



Ricerca di Sistema elettrico

Upgrading del biogas mediante formazione di gas idrati: ottimizzazione e parametrizzazione del processo

P. Di Profio, V. Canale, S. Arca, E. D'Alessandro



RDPower

UPGRADING DEL BIOGAS MEDIANTE FORMAZIONE DI GAS IDRATI: OTTIMIZZAZIONE E PARAMETRIZZAZIONE DEL PROCESSO

Pietro Di Profio, Valentino Canale (Università degli Studi "G. d'Annunzio" di Chieti-Pescara)
Simone Arca, Emilio D'Alessandro (RDPower S.r.l.)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

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.....	7
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	9
2.1 DESCRIZIONE ANALITICA DELLE ATTIVITA' SPERIMENTALI E DEI RISULTATI OTTENUTI	11
2.1.1 <i>Obiettivo 1 – Repliche e validazioni a pressioni costanti e variabili dei dati ottenuti nel PAR 2013</i>	11
2.1.1.1 Materiali, metodi ed adeguamento attrezzature	11
2.1.1.2 Piano sperimentale	11
2.1.2 <i>Obiettivo 2 – Miglioramento del rapporto acqua/gas</i>	14
2.1.2.1 Materiali, metodi ed adeguamento attrezzature	14
2.1.2.2 Piano sperimentale	15
2.1.3 <i>Obiettivo 3 – Miglioramento della reologia della fase clatrato</i>	20
2.1.3.1 Materiali, metodi ed adeguamento attrezzature	20
2.1.3.2 Piano sperimentale	20
2.1.4 <i>Obiettivo 4 – Test su promotori naturali</i>	33
2.1.4.1 Materiali, metodi ed adeguamento attrezzature	33
2.1.4.2 Piano sperimentale	34
2.1.5 <i>Obiettivo 5 – Test di promotori/inibitori selettivi</i>	35
2.1.5.1 Materiali, metodi ed adeguamento attrezzature	35
2.1.5.2 Piano sperimentale	35
3 CONCLUSIONI.....	44

Sommario

In seguito 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 sono state eseguite attività di ricerca e sviluppo che sono descritte nel presente elaborato. In particolare si sono studiate 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 simili al 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 sono state effettuate hanno avuto 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., ENEA e il Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti. Infatti, l'Università di Chieti dispone di una apparecchiatura per lo studio dei gas idrati in grado di eseguire test complementari a quelli effettuati durante il PAR 2013. 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 5 obiettivi:

- Obiettivo 1 – Repliche e validazioni a pressioni costanti e variabili dei dati ottenuti nel PAR 2013.
- Obiettivo 2 – Miglioramento del rapporto acqua/gas.
- Obiettivo 3 – Miglioramento della reologia della fase clatrato.
- Obiettivo 4 – Test su promotori naturali.
- Obiettivo 5 – Test di promotori/inibitori selettivi.

Obiettivo 1 – Repliche e validazioni a pressioni costanti e variabili dei dati ottenuti nel PAR 2013

Presso i laboratori RDPower S.r.l sono stati effettuati vari test al fine di replicare e validare i dati ottenuti nella precedente attività di ricerca di cui al PAR 2013 RdS 133. La consueta miscela di gas con percentuali 60% CH₄ 40% CO₂ è stata ottenuta caricando i reattori con opportuni rapporti di pressioni e successivamente sono stati eseguiti test a pressioni variabili tra 40 bar e 80 bar e con volumi di soluzione crescenti da 40 mL a 100 mL.

I risultati ottenuti confermano i dati raccolti nelle precedenti attività di ricerca, sia in termini di cinetica che termodinamica del sistema.

Obiettivo 2 – Miglioramento del rapporto acqua/gas

Nella formazione di Idrati il rapporto acqua/gas è un parametro chiave per una valutazione preliminare di "industrializzabilità" del processo. Normalmente in laboratorio si opera in condizioni di forte eccesso di acqua per lo studio di idrati di gas. Questo accorgimento permette di ottenere un controllo reologico del sistema tale da raccogliere dati quanto più precisi e ripetibili. Inoltre in questo modo si minimizzano le problematiche dovute al problemi di trasferimento di massa dalla fase gas alla fase idrato. Tuttavia a livello industriale lavorare in forte eccesso di uno dei reagenti è tipicamente sconveniente sia per i costi di processo, energetici e di consumabili, sia per i costi impiantistici dovuti a volumi di reazione elevati. È importante pertanto ottimizzare il rapporto acqua/gas nel processo di formazione di idrati al fine di minimizzare le problematiche sopra riportate.

Nei laboratori della RDPower S.r.l. sono stati effettuati studi sperimentali per individuare il miglior rapporto acqua/gas, prendendo come parametri di accettabilità del processo:

1. la capacità di separazione, misurando la composizione finale del gas residuo con il metodo IR;

2. la quantità di gas trattato, misurando la pressione finale residua e quindi risalendo alla quantità di gas catturata in fase idrato.

Inoltre una campagna di esperimenti è stata eseguita alla pressione costante di 40 bar e con quantità di acqua crescenti da 10 a 90 mL, ossia esplorando un rapporto volumetrico V_{gas}/V_{sol} che va da 22,0 a 1,6 (teorico stechiometrico 3,35) ed un rapporto massico g sol/g gas che va da 1,0 a 13,6 (teorico stechiometrico 3,8).

In uno step successivo sono stati effettuati esperimenti mantenendo fissa la quantità di acqua a 40 mL e variando invece le pressioni, eseguendo test a 40 bar, 60 bar e 80 bar.

Infine un'ulteriore serie di test si è resa necessaria per investigare la migliore temperatura di fine formazione, con valori variabili tra $-2,0^{\circ}\text{C}$ a $+4,5^{\circ}\text{C}$.

In tutti questi casi la miscela di partenza era un 60/40 (CH_4/CO_2) ottenuto come descritto nell'obiettivo 1.

Obiettivo 3 – Miglioramento della reologia della fase clatrato

Al fine di migliorare la reologia del sistema idrato la RDPower S.r.l. si è impegnata a testare sistemi con emulsioni e "pseudo-emulsioni" costituite da SDS, con una concentrazione di 300 ppm, e olio vegetale, in particolare olio di semi di girasole. È stato scelto l'olio di semi di girasole in quanto ha un costo relativamente basso, una facile reperibilità, un basso impatto ambientale, e soprattutto un basso punto di congelamento che rende stabile l'emulsione anche a basse temperature.

In una prima serie di test sono state individuate le quantità migliori di olio per ottenere una emulsione sufficientemente stabile ed una crescita dell'idrato "slurry like" che permette quindi una agitazione ottimale ed un miglioramento dei fenomeni di trasferimento di massa correlati alla formazione di idrato. Inoltre si è osservato che l'uso di emulsioni come ipotizzato, pone rimedio alla formazione di schiuma durante la fase di dissociazione dell'idrato.

In una prima serie di test si è individuata la quantità migliore di olio partendo da 100 mL di soluzione in presenza di SDS a 300 ppm, e aggiungendo 5 mL, 10 mL e 15 mL di olio di semi. Una seconda serie è stata ottenuta utilizzando 50 mL di soluzione di SDS a 300 ppm, e aggiungendo 1 mL, 2 mL e 5 mL di olio di semi. I risultati migliori si sono ottenuti con la combinazione di 100 mL SDS 300 ppm con 5 mL di olio di semi.

Una volta individuata la combinazione migliore di soluzione/olio si è passati ad eseguire una serie di test che simulassero il più possibile le ipotetiche condizioni di processo in un impianto in scala industriale. In particolare anziché eseguire cicli di caricando ad una determinata pressione iniziale e variando poi la temperatura si sono eseguiti cicli a temperatura costante nella zona di stabilità della fase idrato, eseguendo cicli di caricamento/formazione/scaricamento/dissociazione a temperature costante. Il caricamento in pressione a temperatura di formazione è stato eseguito senza agitazione per evitare la formazione di idrato durante il caricamento. Per questa serie di test è stato impiegato il metodo di preparazione della miscela mediante l'uso del misuratore di flusso termomassico per ottenere in ogni autoclave l'esatta composizione iniziale 60/40 desiderata. Sono state utilizzate temperature comprese tra 0°C e 3°C per individuare la temperatura ottimale. I risultati hanno individuato la temperatura ottimale di 1°C per l'esecuzione del ciclo a T costante.

Una volta individuate le condizioni ottimali per simulare il processo industriale, si è passati ad implementare sulla apparecchiatura a disposizione di RDPower un algoritmo di controllo delle temperatura interna al reattore durante le fasi di formazione e dissociazione. Questo permette un più preciso controllo della temperatura di processo e soprattutto evita la formazione di ghiaccio durante la fase di dissociazione. Si sono quindi eseguiti ripetuti cicli di formazione e dissociazione alla temperatura costante di 1°C , e pressione di 40 bar partendo da una miscela realizzata in bombola con composizione 65% CH_4 e 35% CO_2 . I cicli sono stati ripetuti sempre utilizzando la miscela 100 mL SDS 300 ppm + 5 mL olio di semi. Numerosi cicli sono stati ripetuti a 40 bar fino a dissociazione completa e con dissociazione incompleta. Si sono anche testati cicli ripetitivi a 30 bar e 50 bar. Lo scopo della ripetizione dei cicli era quello di valutare se il sistema conservava la capacità di separazione anche dopo ripetuti cicli sia in dissociazione completa che incompleta.

Obiettivo 4 – Test su promotori naturali

Al fine di sperimentare promotori per la formazione di idrati il Dipartimento di Farmacia ha preso in esame prodotti naturali contenenti aminoacidi, proteine, polifenoli, saponine ecc., che siano economici ed ecosostenibili.

La promozione dell'idrato in fase di formazione è un parametro essenziale in quanto può diminuire i tempi di induzione, e quindi velocizzare i cicli di separazione dei gas a livello industriale minimizzando anche i costi dal punto di vista energetico.

Si è quindi proceduto alla individuazione di fonti vegetali da sottoporre a processi estrattivi e successivamente si sono testati prodotti di semisintesi ed aminoacidi.

Un buon risultato si è ottenuto con gli estratti di pompelmo. I composti restanti non hanno apportato grossi miglioramenti tranne per un leggero incremento da parte dell'acido aspartico.

Obiettivo 5 – Test di promotori/inibitori selettivi

Date le evidenze che la capacità di separazione degli idrati nei confronti della miscela CH_4/CO_2 sembra essere a forte controllo cinetico, si è pensato di testare altre tipologie di additivi in grado di influenzare le cinetiche del sistema, per valutare se la presenza di uno specifico additivo sia in grado di favorire l'assorbimento di uno solo dei due componenti della miscela. In riferimento ai promotori, oltre al classico SDS si è testato il LABSA (Linear Alkyl Benzene Sulfonic Acid) e il Sodio Oleato, tutti alla concentrazione di 300 ppm per confronto con l'SDS. I risultati ottenuti comunque non hanno dimostrato significative differenze nella composizione del gas dopo la formazione dell'idrato. Con i prodotti a disposizione e con le condizioni sperimentali utilizzate dal Dipartimento di Farmacia si è potuto apprezzare un leggero incremento nella separazione dei gas.

In una successiva serie di esperimenti RDPower ha testato degli inibitori cinetici. In principio gli inibitori cinetici sono noti per avere effetto negativo sulla formazione di idrati di CH_4 , poco si sa sul loro effetto sugli idrati di CO_2 . Essendo il meccanismo cinetico di formazione dell'idrato di CO_2 diverso da quello del CH_4 , in quanto è presente un forte fenomeno di solubilizzazione della CO_2 in acqua, si è ipotizzato che gli inibitori cinetici potessero svolgere il loro effetto maggiormente a carico del CH_4 che non della CO_2 . Si sono testati tra i più classici inibitori quali CTABr (cetiltrimetilammonio bromuro), SB3-14 (3-(N,N-dimetiltetradecilammonio propansolfonato), DTABr (dodeciltrimetilammonio bromuro). Questi additivi sono stati valutati alla concentrazione di 1000 ppm, più alta della concentrazione tipica solitamente usata di 300ppm, per meglio evidenziare eventuali effetti. I test sono stati eseguiti come descritto al Punto 1 a diverse temperature finali di formazione, comprese tra 0°C e -5°C alla pressione iniziale di 40bar. I risultati ottenuti tuttavia non evidenziano significative differenze sulla composizione della miscela dopo formazione di idrato.

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 CO_2 e/o CH_4 . Tale formazione selettiva è stata sfruttata 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:

- condizioni operative meno onerose rispetto al frazionamento criogenico;
- 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 $\text{CO}_2\text{-N}_2$ o miscele $\text{CO}_2\text{-H}_2$ mediate formazione di gas idrati^[1]. Tuttavia, azoto e idrogeno mostrano condizioni di formazione di idrato molto lontane da quelle necessarie per la formazione di idrati di CO_2 , per cui la cattura della CO_2 da queste miscele risulta relativamente agevole.

L'applicazione della tecnologia dei gas idrati per la purificazione del Biogas può essere una promettente strategia per la produzione di Biometano. 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 ($200\text{ °C} - 400\text{ °C}$). Tuttavia le condizioni termodinamiche di formazione di idrati di CO_2 e CH_4 , principali costituenti del biogas, sono alquanto vicine, a differenza delle miscele di $\text{CO}_2\text{-N}_2$ e $\text{CO}_2\text{-H}_2$, per cui la loro separazione risulta più complessa. La letteratura relativa alla formazione di idrati dalla miscela gassosa di $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ è relativamente scarsa, anche se numerosi studi si sono concentrati sulla tematica affine riguardante la possibilità di estrarre CH_4 dai giacimenti di idrato naturale sostituendolo con CO_2 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 CO_2 , con un ciclo di sfruttamento del giacimento virtualmente ad emissioni zero^[2]. Dai dati termodinamici riportati in letteratura, si comprende che un processo di separazione basato sugli idrati risulterebbe meno selettivo in confronto alle miscele $\text{CO}_2\text{-N}_2$ e $\text{CO}_2\text{-H}_2$ ^[3]. Tuttavia la formazione di idrati da miscele di $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 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 CO_2 e CH_4 procede con cinetiche molto diverse in funzione della pressione parziale dei due gas^[4]. È stato inoltre dimostrato che in una miscela di $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ è il metano ad iniziare il processo di formazione di idrati contrariamente a quanto ci si dovrebbe attendere dai dati termodinamici, essendo il CH_4 il componente che forma idrati più instabili^[5]. Una ulteriore anomalia cinetica della miscela $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ è rilevabile nella fase di dissociazione dell'idrato. A questo proposito, infatti, è stato

¹ NETL, "Simteche Hydrate CO_2 Capture Process, 2006 Engineering Analysis Tasks of Contract Mod 017 - Final Report", <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/03/carbon-seq/PDFs/210.pdf>

² E. Dendy Sloan Jr. "Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition". CRC Press 2007

³ Herri, J.-M., Bouchemoua, A., Kwaterski, M., Fezoua, A., Ouabbas, Y., Cameirao, A. "Gas hydrate equilibria for $\text{CO}_2\text{-N}_2$ and $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ gas mixtures—Experimental studies and thermodynamic modelling", Fluid Phase Equilibria, 301, 171–190

⁴ M. Golombok et al. "Resolving CO_2 and methane hydrate formation kinetics." Environ Chem Lett (2009) 7:325–330

⁵ T. Uchida et al. "Kinetics and Stability of $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ Mixed Gas Hydrates during Formation and Long-Term Storage" ChemPhysChem 2005, 6, 646 – 654

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^[6]. 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^[7]. 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^[8].

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.^[9]

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.

L'Università 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 2013 RdS 133. In particolare l'apparecchiatura a disposizione presso il Dipartimento di Farmacia 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 si è avvalso della collaborazione tecnica e scientifica di RDPOWER s.r.l., 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.

⁶ Laura J. Rovetto et al. “NMR studies on CH₄+CO₂ binary gas hydrates dissociation behavior”. in: Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), Vancouver, British Columbia, Canada, July 6-10, 2008

⁷ Giavarini C. et al. “Formation and dissociation of CO₂ and CO₂ – THF hydrates compared to CH₄ and CH₄ - THF hydrates”. 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), Vancouver, British Columbia, CANADA, July 6-10, 2008

⁸ Arca S. et al. “Upgrading of Biogas Technology through the application of Gas Hydrates”. 7th International Conference On Gas Hydrates ICGH7, Edinburgh, 17 – 21 July 2011 Scotland; P. Di Profio, et al., International J. Hydrogen Energy 34 (2009) 9173-9180.

⁹ 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.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Nella presente annualità sono stati raggiunti i seguenti cinque obiettivi, che hanno ulteriormente ampliato e confermato i dati sul comportamento del biogas nella formazione di gas idrati. Allo stesso tempo è stato possibile stimare la resa di un ipotetico impianto pilota prendendo in considerazione anche aspetti energetici e costi.

Repliche e validazioni a pressioni costanti e variabili dei dati ottenuti nel PAR 2013

I dati ottenuti nella precedente annualità di cui al PAR 2013 RdS 133 sono stati replicati e quindi validati con un cospicuo numero di test presso i laboratori RDPower S.r.l. in collaborazione con il Dipartimento di Farmacia dell'Università di Chieti. Utilizzando la consueta miscela di gas con percentuali 60% CH₄ 40% CO₂ sono stati eseguiti test a pressioni variabili tra 40 bar e 80 bar e con volumi di soluzioni crescenti da 40 mL a 100 mL.

I risultati ottenuti confrontati con i dati raccolti nelle precedenti attività di ricerca, come menzionato precedentemente, sono essenziali per la validazione del metodo ma soprattutto per verificare la loro riproducibilità in diverse condizioni andando a valutare parametri cinetici, termodinamici, di selettività e reologici del sistema in quanto indispensabili per la progettazione di un impianto.

Miglioramento del rapporto acqua/gas

Un'altro parametro chiave per una valutazione preliminare di "industrializzabilità" del processo di formazione degli Idrati è il rapporto acqua/gas. A livello industriale è conveniente lavorare minimizzando la quantità di acqua utilizzata massimizzando la conversione in fase idrato necessaria al processo in quanto è un aspetto molto rilevante perché direttamente legato al fabbisogno energetico del processo, costi di processo e costi impiantistici dovuti a volumi di reazione elevati.

In relazione alle considerazioni precedenti, sono stati effettuati studi sperimentali per individuare il miglior rapporto acqua/gas, prendendo come parametri di accettabilità del processo 1) la capacità di separazione, misurando la composizione finale del gas residuo con il metodo IR, e 2) la quantità di gas trattato, misurando la pressione finale residua e quindi risalendo alla quantità di gas catturata in fase idrato.

I suddetti esperimenti sono stati eseguiti in tre step:

- a pressione costante di 40 bar e con quantità di acqua crescenti da 10 a 90 mL ossia esplorando un rapporto volumetrico V_{gas}/V_{sol} che va da 22,0 a 1,6 (teorico stechiometrico 3,35) ed un rapporto massico $g\ sol/g\ gas$ che va da 1,0 a 13,6 (teorico stechiometrico 3,8);
- mantenendo costane la quantità di acqua a 40 mL e variando invece le pressioni eseguendo test a 40 bar, 60 bar e 80 bar;
- serie di test per investigare la migliore temperatura di fine formazione, con valori variabili tra -2,0°C a +4,5°C.

In tutti questi casi la miscela di partenza era un 60/40 ottenuta caricando i reattori con opportuni rapporti di pressioni.

Miglioramento della reologia della fase clatrato

Al fine di migliorare il trasferimento di massa correlato alla formazione di idrato si è preso in esame la reologia del sistema idrato testando sistemi con emulsioni e "pseudo-emulsioni" costituite da SDS ad una concentrazione di 300 ppm e olio vegetale, in particolare olio di semi di girasole. Di seguito i test eseguiti:

- In una fase iniziale vengono analizzate le quantità migliori di olio per ottenere una emulsione sufficientemente stabile ed una crescita di idrato "slurry like" che permette quindi una agitazione ottimale ed un miglioramento dei fenomeni di trasferimento di massa correlati alla formazione di idrato.

- Una volta individuata la combinazione migliore di soluzione/olio si è passati ad eseguire una serie di test che simulassero il più possibile le ipotetiche condizioni di processo in un impianto in scala industriale eseguendo cicli a temperatura costante nella zona di stabilità della fase idrato. Sono state utilizzate temperature comprese tra 0°C e 3°C per individuare la temperatura ottimale.
- Una volta individuate le condizioni ottimali per simulare il processo industriale, si è passati ad implementare sulla apparecchiatura a disposizione di RDPower un algoritmo di controllo della temperatura interna al reattore durante le fasi di formazione e dissociazione. Si sono quindi eseguiti ripetuti cicli di formazione e dissociazione alla temperatura costante di 1°C, e pressione di 40 bar partendo da una miscela realizzata in bombola con composizione 65% CH₄ e 35% CO₂. Lo scopo della ripetizione dei cicli era quello di valutare se il sistema conservava la capacità di separazione anche dopo ripetuti cicli sia in dissociazione completa che incompleta.

Test su promotori naturali

La promozione dell'idrato, come menzionato precedentemente, è un parametro essenziale in quanto può diminuire i tempi di induzione, e quindi velocizzare i cicli di separazione dei gas a livello industriale minimizzando anche i costi dal punto di vista energetico.

Il Dipartimento di Farmacia ha preso in esame prodotti naturali contenenti aminoacidi, proteine, polifenoli, saponine ecc., che siano economici ed ecosostenibili.

Si è quindi proceduto alla individuazione di fonti vegetali da sottoporre a processi estrattivi. In questa prima fase ci si è concentrati su acido glicirrizico sale di ammonio ed estratto di semi di pompelmo (*Citrus paradisi Macfad*, origine geografica Cina).

Si è poi proseguito con i test dei seguenti prodotti: L-Serina; L-4-Thiazolidinecarboxylic acid; acido L-Aspartico, composto N1 (acido organico di semisintesi), L-Istidina, L-4-idrossi-prolina; L-Lisina.

Un buon risultato si è ottenuto con gli estratti di pompelmo. I composti restanti non hanno apportato grossi miglioramenti tranne per un leggero incremento da parte dell'acido aspartico.

Test di promotori/inibitori selettivi

Le diverse caratteristiche chimico/fisiche del metano e del biossido di carbonio, in particolare la maggiore polarizzabilità del biossido di carbonio pur avendo un momento dipolare pari a zero, sono sufficienti ad incrementare la selettività nella formazione di un idrato più arricchito in un componente nei confronti dell'altro dovuto anche alla presenza di un forte fenomeno di solubilizzazione della CO₂ in acqua. In base a queste differenti caratteristiche chimico/fisiche dei due gas ed al solvente utilizzato (H₂O) sono stati scelti come modulatori potenzialmente selettivi derivati di p-alchilossibenzensolfonati e solfati, emulsioni ed infine tensioattivi non ionici in quanto potrebbero avere interazioni maggiori con la CO₂ rispetto al CH₄ in modo da aumentare la concentrazione di CO₂ sull'interfaccia acqua/biogas dove ha inizio la formazione dell'idrato.

La RDPower in riferimento ai promotori, oltre al classico SDS si è testato il LABSH (Linear Alkyl Benzene Sulfonic Acid) e il Sodio Oleato, tutti alla concentrazione di 300 ppm per confronto con l'SDS. I risultati ottenuti comunque non hanno dimostrato significative differenze sulla composizione del gas dopo formazione. Il Dipartimento di Farmacia invece sperimentando diversi derivati di p-alchilossibenzensolfonati e solfati, emulsioni ed infine tensioattivi non ionici utilizzando con un diverso metodo è riuscito ad ottenere un leggero incremento nella separazione dei gas.

