

## REATTORE INNOVATIVO PER LA PRODUZIONE DI GAS IDRATI: RISULTATI DELLE PRIME PROVE SPERIMENTALI

G. Moncada Lo Giudice<sup>1</sup>, F. Cotana<sup>2</sup>, F. Rossi<sup>3</sup>, B. Castellani<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Università “Sapienza” di Roma, Dipartimento di Fisica Tecnica, Via Eudossiana, 18 - Roma

<sup>2</sup>Università degli Studi di Perugia, Centro di Ricerca sulle Biomasse, Via G. Duranti - Perugia

<sup>3</sup>Università degli Studi di Perugia, Dipartimento di Ingegneria Industriale, Via G. Duranti 67- Perugia

### SOMMARIO

I gas idrati sono solidi cristallini, composti da poliedri di molecole d'acqua che circondano una molecola di gas ospite a basso peso molecolare ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ).

Le potenziali applicazioni per tali composti riguardano il trasporto e stoccaggio di gas naturale, separazione di gas, sequestro dell'anidride carbonica. L'utilizzo su scala industriale dei gas idrati è frenato tuttavia dalla mancanza di una tecnologia che ne permetta la produzione in continuo su larga scala.

Un innovativo reattore sperimentale per la produzione di gas idrati in continuo è stato realizzato presso i laboratori della Sezione di Fisica Tecnica – Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Perugia.

Il reattore è stato progettato per massimizzare la superficie di interfaccia tra i reagenti, al fine di minimizzare gli effetti termici e di trasferimento di massa che intervengono negativamente sulla conversione in gas idrati.

In questo lavoro, oltre alla descrizione dell'impianto, vengono presentati i risultati delle prime prove di funzionamento per la produzione in continuo di idrati di metano, tramite utilizzo di acqua pura e di soluzioni acquose di tensioattivi promotori della reazione di sintesi.

### INTRODUZIONE

Gli idrati di gas sono solidi cristallini, costituiti da una molecola di gas ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ) circondata da una gabbia di molecole d'acqua [1]. Gli idrati di metano, in particolare, possono contenere 150-180  $\text{Sm}^3$  di gas in un  $\text{m}^3$  di solido, fornendo quindi ottime caratteristiche di stoccaggio.

Dopo la scoperta del *self-preservation effect* che consente a tali strutture cristalline di rimanere stabili a pochi gradi sotto zero ed a pressione atmosferica [2, 3], la comunità scientifica ha manifestato un crescente interesse verso le tecnologie di stoccaggio e trasporto di gas di interesse energetico in forma solida tramite clatrati idrati. La ricerca in questo campo ha avuto inizio nei primi anni 90 tramite Gudmundsson [3, 4] ed è proseguita negli anni successivi grazie a molti altri ricercatori di differenti paesi [5, 7].

Lo stoccaggio e il trasporto di gas naturale tramite idrati (NGH) consente di ottenere vantaggi rispetto ai tradizionali metodi di liquefazione (LNG) e compressione (CNG). I primi studi di fattibilità economica in tal senso sono stati condotti in Giappone e dimostrano che il costo della tecnologia NGH è minore rispetto alla tecnologia LNG su stessa scala. In particolare, la tecnologia dei gas idrati è vantaggiosa rispetto alla liquefazione per il trasporto di quantità di gas minori di 1.000.000 di tonnellate annue [7, 8].

I gas idrati si distinguono inoltre dai tradizionali sistemi di stoccaggio e trasporto del metano anche per le loro

caratteristiche di sicurezza: il trasporto e lo stoccaggio può essere infatti effettuato a pressione atmosferica; grazie inoltre alla elevata stabilità alle temperature di trasporto, il rischio di formazione di miscele esplosive risulta estremamente basso.

Nonostante diversi studi di fattibilità tecnico-economica abbiano dimostrato la competitività dei clatrati idrati come tecnologia di trasporto e stoccaggio del  $\text{CH}_4$ , il loro utilizzo su larga scala risulta a tutt'oggi molto limitato ed ancora oggetto di studi di ottimizzazione ingegneristica [9, 10]. Le principali problematiche riguardano le lente velocità di formazione, la riduzione della percentuale di acqua che non partecipa alla cristallizzazione, il miglioramento della capacità di stoccaggio, le economie di scale-up industriale.

