

CIRIAF

Centro Interuniversitario
di Ricerca sull'Inquinamento
da Agenti Fisici - "Mauro Fell"

Università
degli Studi di Perugia
Facoltà di Ingegneria



10° Congresso Nazionale Ciriaf

Sviluppo Sostenibile, Tutela dell'Ambiente e della Salute Umana

Atti



Perugia 9/10 aprile 2010

NUOVO REATTORE SPERIMENTALE PER LA PRODUZIONE DI GAS IDRATI

Federico Rossi¹, Franco Cotana², Beatrice Castellani², Mirko Filipponi¹

¹CIRIAF – Sezione Terni, Località Pentima Bassa, Terni

²Centro di Ricerca sulle Biomasse, Via G. Duranti, Perugia

SOMMARIO

La necessità di far fronte all'aumento mondiale dei consumi energetici richiede lo studio e lo sviluppo di tecnologie innovative per il trasporto e lo stoccaggio dei combustibili gassosi, competitive in termini economici e di sicurezza. I clatrati idrati di gas a basso peso molecolare, in forma solida, rappresentano una valida alternativa alle tecnologie di trasporto consolidate (compressione e liquefazione), con particolare riguardo alle applicazioni di piccola e media taglia, per le quali il trasporto in forma liquefatta, più efficiente in termini energetici, risulta essere oneroso a causa dei maggiori costi iniziali di realizzazione. I gas idrati si distinguono dalle altre tecnologie di stoccaggio per le loro caratteristiche di sicurezza, economicità ed eco compatibilità.

Nel presente lavoro la tecnologia basata su gas idrati è stata messa a confronto con le principali modalità di trasporto del metano (compressione e liquefazione), al fine di determinarne la competitività economica.

È stato inoltre progettato e realizzato un apparato sperimentale per lo studio del processo di formazione dei gas idrati e dei parametri che influiscono sulla cinetica di reazione.

INTRODUZIONE

Gli idrati di gas sono solidi cristallini, costituiti da una molecola di gas circondata da una gabbia di molecole d'acqua (vedi figura 1).

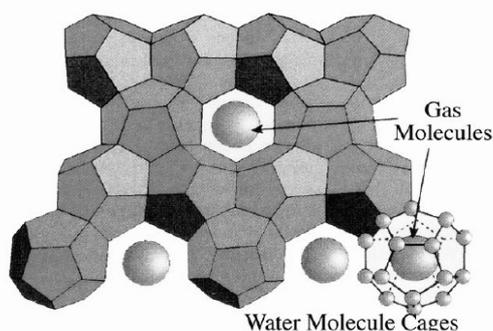


Figura 1: Struttura degli idrati di gas.

La struttura cristallina è composta infatti da poliedri di molecole d'acqua legate tra loro tramite legami idrogeno. I poliedri formano delle gabbie che possono contenere al più una molecola ospite, legata alle molecole d'acqua da forze di Van der Waals. Raramente la gabbia ospita due molecole di gas.

Le gabbie sono organizzate in tre possibili strutture chiamate struttura I (sI), struttura II (sII) e struttura H (sH) come mostrato in figura 2. Il metano forma strutture di tipo sI mentre il gas naturale strutture di tipo sII.

La struttura sI è formata da due celle piccole e sei grandi. La cella piccola ha dodici facce pentagonali con lati e angoli uguali. La gabbia grande ha dodici facce pentagonali e due

esagonali. La struttura unitaria sI contiene quindi 46 molecole di acqua e 8 di gas.

La struttura sII è formata da 16 celle piccole e 8 grandi. Anche la sII ha il dodecaedro pentagonale come cella piccola, mentre la cella più grande ha 12 facce pentagonali e 4 esagonali. La struttura unitaria sII contiene quindi 136 molecole di acqua e 24 molecole di gas.

La struttura di tipo H consiste di 34 molecole d'acqua, che formano tre tipi di gabbie, due piccole e di tipo differente ed una grande. Questa struttura riguarda però molecole ospiti di grandi dimensioni.