Ipotizzando che gli inibitori cinetici potessero svolgere il loro effetto maggiormente a carico del CH₄ che della CO₂ la RDPower ha testato i seguenti inibitori quali CTABr (Cetyl Trimethylammonium Bromide), SB3-14 (3-(N,N-Dimethyltetradecylammonio)propanesulfonate), DTABr (Dodecyl Trimethylammonium Bromide). I test sono stati eseguiti come descritto al Punto 1 a diverse temperature finali di formazione, comprese tra 0°C e -5°C alla pressione iniziale di 40 bar. I risultati ottenuti tuttavia non evidenziano significative differenze sulla composizione della miscela dopo formazione di idrato.

2.1 DESCRIZIONE ANALITICA DELLE ATTIVITA' SPERIMENTALI E DEI RISULTATI OTTENUTI

In questa sezione segue una dettagliata descrizione analitica degli obiettivi svolti.

2.1.1 Obiettivo 1 – Repliche e validazioni a pressioni costanti e variabili dei dati ottenuti nel PAR 2013

L'attività sperimentale svolta nel presente obiettivo è stata quella di replicare e validare i dati ottenuti nella precedente attività di ricerca di cui al PAR 2013 RdS 133. I test effettuati sono stati condotti sia nelle medesime modalità della scorsa annualità sia variando alcuni parametri come ad es. le rampe di temperatura utilizzate per effettuare i cicli di formazione/dissociazione.

2.1.1.1 Materiali, metodi ed adeguamento attrezzature

I strumenti di misura e le attrezzature utilizzate per i seguenti esperimenti sono gli stessi utilizzati nella scorsa annualità:

- I reattori utilizzati nelle prove sono quelli a disposizione di RDPower e del dipartimento di Farmacia dell'Università di Chieti. I reattori RDPower hanno un volume interno pari a 230 mL e possono operare con pressioni fino a 250 bar e temperature da -10 a +100 °C. Questi reattori hanno un sistema di mescolamento con elica accoppiata mediante giunto magnetico ad un motore da 55 Watt esterno. I reattori sono inoltre collegati tra loro permettendo qualunque trasferimento di gas tra di loro. Il reattore a disposizione di UNICH ha un volume di 500 mL e può operare a pressioni fino a 200 bar e temperature da -20 a + 50 °C. Il sistema di agitazione utilizza un ancorotta magnetica ed un agitatore esterno posto sotto il reattore mentre nella parte alta presenta una finestra in quarzo che permette di osservare direttamente le formazioni in atto.
- Per il CH₄ è stato utilizzato Metano in bombole compresse a 200 bar con grado di purezza 99,5%. Per la CO₂ è stata utilizzata Anidride Carbonica liquida con grado di purezza 99,7% entrambe fornite da RIVOIRA S.p.A.
- Partendo dai gas puri è stata preparata una miscela 60% CH₄ 40% CO₂ caricando i reattori con opportuni rapporti di pressioni, successivamente le miscele preparate sono state analizzate con l'analizzatore IR a disposizione di RDPower e UNICH.

2.1.1.2 Piano sperimentale

La RDPower nell'ottica di valutare la riproducibilità del sistema ha eseguito test a pressioni variabili tra 40 bar e 80 bar con volumi di soluzione tra 40 mL e 100 mL. Tra i dati RDPower 2015 e i dati RDPower 2013 e 2014 esiste una differenza sperimentale in quanto i dati 2013 sono stati raccolti con metodo di raffreddamento a Potenza Costante (rampa dT), mentre i dati 2015 sono raccolti con metodo a Rampa di Raffreddamento (rampa lineare).

L'apparecchiatura a disposizione di RDPower permette infatti di eseguire sia rampe di riscaldamento-raffreddamento lineari con una determinata velocità in °C/min, sia rampe di riscaldamento-raffreddamento fornendo al reattore una determinata potenza termica costante. In questo caso la temperatura del sistema può fluttuare notevolmente durante le transizioni di fase e non segue in genere un andamento lineare.

Il metodo a Rampa lineare permette di raccogliere dati termodinamici e cinetici in maniera più confrontabile e veloce. Il metodo a Potenza Costante permette di raccogliere dati termodinamici più precisi ma risulta poi complesso confrontare i dati cinetici.

Nelle figure che seguono, Fig. 1-5, sono mostrati alcuni esempi di confronto dei numerosi test effettuati dalla RDPower per validare e valutare la riproducibilità del sistema idrato. In particolare nelle prime due immagini si mettono in risalto i diversi tempi di formazione e dissociazione dei due metodi di raffreddamento. Nelle successive tre immagini, Fig. 3-5, si mostrano i confronti con le curve termodinamiche che mettono in risalto il buon accordo con il modello teorico (P/T). Si conferma anche in questo caso il buon accordo dei profili termodinamici con i dati raccolti nelle attività dell'anno precedente.

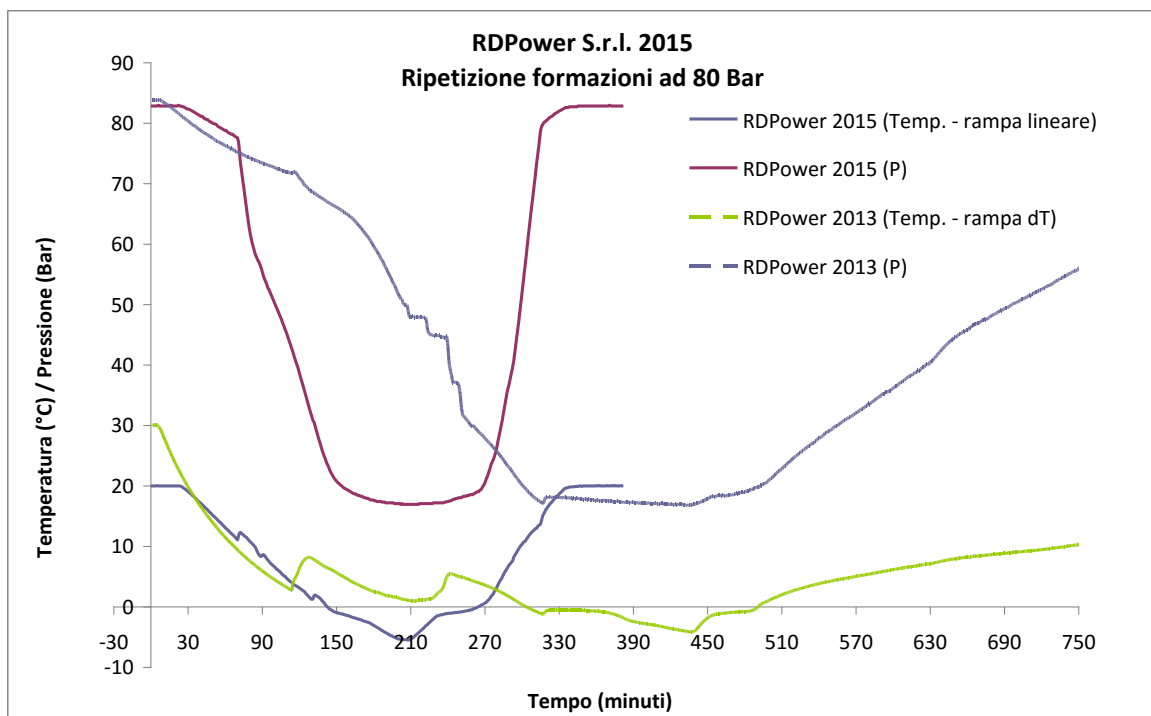


Figura 1. Repliche test di formazione e dissociazione a pressione iniziale 80 bar per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 per 100 mL di soluzione sottoposta a formazione.

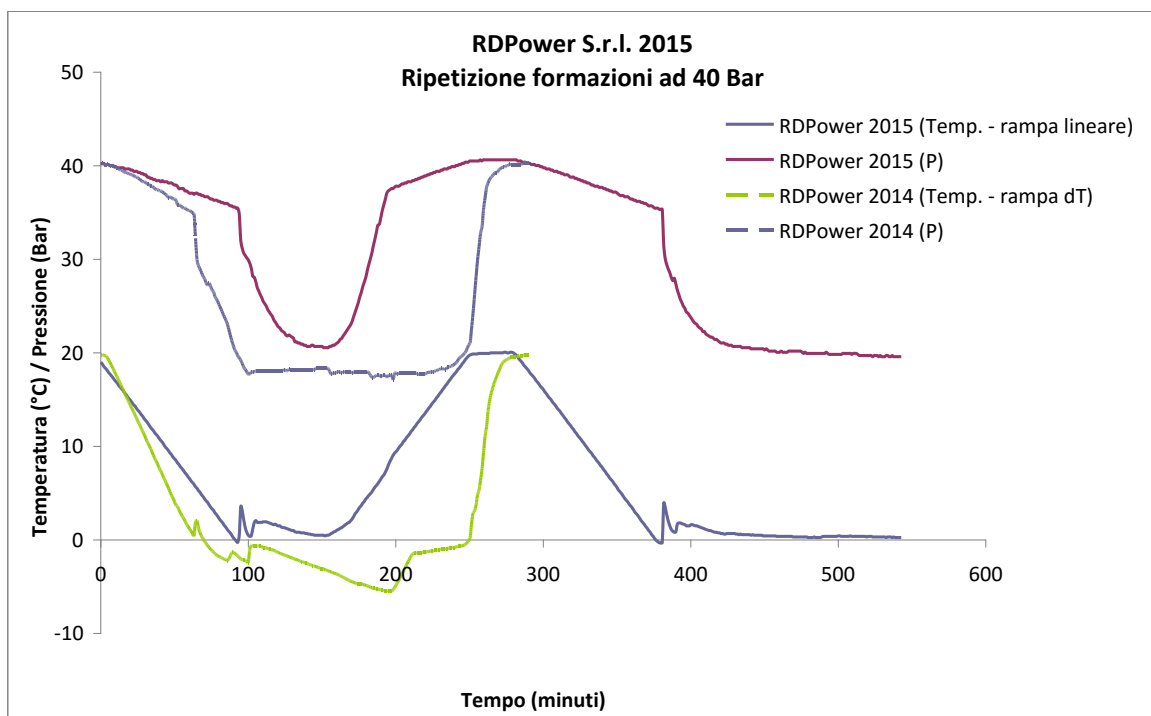


Figura 2. Repliche test di formazione e dissociazione a pressione iniziale 40 bar per la miscela CH₄/CO₂ 60/40 per 100 mL di soluzione sottoposta a formazione. I dati sono confrontati con quelli del 2014.

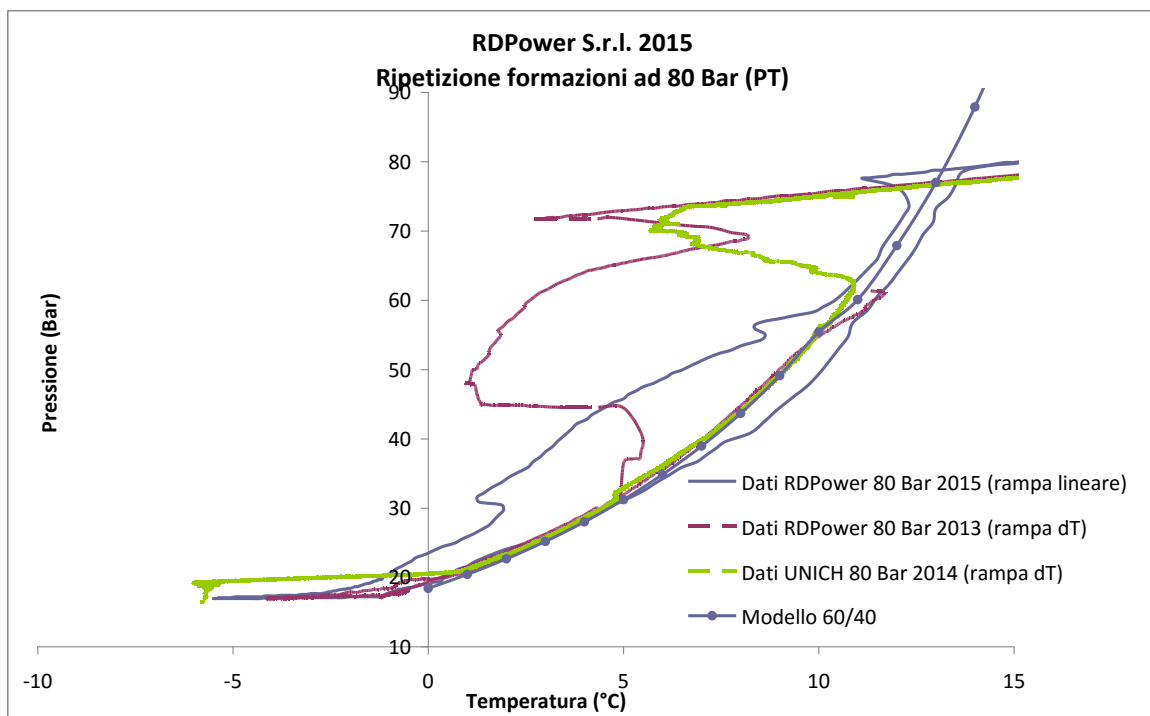


Figura 3. Profili P/T ricavati dal Figura 1 messi a confronto con il modello teorico per la mix 60/40. I dati si riferiscono a test eseguiti con pressione iniziale di 80 bar. Notare il buon accordo con il modello teorico.

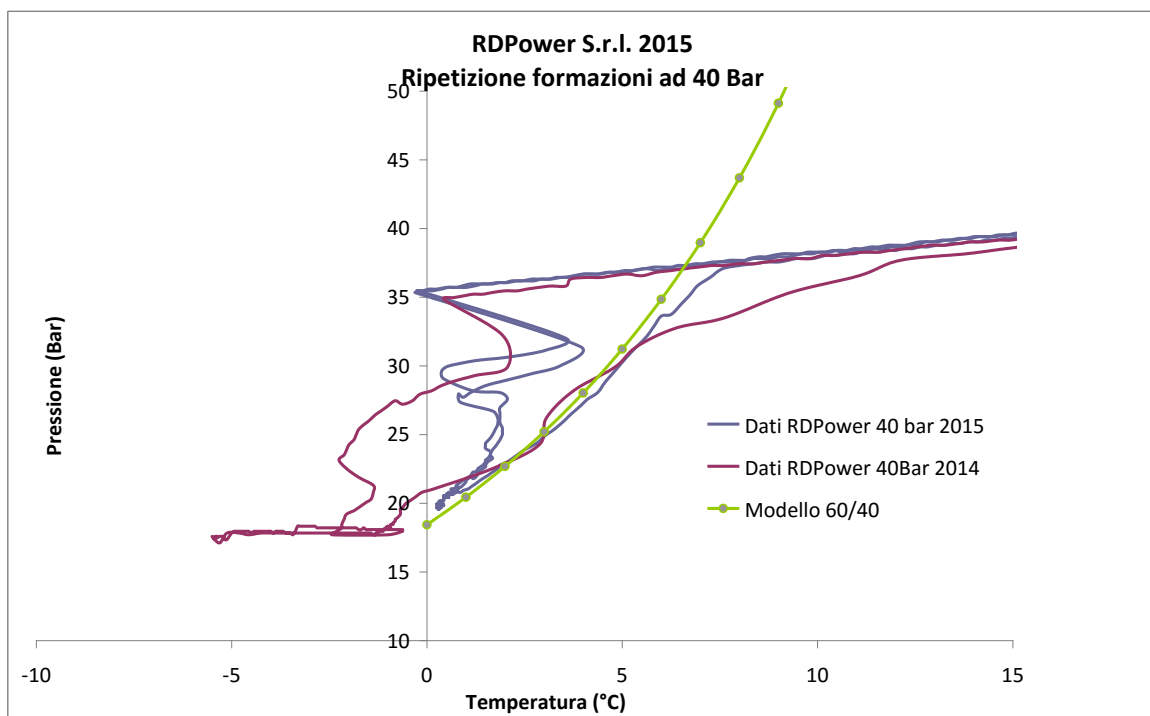


Figura 4. Profili P/T ricavati dal Figura 2 messi a confronto con il modello teorico per la mix 60/40. I dati si riferiscono a test eseguiti con pressione iniziale di 40 bar. Notare il buon accordo con il modello teorico.

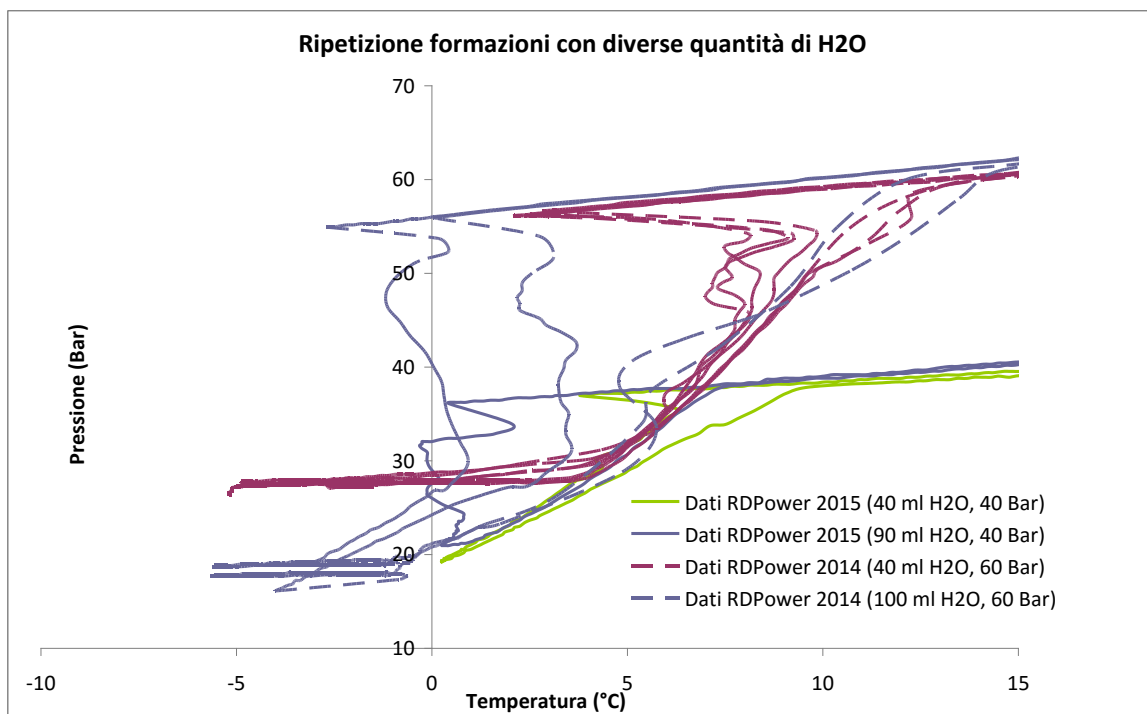


Grafico 5. Confronto tra le curve P/T per test eseguiti con diverse quantità di acqua sottoposta a formazione. Anche in questo caso si osserva un buon accordo dei profili termodinamici con quelli dell'anno precedente.

Infine valutando tutti i parametri valutati si può affermare che i risultati ottenuti confermano i dati raccolti nelle precedenti attività di ricerca, sia in termini di cinetica che termodinamica del sistema.

2.1.2 Obiettivo 2 – Miglioramento del rapporto acqua/gas

Le attività di ricerca svolte nel seguente obiettivo mettono in risalto i vantaggi di un rapporto acqua/gas ottimale poiché esso è un parametro chiave per l'industrializzabilità del processo. Questa parte dello studio sperimentale è stata utile in quanto tutti gli studi precedenti sono stati effettuati in condizioni di forte eccesso di acqua. Tale eccesso di acqua ha permesso in passato una valutazione ottimale delle cinetiche di formazione nelle prime fasi di ricerca. Questo accorgimento permette di ottenere un controllo reologico del sistema tale da raccogliere dati quanto più precisi e ripetibili. Inoltre in questo modo si minimizzano le problematiche dovute ai problemi di trasferimento di massa dalla fase gas alla fase idrato. Tuttavia a livello industriale lavorare in forte eccesso di uno dei reagenti è tipicamente sconveniente sia per i costi di processo, energetici e di consumi, sia per i costi impiantistici dovuti a volumi di reazione elevati.

È importante pertanto ottimizzare il rapporto acqua/gas nel processo di formazione di idrati al fine di minimizzare le problematiche sopra riportate.

2.1.2.1 Materiali, metodi ed adeguamento attrezzature

Per l'espletamento del secondo obiettivo la RDPower si è avvalsa di:

- tre reattori in parallelo, adeguatamente interfacciati a sistemi informatici;
- rilevatori IR per la misurazione della composizione dei gas; i sensori, utilizzati anche nei precedenti studi effettuati, hanno una accuratezza nella misura della CO₂ pari al 2%v/v ed un tempo di risposta di pochi secondi. Il flusso di gas necessario al corretto funzionamento è pari a circa 0,5 NL/min.
- miscela di gas (CH₄/CO₂ 60/40) preparata ad hoc. Ciascuna prova è stata eseguita caricando in sequenza nei reattori prima la CO₂ e poi il metano, misurando con flussimetro termomassico le esatte quantità introdotte.

2.1.2.2 Piano sperimentale

Si sono eseguite diverse serie di test per individuare il miglior rapporto acqua/gas, prendendo come parametri di accettabilità del processo

- la capacità di separazione, misurando la composizione finale del gas residuo con il metodo IR;
- la quantità di gas trattato, misurando la pressione e la temperatura della fine della formazione e quindi risalendo alla quantità di gas catturata in fase idrato.

Nella prima fase dell'obbiettivo si è voluto confrontare la capacità di assorbimento/saturazione dell'acqua in relazione alla quantità di soluzione ed a diverse temperature ad una pressione costante di 40 bar.

Quindi sono stati eseguiti esperimenti alla pressione costante di 40 bar e con quantità di acqua variabili da 10 a 90 mL ossia esplorando un rapporto volumetrico V_{gas}/V_{sol} che va da 22,0 a 1,6 (teorico stechiometrico 3,35) ed un rapporto massico g sol/g gas che va da 1,0 a 13,6 (teorico stechiometrico 3,8).

Come mostrato in Fig. 6 all'aumentare della quantità di acqua le curve si approssimano ai valori di equilibrio. Notare che per volumi di reazione fino a 30 mL siamo al di sotto del valore stechiometrico per la formazione di idrato, ossia in eccesso di fase gas. Mentre per valori superiori a 30 mL siamo in eccesso di fase acquosa, quindi l'idrato è libero di formarsi fino a raggiungere i valori di equilibrio.