Le difficoltà riscontrate nella produzione di idrati in continuo frenano ad oggi lo scale-up industriale e quindi l'utilizzo dei gas idrati, oltre che nel settore del trasporto e dello stoccaggio del metano, anche in altri settori altrettanto interessanti quali il filtraggio e lo stoccaggio di biogas, la cattura e separazione di  $\text{CO}_2$  e la desalinizzazione dell'acqua marina.

In tutti i processi citati, è necessaria la formazione della struttura cristallina partendo da acqua liquida e gas. Pertanto, realizzare tale fase in maniera efficiente è l'obiettivo principale della ricerca in questo campo.

Poiché la sostanza incapsulata è gassosa e generalmente poco solubile in acqua è necessario massimizzare la superficie di interfaccia gas-liquido in modo tale da consentire un

processo di formazione abbastanza veloce da poter essere applicato nei processi industriali.

Generalmente, l'agitazione è il metodo più diffuso per migliorare il trasferimento di massa e calore nel processo di formazione, ottenendo una riduzione dei tempi di induzione, un incremento della velocità di formazione ed un aumento della capacità di stoccaggio [10, 11].

I reattori *agitati* sono molto utilizzati negli apparati da laboratorio per condurre studi di natura chimica sui processi di formazione e dissociazione [10].

Tuttavia, sono stati riscontrati diversi problemi nel realizzare l'agitazione in reattori di taglia industriale, soprattutto quando lo slurry prodotto dalla reazione è particolarmente denso. Lo slurry prodotto in un reattore agitato è caratterizzato inoltre da una concentrazione in peso del gas generalmente bassa (circa 5% in peso) e da un eccesso di acqua in fase liquida che rende necessaria una successiva fase di separazione [12]. Tale separazione costituisce un dispendio di energia ulteriore rispetto a quello necessario per la sottrazione del calore di reazione e per la movimentazione dell'agitatore.

Un'ulteriore tipologia di reattore utilizzato per la formazione di gas idrati è quello a bolle. I risultati derivanti dall'uso di questo reattore non sono incoraggianti a causa delle basse velocità di formazione [10, 13].

I più recenti studi propongono l'utilizzo di reattori a spray, in cui l'acqua nebulizzata viene iniettata in un ambiente di gas in pressione [14, 15]. Tale tecnica infatti, opportunamente sviluppata, può essere applicata a processi industriali in continuo.

Nel presente lavoro, sono descritti ed approfonditi i criteri progettuali e realizzativi di un reattore sperimentale pilota da 25 litri per la produzione di idrati in continuo.

Obiettivo principale della ricerca è la diminuzione dei costi energetici di formazione dell'idrato, mediante l'impiego di tensioattivi che oltre, ad aumentare la percentuale di gas stoccato dall'idrato, possano anche ridurre il tempo totale di reazione, diminuendo sia il tempo di induzione che quello di formazione. Il tempo impiegato per ottenere gli idrati è infatti un parametro fondamentale sia per lo scale-up industriale che per i costi di produzione tanto che alcuni autori utilizzano l'espressione "time cost" [16].

Precedenti studi riportano che l'aggiunta di tensioattivi all'acqua liquida comporta un drastico aumento della velocità di formazione e della capacità di intrappolare le molecole di gas e la diminuzione del tempo di induzione [9, 16 - 21].

Nelle prime prove sperimentali è stato utilizzato il tensioattivo anionico SDS (sodio dodecilsolfato), che sembra essere uno dei migliori tensioattivi disponibili in commercio per l'incremento della formazione di gas idrati [17 - 19].

## DESCRIZIONE DELL'APPARATO SPERIMENTALE

Un nuovo reattore sperimentale di volume pari a 25 litri è stato progettato e costruito per condurre studi sulla formazione di gas idrati e sul successivo scale-up industriale di tale tecnologia. Uno schema dell'apparato è mostrato in Figura 1.

Il reattore è stato progettato per massimizzare la superficie di interfaccia gas-liquido e quindi per favorire la reazione di sintesi. L'apparato sperimentale realizza l'iniezione di acqua finemente nebulizzata all'interno del recipiente contenente gas alla pressione stabilita.

