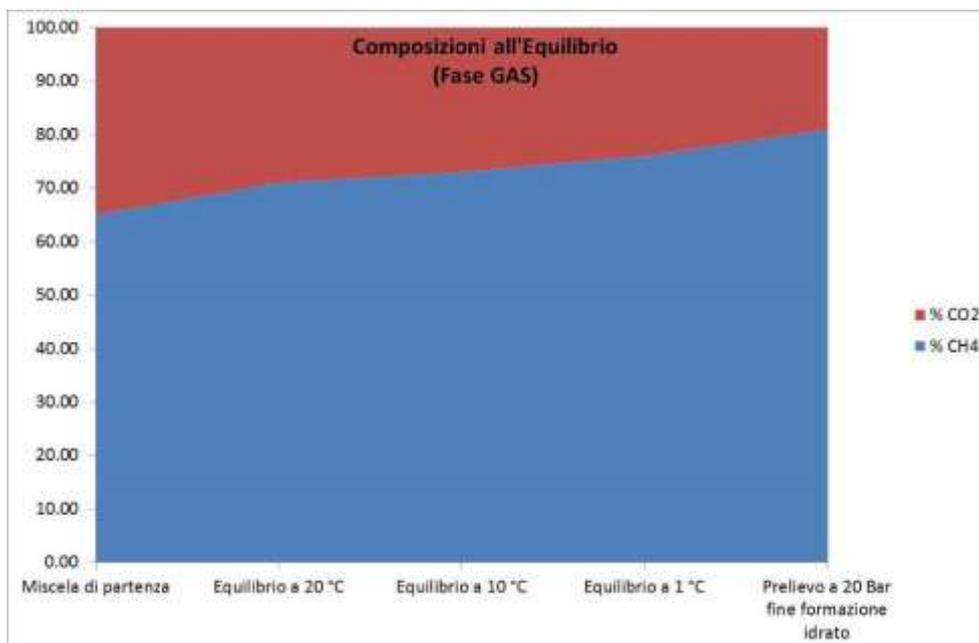


Figura 43. Andamento della composizione della fase gas durante il processo di raffreddamento del sistema al variare della temperatura prima delle formazione di idrato. Mix CH₄/CO₂ 65/35, non saturata a 20 °C. Analisi IR

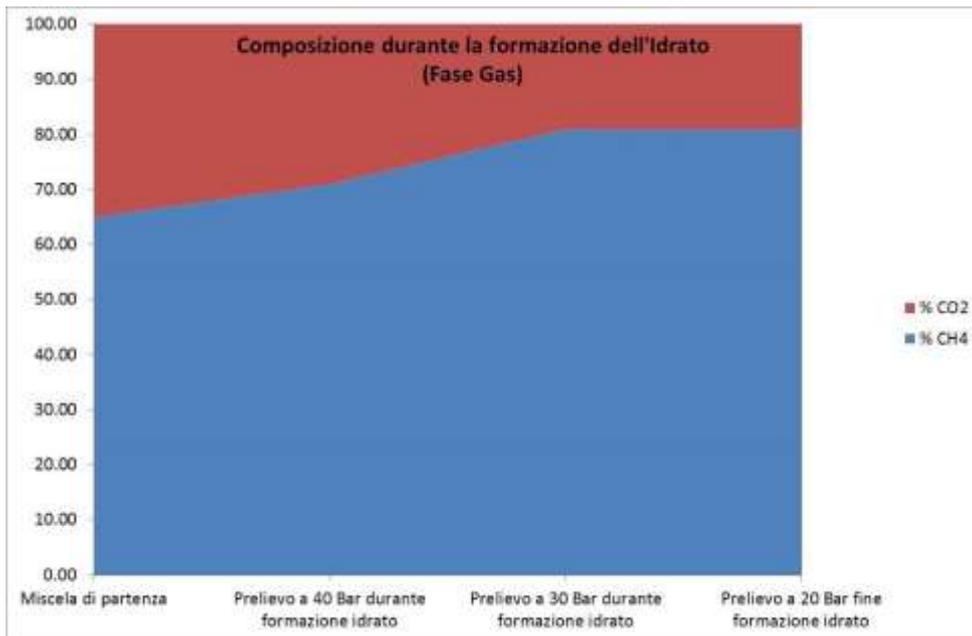


Figura 44. Andamento della composizione della fase gas durante il processo di formazione di idrato al variare della pressione. Mix CH₄/CO₂ 65/35, non saturata a 20°C. Analisi IR

Il grafico di Figura 45 invece riporta i risultati di test eseguiti a diversi rapporti acqua/gas per la tipica miscela CH₄/CO₂ 60/40. Anziché caricare le autoclavi con i tipici 100 mL sono state caricate con 50, 40, 30, 25, 20 ml. La Tabella 4 riporta le analisi della composizione della fase gassosa dopo formazione di idrato per i test eseguito con 50, 40, 30 e 20 mL.

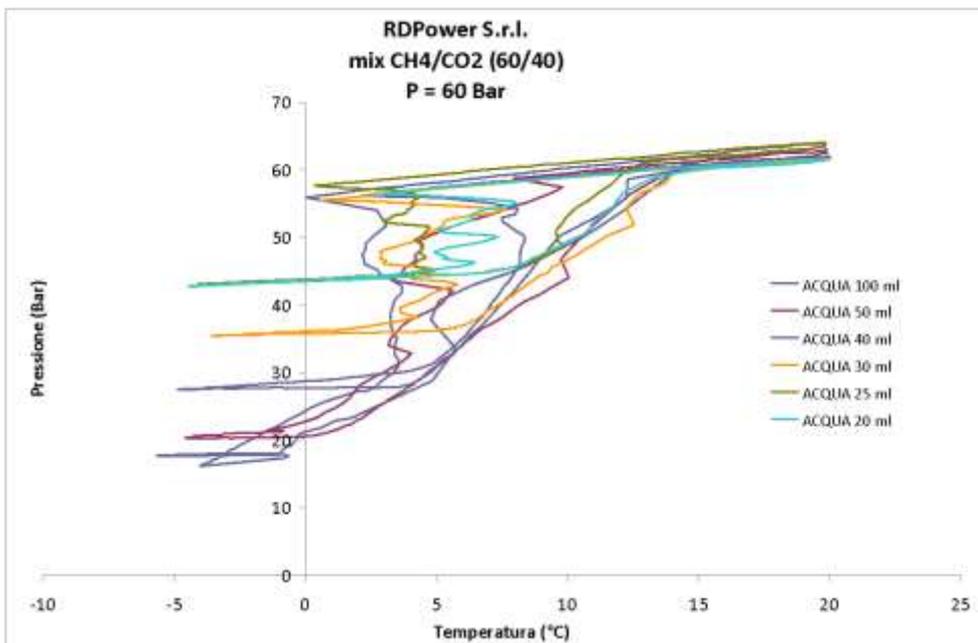


Figura 45. Confronto profili P/T per una miscela CH₄/CO₂ 60/40 a 60 bar con diversi contenuti di acqua: 100, 50, 40, 30, 25, 20 mL

Infine sono stati eseguiti vari test per stabilire il miglior rapporto acqua gas, anche questo parametro fondamentale per una progettazione concettuale del processo. Si è ridotta la quantità di acqua utilizzata per gli esperimenti dai 100 mL tipici a 50, 40, 30 e 20 mL, i profili P/T per questi test per la tipica miscela CH₄/CO₂ 60/40 sono stati riportati nel grafico di Figura 45. come si osserva dal grafico la formazione di idrato è avvenuta per tutte le quantità di acqua, anche se al di sotto dei 50ml la pressione finale risulta superiore,

questo perché l'acqua diventa in questi casi il reattivo limitante. Per i test a 50, 40, 30 e 20 ml è stata inoltre analizzata la composizione finale della miscela, i dati sono riportati in Tabella 4. Come si osserva al diminuire della quantità di acqua disponibile l'efficienza di separazione tende a diminuire leggermente.

Tabella 4. Analisi fase gas prima e dopo formazione di gas idrato per i test con quantità di acqua di 40, 30, 20ml

	50 mL, 60 bar		40 mL, 60 bar		30 mL, 60 bar		20 mL, 60 bar	
	%CH ₄	%CO ₂						
Start Mix	60	40	60	40	60	40	60	40
Fase Gas	78	22	75	25	72	28	70	30

I test eseguiti e sopra analizzati sono propedeutici ad una progettazione concettuale del processo upgrading del biogas basato sulla formazione di gas idrati. I risultati ottenuti servono a stabilire le migliori condizioni operative per il processo, che possono essere riassunte di seguito:

- **Pressione di formazione 40 bar**, pressione sufficiente ad indurre la formazione alla luce dei contributi di promozione degli additivi quali SDS, della presenza di H₂S, di una agitazione ottimale e della presenza di particolato che permette l'uso di semplice acqua di rete o di falda o di più scarsa qualità.
- **Temperatura di formazione 1 °C**, per le stesse considerazioni di cui sopra.
- **Temperatura di dissociazione 15 °C**, temperatura non troppo alta che permette di preservare alcuni germi di nucleazione di cristallo di idrato che promuovono un successivo stadio di formazione.
- **Rapporto Gas/Acqua 3,6**, equivalente ai nostri test con 50 mL, dove si riesce ad avere una formazione completa e si conserva una buona capacità di separazione.
- **Agitazione a 3000 rpm**, per agevolare al meglio gli scambi termici e il trasferimento di massa.

2.1.3.4 Sviluppo di promotori della formazione di gas idrati

Nell'obiettivo 3 si è affrontata anche la progettazione, la sintesi e la caratterizzazione di nuovi tensioattivi potenzialmente promotori della formazione di idrati, che fossero in grado di migliorare le caratteristiche di processo e le rese di separazione. La base di partenza concettuale di questa attività si fonda sulla pregressa conoscenza sulla chimica e fisica dei tensioattivi del responsabile di progetto.