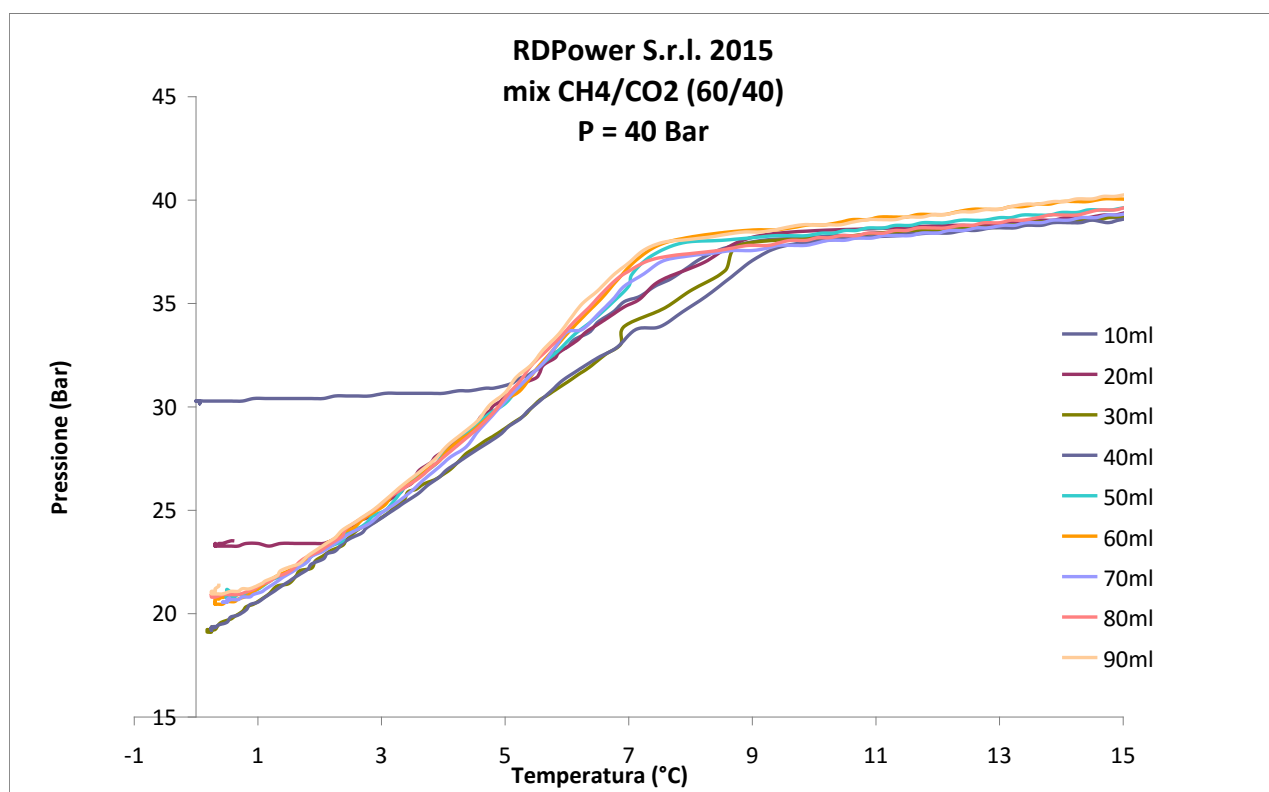


Figura 6. Profili P/T della serie di test eseguiti a P iniziale di 40 bar e volume variabile di acqua da 10 a 90 mL

Nella seconda fase della valutazione del miglior rapporto acqua/gas si è posta attenzione sulla capacità di separazione dei vari rapporti acqua/gas dato che è uno dei parametri di maggior interesse per i scopi di questo progetto. Nella Fig. 7 l'andamento della pressione di fine formazione mostra come il migliore raggiungimento delle condizioni di equilibrio si abbia a circa 40 mL, ossia in prossimità del valore stechiometrico relativo al rapporto acqua/gas (p/p). Come si osserva però, mentre il valore di 40 mL di acqua è quello che garantisce un migliore raggiungimento delle condizioni di equilibrio, allo stesso non corrisponde una capacità di separazione ottimale, che invece è maggiore sia per quantitativi di acqua più bassi, (eccesso di gas) sia per quantitativi di acqua maggiori (eccesso di acqua). Nel caso di eccesso di acqua va considerato anche il contributo della solubilità della CO₂ in acqua che diventa tanto maggiore quanto maggiore è l'eccesso di acqua.

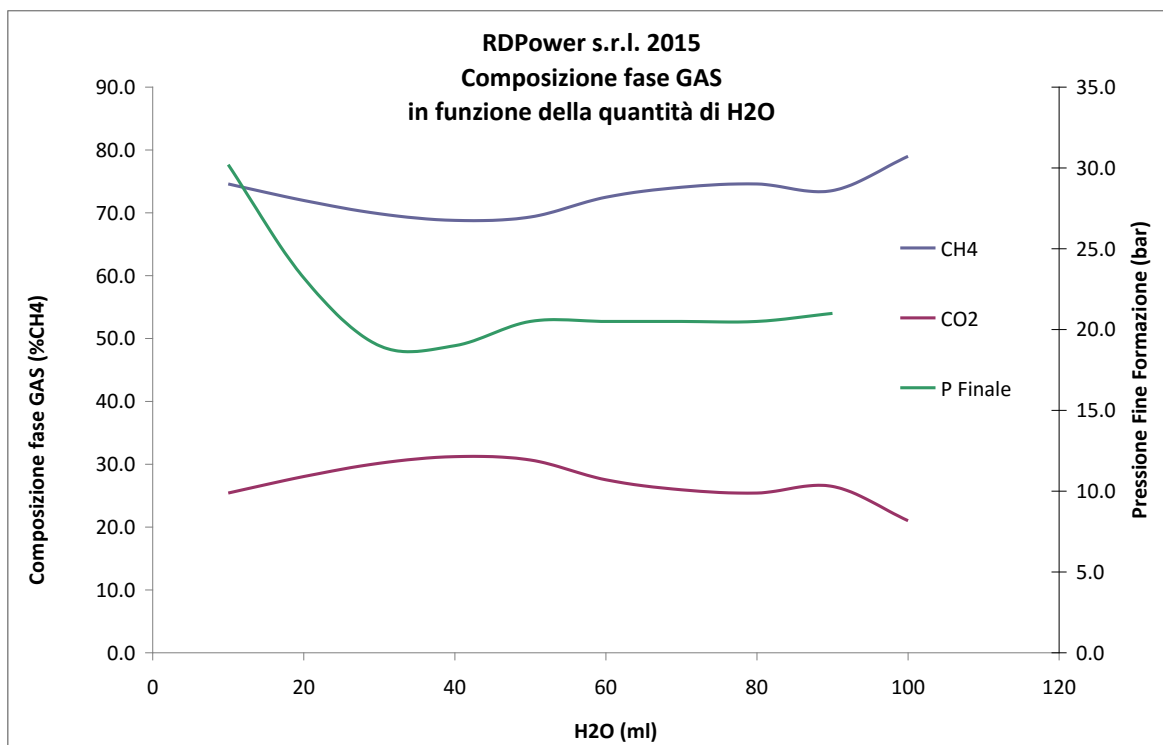


Figura 7. Andamenti della composizione della fase gas risultante dopo formazione di idrato

In una successiva fase dello studio è stata mantenuta fissa la quantità di acqua a 40 mL e variata invece la pressione eseguendo test a 40 bar, 60 bar e 80 bar. Questi esperimenti sono stati svolti, come nella precedente fase, nell'ottica di valutare le condizioni migliori di separazione al variare della pressione. In fig. 8 sono mostrati i risultati di tali esperimenti. Mostrando i profili P/T relativi alla Fig. 8, nella Fig. 9 si osserva che a parità di quantità di acqua, 40 mL, la pressione di fine formazione aumenta all'aumentare della pressione iniziale, questo è dovuto all'esaurimento della fase acquosa che arresta ovviamente la formazione di idrato. A parità di volume di soluzione 40 mL, l'aumento delle pressione iniziale determina una diminuzione del rapporto acqua/gas. Per valori di P iniziale di 60 e 80 bar siamo nuovamente in una condizione di eccesso di fase gas facilmente deducibile per confronto con il modello 60/40 CH₄/CO₂. Inoltre si può notare dalla Fig. 10 come la capacità di separazione del sistema peggiora all'aumentare della pressione iniziale. Ciò è probabilmente determinato dallo scostamento dalle condizioni ideali stechiometriche. La figura mostra anche il profilo della pressione di fine formazione che aumenta all'aumentare della pressione iniziale, indice del fatto che il difetto di acqua non permette di completare l'assorbimento.

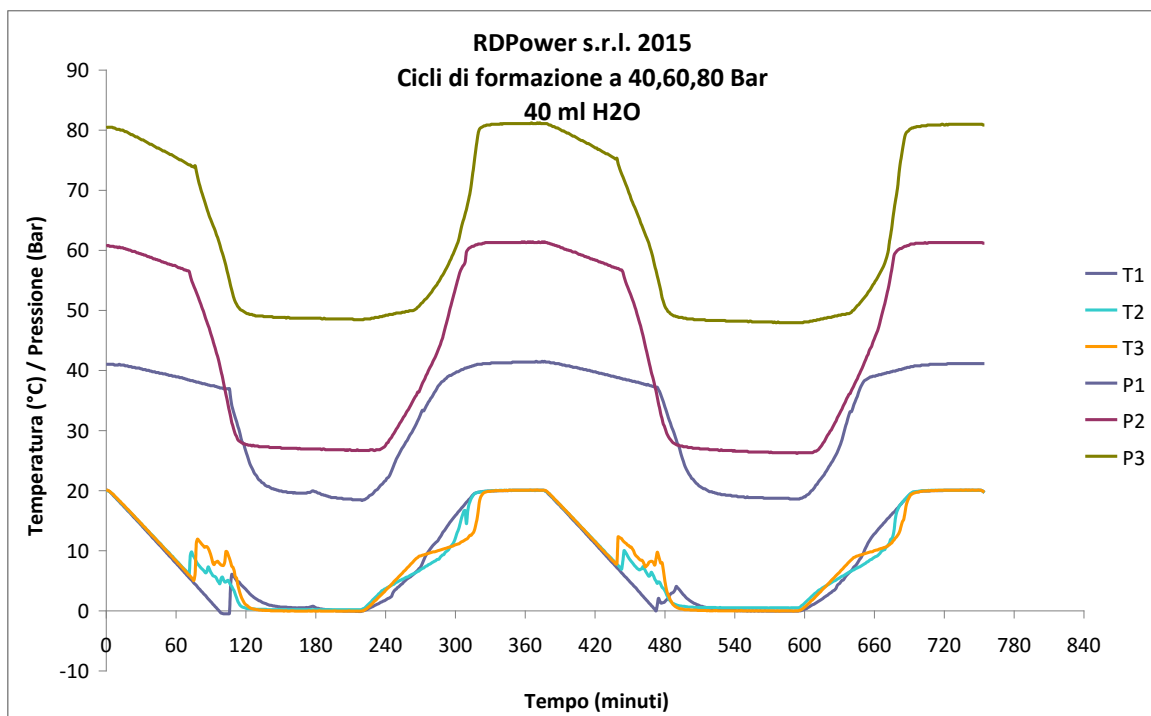


Figura 8. Cicli di formazione e dissociazione eseguiti alla pressione iniziale di 40, 60 e 80 bar per 40 mL di soluzione per esplorare il ruolo della pressione nella capacità di separazione

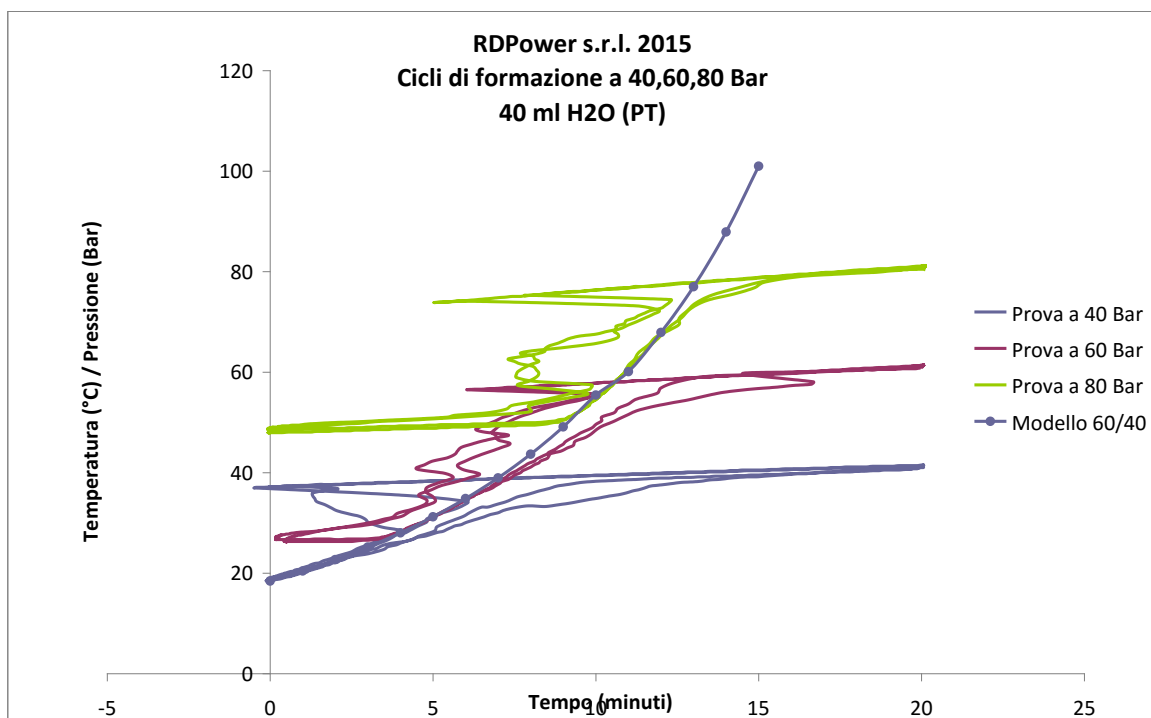


Figura 9. Profili P/T relativi ai test del Figura 8

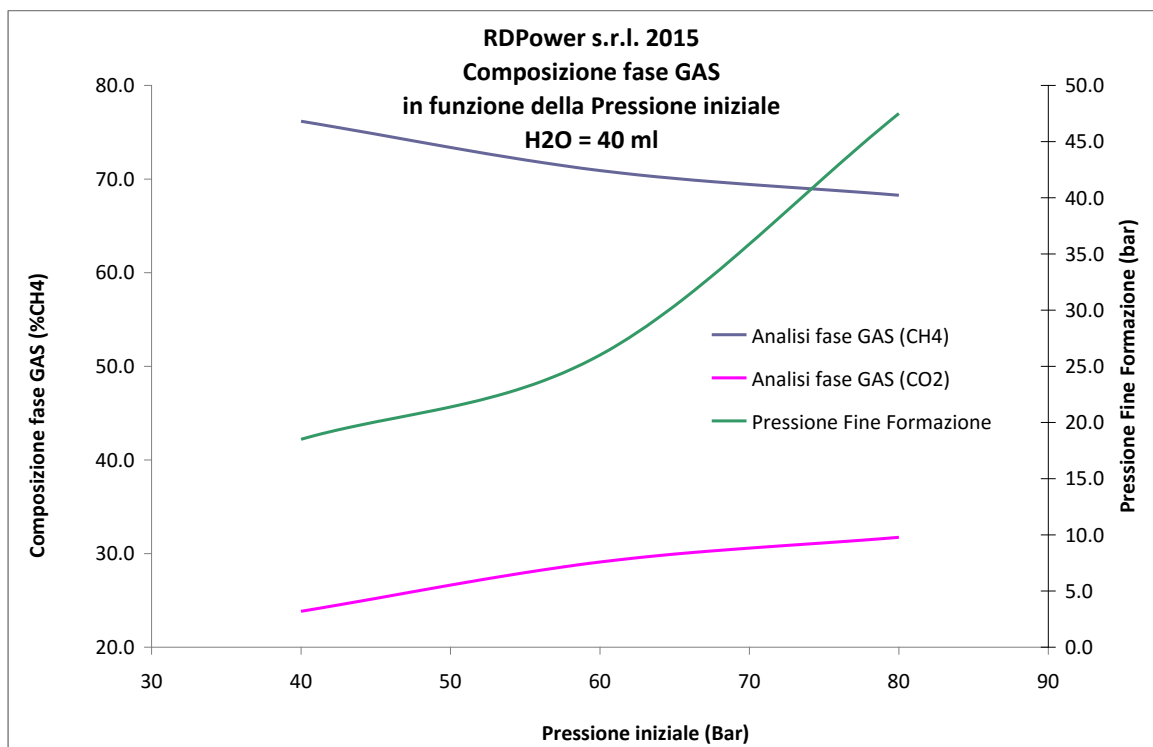


Figura 10. Andamenti della composizione della fase gas dopo formazione al variare della pressione iniziale per 40 mL di soluzione

Nella quarta ed ultima fase di esperimenti si è investigata la migliore temperatura di fine formazione, con valori variabili tra -2,0°C a +5°C.

In tutti questi casi la miscela di partenza era un 60/40 ottenuto come descritto al Punto 1. Come si osserva nella Fig. 11 la pressione finale aumenta ovviamente all’aumentare della temperatura finale, rispettando l’andamento predetto dal modello teorico per la curva di equilibrio della miscela 60/40.

Prendendo in esame anche l’effetto sulla separazione è possibile notare come, Fig. 12, all’aumentare della temperatura finale si osserva una riduzione della capacità di separazione del sistema.

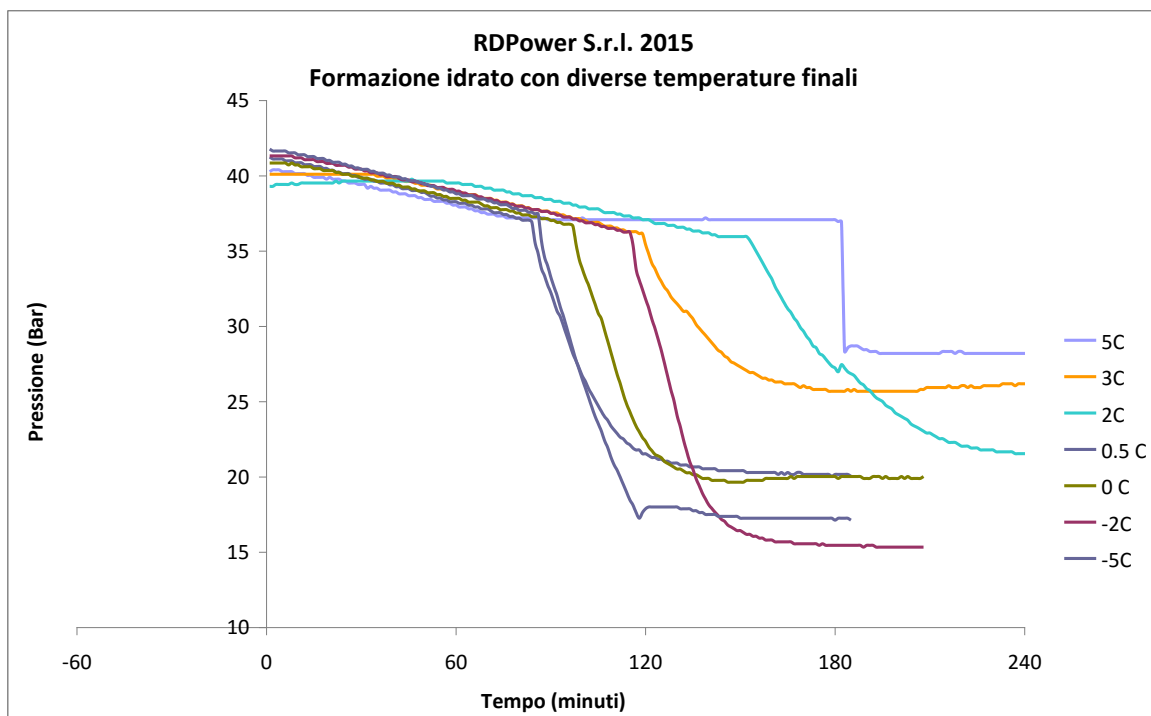


Figura 11. Serie di test eseguiti alla pressione di 40 bar e per il quantitativo di soluzione di 40 mL, al variare della temperatura di fine formazione

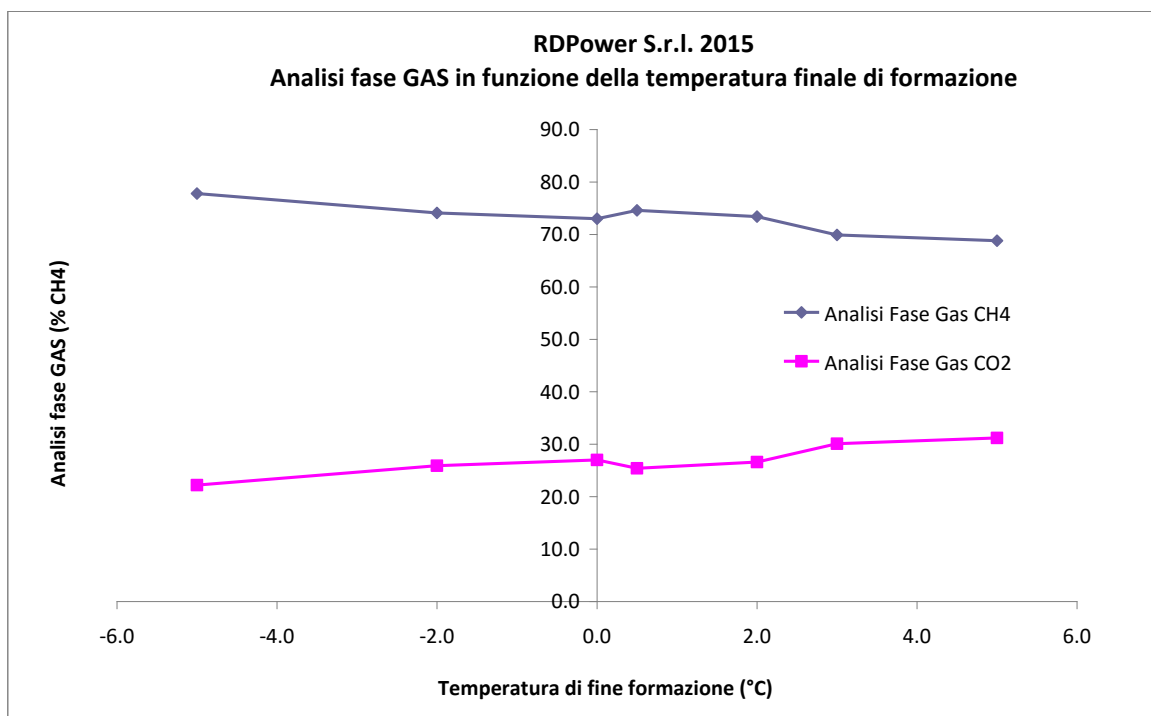


Figura 12. Andamento della composizione della fase gas dopo formazione al variare della temperatura finale

Concludendo i risultati ottenuti mostrano come le condizioni ottimali per raggiungere la migliore capacità di separazione siano quelle di Pressione 40 bar, Volume 100 mL e Temperatura finale 1°C. Non si sono scelte temperature più basse per non incorrere nella formazione di ghiaccio e quindi rendere il processo più facilmente industrializzabile.

2.1.3 Obiettivo 3 – Miglioramento della reologia della fase clatrato

Continuando con la linea di ricerca in oggetto, anche nel seguente obiettivo, si è data importanza ad un altro aspetto fondamentale per l'industrializzazione del processo, il miglioramento della reologia della fase idrato. La RDPower è riuscita ad ottenere una crescita di idrato "slurry like" che ha permesso una migliore agitazione con un incremento dei fenomeni di trasferimento di massa correlati alla formazione di idrato traducendosi in minori tempi di induzione nella formazione di clatrato. Contemporaneamente al miglioramento della reologia si è risolto anche il problema della formazione di schiuma durante la fase di dissociazione.

