

Ricerca di Sistema elettrico



Produzione di idrogeno da pirolisi di biogas/biometano in
bagni fusi: analisi preliminare del processo e definizione di un
setup sperimentale su scala di laboratorio (LA1.5)

S. Sau, A.C. Tizzoni, N. Corsaro, A. Spadoni, E. Veca, M. Battaglia, N. Roshan, M. D'Auria, G.
Giorgi, L. Turchetti, M. Lanchi

PRODUZIONE DI IDROGENO DA PIROLISI DI BIOGAS/BIOMETANO IN BAGNI FUSI: ANALISI PRELIMINARE DEL PROCESSO E DEFINIZIONE DI UN SETUP SPERIMENTALE SU SCALA DI LABORATORIO

LA 1.5: Produzione di idrogeno da pirolisi di biogas/biometano in bagni fusi: analisi
preliminare del processo e definizione di un setup sperimentale su scala di laboratorio

S. Sau, A.C. Tizzoni, N. Corsaro, A. Spadoni, E. Veca, M. Battaglia, N. Roshan, M. D'Auria, G.
Giorgi, L. Turchetti, M. Lanchi, Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA Piano
Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: 1.3 - Progetto Integrato Tecnologie dell'Idrogeno

Linea di attività: 1.5

Responsabile del Progetto: Luca TURCHETTI, ENEA

Responsabile del Work Package: Luca TURCHETTI, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Luca TURCHETTI, ENEA

Mese inizio previsto: 1

Mese inizio effettivo: 1

Mese fine previsto: 21

Mese fine effettivo: 21

Indice

1	Risultati attesi	4
2	Risultati ottenuti	5
3	Prodotti attesi	6
4	Prodotti sviluppati	7
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	8
6	Sintesi delle attività svolte	9
7	Dettaglio delle attività svolte.....	10
7.1	Analisi teorica del processo di pirolisi	10
7.2	Scelta delle miscele.....	10
7.2.1	Criteri e motivazioni per la selezione	10
7.2.2	Simulazione diagrammi di stato	11
7.2.3	Determinazione punti di congelamento.....	13
7.2.4	Volatilità miscele.....	14
7.2.5	Densità miscele.....	14
7.2.6	Compatibilità con CO ₂	16
7.2.7	Conclusioni	17
7.3	Progettazione del sistema sperimentale e definizione delle procedure	17
7.4	Bibliografia.....	19
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	22
9	Pubblicazioni scientifiche.....	23
10	Eventi di disseminazione	24

Indice delle figure

Figura 1 Superfici di liquidus simulate attraverso un metodo semi predittivo per sistema additivo Zn/Na/K//Cl; a sinistra utilizzando il modello per coefficienti di attività "Wilson", a destra la simulazione con quello "NRTL".	12
Figura 2 Modellazioni delle superfici di liquidus del sistema quaternario $\text{ZnCl}_2\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2$, attraverso il modello Wilson e NRTL: si riporta la superficie del sistema ternario KCl-NaCl-CaCl_2 fissando la frazione molare del ZnCl_2 rispettivamente in (a) 0.1 mol di ZnCl_2 (b) e di 0.2 mol di ZnCl_2 .	13
Figura 3 Analisi DSC della miscela II, con crogioli di alluminio da 100 μl . Sopra l'andamento dell'heatflow rispetto al tempo, sotto le rampe di temperatura utilizzate. Carrier gas, azoto 40 Nml/min.	13
Figura 4 Densità stimata delle miscele selezionate in questo lavoro e riportate in Tabella 6, confrontata con quella media per i prodotti carboniosi prodotti (riga tratteggiata).	16
Figura 5 Densità stimata di miscele quinarie contenenti anche MnCl_2 assieme al cloruro di zinco; questa aggiunta aumenta la loro densità rispetto a quella media dei prodotti carboniosi attesi (linea tratteggiata).	16
Figura 6 a) Schema del reattore con geometria n.1 con ingresso gas dall'alto b) Sparger utilizzato per la geometria.	18
Figura 7 Schema del reattore con geometria n.2 con ingresso gas laterale e setto poroso in fondo dello stesso diametro	18

Indice delle tabelle

Tabella 3 Eutettico del sistema additivo Zn/Na/K//Cl, ottenuto attraverso due diversi modelli per i coefficienti di attività (Wilson;NRTL) e confrontati con il dato presente nella letteratura scientifica	12
Tabella 4 Punti di fusione stimati attraverso un'analisi visiva, scaldando e raffreddando le miscele in un pallone di Pyrex, sotto inerte, e con una termocoppia a contatto con i cloruri	14
Tabella 5 Volatilità delle miscele analizzate	14
Tabella 6 Miscele considerate per la valutazione della densità nello stato fuso	15
Tabella 7 Valori dell'energia libera standard di formazione per i reagenti a 1000K e 1100K, e il risultante valore per le reazioni 1 e 2, le quali, evidentemente, risultano termodinamicamente sfavorite.	17

1 Risultati attesi

La linea di attività (LA) 1.5 è dedicata allo studio preliminare del processo di pirolisi del biometano/biogas in bagni fusi di sali e metalli. In particolare, l'attività è volta a progettare un setup sperimentale per lo studio del processo su scala di laboratorio, a selezionare i materiali da utilizzare come bagno fuso nel suddetto dispositivo sperimentale e a definire, attraverso un'analisi teorica di processo, le condizioni operative di interesse per la campagna di test da effettuare nella successiva LA 1.6.

I risultati attesi per questa linea di attività sono di seguito riportati:

- Individuazione di almeno due materiali da utilizzare come bagni fusi nella successiva LA 1.6
- Definizione del range di condizioni operative da considerare nella successiva indagine sperimentale
- Progettazione di un set-up su scala di laboratorio per lo studio sperimentale della pirolisi in bagni di sali fusi e/o metallici

2 Risultati ottenuti

In coerenza con il Capitolato di Progetto, nell'ambito del presente lavoro sono stati ottenuti i seguenti risultati:

- Identificazione e sintesi di miscele bassofondenti, che presentano un punto di inizio solidificazione non superiore a 500°C, da utilizzarsi come materiale per i bagni fusi nei reattori di pirolisi del biometano/biogas.