Il reattore è costituito da un recipiente cilindrico in pressione in acciaio AISI 304 con un diametro interno di 200 mm, lunghezza 800 mm ed un volume interno totale di 25 litri ed è stato progettato per una pressione operativa massima di 120 bar.

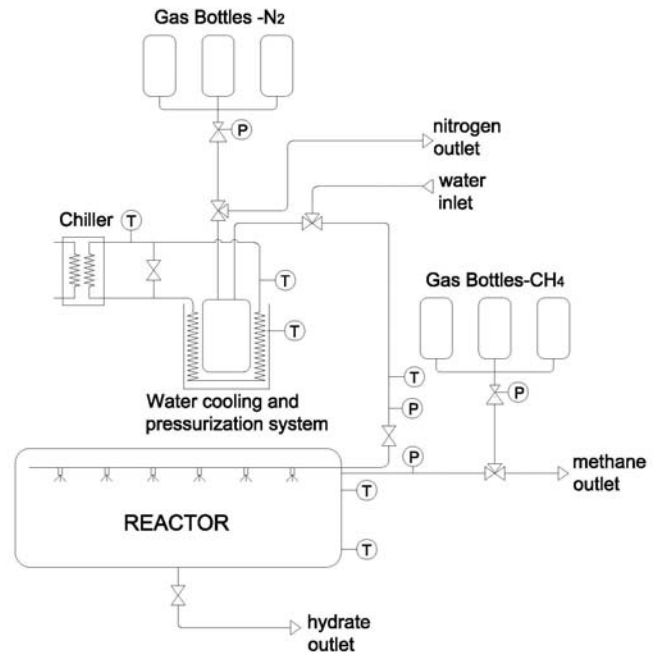


Figura 1: Schema dell'apparato sperimentale.

Il reattore è dotato di un sistema di raffreddamento, atto a garantire la rimozione del calore di reazione e assicurare una temperatura costante all'interno del reattore.

Il reattore è inoltre equipaggiato con 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.

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.

Una delle due flange del recipiente è dotata di quattro aperture, due delle quali utilizzate per l'inserimento delle sonde per la misura della temperatura interna, una per l'iniezione di metano e l'ultima per l'iniezione della soluzione acquosa pressurizzata.

La misura della temperatura viene condotta tramite termocoppie ad isolamento minerale di tipo T (classe 1) all'interno del reattore, sia nella parte inferiore che in quella superiore vicino agli ugelli.

La linea di alimentazione del metano è equipaggiata con un sensore di pressione, costituito da un manometro piezoresistivo (classe 0.5). Il gas è fornito direttamente dalle bombole tramite un riduttore di pressione.

Il sistema di alimentazione dell'acqua è composto da un sistema di pressurizzazione, che impiega azoto gassoso, e da un collettore di distribuzione su cui sono montati gli ugelli per la nebulizzazione dell'acqua. All'interno di tale sistema la soluzione acquosa reagente viene dapprima inviata tramite una

pompa ad un recipiente, posizionato all'interno di un bagno termostatico cilindrico riempito con acqua. All'interno del bagno è alloggiata una serpentina di raffreddamento, in cui circola una soluzione di acqua e glicole proveniente da un refrigeratore.

La soluzione reagente viene pressurizzata tramite iniezione di azoto gassoso e inviata al collettore mediante una linea equipaggiata con manometro per la misura della pressione dell'acqua a monte degli ugelli.

Sul collettore sono montati sei ugelli atomizzatori per la nebulizzazione dell'acqua all'interno del reattore riempito di metano. Tali ugelli consentono il controllo sia delle dimensioni delle gocce che del flusso di acqua iniettato.

Due termocoppie, una all'interno del bagno termostatico ed una sul collettore di mandata, misurano rispettivamente la temperatura dell'acqua all'interno del bagno stesso e della soluzione iniettata nel reattore.

I segnali analogici provenienti dagli strumenti sono acquisiti e registrati da un sistema di controllo che impiega un programma sviluppato in ambiente LabView.

L'installazione dell'apparato sperimentale è mostrato in Figura 2. Oltre al reattore, sono visibili le bombole per la fornitura del gas ed il sistema di pressurizzazione e raffreddamento dell'acqua. Per la preparazione della soluzione reagente viene impiegata acqua distillata.