In particolare, relativamente al disegno e sintesi di nuove molecole stabilizzanti, è stato sviluppato un approccio chemiometrico basato su *Volsurf*, che permette di mettere in relazione i dati sperimentali di T, P e concentrazione di stabilizzante con descrittori molecolari opportuni. Questo approccio ha portato, ad esempio, alla scoperta di nuovi stabilizzanti termodinamici per gli idrati binari di idrogeno^[9], non noti in precedenza. Per quanto riguarda la progettazione di nuovi promotori e inibitori cinetici, approcci chemiometrici simili hanno portato alla determinazione delle caratteristiche strutturali fondamentali responsabili delle proprietà di promozione o inibizione della cinetica di formazione degli idrati di metano e gas naturale¹⁴.

Le molecole tensidiche sono costituite da:

- una parte idrocarburica, costituita da una o più catene alchiliche, le quali possono essere più o meno ramificate e di varia lunghezza;
- un gruppo di testa, costituito da residui alchilici di diversa dimensione ed idrofobicità e/o sistemi ciclici;
- una zona centrale del gruppo di testa, costituita da atomi carichi o da gruppi polari;
- un controione, presente nel caso di tensioattivi cationici o anionici, che può interagire con forze elettrostatiche e/o specifiche con il gruppo di testa.¹⁵

I tensioattivi possono essere classificati in base alla natura del gruppo di testa in: cationici, anionici, non ionici e zwitterionici, e in base al numero di catene idrofobiche in: singola catena, doppia catena ("twin chain" e "gemini"). In soluzioni acquose diluite il tensioattivo si trova generalmente in forma monomeric ed assume un comportamento analogo a quello degli elettroliti forti; esso, cioè, è completamente dissociato e le sue proprietà chimico-fisiche sono vicine all'idealità a diluizione infinita. All'aumentare della concentrazione dei monomeri, l'energia libera del sistema aumenta come conseguenza dell'elevata energia libera interfacciale fra le catene idrocarburiche e l'acqua, energia libera che, in qualche modo, deve essere minimizzata. A tale scopo si verifica il loro adsorbimento all'interfaccia aria-soluzione, con l'allontanamento delle catene idrocarburiche dall'acqua che porta alla diminuzione della tensione superficiale.¹⁶

Un ulteriore incremento della concentrazione rende tuttavia inefficienti questi espedienti per la minimizzazione energetica, sia perché la superficie del solvente è limitata, sia perché in strutture dimeriche o a basso numero di monomeri, le catene idrocarburiche rimangono, ancora in parte, a contatto con l'acqua. Giunti così ad una concentrazione nota come *concentrazione micellare critica* (c.m.c.) si formano aggregati più complessi, le *micelle*. Le micelle sono aggregati stabili e dinamici di tensioattivi. I costituenti di tali aggregati sono infatti in rapido equilibrio dinamico, regolato dalla diffusione con i monomeri presenti in soluzione.¹⁷

Il processo di micellizzazione deriva dalla necessità, per le catene idrocarburiche, di minimizzare il contatto con il solvente polare interagendo tra loro con forze di tipo idrofobico e di Van der Waals.

I tensioattivi possono essere sia dei promotori che degli inibitori della crescita di idrati, a seconda della loro struttura. È stato riscontrato, come accennato sopra, che i tensioattivi di tipo anionico, in particolar modo solfati e solfonati, favoriscono lo sviluppo di clatrati.¹⁸

I tensioattivi promotori, in particolar modo solfati e solfonati, possono subire limitate modifiche strutturali rispetto ai tensioattivi cationici di tetralchilammonio: su questi ultimi, infatti, le modifiche sul gruppo di testa sono molteplici rispetto ai tensioattivi di tipo anionico. Ne consegue che la progettazione delle strutture cationiche risulta molto più flessibile, potendo ipotizzare molecole molto diverse per dimensioni, gruppi di testa e controioni.

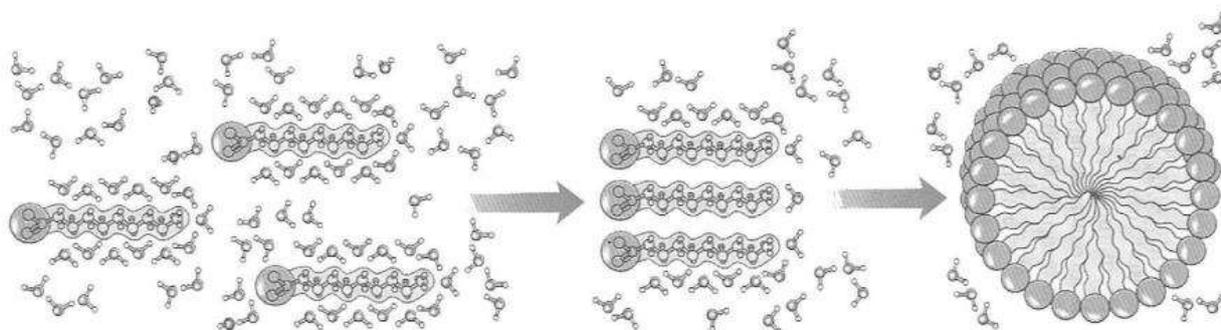


Figura 46. Effetto dell'associazione di molecole idrofobiche sulla struttura dell'acqua

La modifica del controione, inoltre, può essere fatta in modo che possa essere caotropico o cosmotropico. I termini cosmotropico (dal greco *kosmos*=ordine) e caotropico (dal greco *khaos*=disordine) furono in origine definiti per distinguere la capacità dei soluti di stabilizzare o destabilizzare proteine o membrane.

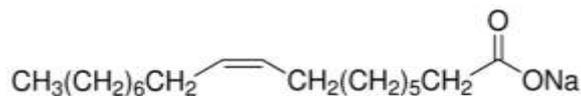
Caotropico è un soluto che subisce una idratazione di tipo idrofilico dove l'interazione acqua-soluto è più forte di quella acqua-acqua generando una sfera di idratazione fortemente organizzata; tale idratazione procede con una diminuzione di entropia, per compensare la quale, l'acqua libera molecole dal network 3D. Si riduce così l'estensione dell'organizzazione strutturale dell'acqua, ne risulta un effetto destrutturante.

Cosmotropico è un soluto che subisce un'idratazione di tipo idrofobico, dove l'interazione acqua-soluto è più debole di quella acqua-acqua generando una sfera di idratazione 'clathrate like' dove le interazioni di tipo Van der Waals sono le uniche possibili tra soluto e solvente; in questo caso l'acqua non può formare legami a H con il soluto ed è quindi costretta ad una riorganizzazione locale intorno al soluto idrofobico ristrutturando il network 3D. Si estende in tal modo l'organizzazione strutturale dell'acqua con un conseguente effetto strutturante.

Nell'ambito del suddetto *background*, sono state individuate nuove strutture generali aventi una o più delle seguenti caratteristiche fondamentali: (a) una carica elettrica complessiva negativa, distribuita sul "gruppo di testa" della porzione anfifila; (b) un controione cationico di varia densità di carica; (c) un anello aromatico nella porzione anfifila; (d) una coda idrocarburica di almeno 8 atomi di carbonio.

I nuovi tensioattivi provati finora hanno le seguenti formule:

- Commerciale 1: Sodio oleato



- Tensioattivo 1: 2-(4-(alchilossi)fenil)alchilsolfato di sodio
- Tensioattivo 2: 3-(4-(alchilossi)fenossi)alcan-1-solfonato di sodio
- Tensioattivo 3: alcanolamminio p-alchilossibenzensolfonato

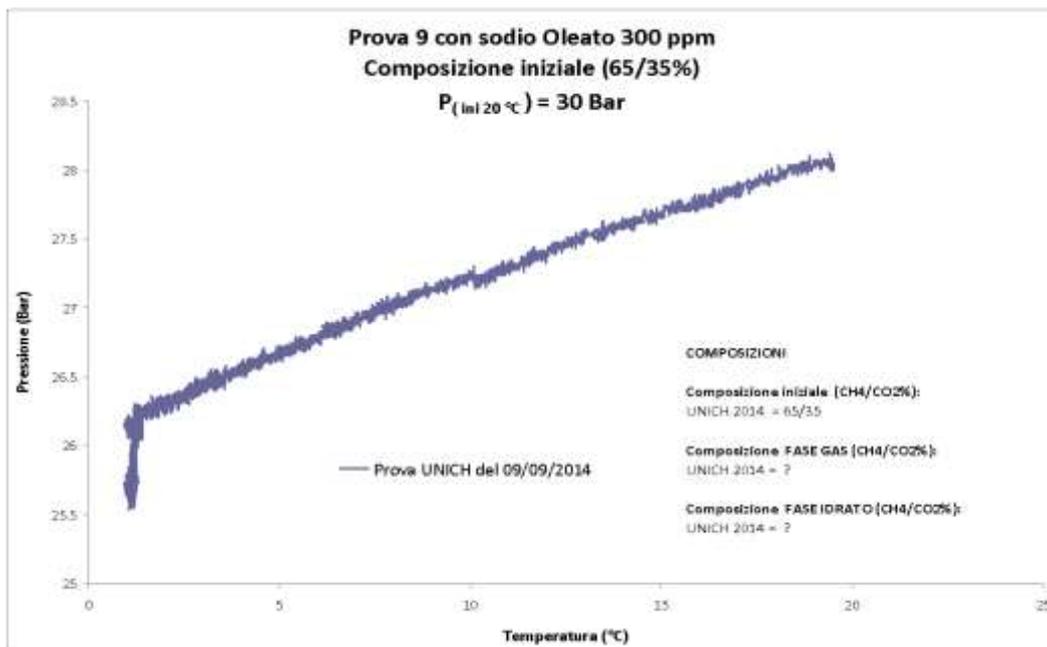


Figura 47. Profilo P/T per la miscela CH₄/CO₂ 65/35 a 30 bar con promotore Sodio Oleato a 300 ppm

Sono stati quindi eseguiti esperimenti che in cui sono stati utilizzati i suddetti nuovi tensioattivi (insieme al tensioattivo commerciale di riferimento, sodio oleato) come promotori della formazione di idrati. Questi esperimenti sono stati eseguiti a pressioni ancora più basse rispetto alla pressione ridotta alla quale avevamo osservato la formazione di idrato in presenza di SDS (Figura 5, 40 bar). I grafici seguenti riportano i risultati ottenuti.

