

# Effetto di polveri di $\text{FeSi}_3$ sulla formazione di idrati di metano e anidride carbonica

A. M. Gambelli, G. Stornelli, F. Rossi, A. Di Schino

Questo articolo descrive la formazione di gas idrati, con metano e anidride carbonica come composti ospiti, in un apparato sperimentale su piccola scala, appositamente progettato per riprodurre i giacimenti marini offshore. Il sedimento era costituito da sabbia porosa di quarzo puro impregnata di particelle di  $\text{FeSi}_3$ , prodotte tramite gas-atomizzazione e solitamente destinate ad applicazioni nella manifattura additiva. I risultati sperimentali sono stati confrontati con le condizioni teoriche di equilibrio per entrambi i tipi di idrati. Il principale obiettivo di questa ricerca consiste nell'individuare e testare additivi solidi nel processo di formazione e dissociazione degli idrati di metano ed anidride carbonica, con lo scopo di individuare potenziali promotori del processo di scambio, tra le due specie, nei giacimenti naturali di gas idrati.

**PAROLE CHIAVE:** GAS IDRATI; INIBITORI CHIMICI; EQUILIBRIO; CATTURA E STOCCAGGIO DI  $\text{CO}_2$

## INTRODUZIONE

I gas idrati sono composti cristallini simili al ghiaccio, che si formano spontaneamente in natura in presenza di adeguate condizioni termodinamiche e, chiaramente, in presenza di molecole d'acqua. Queste ultime, si legano tra loro formando legami idrogeno e realizzando delle strutture cristalline solide attorno alle molecole gassose. Le molecole gassose costituiscono le principali responsabili del processo e sono fisicamente (non chimicamente) contenute in queste gabbie [1, 2]. Comunemente, le molecole d'acqua sono indicate come "hosts", mentre il composto gassoso è chiamato "guest" [3]. Diverse sostanze sono in grado di ricoprire il ruolo di "guest"; le più significative sono metano, anidride carbonica, azoto, propano, etano, butano, acido solfidrico, xeno, argon e altre [3]. In particolare, in natura sono stati scoperti degli enormi giacimenti di idrati di metano e le attuali stime confermano che il metano in essi contenuto è sufficiente a produrre almeno il doppio dell'energia ancora ottenibile con tutte le fonti energetiche convenzionali conosciute dall'uomo. Inoltre, il metano ( $\text{CH}_4$ ) può essere recuperato iniettando

**Alberto Maria Gambelli, Federico Rossi,  
Andrea Di Schino**

Università degli studi di Perugia, Italia -  
albertomaria.gambelli@unipg.it -  
federico.rossi@unipg.it - andrea.dischino@unipg.it

**Giulia Stornelli**

Università degli studi di Roma - Tor Vergata, Italia -  
giulia.stornelli@students.uniroma2.eu

molecole di anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) nel giacimento e favorendo uno scambio naturale, tra questi due composti, in gabbie d'acqua già esistenti [4]. Questo dipende dalle diverse proprietà dei due gas [5, 6]. Di solito, entrambi formano strutture idrate di forma cubica, definite con la sigla *sl* (abbreviazione di Structure I). Tale struttura è composta da due differenti tipologie di cavità poliedriche, una relativamente piccola, costituita da un dodecaedro pentagonale e una relativamente grande, costituita da un tetracaidecaedro. Le molecole di metano prediligono le gabbie grandi ma possono adattarsi ed entrare in quelle piccole. Al contrario, le molecole di anidride carbonica possono occupare solo le grandi gabbie. Inoltre, l'entalpia di formazione è diversa per i due gas e risulta inferiore per l'anidride carbonica, che richiede  $-57,98$  kJ/mol, invece di  $-54,49$  kJ/mol, necessari per la formazione di idrati di metano.

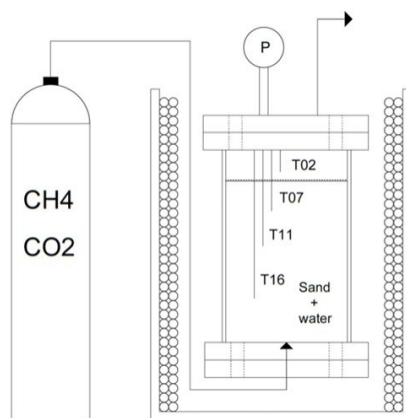
Queste differenze consentono di recuperare metano e, allo stesso tempo, di immagazzinare una pari quantità di anidride carbonica in forma solida, realizzando così un processo completamente carbon neutral. Tuttavia, prima di essere competitivo e attraente per le industrie coinvolte in questo campo, il processo deve essere migliorato e devono essere risolte diverse sfide critiche. Ad esempio, la bassa cinetica o le difficoltà legate alla scarsa diffusione delle molecole di  $\text{CO}_2$  nel giacimento, causata dalla sua bassa permeabilità, unitamente alle difficoltà legate al raggiungimento degli ambienti in cui questi depositi sono solitamente localizzati, rendono attualmente il processo di sostituzione complesso ed eccessivamente energivoro. Diverse tecniche sono comunemente adottate nei processi sostitutivi; le più diffuse sono la depressurizzazione [7], la stimolazione termica [8] e l'uso di additivi chimici [9]. Le prime due strategie sfruttano la tendenza degli idrati di  $\text{CO}_2$  a formarsi in condizioni termodinamiche più miti rispetto agli idrati di metano: pressione e temperatura vengono così modificate per generare instabilità per gli idrati di metano e favorire la sostituzione tra le due differenti molecole nelle gabbie d'acqua preesistenti. Gli additivi chimici sono generalmente adottati per creare la stessa instabilità, ma senza alterare le condizioni termodinamiche locali. Sebbene l'efficacia di quest'ultimo metodo sia promettente, viene raramente applicato poiché la maturità tecnologica del processo non è stata ancora raggiunta