Figura 2: Apparato sperimentale.

## PROVE SPERIMENTALI PER LA FORMAZIONE DI GAS IDRATI TRAMITE UTILIZZO DI TENSOATTIVO

Le prime prove sperimentali sull'apparato sono state finalizzate alla produzione di idrati di metano, sebbene il reattore possa essere utilizzato per la formazione di idrati di altri gas di interesse energetico ed ambientale.

Il sistema produce idrati molto più velocemente di quelli descritti in altre pubblicazioni scientifiche, con tempi di formazione inferiori ad un'ora.

La metodologia impiegata per la produzione degli idrati di metano prevede nella prima fase l'iniezione del gas all'interno del reattore ed il suo raffreddamento fino alla temperatura di esercizio. La temperatura è controllata al fine di garantire valori uniformi di tale parametro all'interno del reattore.

Successivamente l'acqua (o soluzione acquosa con tensioattivi) viene iniettata nel dispositivo di pressurizzazione tramite pompa e raffreddata mediante il bagno termostatico. L'acqua viene quindi pressurizzata con azoto gassoso fino al raggiungimento del corretto valore di pressione differenziale

sugli ugelli.

Raggiunte le condizioni di esercizio, la soluzione acquosa viene flussata attraverso gli ugelli. La portata elaborata dagli ugelli dipende dalla differenza di pressione sugli ugelli stessi.

Le prove sperimentali preliminari sono state condotte a 80 bar, variando le principali condizioni operative. In particolare:

- nella prima prova è stata iniettata acqua senza promotore per un volume di circa 5 litri in un tempo di 15 minuti;
- nella seconda prova è stata iniettata acqua con promotore SDS per un volume di circa 5 litri in un tempo di 15 minuti;
- nella terza prova è stata iniettata acqua con promotore SDS per un volume di circa 2.5 litri in un tempo di 15 minuti;
- nella terza prova è stata iniettata acqua con promotore SDS per un volume di circa 6 litri in un tempo di 25 minuti.

La Figura 3 rappresenta gli andamenti tipici della pressione e delle temperature interne al reattore misurati dal sistema di controllo durante una prova di formazione di idrati di metano.

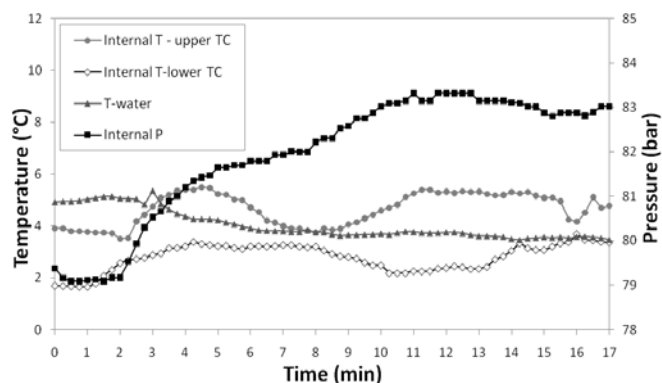


Figura 3: Valori di temperature e pressione durante la formazione di idrati di metano in presenza di tensioattivo SDS 300 ppm - esperimento 2 in Tabella 1. La nebulizzazione di acqua inizia al tempo  $t=1$  min.

Relativamente ai parametri operativi durante il processo di formazione degli idrati, particolare attenzione è stata posta, in fase di progetto, nel conseguimento di un ottimo controllo della temperatura interna al reattore.

La temperatura interna influenza sensibilmente l'efficienza di formazione dell'idrato in virtù sia dell'entità del sottoraffreddamento del metano che della velocità di rimozione del calore di formazione.

Per pressioni di 80 bar, la temperatura di equilibrio per gli idrati di metano è di 14 °C (287.0 K) [1]; tuttavia il sottoraffreddamento è generalmente richiesto durante la formazione della struttura cristallina, fungendo da "driving force" per il processo stesso. La velocità di formazione aumenta infatti all'aumentare del sottoraffreddamento [21].

Nel presente lavoro, gli esperimenti sono condotti con pressione del metano di 80 bar e temperature iniziali di circa 3-4 °C, quindi con un sottoraffreddamento relativamente alto.