2.1.3.1 Materiali, metodi ed adeguamento attrezzature

Per le prove di reologia sono stati utilizzati i tre reattori di RDPower, miscele di gas prodotte mediante l'utilizzo del misuratore di flusso termomassico, promotore di formazione SDS ed olio di girasole per la formazione di una pseudoemulsione.

2.1.3.2 Piano sperimentale

Per espletare l'obiettivo in esame sono stati testati sistemi con emulsioni e pseudo-emulsioni costituite da 300 ppm di SDS e olio vegetale, in particolare olio di semi di girasole. È stato scelto l'olio di semi di girasole per il suo costo relativamente basso, la sua facile reperibilità, il suo basso impatto ambientale, e soprattutto il suo basso punto di congelamento che rende stabile l'emulsione anche a basse temperature.

Nei primi esperimenti si è voluto individuare la quantità migliore di olio partendo da test con 100mL di soluzione di SDS a 300 ppm, e aggiungendo 5 mL, 10 mL e 15 mL di olio di semi, Fig. 13.

Continuando l'esplorazione delle migliori condizioni di formazione in una successiva fase sono stati utilizzati 50 mL di soluzione di SDS a 300 ppm aggiungendo 1 mL, 2 mL e 5 mL di olio di semi, Fig. 14.

Dai risultati mostrati nelle figure 13 e 14 si può affermare che le condizioni iniziali di partenza sono metastabili, in quanto in piena zona di stabilità della fase idrato. Questo porta ad una rapida formazione di idrato senza tempi di induzione e sottoraffreddamenti, tranne che per l'autoclave n3 (A3) Fig. 13 dove una agitazione meno efficace ha dato origine ad un tempo di induzione di circa 30 min. Non si osservano sostanziali differenze di cinetica o termodinamica del processo al variare della quantità di olio.

I test eseguiti con varie quantità di olio di semi mostrano come la presenza dello stesso non alteri le caratteristiche cinetiche e termodinamiche del sistema. Ai fini dell'ottenimento di uno slurry di micro cristalli di idrati e di una miscela iniziale di pseudoemulsione relativamente stabile alle condizioni di formazione si è scelta la combinazione 100 mL soluzione SDS 300 ppm + 5 mL olio di semi.

Emulsione H2O/Olio 100ml 40bar

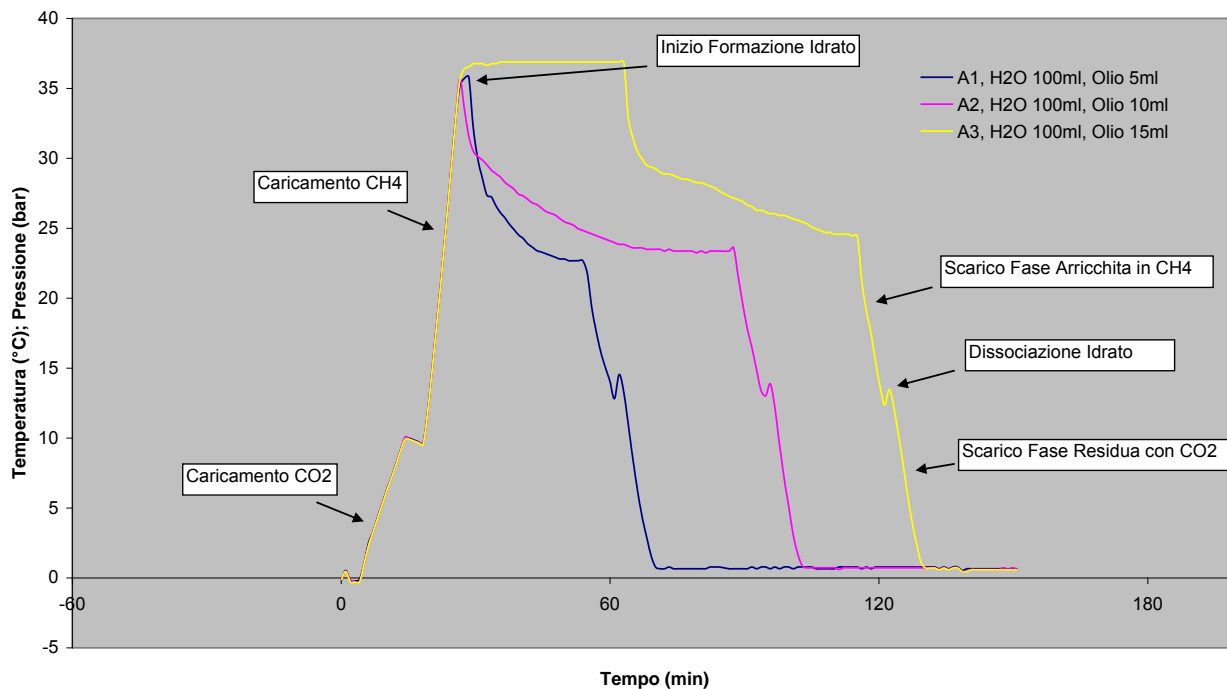


Figura 13. Test di formazione di idrato con pseudo-emulsioni al variare della quantità di olio in 100 mL di acqua a 40 bar e temperatura costante di 1°C

Emulsione H2O/Olio 50ml 40bar

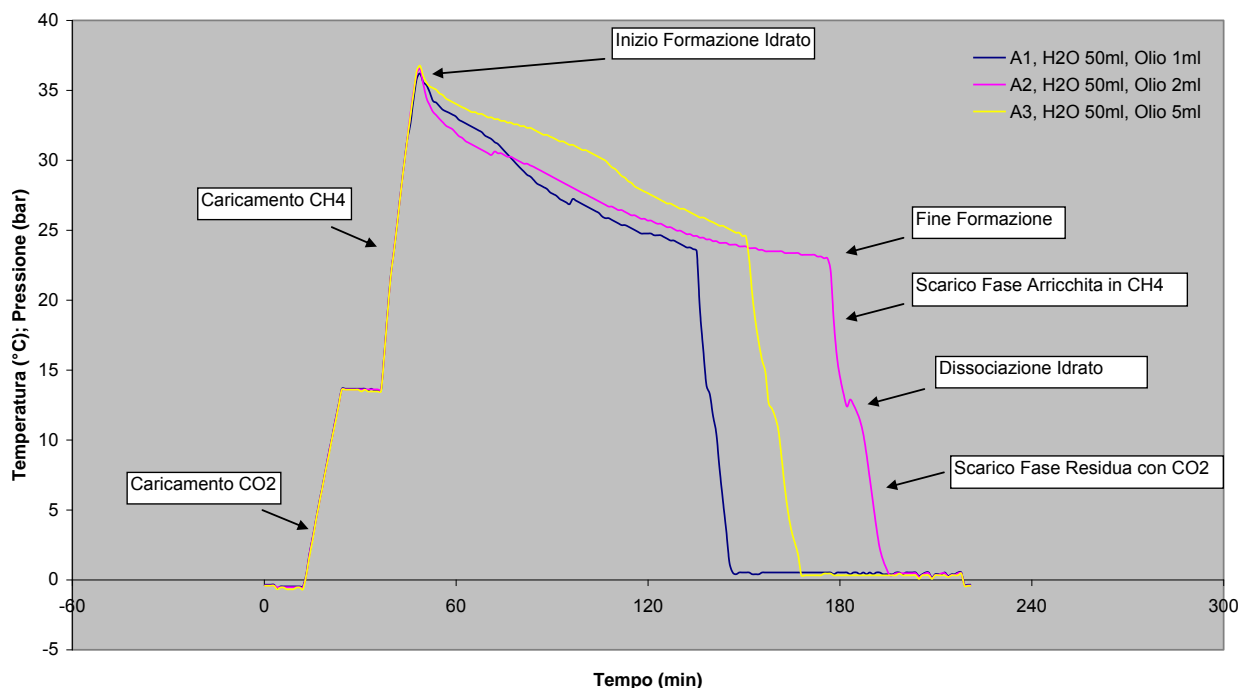


Figura 14. Test di formazione di idrato con pseudoemulsioni al variare della quantità di olio in 50 mL di acqua a 40 bar e temperatura costante di 1°C

Nei test successivi una volta individuata la combinazione migliore di soluzione/olio si è passati ad eseguire una serie di test che simulassero il più possibile le ipotetiche condizioni di processo in un impianto a scala industriale. In particolare anziché eseguire cicli caricando ad una determinata pressione iniziale e variando poi la temperatura si sono eseguiti cicli di pressione a temperatura costante nella zona di stabilità della fase idrato, eseguendo cicli di caricamento/formazione/scaricamento/dissociazione a temperatura costante.

In Fig. 15 si riporta un esempio del ciclo P,T classico seguito durante l'esecuzione di un esperimento tipico di formazione di idrato presso il nostro laboratorio. Si parte da una condizione iniziale di 40 bar e 20°C (1), al di fuori della zona di stabilità dell'idrato, si passa al raffreddamento fino ad entrare nella zona di stabilità dell'idrato, dopo un sottoraffreddamento (2) variabile si ha la formazione che riporta il sistema sulla curva di equilibrio (3) per proseguire con la formazione lungo la curva di equilibrio fino a fine formazione (4), se imposto vi è anche un ulteriore raffreddamento (5). Il ciclo di riscaldamento e dissociazione inverso riporta il sistema alle condizioni iniziali (1). In Fig. 16 invece viene riportato un esempio di ciclo a Temperatura costante di 1°C. Si ha una fase iniziale di caricamento in pressione a T costante (1-2), una fase di formazione di idrato (2-3), una fase di dissociazione dell'idrato formato per scarico della pressione (3-1). Notare che nella condizione di fine caricamento (2) il sistema si trova in una condizione metastabile perché in regione di stabilità della fase idrato. Questo tipo di ciclo a temperatura costante è stato utilizzato per i test con olio per simulare al meglio le ipotetiche condizioni di processo in un impianto su scala industriale.

Esempio Ciclo a T Variabile

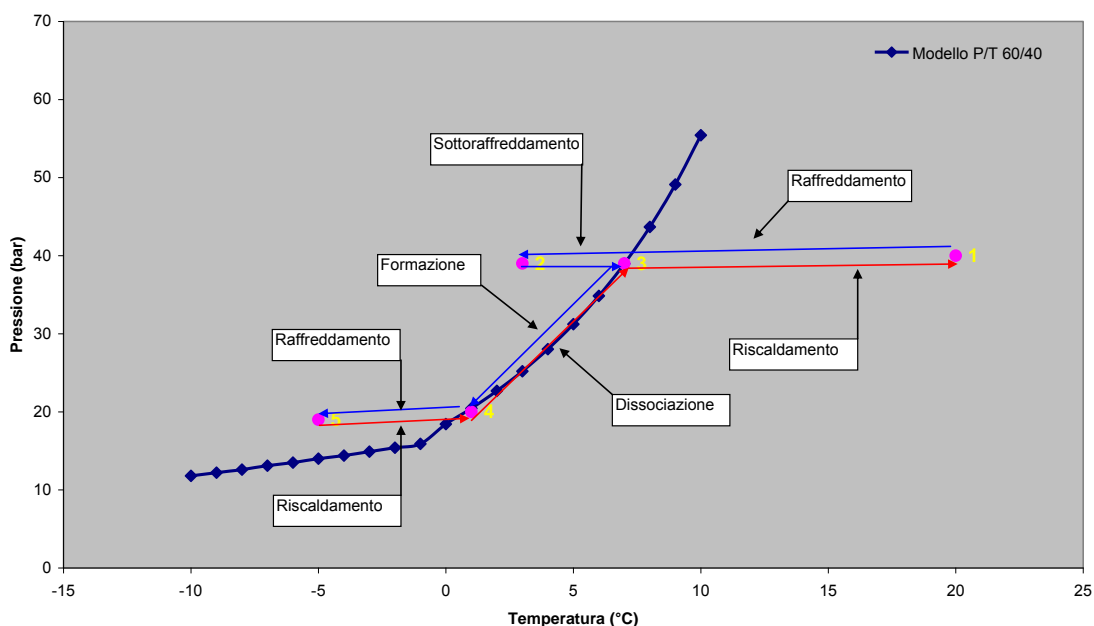


Figura 15. Si riporta un esempio del ciclo P, T classico seguito durante l'esecuzione di un esperimento tipico di formazione di idrato

Esempio Ciclo a T Costante

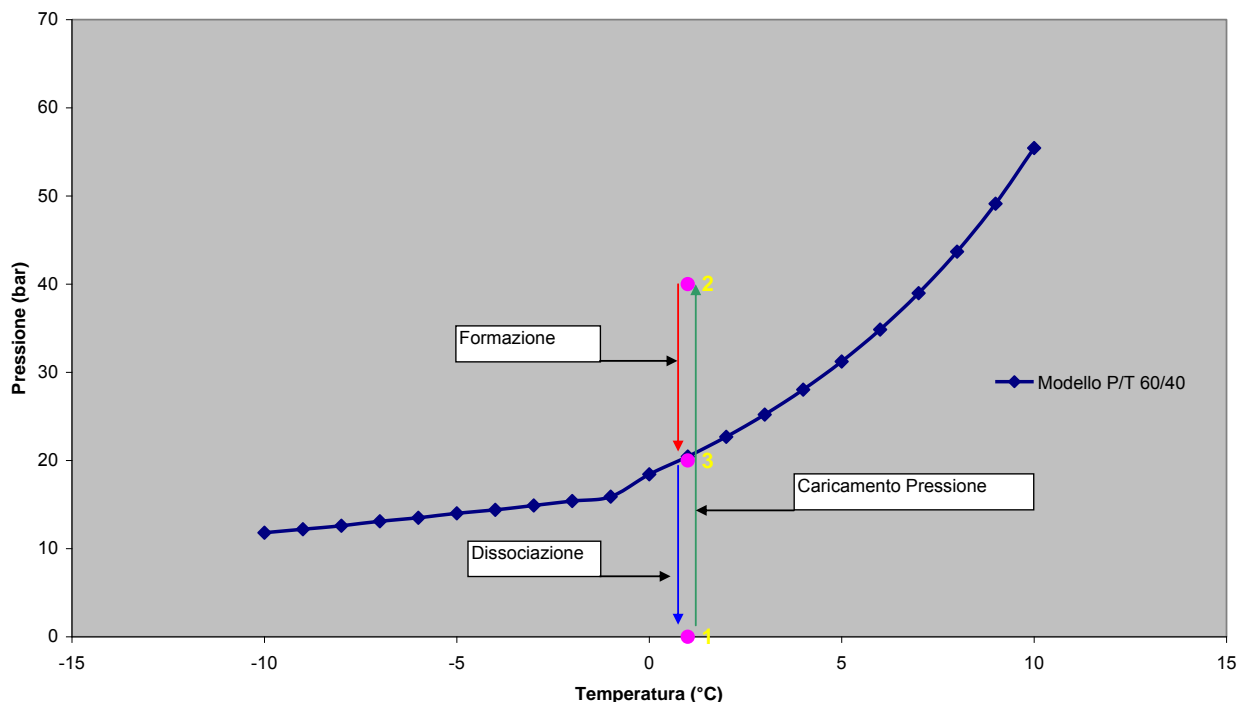


Figura 16. Si riporta un esempio di ciclo a Temperatura costante di 1°C

Nei successivi esperimenti si sono analizzate temperature comprese tra 0°C e 2°C per individuare la temperatura ottimale. I risultati hanno individuato la temperatura di 1°C come ottimale per l'esecuzione del ciclo a T costante. Il caricamento in pressione a temperatura di formazione è stato eseguito senza agitazione per evitare la formazione di idrato durante il caricamento. Per questa serie di test è stato eseguito il metodo di preparazione della miscela mediante l'uso del misuratore di flusso termomassico per ottenere in ogni autoclave l'esatta composizione iniziale 60/40 desiderata.

In Fig. 17 e in Fig. 18 si riportano esempi di formazione di idrati a P di 40 bar e T costante di 2 e 1,5°C rispettivamente. Come descritto in precedenza le condizioni metastabili e la presenza di una fase emulsionata innescano al formazione di idrato molto rapidamente. A fine formazione si procede all'analisi della fase gas e si nota che la presenza di olio emulsionato impedisce la formazione di schiuma durante la fase di decompressione che altrimenti sarebbe abbondante a causa della presenza di SDS e darebbe luogo ad importanti fenomeni di trascinamento della fase liquida in fase gas. Infine in Fig. 19 è mostrato un esempio di formazione di idrato a P di 40 bar e T costante di 1°C con un esempio di ripetizione di numerosi cicli di formazione e dissociazione per verificare la riproducibilità del sistema.

Concludendo questa prima fase del presente obiettivo in Fig. 20 si riporta un esempio di profilo di composizione della fase gas scaricata dopo formazione di idrato. Inizialmente la miscela è più ricca di CH₄ perché si sta scaricando la fase gas residua dopo formazione. Con l'inizio della dissociazione di idrato la miscela diventa via via più ricca in CO₂, per poi alla fine rilasciare quasi principalmente CO₂.

Dall'osservazione obiettiva della consistenza di idrato nei precedenti esperimenti si è osservato che le condizioni ottimali per la stabilità della pseudoemulsione e la consistenza della fase idrato si hanno alla temperatura di 1°C la quale permette una rapida formazione di idrato ed evita la formazione di ghiaccio durante la fase di dissociazione.