[10-13]. Questo articolo fa parte di una ricerca più ampia, che è focalizzata nella definizione di nuovi potenziali additivi, utili a migliorare l'efficienza della sostituzione e, allo stesso tempo, aventi un impatto trascurabile sull'ambiente [14, 15]. In particolare si è tenuto conto degli additivi solidi, al fine di rendere trascurabile la diffusione delle sostanze nell'acqua. In questo lavoro si sono formati idrati di metano e anidride carbonica in presenza di una sabbia porosa di quarzo puro, utilizzata per simulare un giacimento di idrati off-shore e con l'aggiunta di una polvere di  $\text{FeSi}_3$ , prodotta tramite atomizzazione a gas e solitamente destinata ad applicazioni nella manifattura additiva [16-18] in particolare nel campo dei materiali per l'energia [19]. Questa polvere è stata scelta perché il Fe è un noto inibitore della formazione di idrati di gas, mentre il Si è generalmente neutro.

Gli esperimenti sono stati condotti in un reattore di piccola scala ed i risultati sono stati poi confrontati con le condizioni di equilibrio per entrambi i composti, stabilite con una raccolta di quanto presente in letteratura.

## MATERIALI E METODI

L'apparato sperimentale è costituito da un reattore di piccola scala, di forma cilindrica e volume interno pari a  $949$  cm<sup>3</sup>. Le due estremità sono chiuse con due flange, i cui piatti sono mantenuti a contatto tramite otto elementi filettati (per ciascuna di esse). Tra i due piatti di ciascuna flangia è stata inserita una guarnizione spirometallica, in modo da garantire la tenuta del reattore ed evitare perdite di gas. Il reattore è immerso in un bagno termostatico, direttamente collegato ad un chiller (modello GC-LT) per regolare la temperatura interna. Il chiller è collegato ad una doppia serpentina in rame, posizionata sul lato interno della parete laterale del bagno. Il fluido refrigerante sottrae calore all'acqua contenuta nel bagno; questa a sua volta, sottrae calore al reattore. Uno schema dell'apparato sperimentale è mostrato in Fig. 1.



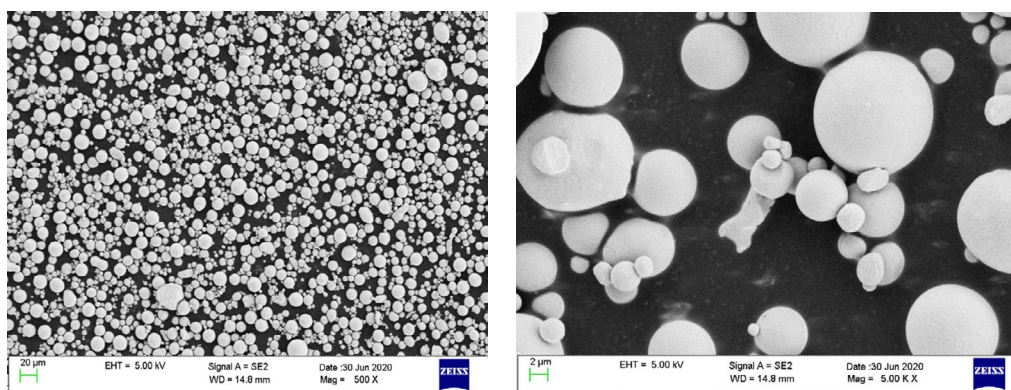
**Fig.1** - Schema dell'apparato sperimentale / Scheme of the lab-scale experimental apparatus.