Poiché la formazione di idrato è un processo esotermico, la temperatura tende ad aumentare ed è quindi necessario un opportuno sistema di raffreddamento. Negli impianti di maggiori dimensioni rispetto a quelli da laboratorio si pone inoltre il problema dell'uniformità dei valori di temperatura

all'interno del reattore. In Figura 3, viene mostrato come nel primo minuto prima dell'iniezione della soluzione acquosa i valori di temperatura e pressione siano mantenuti costanti. Dopo il primo minuto, ha inizio l'iniezione della soluzione nebulizzata, che continua per 15 minuti. Gli andamenti delle temperature mostrano come il sistema di controllo della temperatura riesca a mantenere valori di temperatura costanti e uniformi nel reattore durante tutto il processo di formazione, con variazioni inferiori ai 3 °C.

Relativamente alle variazioni di pressione durante il processo, in assenza di formazione di idrato, la pressione aumenta a causa della diminuzione di volume a disposizione del gas, conseguente all'iniezione di acqua.

Nella Figura 3, è possibile notare che l'aumento di pressione tende ad essere lineare nei primi 4-5 minuti, con una variazione di pendenza dal quinto minuto per poi mantenersi all'incirca costante nella seconda parte dell'esperimento. Questo andamento è dovuto all'assorbimento di metano nella struttura cristallina: nonostante il volume a disposizione del gas diminuisca per effetto della diminuzione di volume dovuta alla crescente quantità di acqua, la pressione si mantiene pressoché costante perché il metano viene inglobato nella struttura solida in corso di formazione.

In Figura 4 sono riportati i valori di pressione durante l'iniezione di acqua (con e senza SDS) relativi agli esperimenti 1 e 2 in Tabella 1.

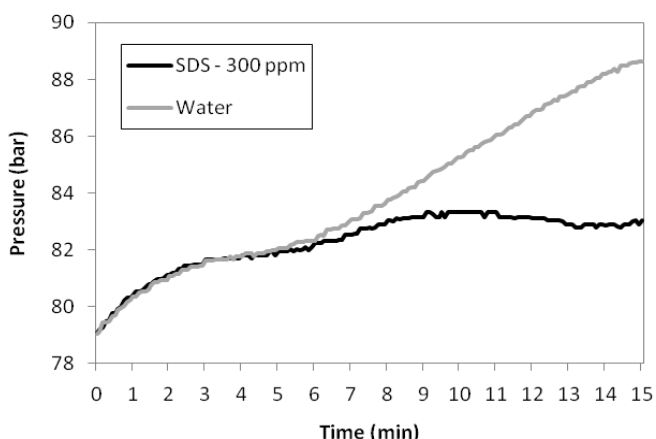


Figura 4: Variazione di pressione durante gli esperimenti condotti con e senza SDS – esperimenti 1 e 2 in tabella 1. L'iniezione di acqua inizia al tempo t=0 min.

In assenza di tensioattivo, come è possibile vedere dal grafico di Figura 1, la pressione aumenta pressoché linearmente per tutto il periodo di iniezione dell'acqua, indicando la mancanza di assorbimento di metano nella struttura cristallina e quindi l'assenza di prodotto idrato solido.

Dal confronto, è possibile inoltre dedurre che in presenza di tensioattivo SDS il tempo di induzione è praticamente trascurabile, in quanto sempre inferiore a 4-5 minuti.

Nella prima campagna di sperimentazione sul nuovo reattore, gli esperimenti sono stati condotti in condizioni batch, in modo tale da aprire il reattore per consentire le ispezioni visive e il prelievo di campioni su vari punti interni al reattore stesso per la caratterizzazione in termini di contenuto in peso di gas.

Nonostante questo primo utilizzo, il reattore è progettato per raccogliere gli idrati in continuo tramite la rotazione di una

coclea interna.

Alla fine dell'esperimento, il metano che non ha partecipato alla reazione viene scaricato dal foro di iniezione tramite una valvola a tre vie.

Le ispezioni visive sono state condotte tramite apertura di una delle flange.



Figura 5: Idrati di metano prodotti nel reattore.

La Figura 5 mostra gli idrati formati nella seconda prova, dopo un tempo di reazione di 15 minuti.