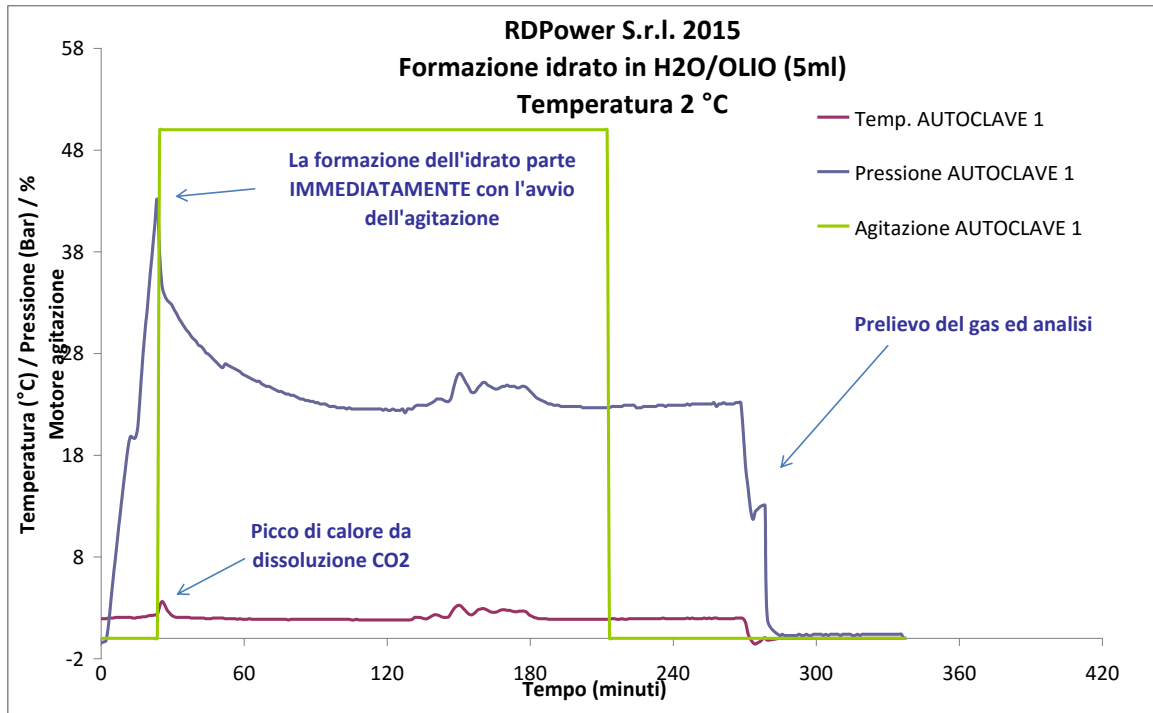


Figura 17. Esempio di formazione di idrato a P di 40 bar e T costante di 2°C

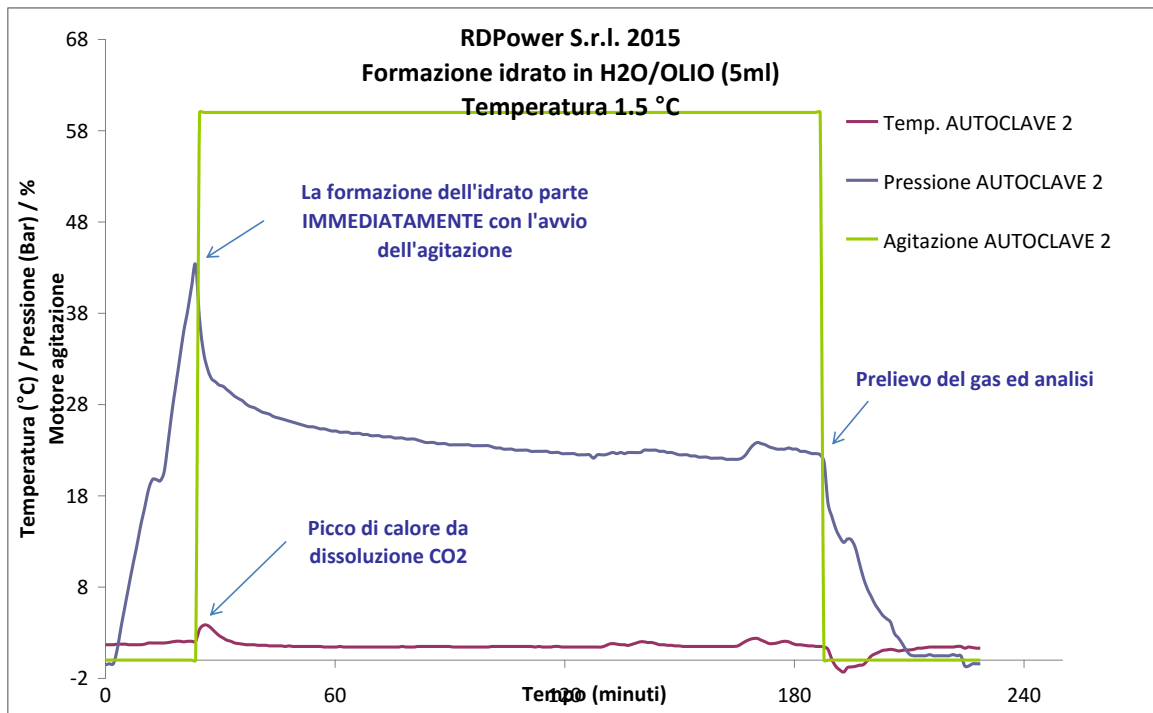


Figura 18. Esempio di formazione di idrato a P di 40 bar e T costante di 1,5°C

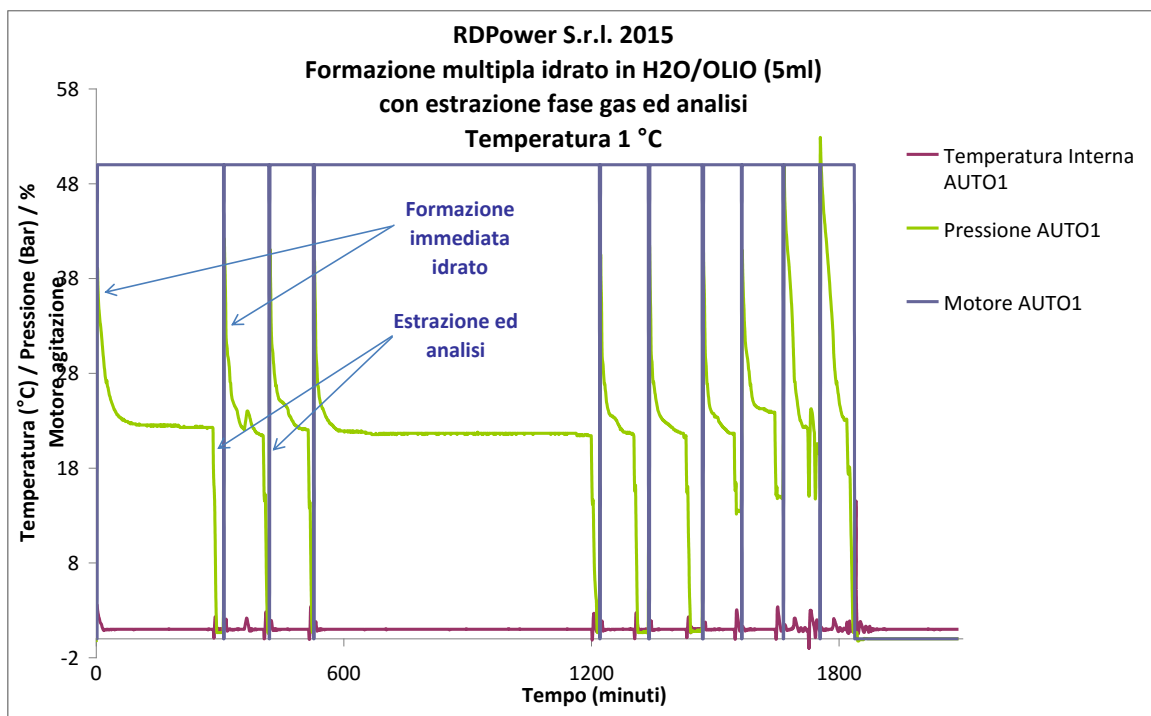


Figura 19. Esempio di formazione di idrato a P di 40 bar e T costante di 1°C

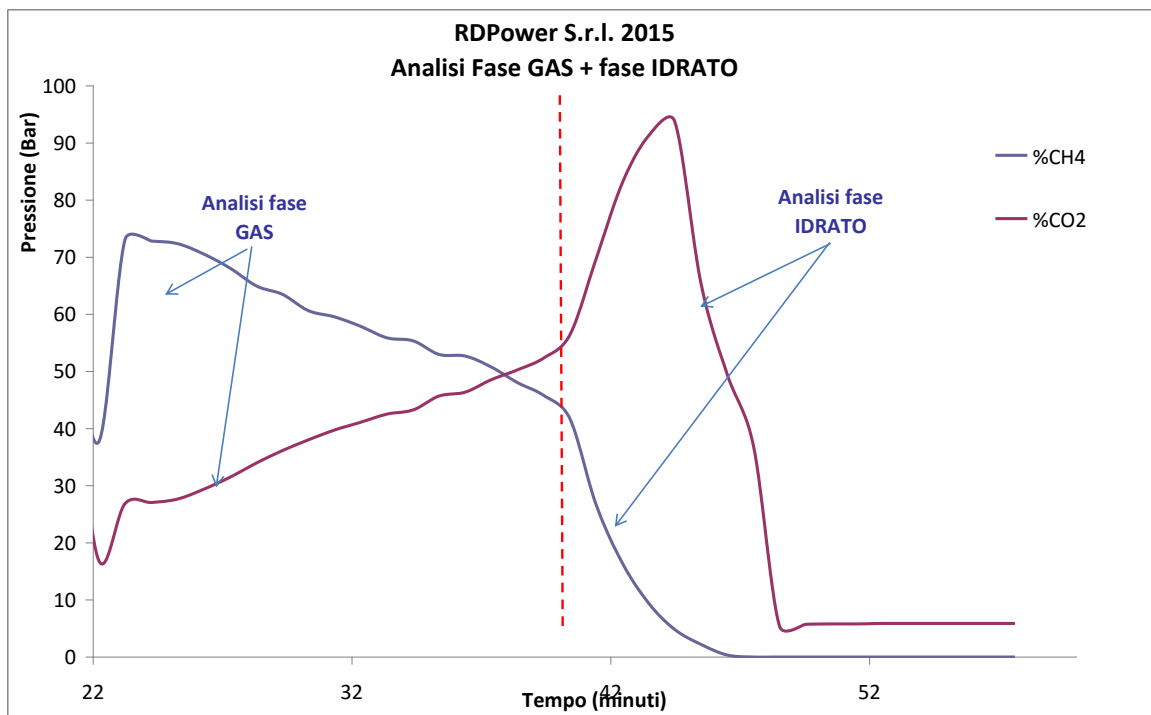


Figura 20. Esempio di profilo di composizione della fase gas scaricata dopo formazione di idrato

Una volta individuate le condizioni ottimali per simulare il processo industriale, si è passati ad implementare sulla apparecchiatura a disposizione di RDPower un algoritmo di controllo della temperatura interna al reattore durante le fasi di formazione e dissociazione. In fig. 21 si riporta il confronto tra l'algoritmo PID di controllo della temperatura dell'autoclave di reazione applicato alla T esterna o interna dell'autoclave. Nella parte iniziale del grafico il controllo PID è applicato alla T esterna che si allinea perfettamente al Set Point (SP),

in questo caso la T interna è una risultante della T esterna imposta. Scambiando il controllo sulla T interna invece si osserva che dopo un breve periodo di oscillazione termica del sistema la T interna si allinea perfettamente al Set Point, per cui in questo caso è la T esterna risultante dalla T interna. Questo permette un più preciso controllo della temperatura di processo e soprattutto evita la formazione di ghiaccio durante la fase di dissociazione.

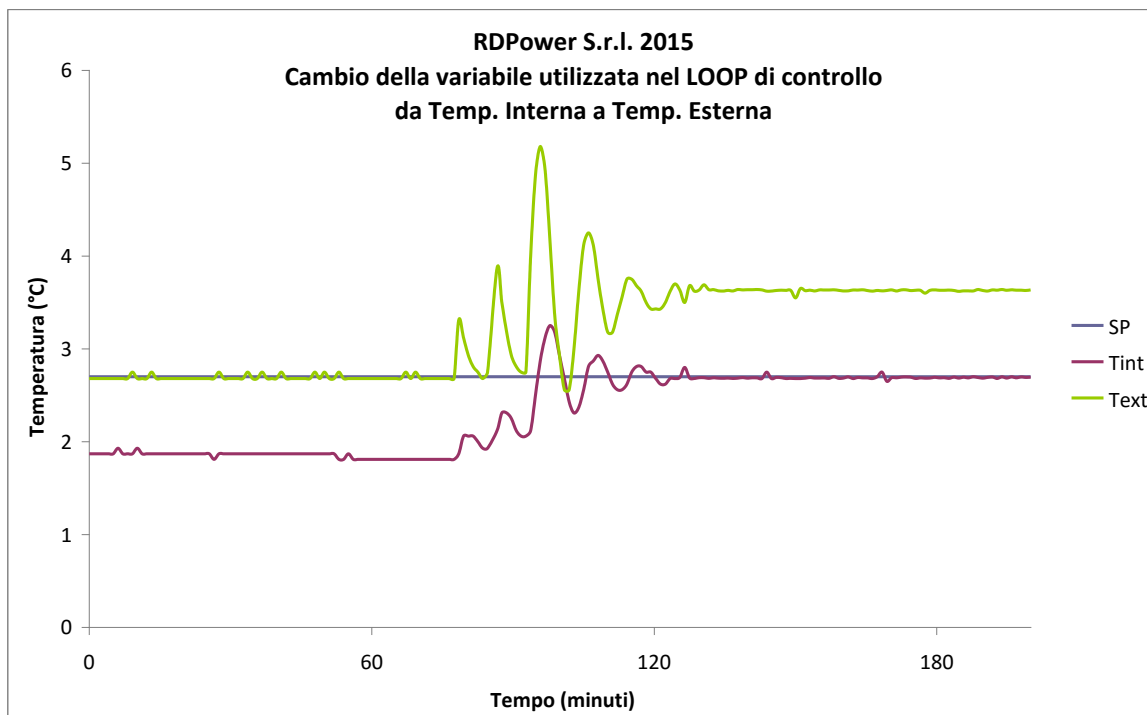


Figura 21. Confronto tra l’algoritmo PID di controllo della temperatura dell’autoclave di reazione applicato alla T esterna o interna dell’autoclave

Si sono quindi eseguiti ripetuti cicli di formazione e dissociazione alla temperatura costante di 1°C, e pressione di 40 bar partendo da una miscela realizzata in bombola con composizione 65% CH₄ e 35% CO₂. I cicli sono stati ripetuti sempre utilizzando la miscela 100 mL SDS 300 ppm + 5 mL olio di semi. Numerosi cicli sono stati ripetuti a 40 bar fino a dissociazione completa e con dissociazione incompleta. Si sono anche testati cicli ripetitivi a 30bar e 50bar. Lo scopo della ripetizione dei cicli era quello di valutare se il sistema conservava la capacità di separazione anche dopo ripetuti cicli sia in dissociazione completa che incompleta.

Nelle Fig. 22-23-24 vengono rappresentate una serie di cicli di formazione e dissociazione alla T di 1°C con sistema pseudoemulsione sopra descritto. Notare come in tutti i cicli la formazione sia pressoché istantanea e come la pressione finale sia sempre la stessa, indice della ottima replicabilità del sistema. In questa serie di test la dissociazione dell'idrato è stata eseguita fino a scarico totale della pressione all'interno del reattore. Risultati sono relativi ai reattori n. 1-2-3.

Autoclave 1

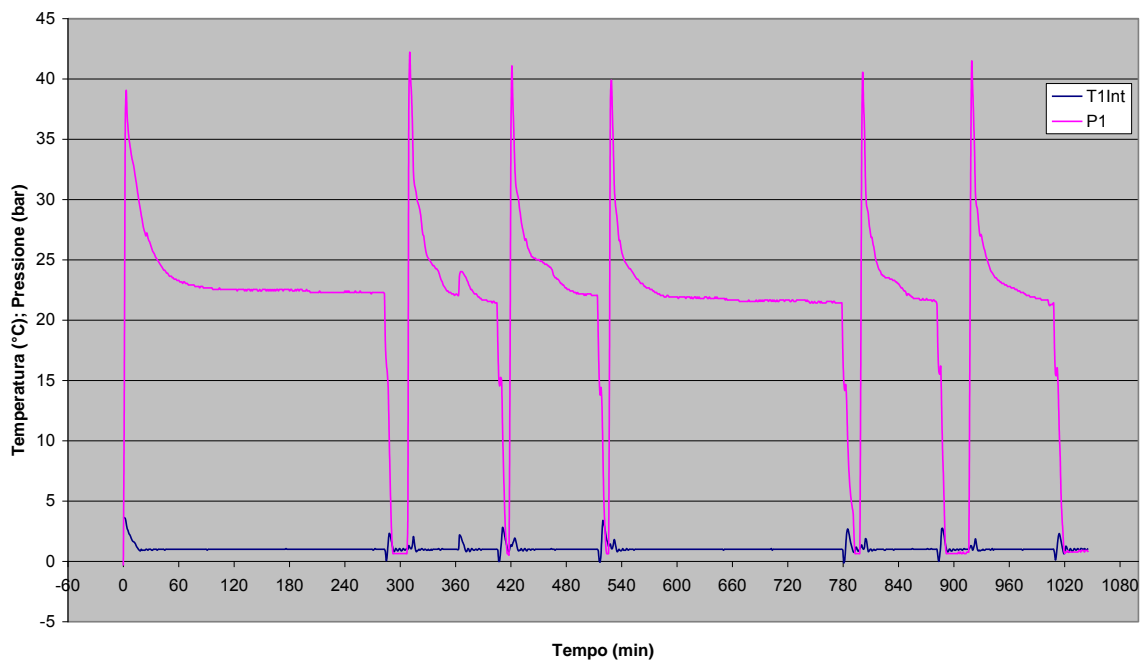


Figura 23. Serie di cicli di formazione e dissociazione alla T di 1°C

Autoclave 2

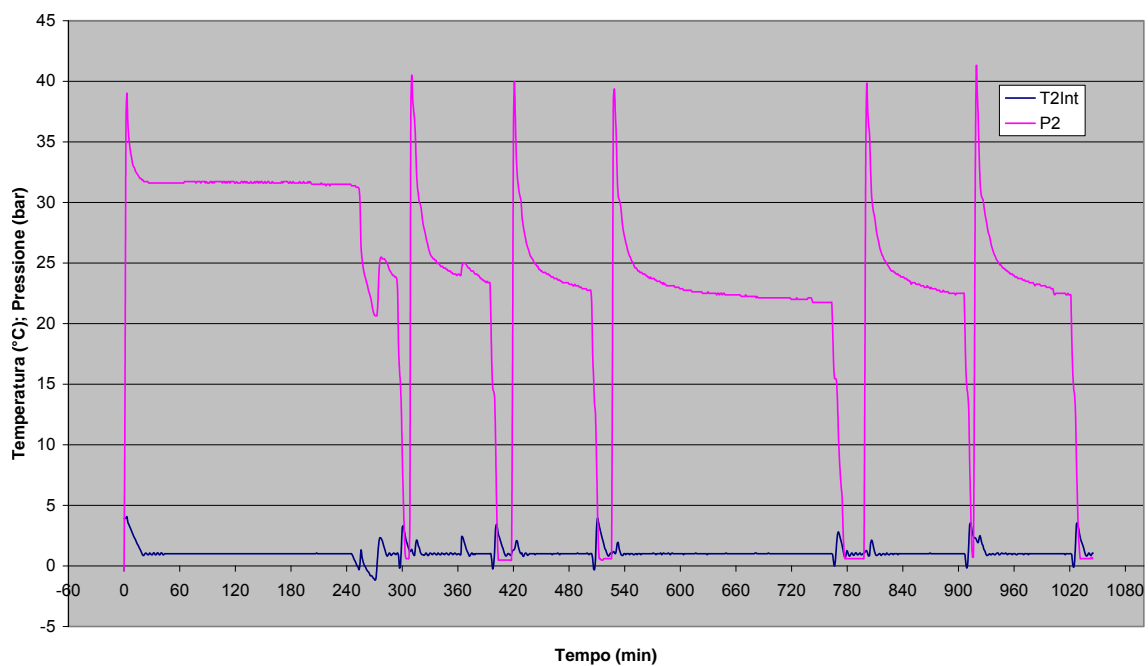


Figura 24. serie di cicli di formazione e dissociazione alla T di 1°C

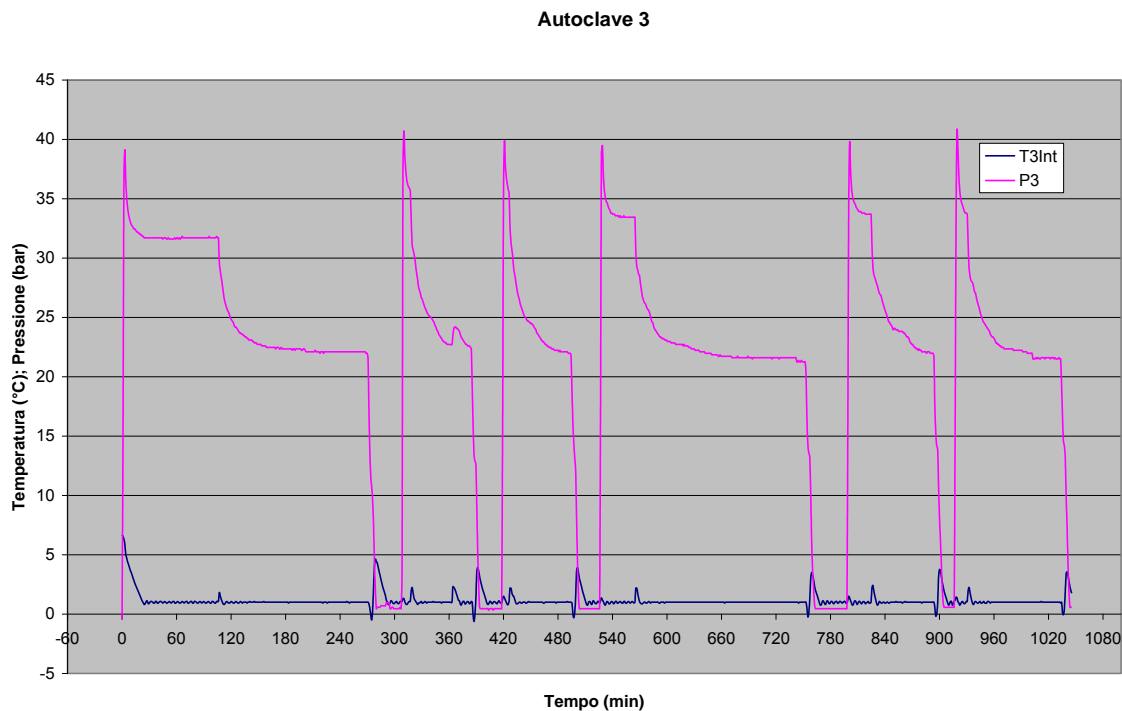


Figura 25. Serie di cicli di formazione e dissociazione alla T di 1°C

In Fig. 26 si riporta un dettaglio della procedura di scarico dell'autoclave 1, 2 e 3 a fine formazione di idrato. La decompressione parte con uno scarico a flusso controllato dove inizialmente viene scaricata la fase gassosa residua dopo formazione di idrato, successivamente inizia la dissociazione dell'idrato che rilascia gas e la pressione tende a rimanere costante, a dissociazione dell'idrato completata viene scaricata la fase residua che corrisponde approssimativamente alla composizione della fase idrato. Le oscillazioni di temperatura in corrispondenza delle dissociazioni sono dovuti al sistema di controllo PID che tenta di stabilizzare la temperatura interna ripristinando il calore di dissociazione richiesto dall'idrato. Durante lo scarico il gas è analizzato in continuo con l'analizzatore IR, il tipico profilo di composizione durante lo scarico è riportato in Figura 20.

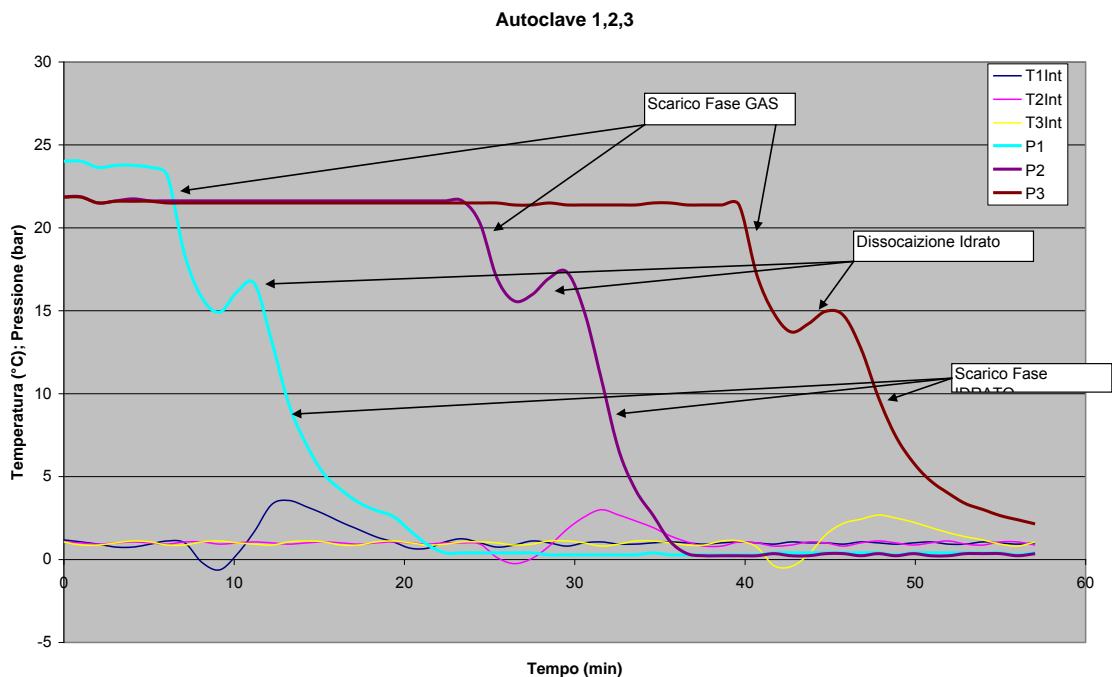


Figura 27. Dettaglio della procedura di scarico dell'autoclave a fine formazione di idrato

Nelle Fig. 26, 27 e 28 mostriamo una serie di cicli di formazione e dissociazione alla T di 1°C di una pseudoemulsione come sopra descritto. Notare come in tutti i cicli la formazione sia pressoché istantanea e come la pressione finale sia sempre la stessa, indice della ottima replicabilità del sistema. In questa serie di test, la dissociazione dell'idrato è stata eseguita in maniera parziale ossia solo fino a completa dissociazione di idrato conservando una pressione residua all'interno del reattore, questo per valutare come il gas residuo potesse influire sulla efficienza di separazione delle successive formazioni. Risultati relativi all'Autoclave n. 1, 2 e 3.