In particolare, sulla base di uno screening teorico convalidato sperimentalmente, la miscela quinary Zn/Ca/Na/K/Mn//Cl è risultata di particolare interesse per l'applicazione in reattori di pirolisi a bagno fuso grazie ad un basso punto di solidificazione, ad una relativa bassa volatilità e un'opportuna densità per la separazione dei prodotti solidi. Per definire la composizione ottimale della miscela, sono state investigate le sotto-miscele ternarie e quaternarie tramite un modello termodinamico sviluppato in precedenza. Infine, è stata condotta una valutazione teorica sulla compatibilità della miscela scelta con la CO₂ alimentata con il metano nel biogas.

- Definizione del range di condizioni operative da considerare nella successiva indagine sperimentale.

In maggior dettaglio, attraverso un'analisi di processo dedicata, sono state valutate le prestazioni di un reattore di pirolisi del biometano/biogas in bagni fusi integrato in serie con uno stadio di separazione a membrana (con membrana selettiva all'H₂), consentendo di definire le condizioni operative di interesse per l'esercizio dell'apparato sperimentale in via di realizzazione nell'ambito della successiva LA1.6.

- Progettazione di un set-up su scala di laboratorio per lo studio sperimentale della pirolisi in bagni di sali fusi e/o metallici.

In particolare, è stato progettato un sistema sperimentale costituito da reattore in quarzo per la pirolisi, forno tubolare accessoriato con finestra in quarzo, circuito di alimentazione dei gas con misuratori di flusso dedicati e sistema di acquisizione dati e controllo. Inoltre, sono state definite le procedure operative da utilizzare per la campagna sperimentale nella successiva LA 1.6.

3 Prodotti attesi

N.A.

4 Prodotti sviluppati

N.A.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Rispetto al capitolato vigente, non sono evidenziabili scostamenti tecnici relativamente alle attività e ai risultati previsti.

6 Sintesi delle attività svolte

Il presente lavoro è stato focalizzato sullo studio della pirolisi di biometano/biogas in bagni fusi di sali e metalli. L'attività è stata articolata in una fase sperimentale, principalmente volta alla selezione dei materiali per il bagno fuso, e in una fase teorica, finalizzata alla progettazione di un setup sperimentale e alla definizione delle condizioni operative per i successivi test. La sperimentazione ha evidenziato la potenziale efficacia delle miscele contenenti ZnCl_2 come bagno fuso e la predicibilità dei punti di congelamento con modelli termodinamici. L'incremento della volatilità della miscela all'aumentare della concentrazione di ZnCl_2 ha però reso necessario limitare la sua frazione molare (≤ 0.1) e introdurre MnCl_2 per incrementare la densità. Il quinario $\text{ZnCl}_2\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MnCl}_2$, con densità 1.93 g/cm^3 a 900°C , è stato selezionato per i successivi test. L'analisi teorica ha dimostrato che l'integrazione di una membrana per la separazione dell' H_2 a valle dello stadio reattivo può migliorare significativamente la conversione e l'efficienza del processo, rendendolo sostenibile anche a temperature relativamente basse ($>500^\circ\text{C}$).

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Analisi teorica del processo di pirolisi

L'analisi teorica del processo di pirolisi di biometano/biogas, condotta nell'ambito della presente LA e descritta in dettaglio nel Rapporto tecnico R1.05-1, ha evidenziato come l'integrazione di uno step di separazione a membrana per l' H_2 a valle dello stadio reattivo possa aumentare significativamente la conversione e l'efficienza del processo, rendendolo sostenibile sul piano dei consumi energetici anche a temperature relativamente basse, tra i 500°C e i 700°C . Inoltre, dall'analisi è emerso che, nel caso di alimentazione di biogas, il processo di pirolisi globalmente risulta più efficiente se la CO_2 viene separata dalla miscela gassosa a monte della reazione piuttosto che a valle.

Pertanto, i risultati dell'analisi suggeriscono che, per investigare la fattibilità tecnica della pirolisi di biometano/biogas in bagni fusi alimentata da energia rinnovabile, con l'obiettivo di produrre idrogeno e carbonio di potenziale valore commerciale, è fondamentale analizzare la resa di reazione anche a temperature comprese nell'intervallo $500-700^\circ\text{C}$.

Chiaramente i valori numerici di conversione ed efficienza del processo ottenuti nell'ambito del presente lavoro rappresentano un limite superiore, essendo basati sui dati di equilibrio termodinamico. Per ottenere una stima più accurata delle prestazioni del sistema in esame, superando i limiti dell'analisi teorica, sarà necessario effettuare una campagna sperimentale dedicata su un reattore a bolle in scala di laboratorio, in fase di realizzazione e descritto nei successivi paragrafi, che consentirà di quantificare l'effettiva conversione del biogas/biometano nelle condizioni operative considerate.

7.2 Scelta delle miscele

7.2.1 Criteri e motivazioni per la selezione

Riguardo l'utilizzo di bagni fusi per la pirolisi della molecola di metano, sia metalli che sali sono stati proposti per questo processo[1][2][3]. La selezione dei materiali da utilizzare per le attività in oggetto è stata basata principalmente sui seguenti criteri:

- Utilizzo di sostanze a tossicità limitata (non cancerogeni, non sensibilizzanti)
- Utilizzo di materiali con costo accettabile e di alta disponibilità
- Punto di fusione che permette di operare in una finestra da 500°C (e quindi con punti di congelamento non superiori a questa temperatura) a circa 1000°C , e comunque il più basso possibile, in maniera da ottimizzare i processi di preparazione e scarico del bagno fuso
- Compatibilità con metano e idrogeno

Fra le due categorie di materiali che possono essere utilizzati, cioè miscele di metalli o sali fusi, i secondi rappresentano sistemi meno studiati e più innovativi, per cui, come primo step, è stata selezionata una miscela che fosse diversa da quelle già proposte in letteratura e che rispettasse i vincoli sopra descritti.