La temperatura è controllata attraverso quattro termocoppie di tipo K (classe di accuratezza 1), posizionate a diverse profondità (rispettivamente a 2, 7, 11 e 16 cm di profondità dall'alto) e necessarie per rilevare possibili gradienti interni durante la formazione degli idrati. La pressione viene misurata con un manometro digitale (modello MAN-SD), avente classe di accuratezza pari a  $\pm 0.5\%$  del fondo scala. Infine, tutti i dispositivi sono collegati a un sistema di acquisizione dati prodotto da National Instruments e gestito in LabView. Informazioni più dettagliate sull'apparato sperimentale possono essere trovate altrove in letteratura [20, 21].

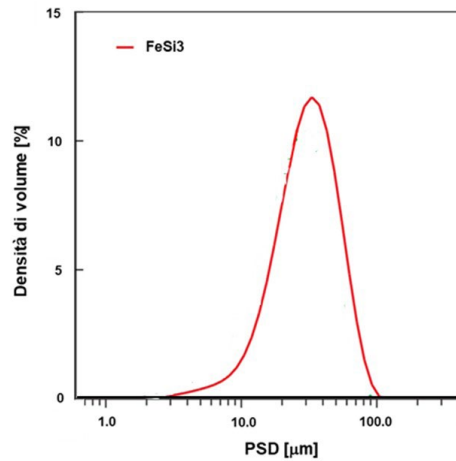
Sono stati utilizzati metano e anidride carbonica puri, con grado di purezza superiore al 99.99%. Il reattore è stato riempito con 236 cm<sup>3</sup> di acqua pura demineralizzata e 744 cm<sup>3</sup> di sabbia. Quest'ultimo elemento è realizzato con quarzo puro con granulometria sferica di diametro approssimativamente pari a 90 – 150  $\mu\text{m}$ . La porosità del sedimento è stata misurata con un porosimetro (modello Thermo Scientific Pascal) ed è pari al 34%. Il mezzo poroso è stato impregnato con particelle di FeSi<sub>3</sub>. Per prima cosa è stato inserito il sedimento (sabbia porosa e additivo solido)

e, a seguire, l'acqua. Il reattore è stato quindi sigillato. Il gas è stato inserito tramite un canale di immissione collegato alla flangia inferiore e schematizzato in Figura 1. Il gas è stato inserito fino al raggiungimento della pressione interna desiderata. Considerata la tipologia di sperimentazione, non si è resa necessaria alcuna ulteriore misurazione della portata o della quantità di gas immessa.

La polvere metallica FeSi<sub>3</sub> è stata prodotta mediante processo di gas-atomizzazione e la sua caratterizzazione morfologica è stata effettuata mediante microscopio elettronico a scansione ad alta risoluzione (FE-SEM Zeiss LEO-1530) (Fig. 2). La composizione chimica della polvere è Si= 3.00 wt%, C= 0.01 wt%, O=0.0001 wt% e Fe a bilanciare. In Fig. 3 è riportata la distribuzione della dimensione delle particelle (PDS, Particle Size Distributions) misurata con il metodo di diffrazione laser (MAsterizer 3000, Malvern-Panalytical) con la dimensione delle particelle, espresse in percentuali volumetriche al 10 vol%, 50 vol%, 90 vol%, uguali a:  $D_{10} = 14.4 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 30.8 \mu\text{m}$  e  $D_{90} = 56.4 \mu\text{m}$ . In generale la polvere presenta una morfologia sferica con qualche satellite (Fig. 2) e con valori di ellitticità prossimi a 1.



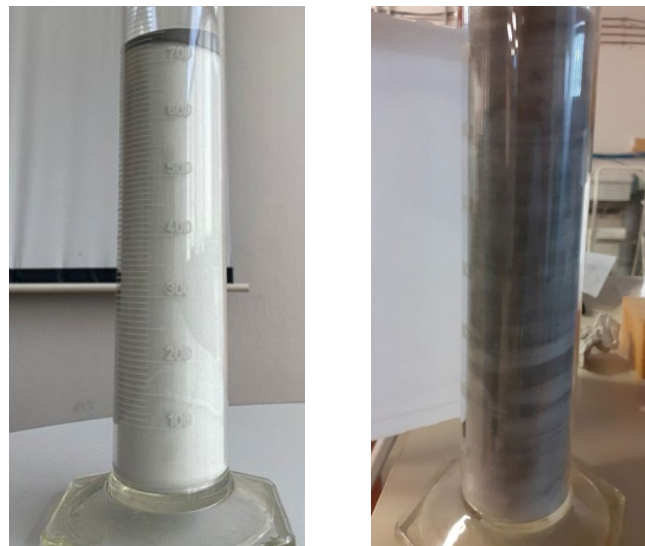
**Fig.2** - Morfologia delle particelle FeSi<sub>3</sub>, immagine SEM / Morphology of FeSi<sub>3</sub> particles, SEM image.



