



Fig. 1 - La tranquilla e graduale combustione dell'idrato del metano

Carlo Giavarini

Dipartimento Ingegneria Chimica Materiali Ambiente

Università di Roma "La Sapienza"

carlo.giavarini@uniroma1.it

## IDRATI DEI GAS: NON SOLO ENERGIA

*Gli idrati funzionano da concentratori di gas e potrebbero essere impiegati per trasportare il metano dalle zone di produzione a quelle di utilizzo.*

### L'incontro di Vancouver

**G**li idrati (clatrati) dei gas si formano quando l'acqua e determinati gas si combinano a basse temperature e alte pressioni, condizioni che si verificano nelle zone di permafrost e nei sedimenti sotto i fondali marini [1, 2]. Gli idrati del metano esistono in natura in quantità almeno pari (o doppia secondo alcuni, [3]) rispetto a tutte le altre fonti fossili. Il gas degli idrati potrebbe quindi, in un futuro più o meno prossimo, fornire l'energia vitale a molti importanti Paesi poveri di risorse, come il Giappone e l'India, o a Paesi con le risorse in via di esaurimento, come gli Stati Uniti (Fig. 1).

Il recente convegno di Vancouver (ICGH, Int. Conference on Gas Hydrates, luglio 2008), sesto della serie iniziata a New Paltz (USA) nel 1993, ha fatto il punto sulla situazione, sia relativamente al possibile sfruttamento degli idrati, sia rispetto ad altre interessanti applicazioni industriali [4]. I circa cento delegati di New Paltz, diventati 300 a Trondheim nel 2005, sono ora aumentati a ben 550 circa. I dati diventano ancor più indicativi dell'interesse nel settore, se guardiamo le pubblicazioni sugli idrati: i due lavori pubblicati nel decennio 1900-1910 sono diventati 3.010 nel periodo 1999-2000 e, in previsione, saranno circa 7.500 nella decade 2000-2010. Interessante anche il crescente coinvolgimento di Paesi come la Cina e l'India, entrati decisamente nel campo, insieme ai già consolidati USA, Giappone, Canada e Norvegia. Anche Paesi come Corea, Formosa, Turchia, Bulgaria stanno svolgendo ricerche sugli idrati. Quasi il 40% delle memorie presentate a Vancouver proveniva da Paesi asiatici.

A Vancouver si è riunito anche il CODATA, organizzazione internazionale per la promozione, gestione e diffusione dei dati tecnici e di ricerca sugli idrati. Dell'Hydrate Data Base Committee, di cui fanno parte i rappresentanti di USA, Canada, Cina, Giappone e Russia, è entrato a far parte anche lo scrivente (Fig. 2).

### La produzione di metano dagli idrati

La prima casuale produzione di metano dagli idrati, associata a un giacimento di gas naturale convenzionale, risale agli anni Sessanta del secolo scorso a Messoyakha, in Siberia. Messoyakha rappresentò un evento importante in quanto diede l'avvio a studi e ricerche finalizzati allo sfruttamento degli idrati, poi scoperti in massicce quantità anche sotto i fondali oceanici.

La prima prova di produzione, accuratamente programmata e organizzata, fu però organizzata solo nel 2002 a Mallik (Canada nord-occidentale). Furono perforati tre pozzi nel permafrost del delta del fiume Mackenzie, due di osservazione e uno di produzione. Venne accertata la consistenza del giacimento, in cui gli idrati erano concentrati in strati sabbiosi e ghiaiosi con alte saturazioni. Furono condotte prove di produzione, sia mediante depressurizzazione sia mediante stimolazione termica (Fig. 3). Le prove di stimolazione ebbero successo, ma furono interrotte presto, dovendosi bruciare



Fig. 2 - D. Sloan (a destra) presidente del CODATA e massima autorità nel campo degli idrati



Fig. 3 - Il primo pozzo di estrazione di Mallik (5L-38) in Canada

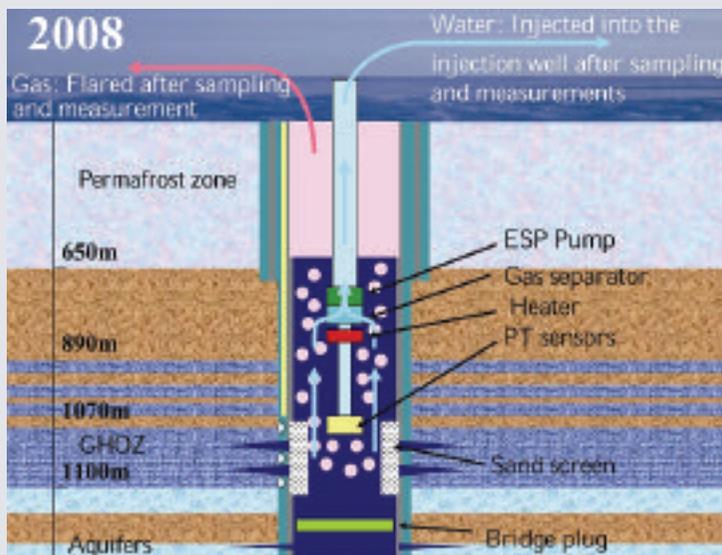


Fig. 4 - Schema del sistema di depressurizzazione-produzione adottato a Mallik nel 2008

in fiaccola il metano prodotto, per mancanza di strutture di trasporto e immagazzinamento. Furono prodotti circa 500 m<sup>3</sup> di gas.