Considerando processi effettuati sotto i 1000°C , i cloruri metallici sembrano i materiali più promettenti come alternativa ai metalli fusi. Rispetto ad altri alogenuri (bromuri, fluoruri) sono in generale meglio caratterizzati, anche riguardo la loro compatibilità con materiali da costruzione[4], in quanto già considerati come fluidi di storage e/o scambio termico[5].

Riguardo i processi di pirolisi del metano, come già descritto nel paragrafo precedente, alcune miscele di cloruri sono già state proposte e caratterizzate anche ad alti TRL[2]. In particolare, il sistema $KCl/MnCl_2$ è stato studiato in varie pubblicazioni, dove si è dimostrato l'effetto catalitico prodotto dal manganese(II) cloruro già sopra gli $800^{\circ}C$ [6][7]. Un altro interessante esempio è dato dall'aggiunta di cloruro ferrico all'eutettico $NaCl/KCl$ [8], mentre l'utilizzo del solo KCl o di cloruri di metalli monovalenti porta a conversioni più limitate anche a $1000^{\circ}C$ [9][10]. Visto il criterio, illustrato qui sopra, di evitare l'utilizzo di materiali tossici, non verranno considerate sospensioni di metalli di transizione in alogenuri fusi, come per esempio descritto da Patzschke et al[11].

Visto l'attuale stato dell'arte, come materiale utile da investigare per completare la caratterizzazione, è stata selezionato il ternario additivo $Zn/Na/K//Cl$. Questa miscela è già stata proposta, con diverse composizioni, come fluido di scambio termico per impianti solari a concentrazione[12][13], ed ha come principale difetto una relativa alta volatilità ad alte temperature, dovuta alla presenza del cloruro di zinco[12]. Per questo motivo, è necessario minimizzare la frazione di questo sale nella miscela, pur mantenendo un punto di inizio solidificazione inferiore ai $600^{\circ}C$.

Un ulteriore modifica si potrà ottenere inserendo nella miscela un altro cloruro di metalli del I o del II gruppo, per esempio caratterizzando il quaternario additivo $Zn/Ca/Na/K//Cl$.

In ogni caso, l'effettiva funzionalità di questi materiali per le applicazioni richieste verrà testata nel reattore progettato in questa linea di attività e realizzato nella LA 1.6. Eventualmente, le proprietà catalitiche e fisiche di queste miscele potranno essere migliorate aggiungendo quantità limitate di altri cloruri di metalli di transizione, in particolare $MgCl_2$.

Riguardo altre possibili nuove alternative, la scelta è limitata dalla necessità di evitare composti tossici e/o troppo costosi, e/o dalla compatibilità ad alte temperature con idrogeno gassoso. Per esempio, nel sistema $Cr/Na/K//Cl$, sia il cloruro trivalente che quello divalente sono riportati come instabili in presenza di idrogeno sopra, rispettivamente, $475^{\circ}C$ e $675^{\circ}C$ [14]. Una possibile alternativa per il bagno di cloruri fusi è lo stagno metallico, già ben caratterizzato per le applicazioni in oggetto [15].

L'elenco dei materiali e della strumentazione utilizzate in questo lavoro sono riportati nel Rapporto tecnico R1.05-1 allegato.

7.2.2 Simulazione diagrammi di stato

Il sistema additivo $Zn/Na/K//Cl$ è stato simulato attraverso un metodo semi-predittivo, già descritto in precedenti lavori[16], utilizzando per i coefficienti di attività i modelli sia "Wilson" che "NRTL". Le superfici di liquidus (temperature di inizio solidificazione) sono riportate in Figura 1.

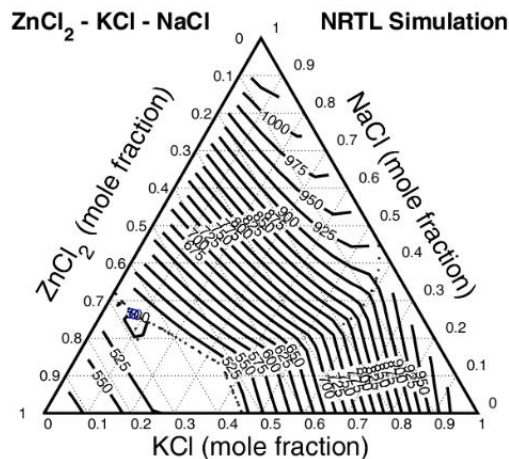
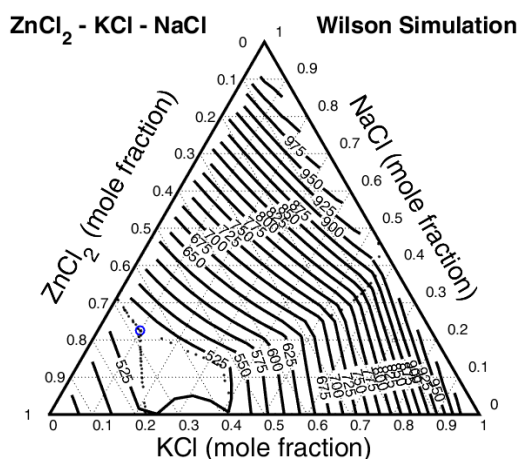


Figura 1 Superfici di liquidus simulate attraverso un metodo semi predittivo per sistema additivo Zn/Na/K//Cl; a sinistra utilizzando il modello per coefficienti di attività "Wilson", a destra la simulazione con quello "NRTL".

Confrontando con la letteratura scientifica[17], sono state selezionate due miscele da preparare e verificare sperimentalmente in questo lavoro (Tabella 1).

Tabella 1 Eutettico del sistema additivo Zn/Na/K//Cl, ottenuto attraverso due diversi modelli per i coefficienti di attività (Wilson;NRTL) e confrontati con il dato presente nella letteratura scientifica

ZnCl ₂ (%mol)	KCl(%mol)	NaCl(%mol)	Temp Liq. (K)	°C	Note	Identificativo miscela
0.6	0.2	0.2	<500		Letteratura[17]	I
0.68	0.10	0.23	497		Wilson	II
0.59	0.14	0.27	489		NRTL	III

Nello stesso modo è stata simulato il sistema additivo ZnCl₂-KCl-NaCl-CaCl₂, utilizzando un mesh di 136000 differenti concentrazioni. La rappresentazione grafica delle miscele quaternaria viene riportata come un diagramma ternario con un quarto componente a composizione costante.