**Fig.3** - Distribuzione granulometrica (PSD) della polvere  $\text{FeSi}_3$  prodotta da processo di gas atomizzazione / Particle size distribution (PSD) of the  $\text{FeSi}_3$  powder, produced through gas-atomization process

Gli idrati di metano e anidride carbonica si sono formati in presenza di pura sabbia di quarzo impregnata con 200 g di particelle di  $\text{FeSi}_3$ , corrispondenti al 17.36% in peso del

sedimento. In Fig. 4 è mostrato il mezzo poroso e l'additivo prima e dopo la loro miscelazione.



**Fig.4** - Sabbia di quarzo e particelle di  $\text{FeSi}_3$  prima (a sinistra) e dopo (a destra) la miscelazione / Quartz sand and  $\text{FeSi}_3$  particles before (at left) and after (at right) mixing.

La formazione e la dissociazione degli idrati sono state effettuate secondo ricerche precedenti [22, 23]. Dopo una prima fase di pulizia, effettuata facendo scorrere il composto ospite attraverso il reattore a pressione leggermente superiore a quella atmosferica, il reattore è stato riempito di gas fino a raggiungere la pressione desiderata ed infine è stato chiuso. Le opportune condizioni termodinamiche che hanno portato alla formazione di idrati, sono state rilevate principalmente osservando l'andamento della pressione nel tempo. Non appena la pressione ha smesso di diminuire e si è stabilizzata, il processo di formazione è stato considerato terminato. Subito dopo, il chiller è stato

spento e la temperatura ha iniziato ad aumentare all'interno del reattore. In questo modo la temperatura aumentava lentamente e gradualmente e permetteva di definire la curva di dissociazione con elevata precisione. Le curve così prodotte sono state infine confrontate con le condizioni di equilibrio degli idrati di metano e anidride carbonica, diagrammati sulla base dei dati raccolti dalla letteratura [24-26].

## RISULTATI E DISCUSSIONE

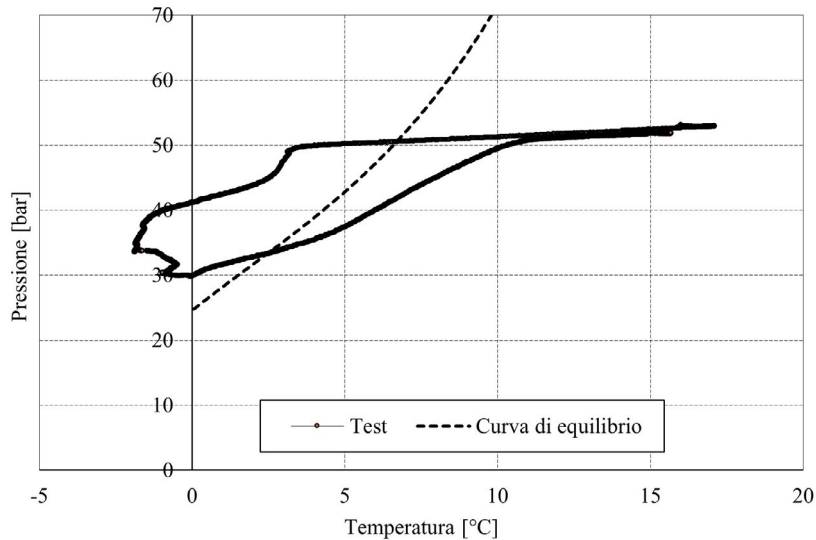
Durante la sperimentazione condotta in questo lavoro, sono stati formati idrati di metano e anidride carbonica in

presenza di un mezzo poroso di quarzo puro impregnato di particelle di  $\text{FeSi}_3$ . Durante ogni prova, pressione e temperatura sono state misurate e quindi correlate per produrre le curve di formazione e dissociazione. Quest'ultima rappresenta le condizioni di equilibrio per gli idrati ed è stata confrontata con la configurazione di equilibrio teorica, definita con i dati raccolti dalla letteratura. Tale confronto ha consentito anche di verificare se il particolare additivo utilizzato in questo lavoro ha agito come promotore, inibitore o non ha mostrato nessuno di questi effetti. Inoltre, le molecole di gas sono intrappolate fisicamente e non chimicamente all'interno delle strutture cristalline degli idrati quindi, la formazione di questi ultimi non altera la composizione chimica dei composti.