Come si può osservare dalla Figura 47, il sodio oleato, pur avendo una struttura formalmente adatta al funzionamento come promotore, non era in grado di formare idrato alla pressione ridotta di 30 bar. Il gruppo di testa carico dell'oleato è costituito da un carbossilato, e questo può spiegare la ridotta capacità di promozione della molecola rispetto a promotori più energici con gruppi di testa solfato e solfonato.

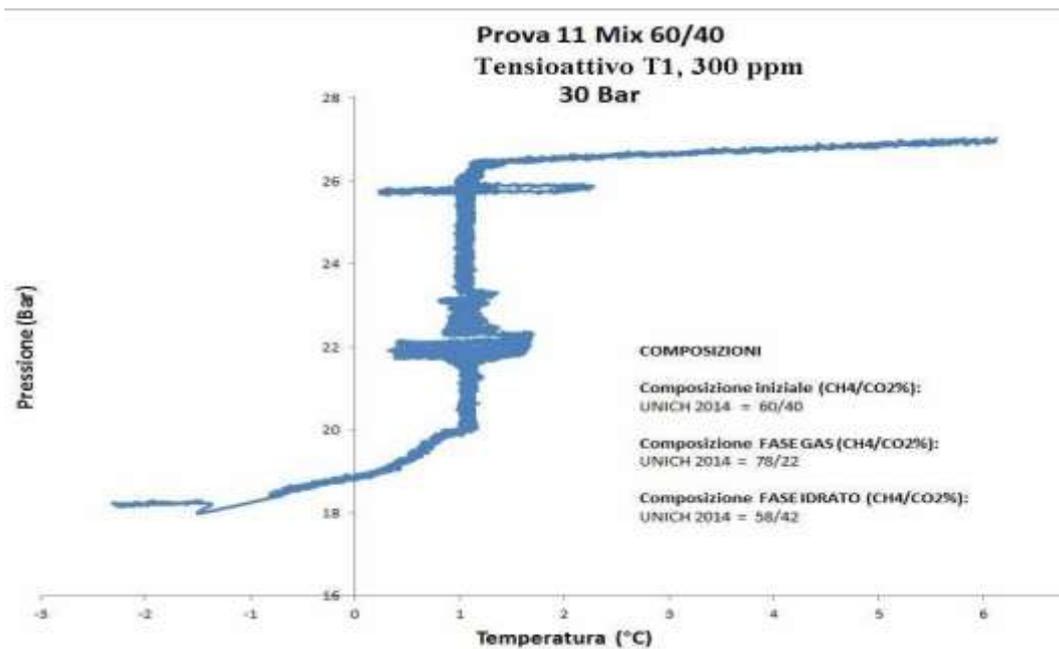


Figura 48. Profilo P/T per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 a 30 bar con promotore Tensioattivo1 a 300ppm

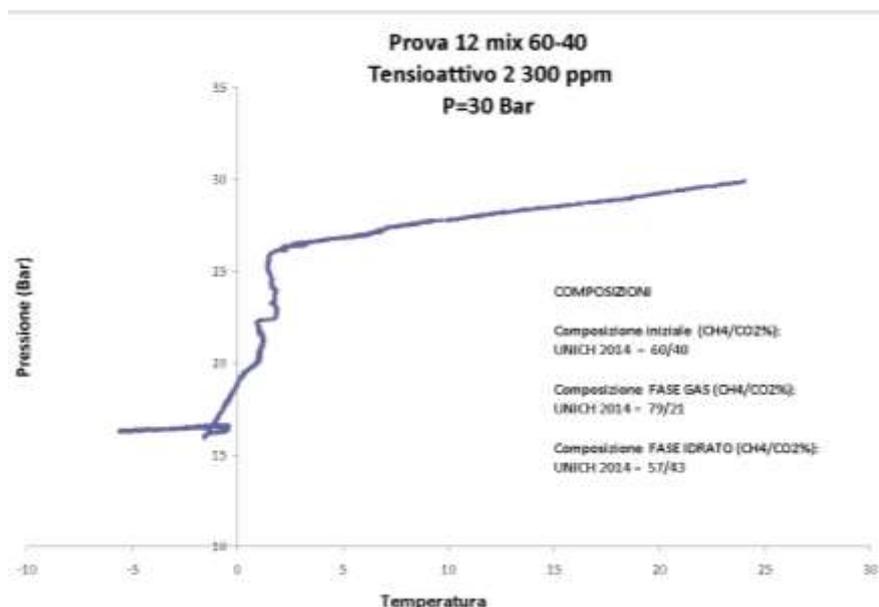


Figura 49 Profilo P/T per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 a 30 bar con promotore Tensioattivo2 a 300ppm

La Figura 48 riporta i risultati di formazione e separazione ottenuti con Tensioattivo 1. Dal grafico, si osserva che la formazione di idrato avviene in maniera abbastanza agevole, ed in tempi piuttosto ridotti (come evidenziato dai profili cinetici; dati non mostrati), anche se si è utilizzata una pressione di appena 30 bar. Osservando poi i dati di separazione della fase gassosa rimanente dopo la formazione di idrato, si evince che l'entità della separazione di CO₂ da CH₄ rimane pressoché invariata (circa 80/20 CH₄/CO₂) rispetto alle prove eseguite a pressioni ben più alte.

Analogamente agli esperimenti precedenti, la formazione di idrato misto a 30 bar è stata eseguita anche in presenza di tensioattivo T2 come promotore alla concentrazione di 300 ppm (Figura 49). Anche in questo caso, la formazione di idrato procede speditamente con un tempo di induzione quasi nullo (dati cinetici non mostrati). L'analisi dei gas nella fase gassosa residua mostrano che viene conservata la capacità di separazione osservata in con pressioni e promotori differenti, nonostante la bassa pressione di partenza.

Si è infine analizzato il comportamento di promotore del tensioattivo T3 (Figura 50). A differenza di tutti gli altri promotori analizzati finora, questo tensioattivo ha la peculiarità di avere un controione cationico potenzialmente attivo in termini di strutturazione dell'acqua. È infatti noto dalla letteratura che cationi analoghi al nostro controione (Sali di ammonio quaternario e specie affini) sono in grado di formare con l'acqua strutture chiamate "semi-clatrati", aventi geometrie simili a quelle dei clatrati idrati classici. Dalla Figura 50 si osserva che la formazione dell'idrato inizia senza tempi di induzione, e ad una temperatura di circa 1,6-1,8 °C, cioè ancora prima di arrivare al setpoint (1 °C). Questo comportamento indica che il tensioattivo T3 è un eccellente candidato come promotore cinetico. I dati di analisi dei gas mostrano che la fase gassosa residua ha una composizione che non si discosta molto dal rapporto di circa 80/20 osservato in precedenza.

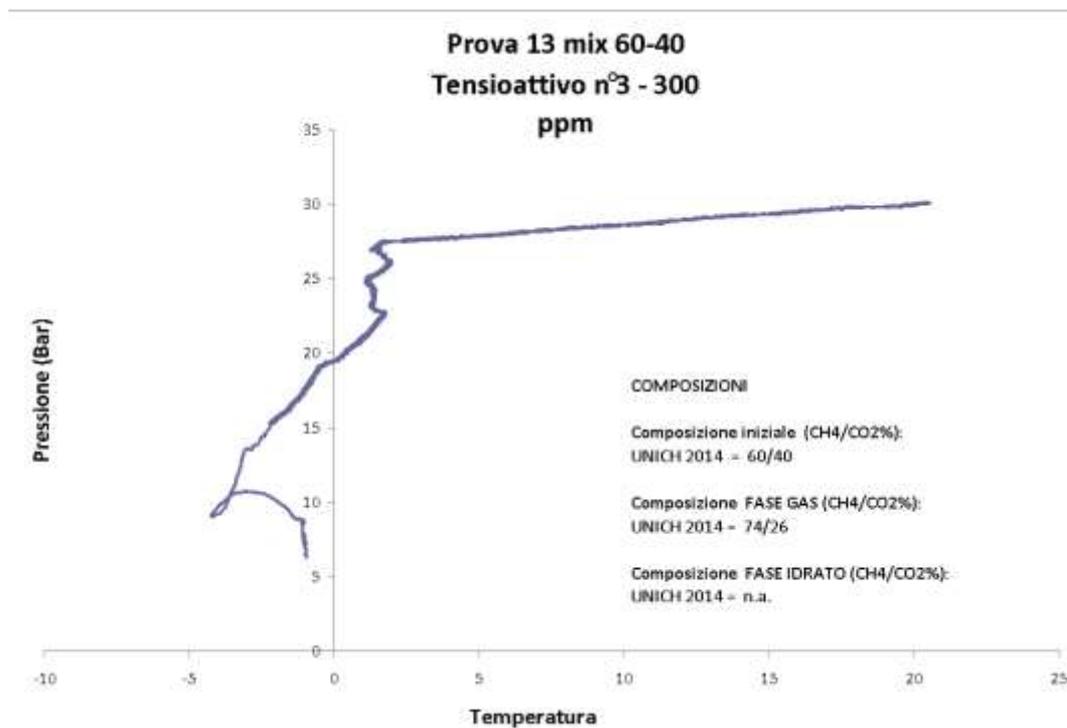


Figura 50 Profilo P/T per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 a 30 bar con promotore Tensioattivo3 a 300ppm

Data l'efficienza di promozione osservata, abbiamo ripetuto gli esperimenti suddetti riducendo la quantità di promotore T3 da 300 a 150 ppm, con i risultati riportati in Figura 51.