In Figura 2 è mostrato il risultato del sistema KCl-NaCl-CaCl₂ con composizione molare di ZnCl₂ pari a 0.1 (a) e 0.2 (b).

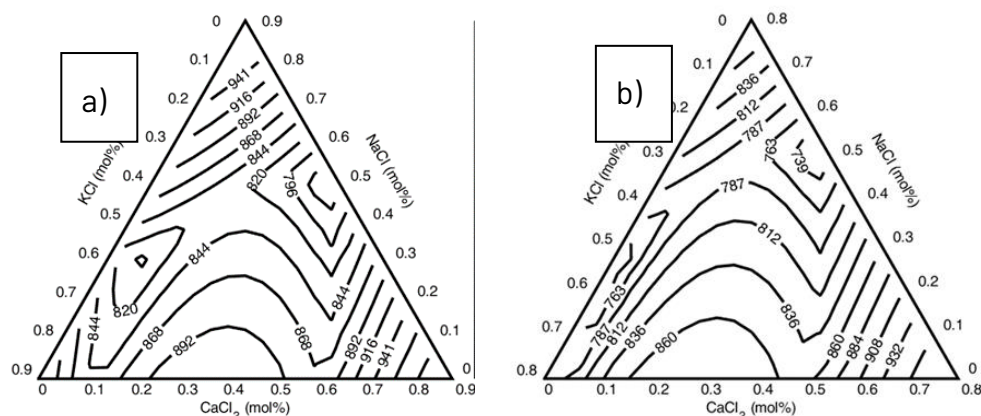


Figura 2 Modellazioni delle superfici di liquidus del sistema quaternario $\text{ZnCl}_2\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2$, attraverso il modello Wilson e NRTL: si riporta la superficie del sistema ternario KCl-NaCl-CaCl_2 fissando la frazione molare del ZnCl_2 rispettivamente in (a) 0.1 mol di ZnCl_2 (b) e di 0.2 mol di ZnCl_2

7.2.3 Determinazione punti di congelamento

Preliminarmente, le miscele I e II sono state analizzate per calorimetria differenziale. Questo ha evidenziato le seguenti problematiche:

- L'utilizzo di crogioli sigillabili di alluminio ha prodotto apparenti transizioni di fase a bassa temperatura (Figura 3). Comunque, vista la possibile reattività dello zinco cloruro con questo materiale, questo può essere dovuto ad una parziale riduzione dello zinco ed ossidazione dell'alluminio.
- Sono state anche effettuate delle prove impiegando crogioli di allumina con tappi di alluminio, ma, anche in quel caso, si sono rilevate possibili interferenze.

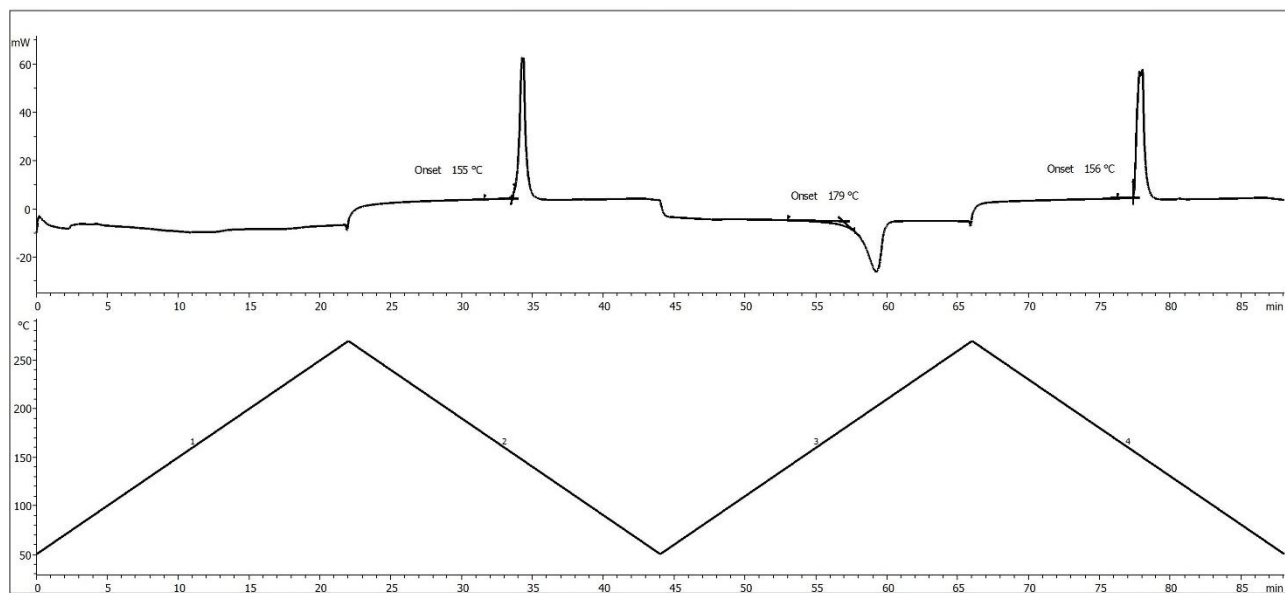


Figura 3 Analisi DSC della miscela II, con crogioli di alluminio da 100 μl . Sopra l'andamento dell'heatflow rispetto al tempo, sotto le rampe di temperatura utilizzate. Carrier gas, azoto 40 Nml/min.