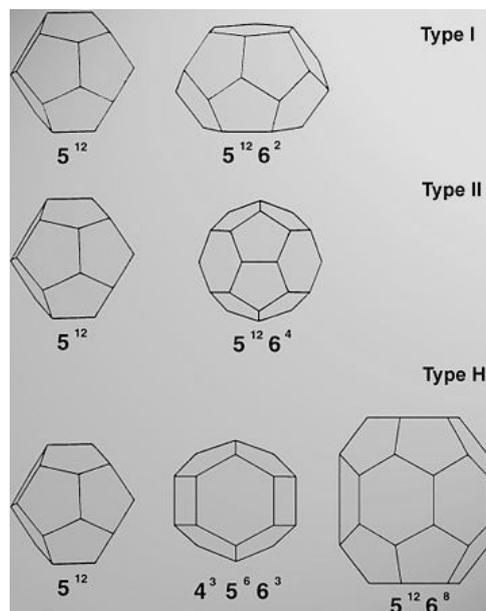


Figura 2: Configurazione geometrica delle gabbie.

Conoscendo la struttura dell'idrato formato da un gas di composizione nota, è possibile calcolare il numero ideale di idratazione, definito come il rapporto tra il numero di molecole d'acqua e il numero di molecole ospiti. Il metano puro occupa le due celle piccole e le sei grandi della struttura sI, quindi con 46 molecole di acqua nella struttura di base, il numero ideale di idratazione diventa 5.75.

Per una miscela di gas naturale di metano, etano e propano, in cui l'etano e il propano stabilizzano le 8 celle grandi della struttura sII, il metano occupa le 16 celle piccole e la struttura base contiene 136 molecole di acqua, il numero ideale di idratazione assume il valore di 5.67.

Se tutte le gabbie della struttura venissero riempite, ogni volume di idrato conterrebbe 182 volumi di gas in condizioni standard. Nella realtà, tuttavia, è impossibile ottenere un cristallo in cui tutte le gabbie siano occupate; il numero reale di idratazione è dunque maggiore di quello ideale (per il metano il numero reale di idratazione è all'incirca 6).

Per la formazione degli idrati sono necessarie alte pressioni e temperature vicine agli 0°C, ma è stato dimostrato che gli idrati di metano si conservano a pressione atmosferica se mantenuti a temperature di circa -20°C in una cella frigorifera [1].

La tecnologia degli idrati si sta sviluppando con particolare riguardo al cosiddetto "stranded gas". Per "stranded gas" si intende il gas naturale situato lontano da gasdotti già esistenti o comunque riferito a situazioni in cui la costruzione e l'utilizzo di nuovi gasdotti non è economicamente vantaggiosa. Il gas prodotto in siti remoti non viene immesso nei gasdotti per essere inviato ai siti di stoccaggio; per questo, a causa del valore commerciale del gas bloccato, la tecnologia con gas idrati si rivela come la più opportuna per i casi citati [2].

La tecnologia basata su gas idrati costituisce, inoltre, un'efficace soluzione per la filtrazione del metano ottenuto tramite il processo di digestione anaerobica. Poiché questo processo di conversione è solitamente decentrato nelle zone rurali laddove la disponibilità di biomassa è maggiore, i gas idrati rappresentano, alla luce di quanto esposto sopra e riguardo a questa particolare applicazione, una idonea modalità di trasporto.

VALUTAZIONI ENERGETICHE SULLE PRINCIPALI TECNOLOGIE DI STOCCAGGIO DEL METANO

Di seguito si analizzano le principali modalità di immagazzinamento del metano.

Le tecnologie oggetto di studio sono quelle basate su compressione e liquefazione e quella innovativa basata sui clatrati idrati di metano.

Per ciascuna delle diverse soluzioni di stoccaggio, sono stati individuati i valori percentuali in massa di metano rispetto alla massa dell'intero sistema, densità di metano nel sistema ed energia spesa per lo stoccaggio e il ripristino a condizioni di impiego su energia immagazzinata, energia trasportata su peso, energia trasportata su volume.

I parametri sopra elencati sono stati quindi presi a riferimento per confrontare la convenienza energetica delle diverse soluzioni di immagazzinamento e trasporto del metano.

Nel calcolo delle grandezze prese in considerazione per descrivere i diversi sistemi di stoccaggio, sono state formulate delle ipotesi sui processi impiegati [3]-[4]:

- compressioni adiabatiche a singolo stadio senza

interrefrigerazioni con rendimento di compressione pari a 0.85;

- assenza di recupero di calore nelle operazioni di compressione;
- assenza di recupero entalpico nell'espansione dei gas.

