

MINISTERO DELL'ISTRUZIONE DELL'UNIVERSITÀ E DELLA RICERCA
Dipartimento per la formazione superiore e per la ricerca
Direzione Generale per il coordinamento, la promozione e la valorizzazione
della Ricerca
BANDO "AIM" (ATTRACTION AND INTERNATIONAL MOBILITY)

Attività N. 2

CODICE PROPOSTA: AIM1840348-2

S.S.D.: CHIM/06

S.C.: 03/C1

1. Area di specializzazione prevalente tra quelle relative alla SNSI

Energia

2. Sintetica descrizione dello stato dell'arte e delle collaborazioni eventualmente già in essere

La tecnologia a base di gas idrati si è sviluppata come alternativa economica ed ecologica ai metodi di stoccaggio di gas tradizionali (compressione e liquefazione). Un idrato di metano contiene 170 normal-volumi di metano, mentre per l'idrogeno si arriva a 400 normal-volumi (pari a bombole compresse a 170 atm per CH₄, e 400 atm per H₂). Questi volumi si raggiungono a basse pressioni di formazione, e l'idrato può essere conservato per lunghi periodi a pressione ambiente e temperature intorno a -20°C. Un altro vantaggio dello stoccaggio di gas in forma di idrato risiede nella resistenza all'esplosione. Stoccaggio e trasporto di metano tramite idrati possono portare ad un risparmio di circa 24% rispetto alle tecnologie tradizionali. Grandi gruppi industriali (ad es., Mitsui Engineering & Shipbuilding, etc.) stanno sviluppando impianti di formazione di idrati di metano.

Inoltre, la formazione di idrati spontanei all'interno di gasdotti ed oleodotti che transitano su fondali marini e/o zone fredde costituisce uno dei principali problemi affrontati dalle compagnie petrolifere, in quanto la formazione di tali idrati porta al blocco delle tubazioni, con conseguenti spese di ripristino dell'ordine dei milioni di euro (e 3-6 mesi di lavoro) per singolo caso. Per il flow assurance, si ricorre all'aggiunta di notevoli quantità di metanolo o glicoli, con notevoli costi e problemi di sicurezza ambientale.

Dal 2012, presso il Dipartimento di Farmacia dell'Università "G. d'Annunzio" di Chieti-Pescara, è attiva la Gas Hydrate Facility (GHF, gashydrate.weebly.com), che è l'unica struttura in Italia dedicata allo studio dei gas idrati. La GHF è dotata di reattori brevettati (EP 2024077B1) sia statici che in flusso per studiare gli aspetti d'interesse dei gas idrati, ed ha attirato l'attenzione di soggetti privati e pubblici, che hanno finanziato i seguenti progetti R&S.

- 1) "Sviluppo e test di nuovi inibitori di idrati a bassa concentrazione per il Flow Assurance in impianti per gas naturale", finanziato da ITALFLUID GEOENERGY s.r.l. per 61.000€ (2010-2012).*
- 2) "Realizzazione di un reattore prototipo per lo studio dello scambio tra anidride carbonica e metano in giacimenti di gas naturale", finanziato da Fondazione Cassa di Risparmio di Perugia per 28.000€ (2011-2012)*
- 3) "Progettazione e realizzazione di un sistema per la sintesi e lo studio di clatrati idrati", finanziato da MASTER-UP, Perugia per 20.000€ (2012)*
- 4) "Previsione di formazione di idrati all'interno di apparecchiature subsea", finanziato da TEA Sistemi SpA per 20.000€ (2012)*
- 5) "Studio dell'interazione degli idrati con onde elettromagnetiche", commissionato da TECNOMARE SpA, per 44.000€ (2013)*
- 6) "Sviluppo del processo di separazione della CO₂ dal biogas mediante formazione di gas idrati", finanziato da ENEA, Accordo di Programma MISE - ENEA, 2013, per 45.000€*
- 7) "THz for Hydrate Prevention - Phase 2", finanziato da TECNOMARE s.p.a. con contratto numero 0017/14/CF, per 40.000€ (2014)*
- 8) "THz for Hydrate Prevention - Phase 3" finanziato da TECNOMARE con contratto numero 005/15/CF, per 56.000€ (2015)*
- 9) "Sviluppo del processo di separazione della CO₂ dal biogas mediante formazione di gas idrati", finanziato da ENEA, Accordo di Programma MISE-ENEA, 2014, per 45.000€*
- 10) "RAPID CUBE: Hydrate Project for the Prediction of Hydrate Formation in Subsea Apparatus", finanziato da ENI, per 15.000€ (2015)*
- 11) "Prove sperimentali di laboratorio per la prevenzione della formazione di idrati" finanziato da ENI con contratto numero 3500042528, per 36.000€ (2016)*
- 12) "Prove sperimentali di laboratorio per la prevenzione della formazione di idrati" affidata da ENI (estensione contratto numero 3500042528), per 15.000€ (in corso).*
- 13) "Challenges related to the design of a reservoir for the transport of H₂", Contract 4000119798 of the European Space Agency (ESA), per 50.000€ (in corso).*

3. Descrizione delle attività previste

Lo scopo principale della presente proposta è riferito al consolidamento della Gas Hydrate Facility tramite l'arruolamento di un Ricercatore a tempo determinato (Tipo A) di linea 1 che possa essere opportunamente formato, ed esclusivamente dedicato alle attività R&D svolte nella GHF. Per quanto riguarda il profilo del ricercatore arruolato, si preferirà una figura già dotata di esperienza nel campo dei gas idrati. Inoltre, sia nelle procedure di selezione che nello svolgimento delle attività, si porrà particolare attenzione all'adempimento dei requisiti orizzontali di parità di trattamento per disabilità, disuguaglianze di genere e valorizzazione delle diversità.