Gli idrati si formano principalmente sulle superfici metalliche, come la parete interna del reattore, i filetti della coclea, la rete forata.

Tale fenomeno è in accordo con quanto riportato da diversi autori, che sottolineano come le superfici metalliche fungano da siti preferenziali di nucleazione [17, 21, 22].

I campioni prelevati direttamente dall'interno del reattore vengono inseriti in un recipiente di dissociazione, atto alla misura della capacità di stoccaggio del metano.

Tale recipiente cilindrico, mostrato in Figura 6, è costruito in acciaio AISI 304 ed ha un volume di 1.4 litri. Esso viene usato per condurre la dissociazione dell'idrato con conseguente liberazione del metano gassoso stoccato.

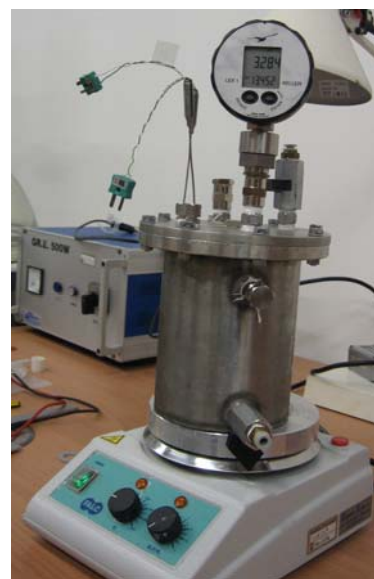


Figura 6: Recipiente per la dissociazione.

Dopo l'inserimento dei campioni, la flangia di chiusura viene serrata e i valori di pressione e temperatura del gas durante la dissociazione vengono registrati.

Per calcolare il numero di moli di gas a fine dissociazione viene usata la seguente equazione:

$$P V = Z n R T \quad (1)$$

dove P è la pressione parziale del metano nel recipiente alla fine della dissociazione, V è il volume a disposizione del gas considerando la presenza di acqua liquida dopo la dissociazione, n è il numero di moli di gas metano, T è la temperatura del gas in K a fine dissociazione, R è la costante dei gas e Z è il fattore di comprimibilità, che può essere calcolato usando l'equazione di Benedict-Webb-Rubin.

Una volta determinato il numero di moli e conoscendo il peso del campione di idrato, si ottiene la percentuale in peso di metano contenuto nell'idrato solido.

La massima capacità di stoccaggio per gli idrati di metano di struttura I è il 13.4 % in peso.

In Tabella 1 sono riportati i risultati della prima campagna di esperimenti per la formazione di idrato di metano sul nuovo reattore.

Tabella 1: Risultati degli esperimenti per la formazione di idrati di metano.

Prova	T iniziale, °C	SDS, ppm	Acqua ml	Tempo di iniezione, min	%CH <sub>4</sub> <sup>a</sup>
1	3	-	5070	15	<1 (1)
2	3	300	5070	15	4 (6)
3	4	300	2500	15	4 (8)
4	4	300	6000	25	6 (8)
5	4	300	6000	25	2 (4)

<sup>a</sup> % in peso; media dei valori misurati nei diversi campioni; valore massimo tra parentesi.

Come temperatura iniziale, è indicata la media tra i due valori misurati all'interno del reattore prima dell'iniezione della soluzione acquosa.

Nello studio della formazione di idrati con il promotore SDS, è necessario dapprima fissare la concentrazione ottimale del composto in acqua.

Differenti studi riportano diverse concentrazioni ottimali di SDS, in relazione alle differenti condizioni sperimentali e reattoristiche [9, 16, 17]. Tuttavia una concentrazione di circa 250-500 ppm sembra essere la migliore: per gli esperimenti, descritti nel presente lavoro, è stata scelta una concentrazione di 300 ppm.

Come già emerso dai profili di pressione in Figura 4, l'assenza di promotore comporta un contenuto di metano gassoso nell'idrato molto basso.

In presenza di SDS, va specificato che il contenuto di metano stoccato è inferiore ai valori riscontrabili in Letteratura, che si riferiscono tuttavia ad esperimenti condotti in apparati da laboratorio di piccole dimensioni.