Il comportamento reale del gas è stato approssimato mediante modelli che impiegano:

- approssimazione di Van der Waals nelle equazioni di stato;
- coefficienti di Langen nei processi di compressione.

Le valutazioni energetiche sono state effettuate facendo riferimento all'insieme metano-sistema di stoccaggio. Ad esempio nel caso di metano compresso, nel computo totale del sistema, oltre al metano si ha anche il contenitore con tutte le conseguenze di peso e volume.

Metano Compresso

Al fine di determinare la reale efficienza dei sistemi di stoccaggio di metano in forma compressa, sono stati messi a confronto gli standard di compressione a 200 bar e 350 bar. Per i due sistemi è stata ricavata la densità netta del gas compresso applicando l'equazione di Van der Waals per i gas reali.

Si è poi calcolata la densità reale del sistema di stoccaggio tenendo conto del peso e del volume del recipiente necessario per il contenimento del gas compresso, considerando peso e ingombro delle classiche bombole in acciaio.

Per il calcolo dell'energia spesa per la compressione, si è proceduto tramite iterazione, utilizzando le Eq. (1) e (2):

$$T_{2s} = T_1 \cdot \beta^{\frac{k-1}{k}} \quad (1)$$

$$c_p = a + bT_1 \quad (2)$$

Dopo aver determinato la temperatura finale di compressione isoentropica, l'energia spesa è calcolata tramite Eq. (3):

$$\Delta h_{1-2} = \frac{c_{p1-2s} (T_{2s} - T_1)}{\eta_{compr}} \quad (3)$$

Metano liquefatto

Per il calcolo dell'energia spesa per la liquefazione, si fa riferimento ad un ciclo Linde a partire da metano gassoso a 1 bar e 280 K [5].

Le trasformazioni termodinamiche considerate per il processo di rigassificazione sono le seguenti [6]:

- compressione adiabatica irreversibile del liquido tra 1 e 80 bar
- riscaldamento isobaro con acqua di mare fino a 10 °C.

I salti entalpici calcolati sono riportati in tabella 2.2 [6]:

Tab. 1: Salti entalpici per il processo di rigassificazione.

Processo	Δh [kJ/kg]
Compressione	24.9
Vaporizzazione	763.1

Come per il processo di compressione, anche per il metano liquefatto si è considerata la densità netta del metano liquido e quella del sistema tenendo conto dei sistemi di contenimento.

Tecnologia con gas idrati

La densità dell'idrato di metano è 917 kg/m^3 . Se si assume un numero di idratazione pari a 6, in un m^3 di idrato è contenuto un numero di moli di idrato, e quindi di metano, pari a (Eq. 4):

$$n = \frac{917}{PM_{hyd}} = \frac{917}{0.124} = 7395.16 \text{ mol} \quad (4)$$

Applicando l'equazione dei gas perfetti come in Eq. 5, è possibile calcolare il volume di metano contenuto in un m^3 di idrato quando espande fino alle condizioni standard (15°C e 1 atm):

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{7395.16 \cdot 8.314 \cdot 288}{101325} = 174.7 \text{ m}^3 \quad (5)$$

Per i calcoli si assume la liberazione di 175 Sm^3 di metano da un m^3 di idrato.

Per ottenere l'entalpia di formazione in termini di kJ/kg , ipotizzando che essa avvenga in un reattore alla temperatura di 2°C , si calcola l'entalpia di dissociazione con la Eq. 6 [7]:

$$\Delta h_{diss} = 4.18(13500 - 4T) = 51.8 \text{ kJ/mol} \quad (6)$$

Questo rappresenta il calore liberato dalle reazioni di formazione, che va sottratto per mantenere il reattore alla temperatura di esercizio.

L'entalpia di dissociazione è ricavata da [8].

Risultati e considerazioni

Nella tabella 2 e nella tabella 3 sono riportati i risultati dei calcoli svolti. In particolare nella tabella 2 sono riportate le grandezze fisico-chimiche quali:

- temperatura a cui è stoccato CH_4 ;
- pressione a cui è stoccato CH_4 ;
- densità netta del CH_4 stoccato;
- densità del sistema (CH_4 +vettore+recipiente);
- peso del CH_4 immagazzinato su peso del sistema.