La formazione del ricercatore avverrà in parte presso la GHF, e in parte presso laboratori universitari esteri dotati di elevate competenze nel campo: la Colorado School of Mines, Golden, CO, USA, lo Institute of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, Edinburg, Scozia e la École Nationale Supérieure des Mines, Saint-Étienne, Francia. La formazione negli istituti esteri avrà una durata non inferiore a 6 mesi complessivi. Considerando che la GHF dell'Ateneo di Chieti è l'unica struttura in Italia specializzata nello studio dei gas idrati, il reclutamento di un ricercatore da formare adeguatamente, e dedicato alle attività descritte di seguito, configura la possibilità di un notevole arricchimento di competenze del ricercatore stesso, e dei componenti del gruppo di ricerca di afferenza, e di un aumento della capacità dell'Ateneo di attirare partner industriali e finanziatori.

Segue un elenco delle attività di ricerca che si prevede di affidare al ricercatore reclutato. Dall'elenco risulterà evidente il coinvolgimento nel progetto di vari gruppi di ricerca del nostro Dipartimento che afferiscono a vario titolo alle attività della GHF.

1) Sviluppo di sistemi di stoccaggio e trasporto di H₂

La cosiddetta "Hydrogen Economy" presenta criticità che ne hanno rallentato l'espansione. Una di queste è la relativa difficoltà di stoccaggio dell'idrogeno. Lo scopo della presente attività di ricerca è quello di sviluppare sistemi innovativi di stoccaggio dell'idrogeno per usi: (i) aerospaziali; e (ii) di energy storage su larga scala. Per quanto riguarda il punto (i), si proseguirà l'attività in corso finanziata dalla European Space Agency (ESA), facendo seguire alla prima fase di calcoli ab initio e MD, volti alla creazione di un software per la simulazione dello stoccaggio e rilascio di idrogeno da clatrati idrati puri e in presenza di co-former (Proff. Re, Coletti, Marrone, e Storchi, Dipartimento di Farmacia), una fase sperimentale in cui si vorrà ottimizzare il contenuto gravimetrico di H₂ all'interno della fase idrato. Sulla base di esperienze pregresse (Di Profio et al., brevetto WO2008142560), prevediamo di operare tale upgrade utilizzando la tecnica del "tuning del co-former", che consiste nell'individuare piccole molecole organiche che vadano a stabilizzare alcune delle gabbie degli idrati, e che siano efficaci anche a valori sub-stechiometrici, per lasciare un maggiore spazio disponibile per le molecole di H₂. Si mira ad arrivare ad una gravimetria del 3.5% in peso di idrogeno, considerata un valore di breakthrough. In parallelo, verrà ottimizzato lo stoccaggio di idrogeno in matrici di grafene e grafene ossido (GO), in assenza e presenza di clatrati idrati. In particolare, si prevede di sintetizzare strutture a base di GO aventi dimensioni specificamente adatte a fornire una superiore energia di physisorption all'interazione bi-facciale con l'idrogeno molecolare (circa 2-3Å).

Per il punto (ii), il ricercatore applicherà lo stesso processo di upgrade del punto (i) su scala maggiore, avendo come obiettivo l'immagazzinamento di energia in surplus prodotta da un campo eolico off-shore durante le ore notturne. Per questo punto, si è prevista la collaborazione con il Prof. Montelpare del nostro Ateneo, esperto nella progettazione di sistemi eolici. La presenza di un ricercatore di tipo A risulta indispensabile per poter coordinare e portare avanti entrambe le collaborazioni.

2) Sviluppo di promotori per lo storage di metano e gas naturale

La formazione di idrati di metano e gas naturale è un processo relativamente lento. Per poter migliorarne la cinetica a fini applicativi e di scale-up industriale sono stati sviluppati tensioattivi promotori, basati sulla esperienza in chimica dei colloidali e tensioattivi del gruppo di Chimica Organica. L'attività (2) prevede dunque di svolgere una sperimentazione sulla effettiva capacità promotrice di tali molecole su metano e gas naturale. Tale sviluppo verrà affidato al ricercatore che utilizzerà reattori batch, già operativi nella GHF. In parallelo, in collaborazione con i Prof. Epifano e Genovese del nostro Dipartimento, si intende esplorare anche il campo di eventuali promotori "naturali", cioè estratti, estratti arricchiti in determinati metaboliti secondari vegetali. Lo scopo di questa attività parallela è di individuare promotori a minore impatto ambientale.