Visto i dubbi riguardanti i risultati in DSC, si è preferito stimare i punti di fusione attraverso un'analisi visiva, scaldando e raffreddando le miscele in un pallone di Pirex, sotto inerte, e con una termocoppia a contatto con i cloruri. I risultati sono riassunti nella tabella seguente:

Tabella 2 Punti di fusione stimati attraverso un'analisi visiva, scaldando e raffreddando le miscele in un pallone di Pirex, sotto inerte, e con una termocoppia a contatto con i cloruri

Miscela	Punto di inizio liquefazione (°C)	Punto di inizio solidificazione (°C)
II	199-200	199-201
III	205-210	205-209

7.2.4 Volatilità miscele

Visto il relativo basso punto di ebollizione del cloruro di zinco (732°C), è stata verificata la volatilità di miscele contenenti questo sale, confrontando con l'eutettico NaCl/KCl (50:50 mol:mol). L'apparecchiatura utilizzata è stata descritta in precedenza nel paragrafo 7.1.2.

Da precedenti dati di letteratura, le miscele II e III possono risultare estremamente volatili sopra i 700°C^[38], per questo motivo è stata verificata questa proprietà diminuendo le percentuali di zinco presenti nelle miscele e considerando come confronto anche miscele quaternarie, contenenti calcio cloruro. Il criterio è stato di utilizzare composti con punto di inizio congelamento non superiore a circa 600°C.

Essendo queste transizioni di fase non rilevabili con la nostra strumentazione, e vista la buona affidabilità dei modelli descritti nel precedente paragrafo, si può supporre che il valore fornito da questi ultimi sia realistico in un intervallo accettabile di temperatura.

I risultati, descritti nella Tabella 3, mostrano che una riduzione della volatilità delle miscele diminuendo la percentuale di ZnCl₂, mentre l'aggiunta anche di CaCl₂ ha effetti poco rilevanti. I dati qui riportati hanno solo valore comparativo, e l'effettivo comportamento in condizioni di reazione verrà analizzato nel sistema sperimentale previsto per il SAL successivo.

Tabella 3 Volatilità delle miscele analizzate

ZnCl ₂ (fraz. mol)	KCl (fraz. mol)	NaCl (fraz. mol)	CaCl ₂ (fraz. mol)	Temp Liq. (K)	Perdita in peso %	Identificativo miscela
0.12	0.03	0.53	0.34	~755	21.4	III
0.12	0.43	0.45		850	25.6	IV
0.25	0.50	0.25		685	35.2	V
0	0.50	0.50		644	6.6	VI

7.2.5 Densità miscele

Per determinare la densità delle miscele selezionate, sono stati utilizzati modelli predittivi precedentemente studiati e validati sperimentalmente nell'ambito dello scorso PTR 2019-2021[19]; che permettono di calcolare le principali proprietà termofisiche delle miscele a

partire dai singoli componenti, in funzione di composizione e temperatura. Le densità sono calcolate a partire dalle composizioni presenti nella Tabella 4.

Tabella 4 Miscele considerate per la valutazione della densità nello stato fuso

	Fraz. mol	ZnCl ₂	KCl	NaCl	CaCl ₂	MnCl ₂
I	ZnCl ₂ -KCl-NaCl	0.60	0.20	0.20		
III	ZnCl ₂ -KCl-NaCl	0.67	0.10	0.23		
III	ZnCl ₂ -KCl-NaCl-CaCl ₂	0.10	0.03	0.53	0.34	
miscela senza Zn	KCl-NaCl-CaCl ₂		0.33	0.34	0.33	
Quinaria 1	ZnCl ₂ -KCl-NaCl-CaCl ₂ +MnCl ₂	0.10	0.03	0.38	0.34	0.15
Quinaria 2	ZnCl ₂ -KCl-NaCl-CaCl ₂ +MnCl ₂	0.10	0.03	0.33	0.34	0.20

Come target, il vincolo è rappresentato dalla necessità di utilizzare miscele di densità superiore, almeno fino a 900°C, a quella dei prodotti carboniosi prodotti (la cui densità media è circa 1.9 g/cm³[6]).

Precedentemente, si è evidenziata la proporzionalità tra la frazione di ZnCl₂ e la volatilità, dove la frazione molare massima accettabile di ZnCl₂ è di circa 0.1.

Comunque, come mostrato nella Figura 4, questo basso valore di ZnCl₂ ridurrebbe però anche la densità della miscela; il miglior compromesso sembra di utilizzare anche MnCl₂ assieme al cloruro di zinco, come mostrato dagli andamenti mostrati nella Figura 5. In questo modo, si potranno comunque investigare gli eventuali effetti e vantaggi/svantaggi della presenza di ZnCl₂, e, allo stesso modo, lavorare con miscele che presentano dimostrati effetti catalitici [6], e permettono una buona segregazione e recupero dei prodotti carboniosi.

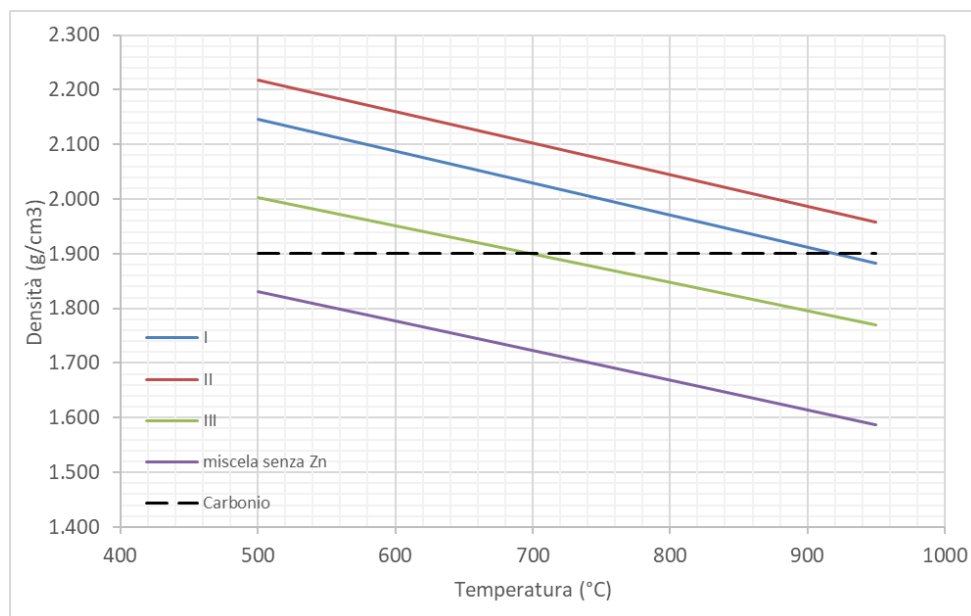


Figura 4 Densità stimata delle miscele selezionate in questo lavoro e riportate in Tabella 4, confrontata con quella media per i prodotti carboniosi prodotti (riga tratteggiata)