Tab. 2: Proprietà chimico-fisiche dei diversi sistemi di stoccaggio

Proprietà chimico-fisiche	T [K]	P [bar]	Densità Netta [kg/m ³]	Densità Sistema [kg/m ³]	Peso CH_4 /Peso sist.
CNG200	288	200	165.6	852.4	0.14
CNG350	288	350	216.4	496.5	0.17
LNG	112	1	422.6	612.1	0.29
HydrCH ₄	253	1	121	917*	0.13*

(*) Nel calcolo della massa complessiva del sistema non si è tenuto conto del recipiente che contiene il vettore per mancanza di dati relativi allo stesso.

Nella Tabella 3 sono invece riportate le grandezze che caratterizzano il sistema e i processi da un punto di vista energetico:

- energia necessaria per sintetizzare il binomio vettore o per comprimere o liquefare il gas;

- energia necessaria per il ripristino fino a condizioni di impiego del CH_4 immagazzinato;
- energia spesa su energia immagazzinata;
- energia trasportata sotto forma di CH_4 su peso del sistema necessaria a trasportare il CH_4 stesso;
- energia trasportata sotto forma di CH_4 su volume del sistema necessaria a trasportare il CH_4 stesso.

Tab. 3: Proprietà energetiche dei diversi sistemi di stoccaggio

Proprietà Energetiche	Esintesi [kJ/kg]	Erilascio [kJ/kg]	Espea/Eimmag	Etrasp/peso [kWh/kg]	Etrasp/vol. [kWh/m ³]
CNG200	2073	-	0.046	2	1656
CNG350	2492	-	0.055	2.12	2437
LNG	4871	788	0.126	3.62	2789
HydrCH ₄	417.7	139.5	0.095	1.91	1745

Di seguito nelle figure 3, 4, 5 sono illustrati i grafici dei risultati più significativi.

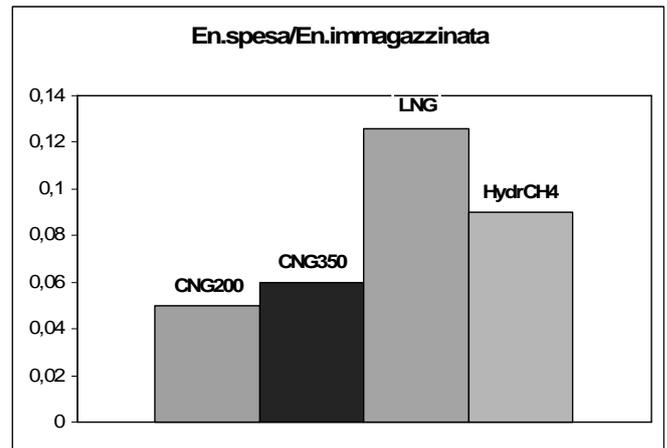


Fig. 3: Confronto tra i valori assunti dal rapporto energia spesa su energia immagazzinata.

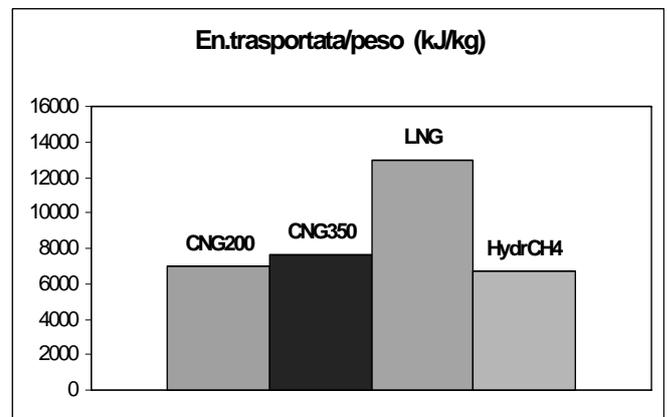


Fig. 4: Confronto tra i valori assunti dal rapporto energia trasportata su peso.