Tale risultato è comunque giustificabile, in quanto gli effetti di scala studiati finora indicano che la velocità di formazione dell'idrato, le moli di gas consumate per unità di acqua e di tempo diminuiscono all'aumentare della quantità di acqua caricata nel reattore [10, 22].

I risultati di Tabella 1 confermano questa tendenza, con il

vantaggio però che i tempi di reazione ottenuti sono generalmente molto brevi, perfino se paragonati ad esperimenti di laboratorio, per i quali si sono verificati tempi di centinaia di minuti con volumi di acqua notevolmente inferiori e dell'ordine di poche centinaia di millilitri [9-21].

Va inoltre specificato che non è mai stata rinvenuta acqua liquida come prodotto della reazione. Questo significa che tutto il volume di liquido ha dato origine ad idrato solido, aumentando l'efficienza del processo.

Poiché processi con tempi di reazione molto lunghi non si prestano per applicazioni industriali in continuo su larga scala, l'obiettivo della campagna di esperimenti è stato quello di studiare differenti condizioni, senza però testare tempi di reazione maggiori di 25 minuti.

Tale scelta è stata confermata da un primo esperimento, non riportato in Tabella 1, in cui è stato lasciato al sistema un ulteriore intervallo di tempo di circa un'ora dopo i 15 minuti di iniezione della soluzione per l'eventuale completamento del processo di formazione. Tuttavia, i risultati non hanno mostrato il miglioramento atteso della capacità di stoccaggio.

Una diminuzione di volume di soluzione iniettata da circa 5 litri a circa 2.5 litri non ha influito sulla capacità di stoccaggio dell'idrato (prove 2-3), mentre aumentando la durata dell'iniezione da 15 a 25 minuti, tramite una diminuzione della portata istantanea, la capacità di stoccaggio è risultata migliore (prove 2-4).

L'eliminazione momentanea della coclea interna ha causato infine un peggioramento sulla capacità di stoccaggio, correlata alla diminuzione di superfici disponibili per la nucleazione (prove 4-5).

## CONCLUSIONI

In conclusione, un innovativo reattore di volume pari a 25 litri è stato progettato, costruito e testato per la formazione di gas idrati con l'obiettivo di realizzare un processo con tempi di reazione relativamente rapidi dell'ordine di circa 10 minuti, contro quelli riscontrati in letteratura su apparati da laboratorio dell'ordine di centinaia di minuti.

I risultati di una prima campagna di sperimentazione mostrano l'ottenimento di un alto grado di controllo della temperatura. Tale condizione, insieme all'innovativa tecnica di nebulizzazione della soluzione liquida in ambiente gassoso, ha permesso la formazione di idrati di metano con la sola aggiunta di promotore SDS in tempi di processo brevi.

Variando alcune condizioni sperimentali, la quantità di metano stoccato è migliorata, anche se generalmente non vicina al massimo ottenibile, infatti il massimo valore ottenuto corrisponde a circa la metà di quello massimo teorico.

Sulla base di tali risultati, sono state pianificate ulteriori campagne di sperimentazione a seguito di modifiche al reattore già in via di sviluppo con l'obiettivo di ottenere maggiori capacità di stoccaggio, mantenendo il vantaggio di un processo di formazione quanto mai rapido.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] Sloan, E. D. Clathrate hydrates of natural gases. New York: Marcel Dekker, 1998.
- [2] Handa Y. Calorimetric determination of the composition, enthalpies of dissociation and heat capacities in

the range of 80-270 K for clathrate hydrates of Xenon and Krypton. *J. Chem. Therm.* 18:891-903, 1986.

[3] Gudmundsson JS, Khodakar AA, Parlaktuna M. Storage of natural gas as frozen hydrate. In: Proceedings of the sixty-seventh annual technical conference and exhibition of SPE. p. 699-707, 1990.

[4] Gudmundsson JS, Brrehaug A. Frozen hydrate for transport of natural gas. In: Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International conference on natural gas hydrates, Toulouse. pp. 415-422, 1996.

[5] Shirota H, Aya I, Namie J. Measurement of methane hydrate dissociation for application to natural gas storage and transportation. In: Proceedings of the fourth International conference on natural gas hydrates, Yokohama, p. 972-977, 2002.