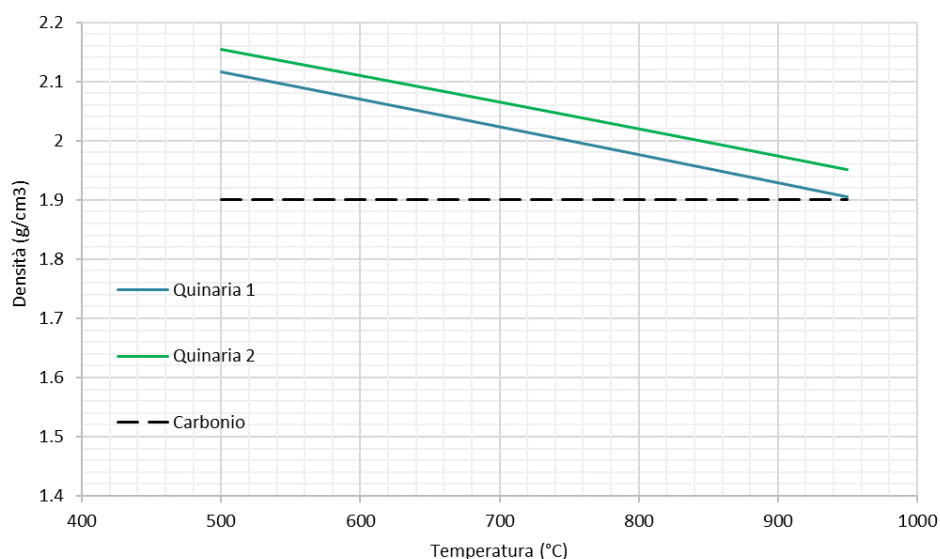


Figura 5 Densità stimata di miscele quinarie contenenti anche MnCl_2 assieme al cloruro di zinco; questa aggiunta aumenta la loro densità rispetto a quella media dei prodotti carboniosi attesi (linea tratteggiata)

7.2.6 Compatibilità con CO_2

Riguardo la compatibilità con la CO_2 , pochi dati sono presenti per i cloruri fusi alle temperature di reazione. Come esempio, si descrive il calcolo a 1100 e 1200 K per la possibile carbonatazione di una miscela contenente KCl allo stato liquido. Il risultato mostra la stabilità di questo cloruro in ambiente di diossido di carbonio, e la possibilità (da verificare con ulteriori dati e prove sperimentali) di potere fluire nel bagno reattivo fuso anche metano contenente syngas. Allo stesso modo saranno da valutare eventuali reazioni fra il biossido di carbonio e il metano (dry reforming).

Le possibili reazioni considerate sono due:





Eq. 2

La Tabella 5 mostra i valori dell'energia libera standard di formazione per i reagenti a 1000K e 1100K[20][21], e il risultante valore per le reazioni 1 e 2, le quali, evidentemente, risultano termodinamicamente sfavorite.

Tabella 5 Valori dell'energia libera standard di formazione per i reagenti a 1000K e 1100K, e il risultante valore per le reazioni 1 e 2, le quali, evidentemente, risultano termodinamicamente sfavorite.

		$\Delta^\circ G_f$ (Kj/mol)	$\Delta^\circ G_f$ (Kj/mol)	$\Delta^\circ G_f$ (Kj/mol)	$\Delta^\circ G_f$ (Kj/mol)		
T (K)		$\text{CO}_2(\text{g})$ [40]	$\text{KCl}(\text{l})$ [40]	$\text{K}_2\text{CO}_3(\text{s})$ [41]	$\text{CO}(\text{g})$ [40]	$\Delta^\circ G_r(\text{Kj})(\text{Eq 1})$	$\Delta^\circ G_r(\text{Kj})(\text{Eq 2})$
1100		-396	-328.8	-1063	-209	177.58	386.58
1200		-396	-314.9	-1063	-217	141.71	358.71

7.2.7 Conclusioni

- Miscele contenenti ZnCl_2 rappresentano materiali innovativi per la pirolisi in bagni fusi.
- I punti di inizio congelamento di questi cloruri possono essere efficacemente predetti da modelli termodinamici sviluppati in precedenza.
- La presenza di ZnCl_2 produce un incremento della volatilità della miscela.
- D'altro canto, l'aggiunta di ZnCl_2 è positiva per aumentare la densità del bagno fuso.
- Il miglior compromesso risulta limitare la frazione molare di ZnCl_2 a 0.1 ed inserire MnCl_2 per aumentare la densità della miscela.
- Per tutte queste considerazioni, il quinario additivo $\text{ZnCl}_2\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MnCl}_2$ (frazione molare 0,10/0,03/0,33/0,34/0,20) che presenta una densità di 1.93 g/cm³ a 900°C, è stato selezionato per le prove di pirolisi previste nella LA 1.6.
- I pochi dati termodinamici a disposizione indicano una possibile (ma da confermare) stabilità di miscele di cloruri fusi rispetto alla CO_2 .
- L'eventuale reattività della CO_2 eventualmente presente nel biogas dovrà anche essere valutata.

7.3 Progettazione del sistema sperimentale e definizione delle procedure

Due differenti geometrie sono state considerate per i test di pirolisi da effettuare nella linea LA 1.6. Un primo tipo presenta dimensioni minori (Figura 6), con il metano ed il gas inerte iniettati nel fuso attraverso uno sparger collegato al tappo del reattore. In una seconda configurazione, il gas, inerte o reagente, è preriscaldato facendolo passare attraverso un liner parallelo allo sparger (Figura 7), ed è quindi incanalato nel reattore dal fondo, passando attraverso un diffusore in quarzo poroso.