3) Sviluppo di inibitori e processi per il flow assurance

Questa attività affidata al ricercatore porterà avanti la sperimentazione sulla identificazione di molecole e processi adatti ad inibire la formazione di idrati all'interno di tubature. La ricerca per flow assurance costituisce la parte economicamente più rilevante delle attività finanziate da aziende (cfr. contratti e collaborazioni, sopra). I composti inibitori da provare sono molecole tensidiche o polimeriche efficaci a basso dosaggio, cioè tali da poter essere utilizzate nell'intervallo di alcune ppm. Questo consentirebbe di eliminare l'uso di metanolo e glicoli. Il ricercatore utilizzerà una procedura chemioinformatica (Di Profio et al., J. Chemometrics, 2018) per la previsione delle caratteristiche strutturali necessarie di un inibitore. L'efficacia delle molecole prodotte da questo screening preliminare potrà essere anche simulata con il software sviluppato al punto 1. Questa procedura consentirà di progettare e sintetizzare, in maniera mirata e con risparmio di risorse, nuove molecole da provare come inibitori nei reattori batch e in flow loop.

Parallelamente, nell'ottica di sviluppare una green flow assurance, si procederà alla identificazione di molecole estratte da biomasse vegetali, da provare come inibitori a basso dosaggio. Nello specifico si intendono utilizzare acque residue di lavorazione e/o scarti dei più comuni processi di estrazione di piante e materiale vegetale in genere, che i dati recenti di letteratura rivelano essere non materiale "inerte" bensì ricco di molecole idrosolubili, anfipatiche e/o dotate di proprietà tensioattive. Il ricercatore reclutato dovrà in questo caso interfacciarsi con le aziende del territorio che lavorano piante e materiali vegetali e che quindi accumulano acque residue di lavorazione e/o scarti dei più comuni processi di estrazione.

4) Sviluppo di promotori e processi per la separazione di CO₂

Presso la GHF è in atto una ricerca riguardante lo sviluppo di un processo per l'upgrading del biogas basato sulla formazione selettiva di clatrati idrati di anidride carbonica e/o metano, con l'obiettivo di sviluppare una tecnologia innovativa per l'utilizzo del metano da fermentazioni di biomasse (vedi Stato dell'Arte). L'attività che si prevede di

affidare al ricercatore è quella di ottimizzare tale upgrading a base di idrati, utilizzando promotori e inibitori selettivi che migliorino la cattura della CO₂ in fase idrato, inibendo allo stesso tempo la cattura del CH₄, usando parametri recente pubblicati (Di Profio et al., ACS Sust Chem Eng, 2017). In particolare, l'attività principale del ricercatore da reclutare sarà quella di individuare molecole, di sintesi o di estrazione da biomasse, sfruttando in quest'ultimo l'elevata diversità strutturale, e quindi l'ampia varietà di proprietà chimico-fisiche tipica delle molecole di origine vegetale per l'uno o l'altro gas.

4. Aspetti di coerenza della richiesta con l'area di specializzazione prevalente

Il progetto rientra nel cluster "Industria intelligente e sostenibile, energia e ambiente" e nell'area di specializzazione "Energia". Quest'ultima rientra tra le aree Consolidate, caratterizzate da alta competizione nell'innovazione. La presente richiesta di un ricercatore mira al potenziamento di un settore altamente strategico (gas idrati) rappresentato da pochi centri di ricerca concorrenti in Europa e in Italia unicamente dalla nostra GHF

La coerenza con l'area di specializzazione è messa in luce dai seguenti fattori di congruenza: (i) le tecnologie di stoccaggio gas a base di gas idrati sono riportate come più economiche e sicure delle tecniche di liquefazione o compressione; (ii) lo sviluppo di inibitori a bassa concentrazione (p 6.3) mira a colmare il gap tecnologico aperto con la recente proibizione di metanolo e glicoli su piattaforme offshore; (iii) lo stoccaggio di H₂ a base di idrati o grafene (p 6.1) mira alla fornitura di sistemi alternativi per la ripartenza della Hydrogen Economy, e per affiancare il rinnovato vigore dei progetti spaziali internazionali (LC-SC3-RES-23-2019: Development of next generation biofuel and alternative renewable fuel technologies for aviation and shipping; -24-2019: Boosting pre-commercial production of advanced aviation biofuels); (iv) la cattura e separazione di CO₂ (punto 6.4) costituisce uno dei cardini della progettazione nazionale e internazionale per l'abbattimento dell'effetto serra (LC-SC3-RES-22-2018: Demonstration of cost effective advanced biofuel pathways in retrofitted existing industrial installations; LC-SC3-NZE-1-2018: Advanced CO₂ capture technologies; -2-2018: Conversion of captured CO₂)

Il progetto punta a rendere più efficace e realizzabile la Green Economy e rientra perfettamente tra le misure finalizzate all'uso efficiente dell'energia e alla produzione sostenibile di energia da fonte rinnovabile ai fini della riduzione delle emissioni di carbonio (POR-FESR regione Abruzzo, p 11 sviluppo sostenibile