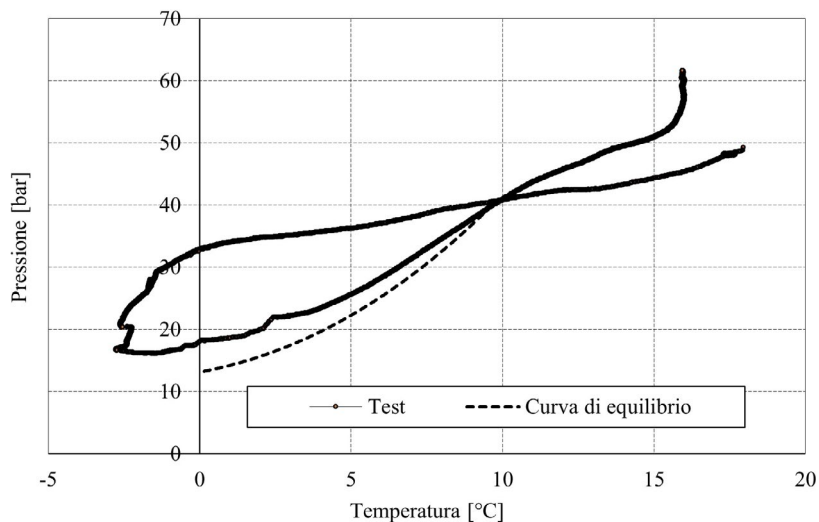
La Tab. 1 mostra le condizioni di pressione e temperatura misurate durante la dissociazione degli idrati in entrambi gli esperimenti, mentre la Fig. 5 e la Fig. 6 descrivono l'intero esperimento (sia la formazione che la dissociazione). Infine, al fine di garantire la riproducibilità della procedura e, di conseguenza, la veridicità dei risultati, ogni esperimento mostrato nel testo è stato ripetuto più volte, con le stesse condizioni iniziali ed osservando la medesima procedura; tuttavia, per ragioni di brevità, nel testo ogni diversa configurazione è stata descritta con un unico esperimento. In merito alla procedura adottata, ulteriori dettagli e conferme sulla validità della stessa, possono essere trovate in letteratura [27, 28].

**Tab.1** - Condizioni termodinamiche sperimentali misurate durante la dissociazione degli idrati e confrontate con i valori teorici di equilibrio / Experimental thermodynamic conditions measured during hydrates dissociation and compared with theoretical equilibrium values for both guests.

Temperatura [°C]	Metano		Anidride carbonica	
	Pressione [bar]	$P_{\text{equilibrium}}$ [bar]	Pressione [bar]	$P_{\text{equilibrium}}$ [bar]
0	29.85	26.3	18.03	13.2
0.5	30.9	27.9	18.31	13.6
1.0	31.59	29.5	18.61	13.9
1.5	32.18	31.0	18.97	14.7
2.0	32.79	32.6	19.89	15.5
2.5	33.27	33.6	21.95	16.5
3.0	33.95	34.6	22.16	17.5
3.5	34.75	37.0	22.62	18.6
4.0	35.33	39.4	23.44	19.7
4.5	36.36	41.3	24.46	21.1
5.0	37.37	43.7	25.52	22.4
5.5	38.64	45.3	26.8	23.9
6.0	39.98	46.9	28.28	25.4
6.5	41.26	49.2	29.65	27.3
7.0	42.66	51.6	31.26	29.1
7.5	43.83	54.6	33.02	31.2
8.0	44.99	57.6	34.44	33.4
8.5	46.23	61.9	36.17	34.3
9.0	47.39	66.2	37.63	35.1
9.5	48.47	67.9	39.26	37.5
10.0	49.42	69.5	40.86	39.9



**Fig.5** - Formazione e dissociazione di idrati  $\text{CH}_4$  su un diagramma pressione – temperatura /  $\text{CH}_4$  hydrates formation a dissociation on a pressure – temperature diagram.



**Fig.6** - Distribuzione granulometrica (PSD) della polvere  $\text{FeSi}_3$  prodotta da processo di gas atomizzazione / Particle size distribution (PSD) of the  $\text{FeSi}_3$  powder, produced through gas-atomization process

L'andamento osservato in entrambi i diagrammi conferma quanto presente in letteratura [1]: formazione e dissociazione sono diverse tra loro e questo dipende da diversi fattori. In primo luogo, gli esperimenti sono spesso condotti in apparati di piccola scala (inferiore a un litro) e, anche i più grandi reattori utilizzati [29], sono ovviamente in serbatoi più piccoli di quelli reali e le condizioni al contorno non sono trascurabili. Le pareti perimetrali dei reattori forniscono solitamente siti favorevoli alla

nucleazione degli idrati e intervengono fortemente sul trasferimento di calore complessivo. La sfida più toccante è associata alla produzione di calore durante la formazione dei primi nuclei. La formazione degli idrati è un processo esotermico e il calore rilasciato può modificare le condizioni termodinamiche locali, avvicinando il sistema alla curva di equilibrio, ovvero al confine della zona di formazione. A causa del ridotto volume del reattore, il rilascio di calore potrebbe temporaneamente muovere

le condizioni interne oltre tale limite, andando ad inibire temporaneamente il processo di formazione (vedi Fig. 5 e 6). Un altro problema cruciale risiede nella permeabilità del mezzo poroso. La formazione di conglomerati idrati può ostacolare la diffusione di molecole gassose nell'intero reattore. Di conseguenza, in alcune porzioni di reattori, il processo potrebbe iniziare con un certo ritardo e modificare la curva generale. Al contrario, la dissociazione degli idrati è più lineare e spesso riflette il processo ideale, perché non è influenzata dalla maggior parte di queste sfide. Tuttavia, tale differenza non può essere giustificata solo in questo modo e devono essere compiuti ulteriori sforzi per caratterizzarla bene.