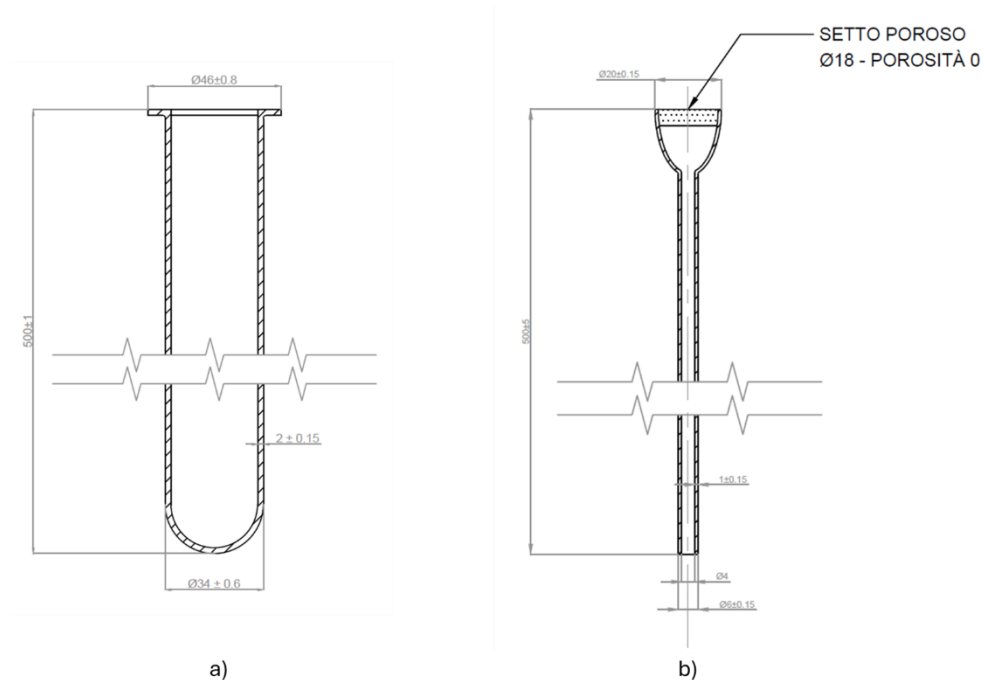


Figura 6 a) Schema del reattore con geometria n.1 con ingresso gas dall'alto b) Sparger utilizzato per la geometria

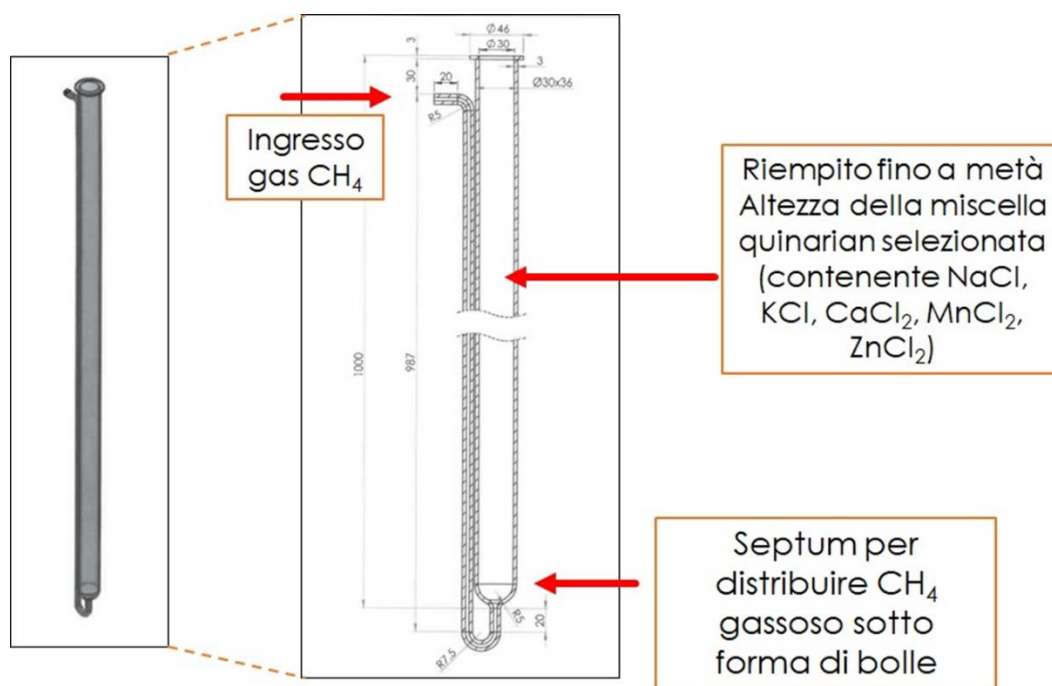


Figura 7 Schema del reattore con geometria n.2 con ingresso gas laterale e setto poroso in fondo dello stesso diametro

Table 7. Dimensioni dei reattori per la pirolisi del biometano/biogas

Configuratione	Altezza (cm)	Diametro (cm)
1	70	3

2	100	3
---	-----	---

Entrambi i reattori e lo sparger sono in quarzo. La quantità di sale inserita dipende dalla massima quantità di polvere che è possibile introdurre all'inizio, la quale, a sua volta, deve essere contenuta all'interno della parte riscaldata della fornace utilizzata, in modo da permettere la totale fusione del sale.

Per riassumere, tenendo conto delle caratteristiche delle miscele selezionate, la campagna sperimentale verrà effettuata nelle seguenti condizioni:

- Flusso massimo reagenti (CH_4 , CO_2): 100 Nml/min, per evitare un eccessivo trasporto del sale dalla zona di reazione
- Utilizzo di un gas inerte, come l'azoto, durante tutte le fasi di riscaldamento e raffreddamento
- Temperature da 600 a 900°C, per limitare la volatilità del bagno fuso
- Massimo quantità del sale fuso da utilizzare: 300 gr, date le dimensioni dei reattori utilizzati.