Sorprendentemente, abbiamo osservato un miglioramento delle proprietà di promozione. Infatti, la formazione di idrato inizia senza tempi di induzione, come nell'esperimento a 300 ppm, ma la temperatura di inizio della formazione è salita a circa 2 °C. Anche qui, l'analisi dei gas indica una separazione non molto differente dalle precedenti.

Data la ottima *performance* ottenuta con questo promotore, abbiamo valutato la interessante possibilità di ridurre ulteriormente la pressione di esercizio. Si sono quindi eseguite prove alla pressione di partenza di 25 bar con 150 ppm di promotore T3, con i risultati riportati nella seguente Figura 52.

Come previsto, partendo da 25 bar a 25 °C, si arriva in prossimità del set-point di temperatura (1 °C) con una pressione di circa 22 bar, che è molto vicina alla pressione della curva di equilibrio teorica per una miscela 60/40 di CH₄/CO₂ (19,7 bar). Ciò nonostante, si evidenzia una formazione di idrato non trascurabile, anche se meno "esplosiva" delle precedenti. I dati di analisi dei gas evidenziano ancora una buona capacità di separazione.

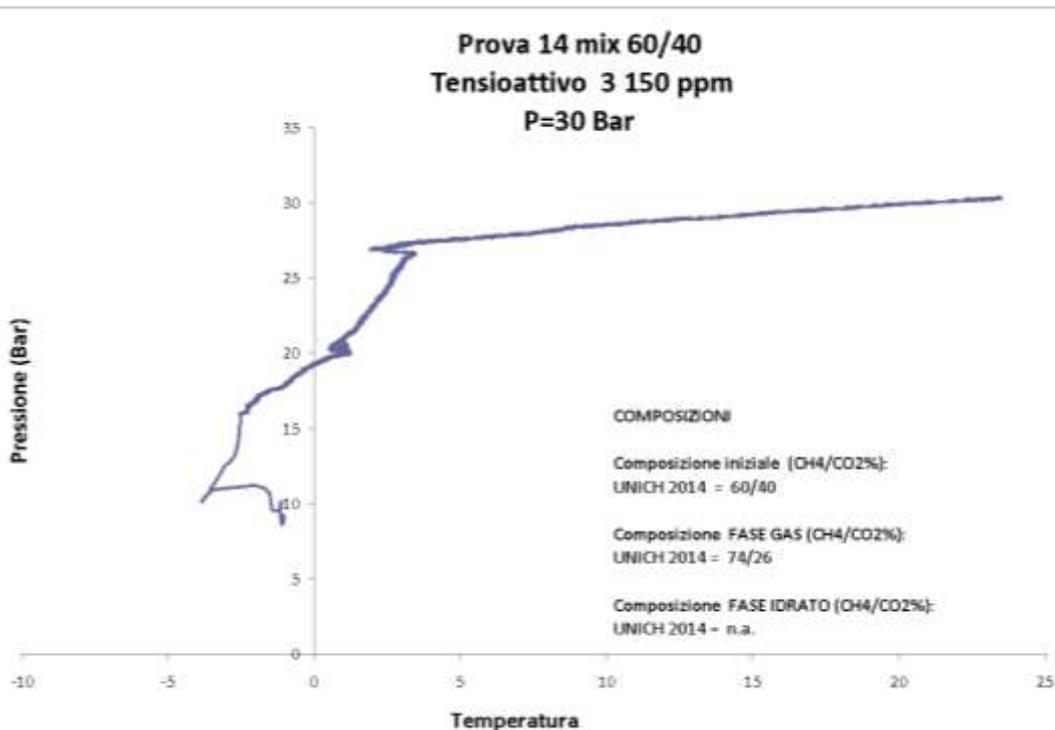


Figura 51 Profilo P/T per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 a 30 bar con promotore Tensioattivo3 a 150ppm

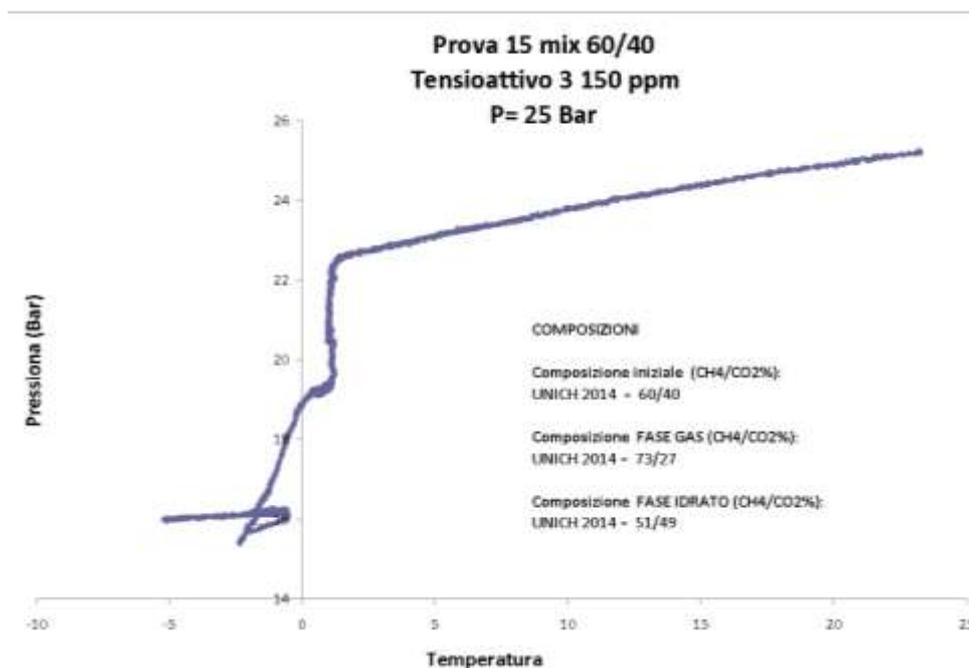


Figura 52 Profilo P/T per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 a 25 bar con promotore Tensioattivo3 a 150ppm

In conclusione, possiamo affermare che lo sforzo progettuale e di sintesi nella realizzazione di nuovi promotori ha dato risultati soddisfacenti. In particolare, il promotore T3 ha mostrato un eccellente effetto sulla cinetica di formazione, tale da poterne prevedere un ulteriore approfondimento ed eventuale utilizzo in una successiva fase pre-industriale.

2.1.4 Obiettivo 4 - Valutazione preliminare tecnica/economica del processo di Upgrading

Il processo proposto, alla luce dei dati raccolti nel corso del 2014, punta ad utilizzare la tecnologia dei gas idrati per effettuare una prima purificazione parziale, del biogas in modo da ottenere biometano con una composizione in CH_4/CO_2 pari al 80/20 (% v/v), l'eliminazione di tutto l' H_2S presente nel gas di partenza e la rimozione di gran parte dell'umidità grazie al prelievo del gas purificato ad una temperatura di 0 °C. Il gas così prodotto può essere agevolmente trattato con la tecnologia delle ammine in solvente organico, anch'essa in studio nel presente programma di ricerca PAR 2013, allo scopo di raggiungere i parametri di composizione del biometano per l'immissione in rete (circa 97% CH_4).

La tecnologia dei gas idrati permette l'utilizzo del biogas tal quale, in quanto insensibile all'umidità in esso presente ed alla presenza di H_2S , e ben si presta quindi ad una prima fase di purificazione del biogas per raggiungere una composizione più ricca in metano e povera di CO_2 , H_2S , acqua.

La tecnologia di purificazione basata sulle ammine, testata nel medesimo programma PAR 2014, soffre come noto della presenza di acqua e H_2S nel gas da trattare e funziona meglio con temperature, in fase di assorbimento, relativamente basse. Queste caratteristiche fanno del primo stadio di purificazione con Gas Idrati un'ottima preparazione per il successivo affinamento con ammine. Essendo inoltre il gas da trattare con ammine ormai relativamente povero di CO_2 , la sua purificazione a biometano risulta sicuramente più efficace e rapida rispetto al biogas tal quale.

In base ai dati raccolti nel presente anno di ricerche, Figura 53 e 54, è stato dimostrato che è possibile ottenere la formazione di idrato di biogas a pressioni molto basse. Nelle prove effettuate è stato possibile produrre idrato di biogas già ad una pressione totale di soli 20 Bar.

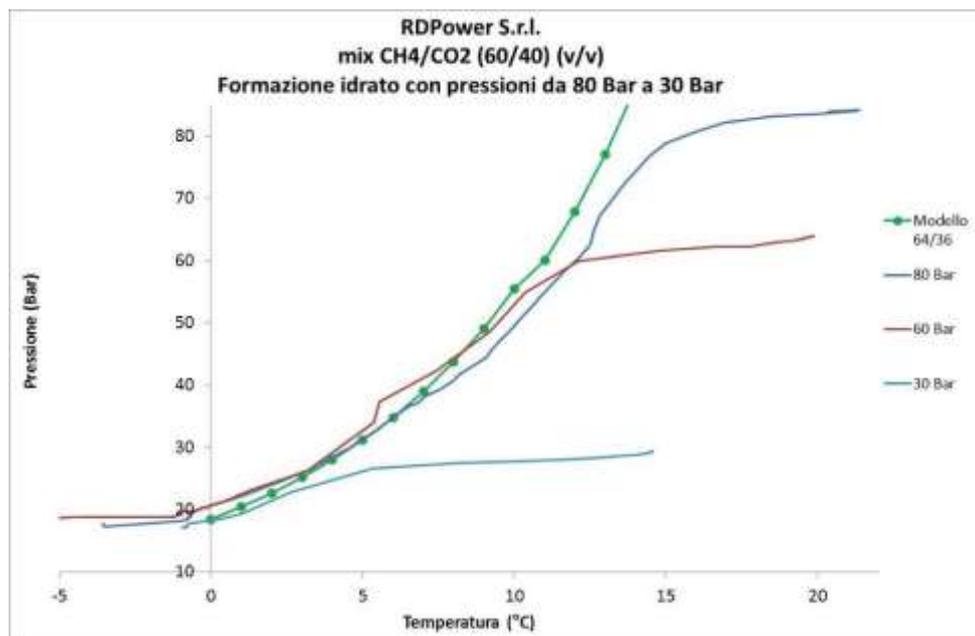


Figura 53. Curve di equilibrio P/T per la miscela CH_4/CO_2 - 60/40 (v/v)

Prendendo quindi in considerazione una cautelativa pressione iniziale del biogas pari a 40 Bar, risulta che la frazione di biogas che è possibile purificare ad una composizione di CH_4/CO_2 di 80/20 è pari al 50% circa del gas di partenza.