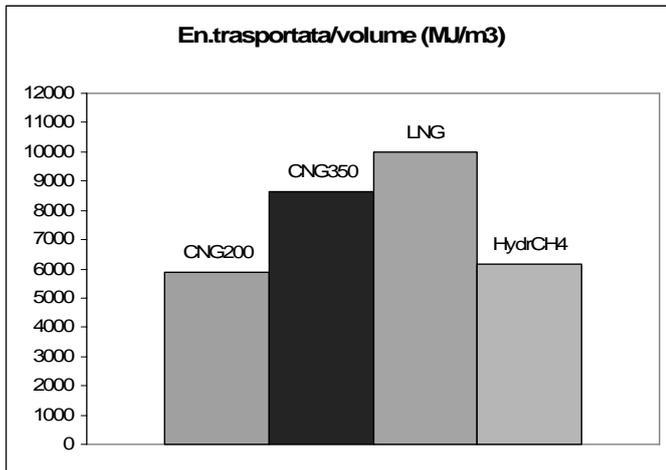


Fig. 5: Confronto tra i valori assunti dal rapporto energia trasportata su volume.

Dall'analisi dei parametri considerati si evince che gli idrati di metano costituiscono un sistema innovativo competitivo con i sistemi tradizionali, in particolare con il sistema di stoccaggio in forma compressa.

Il trasporto tramite gas idrati è meno efficiente in termini energetici rispetto al trasporto in forma liquefatta; tuttavia, considerando le diverse temperature di stoccaggio, il sistema di produzione per gli idrati di metano presenta costi di impianto più contenuti rispetto al sistema di produzione del metano liquefatto [9].

Ne deriva, quindi, che la tecnologia basata su gas idrati si presenta vantaggiosa nelle applicazioni di piccola taglia, per le quali la liquefazione diventa un processo oneroso.

I gas idrati si distinguono inoltre dai tradizionali sistemi di stoccaggio del metano per le loro caratteristiche di sicurezza, poiché trasportati a pressione atmosferica e per il bassissimo rischio di formazione di miscele esplosive, grazie alla elevata stabilità alle temperature di trasporto.

E' stato dimostrato infatti che la dissociazione, e quindi il rischio di formazione di miscela esplosiva, è minima se l'idrato viene trasportato a -20°C [9].

Si sottolinea che il presente studio non prende in considerazione i costi dei materiali di stoccaggio e la loro disponibilità in vista dell'uso su larga scala.

REALIZZAZIONE DEL REATTORE SPERIMENTALE

Poiché la cinetica di reazione e gli effetti prodotti dalle condizioni di pressione e temperatura sul tasso di formazione del gas idrato sono ancora oggetto di studio, è stato realizzato un reattore sperimentale per lo studio del processo di formazione dei gas idrati.

Condizioni di equilibrio

La determinazione delle condizioni di esercizio del reattore si basa sullo studio delle condizioni di equilibrio dell'idrato. Nelle condizioni di equilibrio, il solido idrato coesiste con acqua liquida o ghiaccio, gas ed eventuali additivi. Le condizioni di temperatura e pressione sono definite dalla curva di equilibrio. Gli idrati possono formarsi a temperature inferiori alla temperatura di equilibrio e contemporaneamente a pressione superiore a quella di equilibrio. La distanza dalle condizioni di equilibrio costituisce la *driving force* per la formazione dell'idrato.

La curva di equilibrio dell'idrato rappresenta le condizioni di temperatura e pressione in corrispondenza delle quali si ha dissociazione dell'idrato, con conseguente liberazione di gas.

Per il sistema acqua-gas puro a 273K l'idrato si forma a più di 2,6 MPa. Nella gamma di temperature tra 260 e 273K (ghiaccio), la curva di equilibrio p-T per la formazione del metano idrato può essere rappresentata da Eq. (7) [10]:

$$\ln P = 8.968 - 2196.62 / T \quad (7)$$

Per la gamma di temperature tra 273 e 285 K può essere applicata Eq. (8):

$$\ln P = 29.112 - 7694.3 / T \quad (8)$$

La temperatura di equilibrio a 1 atm è -73°C per il gas metano e -36°C per il gas naturale. A queste temperature gli idrati sono termodinamicamente stabili.

La concentrazione del gas in idrato rimane tuttavia quasi invariata se quest'ultimo viene conservato a pressione atmosferica ed a -18 ° C per un periodo di 10 giorni, grazie alla formazione di uno strato di ghiaccio intorno ai cristalli di struttura [10]. Questo effetto di auto-conservazione viene utilizzato proprio nei processi di produzione degli idrati per lo stoccaggio di metano alla pressione atmosferica.