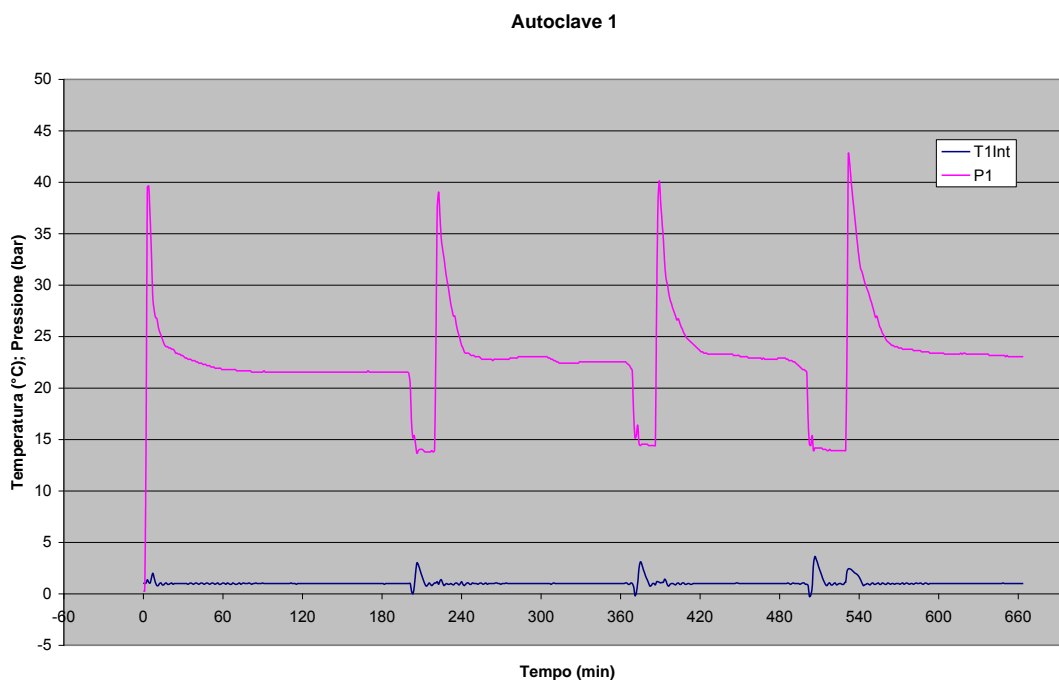


Figura 28. serie di cicli di formazione e dissociazione alla T di 1°C con sistema pseudo emulsione sopra descritto

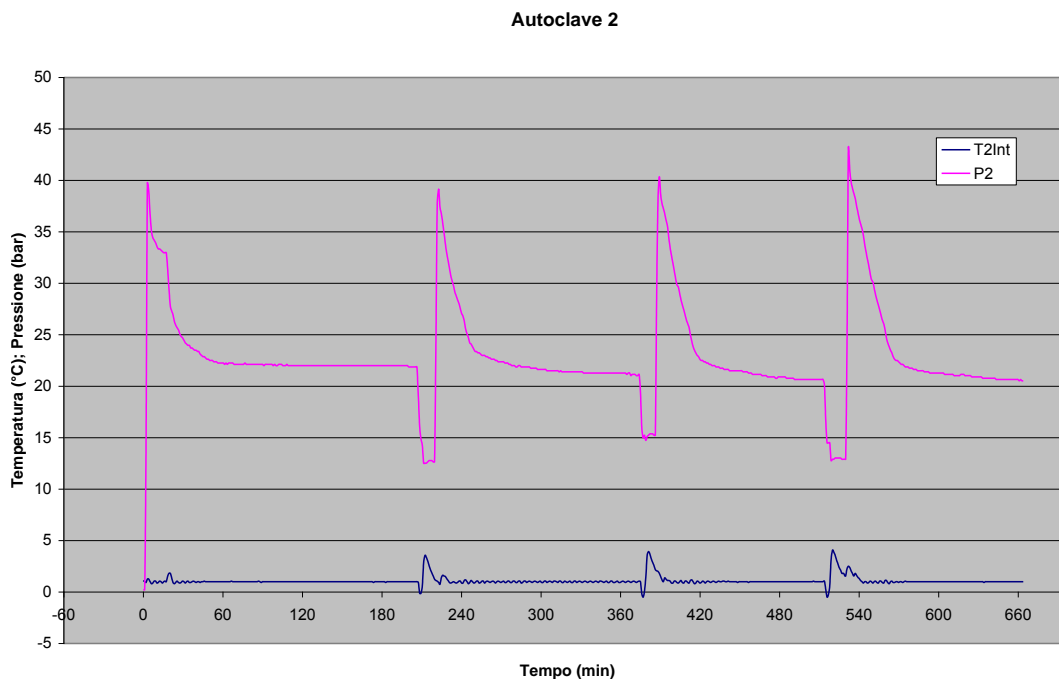


Figura 29. serie di cicli di formazione e dissociazione alla T di 1°C con sistema pseudo emulsione sopra descritto

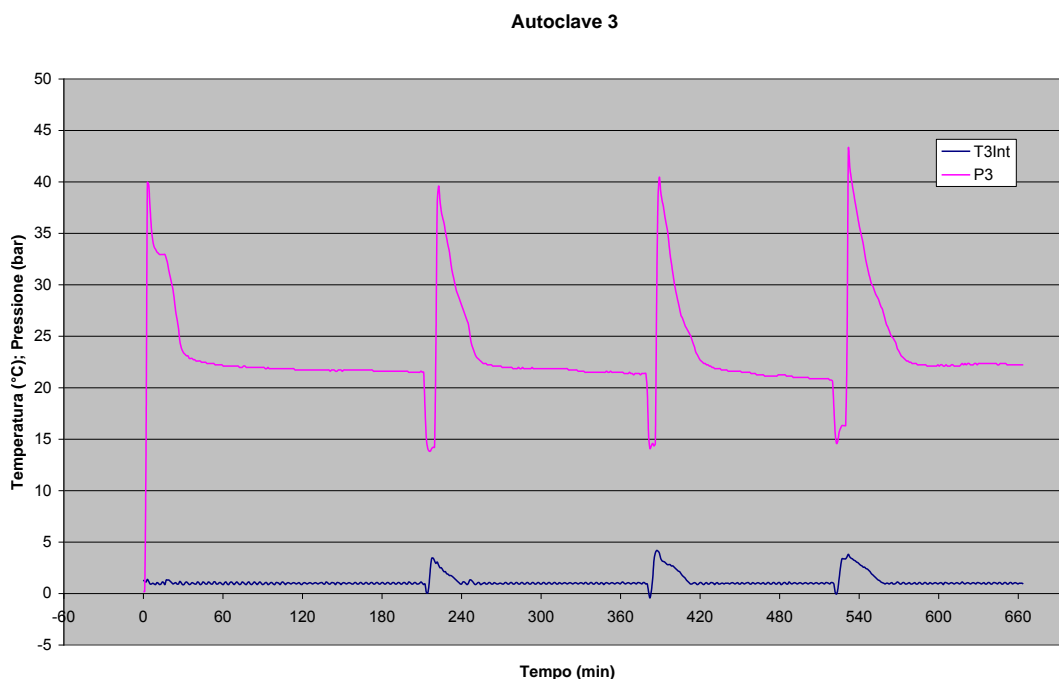


Figura 30. Serie di cicli di formazione e dissociazione alla T di 1°C con sistema pseudo emulsione sopra descritto

Nella Fig. 31 si riporta un dettaglio della procedura di scarico dell'autoclave a fine formazione di idrato. La decompressione parte con uno scarico a flusso controllato dove inizialmente viene scaricata la fase gassosa residua dopo formazione di idrato, successivamente inizia la dissociazione dell'idrato che rilascia gas e la pressione tende a rimanere costante, a dissociazione di idrato completata si arresta lo scarico di pressione conservando il gas povero di CH₄ all'interno del reattore. Le oscillazioni di temperatura in corrispondenza delle dissociazione sono dovuti al sistema di controllo PID che tenta di stabilizzare la temperatura interna ripristinando il calore di dissociazione richiesto dall'idrato. Durante lo scarico il gas è analizzato in continuo con l'analizzatore IR, il tipico profilo di composizione durante lo scarico è riportato nella Figura 20.

Autoclave 1,2,3

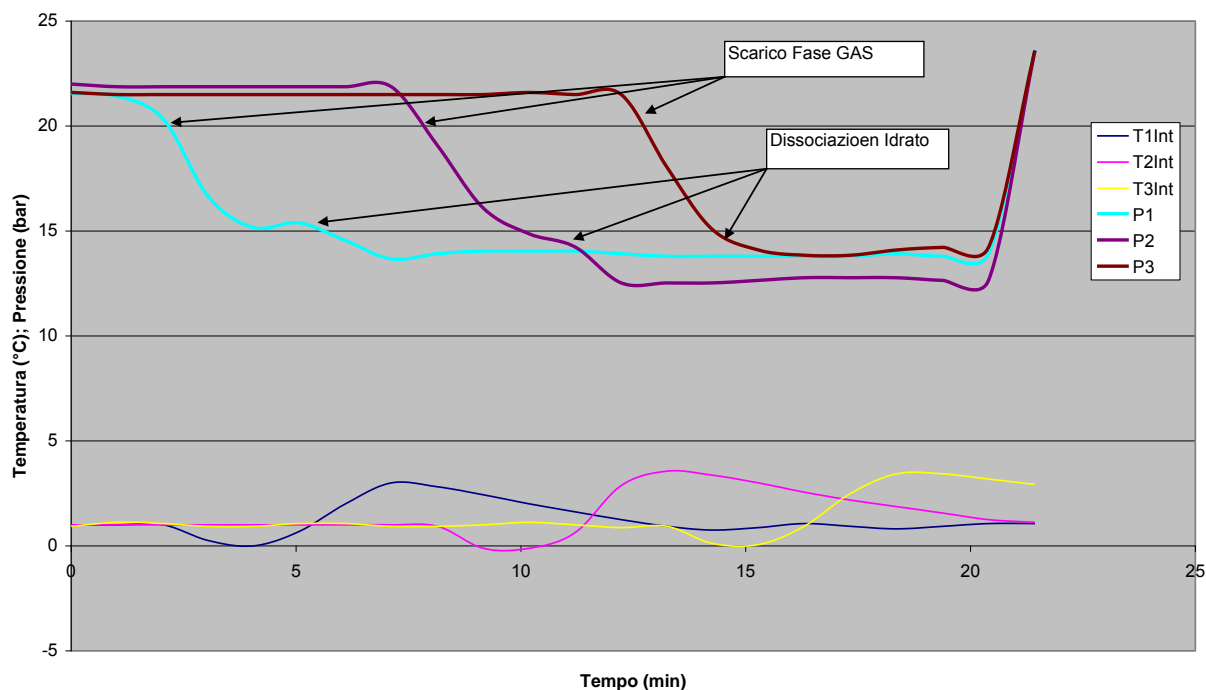


Figura 32. Dettaglio della procedura di scarico dell'autoclave a fine formazione di idrato

Nelle figure 30-32 si prende in considerazione la composizione della fase gas in base al modo di scarico. In particolare nella Fig. 33 si mostra l'andamento della composizione della Fase GAS al ripetersi dei cicli di formazione per scarico TOTALE della pressione residua. Si osserva una leggera diminuzione dell'efficienza di separazione dopo il primo ciclo per poi stabilizzarsi nei cicli successivi. Questo è dovuto ad una saturazione residua della CO₂ tra il primo ciclo e i successivi. Nella Fig. 34 è riportato l'andamento della composizione della Fase GAS al ripetersi dei cicli di formazione per scarico PARZIALE della pressione residua. Si osserva una progressiva diminuzione dell'efficienza di separazione ad ogni ciclo. Come riportato precedentemente ciò è dovuto ad una saturazione residua di CO₂ ad ogni ciclo. Infine nella Fig. 35 è mostrato l'andamento della composizione al variare della pressione di sperimentazione tra 30, 40 e 50 bar. Come si osserva la variazione di pressione non induce sensibili differenze sulla capacità di separazione.

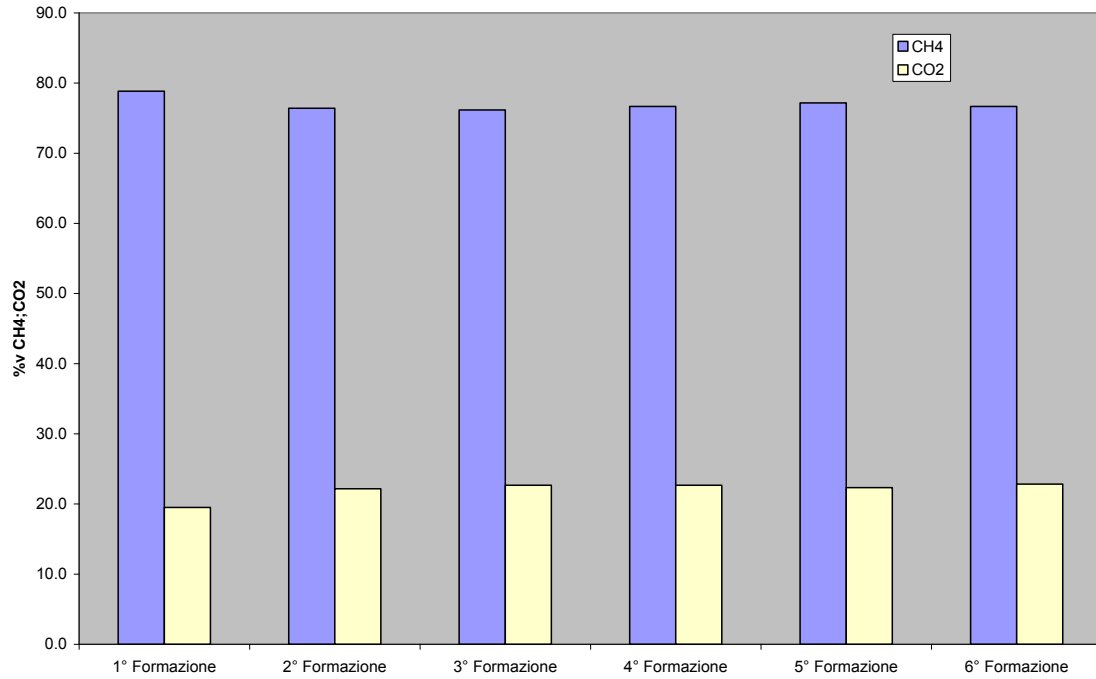


Figura 36. Andamento della composizione della Fase GAS al ripetersi dei cicli di formazione per scarico TOTALE della pressione residua.

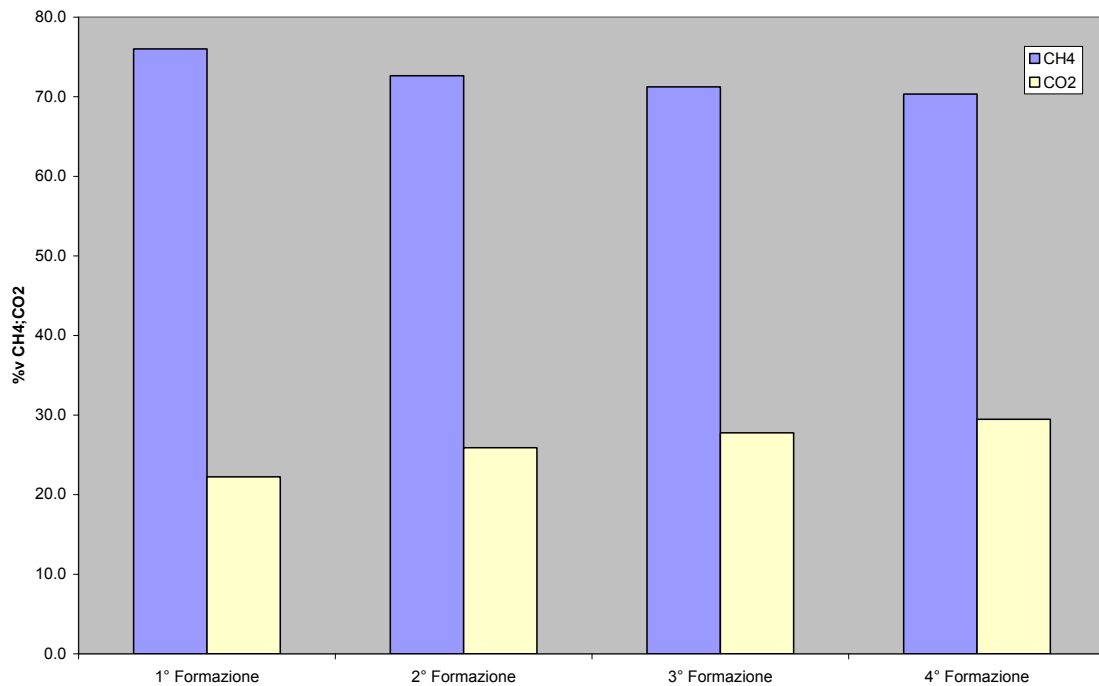


Figura 37. Andamento della composizione della Fase GAS al ripetersi dei cicli di formazione per scarico PARZIALE della pressione residua

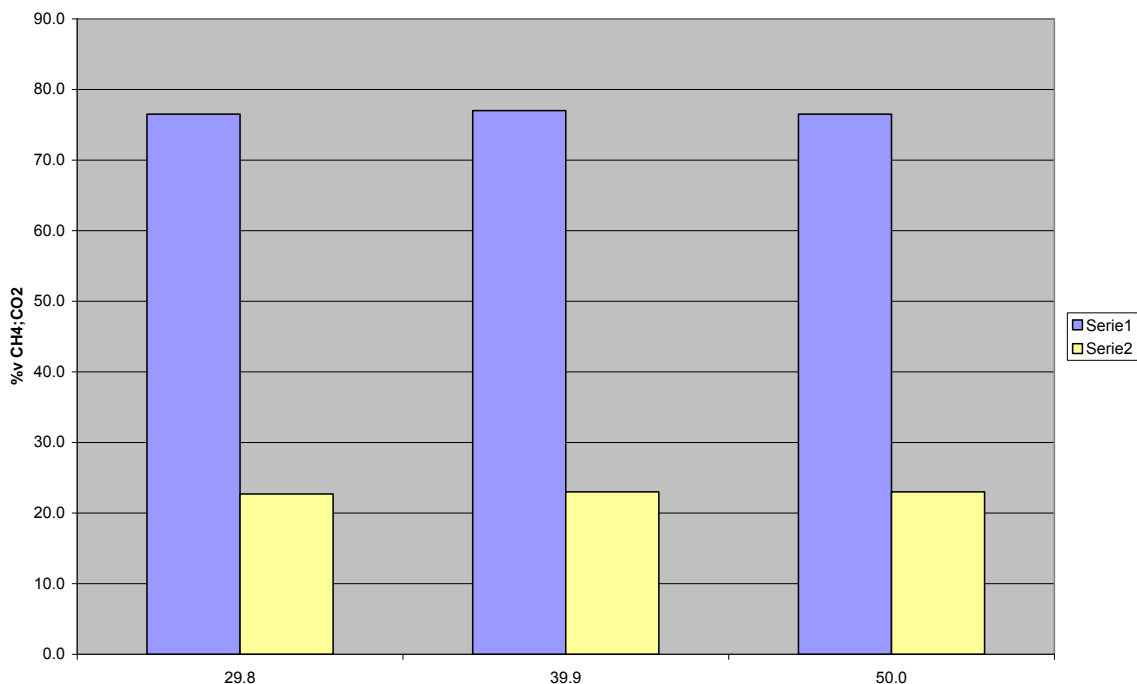


Figura 38. Andamento della composizione al variare della pressione di sperimentazione tra 30, 40 e 50 bar

Come si osserva dal grafico di Fig. 30 e Fig. 31 la ripetizione di cicli successivi di formazione e dissociazione secondo il metodo descritto non porta ad una sensibile perdita di efficienza di separazione del processo. Questo lascia buone prospettive per una fase di industrializzazione del processo. Anche i test eseguiti a diverse pressioni riportati in Fig. 32 ci indicano che la pressione non influenza sensibilmente la capacità di separazione del processo, almeno nella regione di pressione esplorata che va da 30 bar a 50 bar. Questa ultima evidenza ci indica che nelle condizioni sperimentali riportate, il contributo della solubilità della CO₂ in acqua, che risulterebbe proporzionale alla pressione parziale della CO₂ e quindi alla pressione totale del sistema, non influenza in maniera determinante la capacità di separazione.

2.1.4 Obiettivo 4 – Test su promotori naturali

Al fine di sperimentare promotori per la formazione di idrati si sono valutati prodotti naturali contenenti aminoacidi, proteine, polifenoli, saponine ecc., che siano economici ed ecosostenibili.

La promozione dell'idrato in fase di formazione è un parametro essenziale in quanto può diminuire i tempi di induzione, e quindi velocizzare i cicli di separazione dei gas a livello industriale minimizzando anche i costi dal punto di vista energetico.

2.1.4.1 Materiali, metodi ed adeguamento attrezzature

Le prove presso UniCH vengono svolte nel reattore brevettato denominato HM1 (Immagine 1):



Immagine 1. Dispositivo sperimentale HM1 presso UniCH

2.1.4.2 Piano sperimentale

Si è quindi proceduto alla individuazione di fonti vegetali da sottoporre a processi estrattivi. In questa prima fase ci si è concentrati su acido glicirrizico sale di ammonio ed estratto di semi di pompelmo (*Citrus paradisi Macfad*, origine geografica Cina).

Di seguito una breve descrizione degli estratti utilizzati:

- Estratto semi di pompelmo (*Citrus paradisi Macfad*, origine geografica Cina): l'estratto utilizzato è di fonte commerciale. L'estrazione è stata condotta mediante macerazione da semi di pompelmo finemente tritati (48 h) utilizzando una miscela etanolo / acqua 3:7, seguita da evaporazione totale del solvente fino a secchezza totale. L'estratto (utilizzabile poi quale ingrediente per preparazioni farmaceutiche ed erboristiche) è stato addizionato di maltodestrine fino ad ottenere un rapporto estratto secco / maltodestrine 8:2. La componente fitochimica maggioritaria è risultata essere quella dei flavonoidi con una percentuale del 50,14 % (analisi HPLC).
- Acido glicirrizico sale d'ammonio: prodotto reperibile dal commercio (Sigma Aldrich, scheda tecnica reperibile da sito web per riferimento, cod. 50531)

Si è poi proseguito con i test dei seguenti prodotti:

- L-Serina; Acido L-4-Tiazolidincarbossilico; acido L-Aspartico, composto N1 (acido organico di semisintesi), L-Istidina, L-4-idrossi-prolina; L-Lisina. Di particolare interesse sembrano essere i risultati ottenuti con estratti di semi di pompelmo che hanno fornito un potente effetto di promozione cinetica. Gli esperimenti sono stati condotti a partire da 50 bar di pressione della miscela di CH₄/CO₂ 60/40 con 200 ppm di estratto.

In Fig. 33 sono mostrati i restanti prodotti testati a 40 bar fino ad una temperatura finale di -5°C utilizzando 50 mL di acqua (circa un quarto del volume del reattore). I risultati di questi ultimi test non hanno mostrato una riduzione nei tempi di induzione.

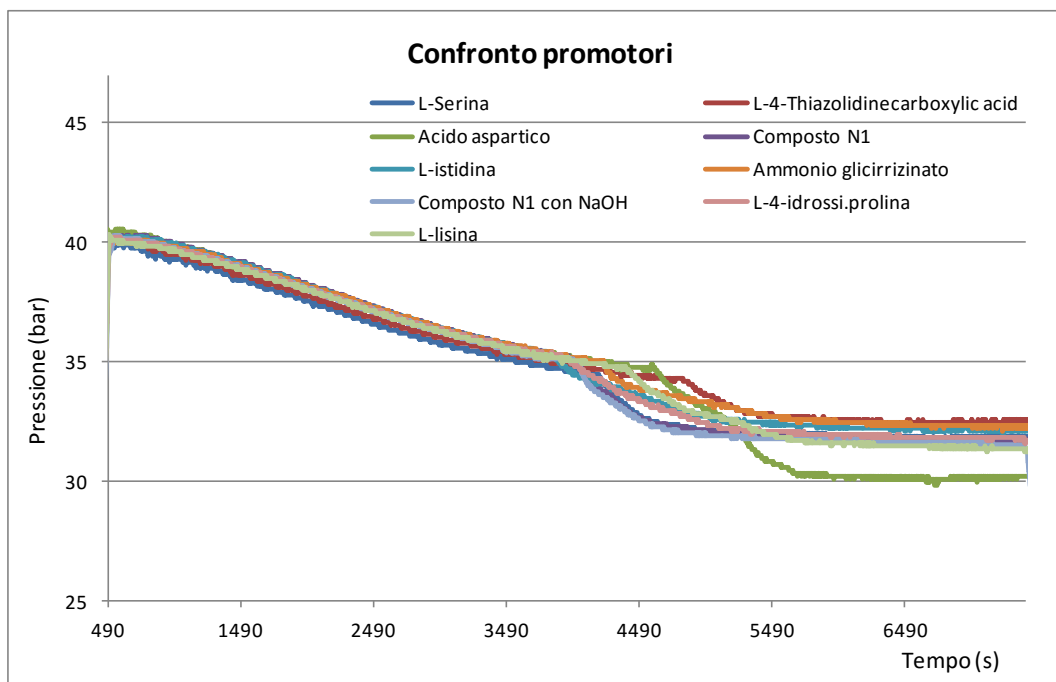


Figura 33. Confronto promotori ad una pressione di 40 bar con 200 ppm di composto

2.1.5 Obiettivo 5 – Test di promotori/inibitori selettivi

La selettività nella formazione di idrati più ricchi in un componente da una miscela di gas sembrerebbe dovuta ad un forte controllo cinetico e quindi la RDPower in collaborazione con il Dipartimento di Farmacia dell'Università d'Annunzio hanno testato una serie di additivi in grado di influenzare le cinetiche del sistema. Quindi sono state valutate le percentuali di CH₄ e CO₂ della fase gas dopo formazione (RDPower) e della fase gas idrata dopo dissociazione (Dip. di Farmacia) in modo da valutare la quantità e la composizione percentuale di gas trattenuta.