2.1.4.1 Reattore Idrato

In base ai dati raccolti nella presente annualità, la formazione di gas idrato della miscela CH₄/CO₂ 60/40 alla temperatura di 1 °C, partendo da 40 Bar di pressione complessiva, porta alla formazione di una fase gas alla pressione di circa 20 Bar con una composizione CH₄/CO₂ pari a 80/20. Il seguente grafico di esempio evidenzia tale processo.

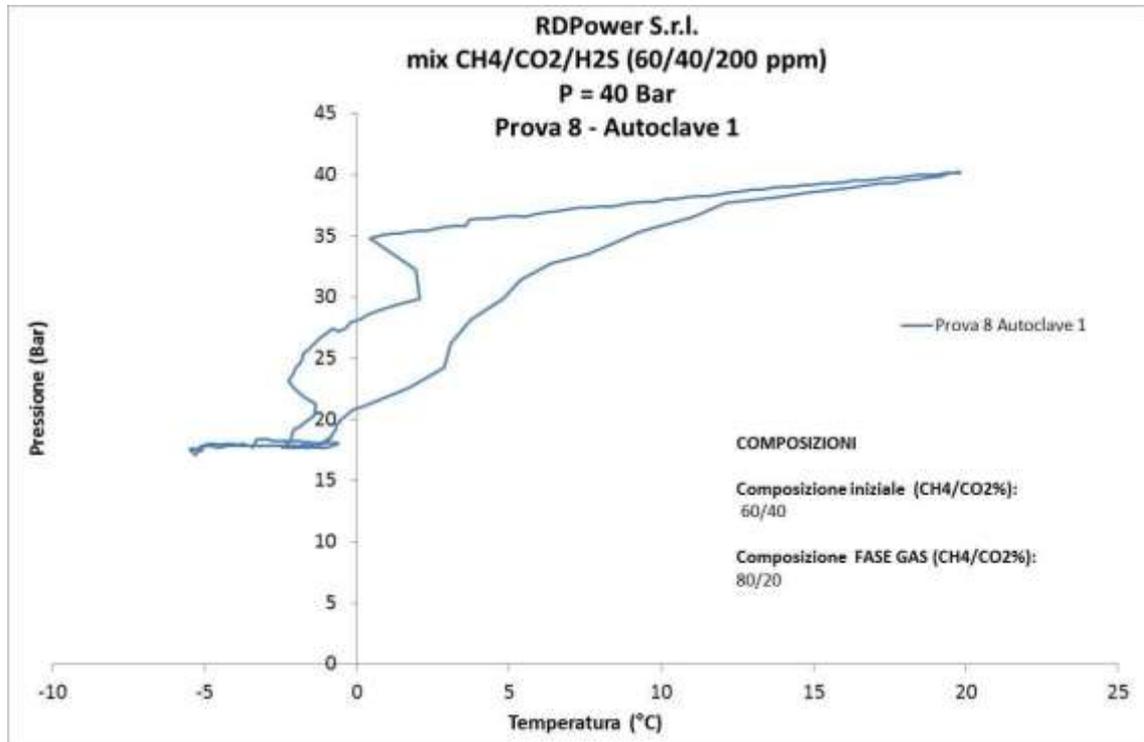


Figura 56. Equilibrio P/T per il biogas con composizione CH₄/CO₂ pari a 60/40 (v/v) e pressione di partenza pari a 40 Bar

Il processo ipotizzato dunque prevede la compressione del biogas da pressione ambiente a 40 bar ed il raffreddamento del biogas dai 35 °C in uscita dal digestore alla temperatura di 1 °C, necessaria alla formazione dell'idrato. Contemporaneamente l'acqua necessaria alla formazione dell'idrato deve essere raffreddata dalla temperatura di partenza del reattore di 15 °C ad 1 °C. Il lavoro elettrico e frigorifero necessario a tale fase, espresso in kWh/Nm³ di biogas è riportato nella Tabella 5.

Tabella 5. Costi energetici di formazione dell'idrato

Pressione di lavoro 40 BAR			
		kWh/kg di biogas Potenza Elettrica	kWh/kg di biogas Potenza Frigorifera
Compressione biogas 1 --> 40 Bar	Ideale	0.131	-
	Reale (e=0.8)	0.164	-
Raffreddamento biogas 35 °C --> 1 °C	Ideale	-	0.012
	Reale (e=0.8)	-	0.016
Raffreddamento acqua da 15 °C --> 1 °C	Ideale	-	0.124
	Reale (e=0.8)	-	0.155
Formazione Idrato ad 1 °C, asportazione del calore latente	Ideale	-	0.200
	Reale (e=0.8)	-	0.250
Miscelazione del reattore, pompaggio acqua, ecc	(5 % totale termico)	0.021	-
TOTALE per kg biogas		0.185	0.421
Densità biogas a 15 °C		1.156	1.156
TOTALE per Nm3 biogas		kWh/Nm3	kWh/Nm3
		0.214	0.487

- Il calore latente di formazione dell'idrato, indicato nella Tabella 5 è stato calcolato come media pesata del calore latente di formazione dell'idrato di Metano (54 kJ/mol) e quello della CO₂ (73 kJ/mol). Tale calore ammonta a 0,640 kWh/kg. Tuttavia considerando la possibilità di utilizzare due reattori uguali funzionanti in modalità alternata, tale calore può essere asportato mediante pompa di calore e ceduto all'altro reattore, che è in fase di dissociazione. La pompa di calore, cedendo calore al 2° reattore che si trova per buona parte del tempo a solo 1 °C presenta una elevata efficienza di funzionamento e ci permette di stimare una potenza frigorifera pari a solo il 30% del valore sopra calcolato. Il valore considerato quindi è pari a 0,2 kWh/kg.
- In base ai dati di letteratura il quantitativo stechiometrico di acqua necessario alla formazione dell'idrato è pari a 3,8 kg/kg di biogas. Nei dati della tabella è stato considerato un quantitativo di acqua pari a 2 volte tale valore. L'energia frigorifera per il raffreddamento di questa quantità di acqua risulta dunque pari a 0,124 kWh/kg di biogas. L'aver considerato un quantitativo di acqua superiore allo stechiometrico, non implica però un aumento dell'energia frigorifera necessaria alla eliminazione del calore di formazione dell'idrato (0,2 kWh/kg), questo perché una volta formato tutto l'idrato, l'acqua in eccesso rimane in fase liquida alla temperatura di 1 °C.
- I costi elettrici di miscelazione e pompaggio acqua nel reattore sono stati stimati pari al 5% dell'energia frigorifera necessaria al funzionamento del sistema.
- Il gas intrappolato nella fase idrato viene rilasciato a pressione atmosferica per alimentare il sistema CCHP, la dissociazione dell'idrato a pressione ambiente ed il successivo riscaldamento dell'acqua di nuovo a 15 °C determina il rilascio completo della CO₂ dissociata nell'acqua ed il ripristino delle condizioni iniziali del ciclo.

Prendendo a riferimento un impianto di digestione anaerobica in grado di produrre un volume di biogas tale da alimentare un cogeneratore con potenza elettrica pari a 1 MWe, i dati sopra mostrati portano alle seguenti considerazioni:

Un impianto da 1 MWe produce circa 266 kg/h di biogas, che corrispondono a circa 230 Nm³/h. Tale volume, compresso alla pressione di 40 Bar è pari a circa 6,7 m³. Come detto in precedenza, i dati di letteratura indicano che, per la formazione stechiometrica dell'idrato, servono 3,8 kg di acqua per ogni kg di biogas. Considerando sempre un quantitativo di acqua maggiore e pari a 2 volte lo stechiometrico, servirebbero dunque 266 x 3,8 x 2 = 2000 litri di acqua, il rapporto acqua gas teorico (m³/m³) quindi è 6,7/2 = 3,35.