Le condizioni di formazione dell'idrato non corrispondono inoltre alle condizioni di dissociazione a causa dell'effetto cinetico di sottoraffreddamento necessari per l'avviamento della crescita del cristallo. Normalmente questo effetto non supera gli 1.5-2 K. L'aggiunta di sali all'acqua eleva la pressione di formazione, mentre l'aggiunta di gas di idrocarburi, biossido di carbonio e idrogeno solforato al metano la diminuisce.

Nella figura 6 è riportata la curva di equilibrio per gli idrati di metano.

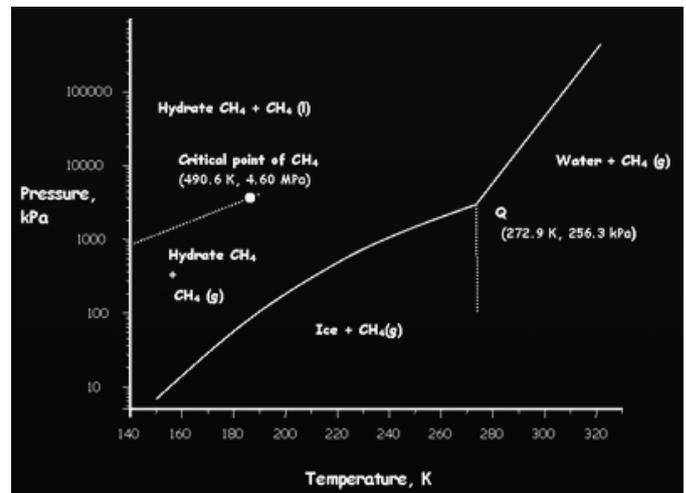


Figura 6: Struttura degli idrati di gas.

Dimensionamento del reattore sperimentale

Il corpo principale del reattore è stato dimensionato per resistere a pressioni di esercizio fino a 120 bar. La figura 7 rappresenta il recipiente durante la fase di lavorazione.

In figura è visibile inoltre la flangia di scarico per la raccolta del gas idrato prodotto.

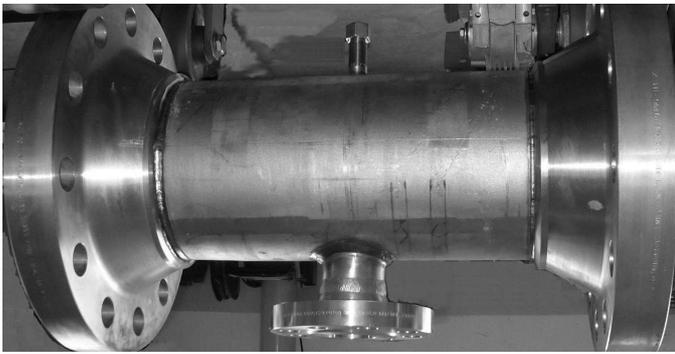


Figura 7: Recipiente in pressione per apparato sperimentale.

Al recipiente in pressione vengono applicati il circuito di alimentazione e nebulizzazione dell'acqua, di alimentazione del gas ed il sistema di raccolta dell'idrato, come mostrato in figura 8. Il sistema di alimentazione dell'acqua, in particolare, è composto dal sistema di pressurizzazione tramite azoto e dal collettore di distribuzione su cui sono montati gli appositi ugelli.

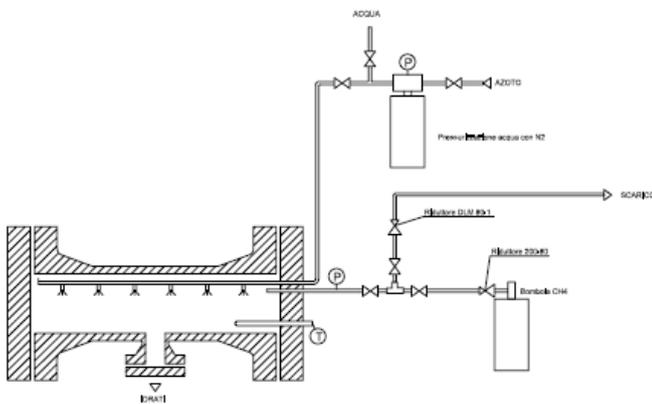


Figura 8: Circuito di alimentazione gas-acqua.