Sulla base dei valori riportati in Tab. 1 e degli andamenti descritti nelle Fig. 5 e 6, le particelle di  $\text{FeSi}_3$  hanno svolto il ruolo di promotori degli idrati di metano. Con la loro presenza, la curva di dissociazione è sempre rimasta al di sotto del limite di equilibrio, denotando che erano necessarie condizioni termodinamiche più miti per garantire la stabilità degli idrati presenti all'interno del reattore. La curva sperimentale e quella di equilibrio non sono parallele, dimostrando che il processo è avvenuto in modo diverso da quello teorico. Tuttavia, l'effetto promotore è chiaro e ben visibile in quasi tutto il processo. Ad alte temperature la differenza era significativa, ad esempio a 9 °C gli idrati di metano si sono dissociati a 47.4 bar invece che a 66.2 bar, differentemente a 5 °C i rispettivi valori erano 37.4 bar e 43.7 bar. A temperature più basse, la differenza tra questi due valori e, infine, la situazione opposta si è verificata a temperature inferiori a circa 2 °C. La formazione di idrati di metano è terminata in condizioni termodinamiche ampiamente al di sopra del confine di equilibrio; di conseguenza, da quelle condizioni è partita la prima parte della fase di dissociazione. Per tale motivo, in questa fase iniziale, è leggermente al di sopra dell'equilibrio. Ulteriori precisazioni sono necessarie sul lato opposto, dove la presenza di polvere sembrava ridurre la pressione di dissociazione di oltre 20 bar. Tale differenza si è verificata quando quasi tutti gli idrati si erano già dissociati e la relazione tra pressione e temperatura era cambiata. Durante questa fase, tale relazione ha seguito principalmente l'equazione di stato per i composti gassosi e si è verificata solo una piccola dipendenza dal processo di dissociazione degli idrati.

Al contrario, le particelle di  $\text{FeSi}_3$  sembravano inibire il processo in presenza di anidride carbonica come guest. In questo caso, la curva sperimentale è rimasta sempre al di sopra delle condizioni di equilibrio per gli idrati di  $\text{CO}_2$ . Le due tendenze sono abbastanza parallele ed è stato osservato solo un debole effetto inibitorio. Ad esempio, a temperatura pari a 3 °C, la pressione richiesta per la dissociazione era di 22.2 bar anziché 17.5 bar; a temperatura pari a 8 °C i corrispondenti valori di pressione erano 34.4 e 33.4 bar. Inoltre, sia la curva di formazione che quella di dissociazione suggerivano che a temperature superiori a 10°C l'additivo avrebbe agito da promotore del processo. Quest'ultima fase risente però della stessa criticità rivelata nel test precedente (la pressione si stava ormai avvicinando al valore massimo) e di conseguenza quest'ultima ipotesi non può essere fatta.

Nonostante l'effetto dovuto alla presenza di particelle di  $\text{FeSi}_3$ , va tenuta in considerazione anche l'azione promotrice esercitata sul processo dal mezzo poroso di quarzo puro. Tale mezzo è stato caratterizzato in precedenti ricerche [30] e, anche secondo quanto presente in letteratura [29-32], ne è emersa la sua funzione da promotore, grazie all'aggiunta di siti idonei alla nucleazione degli idrati ed alla presenza di pori che generano piccole interfacce gas-liquido nell'intero volume del reattore.

Considerando quest'ultimo contributo, si può concludere che l'additivo  $\text{FeSi}_3$  ha avuto un effetto promotore neutro o debole sugli idrati di metano, mentre ha inibito significativamente gli idrati di anidride carbonica.

Tuttavia, la preparazione della miscela sabbia-particelle all'interno del reattore, ha permesso di trarre alcune conclusioni significative. Con alta probabilità, queste particelle hanno promosso il processo da un punto di vista fisico. La Fig. 7 mostra questa miscela prima degli esperimenti e immediatamente prima della formazione degli idrati.



**Fig.7** - Lato interno del reattore, immediatamente prima della formazione degli idrati / Internal side of the reactor, immediately before hydrates formation.

La presenza di particelle di  $\text{FeSi}_3$  ha portato alla formazione di bolle gassose circondate sia dai granelli di sabbia che dalle particelle di  $\text{FeSi}_3$ . Considerando l'umidità contenuta nei pori della sabbia, tale configurazione ha migliorato enormemente l'interfaccia gas-liquido e, in questo senso, ha favorito il processo.

L'analisi dei sedimenti dopo la formazione degli idrati ha rivelato che bolle simili si sono verificate nell'intero

reattore e non solo nella parte superiore.