Tali dati sono stati validati nel corso del presente PAR effettuando prove di laboratorio a 40 Bar e con un rapporto volumetrico gas/acqua nel reattore pari a 180/50 (ml/ml) = 3,6. Di seguito mostriamo la prova effettuata:

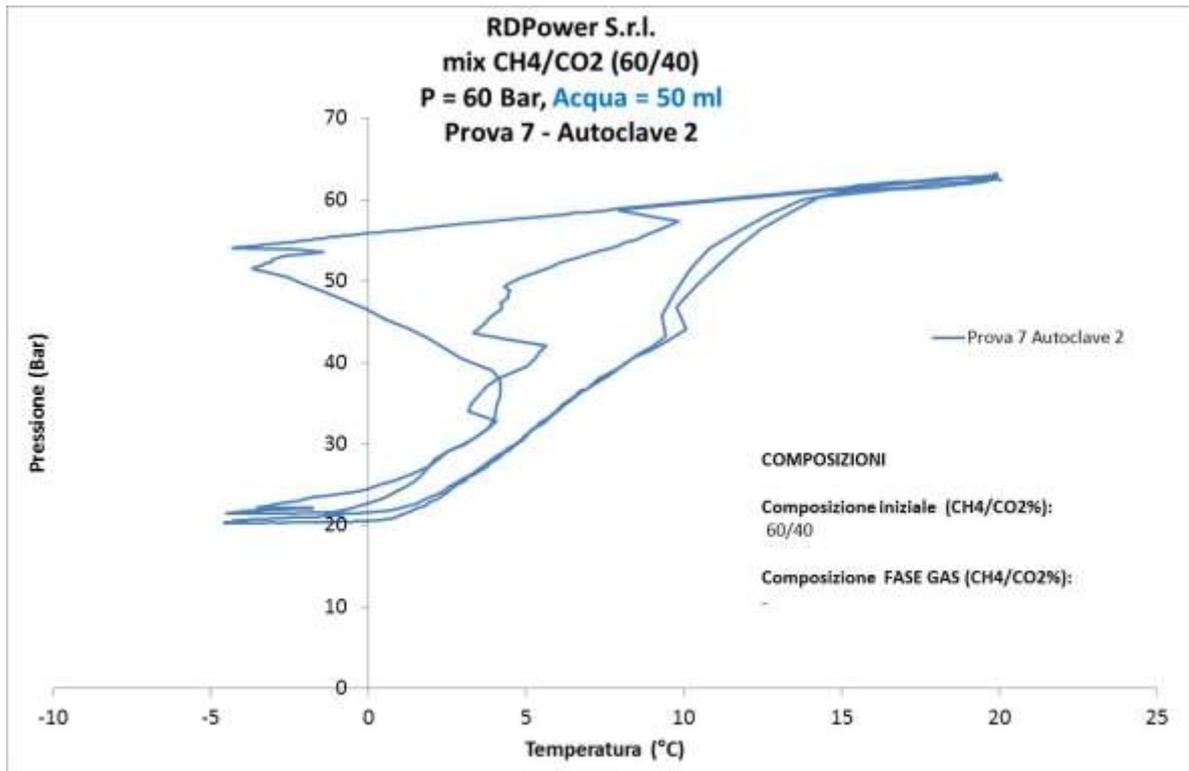


Figura 57.

Tornando all'esempio della taglia di un impianto di produzione di biogas da 230 Nm³/h, sarebbe dunque necessario un reattore con un volume utile pari a 8,7 m³ in grado di lavorare alla pressione di 40 Bar. Per praticità ed economicità costruttiva sarebbe utile frazionare tale reattore in 3-4 reattori più piccoli. Come detto in precedenza servirebbero inoltre due reattori con tali caratteristiche operanti in modalità alternata, in modo tale che durante la formazione di uno venga effettuata la dissociazione dell'altro. Nel complesso dunque sarebbero necessari 8 reattori da 2 m³ ciascuno.

2.1.4.2 Sistema di trigenerazione CCHP

Per il funzionamento dell'intero sistema di purificazione del biogas è necessario disporre di energia elettrica, di un sistema frigorifero e di calore. Questo può essere ottenuto utilizzando un sistema CCHP adattato per l'utilizzo di gas poveri di metano, come quelli utilizzati per il biogas da discarica. Considerando un potere calorifico del metano puro pari a 9,97 kWh/Nm³, il gas proveniente dalla dissociazione della fase idrato, che come precedentemente detto presenta una composizione CH₄/CO₂ pari a 40/60, presenterà un potere calorifico inferiore pari a 3,98 kWh/Nm³.

Come spiegato in precedenza, per ciascun Nm³ di biogas entrato nel sistema di purificazione verrà prodotto 1/2 Nm³ di biogas "impoverito" di metano da inviare al sistema CCHP. L'energia a disposizione del CCHP sarà dunque 1,99 kWh per ciascun Nm³ di biogas da trattare.

In base a dati tecnici reperiti da produttori di sistemi di trigenerazione, risulta possibile convertire tale energia in elettrica, termica, frigorifera in parti uguali e con un'efficienza complessiva del 80%; in tabella 6 riportiamo tali dati.

Tabella 6 - Caratteristiche CCHP

Caratteristiche CCHP		
		kWh/Nm ³
Potere calorifico metano puro		9.970
Potere calorifico biogas impoverito (40 % CH ₄)		3.988
CCHP	Potenza Elettrica (0.26)	1.037
	Potenza Frigorifera (0.26)	1.037
	Potenza Termica (0.26)	1.037
Considerando 1/2 m ³		
CCHP	Potenza Elettrica (0.26)	0.518
	Potenza Frigorifera (0.26)	0.518
	Potenza Termica (0.26)	0.518

La capacità frigorifera del CCHP risulta superiore al fabbisogno di freddo del reattore 0,518 kWh/Nm³ di biogas trattato contro i 0,487 kWh/Nm³ richiesti. Lo stesso dicasi per l'energia elettrica che risulta pari a 0,518 kWh/Nm³ biogas trattato contro i 0,214 kWh/Nm³ richiesti per il funzionamento del reattore.

Il calore a 80-90 °C prodotto dal CCHP, pari a 0,518 kWh/Nm³ di biogas trattato servirà infine al funzionamento del digestore. Di seguito riportiamo una stima dei costi impiantistici:

Tabella 7 - Ipotesi costo impianto

	Numero	Costo (€)	Totale (€)
Reattori con sistema di agitazione a 40 Bar	8	30000	240000
Compressore	1	130000	130000
Trigeneratore	1	200000	200000
Sistema assorbimento	4	15000	60000
Piping	1	40000	40000
Pompaggio	1	30000	30000
Sensoristica	1	20000	20000
Controllo e Automazione	1	15000	15000
Sicurezza Passiva e Attiva	1	20000	20000
Cablaggi	1	10000	10000
		TOT	765000

3 Conclusioni

I risultati ottenuti dalle attività di ricerca svolte nell'ambito del presente progetto hanno dato origine ad importanti risultati che dimostrano come vi siano concreti elementi per definire la fattibilità di un processo di upgrading di biogas basato sulla formazione di gas idrati. Nella attività di ricerca del PAR 2012, RdS 2013/264 e RdS 2013/181¹⁹, si era completata una fase di "proof of concept" per il processo di upgrading mediante idrati, con le attività del presente si è proseguiti analizzato dettagliatamente numerosi aspetti tecnici relativi alla fattibilità del processo, definendo e raccogliendo numerosi dati ed elementi importanti per il "conceptual design" di un impianto che implementi il processo di upgrading del biogas mediante idrati. I risultati delle attività del PAR 2012 avevano dimostrato che mediante formazione di idrati, da una miscela simulate il biogas composta da CH₄ e CO₂ nel rapporto di CH₄/CO₂ 60/40 si otteneva un rapporto CH₄/CO₂ 80/20 con un solo stadio di formazione. Vi erano tuttavia alcuni elementi che rendevano critica l'industrializzazione:

- La pressione di partenza necessaria ad indurre la formazione era di 80 bar
- Il sistema mostrava una forte inibizione cinetica con sottoraffreddamenti dell'ordine dei 12-15°C rispetto alle temperature teoriche di formazione.
- La miscela CH₄/CO₂ studiata non teneva conto del potenziale effetto dell'H₂S presente nel Biogas sulla cinetica di formazione di idrati.
- La riproducibilità degli esperimenti risultava critica data la natura stocastica del processo di cristallizzazione dell'idrato.
- Non vi era certezza che i risultati ottenuti con una specifica apparecchiatura fossero riproducibili su altre apparecchiature e scalabili industrialmente.

Le attività sperimentali del PAR 2013 hanno approfondito gli aspetti di cui sopra con interessanti risultati che gettano le basi per una analisi dettagliata di industrializzabilità del processo.

In linea con l'Obiettivo 1, grazie alle apparecchiature in dotazione al Dipartimento di Farmacia dell'Università di Chieti, sono stati validati i dati ottenuti da RDPower nel PAR 2012. I risultati ottenuti Dipartimento di Farmacia dell'Università di Chieti sono in perfetto accordo con quelli precedentemente ottenuti da RDPower sia da un punto di vista cinetico che termodinamico. Questo nonostante le apparecchiature del Dipartimento di Farmacia dell'Università di Chieti fossero diverse da quelle di RDPower per dimensione e natura delle superfici di contatto.

Secondo l'Obiettivo 2 è stata analizzato approfonditamente l'effetto della presenza di H₂S nel biogas sulla cinetica di formazione dell'idrato. Secondo i risultati ottenuti l'H₂S agisce come promotore cinetico della formazione di idrati anche a concentrazioni basse come 200 ppm tipiche di un biogas. Grazie alla presenza di H₂S si è riusciti ad indurre la formazione anche a pressioni di 20 bar, nettamente inferiori a quelle di 80 bar del PAR 2012.

Nelle attività dell'Obiettivo 3 si sono effettuati una serie di esperimenti mirati a promuovere la formazione di idrato dalla miscela CH₄/CO₂ agendo sul miglioramento dell'efficienza di agitazione, sullo sviluppo di nuovi promotori anfili e sulla presenza di particolato in acqua. In numerosi esperimenti effettuati hanno evidenziato come sia possibile abbassare la pressione e innalzare la temperatura di formazione. I test hanno dimostrato che si riesce che con una combinazione di più agenti promotori è possibile indurre la formazione di idrato anche a 20 bar e 2 °C.

Il risultato di aver ridotto la pressione di formazione da 80 bar a 20 bar non è solo molto importante ai fini dell'industrializzazione del processo per ovvi motivi relativi ai costi delle apparecchiature in pressione. Tuttavia si è osservato che riducendo di molto la pressione, sotto i 30 bar, la capacità di separazione del processo tende a diminuire, seppur di poco. Pertanto sulla base dei risultati ottenuti in questo lavoro si ritiene che la pressione di ideale di lavoro possa essere di 40 bar.