L'apparato sperimentale realizza infatti l'iniezione di acqua finemente nebulizzata all'interno del recipiente contenente gas alla pressione stabilita. La nebulizzazione dell'acqua è realizzata tramite atomizzatori idraulici, montati sul collettore di mandata dell'acqua all'interno del reattore.

Questa soluzione progettuale permette di massimizzare la superficie di interfaccia gas-liquido e quindi di favorire la reazione di sintesi.

La temperatura di esercizio è determinata tramite la curva di equilibrio, prevedendo un ΔT di sottoraffreddamento di qualche grado.

Il contenitore in pressione è dotato di un sistema di raffreddamento a serpentina per la sottrazione del calore prodotto dalla reazione di formazione dell'idrato.

Il reattore è inoltre dotato di un albero rotante a palettatura variabile. L'altezza delle pale, in particolare, aumenta dall'esterno verso il centro del reattore. La palettatura è tangente al sistema di raccolta costituito da una retina finemente forata che convoglia l'idrato solido alla flangia di raccolta (vedi figure 9 e 10).

La palettatura svolge la duplice funzione di miscelare le due fasi reagenti al fine di massimizzare la superficie di interfaccia gas-liquido e di convogliare il prodotto solido alla flangia di raccolta.

La retina forata permette inoltre una prima fase di

separazione dell'idrato solido dall'acqua liquida, poiché non tutta l'acqua nebulizzata prenderà parte alla reazione.

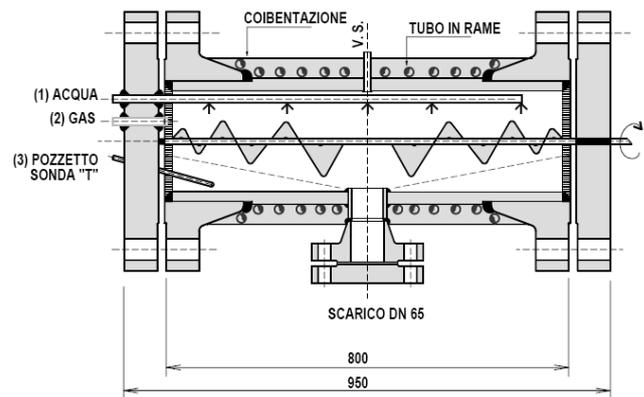


Figura 9: Dettagli costruttivi del reattore per gas idrati.

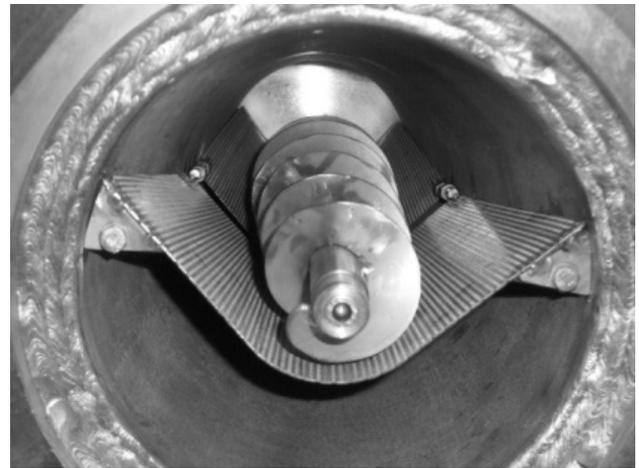


Figura 10: Palettatura e sistema di raccolta degli idrati prodotti.

La formazione dell'idrato viene realizzata mediante la seguente procedura:

- introduzione del metano all'interno del reattore fino alla pressione stabilita;
- raffreddamento del reattore alla temperatura calcolata secondo Eq. (8);
- iniezione di acqua nebulizzata tramite ugelli.

In figura 11 è rappresentato l'apparato sperimentale completato.

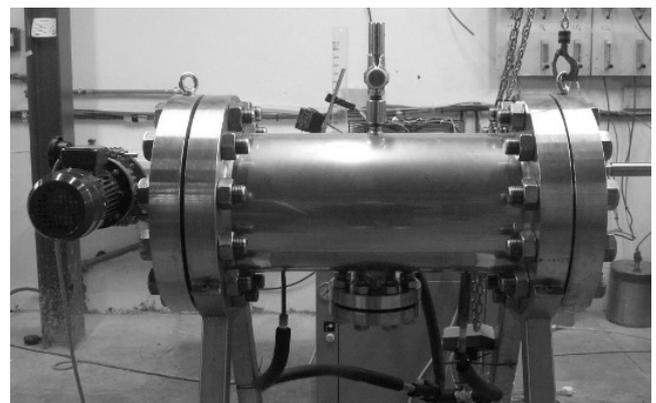


Figura 11: Apparato sperimentale per produzione gas idrati.