[6] Takaoki T, Iwasaki T, Katoh Y, Arai T, Horiguchi K. Use of hydrate pellets for transportation of natural gas. In : Proceedings of the fourth International conference on natural gas hydrates, Yokohama, p. 982-986, 2002.

[7] Kanda H. Economic study on natural gas transportation with natural gas hydrate (NGH) pellets. In: Proceeding of the 23<sup>rd</sup> world gas conference, Amsterdam, 2006.

[8] Rossi F, Cotana F, Castellani B, Filippini M. Nuovo reattore sperimentale per la produzione di gas idrati. Proceedings of the X National Congress CIRIAF, Perugia 2010.

[9] Okutani K, Kuwabara Y, Mori YH. Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using methane and sodium alkyl sulfates. *Chemical Engineering Science*; 63:183-194, 2008.

[10] Lang X, Fan S, Wang Y. Intensification of methane and hydrogen storage in clathrate hydrate and future prospect. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19:203-209, 2010.

[11] Hao W, Wang J, Fan S, Wenbin, H. Study on methane hydration process in a semi-continuous stirred tank reactor. *Energy conversion Management*, 48:954-960, 2007.

[12] Vysniauskas A, Bishnoi PR. A kinetic study of methane hydrate formation. *Chemical Engineering Science*, 38:1061-1072, 1983.

[13]Luo YT, Zhu JH, Fan SS, Chen GJ. Study on the kinetic of hydrate formation in a bubble column. *Chemical Engineering Science*, 62:1000-1009, 2007.

[14] Ohmura R, Kashiwazaki S, Shiota S, Tsuji H, Mori YH. Structure-I and structure-H hydrate formation using water spraying. *Energy Fuel*, 16:1141-1147, 2002.

[15] Tsuji H, Ohmura R, Mori YH. Forming structure-H hydrates using water spraying in methane gas: effect of chemical species of large-molecule guest substances. *Energy Fuel*,18:418-424, 2004.

[16] Sun ZG, Wang R, Ma R, Guo K, Fan S. Natural gas

storage in hydrates with the presence of promoters. *Energy Conversion and Management*,44:2733-2742, 2003.

[17] Zhong Y, Rogers RE. Surfactant effects on gas hydrate formation. *Chemical Engineering Science*, 55:4175-4187, 2000.

[18] Daimaru T, Yamasaki A, Yanagisawa Y. Effect of surfactant carbon chain length on hydrate formation kinetics. *J. Petroleum Sci and Eng*, 56: 89-96, 2007.

[19] Ganji H, Manteghian M, Sadaghiani zadeh K, Omidkhah MR, Rahimi Mofrad H. Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity. *Fuel*, 86:434-441, 2007.

[20]Di Profio P, Arca S, Germani R, Savelli G. Surfactant promoting effect on clathrate hydrate formation: are micelles really involved *Chemical Engineering Science*,60:4141-4145, 2005.

[21]Lee J, Shin C, Lee Y. Experimental investigation to improve the storage potentials of gas hydrate under the unstirring conditions. *Energy Fuel*, 24:1129-1134, 2010.

[22] Pang WX, Chen GJ, Dandekar A, Sun CY, Zhang CL. Experimental study on the scale-up effect of gas storage in the form of hydrate in a quiescent reactor. *Chemical Engineering Science*, 62:2198-2208, 2007.

## SUMMARY

Gas hydrates are crystalline compounds formed by the hydrogen-bonded water molecules in lattice structure that is stabilized by encapsulating a small guest gas molecule (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>).

Gas hydrates have a large capacity for the storage of gases and are an attractive method for gas filtration and transportation. However, hydrate formation is usually controlled by the rate of crystallization and thus it can be a slow process. A technology that will rapidly and continuously form hydrate is necessary for scale-up.

A novel reactor has been designed, built and installed in the laboratories of Fisica Tecnica – Dept. of Industrial Engineering – University of Perugia to form hydrates by injection of water through spray nozzles from the top of the methane-filled reactor. This method allows to maximize interfacial area between reactants and to minimize mass transfer barriers and thermal effects that negatively affect conversion of reactants into hydrate.

In addition to the description of the novel apparatus, results of a first set of experimental applications of the reactor for rapid methane hydrate formation are presented.