Ridurre la pressione di lavoro del processo non è importante solo ai fini dei costi impiantistici ma ancor più importante ai fini della resa dello stesso. Infatti passare da 80 a 40 bar significa anche ridurre la quantità di gas nel reattore della metà, tenendo conto che la pressione di fine formazione si conserva pressoché costante a 20 bar, di conseguenza si raddoppia il rapporto gas arricchito/gas impoverito. Ciò si traduce in un raddoppio dell'efficienza del processo.

Sulla base dei risultati ottenuti possiamo concludere che le condizioni operative ottimali sono le seguenti:

- Pressione di lavoro 40 bar,
- Temperatura di lavoro da 15 °C a 1 °C
- Agitazione efficiente a 3000 rpm
- Utilizzo di acqua di rete o di falda
- Utilizzo di biogas NON desolfurato
- Utilizzo di promotori anfifili specifici a basso dosaggio.

Sulla base di questi elementi è stata sviluppata una progettazione concettuale per un impianto che implementi il processo di upgrading del biogas mediante formazione di gas idrati.

I risultati hanno dimostrato che il fabbisogno energetico elettrico del processo risulterebbe di circa 0,214 kWh/Nm³ di biogas mentre quello termico, in termini di potenza frigorifera risulterebbe di 0,487 kWh/Nm³ di biogas. I fabbisogni energetici, sia elettrico che di potenza frigorifera potrebbero essere ampiamente soddisfatti alimentando un sistema di trigenerazione con il gas impoverito in CH₄ risultante dalla dissociazione della fase idrato.

In conclusione i risultati derivati dalle attività del PAR 2013 hanno dimostrato che il processo di upgrading del biogas mediante formazione di gas idrati risulta fattibile e vi sono elementi chiari per cui l'industrializzazione del processo risulterebbe facilmente praticabile. La resa di purificazione del processo è soddisfacente e i costi energetici dello stesso possono essere coperti mediante opportuno recupero energetico del gas impoverito risultate.

Ulteriori miglioramenti al processo possono essere ottenuti con ulteriori attività sperimentali mirate a:

- Aumentare la conversione di acqua in idrato durante la formazione al fine di ridurre ulteriormente la pressione di fine formazione e di conseguenza aumentare sensibilmente la resa.
- Migliorare la reologia della fase idrato, tentare di ottenere una fase idrato semisolido che permetta una migliore trasferimento di massa tra gas e idrato con conseguente aumento della resa.
- Diminuire ulteriormente le pressioni di lavoro
- Aumentare ulteriormente le temperature di lavoro
- Diminuire il rapporto acqua/gas
- Aumentare il rapporto gas arricchito/gas impoverito.

4 Abbreviazioni ed acronimi

QSAR	Quantitative Structure-Activity Relationships
PTFE	Politetrafluoroetilene
IR	Infrarosso
SDS	Sodio dodecilsolfato
EU-OSHA	EU Agency for Occupational Safety and Health Administration
sub	valore di sotto-raffreddamento
T _f	Temperatura di inizio formazione
P _f	Pressione di inizio formazione
T _{teo}	Temperatura teorica di formazione
HWD	Hot Wire Detector
rpm	giri al minuto
ppm	parti per milione
c.m.c., cmc	concentrazione micellare critica
CCHP	Combined Cooling, Heating and Power generation
MWe	Megawatt elettrico

5 Riferimenti bibliografici

- ¹ P. Di Profio, et al., Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates, Edinburgh, Scotland (UK), 2011.
- ² 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>
- ³ E. Dendy Sloan Jr. "Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition". CRC Press 2007
- ⁴ 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
- ⁵ M. Golombok et al. "Resolving CO₂ and methane hydrate formation kinetics." Environ Chem Lett (2009) 7:325–330
- ⁶ T. Uchida et al. "Kinetics and Stability of CH₄-CO₂ Mixed Gas Hydrates during Formation and Long-Term Storage" ChemPhysChem 2005, 6, 646 – 654
- ⁷ 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
- ⁸ Arca S., et al. "Biomethane by Biogas Upgrading with Gas Hydrates", Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates, Beijing, China, 2014
- ⁹ 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
- ¹⁰ 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; P. Di Profio, et al., International J. Hydrogen Energy 34 (2009) 9173-9180.
- ¹¹ P. Di Profio, et al., 2005, "Surfactant promoting effects on clathrate hydrate formation: Are micelles really involved?" Chem. Eng. Sci., 60, pp. 4141-4145, P. Di Profio, et al., "Novel nanostructured media for gas storage and transport: clathrate hydrates of methane and hydrogen", J. Fuel Cell Sci. & Tech., February 2007, vol. 4, pp. 49-55.
- ¹² Arca S., D'Alessandro E. "Sviluppo del processo di produzione di biometano da biogas mediante formazione di gas idrati" Elaborato Tecnico Primo Stadio Avanzamento Lavori - RDPower s.r.l.
- ¹³ Arca S., D'Alessandro E. "Sviluppo del processo di produzione di biometano da biogas mediante formazione di gas idrati" Elaborato Tecnico Conclusione Lavori - RDPower s.r.l.
- ¹⁴ P. Di Profio, et al., "Novel low-concentration amphiphilic inhibitors and their application to flow assurance", Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2011.
- ¹⁵ C. Tanford, "The Hydrophobic Effect" , 2nd Ed. Wiley-Interscience, New York, 1980
- ¹⁶ Fendler J.H., Fendler E.J., Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems, ed. Academic Press, New York, 47, 1975
- ¹⁷ Bunton C.A., Savelli G., Adv. Phys. Org. Chem., 22, 213, 1986
- ¹⁸ Arca S., Novel Methods for Clathrate Hydrate Conditioning, PhD Thesis, Università di Perugia, 2007
- ¹⁹ Arca S., D'Alessandro E. "Studio della separazione dei gas componenti il biogas mediante formazione di idrati misti metano/CO₂". http://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/biomasse/2012/rds-2013-264.pdf

Breve Curriculum del Gruppo di Ricerca

Responsabile della ricerca, Dr. Pietro Di Profio

Nel corso della sua carriera scientifica, il Dr. Di Profio ha sviluppato competenze attinenti ai sistemi supramolecolari in genere, perfezionando conoscenze di *sintesi organica*, *spettrometrie*, *tensiometria*, *conduttimetria*, *Laser Light Scattering*, ecc. Quest'ultima tecnica è stata approfondita durante il periodo di *visiting researcher* presso l'*Università di California* a Santa Barbara (1992), lavorando nel laboratorio del prof. *Clifford A. Bunton* e del prof. *David F. Nicoli*, docente di fisica della *UCSB* e presidente della *Particle Sizing Systems, Inc.* (Santa Barbara, CA). Questa collaborazione ha permesso di approfondire la conoscenza delle tecniche di *light scattering*, degli approcci teorici al trattamento stocastico delle funzioni di autocorrelazione (*analisi dei cumulanti*, *inversione di trasformata di Laplace*, ecc.), e delle teorie e modelli utilizzati per lo studio di sistemi supramolecolari mediante *light scattering* (*DLVO*, *HNC*, ecc.).

Altre competenze sviluppate includono la preparazione e caratterizzazione di specie micellari (sia in ambiente acquoso che in solventi organici) formate da tensioattivi aventi svariate caratteristiche, la loro interazione con varie *proteine* di interesse biologico, e con altre macromolecole biologiche come gli acidi nucleici (DNA, RNA, ecc.) in vista di un possibile utilizzo di tali sistemi complessi nei campi della trasfezione cellulare e della terapia genica.

Dal 2003 è stata avviata una linea di ricerca riguardante i *clatrati idrati di gas*, e gli effetti di varie molecole organiche (tensioattivi, polimeri, ecc.) sulla loro formazione. I gas idrati sono macroscopicamente simili a ghiaccio o neve. Dal punto di vista chimico, si tratta di composti supramolecolari formati da acqua e piccole molecole, generalmente gassose (metano, anidride carbonica, idrogeno, ecc.) in cui le molecole d'acqua formano gabbie poliedriche al cui interno vengono ospitate le molecole di gas. I gas idrati rivestono numerosi aspetti d'importanza, non ultima la possibilità di immagazzinare e trasportare gas d'importanza strategica (idrogeno, metano, anidride carbonica) in forma di ghiaccio d'idrato, che è molto più sicuro ed economico delle tecnologie di compressione e liquefazione.

RASSEGNA SINTETICA DELLE PRINCIPALI TEMATICHE E DEI RISULTATI DELLA RICERCA

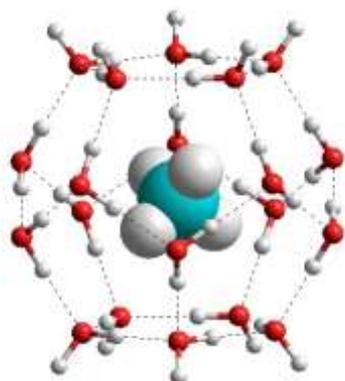
Il lavoro di ricerca degli ultimi anni si è articolato secondo i seguenti punti:

- a. Progettazione e sintesi di molecole anfifile che danno luogo ad organizzazione supramolecolare, e successiva caratterizzazione morfologica e funzionale.
- b. Studio delle proprietà catalitiche di tali sistemi supramolecolari su reazioni organiche modello in acqua e in solvente organico.
- c. Studio delle interazioni dei sistemi supramolecolari con macromolecole biologiche (proteine e acidi nucleici).
- d. Studio delle potenziali applicazioni di tali molecole anfifile nel campo della decontaminazione da metalli pesanti.
- e. Sviluppo e applicazioni di sistemi anfifili e liquidi ionici nel campo delle celle a combustibile.
- f. Sviluppo e applicazioni di sistemi anfifili nel condizionamento dei gas idrati.**

Per brevità si omettono i punti da a ad e lasciando una breve descrizione dell'attività svolta nel settore dei gas idrati

f. Gas idrati

Come accennato sopra, i gas idrati rivestono numerosi aspetti d'interesse applicativo, oltre ad essere sistemi supramolecolari ancora poco conosciuti, nonostante la relativa semplicità delle componenti molecolari che li formano. Macroscopicamente simili a ghiaccio o neve, dal punto di vista chimico si tratta di composti supramolecolari formati da acqua e piccole molecole, generalmente gassose (metano, anidride carbonica, idrogeno, ecc.) in cui le molecole d'acqua formano gabbie poliedriche al cui interno vengono ospitate le molecole di gas:



Schema di una gabbia dodecaedrica a facce pentagonali (5^{12}) costituente l'unità base di un clatrato idrato. All'interno è schematizzata una molecola di metano.