Sempre a Mallik, tra il 2007 e il 2008 è stata organizzata dai Canadesi insieme ai Giapponesi, un'altra prova di produzione, facendo tesoro dei dati del 2002. Il successo è stato completo, culminato nella produzione per sei giorni (marzo 2008) di 13.000 m<sup>3</sup> di gas, con un flusso costante e regolare medio di 3.000 m<sup>3</sup>/giorno. Anche in questo caso il metano prodotto veniva bruciato in torcia. La tecnica adottata è stata quella della depressurizzazione, tramite pompaggio dell'acqua del giacimento così da abbassarne il livello (Fig. 4). Le tecnologie adottate, coronate come detto da successo, sono state quelle convenzionali dell'industria petrolifera, adattate a giacimenti di idrati in zona artica.

Il secondo progetto Mallik ha dimostrato che il gas degli idrati può essere ottenuto per semplice decompressione e che può essere mantenuto un flusso costante, sebbene inferiore a quello dei normali giacimenti di gas.

A quando, quindi, lo sfruttamento degli idrati a fini energetici? Più che da problemi tecnici, già risolti o risolvibili, ciò dipenderà da decisioni di politica energetica dei governi interessati, unitamente a considerazioni commerciali delle compagnie interessate all'estrazione. Il fattore più critico è senz'altro la mancanza di un sistema di trasporto del gas fino alle zone di utilizzo. La concomitante presenza di gas e petrolio nelle zone interessate dovrebbe favorire gli investimenti per le infrastrutture di accesso e trasporto del gas.

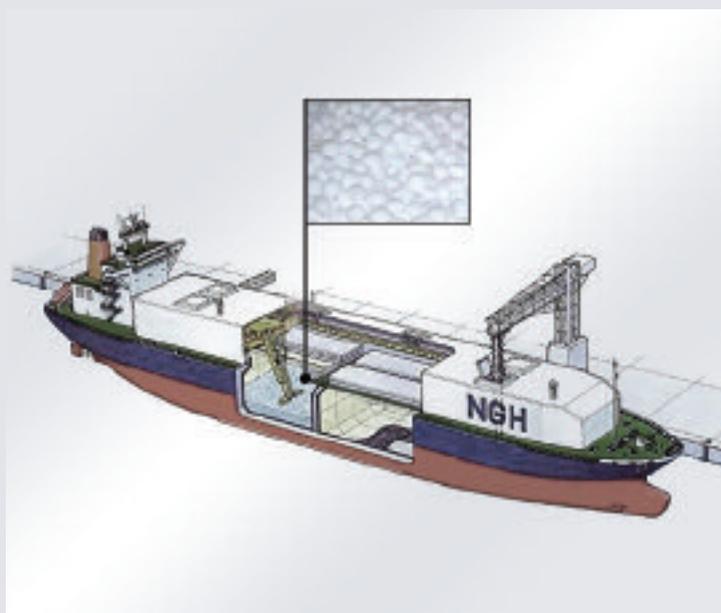
Il problema della produzione offshore è più complesso, in quanto alle note difficoltà della produzione in alto mare si aggiungono quelle di dover operare con un sistema più complesso rispetto agli idrocarburi convenzionali. Paesi come il Giappone e l'India stanno comunque lavorando attivamente in questo campo.

I progetti più ambiziosi, ma più lontani dal punto di vista della realizzazione, prevedono la possibilità di sostituire il metano degli idrati con la CO<sub>2</sub> delle produzioni industriali.

## Altre applicazioni degli idrati già allo stadio pilota

L'idrato funziona da concentratore del gas: l'idea di impiegarlo per trasportare il metano via mare in forma concentrata (ca. 160 m<sup>3</sup> in un m<sup>3</sup> di idrato) e senza necessità di liquefarlo, non è nuova. Ciò anche grazie ad un'anomalia per la quale in determinate condizioni (tra ca. -20 e -2 °C) gli idrati del metano sono relativamente stabili anche a pressione ambiente, rispetto alle teoriche condizioni di equilibrio (-80 °C, a 1 bar) [5]. Esistono già alcuni impianti pilota della Mitsui [2], che trasformano il metano in pellets di idrati, con saturazioni pari al 75% (circa 130 m<sup>3</sup> di metano per m<sup>3</sup> di idrato). Esistono anche i progetti delle navi per il trasporto a -20 °C e pressione atmosferica e i relativi "economics". La dissociazione è minore dell'uno per cento al giorno. Nella primavera del 2008 è stato completato, sempre in Giappone dalla Mitsui, anche un impianto dimostrativo capace di produrre 5 t/giorno di idrato per il trasporto e la distribuzione via terra: lo slurry di idrato è formato a 5 °C e 56 bar. Sono pronti anche gli appositi camion che, una volta a destinazione, provvederanno anche alla rigassificazione del metano [6].