Solo alcuni tensioattivi testati dal Dipartimento di Farmacia hanno mostrato un incremento di selettività.

2.1.5.1 Materiali, metodi ed adeguamento attrezzature

Per l'espletamento del quinto obiettivo la RDPower e il Dipartimento di Farmacia si sono avvalsi di:

- tre reattori in parallelo (RDPower) ed il reattore HM1 (UniCH) adeguatamente interfacciati a sistemi informatici;
- rilevatori IR per la misurazione della composizione dei gas; i sensori, utilizzati anche nei precedenti studi effettuati, hanno una accuratezza nella misura della CO₂ pari al 2% v/v ed un tempo di risposta di pochi secondi. Il flusso di gas necessario al corretto funzionamento è pari a circa 0,5 NL/min;
- miscela di gas (CH₄/CO₂ 60/40) preparata ad hoc. Ciascuna prova è stata eseguita caricando in sequenza nei reattori prima la CO₂ e poi il metano, misurando con flussimetro termomassico le esatte quantità introdotte.

2.1.5.2 Piano sperimentale

In riferimento ai promotori, la RDPower oltre al classico SDS ha testato il LABSH (Linear Alkyl Benzene Sulfonic Acid) e il Sodio Oleato, tutti alla concentrazione di 300 ppm per confronto con l'SDS. I risultati ottenuti comunque non hanno dimostrato significative differenze sulla composizione del gas dopo formazione.

In Fig. 39 si può vedere la formazione di idrato con una pressione iniziale di 40 bar ed una temperatura finale di 0°C utilizzando l'SDS come riferimento per i grafici successivi. Con la Fig. 40 si mostra la formazione di idrato, con le medesime condizioni precedenti, per il promotore LABSH. Il LABSH essendo un acido dovrebbe interferire sulla solubilità in acqua della CO₂, e quindi modificare la capacità di separazione del sistema. Il profilo di formazione mostra una cinetica di formazione analoga a quella dell'SDS della figura 35.

Utilizzando infine il Sodio Oleato, Fig. 41, sempre alle consuete condizioni, Il profilo di formazione mostra una cinetica di formazione analoga a quella dell'SDS in Figura . È stato utilizzato il Sodio Oleato poiché è noto il suo effetto positivo sul trasferimento di massa durante la formazione di idrato.

Realizzando un grafico conclusivo di confronto tra le performance di separazione, Fig. 37, di SDS, LABSH e Oleato si osserva che in termini di efficienze di separazione i due nuovi promotori non si differenziano sostanzialmente dal classico SDS.

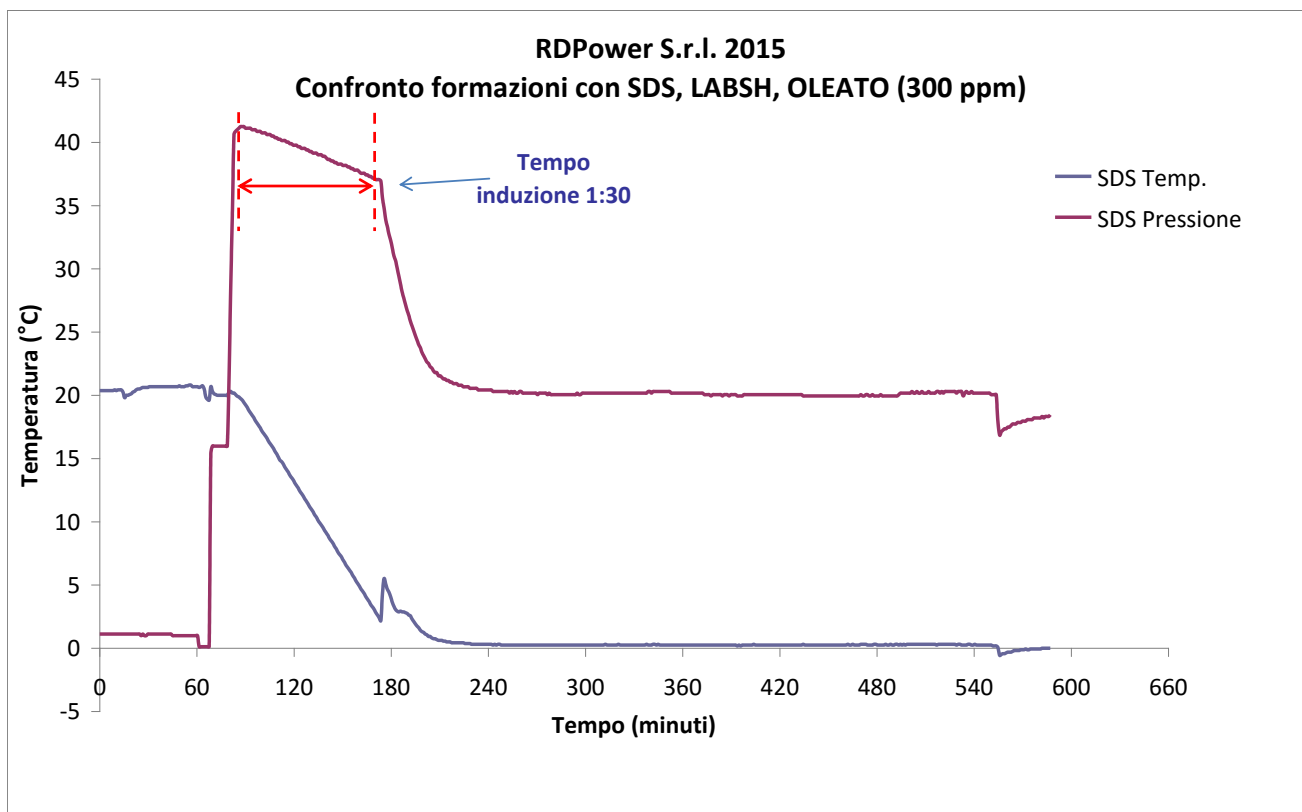


Figura 42. Esempio formazione idrato Pressione iniziale 40 bar, Temperatura finale 0°C, per SDS preso come riferimento per i grafici successivi

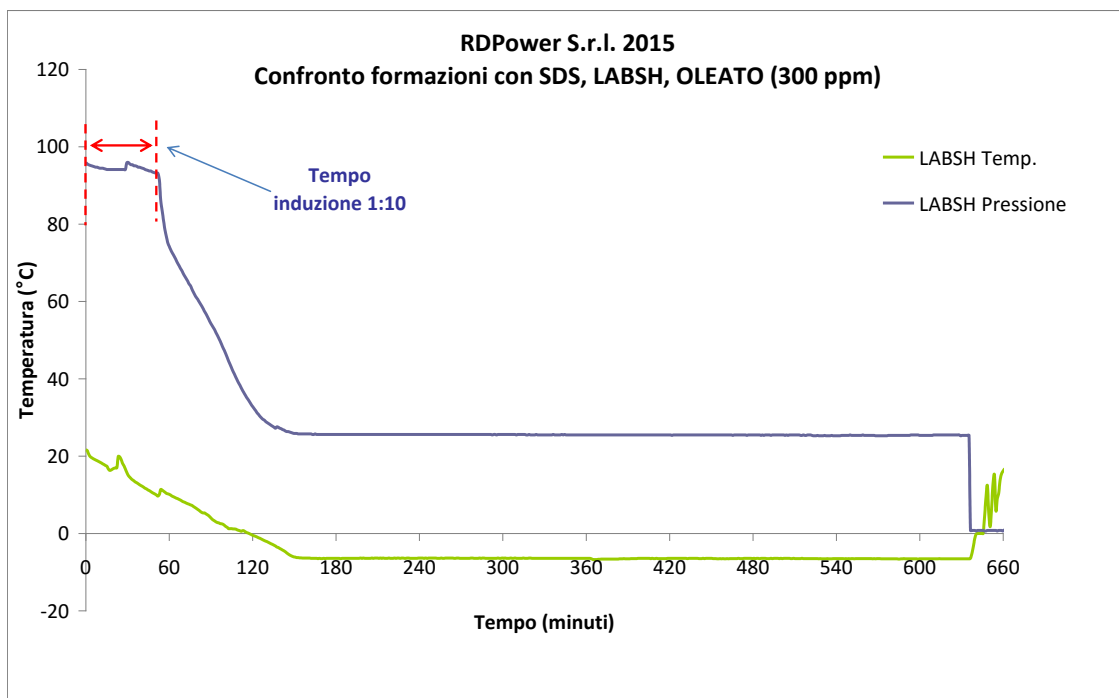


Figura 43. Esempio formazione idrato Pressione iniziale 40 bar, Temperatura finale 0°C, per LABSH

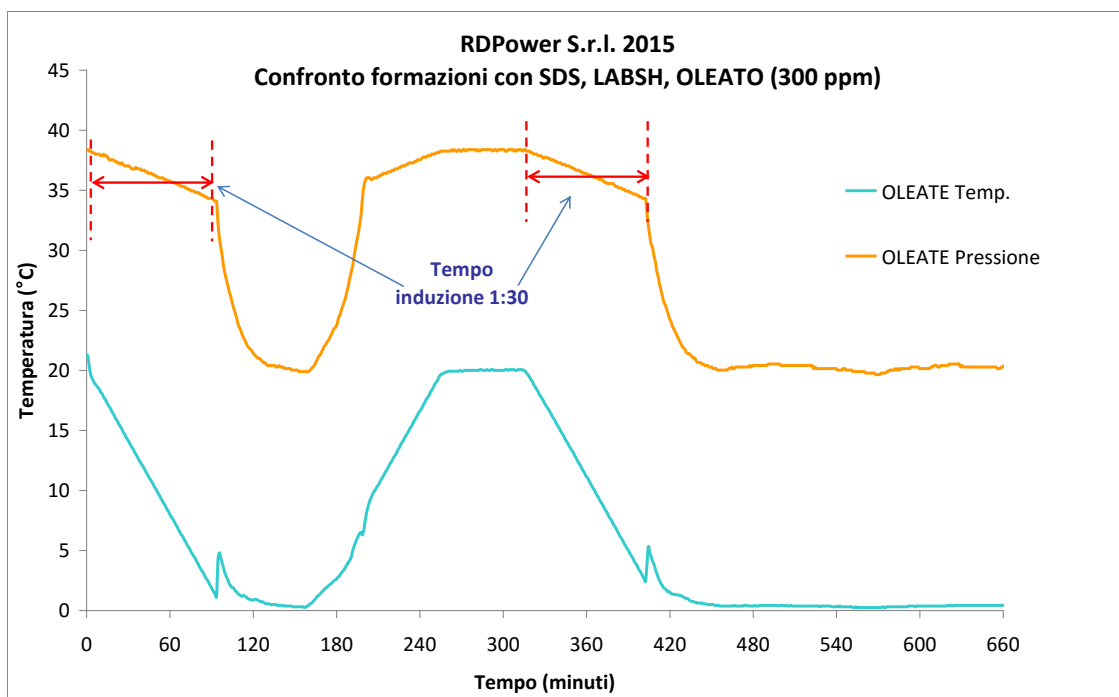


Figura 44. Esempio formazione idrato Pressione iniziale 40 bar, Temperatura finale 0°C, per sodio oleato

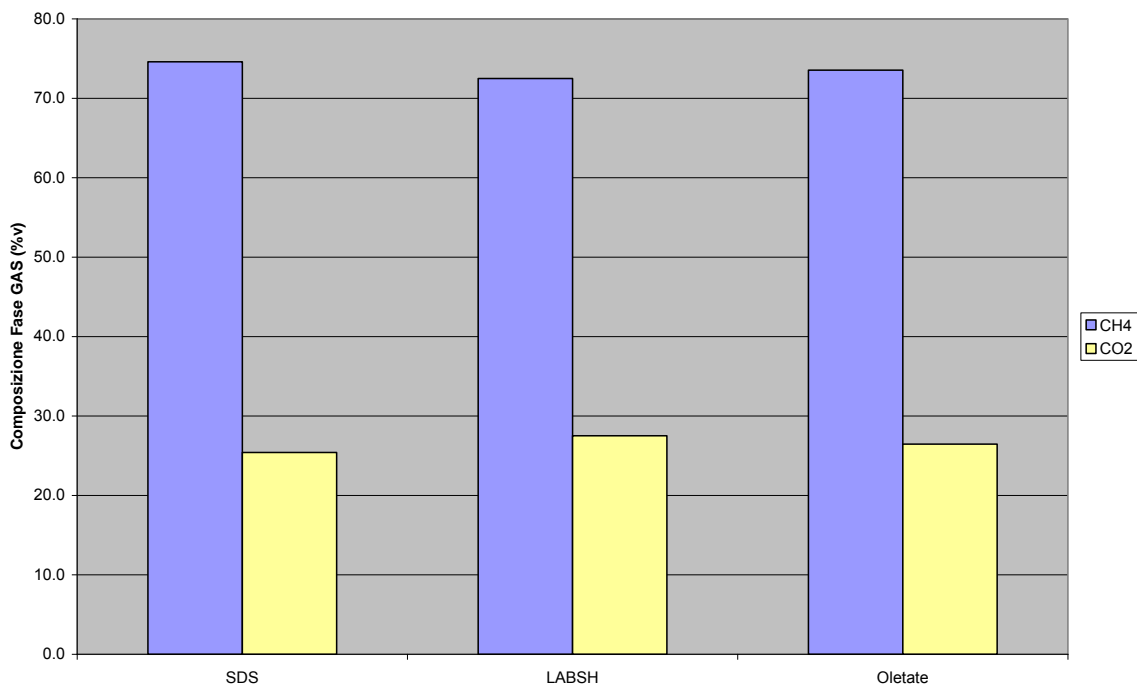


Figura 45. Confronto tra le performance di separazione di SDS, LABSH e oleato

In una successiva serie la RDPower ha testato degli inibitori cinetici per verificare se migliorano la selettività nella formazione di idrati con miscele di gas. Gli inibitori cinetici sono noti per avere un effetto sulla formazione di idrati di CH₄, poco si sa sul loro effetto sugli idrati di CO₂. Essendo il meccanismo cinetico di formazione dell'idrato di CO₂ diverso da quello del CH₄, poiché coinvolge un preponderante fenomeno di solubilizzazione della CO₂ in acqua, si è ipotizzato che gli inibitori cinetici potessero svolgere il loro effetto maggiormente a carico del CH₄ che della CO₂. Si sono testati tra i più classici inibitori quali CTABr (cetiltrimetilammonio bromuro), SB3-14 (3-(N,N-Dimetiltetradecilammonio-propansolfonato), DTABr (Dodeciltrimetilammonio Bromuro). Questi additivi sono stati testati alla concentrazione di 1000 ppm, più alta della tipica usata di 300 ppm per meglio evidenziare eventuali effetti. I test sono stati eseguiti come descritto al Punto 1 a diverse temperature finali di formazione, comprese tra 0°C e -5°C alla pressione iniziale di 40bar. I risultati ottenuti tuttavia non evidenziano significative differenze sulla composizione della miscela dopo formazione di idrato.

In Fig. 46 sono mostrati i cicli di formazione dissociazione per gli inibitori testati CTABr, SB3-14, DTABr. I test sono stati eseguiti a pressione iniziale di 40bar e con cicli di raffreddamento fino a -6°C per compensare l'inibizione cinetica di questi sistemi, relativamente al primo ciclo testato si osserva oltre che ad una inibizione cinetica sui tempi di induzione anche sulla cinetica di formazione rendendo il sistema lento a raggiungere la pressione finale, tuttavia questa proprietà sembra scomparire nei cicli successivi, quindi con il ripetersi del numero di cicli di formazione dissociazione. In alcuni casi i tempi di induzione sono stati tali da impedire la formazione dell'idrato nei tempi sperimentali.

Nel test in Fig. 39, analogo a quello di Figura , si è indotta la formazione aumentando la velocità di agitazione da 1000 rpm a 2000 rpm. Questo per compensare le basse temperature necessarie alla formazione con inibitori. I test sono stati eseguiti a pressione iniziale di 40bar e con cicli di raffreddamento fino a 0°C. La formazione è stata ottenuta per tutte e tre le autoclavi e completata in tempi non troppo lunghi.

Infine in Fig. 40 , analogo a quello di Figura , si è indotta la formazione alla tipica velocità di agitazione di 1000 rpm. Questo al fine di paragonare il sistema alle tipiche condizioni sperimentali. I test sono stati eseguiti a pressione iniziale di 40bar e con cicli di raffreddamento fino a 0°C e con agitazione a 1000rpm. La formazione è stata ottenuta solo su due delle tre autoclavi.

Riportando un confronto tra le composizioni della fase gas ottenuta testando i vari inibitori cinetici in Figura 47 si osserva che, confrontando gli inibitori tra di loro, il DTABr sembra essere quello con un comportamento

migliore in termini di efficienze di separazione, tuttavia questa efficienza risulta essere analoga a quella riscontrata per l'SDS.

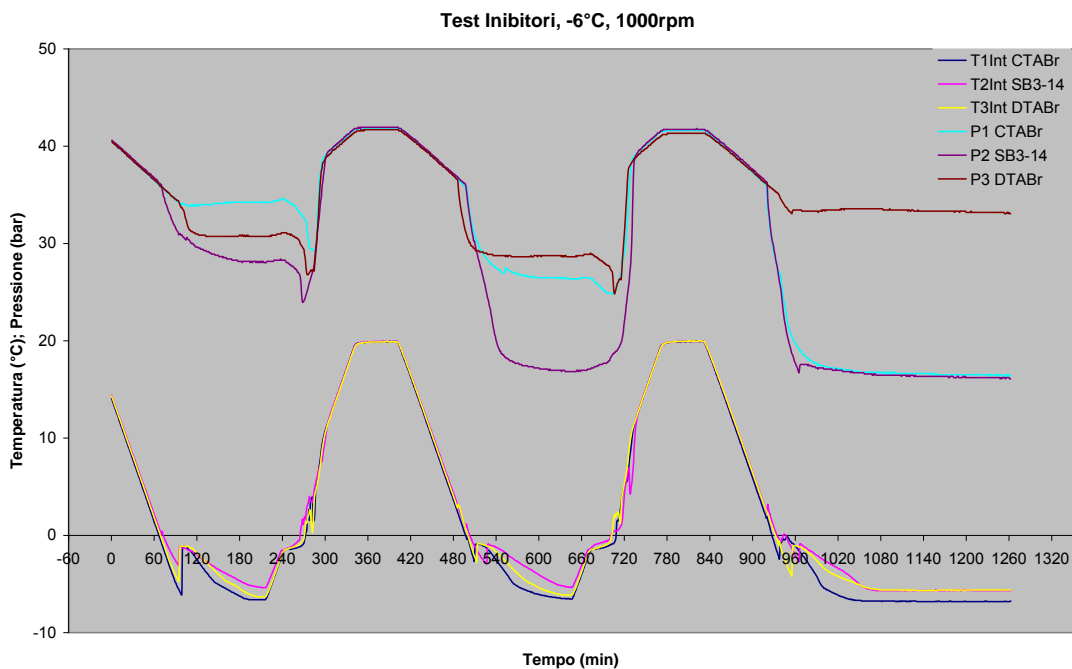


Figura 48. Cicli di formazione-dissociazione per gli inibitori testati CTABr, SB3-14, DTABr

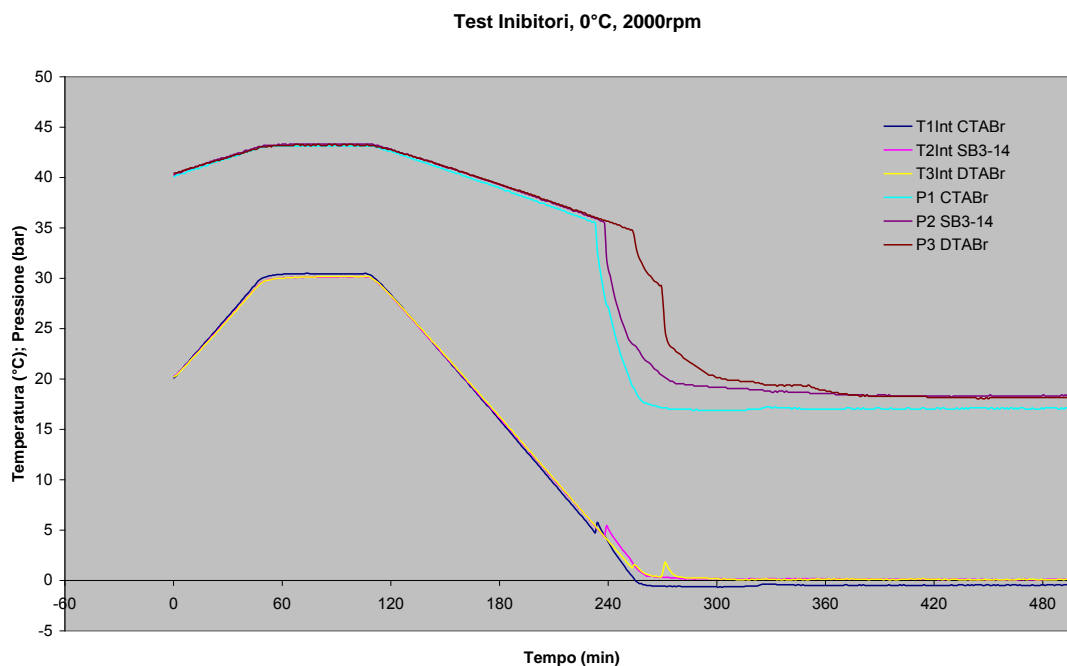


Figura 39. In questo test analogo a quello di Figura si è indotta la formazione aumentando la velocità di agitazione da 1000 rpm a 2000 rpm

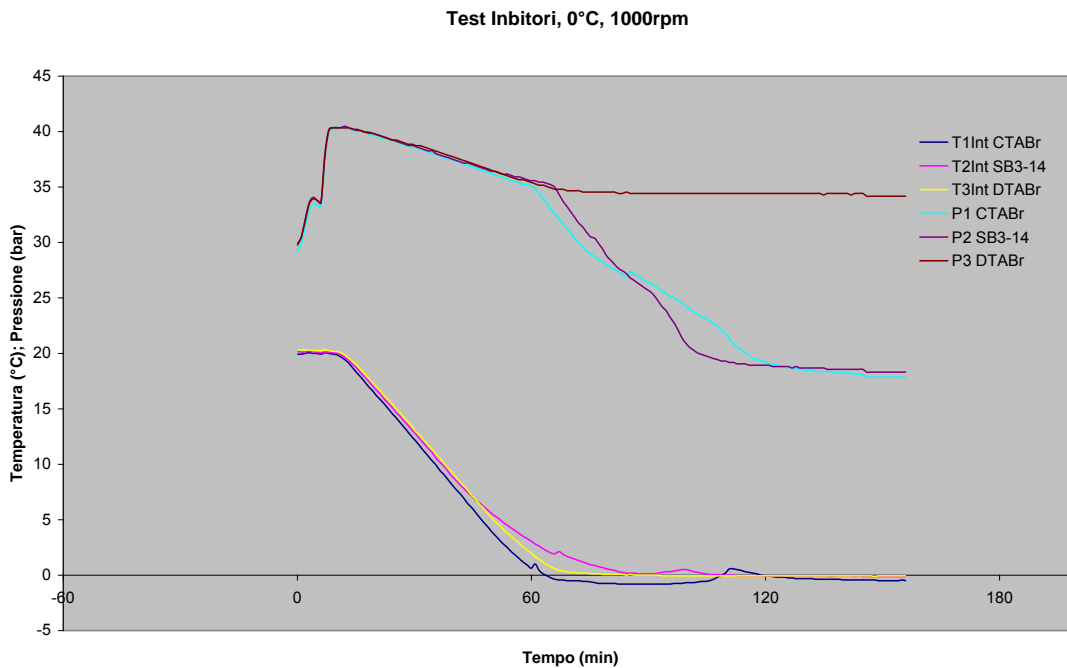


Figura 40. In questo test, analogo a quello di Figura , si è indotta la formazione alla tipica velocità di agitazione di 1000 rpm