Si possono riassumere i vari aspetti d'interesse dei clatrati idrati come segue:

(1) *Flow assurance in oleodotti e gasdotti*: gli idrati di metano tendono ad intasare, fino a bloccarli, i lumi delle condotte di gas e petrolio, in particolare nelle regioni superficiali fredde o in ambienti sottomarini. In quelle condizioni, il gas umido presente all'interno della condotta tende a formare ghiaccio d'idrato che si accumula e finisce per bloccare completamente il flusso di materiale (gas o petrolio). Gli interventi di ripristino di tubature così bloccate sono estremamente onerosi e rischiosi, e le compagnie petrolifere utilizzano in genere enormi quantità di metanolo o glicoli per inibirne la formazione. Un aspetto della mia ricerca sugli idrati riguarda lo sviluppo di nuove molecole organiche capaci di fungere da inibitori a bassa concentrazione (1-50 ppm). I risultati sperimentali sono stati incoraggianti, con l'individuazione di alcune molecole tensidiche aventi eccezionali proprietà inibitorie sulla nucleazione di idrati di metano.

(2) *Sfruttamento dei giacimenti di idrati di gas naturale*: la quantità di metano presente in forma di idrato in giacimenti naturali sottomarini è pari a circa sei volte la quantità stimata di carbonio fossile in forma di petrolio e gas naturale combinati. Non esistono ancora tecnologie e processi adeguati per lo sfruttamento di tali giacimenti, ma a tal fine sono in corso numerose ricerche, da parte sia di compagnie petrolifere che di gruppi accademici. Un problema fondamentale di questo aspetto è la capacità di stabilire in tempo reale e con la massima precisione la stabilità del fondale di idrato in cui si effettua la perforazione. A questo fine, insieme a S. Arca di RDPower, abbiamo progettato e realizzato (WO/2007/122647) una speciale apparecchiatura che consente, tra le altre misure possibili, di effettuare tali prove di caratterizzazione *in situ* su navi di trivellazione, evitando così la spedizione di campioni labili di idrato in sedimento a laboratori di ricerca su terraferma.

(3) *Stoccaggio, trasporto e purificazione di gas*: produrre e trasportare gas in forma liquefatta è costoso, rischioso, e sempre meno accettato dalla popolazione generale (v. gassificatori). Un modo alternativo sarebbe quello di stoccare e trasportare gas (metano, idrogeno, ecc.) in forma di idrato, che secondo alcuni studi fornirebbe vantaggi economici, di sicurezza, e ambientali. Per poter immagazzinare metano o idrogeno in idrati, è però necessario superare due ordini di problemi: (i) la relativa inerzia cinetica di formazione; e (ii) le condizioni di pressione e temperatura in cui è possibile effettuare lo stoccaggio. Si è dimostrato che la cinetica di formazione di idrati di metano può essere velocizzata di tre ordini di grandezza tramite l'utilizzo di appropriate molecole anfifile, e un nostro studio fondamentale ha dimostrato che l'effetto dei tensioattivi è strettamente collegato alla struttura molecolare, e non alla formazione di aggregati micellari.

Un discorso a parte merita l'idrogeno. L'idrato di idrogeno è stato scoperto nel 1999, ottenendolo a pressioni dell'ordine del kbar e/o temperature molto basse (70K). Nel 2003 si è scoperto che è possibile produrlo a pressioni molto più basse (100 bar) e temperature superiori ai 273K tramite l'aggiunta di molecole stabilizzanti (ad es., THF) che ne occupano le gabbie più grandi, stabilizzando l'intera struttura.

La ricerca sugli idrati di idrogeno si è focalizzata su due punti essenziali: (i) lo sviluppo di un processo per migliorare la produzione di H_2 idrato; e (ii) il disegno e la sintesi di molecole nuove capaci di abbassare la pressione/innalzare la temperatura di stabilità dell'idrato di H_2 . È stato realizzato un procedimento che permette la formazione di nanoparticelle di idrato, stabilizzate da molecole anfifile di nuova sintesi che consente di innalzare notevolmente il rapporto superficie/volume, e incrementare quindi la velocità di

formazione e la quantità di idrogeno intrappolato (EP07010346). È stato anche sviluppato un approccio chemiometrico basato su Volsurf, che permette di mettere in relazione i dati sperimentali di T, P e concentrazione di stabilizzante con descrittori molecolari opportuni..

Si è anche realizzato un prototipo di cella a combustibile PEM alimentata con idrogeno puro immagazzinato in idrato; quest'ultimo, a sua volta, è contenuto in una bottiglia di normale plastica per alimenti, pur contenendo una quantità di idrogeno pari a quella di una bomboletta a 100 bar dello stesso volume.

(4) Reattività chimica in fase clatrato:

Una delle vie per ridurre l'anidride carbonica antropogenica in atmosfera si basa sulla ricerca di metodi per la riduzione e conversione di molecole di CO₂ in combustibili. La tendenza attuale di queste ricerche si orienta verso reazioni catalitiche, reazioni organiche fotosintetiche, reazioni elettrochimiche, reazioni fotoelettrochimiche, e simili. Negli ultimi due anni, si è cercato approfondire la conoscenza riguardante la formazione di idrati di CO₂ sulla superficie di fotocatalizzatori microparticellari, e sulla possibilità di indurre una "fotosintesi" di specie combustibili (metanolo e metano) a partire da CO₂ utilizzando i fotocatalizzatori. Questa linea viene svolta secondo metodiche consolidate di formazione e dissociazione degli idrati di CO₂ con misurazione dei parametri sensibili (temperatura e pressione di formazione, tempi di formazione, quantità di gas intrappolato). Da calcoli energetici preliminari, si prevede che la tecnologia in oggetto può essere competitiva con le tecniche dello stato dell'arte (ad es., cattura con ammine) già ad una resa del 20%. Tali esperimenti di "fotosintesi" vengono condotti in un sistema sperimentale il cui reattore è costituito da una camera di reazione in acciaio resistente alla pressione e adeguatamente termostatabile, dotata di una finestra di quarzo ottico dello spessore di 5 cm. Reattore e finestra sono stati collaudati e certificati fino ad una pressione operativa di 70 atm.

Attività Didattica

Il Dr. Di Profio è docente di Metodi Fisici in Chimica Organica nel corso di studi di Chimica e Tecnologia Farmaceutica (CTF), e docente di Chimica Organica nel corso di studi di Medicina.

Pubblicazioni

Il Dr. Di Profio è autore di 47 articoli scientifici pubblicati su riviste internazionali, 2 brevetti europei, e 85 comunicazioni a congressi nazionali ed internazionali.

Dr. 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 Anioinici e Non-Ionici, Emulsioni W/O, O/W Nanoemulsioni.

2008, Assegno di ricerca per: STUDIO DELLE PROPRIETÀ DI MOLECOLE ANFIFILICHE DI NUOVA SINTESI E DELLE LORO NANOSTRUTTURE IN MEZZO ACQUOSO.

2009, Finanziamento Regione Umbria per studio della formazione di Gas Idrati per la miscela gassosa di Biogas.

2010 Finanziamento Regione Umbria per stage formativo all'estero su trattamenti di Ossidazione in Acqua Supercritica, Estrazioni in Fluidi Supercritici, Nanotecnologie basate su Fluidi Supercritici.

2011 Finanziamento Regione Umbria, per lo studio della purificazione di Biogas mediante formazione di Gas Idrati e produzione di Biometano.

Brevetti:

WO2007122647: APPARATUS FOR PREPARING AND STUDYING CLATHRATE HYDRATE, Apparecchiatura in pressione dedicata allo studio dell'effetto di tensioattivi sulla formazione di Gas Idrati. Permette di caratterizzare un tensioattivo in condizioni reali di formazione di Gas Idrati, alte pressioni e basse temperature.

EP07010346: METHOD FOR THE PRODUCTION OF BINARY CLATHRATE HYDRATES OF HYDROGEN. Processo che sfrutta le proprietà di Emulsioni W/O e Nanoemulsioni per incrementare la cinetica di formazione di Gas Idrati Binari che necessitano di un Co-Former. Ottimi risultati ottenuti nell'applicazione del processo alla formazione di Gas Idrati di Idrogeno.

EP2287118: PROCESS AND INSTALLATION FOR MAP PRECIPITATION AND HYDROGEN PRODUCTION. Processo e impianto per la decontaminazione di reflui inquinati da Ammonio trasformando lo in Idrogeno e relativo recupero energetico.

pubblicazioni su riviste scientifiche internazionali, 21 comunicazioni a congressi nazionali e internazionali.

Dr. 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.

Brevetti:

ITCH20070004 INDICATORE CROMATICO DI PRESENZA DI SOLVENTI ORGANICI LIQUIDI

Pubblicazioni: J. Mater. Chem., 2004,14,1910-1914; 2 comunicazioni a congressi nazionali e internazionali.