SVILUPPI FUTURI

Verranno indagati i valori di pressione e temperatura e le loro variazioni durante i processi di diffusione del gas nel liquido e di formazione del prodotto idrato, con l'obiettivo di abbassare la pressione di formazione, tramite anche la sperimentazione di catalizzatori.

La temperatura riveste un ruolo fondamentale nel processo di formazione, in particolare è emerso che il ΔT di sottoraffreddamento rispetto alle condizioni di equilibrio funge da driving force per il processo stesso [11]. Verrà quindi indagato anche questo parametro.

Un ulteriore parametro che verrà ottimizzato è il diametro medio delle gocce nebulizzate, poiché da questo parametro dipende la superficie di interfaccia gas-liquido e quindi la diffusione del gas nella fase liquida.

Una problematica di fondamentale importanza risiede nel fatto che il prodotto di sintesi contiene oltre al gas idrato, anche acqua in fase liquida e metano in fase gassosa, per cui è necessario prevedere una ulteriore fase di separazione, al fine di ottenere idrato concentrato.

Verrà quindi studiata, in una seconda fase, la possibilità di convertire il reattore batch in continuo, e collegarlo ad un sistema di produzione dell'idrato concentrato. Questo sistema verrà suddiviso in due dispositivi:

1) il primo per l'eliminazione del gas, che consiste in un ciclone, che agisce grazie ai diversi pesi specifici delle tre fasi.

2) il secondo per l'eliminazione dell'acqua a pressione, del tipo a centrifuga. All'interno del contenitore, la cui parete ha una struttura a maglia, viene posto in rotazione un asse a coclea. L'idrato immesso viene spinto verso l'asse grazie alla rotazione stessa, e contemporaneamente separato dall'acqua.

NOMENCLATURA

P = pressione (MPa),
T = temperatura (K).

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. Gudmundsson J.S., Parlaktuna M. and Khokhar A.A., Storage of Natural Gas as Frozen Hydrate, *SPE 67th Annual technical Conference & Exhibition*, SPE paper 24924, Washington D.C., USA, October 4-7, 1992.
2. Gudmundsson J.S., Graff O.F., Hove A.M. and Laading G., Natural gas hydrate (NGH) technology for stranded gas, *IBC Remote Gas Utilization*, London, U.K., December 1, 1999.
3. Felli M., *Lezioni di Fisica Tecnica*, Volume Primo, pag. 67-70, 1998.
4. Stecco S., *Impianti di Conversione Energetica*, 1991.
5. S. Arca, F. Cotana, F. Rossi, P. Di Profio, R. Germani, G. Savelli, M. Amantini, *Valutazioni energetiche ed economiche sulle varie tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno*, 7° *Congresso Nazionale CIRIAF*, Perugia 30/31 marzo, 2007.
6. Cotana F., Pispola G., *Recupero di energia mediante espansione diretta dal processo di rigassificazione del gas naturale liquefatto*, *Atti del 5° Convegno Nazionale CIRIAF*, Perugia, 8-9 aprile, 2005.
7. Holder, G., Zetts, S. and Pradhan, N., *Phase behaviour in systems containing clathrate hydrates*, A Review, 1988.
8. Anderson G.K., *Enthalpy of dissociation and hydration number of methane hydrate from the Clapeyron equation*, 2004.
9. Ota S. Kawano H. Hirai K. Kamei M., *Concept and Features of Natural Gas Hydrate Pellet Carriers*, *Ocean '04 MTTS/IEEE Techno-ocean '04*, vol. 2, pp.1115-1120, 2004.
10. Yakushev V.S. and Istomin V.A., *Gas-Hydrates Self-Preservation Effect*, *Physics and Chemistry of Ice*, ed. N. Maeno and T. Hondoh, pp.136-139, Hokkaido University Press, Sapporo, 1992.
11. Vysniauskas A. and Bishnoi P. R., *A kinetic study of methane hydrate formation*, *Chem. Eng. Sci.* 38, pp. 1061-1072, 1983.