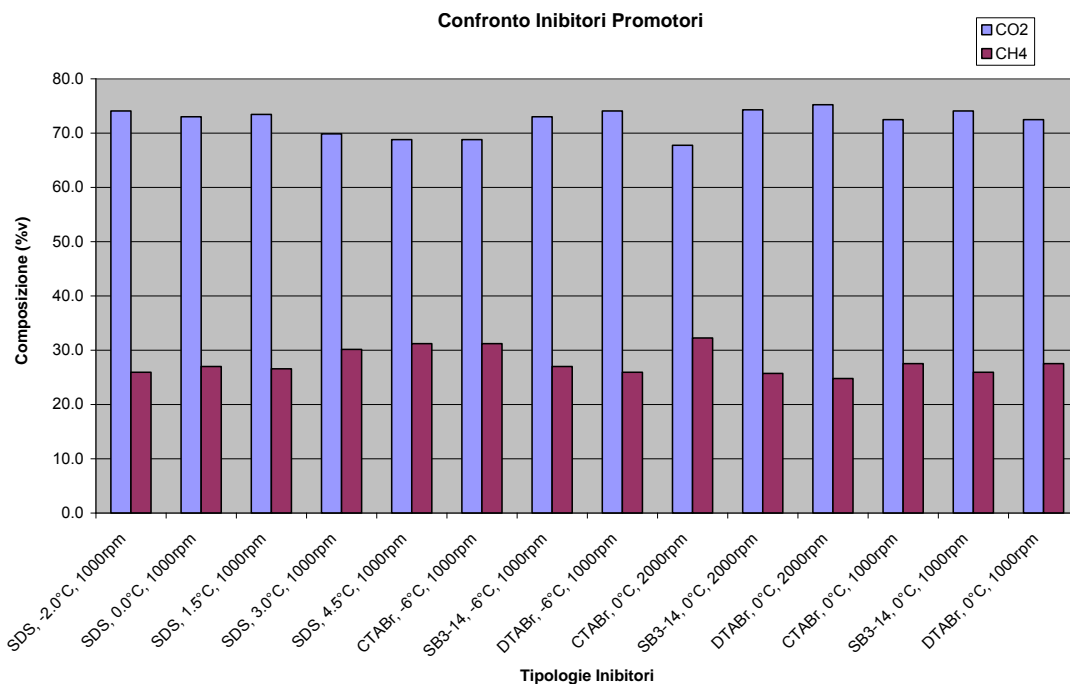


Figura 41. Confronto tra le composizioni della fase gas ottenuta testando i vari inibitori cinetici

In Fig. 49 si riporta un confronto tra tutti i dati degli oltre 120 test eseguiti da RDPower, raggruppati per Run omogenei di esperimenti, numerati in legenda. Il grafico confronta i valori di pressione e temperatura di fine formazione con il modello teorico per la miscela CH₄/CO₂ 60/40. L'informazione che si ottiene è su quanto il sistema sia efficace nel raggiungere la condizione ottimale di equilibrio, e quindi se vi siano degli evidenti fenomeni di inibizione termodinamica, o anche cinetica in termini di trasferimento di massa che porta a non completezza la formazione. Come si osserva con buona approssimazione i dati si allineano abbastanza bene

sulla curva di equilibrio. In riferimento ai Run 1 e 6, il loro scostamento a pressioni più alte è spiegabile con il rapporto acqua/gas (%p) infatti questi test sono stati effettuati in difetto di acqua e la formazione si arresta a più alte pressioni a causa dell'esaurimento dell'acqua. Il valore di r riportato per il run 6 indica di quanto il test si discosta dallo stechiometrico. L'etichetta $r = 0,6$ sta ad indicare che il test è stato eseguito con una quantità di acqua pari a solo il 60% di quella necessaria secondo il rapporto stechiometrico. Per concludere in Fig. 50 il grafico riporta un confronto tra tutti i dati degli oltre 120 test eseguiti da RDPower, raggruppati per Run omogenei di esperimenti, numerati in legenda. Il grafico correla l'efficienze di separazione, in termini di composizione della fase GAS, con il rapporto acqua/gas (%p). Le curve di fitting logaritmico indicano che all'aumentare del rapporto acqua gas, ossia all'aumentare dell'eccesso di acqua l'efficienze di separazione aumenta, in un primo momento in maniera più marcata e poi in maniera più progressiva. Si rammenta per una corretta interpretazione del grafico che il rapporto acqua/gas (%p) stechiometrico è di 3,8.

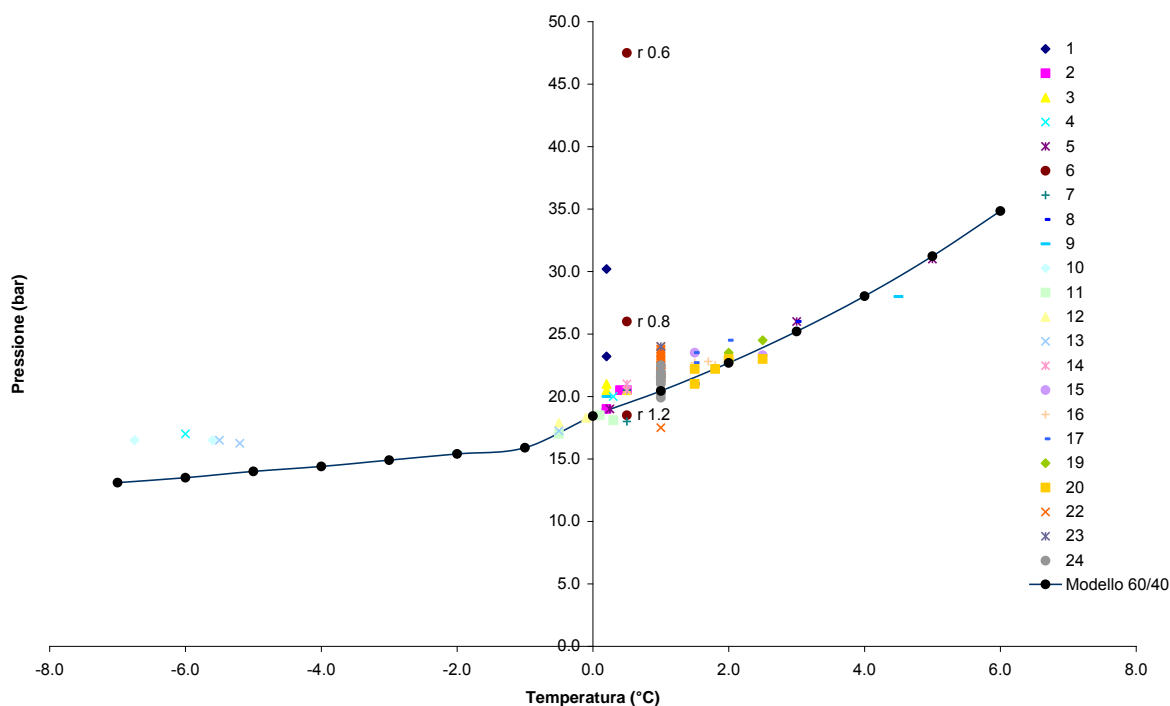


Figura 51. Confronto tra tutti i dati degli oltre 120 test eseguiti da RDPower, raggruppati per Run omogenei di esperimenti, numerati in legenda

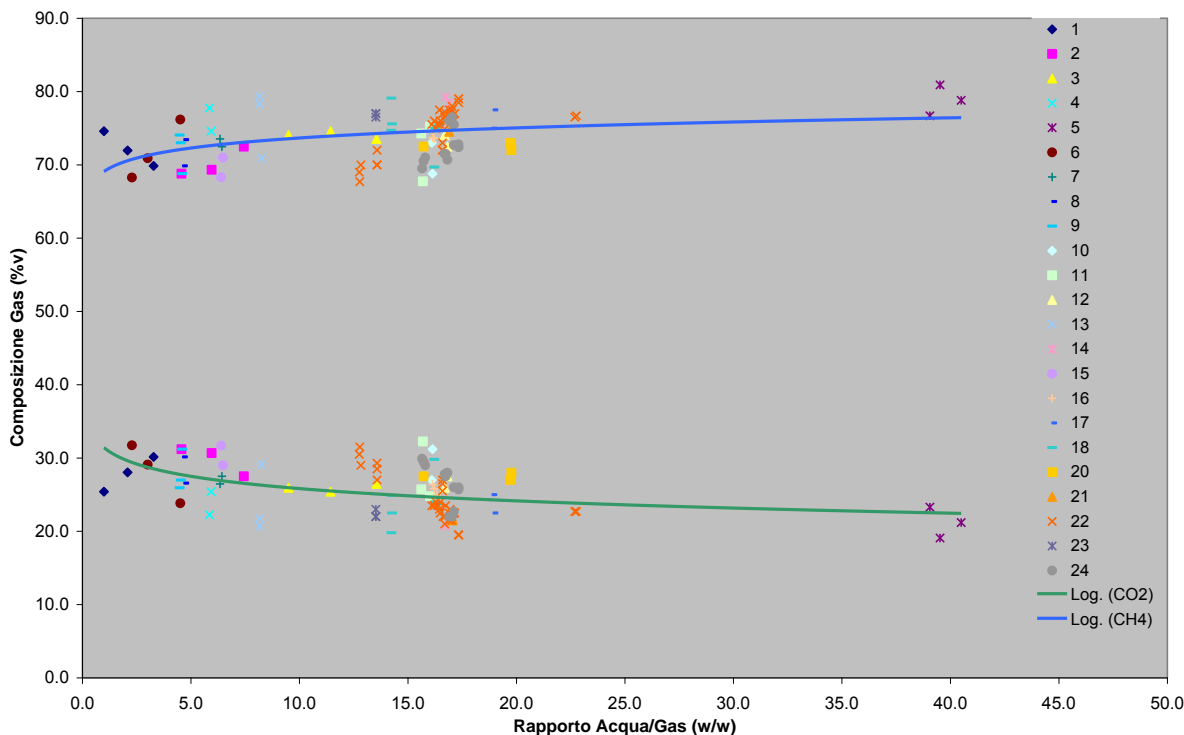


Figura 52. Confronto tra tutti i dati degli oltre 120 test eseguiti da RDPower, raggruppati per Run omogenei di esperimenti, numerati in legenda

Nell’ottica di migliorare la separazione con il sistema in oggetto il Dipartimento di Farmacia ha sperimentato una serie di tensioattivi ed emulsioni ottenendo interessanti risultati.

I tensioattivi utilizzati sono della famiglia degli alchil-benzen-solfonati (T1-T8), tensioattivi non ionici ed emulsioni preparate ad hoc per un’ottima formazione di idrato.

Nella Fig. 44 viene riportata la composizione percentuale del gas dalla dissociazione della sola parte idrata mostrando solo la composizione percentuale dei gas intrappolata nell’idrato senza considerare la quantità assorbita di gas nell’idrato. (da non trascurare in quanto se l’assorbimento di gas è molto ridotto l’elevata solubilità della CO₂ in acqua potrebbe falsare il dato). In Fig. 45 gli istogrammi riportano le quantità assorbite di gas dei vari tensioattivi evidenziando i migliori che sono il T3, T8, l’SDS, **docusate** ed il dodecilbenzenesulfonato di sodio. I vari test sono stati condotti utilizzando 100 mL di acqua con 300 mL di gas ad una pressione di partenza di 40 bar con una temperatura finale di 1°C utilizzando una miscela di gas 60/40 CH₄/CO₂.

Graficando e normalizzando la figura 44 con le quantità % riportate nella figura 45 è possibile apprezzare in Fig. 46 che il tensioattivo T3 risulta essere il miglior compromesso tra quantità assorbita e composizione percentuale dei gas che permetterebbe una separazione ottimale anche dal punto di vista quantitativo. L’SDS promuove un ottimo assorbimento ma con una minore selettività nei confronti della CO₂.

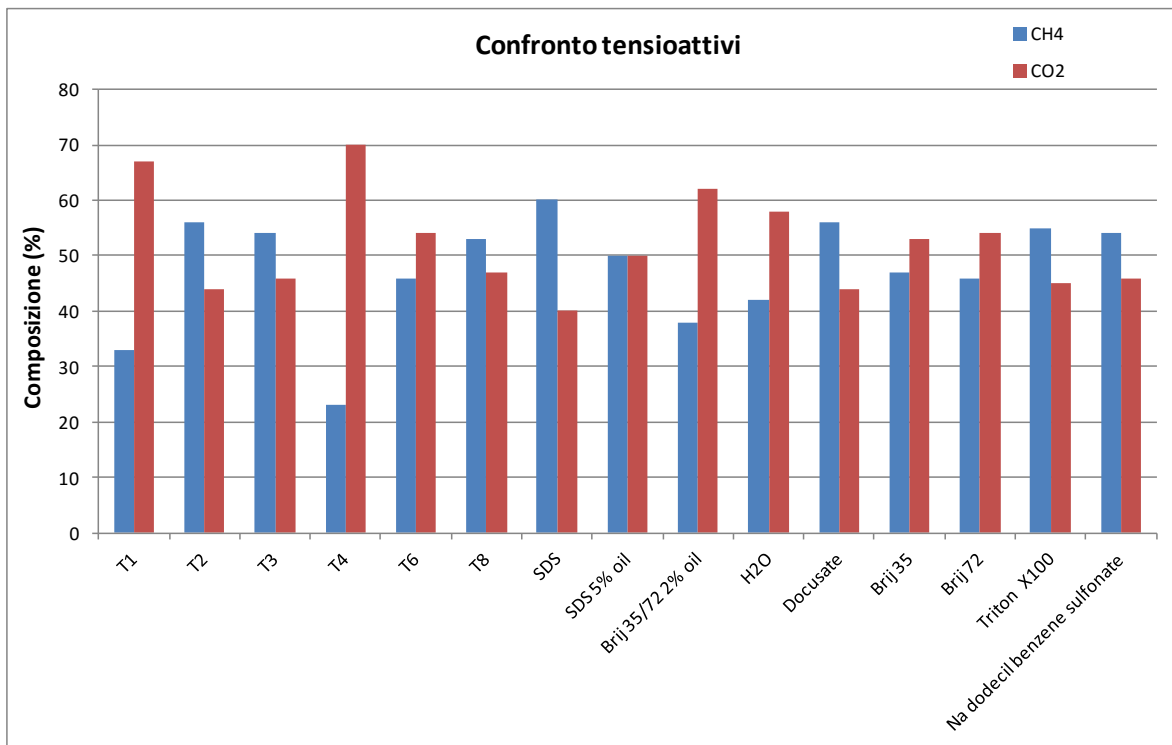


Figura 44. Confronto tra tutti i tensioattivi ed emulsioni testati dal Dipartimento di Farmacia valutando la composizione % della sola fase dissociata

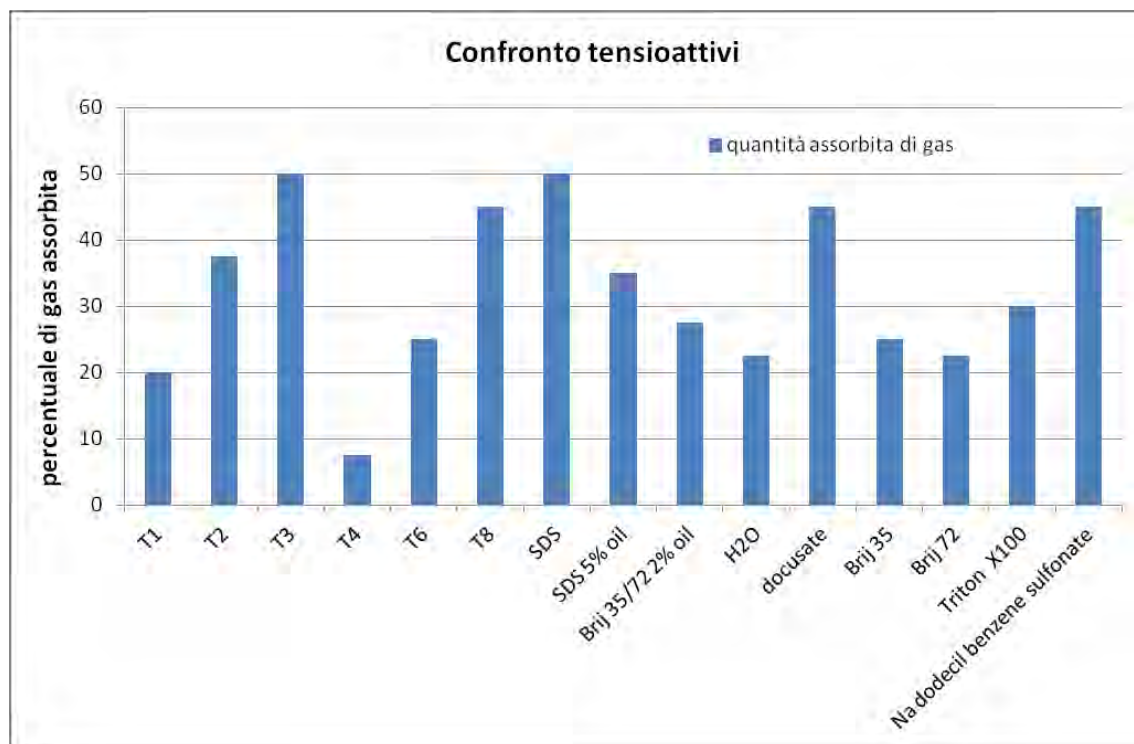


Figura 45. Confronto tra tutti i tensioattivi ed emulsioni testati dal Dipartimento di Farmacia valutando la quantità di gas assorbita

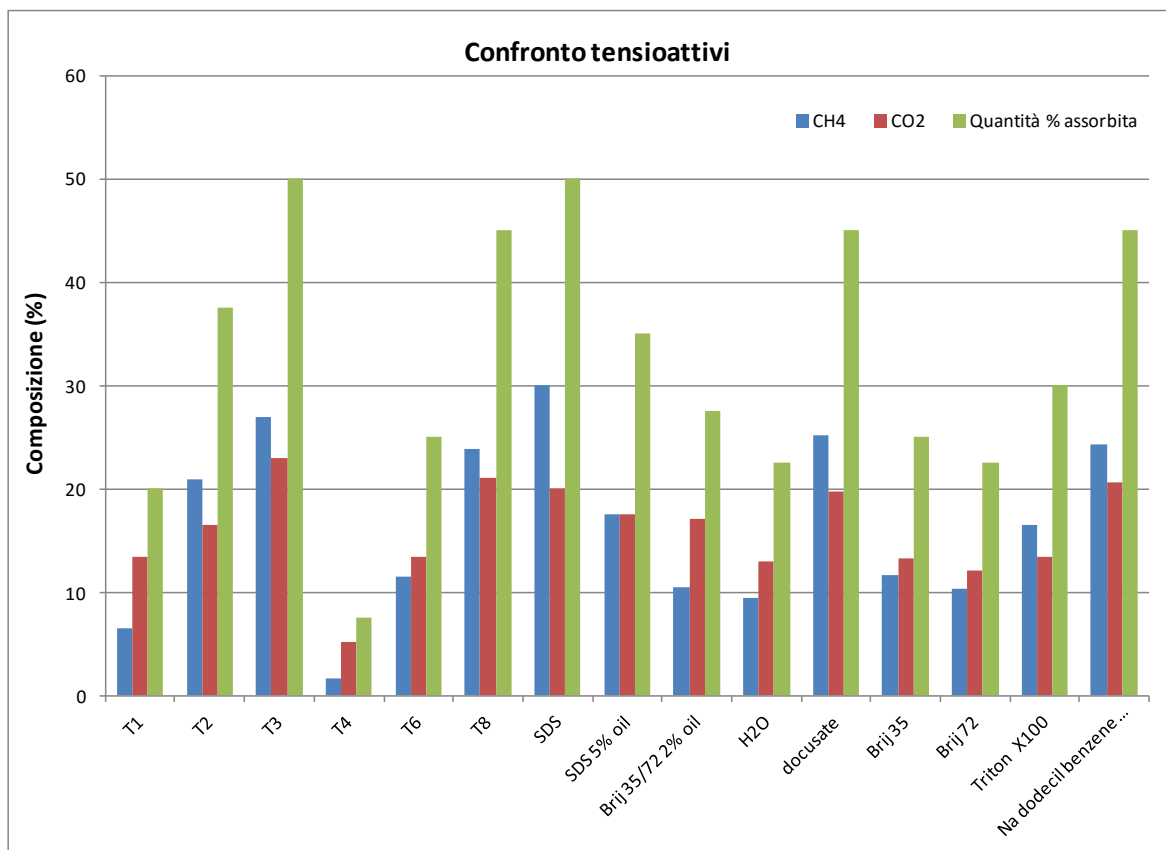


Figura 46. Confronto tra tutti i tensioattivi ed emulsioni testati dal Dipartimento di Farmacia valutando la composizione % normalizzata alla quantità di gas assorbita dalla fase idrata

3 Conclusioni

Concludendo, nella presente annualità sono state eseguite attività di ricerca e sviluppo che hanno avuto 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., ENEA e il Dipartimento di Farmacia dell'Università degli Studi di Chieti.

I risultati ottenuti nel primo obiettivo hanno confermato i dati raccolti nelle precedenti attività di ricerca, sia in termini di cinetica che termodinamica del sistema mostrando una eccellente riproducibilità.

Nel secondo obiettivo si è determinato il miglior rapporto acqua/gas in quanto è un parametro fondamentale per l'industrializzabilità del sistema ed i risultati hanno confermato che le condizioni ottimali sono: Pressione 40 bar, Volume 100 mL e Temperatura finale 1°C.

Al fine di migliorare la reologia del sistema, nel terzo obiettivo, i risultati mostrano che l'uso di "pseudo-emulsioni" costituite da SDS e olio vegetale hanno apportato un netto miglioramento della crescita dell'idrato tipo "slurry like" ed inoltre sono state risolte le problematiche inerenti l'eccessiva formazione di schiuma.

Nel quarto obiettivo è stato preso in esame la promozione dell'idrato in fase di formazione in quanto è un parametro essenziale per ottimizzare i tempi dei cicli di separazione dei gas. Nello screening effettuato hanno dato buoni risultati due prodotti quali estratto di semi di pompelmo ed acido aspartico.

Infine nel quinto obiettivo sono stati valutati prodotti che dessero un miglioramento sulla capacità di separazione e dai test effettuati di promotori ed inibitori si nota un incremento nella selettività da parte dei promotori p-alchilossibenzensolfonati T3 e T8.