In presenza di acqua, la miscela ha prodotto un sedimento cementato che ha ostacolato la diffusione delle molecole di gas nell'intero reattore. Figura 8 mostra dei campioni di sedimento estratti dal reattore al termine della sperimentazione. Si può vedere chiaramente il fenomeno di compattazione e cementificazione precedentemente menzionato.



**Fig.8** - Campioni di sedimento estratto dal reattore al termine della sperimentazione.

## CONCLUSIONI

Questo articolo tratta della formazione e dissociazione di idrati di metano e anidride carbonica in un apparato sperimentale su piccola scala e in presenza di sabbia porosa composta da quarzo puro, impregnata con poveri di  $\text{FeSi}_3$ . Gli esperimenti condotti e mostrati in questo lavoro hanno messo in evidenza il debole effetto promotore che le polveri di  $\text{FeSi}_3$  hanno per gli idrati di metano ed il buon effetto inibitore che invece assumono per gli idrati di anidride carbonica. Il loro effetto inibente risulta legato alle proprietà chimiche. Quest'ultima conclusione

concorda con i dati presenti in letteratura che descrivono molecole e ioni Fe come un inibitore del processo. Infine, l'analisi dei sedimenti ha svelato perché la formazione degli idrati risulti estremamente diversa dalla successiva dissociazione: la cementazione dei sedimenti ostacola la diffusione dei gas e solo alcune porzioni del reattore risultano coinvolte nella formazione degli idrati, probabilmente con un certo ritardo tra loro.



**RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI**

- [1.] Koh CA, Sloan ED. Natural gas hydrates: recent advances and challenges in energy and environmental applications. *AIChE Journal*, 53 (2007) 1636 – 1643.
- [2.] Gambelli AM. Analyses on CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> hydrate formation to define the optimal pressure for CO<sub>2</sub> injection to maximize the replacement efficiency into natural gas hydrate in presence of a silica-based natural porous medium, via depressurization techniques. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*, 167 (2021) 108512.
- [3.] Rossi F, Gambelli AM. Thermodynamic phase equilibrium of single-guest hydrate formation data of hydrate in presence of chemical additives: a review. *Fluid Phase Equilibria*, 536 (2021) 112958.
- [4.] Gambelli AM, Filipponi M, Rossi F. How methane release may affect carbon dioxide storage during replacement processes in natural gas hydrate reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 205 (2021) 108895.
- [5.] Lee YJ, Kawamura T, Yamamoto Y, Yoon JH. Phase Equilibrium Studies of Tetrahydrofuran (THF) + CH<sub>4</sub>, THF + CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>, and THF + CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> Hydrates. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57 (2012) 3543 – 3548.
- [6.] Englezos P. Clathrate hydrates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32 (1993) 1251 – 1274.
- [7.] Collett TS, Kuuskraa VA. Hydrates contains vast store of world gas resources. *Oil & Gas Journal*, 96 (1998) 90 – 95.
- [8.] Feng JC, Wang Y, Li XS. Hydrate dissociation induced by depressurization in conjunction with warm brine stimulation in cubic hydrate simulator with silica sand. *Applied Energy*, 174 (2016) 81 – 91.
- [9.] Tupsakhare SS, Castaldi MJ. Efficiency enhancements in methane recovery from natural gas hydrates using injection of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas mixture simulating in-situ combustion. *Applied Energy*, 236 (2019) 825 – 836.
- [10.] Cheng L, Cui J, Li J, Zhu R, Liu B, Ban S, Chen G. High efficient development of green kinetic hydrate inhibitors via combined molecular dynamic simulation and experimental test approach. *Green Chemical Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.gce.2021.07.010>.
- [11.] Li Z, Zhang Y, Shen Y, Cheng L, Liu B, Yan K, Chen G, Li T. Molecular Dynamics Simulation to Explore the Synergistic Inhibition Effect of Kinetic and Thermodynamic Hydrate Inhibitors. *Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121697>.
- [12.] Liu Y, Zhao Y, Jia Y, Zhang L, Yang L, Zhao J. Understanding the inhibition performance of kinetic hydrate inhibitors in nanoclay systems. *Chemical Engineering Journal*, 424 (2021) 130303.
- [13.] Singh A, Suri A. A review on gas hydrates and kinetic hydrate inhibitors based on acrylamides. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 83 (2020) 103539.
- [14.] Gambelli AM, Stornelli G, Di Schino A, Rossi F. Methane and carbon dioxide hydrate formation and dissociation in presence of quartz porous framework impregnated with CuSn<sub>12</sub> metallic powder: an experimental report. *Materials*, 14 (2021) 5115.
- [15.] Gambelli AM, Stornelli G, Di Schino A, Rossi F. Methane and carbon dioxide hydrates properties in presence of Inconel 718 particles: analyses on its potential application in gas separation processes to perform efficiency improvement. *Journal of environmental chemical engineering*, 9 (2021) 106571.
- [16.] Stornelli G, Gaggia G, Rallini M, Di Schino A. Heat treatment effect on managing steel manufactured by laser powder bed fusion technology: Microstructure and mechanical properties. *Acta Metallurgica Slovaca*, 27 (2021) 122–126.
- [17.] Stornelli G, Ridolfi M, Folgarait P, De Nisi J, Corapi D, Repitsch C, Di Schino A. Studio di fattibilità della fabbricazione di nuclei ferromagnetici attraverso tecniche di manifattura additiva. *La metallurgia italiana*, 113 (2021) 50.
- [18.] Napoli G, Paura M, Vela T, Di Schino A. Colouring titanium alloys by anodic oxidation. *Metalurgija*, 57 (2018) 111–113.
- [19.] Stornelli G, Di Schino A, Mancini S, Montanari R, Testani C, Varone A. Grain refinement and improved mechanical properties of eurofer97 by thermo-mechanical treatments. *Applied Sciences*, 11(22) (2021) 10598.
- [20.] Gambelli AM. An experimental description of the double positive effect of CO<sub>2</sub> injection in methane hydrate deposits in terms of climate change mitigation. *Chemical Engineering Science*, 233 (2021) 116430.
- [21.] Gambelli AM, Rossi F. Thermodynamic and kinetic characterization of methane hydrate nucleation, growth and dissociation processes, according to the Labile Cluster theory. *Chemical Engineering Journal*, 425 (2021) 130706.
- [22.] Gambelli AM, Rossi F. Experimental investigation on the possibility of defining the feasibility of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> exchange into a natural gas hydrate marine reservoir via fast analysis of sediment properties. *Chemical Engineering Research and Design*, 171 (2021) 327 – 339.
- [23.] Gambelli AM, Presciutti A, Rossi F. Review on the characteristics and advantages related to the use of flue-gas as CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixture for gas hydrate production. *Fluid Phase Equilibria*, 541 (2021) 113077.
- [24.] Bavoh CB, Partoon B, Lal B, Keong LK. Methane hydrate-liquid-vapor-equilibrium phase condition measurements in the presence of natural amino acids. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 37 (2017) 425 – 434.
- [25.] Bottger A, Kamps APS, Maurer G. An experimental investigation on the phase equilibrium of the binary system (methane + water) at low temperatures: Solubility of methane in water and three-phase (vapour + liquid + hydrate) equilibrium. *Fluid Phase Equilibria*, 407 (2016) 209 – 216.
- [26.] Rossi F, Gambelli AM, Sharma DK, Castellani B, Nicolini A, Castaldi MJ. Experiments on methane hydrates formation in seabed deposits and gas recovery adopting carbon dioxide replacement strategies. *Applied Thermal Engineering*, 148 (2019) 371 – 381.
- [27.] Rossi F, Li Y, Gambelli AM. Thermodynamic and kinetic description of the main effects related to the memory effect during carbon dioxide hydrates formation in a confined environment. *Sustainability*, 13 (2021) 13797.
- [28.] Gambelli AM, Filipponi M, Nicolini A, Rossi F. Natural gas hydrate: Effect of sodium chloride on the CO<sub>2</sub> replacement process. *International Multidisciplinary Scientific Geoconference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*, 19(4.1) (2019) 333-343.