7.4 Bibliografia

1. Korányi, T.I.; Németh, M.; Beck, A.; Horváth, A. Recent Advances in Methane Pyrolysis: Turquoise Hydrogen with Solid Carbon Production. *Energies* **2022**, *15*, doi:10.3390/en15176342.
2. HARRISON, S.B. Turquoise hydrogen production by methane pyrolysis Available online: <https://www.sbh4.de/assets/turquoise-hydrogen-production-by-methane-pyrolysis%2C-petroleum-technology-quarterly-october-2021.pdf> (accessed on Sep 29, 2023).
3. Alhamed, H.; Behar, O.; Saxena, S.; Angikath, F.; Nagaraja, S.; Yousry, A.; Das, R.; Altmann, T.; Dally, B.; Sarathy, S.M. From methane to hydrogen: A comprehensive review to assess the efficiency and potential of turquoise hydrogen technologies. *Int. J. Hydrogen Energy* **2024**, *68*, 635–662, doi:10.1016/j.ijhydene.2024.04.231.
4. Kruizenga, A.M. *Corrosion mechanisms in chloride and carbonate salts - Report No. SAND2012-7594*; Livermore, CA;
5. Lambrecht, M.; de Miguel, M.T.; Lasanta, M.I.; Pérez, F.J. Past research and future strategies for molten chlorides application in concentrated solar power technology. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2022**, *237*, doi:10.1016/j.solmat.2021.111557.
6. Kang, D.; Rahimi, N.; Gordon, M.J.; Metiu, H.; McFarland, E.W. Catalytic methane pyrolysis in molten MnCl_2 -KCl. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *254*, 659–666, doi:10.1016/J.APCATB.2019.05.026.
7. Park, S.; Kim, M.; Koo, Y.; Kang, D.; Kim, Y.; Park, J.; Ryu, C. Numerical modeling of methane pyrolysis in a bubble column of molten catalysts for clean hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2023**, *48*, 7385–7399, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2022.11.068.
8. Kang, D.; Palmer, C.; Mannini, D.; Rahimi, N.; Gordon, M.J.; Metiu, H.; McFarland, E.W. Catalytic Methane Pyrolysis in Molten Alkali Chloride Salts Containing Iron. *ACS Catal.*

2020, 10, 7032–7042, doi:10.1021/acscatal.0c01262.

9. Boo, J.; Ko, E.H.; Park, N.-K.; Ryu, C.; Kim, Y.-H.; Park, J.; Kang, D. Methane pyrolysis in molten potassium chloride: An experimental and economic analysis. *Energies* **2021**, 14, doi:10.3390/en14238182.
10. Parkinson, B.; Patzschke, C.F.; Nikolis, D.; Raman, S.; Dankworth, D.C.; Hellgardt, K. Methane pyrolysis in monovalent alkali halide salts: Kinetics and pyrolytic carbon properties. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, 46, 6225–6238, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2020.11.150.
11. Patzschke, C.F.; Parkinson, B.; Willis, J.J.; Nandi, P.; Love, A.M.; Raman, S.; Hellgardt, K. Co-Mn catalysts for H₂ production via methane pyrolysis in molten salts. *Chem. Eng. J.* **2021**, 414, doi:10.1016/j.cej.2021.128730.
12. Judith Vidal, A.K. Molten Salt Technology Available online: <https://www.osti.gov/servlets/purl/1378067> (accessed on Sep 29, 2023).
13. Concentrating Solar Power Gen3 Demonstration Roadmap_Technical Report NREL/TP-5500-67464 Available online: <https://www.nrel.gov/docs/fy17osti/67464.pdf> (accessed on Sep 29, 2023).
14. Rigg, T.; Innes, D.B.K. Hydrogen reduction of chromium chlorides: A kinetic investigation. *Can. J. Chem. Eng.* **1968**, 46, 450–456, doi:10.1002/cjce.5450460612.
15. Msheik, M.; Rodat, S.; Abanades, S. Methane cracking for hydrogen production: A review of catalytic and molten media pyrolysis. *Energies* **2021**, 14, doi:10.3390/en14113107.
16. Tripi, V.; Sau, S.; Tizzoni, A.C.; Mansi, E.; Spadoni, A.; Corsaro, N.; D'Ottavi, C.; Capocelli, M.; Licoccia, S.; Delise, T. A general thermodynamic model for eutectics of phase change molten salts in concentrating solar power applications. *J. Energy Storage* **2021**, 33, doi:10.1016/j.est.2020.102065.
17. Robelin, C.; Chartrand, P. Thermodynamic evaluation and optimization of the (NaCl + KCl + MgCl₂ + CaCl₂ + ZnCl₂) system. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, 43, 377–391, doi:10.1016/j.jct.2010.10.013.
18. Judith Vidal, A.K. *CSP Gen 3 Roadmap-Molten Salt Technology-SAND2016-8201PE*; 2016;
19. T. Delise, S. Sau, A.C. Tizzoni, A. Spadoni, N. Corsaro, E.M. Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: modelli predittivi per il calcolo del calore specifico, densità e viscosità di miscele di sali fusi partendo dai componenti singoli Available online: https://www2.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/adp-mise-enea-2019-2021/solare-termodinamico/report-rds_ptr_2020_255.pdf (accessed on Apr 14, 2025).
20. Lide, D.R. *CRC handbook of chemistry and physics*. Vol. 85; Press, C., Ed.; 2004;
21. NIST chemistry webbook Available online: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=I2&Nolon=on&Units=SI> (accessed on Aug 31, 2021).
22. NIST CHEMISTRY WEBBOOK Available online: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C584087&Units=SI&Mask=2#Thermo-Condensed>.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non erano previste consulenze per lo svolgimento delle attività.

9 Pubblicazioni scientifiche

Non sono state realizzate pubblicazioni scientifiche nel periodo di svolgimento della LA.

10 Eventi di disseminazione

Nel periodo di svolgimento della LA, le attività condotte non sono state oggetto di eventi di disseminazione.