Altre applicazioni degli idrati prevedono la possibilità di separare CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S dagli effluenti gassosi tramite la formazione di idrati. I campi di stabilità degli idrati di questi gas sono infatti diversi da quelli del metano e la velocità della loro formazione e decomposizione può essere regolata giocando sulle variabili termodinamiche. Il processo SIMTE-CHE prevede la separazione della CO<sub>2</sub> dagli impianti di gassificazione IGCC (Integrated Gassification Combined Cycle) [2], sfruttando il fatto che l'idrogeno non forma idrati. Dopo lo "shift" del CO, la corrente risultante contiene circa il 40% di CO<sub>2</sub> e può quindi essere trasformata in idrato in condizioni non eccessivamente drastiche di T e P [7].



Container per il trasporto degli idrati di metano

Un processo cinese, già allo stadio di pilota, recupera l'idrogeno dai gas di spurgo degli impianti di ammoniaca [8], basandosi sulla formazione e dissociazione degli idrati del tetraidrofurano (THF). L'idrogeno viene arricchito fin oltre l'80% tramite formazione dell'idrato misto di THF a 25 Mpa e a 2-3 °C. Il contenuto di metano scende sotto il 2%.

Gli esempi sopra riportati mostrano che gli idrati dei gas posseggono grandi potenzialità non solo come possibili (e probabili, possiamo oggi dire) fonti energetiche, ma anche per altri impieghi nei campi più svariati [2]. Anche il settore della chimica industriale tradizionale ne potrà trarre vantaggio, in un futuro forse non lontano, per arricchire i processi tradizionali con nuove tecnologie.

## Bibliografia

- [1] C. Giavarini, *Energia immensa e sfida ambientale. Gli idrati del metano*, Casa Editrice La Sapienza, Roma, 2007.
- [2] K.A. Kvenvolden, T.D. Lorenson "The global occurrence of gas hydrates", in C. Paull, W.P. Dillon (Eds.), *Natural Gas Hydrates, Occurrence, Distribution and Detention*, AGU Geophys. Monograph 124, Ann. Geophys. Union, Washington DC, 2001.
- [3] J. Ripmeester, P. Englezos, Proc. 6<sup>th</sup> Int. Conference on Gas Hydrates, Vancouver, July 6-10, 2008.
- [4] L. Stern *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 1756.
- [5] S. Watanabe, A. Taifu, A demonstration project of NGH land transportation system, in J. Ripmeester, P. Englezos, Proc. 6<sup>th</sup> Int. Conference on Gas Hydrates, Vancouver, July 6-10, 2008.
- [6] C. Giavarini, F. Maccioni, *Energy & Fuels*, 2007, **21**, 324.
- [7] X.L. Wang *et al.*, Recovery of H<sub>2</sub> from synthetic ammonia plant tail gas, in J. Ripmeester, P. Englezos, Proc. 6<sup>th</sup> Int. Conference on Gas Hydrates, Vancouver, July 6-10, 2008.

## L'ITALIA E LA CULTURA CHIMICA

di Luigi Campanella,  
Presidente della Società  
Chimica Italiana



È accettato ormai da tutti: in Italia c'è carenza di cultura chimica.

Ma gli indicatori che si utilizzano per pervenire a queste conclusioni non sempre sono espressioni di questa situazione: numeri di laureati chimici, di ricercatori, di professori sono certamente manifestazione di uno stato di sofferenza, ma anche di una realtà osservata limitatamente alla fascia emergente, ai cosiddetti addetti ai lavori.

Le percentuali di attenzione della stampa quotidiana (2%), della TV (4%), dei settimanali (11%) non possono farci dimenticare altri numeri, come quelli dei musei scolastici nati in questi ultimi anni, o quelli delle iniziative in periferia finalizzate alla diffusione della cultura scientifica a valorizzare un quadro di sostanziale disomogeneità fra cultura scientifica e cultura chimica.

È vero che è più facile riempire la cultura scientifica di connotati ambientali o medici, ma dietro questi che altro c'è se non chimica? E tuttavia la comunità chimica può e deve fare di più, ad esempio valorizzando gli aspetti didattici della propria disciplina, scienza da mostrare più che da leggere, cominciando ad aggettivare come chimica anche la vigilanza, la protezione, visto che l'inquinamento e le armi sembrano solo di natura chimica, o riqualificando l'industria chimica in senso positivo (posti di lavoro, economia, produzioni avanzate), e caratterizzando l'aggettivo "chimico" non come un opposto di "biologico" o "naturale". Un punto importante diviene allora la comunicazione che come comunità dobbiamo fare filtrare verso l'esterno, verso la società civile nei nostri sforzi a difesa del cittadino, sulle nostre tecniche di risanamento ambientale, sulla nostra vigilanza attraverso indicatori chimici della salute, sulla nostra capacità di monitoraggio alimentare e di protezione dei beni culturali, sulla possibilità che la chimica offre di superare definitivamente la sperimentazione animale come metodo di valutazione di tossicità, così rispondendo - prima fra le discipline scientifiche - ad una precisa richiesta dell'Unione Europea.