- [29.] Fitzgerald GC, Castaldi MJ, Zhou Y. Large scale reactor details and results for the formation and decomposition of methane hydrates via thermal stimulation dissociation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 94-95 (2021) 19 – 27.
- [30.] Gambelli AM, Tinivella U, Giovannetti R, Castellani B, Giustiniani M, Rossi A, Zannotti M, Rossi F. Observation of the Main Natural Parameters Influencing the Formation of Gas Hydrates. *Energies*, 14 (2021) 1803.
- [31.] Kamath VA, Holder GD, Angert PF. 3 phase interfacial heat-transfer during the dissociation of propane hydrates. *Chemical Engineering Science*, 39 (1984) 1435 – 1442.
- [32.] Selim MS, Sloan ED. Heat and mass transfer during the dissociation of hydrates in porous media. *AIChE Journal*, 35 (1989) 1049 – 1052.

# FeSi<sub>3</sub> powders effect on the formation of methan hydrates and carbon dioxide

This article describes gas hydrates formation, with methane and carbon dioxide as guest compounds, in a small-scale experimental apparatus, appositely designed to reproduce marine offshore reservoirs. The sediment consisted of pure quartz porous sand impregnated with FeSi<sub>3</sub> particles, which are produced via gas-atomization and are usually destined to applications in additive manufacturing. Experimental results were compared with the theoretical equilibrium conditions for both types of hydrates.

**KEYWORDS:** GAS HYDRATES, CHEMICAL INHIBITORS, EQUILIBRIUM, CO<sub>2</sub> CAPTURE AND STORAGE

[TORNA ALL'INDICE >](#)